

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés

# Mémoire

## EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des Polymères

Présenté par

**Benouatas Bouchra**

**Benouatas Nicette**

*Thème*

**Elaboration et caractérisation de matériaux  
hybrides à matrice polymère biodégradable**

Soutenue le 01 /07 /2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Abderrahmane HABI	<b>Professeur</b>	Université de Bejaia	Président
Rouba Nabila	<b>MCB</b>	Université de Bejaia	Examineur
Bouakaz Boubkeur Seddik	<b>MCB</b>	Université de Bejaia	Encadrant
Benbelaid Fatima	<b>Doctorante</b>	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

# **Remerciements**

*On tient tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout-puissant de nous avoir donné la force la santé et la volonté pour mener ce travail et d'arriver au terme de nos études dans des bonnes conditions.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux Organiques (LMO) de la Faculté de Technologie de l'Université A.Mira de Bejaia.*

*A Commencer par **Dr. Bouakaz Boubkeur seddik** d'avoir accepté nous encadrer, et d'avoir proposé ce thème. Nous le remercions de nous avoir guidé et encouragé et pour son suivi régulier de nos travaux, pour ça patience et ces conseils éclairés ont été essentiel à la réalisation de ce projet. Nous remercions également notre co-encadrant **Benblaid Fatima** pour ces conseils et sa disponibilité ainsi que sa motivation et son soutien moral.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude au **Pr. Habi Abderrahmane** pour avoir accepté de présider le jury et d'évaluer ce travail. De même, nous adressons nos remerciements au **Dr.***

***Rouba Nabila** d'avoir accepté de faire partie du jury.*

*Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres de laboratoire pour leur gentillesse et le partage des connaissances scientifiques.*

# *Dédicaces*

*On dédie ce travail à nos chers parents qui nous ont aidées à arriver au succès. On vous dit merci d'avoir fait de nous que nous sommes aujourd'hui.*

*À notre frère Houcine et notre sœur Sara qui m'ont toujours soutien et encouragé durant ces années d'études*  
*À notre grand-mère pour ces dua, que Dieu la donne une longue et joyeuse vie*

*À notre tante : Farida, Ghania, Samia et leurs maris*

*À notre oncle : Smaïl et Djamel*

*À notre cousin : Anes, Isslam, Aymen et Oussama*

*A notre chers cousines : Arwa et la princesse Asma*

*A nos très chères amies wissam, yasmine et manel*

*On vous dit aucune dédicace ne pourra exprimer nos respects, nos considération et notre grande admiration pour vous. Que Dieu vous garde pour nous.*

*Bouchra et Nicette*

*Benouatas*

# Sommaire

## Liste de figures

## Liste des tableaux

## Liste des abréviations

## Introduction générale ..... 1

### Chapitre I : Revue bibliographique

#### Introduction ..... 5

#### I.2 Généralité sur les polymères ..... 5

##### I.2.1 Définition ..... 5

##### I.2.2 Classification des polymères ..... 6

#### I.3 Polymères biodégradable ..... 6

##### I.3.1 Définition ..... 6

##### I.3.2 Classification des polymères biodégradables ..... 7

##### I.3.3 Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable ..... 7

##### I.3.4 Polymères biodégradables issus de ressource fossiles ..... 7

#### I.4 Poly (butylène Adoapte\_co\_Terephtalate) (PBAT) ..... 8

##### I.4.1 Définition ..... 8

##### I.4.2 Synthèse ..... 8

##### I.4.3 Propriétés générale ..... 9

##### I.4.4 Domaines d'application du PBAT ..... 11

#### I.5 Réseau métal organique ..... 14

##### I.5.1 Définition ..... 14

##### I.5.2 Synthèses ..... 15

##### I.5.3 Propriétés et application ..... 16

#### I.6 Nanocomposites ..... 17

##### I.6.1 Définition ..... 17

##### I.6.2 Classification ..... 18

##### I.6.3 Propriétés ..... 19

##### I.6.4 Avantage et Application ..... 20

#### I.7 Photocatalyse ..... 21

##### I.7.1 Définition ..... 21

##### I.7.2 Principe et mécanisme ..... 22

I.7.3 Facteur influence .....	202
I.7.4 Application .....	21
I.7.5 Avantage et inconvénients .....	21
I.7.6 Définition d'un colorant .....	22
I.7.7 Colorant étudié le bleu de méthylène.....	22
Références.....	23

## **Chapitre II : partie expérimental**

Introduction.....	28
II.1 Matériaux utilisée .....	28
II.1.1 Produits et polymères.....	28
II.1.2 Synthèse des MOF-2.....	29
II.2. Préparation des nanocomposites.....	30
II.3 Dégradation par photocatalyse .....	31
II.3.1 Préparation des solutions .....	31
II.3.2 Teste Photocatalytique.....	32
II.3.3 Suivi du taux de dégradation .....	32
II.4 Technique de caractérisation.....	33
II.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	33
II.4.2 Spectroscopie infra-rouge (IR-TF) .....	34
II.4.3 Teste de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) .....	35
II.4.4 Angle de contact (ACE).....	36
II.4.5 Spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible (uv-vis) .....	37
Références.....	39

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

Introduction.....	41
III.1 Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX) .....	41
III.1.1 Caractérisation par DRX du MOF-2 et nanocomposite MOF-2/PBAT .....	43
III.2 Spectroscopie infra-rouge (IR-TF).....	43
III.2.1 Caractérisation par IRTF des MOF-2 nanocomposite MOF-2/PBAT.....	45
III.3 Étude des propriétés barrières : Test de perméabilité de l'eau .....	46
III.4 Angle de contact .....	47
III.5 Dégradation par photocatalyse.....	49

III.5.1 Spectre d'absorption UV-Visible de BM .....	49
III.5.2 Courbe d'étalonnage.....	50
III.5.3 Influence des films préparés sur la dégradation du BM.....	51
Références .....	52
Conclusion.....	54

## Liste des Figures

- Figure I.1** : modèle schématique de la synthèse d'un polymère
- Figure I.2** : Classification des polymères biodégradables
- Figure I.3** : Structure chimique du PBAT
- Figure I. 4** : Structure des monomères : A) acide adipique, T) acide téréphtalique, B) 1,4- butanediol
- Figure I.5** : Utilisation des films PBAT dans le domaine des emballages
- Figure I.6** : Utilisation des films PBAT dans le domaine agricole
- Figure I.7** : Utilisation des films PBAT dans le domaine médical
- Figure I.8** : Utilisation de PBAT dans le domaine textile
- Figure I.9** : Utilisation de PBAT dans le domaine des produits jetables
- Figure I.10** : Structure type d'un nanoréseau métallo-organique
- Figure I.11** : composition d'un nanocomposite polymères
- Figure I.12** : Application des nanocomposites dans le domaine automobile
- Figure I.13** : Application des nanocomposites dans le domaine médical
- Figure I.14** : Application des nanocomposites dans le domaine de la construction
- Figure I.15** : Application des nanocomposites dans le domaine aérospatial
- Figure I.16** : Application des nanocomposites dans le domaine de l'emballage alimentaire et industriel
- Figure I.17** : Schéma de principe de la photocatalyse
- Figure II.1** : Synthèse du MOF-2
- Figure II.2** : formule chimique de MOF-2
- Figure II.3** : Préparation des nanocomposites
- Figure II.4** : Solution mère de MB
- Figure II.5** : Solution exposée à la lumière
- Figure II.6** : Diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical
- Figure II.7** : Spectroscopie IR « IS50 FT-IR »
- Figure II.8** : Test de perméabilité d'eau pour les nanocomposites
- Figure II.9** : Schéma représentant les différents angles de contact
- Figure II.10** : Appareillage de mesure d'angle de contact « KRUSS »
- Figure II.11** : Domaine d'absorption dans UV-visible
- Figure II.12** : UV-visible spectrophotomètre Evolution 201

**Figure III.1** : Spectre DRX MOF-2

**Figure III.2** : Spectre DRX PBAT

**Figure III.3** : Diffractogramme des nanocomposites PBAT/MOF-2

**Figure III.4** : Spectre infrarouge du MOF-2

**Figure III.5** : Spectre infrarouge du PBAT

**Figure III.6** : Spectre infrarouge des nanocomposites PBAT contenant MOF-2

**Figure III.7** : Résultat de la perméabilité à la vapeur d'eau des films nanocomposites

**Figure III.8**: Photos des essais de l'angle de contact

**Figure III.9**: Spectre d'absorption UV/Visible de BM (10 mg/l) en solution aqueuse

**Figure III.10** : Courbe d'étalonnage

**Figure III.12** : Rendement de la dégradation photocatalytique du film PBAT/MOF-2 (5, 7 et 10%).

## **Liste des Tableaux**

**Tableau I.1** : Résumé de quelques propriétés du PBAT

**Tableau I.2** : Avantage et inconvénients de photocatalyse

**Tableau I.3** : Les propriétés physico-chimiques du BM

**Tableau II.1** : Produits utilisée

**Tableau II.2** : Composition de chaque formulation

**Tableau III.1** : La perméabilité à la vapeur d'eau des nanocomposites MOF-2 /PBAT

**Tableau III.2:** Valeurs de l'angle de contact avec l'eau (ACE)

**Tableaux III.3** : Valeurs de l'absorbance pour les différentes concentrations de BM

## Liste d'abréviation

**ACE** : Angle de Contact avec l'Eau

**BM** : Bleu de Méthylène

**DMF** : Diméthylformamide

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**H<sub>2</sub>BDC** : Acide Benzène-1,4-dicarboxylique (Téréphtalique)

**H<sub>2</sub>O** : L'eau

**IR-TF** : Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

**Min** : Minutes

**MOFs** : Metal-Organic Framework

**nm** : Nanomètre

**PBAT** : Poly (butylène adipate-co-terephthalate)

**PVE** : Perméabilité à la Vapeur d'Eau

**UV-vis** : Ultraviolet-visible

**Zn(OAc)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O** : Acétate de Zinc Dihydraté

## *Introduction générale*

### Introduction Générale

Les matériaux polymères occupent depuis longtemps une place importante dans l'industrie avec ces différentes formes et autres domaines de notre vie courante, leur production mondiale ne cesse qu'augmenter de nos jours, cette production peut atteindre jusqu'à 200 millions de tonnes par an.

Cette croissance dans la production des matières plastiques est liée aux nouvelles propriétés qu'elles acquièrent. Spécifiquement, par une étude comparative avec les métaux, on décèle les propriétés mécaniques, la faible densité et la grande stabilité chimique dans plusieurs cas qui rendent les matériaux polymères utilisables dans la construction, dans l'électrotechnique, l'industrie chimique et alimentaire et dans plusieurs domaines de l'agroalimentaire [1].

Mais face à la hausse du prix du pétrole et surtout la diminution progressive des stocks et sachant aussi que le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets qui se retrouvent malheureusement dans la nature, diverses solutions sont mises en œuvre pour pallier à ce problème de consommation, comme par exemple, le recyclage ou l'incinération. Néanmoins l'innovation la plus prometteuse reste le développement des biopolymères (biodégradables ou non biodégradables).

Les polymères biodégradables sont l'un des moyens les plus prometteurs pour remplacer les polymères non biodégradables. Mais, pour être une véritable alternative aux polymères synthétiques classiques et trouver des applications, il faudra renforcer les propriétés des biopolymères [2].

Parmi les polymères biodégradables, le PBAT est largement étudié et utilisé dans diverses applications. Le PBAT est un copolymère aliphatique-aromatique, composé de monomères de butylène adipate et de téréphtalate. Cette structure chimique lui confère à la fois des propriétés de biodégradabilité et de résistance, en en faisant un matériau attractif .cependant, pour certaines application, les propriétés de ces matériaux sont insuffisants pour les applications industrielles pérennes.

Par conséquent, pour améliorer leur compétitivité, ont élaboré ce polymère avec des nanocharges. Ces matériaux combinant pour former des matériaux appelés nanocomposites. Parmi ces nanocharges, on trouve les MOFs (réseaux métallo-organiques) sont des matériaux poreux hybrides organo-métalliques à structure cristalline. Ces matériaux sont attrayants pour leurs propriétés exceptionnelles comme leurs porosités, leur surface spécifique importante ou même leur stabilité chimique et thermique. Leur conception sur mesure, offerte par les différentes combinaisons de ligands et de métaux possibles, confère aux MOFs un large éventail

d'applications telles que la séparation et le stockage de gaz, la catalyse hétérogène, le traitement des effluents, la séparation des métaux, la vectorisation de médicaments ou la photocatalyse [3].

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et recyclage de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé [4].

Notre mémoire se divise en trois chapitres :

**Le premier chapitre** est consacré à revue bibliographique sur les polymères biodégradables et les MOFs ainsi que les nanocomposites et la photocatalyse.

**Le deuxième chapitre** présente le protocole expérimental de synthèse de MOF-2 et la méthode de préparation des films nanocomposites, Ensuite, nous aborderons l'étude du procédé photocatalytique, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées (DRX, IRTF, PVE, ACE, UV-vis).

**Le troisième chapitre** est relatif à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

### Liste des Références

- [1] : Y, Lakhdar, thèse Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [2] : Frédéric Chivrac, Zuzana Kadlecova, Eric Pollet, Luc Avrous, J Polym Environ, 2006.
- [3] : F. LORIGNON, thèse Assemblage monolithique de Metal-Organic Frameworks (MOFs) pour le traitement d'effluents, l'Ecole Nationale de Chimie de Montpellier, 2021.
- [4] : Emmanuelle schwach, thèse doctorat« étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié» université de Reims France 2014.

# *Chapitre I*

---

**CHAPITRE I : Revue bibliographique**

---

Les polymères représentent une famille de matériaux extrêmement diverse, présents partout dans notre environnement et indispensables à notre mode de vie moderne. Que ce soit sous forme de plastiques, de caoutchoucs, de fibres ou d'adhésifs, les polymères ont révolutionné de nombreux domaines tels que l'emballage, l'électronique, la construction ou encore l'industrie médicale.

Le terme biodégradation est réservé au processus de dégradation d'un composé organique mettant en jeu des microorganismes (bactéries..) qui agissent à travers leurs systèmes enzymatiques [1].

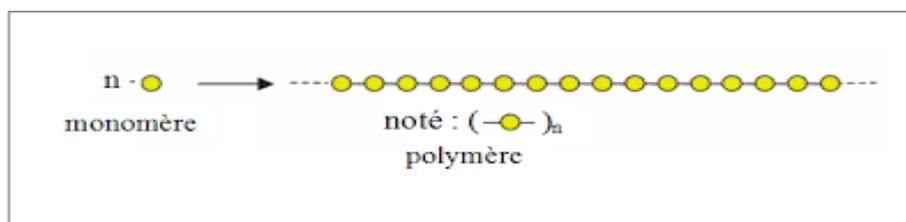
Les MOFs sont une nouvelle classe de matériaux poreux constitués de charge métalliques reliés par des ligands organiques. Leur structure cristalline unique crée une grande surface spécifique et une porosité élevée.

Les nanocomposites sont des matériaux constitués de nano-particules dispersées dans une matrice de polymère ou de métal. Ils offrent des propriétés améliorées telles que la résistance mécanique, la conductivité électrique et la résistance à la corrosion.

## I.1 Généralité sur les polymères

### I.1.1 Définition

Le terme "polymère" provient des mots grecs "polus" signifiant "beaucoup" et "meros" signifiant "partie". Un polymère est appelé aussi macromolécules, sont des matériaux formés d'un grand nombre d'unités (motif) répétitives appelées Monomères, reliées entre elles par des liaisons covalentes pour former un matériau à haute masse moléculaire.



**Figure I.1** : modèle schématique de la synthèse d'un polymère

### **I.1.2 Classification**

En fonction de leur structure moléculaire, les polymères peuvent également être répartis en trois grandes catégories :

- Les thermoplastiques : peuvent être déformés plastiquement sous l'effet de la température. Ce phénomène est réversible et théoriquement répétable, il est alors possible de changer plusieurs fois leur forme, ce qui autorise leur recyclage (polyéthylène, polypropylène, polystyrène).
- Les thermodurcissables : ne peuvent pas être recyclés, car leur forme, conférée dans un moule selon un processus chimique, est définitive. Ils sont plus durs et plus rigides que les polymères thermoplastiques (résines époxy, résines phénoliques, polyuréthanes) [2]
- Les Elastomères : possèdent des propriétés d'élasticité remarquables Ils sont caractérisés par leur capacité à se déformer considérablement (caoutchouc naturel, polyisoprène, néoprène)

## **I.2 Polymères biodégradables**

### **I.2.1 Définition**

La biodégradabilité d'un polymère est la capacité du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse [3].

### **I.2.2 Classification**

On peut classer les principaux polymères biodégradables en plusieurs catégories (leur origine et de la nature de la matière premier, de leur mode de synthèse)

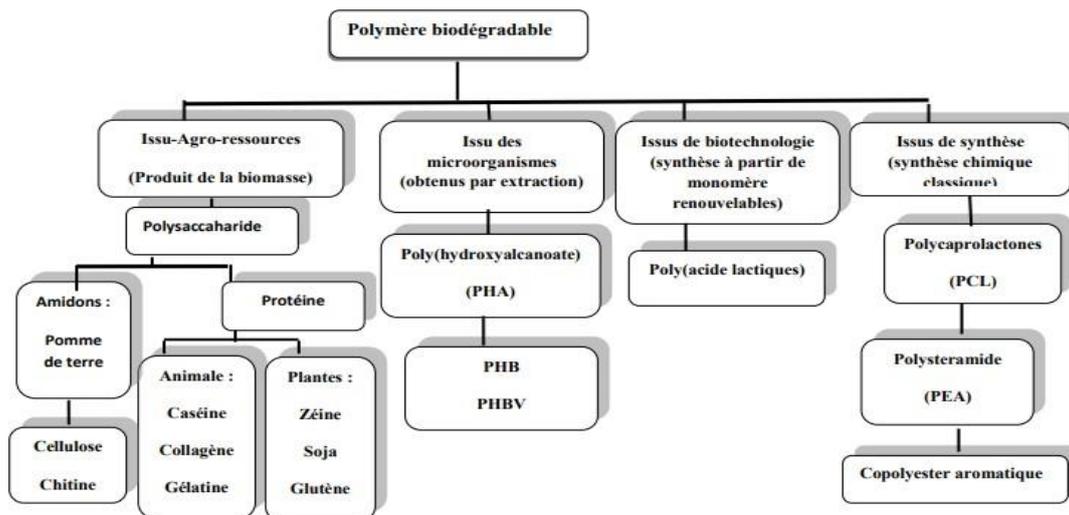


Figure I.2 : classification des polymères biodégradable [4]

Il existe deux manières de produire des matériaux biodégradables :

- Polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique (ressources fossiles)
- Polymères biodégradables issus de ressources naturelles renouvelables.

### I.2.3 Polymères biodégradables issus de ressource renouvelable

Ils sont des matériaux conçus pour se dégrader naturellement dans l'environnement en présence de micro-organismes, de lumière, de chaleur et d'oxygène. Ces polymères sont fabriqués à partir de matières premières renouvelables, telles que des plantes, des algues, des déchets agricoles ou des micro-organismes, plutôt que de ressources fossiles non renouvelables (PVOH)

### I.2.4 Polymères biodégradables issus de ressource fossiles

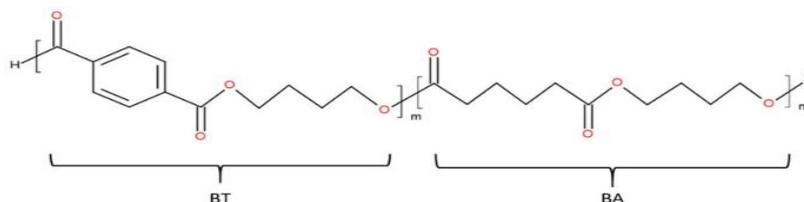
Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Cette catégorie est fabriquée à partir d'origine pétrochimiques. Ils ne proviennent donc pas de ressources renouvelables mais sont biodégradables. On peut classer ces bioplastiques en trois groupes : les polycaprolactones (PCL), les polyesteramides (PEA) et différents copolyesters aromatiques ou aliphatiques [5].

Parmi une large gamme de ces produits, on cite le PBAT qui va être utilisé dans cette étude.

### I.3 Poly (butylène Adiapte-co-Terephtalate) (PBAT)

#### I.3.1 Définition

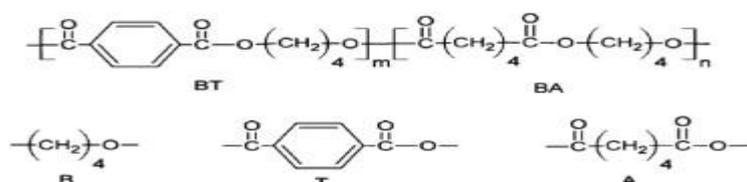
Ce polyester est produit par la réaction de polycondensation entre le butanediol-1,4 et un mélange d'acides adipique et téréphtalique. La figure 2 représente la structure du PBAT. Le PBAT porte deux noms commerciaux selon leur structure : Ecoflex<sup>®</sup> (contient de longues chaînes latérales) et Eastar Bio<sup>®</sup> (est très linéaire) [6].



**Figure I.3** : Structure chimique du PBAT

#### I.3.2 Synthèse

Le PBAT est synthétisé par la polycondensation du butanediol avec l'acide adipique, formant le poly (butylène adipate), et de l'acide téréphtalique, formant le poly (butylène téréphtalate) [7].



**Figure I. 4** : Structure des monomères : A) acide adipique, T) acide téréphtalique, B) 1,4- butanediol [8]

#### Étapes de la Réaction de Polycondensation

- Formation de l'Oligomère (Pré-polymérisation) :

Avant la polycondensation proprement dite, les monomères sont d'abord transformés en un oligomère par transestérification.



Les sous-produits, principalement de l'eau, sont éliminés par distillation sous vide ou sous atmosphère inerte.

➤ Polycondensation :

L'oligomère résultant de la transestérification réagit ensuite avec l'acide adipique (AA) et des quantités supplémentaires de 1,4-butanediol (B) dans une réaction de polycondensation pour former le polymère PBAT.



La réaction de polycondensation se déroule à des températures élevées, typiquement entre 250 et 280 °C.

Comme dans la première étape, l'eau formée est éliminée pour pousser la réaction vers la formation du polymère [9].

### I.3.3 Propriétés générales

#### Propriétés Mécanique :

Le PBAT présente non seulement une bonne biodégradabilité grâce à l'unité aliphatique dans la chaîne moléculaire, mais également d'excellentes propriétés mécaniques grâce à l'unité aromatique dans la chaîne moléculaire. Comparées à la plupart des polyesters Biodégradables tels que le poly (acide lactique) (PLA) et le poly (butylène- co -succinate) (PBS), les propriétés mécaniques du PBAT sont plus flexibles et similaires à celles du PE basse densité (LDPE). Ces propriétés mécaniques font du PBAT un matériau biodégradable très prometteur pour un large éventail d'applications potentielles.

Les propriétés mécaniques du PBAT ont été affectées par la composition des monomères et le poids moléculaire . D'une part, Lee et al. Et Herrera et al que le module d'Young augmente avec la teneur en unités téréphtalate, tandis que l'allongement à la rupture diminue. D'autre part, la résistance à la traction augmente tandis que l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation du poids moléculaire [10].

#### Propriétés thermique :

La structure cristalline du PBAT est formée par cristallisation mixte d'unités BT et BA, Les unités de butylène adipate (BA) contribuent à la flexibilité et à l'élasticité du polymère, tandis que les unités de butylène téréphtalate (BT) apportent rigidité et résistance thermique [11].

Des tests de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des analyses thermogravimétriques (TGA) ont été utilisés pour déterminer les paramètres thermiques du PBAT et des formulations à base de résine PBAT par exemple la température de transition vitreuse ( $T_g = -30^\circ\text{C}$ ), température de fusion ( $T_m = 110^\circ\text{C}$ ), la température de décomposition à  $300^\circ\text{C}$  [12].

### La Biodégradabilité

Le PBAT étant biodégradable, plusieurs études ont analysé la variation de cette dégradation en fonction de l'environnement. Dans les conditions de compostage industriel ( $58^\circ\text{C}$ , humidité à 50%) le PBAT atteint les 90% de biodégradation en 90 jours [13].

Par contre, les études réalisées en milieu marin montrent une biodégradation beaucoup plus lente. Pour une étude d'une durée de 6 semaines avec une eau entre  $20^\circ\text{C}$  et  $27^\circ\text{C}$  seuls 7-8% du PBAT s'est dégradé [14].

**Tableau I.1** : résumé quelques-unes de ses propriétés

Nom	PBAT
Densité	1.21
Point de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	122
Température de transition vitreuse ( $T_g$ )	-30
Cristallinité %	20-35
Module de Young (MPa)	52

### I.3.4 Domaines d'application du PBAT

#### ➤ Domaines d'Emballages alimentaires

Les PBAT de plus en plus utilisés dans le domaine des emballages alimentaires en raison de ses propriétés biodégradables et de son innocuité pour les aliments. Pour ce ces elle est couramment utilisé pour fabriquer des films plastiques biodégradables utilisés pour emballer une grande variété d'aliments, tels que les fruits, les légumes, la viande, le fromage et les produits laitiers et aussi Les sacs et sachets utilisés pour emballer des aliments frais ou transformés peuvent également être fabriqués à partir de PBAT. Ces emballages sont souvent utilisés dans les supermarchés, les marchés et les points de vente alimentaires



**Figure I. 5 :** utilisation des films PBAT dans domaine D'emballages

#### ➤ Domaines agricoles

Le PBAT est parfois utilisé dans l'agriculture pour fabriquer des films agricoles biodégradables, pour la couverture de serres, la protection des cultures tels que les paillis plastiques, qui peuvent être laissés sur le sol après la récolte et se décomposer naturellement.



**Figure I. 6 :** utilisation des films PBAT dans domaine agricole

➤ Domaine médicales

Le PBAT peut être utilisé comme matériau pour fabriquer des implants médicaux biodégradables, tels que des vis, des plaques et des sutures. Ces implants sont conçus pour se dégrader en toute sécurité dans le corps au fil du temps et aussi les Dispositifs médicaux jetables tels que des cathéters et des seringues, peuvent être fabriqués à partir de PBAT biodégradable, offrant une option plus écologique pour ces produits.



**Figure I. 7 :** utilisation des films PBAT dans domaine médicales

➤ Domaine textiles

Le PBAT peut également être utilisé dans l'industrie textile pour fabriquer des fibres biodégradables utilisées dans la production de vêtements, d'articles de maison tels que des rideaux, des nappes et des serviettes et aussi les articles de plein air et de sport tels que les vestes imperméables, les pantalons de randonnée et les vêtements de sport. Ces produits offrent une alternative écologique aux tissus synthétiques traditionnels tout en offrant des performances similaires.



**Figure I. 8 :** utilisation de PBAT dans domaine textiles

➤ Domaine des produits jetables

Les produits jetables, tels que les couverts, les assiettes et les gobelets, peuvent être fabriqués à partir de PBAT. Ces produits sont souvent utilisés dans les événements en plein air, les pique-niques et les cafétérias



**Figure I. 9** : utilisation de PBAT dans domaine des produits jetables

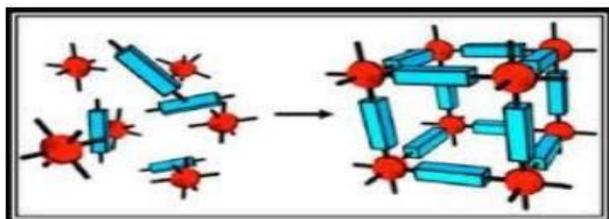
Les produits à base de PBAT ont également certains inconvénients (une faible résistance mécanique, une faible rigidité et une faible stabilité thermique). Pour pallier ces inconvénients, les chercheurs se sont penchés sur l'ajout de différentes charges au sein de la matrice de PBAT. Ces charges, telles que des fibres, des nanoparticules ou des charges minérales, permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrières des matériaux à base de PBAT. Cela ouvre la voie à de nouvelles applications tout en réduisant les coûts de production.

Dans notre étude en a utilisé les MOFs en combinaison avec le PBAT.

## I.4 Réseau métal organique

### I.4.1 Définition

Les réseaux métallo-organiques (MOFs) sont une classe de matériaux cristallins Composés d'ions métalliques tels que le ( $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{4+}$ ) avec un ligand organique pour former une géométrie complexes de structure poreuse.



**Figure I. 10** : Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques (rouges) [15]

### I.4.2 Synthèses

La synthèse de MOFs implique généralement le mélange de sels métalliques et de ligands organiques dans l'eau et/ou solvants organiques (DMF, éthanol, DEF), avec ou sans additif (bases, acides, promoteurs ou inhibiteurs de réactions...) [16].

Les MOFs sont synthétisés principalement par voie solvothermale. Cette synthèse nécessite l'utilisation d'un solvant aqueux ou organique polaire dans lequel sont mélangés avec un sel métallique et le ou les ligands organiques, constituant du matériau à former. Après agitation, la solution est placée dans une enceinte hermétique pour être chauffée progressivement, en quelques heures, dans un four programmable sans dépasser une température maximale de  $200^{\circ}C$  suivi d'un refroidissement (avec ou sans isotherme). Les étapes de filtration et de séchage qui s'en suivent sont des phases importantes du fait de la quantité de solvants et autres impuretés pouvant rester à l'intérieur des pores du MOF [17].

Tandis que La synthèse a pression ambiante ne nécessite pas l'utilisation de réacteurs couteux et s'effectue donc généralement avec de la verrerie de laboratoire ou dans des réacteurs (en verre, avec agitation mécanique) pour les plus grandes échelles. Les températures utilisées vont, en général, des conditions ambiantes jusqu'à l'ébullition du mélange réactionnel (synthèse au reflux). Cette méthode, facile à mettre en œuvre, permet également de réduire les risques dus à une possible surpression et le cout énergétique, donc le cout final du matériau. C'est donc une méthode de choix pour la mise à l'échelle des MOFs en préalable à leur fabrication à l'échelle industrielle [18].

La synthèse par irradiation micro-onde permet un chauffage uniforme et rapide du mélange réactionnel avec un minimum de pertes énergétiques. Cela permet ainsi de créer des points de nucléation répartis sur tout le volume de la solution avec une croissance cristalline homogène pour l'obtention de particules ayant une distribution de taille bien définie, le tout dans des temps très courts (minutes – heures) par rapport à la synthèse hydro/solvothermale avec chauffage conventionnel. Cette méthode est particulièrement intéressante pour la synthèse de nanoparticules. En variant le temps de synthèse, on peut aussi moduler aisément leur taille. C'est une méthode répandue dans la fabrication de nanoparticules pour la préparation de films minces (quels que soient les domaines d'application) et également fréquemment retenue, en catalyse et en biomédecine. Signalons qu'il est possible d'utiliser cette méthode en flux [18]. En outre, la voie électrochimique peut être utilisée pour mieux contrôler les étapes de nucléation et de croissance. Il est important de noter que dans la plupart des cas, une espèce organique monodentate est ajoutée pour concurrencer le ligand et ralentir la croissance cristalline [19].

Parmi les autres méthodes possibles, on peut citer la voie thermomécanique qui permet la fabrication de solides en utilisant l'énergie issue de la force de friction et de la pression mécanique entre les précurseurs, solides ici, ce type de synthèse ne nécessitant pas ou très peu de solvant. Il est également possible de fabriquer des MOFs en continu par atomisation. Les précurseurs, en solution, sont mis en contact, entraînés puis séchés par un flux d'air ou de gaz inerte, le tout sous chauffage rapide, dont le débit est contrôlé. La cristallisation du MOF intervient lors de cette étape de chauffage, même si la nucléation débute souvent avant en solution. Cette méthode, avec un temps de synthèse très court, peut aussi s'appliquer en continu, conduisant alors à un rendement espace-temps extrêmement élevé. Dans les deux cas, si les rendements sont souvent très élevés, une étape d'activation ou de lavage est le plus souvent nécessaire pour la purification des MOFs, en particulier si le rendement n'est pas optimal. Ces voies en continu permettent aussi de mettre en forme directement le MOF lors de la synthèse, voire être utilisées parfois seulement pour la mise en forme de MOFs préformés. Une autre possibilité concerne l'électrocristallisation ou la formation des MOFs s'effectue par l'application d'un champ électrique (courant ou potentiel imposé) ; l'avantage principal réside dans l'utilisation d'un métal et non d'un sel métallique, ce qui évite une étape de lavage lors de synthèse classique avec des sels.

### I.5.2 Propriétés et application

A cause de leur nature hybride, cristalline, leur grande diversité chimique et structurale et leur porosité contrôlée ont suscité un grand intérêt pour un large éventail d'applications. Principalement au stockage et à la séparation des gaz, à la catalyse et au stockage d'énergie [20].

#### a) Adsorption de gaz et de liquide

Liaison de molécules sur une surface peut être utilisée pour séparer des mélanges dans des milieux liquides ou gazeux en leurs composants individuels. Les réseaux métallo-organiques améliorent l'efficacité des membranes et des filtres en agrandissant la surface disponible qui lie les molécules [21].

- Élimination des substances toxiques et dangereuses (agents de guerre Chimique)
- Transformation de la chaleur (pompes à chaleur à adsorption)
- Systèmes respiratoires (masques à gaz)
- Traitement de l'eau (élimination des métaux lourds)

#### b) Stockage de gaz

Plusieurs applications pour le gaz peuvent être améliorées par les MOFs grâce à leurs caractéristiques spécifiques :

- Gaz comprimés (gaz naturel, hydrogène, etc.)
- Systèmes de gaz toxiques et réactifs (via des systèmes de stockage sous-atmosphériques)
- Captage et séquestration du carbone (CSC) [21]

#### c) Aliments

Pour améliorer les différentes parties de l'industrie alimentaire, les MOF peuvent être utilisés dans un large éventail d'applications :

- Contrôle de la qualité (contrôle de l'humidité)
- Stockage des aliments (suppression des agents de maturation)
- Gestion de la durée de conservation (libération déclenchée d'agents de maturation)
- Livraison de produits agrochimiques (libération déclenchée d'engrais, etc.) [21]

#### d) Catalyse

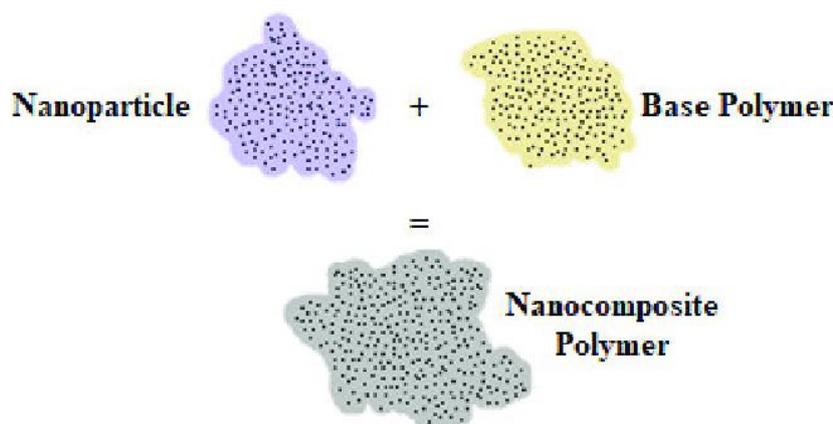
En ajustant la structure et les matériaux de base, les MOFs peuvent soutenir la catalyse et améliorer les réactivités vers un produit souhaité. Les applications possibles sont :

- Support catalytique et immobilisation
- Encapsulation d'espèces actives catalytiques
- Sélectivité et activité sans précédent [21].

## I.5 Nanocomposites

### I.5.1 Définition

Les matériaux nanocomposites sont composés d'au moins deux phases, dont l'une est généralement continue qui constitue la matrice, tandis que l'autre représente les charges dispersées de tailles nanométriques (10-9m) à l'intérieur de cette matrice.



**Figure I.11** : composition d'un nanocomposite polymères

### I.5.2 Classification

Classification des nanocomposites suivant la matrice : Classiquement les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation :

- Nano composites à matrice polymère

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [22].

➤ Nano composites à matrice métallique

Un domaine de températures allant, jusqu'à 600 degrés dont certains procédés de fabrication. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. En effet, les composites à matrice métallique, encore appelés MMCs pour métal-matrix composite, se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût [22].

➤ Nano composites à matrice céramique

Ils sont utilisés Pour des applications à plus haute température (environ 1000°C) comme les oxydes, les carbures ou les nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à la rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques [22].

### I.5.3 Propriété

Les nanocharges permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, le renfort va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nano composites, est la forte d'interaction inter-faciale entre la matrice polymère et les feuillets de la nano charge [23].

### Propriétés Mécanique

Les polymères peuvent bénéficier de manière significative de l'ajout de charges et de renforts, tels que l'argile, la cellulose, le métal, les matériaux carbonés et la silice, pour diverses applications. L'incorporation de ces charges peut améliorer considérablement leurs propriétés, notamment la ténacité, le module d'Young et la résistance de la matrice polymère [24].

H. Jamil et al, Progrès récents dans les nanocomposites polymères : dévoiler la frontière de la mémoire de forme et des propriétés d'auto-guérison : un examen complet, 2024.

### Propriétés Barriere

Les nanocomposites présentent de meilleures propriétés de barrière contre les gaz et les liquides, en raison de la création de chemins tortueux qui retardent la diffusion des molécules

à travers la matrice. Cela les rend particulièrement adaptés pour des applications dans l'emballage alimentaire et les matériaux de protection contre les gaz [25].

### Propriétés Thermique

La stabilité thermique est une propriété importante pour les matériaux polymériques. En général, la dégradation thermique des polymères thermoplastiques peut être améliorée par l'addition des charges thermiquement stables.

L'amélioration de la stabilité thermique est attribuée à l'empêchement de la diffusion des produits volatiles dans les systèmes nanocomposites, et elle est fortement liée à l'interaction entre les chaînes du polymère et la surface des charges dispersées [26].

### I.5.4 Avantage et application des nanocomposites

Comme décrit précédemment, les matériaux nanocomposites polymères présentent souvent des propriétés supérieures par rapport aux composites classiques, telles que la résistance, la rigidité, la stabilité thermique et à l'oxydation, les propriétés barrière, ainsi qu'un comportement retardateur de flamme [27].

Ces caractéristiques intéressantes laissent déjà entrevoir plusieurs applications industrielles possibles pour les nanocomposites polymères

#### ➤ Domain automobile

Sont utilisés pour fabriquer des pièces légères et résistantes, telles que les pare-chocs, les panneaux, les marchepieds.



**Figure I.12** : application des nanocomposite domaine automobile

#### ➤ Domain Médical

Sont utilisés dans le domaine médical pour fabriquer des implants biocompatibles, des

dispositifs de libération contrôlée de médicaments et des matériaux de diagnostic avancés.



**Figure I.13** : application des nanocomposite domaine médical

➤ Domain de la Construction

Sont utilisés dans le domaine de la construction pour fabriquer des matériaux de construction légers, résistants et durables tel que section d'édifices et panneaux structuraux.



**Figure I.14** : application des nanocomposite domaine de la construction

➤ Domain Aérospatiale

Sont utilisés dans la fabrication de composants aéronautiques légers et résistants, réduisant le poids des avions et améliorant leur performance.



**Figure I.15** : application des nanocomposite domaine aérospatiale

➤ Domain Emballage alimentaire et industriel

Les nanocomposites polymères offrent une barrière améliorée contre l'oxygène, la vapeur d'eau et d'autres gaz, prolongeant ainsi la durée de conservation des aliments et des produits industriels.



**Figure I.16** : application des nanocomposites domaine emballage alimentaire et industriel

## I.6 Photocatalyse

### I.6.2 Définition

Etymologiquement, le terme photocatalyse est issu de trois mots grecs : phôtos (lumière), kata (vers le bas ou l'arrière) et lysis (dissolution ou décomposition).

La photocatalyse est donc l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible [28].

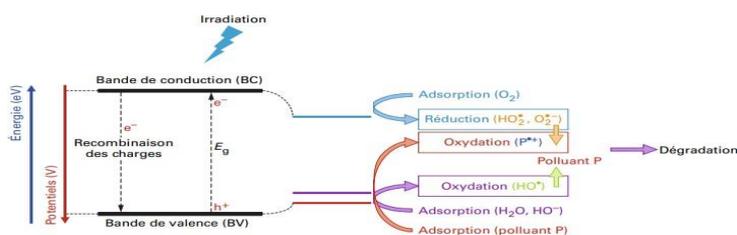
### I.6.3 Principe et mécanisme

La photocatalyse c'est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche [29]. Le concept repose sur l'absorption de photons d'une énergie fournie par un rayonnement par un matériau semi-conducteur (photocatalyseur) pour réaliser ou accélérer certaines réactions chimiques [30].

Les photocatalyseurs (semi-conducteurs) dont l'absorption de photons permet de générer un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction (séparées énergétiquement par une bande interdite appelée énergie de gap (E-). Une paire (électron/trou) se crée à la surface du photocatalyseur [31].

La paire (électron/trou) permet donc la formation de radicaux libres susceptibles de réagir avec les espèces présentes dans le milieu via différents mécanismes [32].

Les électrons et les trous photo-générés peuvent se recombiner rapidement au sein ou à la surface du semi-conducteur conduisant à une perte d'énergie sous forme de chaleur ou de photons. Les électrons et les trous qui migrent vers la surface des semi-conducteurs sans recombinaison peuvent, respectivement, réduire et oxyder les réactifs adsorbés par les semi-conducteurs.



**Figure I.17** : Schéma de principe de la photocatalyse [33]

Donc la photocatalyse repose sur 04 étapes consécutives (résumé par des réactions) [34]

Absorption de lumière :  $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$

Séparation des charges :  $e^-$  (électron) et  $h^+$  (trou)

Réactions de surface :

- $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$
- $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{H}^+$

Formation d'espèces réactives :  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

Dégradation des polluants : Par exemple  $\text{C}_n\text{H}_m + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

#### I.6.4 Facteur influence

Cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytiques de composés organiques en solution aqueuse :

- La masse de catalyseur mise en jeu
- La longueur d'onde et rayonnement lumineux
- L'intensité du rayonnement lumineux
- La concentration initiale en polluant
- La température de la solution

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices [35].

### I.6.5 Application

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [36] :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

### I.6.6 Avantages et inconvénients

La photocatalyse présente plusieurs avantages et inconvénients parmi les quelles en peut citer (Tableau I.2) [37]:

**Tableau I.2** : avantage et inconvénients de photocatalyse

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation simple</li> <li>• Elle fonctionne à température et pression ambiante</li> <li>• Elle nécessite une faible consommation d'énergie peut être appliquée dans divers domaines</li> <li>• La photocatalyse utilise l'énergie lumineuse, notamment la lumière solaire, comme source d'énergie pour activer les réactions chimiques. Cela en fait une méthode écologique et durable pour le traitement des polluants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Coût des matériaux et installations</li> <li>• Efficacité et durée de vie de la lampe limitée pour le cas des réacteurs fonctionnant avec une lampe.</li> <li>• Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique (Les particules en suspension dans les eaux usées troubles peuvent absorber et disperser la lumière, réduisant la quantité de lumière disponible pour activer le photocatalyseur.)</li> </ul>

### I.6.7 Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'opération qui conduit ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression enduction, peinture. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [38]. Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments cires, cosmétiques, etc

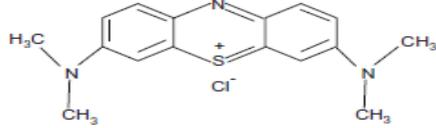
### I.6.8 Colorant étudié le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique dérivé de phénothiazine, c'est une poudre de couleur vert foncé, il peut être monohydrate, déshydraté, trihydraté et pentahydraté [39].

#### Propriétés physico-chimiques

Le tableau I.3 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant

**Le tableau I.3** : Les propriétés physico-chimiques du BM [40]

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic Blue 9 (C.I)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire ( $mg.L^{-1}$ )	319,85
Solubilité dans l'eau ( $g.L^{-1}$ ) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5,9
pKa	3,8
$\lambda_{max}$ (nm)	665
Structure	

---

**Liste des Références**

- [1] : F.Jbilou, Élaboration de matériaux à base de farine de maïs : évaluation et compréhension des relations entre structure et cinétique de biodégradation. Université Claude Bernard - Lyon I.
- [2] : E.duguet, J. PARIENTE, P. CONORT Aspects physico-chimiques des biomatériaux utilisés en Urologie, Progrès en Urologie (2005), 15, 865-886.
- [3] : B. Hilaire, matériaux polymères biodégradables et application, Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA (ADEM), 2006.
- [4] : Boussoum, M. O., Belhaneche-Bensemra, N. (2009). Effet Dun Procède De Pretrempage Dans L’heptane Sur La Migration D’additifs A Partir Du Pvc. Journal de La Société Algérienne de Chimie, 19(1), p109–121.
- [5] : L. AVEROUS, Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review, JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE, Part C—Polymer Reviews, 44, 231-274,2004.
- [6] : MEGHERBI, R. POLYCOPIE DE COURS SUR LES BIOPOLYMERES Université des Sciences et de la Technologie d’Oran « Mohamed BOUDIAF ». (2020).
- [7] : S.adrar, Etude des nanocomposite a matrice PBAT et PBAT/PLA : « relation structure-propriétés » p45, 2018.
- [8] : L.ghazali, S.ziane, Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice (poly butylène adipate- co-téréphtalate (PBAT)/poly acide lactique(PLA) Oxyde de graphène) mémoire de master, université Abderrahmane mira- Bejaia, 2020.
- [9] : Rizzarelli, P., & Carroccio, S. (2019). "Biodegradation of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and its nanocomposites." *Polymer Degradation and Stability*, 166, 40-53.
- [10] [J. Jian, Z. Xiangbin, H. Xianbo, An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT, 2020, pages 19-26.]
- [11] : Zeng et al, Comportement de biodégradation du poly (adipate-co-téréphtalate de butylène) (PBAT), du poly (acide lactique) (PLA) et de leur mélange dans l'eau douce avec des sédiments ,2020]

---

[12] : [C. Pavon et al, Improvement of PBAT Processability and Mechanical Performance by Blending with Pine Resin Derivatives for Injection Moulding Rigid Packaging with Enhanced Hydrophobicity, 2020.]

[13] : [Dammak, M. et al. (2020) ‘Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability’, Industrial Crops and Products, 144(May 2019)]

[14] : [Ren, Y. et al. (2019) ‘Biodegradation Behavior of Poly (Lactic Acid) (PLA), Poly (Butylene AdipateCo-Terephthalate) (PBAT), and Their Blends Under Digested Sludge Conditions’, Journal of Polymers and the Environment.]

[15] : H. RIAHI, Synthèse et Caractérisation de MOFs dérivés de Zn (II) et de Cr(III) benzendicarboxylate, Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM, 2015.

[16] : F.NOUAR, G.MOUCHAHAM, C.SERRE, Metal-Organic Frameworks (MOFs) - Fabrication, propriétés et applications, M4795 v1, 2022.

[17] : J. CLARISSE, Croissance cristalline de polymères de coordination Synthèse, suivi calorimétrique et caractérisation structurale, L’UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1, 2013.

[18] : Yamada, teppei, and hiroshi kitagawa « protection and deprotection approach for the introduction of functional groups into metal-organic frameworks ». Journal of the American chemical society 131.18 :6312-6313. 2009

[19] Rouschmeyer,P.(2015) Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine. Thèse de doctorat : science chimique : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes chimie. Université L’UNIVERSITE PARIS-SACLAY.

[20] : chen, Luning, et al, the function of metal-organic frameworks in the application of MOF-based composites. Nanoscale advances, 2020.

[21] :k. BENALLAL, A.HAMMADI, Synthèse et Caractérisation de MOFs dérivés de Zr (IV)/Ti(IV) fumarate, Université Abou Bakr Belkaid TLEMCEM ,2017.

[22] :K. Talbi, Modélisation et caractérisation des polymères renforcés par des nanotubes de carbone avec application aux structures composites, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, 2022.

[23] : [Z.LATRECHE, Revue bibliographique sur les nanocomposites à matrice polymère, Université A. MIRA – Béjaia, 2020]

- [24] : H. Jamil et al, Progrès récents dans les nanocomposites polymères : dévoiler la frontière de la mémoire de forme et des propriétés d'auto-guérison : un examen complet, 2024.
- [25] : M.I.Kiron , Classification, propriétés et applications des nanocomposites polymères, 2021.
- [26] : M. El Achaby, Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Université Mohammed V–AGDAL, 2012.
- [27] :G. YAICH, Z.CHAHUD JILLALI, Rapport à propos les composites et nanocomposites, Université Hassan II, 2019.
- [28] : C, GUILLARD, B, KARTHEUSER, S, LACOMBE, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, Réf : J1270 v1, 2020.
- [29] : [C. SARANTOPOULOS, PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO<sub>2</sub> PREPARES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) SUR SUPPORTS MICROFIBREUX, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, 2007]
- [30] : [S. Lacombe, TH T.Thi, C. Guillard. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. L'actualité Chimique (2007).]
- [31] : D.W.Bahnmann, M.R. Hoffmann. Environmental applications Semiconductor Photocatalysis. Chemical Reviews, (1995).
- [32] : [R.Degrave. Etude multi-échelle d'un écoulement fluide/poreux avec réaction hétérogène Application à la dépollution en textile lumineux photocatalytique. Thèse de doctorat en Dynamique des fluides Université de Toulouse France, (2015).
- [33] : C. GUILLARD, B. KARTHEUSER, S. LACOMBE, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, J1270 v1, 2020.
- [34] : R. Huchon., « Activite photocatalytique de catalyseurs deposees sur differents supports (« medias ») application à la conception d'un photoreacteur pilote, 2006, p15-21 »
- [35] : [R. Huchon, «ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE CATALYSEURS DEPOSES SUR DIFFERENTS SUPPORTS (« MEDIAS ») APPLICATION A LA CONCEPTION D'UN PHOTOREACTEUR PILOTE, 2006, p38]

---

[36] : [Flotron V, "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).]

[37] : H. Ben Mensour, L.Che, kir-Ghedira, «Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement», Revue des sciences de l'eau, (2011).

[38] : Belfort,G., Davis, R.H., Zydney A.L., 1994. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. J

[39] : T. Rager., A. Geoffroy., R. Hilfikera., John M. D. Storeyb, « The crysalline state of methyleneblue: a zoo of hydrates. « Chem. Phys, Vol 14, 2012, 8074-8082.

[40] : K. AMBOUCKOU, ETUDE DE LA DECOLORATION DU BLEU DE METHYLENE EN MILIEU AQUEUX, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA (2018).

## *Chapitre II*

---

## CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Les matières plastiques industrielles sont généralement des mélanges complexes de macromolécules, elles-mêmes hétérogènes sur le plan structural avec des adjuvants et éventuellement des charges. Il est facile de prévoir que dans la pratique, les problèmes d'analyse pourront se poser à des degrés de difficulté très différents allant de l'identification sommaire à l'étude d'un détail particulier de la microstructure du polymère ou au dosage d'une impureté à l'état de traces.

Les différentes méthodes physico-chimiques permettant l'analyse des polymères évoluent rapidement dans le sens d'une simplicité. La rapidité avec laquelle on peut obtenir un grand nombre d'informations et de possibilités de leur utilisation empirique fait que l'ingénieur (utilisateur) ne peut plus ignorer un certain nombre de ces méthodes. Les principales méthodes sont : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infra-rouge (IR-TF), Teste de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) et l'angle de contact ainsi que l'étude de la photocatalyse est décrite.

### II.1 Matériaux utilisés

#### II.1.1 Produits et polymères

Produits	Formule brute	Masse molaire g/mol
Acide téréphtalique (H <sub>2</sub> BDC)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166,132
Acétate de zinc dihydrate	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	219,5
Diméthyleformamide (DMF)	Zn (OAc) <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	73,09
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	119,38

Les polymères choisir pour réaliser ce travail c'est : Le Poly (butylène Adoapte-co-Terephtalate) (PBAT).

### II.1.2 Synthèse des MOF-2

Deux solutions ont été préparées. Le premier est un mélange de 13,6 g d'acide téréphtalique (H<sub>2</sub>BDC) et 317ml de DMF (N, N-diméthylformamide), et le second est un mélange de 31,1 g d'acétate de zinc déshydraté et 220,8 ml de H<sub>2</sub>O. Les deux solutions sont bien mélangées sous agitation magnétique pendant 15 minutes à température ambiante.

Après agitation, les deux solutions sont mélangées et agitées pendant 24 heures. Le mélange a ensuite été filtré sous vide pour recueillir le précipité qui a été lavé au DMF puis séché pendant une nuit. Après séchage, le précipité a été chauffé à 190°C pendant 30min [].

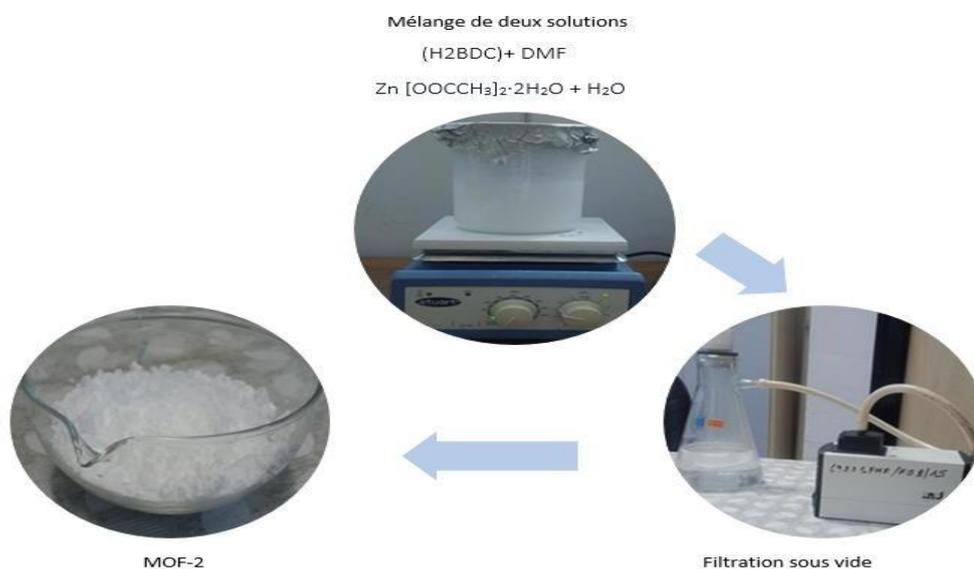


Figure II.1 : synthèse du MOF-2

#### La formule chimique de MOF-2

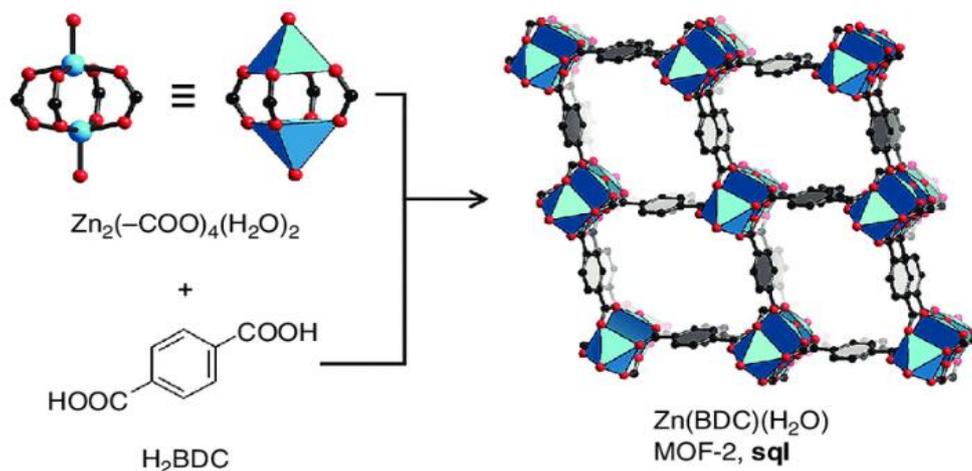


Figure II.2 : formule chimique de MOF-2

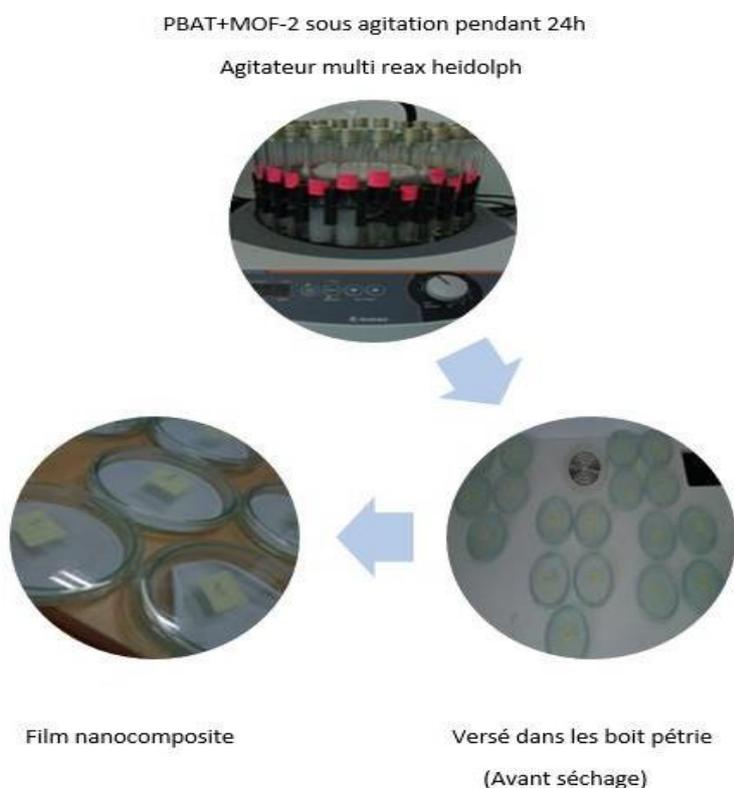
## II.2 Préparation des nanocomposites

La méthode utilisée consiste à préparer le film en solution. Dans le processus de fabrication de nanocomposites, les particules du MOF-2 et le polymère sont dispersés et dissous séparément dans un solvant commun avec des proportions de 5, 7 et 10%.

La charge dissoute a été mélangée avec le polymère et mis sous agitation pendant 24 heures. Le mélange ensuite été versé dans la boîte pétrie et laissez sécher à température ambiante.

**Tableau II.2** : composition de chaque formulation

	La charge (MOF-2)	Polymères (PBAT) g
Pur	0	1
PBAT / MOF-2 (5%)	0,05	0,95
PBAT / MOF-2 (7%)	0,07	0,93
PBAT/MOF-2 (10%)	0,1	0,9



**Figure II.3** : préparation des nanocomposites

## II.3 Dégradation par photocatalyse

### II.3.1 Préparation des solutions

Durant ce travail, les solutions sont préparées par de l'eau distillée. La solution mère de bleu de méthylène a été préparée par la dissolution de 10 mg du bleu de méthylène en milieu aqueux.



**Figure II.4:** solution mère de MB

Dans un bécher, 100 ml de la solution (10 mg/l) de bleu de méthylène et 0,6g des films préparés à pH= 6.8 ont été introduite. Un premier prélèvement est effectué à un temps  $t = 0$  min, puis le bécher est exposé à la lumière solaire, des prélèvements sont effectués aux différents temps d'exposition à l'aide d'une seringue (chaque 2h) [2].



**Figure II.5:** Solution exposé à la lumière

Les échantillons sont mis dans des bécher et la lecture de l'absorbance est effectuée par le spectrophotomètre UV/Visible à la longueur d'onde 664 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à traiter. Les concentrations des solutions sont déterminées en utilisant la loi de Beer-Lambert.

### II.3.2 Teste photocatalytique

Une solution aqueuse du bleu de méthylène (10mg/l) a été préparée. Le catalyseur est introduit dans un bécher, l'agitation de système est mise en route. La première partie de l'expérience est consacrée pour l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre déconcentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal 1h pour les films, Après la période d'adsorption, un échantillon de solution est prélevé, c'est à l'instant  $t = 0$  de la cinétique de dégradation photocatalytique, le bécher contenant le mélange est exposée au soleil et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader (BM) est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader. Elle est en général de 3h à de 5h, parfois plus. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Une centrifugation des échantillons est ensuite réalisée pour séparer BM et le matériau [3].

### II.3.3 Suivi du taux de dégradation du Bleu de méthylène (rendement %)

Nous avons relevé également les absorbances à la longueur d'onde de 665 nm, ce qui nous a permis de calculer le taux de dégradation aux différents temps de traitement suivant l'équation (1).

$$R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

$A_0$ : Absorbance de la solution à traiter.

$A_t$ : Absorbance à un instant t du traitement.

### II.3. Technique de caractérisation

#### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X est une technique d'analyse utilisée en science des matériaux, en cristallographie et dans d'autres domaines pour déterminer la structure cristalline d'un matériau. Cette technique est largement utilisée pour analyser la structure des cristaux, identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon, et étudier les défauts cristallins et les propriétés des matériaux.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté. Cette diffraction des rayons X aux grands angles est une technique couramment utilisée afin d'estimer la distance entre les couches des polymères donnée par la formule de Bragg suivante [4] :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq (2)}$$

$d$  = distance inter-foliaire entre les lamelles d'argile.

$\theta$  = angle d'incidence des rayons X (rad).

$\lambda$  = longueur d'onde caractéristique des rayons X.

#### Appareillage

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre EXPERT PROF PANALYCAL, représenté dans la figure ci-dessous.



**Figure II.6 :** Diffractomètre à rayons X type EMPYREAN PanaLytical

### II.3.2 Spectroscopie infra-rouge (IR-TF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge, par le matériau analysé. Lorsque l'énergie associée à la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbera le rayonnement pour marquer une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration fondamentale des molécules [5].

Les spectres IR des MOFs et des nano composites, sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque thermo scientifique IS50 FT-IR présente dans la Figure 8

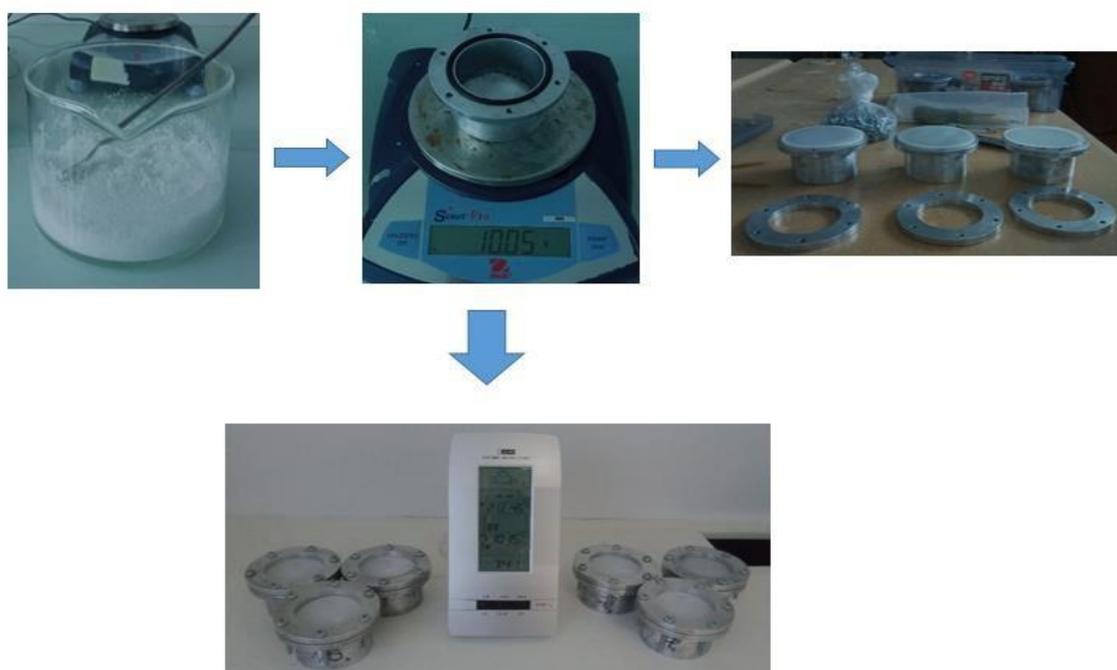


**Figure II.8 :** Spectroscopie IR « IS50 FT-IR »

### II.3.4 Test de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés en utilisant la méthode appelée « cups method », suivant la norme ISO 7783.

Le principe consiste à observer l'évolution de la masse de perméamétrie en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ , humidité = 48% HR). Ce perméamétrie est une cuve cylindrique en aluminium, contenant 10g d'un sel anhydre (chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ )) et obturé par le film à tester.



**Figure II.8** : test de perméabilité d'eau pour les nanocomposites

Des mesures de masses ont été prises pour contrôler l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en vapeur d'eau). Enfin, les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation (02). Sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests [6].

$$\text{PVE} = \frac{\Delta m \times e}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad \text{Eq (3)}$$

---

Avec:

m: gain de masse en (g).

e: épaisseur du film en (m).

A: surface du film séparant l'intérieur de la cuve et l'extérieur en (m<sup>2</sup>).

$\Delta t$ : temps en (s).

$\Delta P$ : différence de pression entre l'amont et l'aval du film en (Pa) ( $\Delta P = 1400,315$  Pa).

### II.3.4 Angle de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface [7].

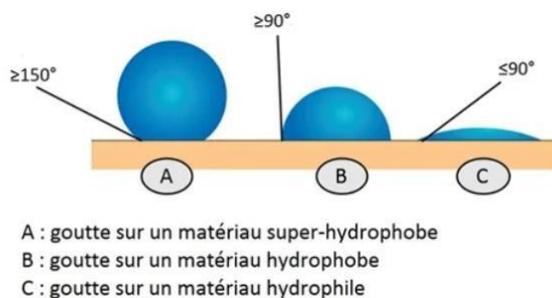
#### Trois scénarios sont possibles :

Lorsqu'une goutte de liquide L est déposée sur une surface solide S dans une atmosphère gazeuse G, que la goutte macule la surface et se dépose, l'angle de contact entre le solide et le liquide tend vers zéro.

La deuxième possibilité est que le liquide laisse une trace moins importante qu'auparavant sur la surface, ce qui donne un angle de contact compris entre 0 et 90 degrés.

Le dernier scénario possible est que le liquide n'encombre pas la surface et souhaite s'en séparer; c'est le cas lorsque l'angle de contact est supérieur à 90 degrés.

En général, lorsque les trois phases (solide, liquide et gaz) sont en équilibre, l'équation de Young permet d'ajuster l'angle de contact aux tensions inter faciales entre le liquide et l'atmosphère gazeuse LG (ou L), le solide et l'atmosphère gazeuse SG (ou S), et le solide et le liquide SL [8].



**Figure II.9** : schéma représentant les différents angles de contact [9]

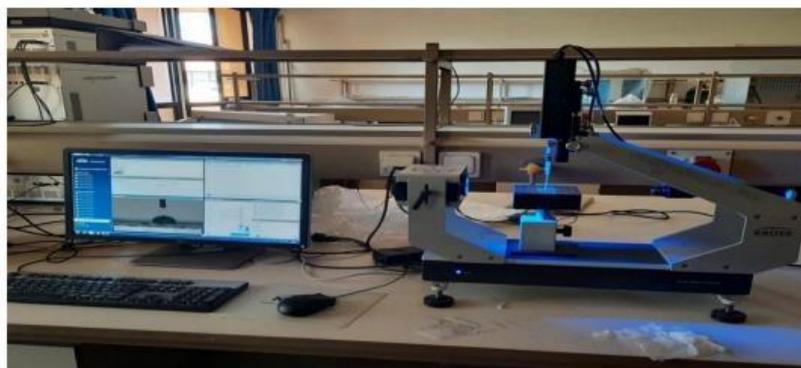
Angle entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  = surface mouillable, hydrophile

Angle entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$  = surface non mouillable, hydrophobe

L'angle est proche de  $180^\circ$  = surface ultrahydrophobe

### Appareillage

La mesure de l'angle de contact avec l'eau (ACE) des films nanocomposites a été effectuée à l'aide d'un analyseur (modèle KRUSS Drop shape analyzer DSA(Allemagne)).

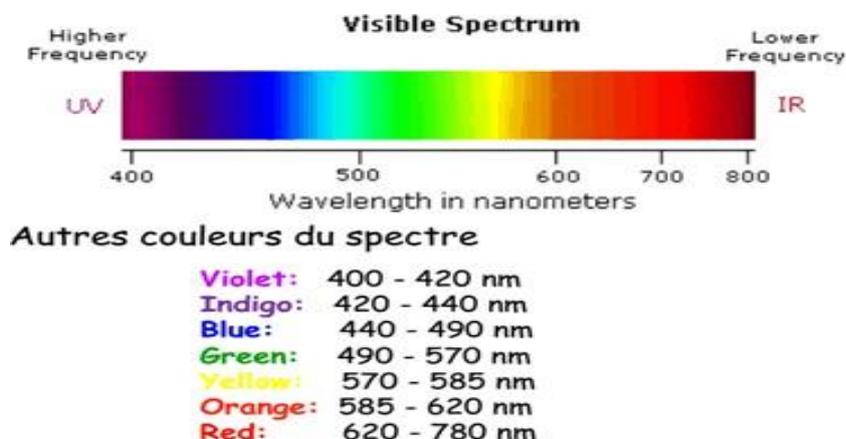


**Figure II.10** : Appareillage de mesure d'angle de contact « KRUSS ».

### II.3.5 Spectroscopie d'absorption Ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm -1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la

fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde [10].



**Figure II.11 :** domaine d'absorption dans UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption est une technique basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, à absorber la lumière à certaines longueurs d'ondes d'un spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon l C$  qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, et aussi, une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption [11].

### Appareillage



**Figure II.12 :** uv-visible spectrophotomètre Evolution 201

---

**Liste des Références**

- [1] : N.Getachew, Y.Chebude,I.Diaz ,and M.Sanchez-Sanchez, J.Porous Mater.21,769 (2014)
- [2] : Bouider,B ET al. MOF-5/Graphene Oxide Composite Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity of Methylene Blue Degradation Under Solar Light, (2023).
- [3] : MEZIANE.S, Elaboration de nouvelles membranes à matrice PLA: Application dans l'élimination des colorants organiques, Université a. Mira de Bejaia, (2022)
- [4] BOUBEKRI KHALID. « PROPRIETES MECANIQUES DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYPROPYLENE » (2006).
- [5] : BELGHERBI .O. (2020). Electrodeposition et caractérisation des films minces de poly aniline dopés par des métaux de transition et leurs applications. Thèse doctorat Génie Electrochimique. UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1.
- [6] : ISSAADI, K. (2015). Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge (DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD LORIENT).
- [7] : Angle de Contact | PDF | Tension superficielle  
<https://fr.scribd.com/document/400455026/Angle-de-contact>
- [8] : Bassidi Diawara., Propriétés barrières de films de polycarbonate modifiés par plasma froid, par dispersion de charges et par mélanges de polymères, thèse de doctorat, université de Rouen Normandie, 2019.
- [9] : <https://1760927.site123.me/angle-de-contact-et-mouillabilit%C3%A9>
- [10] : S. HAMRI, thèse Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM, 2013.
- [11] : Talsky G, Mayring L. and Kreuzer H, Angew. Chem, 90,840 (1978).

## *Chapitre III*

---

**Chapitre III : Résultats et discussions**

---

Dans ce chapitre, nous présenterons et discutons les résultats d'analyses obtenus lors de ce travail.

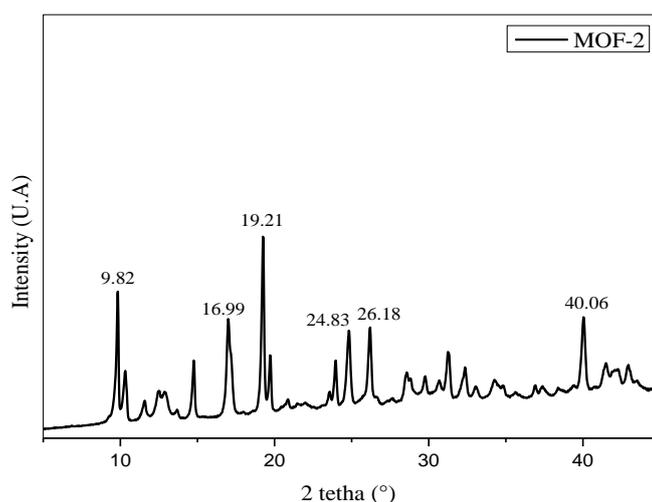
Dans un premier temps, nous allons procéder à la caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère par diffraction des rayons X, par spectroscopie IR pour voir les groupements fonctionnels des matériaux obtenus et par spectroscopie. En suit, nous présenterons les résultats des tests de perméabilité à la vapeur d'eau, les résultats de l'angle de contact.

On termine par l'UV-Visible pour l'étude de l'influence des nanocharges sur la biodégradation du PBAT et la photocatalyse.

### III.1 Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)

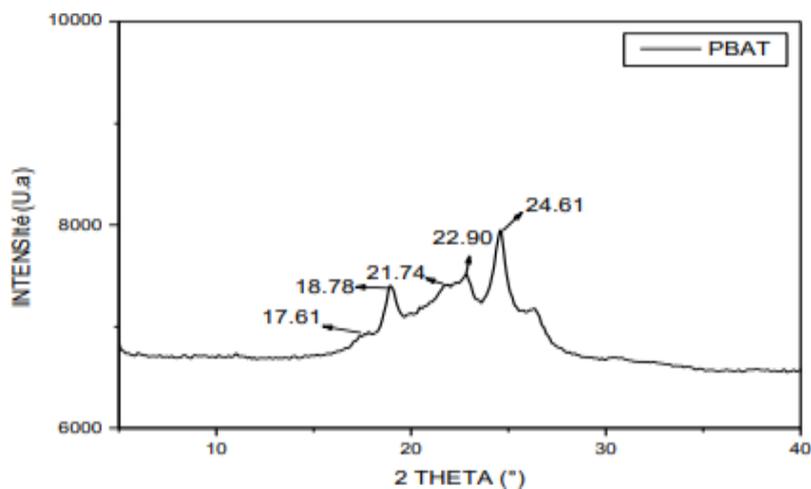
Cette méthode est utilisé afin de déterminer la nature cristalline des matériaux synthétisés.

Les figures III.1.1, III.1.2, représentent les spectres DRX de MOF-2, du PBAT



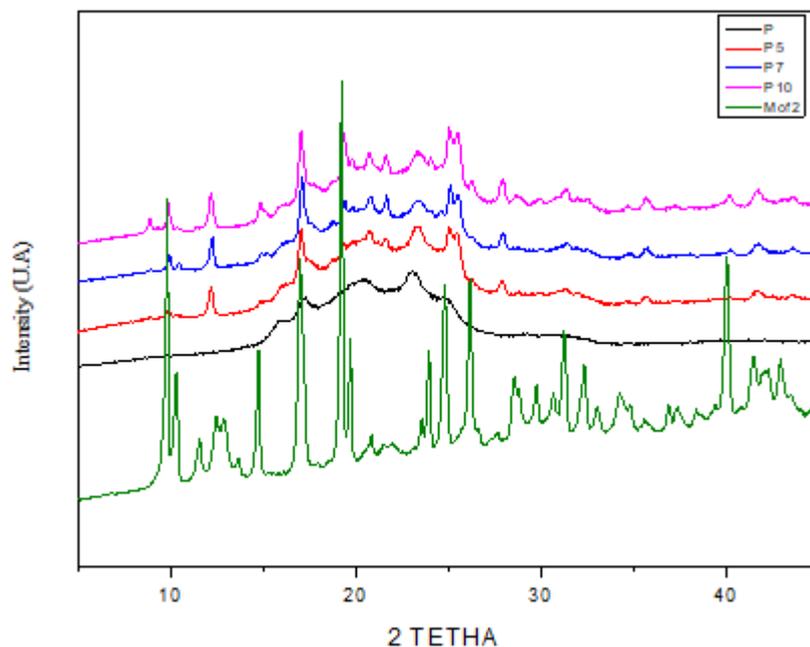
**Figure III.1** : spectre DRX MOF-2

Le diagramme DRX de la poudre du MOF-2 synthétisé à température ambiante présenté dans la figure III.1.1 est en bon accord avec celui rapporté dans la littérature [1]. Des pics de diffraction à  $9,82^\circ$ ,  $16,99^\circ$ ,  $19,21^\circ$ ,  $24,83^\circ$ ,  $26,18^\circ$  et  $40,06^\circ$  sont observés dans la poudre de MOF-2, indiquant que le matériau MOF-2 pur a été précipité directement à partir de la solution DMF de l'agent de liaison ( $H_2BDC$ ) et de la solution aqueuse d'acétate de zinc dihydraté [ $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ].



**Figure III.2** : spectre DRX PBAT

En ce qui concerne le PBAT pur, un profil semi-cristallin a été identifié avec cinq pics de diffraction d'intensités différentes  $2\theta = 24,61^\circ$ ;  $22,90^\circ$ ;  $21,74^\circ$ ;  $18,78^\circ$ ;  $17,61^\circ$  qui sont présentés dans la Figure III.1.2 [2].

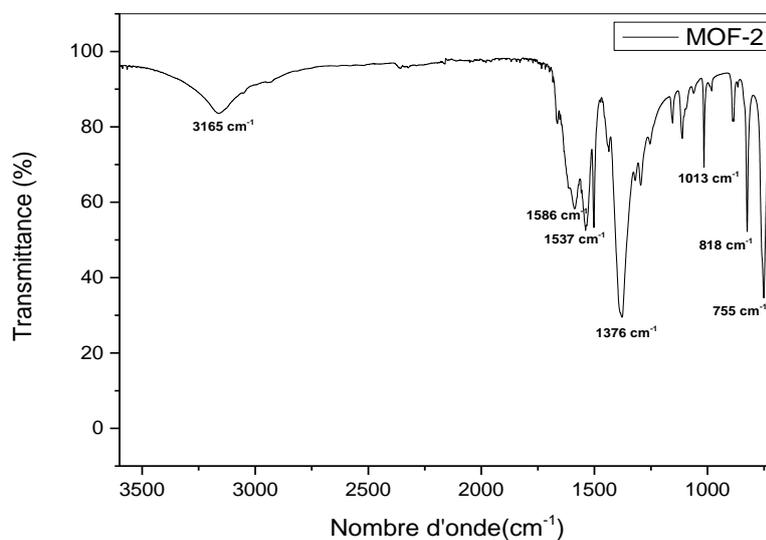


**Figure III.3** : Diffractogramme des nanocomposites PBAT/MOF-2

Les spectres des nanocomposites PBAT/MOF-2 avec des proportions massiques de 5,7 et 10 % (Figure III.1.3) montrent une allure similaire à celle du PBAT avec une augmentation de l'intensité des pics. Ce résultat confirme la présence de MOF-2 dans la matrice. Le mélange des deux constituants n'affecte pas leur cristallinité [3].

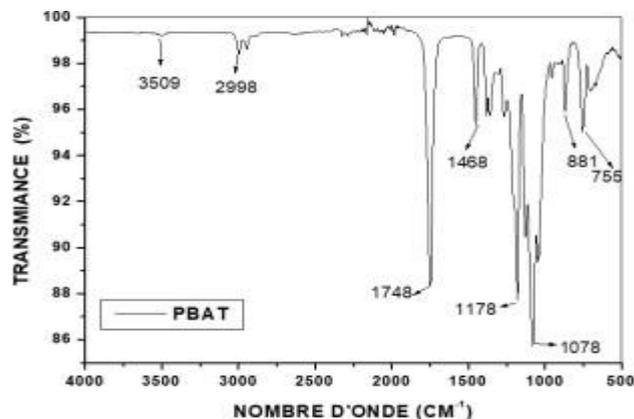
### III.2 Spectroscopie infra-rouge (IR-TF)

Les spectres FTIR du MOF-2, PBAT, et de MOF-2/PBAT contenant 5,7 et 10% en masse ont été réalisés. L'analyse FT-IR est une technique qui permet d'identifier les groupements fonctionnels d'un échantillon. Le spectre infrarouge du MOF-2 est présenté dans la figure III.2.1, ceux du PBAT et des nanocomposites PBAT contenant 5, 7 et 10% du MOF- 2 sont présentés dans la figure III.2.2 et III.2.3 respectivement.



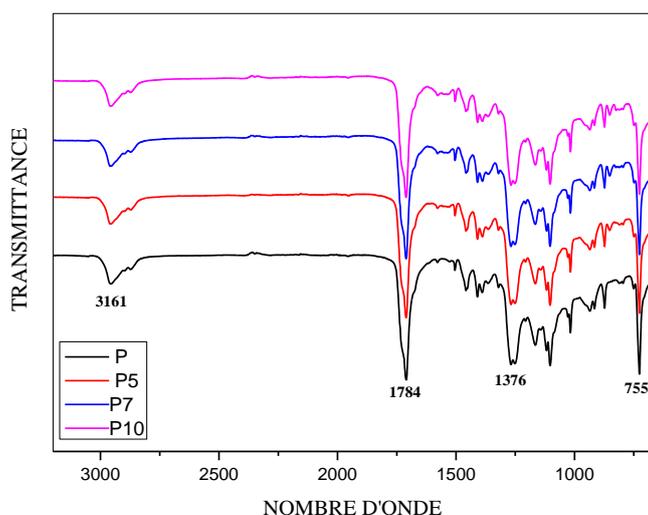
**Figure III.4** : Spectres FT-IR du MOF-2.

Le MOF-2 montre des vibrations d'élongations à  $3161\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements OH des molécules d'eau et des composés non volatils (DMF) adsorbés. Les groupements esters présentent une forte bande vers  $1537\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement aux alentours de  $1586\text{ cm}^{-1}$  attribués aux vibrations d'élongation des groupements  $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ , deux pics vers  $1376\text{ cm}^{-1}$  et  $1013\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-O de l'ester respectivement. À  $755\text{ cm}^{-1}$ , un pic pointu est affiché, représentant les groupements adjacents de  $-\text{CH}_2-$ , et à  $818\text{ cm}^{-1}$  des vibrations de déformation correspondant aux cycles benzène



**Figure III.5** : spectre IR-TF du PBAT

Comme on peut le voir sur la Figure III.2.2, le spectre du PBAT montre des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions ester et aromatique. Les bandes situées entre 1070 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de déformation des C-O, celle apparue à 1748  $\text{cm}^{-1}$  est liée à la vibration d'élongation des carbonyles (C=O), tandis que celle qui est située à 1178  $\text{cm}^{-1}$  reflète la vibration de déformation des C-O-C. les pics de déformation des groupements méthylène ( $\text{CH}_2$ ) apparaissent à 755  $\text{cm}^{-1}$ . Les vibrations d'élongation des unités aromatiques se situent, respectivement, entre 1400 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) et 3509  $\text{cm}^{-1}$  (C-H aromatiques) [4].



**Figure III.6:** Spectres IRTF des nanocomposites PBAT/MOF-2.

L'analyse FTIR n'a montré aucune différence significative entre les nanocomposites PBAT/MOF-2 et le PBAT vierge, Cela peut s'expliquer par l'absence des interactions chimique entre le PBAT/MOF-2

### III.3 Teste de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE)

Des tests de perméabilité à la vapeur d'eau des nanocomposites MOF-2 /PBAT (5,7et 10%) ont été étudiés. Les résultats obtenus sont résumés dans le tab **Tableau III.1** : la perméabilité à la vapeur d'eau des nanocomposites MOF-2 /PBAT tableau III.3 et la figure III.3 :

Tableau III.1 : Perméabilité à la vapeur d'eau des nanocomposites MOF-2 /PBAT

Formulation	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Epaisseur (cm)	PVE*10 <sup>-11</sup> (g/m.s.pa)
Pur	231,18	231,79	0,189	4,85
5%	235,55	236,04	0,192	3,92
7%	228,39	228,78	0,199	3,26
10%	227,59	227,89	0,200	2,52

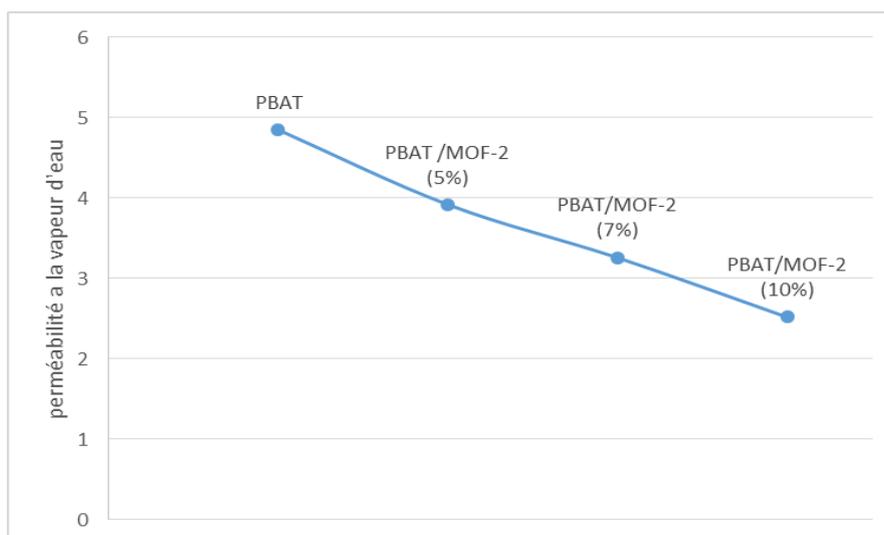


Figure III.7 : Résultat de la perméabilité à la vapeur d'eau des films nanocomposites

Les résultats consignés dans les tableaux III.3 et la figure III.3 montrent que l'ajout de 5,7 et 10% du MOF-2 conduit à une diminution des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice de PBAT ce qui démontre une amélioration des propriétés barrière des matériaux obtenus, qui peut être attribuée à différents facteurs tels que la forme et la taille de la nanocharge, la compatibilité entre la matrice polymère et la nanocharge [5].

Ces résultats suggèrent que les films de ces nanocomposites peuvent être applicables dans le domaine de l'emballage alimentaire [6].

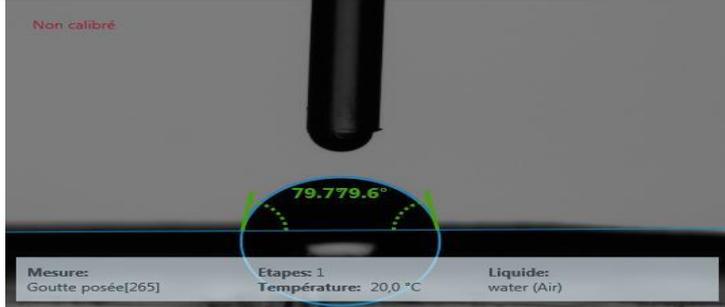
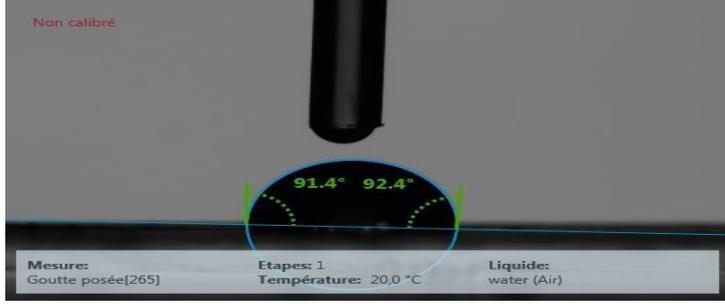
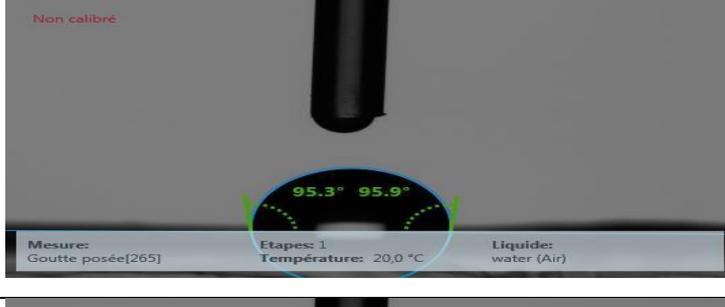
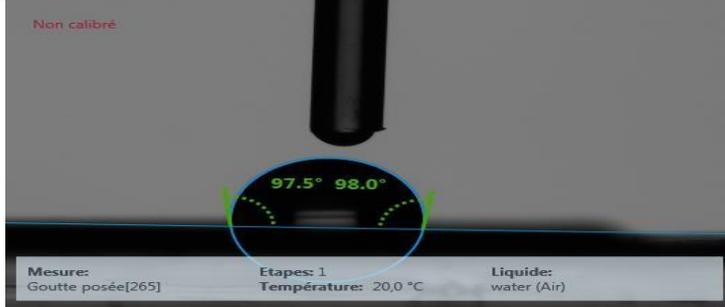
#### III.4 L'angle de contact

Pour chaque film, des rectangles de 3cm\*10cm ont été découpés et posés directement sur une platine horizontale mobile (acier revêtu de téflon noir, 7cm\*11cm) fixée à l'analyseur

d'angle de contact. L'angle de contacte statique de l'eau distillée a été mesuré en déposant une goutte d'environ 2 $\mu$ L d'eau sur la surface de l'échantillon.

Les valeurs ont été estimées comme la tangente normale a la chute à l'intersection entre la goutte sessile et la surface.

Les résultats ont été présentées dans **la figure III.4** et **le tableau III.4**

<p>PBAT (100%)</p>	 <p>Non calibré</p> <p>Mesure: Goutte posée[265]      Etapes: 1      Liquide: water (Air) Température: 20,0 °C</p>
<p>PBAT/MOF-2 5%</p>	 <p>Non calibré</p> <p>Mesure: Goutte posée[265]      Etapes: 1      Liquide: water (Air) Température: 20,0 °C</p>
<p>PBAT/MOF-2 7%</p>	 <p>Non calibré</p> <p>Mesure: Goutte posée[265]      Etapes: 1      Liquide: water (Air) Température: 20,0 °C</p>
<p>PBAT/MOF-2 10%</p>	 <p>Non calibré</p> <p>Mesure: Goutte posée[265]      Etapes: 1      Liquide: water (Air) Température: 20,0 °C</p>

**Figure III.8** : Photos des essais de l'angle de contact

**Tableau III.2** : valeurs de l'angle de contact avec l'eau (ACE)

<b>FORMULATION</b>	<b>ACE (°)</b>
<b>PBAT</b>	79.65
<b>PBAT/MOF-2 (5%)</b>	91.9
<b>PBAT/MOF-2 (7%)</b>	95.6
<b>PBAT/MOF-2 (10%)</b>	97.75

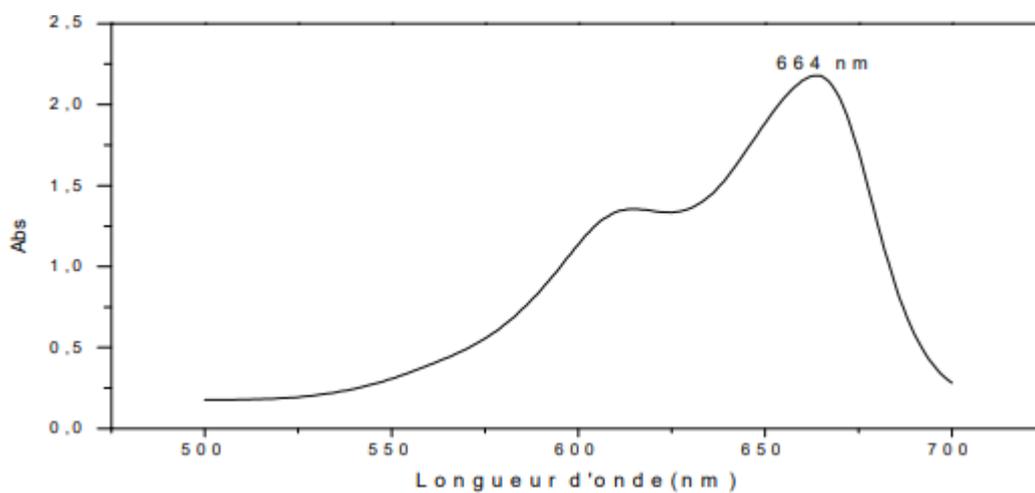
L'angle de contact avec l'eau du film nanocomposite a base de PBAT était de 79.65° après l'incorporation de 5,7 et 10% de MOF-2 on remarque une augmentation a 91,9° 95,6° et 95,75° respectivement.

Comme l'ACE des films nanocomposites est supérieure à 90°, tous les films peuvent être considérés comme des surfaces hydrophobes , Cela est dû à la capacité de ces films à repousser l'eau. Ceci est peut-être dû à l'effet de la nanocharge qui diminue la perméabilité de l'eau sur la surface du film du PBAT, et/ou est due aux interactions entre le PBAT et MOF-2, engendrant ainsi une bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice du PBAT et la diminution de l'hydrophile de la surface. L'ACE des films nanocomposites dépend généralement du type de nanocharge, c'est-à-dire de leur forme, de leur taille, de leur concentration et de leur hydrophobie, ainsi que de leur compatibilité avec la matrice polymère et de leur dispersibilité dans le film polymère [7].

### III.5 Dégradation par photocatalyse

#### III.5.1 Spectre d'absorption UV-Visible de BM

La Figure V.16 montre le spectre d'absorption UV/Visible d'une solution de BM (10mg/l). On y observe principalement une bande d'absorption centrée à 664 nm. Celle-ci, est due à la transition  $n \rightarrow \pi^*$ . Cette dernière est responsable de la coloration bleu qui caractérise le BM à pH=6,8.



**Figure III.9:** Spectre d'absorption UV/Visible de BM (10 mg/l) en solution aqueuse

#### III.5.2 Courbe d'étalonnage

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max} = 664$  nm). La mesure de l'absorbance de plusieurs étalons du bleu de méthylène à des concentrations connues comprises entre (2 - 6 mg/L) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont illustrés dans le tableau II-3

**Tableaux III.3 :** Valeurs de l'absorbance pour les différentes concentrations de BM

<b>C mg/l</b>	<b>Absorbance a 664nm</b>
<b>2</b>	0.389
<b>4</b>	0.814
<b>6</b>	1.18

La figure II.5, illustre la courbe d'étalonnage, qui exprime les valeurs de l'absorbance de BM à 664 nm en fonction de la concentration, elle nous montre que la linéarité est respectée dans ce domaine de concentrations. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

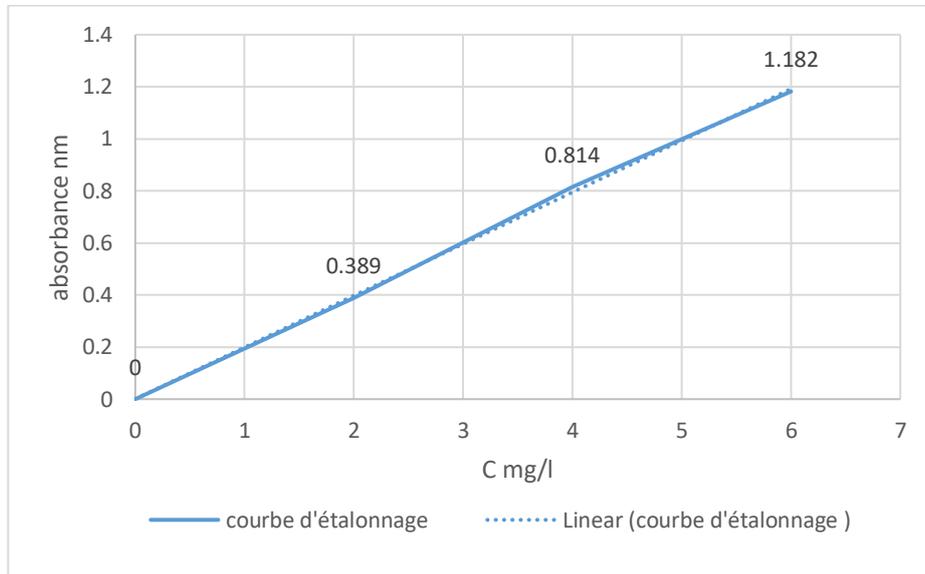


Figure III.10 : courbe d'étalonnage

### III.5.3 Influence des films préparés sur la dégradation du BM

Des solutions contenant le BM (10 mg/L) et 0,6 g des films préparés (PBAT) à pH= 6,8 ont été irradiées à la lumière solaire.

La pente de la courbe des films PBAT à 5% de MOF-2 est supérieure à celle des films à 10% de MOF-2, donc la cinétique de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par les Films, est plus rapide avec 5 % de MOF-2. Le rendement final est de 54,12 % après un temps d'exposition de 8 heures, pour les films à 5% de MOF-2 et 37,23% pour ceux à 10% de MOF-2.

Dans le cas des nanobiocomposites à matrice PBAT, on remarque une dégradation des molécules du bleu de méthylène suite à son adsorption sur les particules du MOF-2 après l'exposition de la solution à la lumière. Il est important de signaler la cinétique lente du processus de dégradation du bleu de méthylène dans le domaine du visible, où il atteint un rendement de 20% au bout de 3 heures.

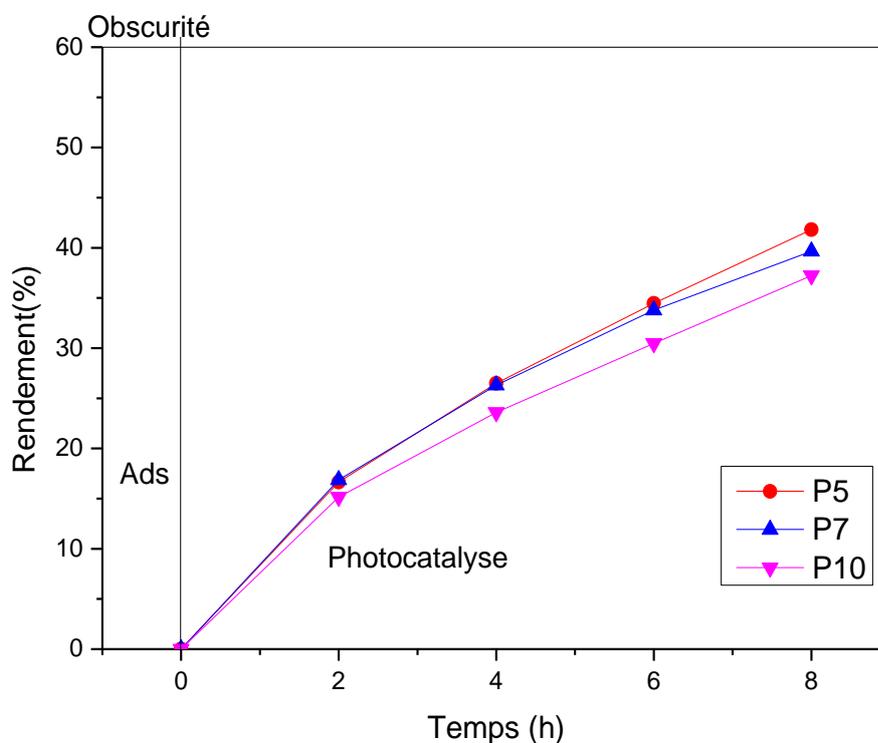


Figure III.12 : Rendement de la dégradation photocatalytique du film PBAT/MOF-2 (5, 7 et 10%).

**Liste des Références**

- [1]: N. Getachew, Y. Chebude, I. Diaz, and M. Sanchez-Sanchez, *J. Porous Mater.* **21**, 769 (2014).
- [2] : BHEEMANENI, G.; SARAVANA, S.; KANDASWAMY, R. Processing and characterization of poly (butylene adipate-co-terephthalate) / wollastonite biocomposites for medical applications. *Materials Today: Proceedings* 5(1, Part 1), 1807–1816 (2018).
- [3] : KATHURIA, Ajay, AL-GHAMDI, Saleh, ABIAD, Mohamad G., et al. The influence of Cu<sub>3</sub> (BTC) 2 metal organic framework on the permeability and perm-selectivity of PLLA-MOF mixed matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no 46.
- [4] : Dil, E.J. and B.D. Favis, Localization of micro-and nano-silica particles in heterophase poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends .*Polymer*, 2015. 76: p. 295-306.
- [5] : S,Shankar, J-W,Rhim , Effect of types of zinc oxide nanoparticles on structural, mechanical and antibacterial properties of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) composite films, *Food Packaging and Shelf Life*, v21,2019.
- [6] : Bouakaz, B, Habi, A., Grohens, Y., & Pillin, I. (2017). Organo Montmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend. *Applied Clay Science*, 139, 81-91
- [7] : vogler, A. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces (1998), 74,1-3.

## *Conclusion Générale*

## **Conclusion Générale**

Ce travail a permis d'élaborer des nanocomposites binaires PBAT / nanocharge (MOF-2) à différents taux (5,7 et 10% en masse) avec mélange direct du polymère et des nanocharges en solution puis de les caractériser par différentes techniques afin de recueillir le maximum d'informations sur les propriétés des nouveaux matériaux préparés telles que (DRX, IRTF, PVE, ACE, UV-vis).

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Les résultats obtenus par l'analyse FTIR n'ont montré aucune différence significative entre les nanocomposites PBAT/MOF-2 et le PBAT vierge, Cela peut s'expliquer par le fait que les MOF-2 peuvent être incorporés de manière physique dans la matrice de PBAT sans interagir chimiquement avec les chaînes polymères.

La diffraction des rayons X a montré que les nanocomposites MOF-2 / PBAT cause une augmentation de l'intensité et une bonne dispersion de la charge dans le polymère.

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau sont encourageants et suggèrent que les nanocomposites PBAT/ MOF-2 peuvent être utilisés dans l'emballage alimentaire.

Les résultats de l'Angle de contact indiquent une augmentation après incorporation de MOF-2 à le PBAT qui peut provoquer une augmentation de l'hydrophobicité montrant une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice PBAT.

La photocatalyse peut être effectuée en utilisant des nanocomposites PBAT/MOF-2, ce qui est une méthode prometteuse pour éliminer des contaminants organiques tels que le bleu de méthylène.

## Résumé

Dans le cadre de ce manuscrit nous nous sommes intéressés à l'étude structurelle des propriétés barrières des nanocomposites PBAT/MOF-2. POUR cela, les différents nanocomposites étudiés (PBAT/MOF-2) ont été préparés en solution. Les charges MOF-2 ont été utilisés a différent taux (5,7 et 10%) pour préparés des nanocomposites. Les propriétés structurelles ont été examinés par spectroscopie infrarouge (IRTF) et diffraction des rayons X (DRX), les propriétés barrières par les tests de perméabilité au vapeur d'eau (PVE) et analyse de l'angle de contact (ACE).

- DRX a révélé que les systèmes à base de MOF-2 avaient une bonne dispersion dans le PBAT
- PVE est utilisé pour mesures la quantité d'humidité qui passe à travers le PBAT ou les nanocomposites.
- ACE pour montrer l'effet des charges MOF-2 sur les propriétés de mouillabilité de la surface d'un nanocomposite
- On utilise le PBAT comme catalyseur dans le procédés photocatalytique pour la dégradation de Blue de méthylène, les tests photocatalytiques sous l'effet de la lumières solaire ont montré l'efficacité des nanocomposites à dégrader le BM

Compte tenu les résultats obtenus, il a été conclu que les films à base de MOF synthétique (MOF-2) pouvaient être utilisés pour l'emballage Alimentaire.

## Abstract

In this manuscript, we focused on the structural study of the barrier properties of PBAT/MOF-2 nanocomposites. To this end, the different nanocomposites studied (PBAT/MOF-2) were prepared in solution. MOF-2 fillers were used at different rates (5, 7 and 10%) to prepare the nanocomposites. Structural properties were examined by infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), barrier properties by water vapour permeability (WVP) tests and contact angle analysis (CAA).

- DRX revealed that MOF-2-based systems had good dispersion in PBAT
- PVE is used to measure the amount of moisture passing through the PBAT or nanocomposites.
- ACE to show the effect of MOF-2 fillers on the wettability properties of a nanocomposite surface.
- PBAT is used as a catalyst in the photocatalytic process for the degradation of methylene blue. Photocatalytic tests under the effect of sunlight have shown the effectiveness of nanocomposites in degrading methylene blue.

Based on the results obtained, it was concluded that films based on synthetic MOF (MOF-2) could be used for food packaging.

