RÉPUBLIQUE ALGERIÉNNE DÉMOCRATIQUE POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÈ YAHIA FARES DE MÈDÈA

FACULTÈ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIÈRE

Mémoire

En vue de l'obtention de diplôme de Master

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie Macromoléculaire

Présenté par:

BAHOURI HASSAN

Thème

Étude des propriétés des films de nanobiocomposites [polylactide/nanocellulose]

Soutenu / le 03/07 /2023, devant le jury composé de

Mme REBOUH Samia	MCA	Univ. Y.F de Médéa	Président
Mme GERDAOUI Dahbia	MCB	Univ. Y.F. de Médéa	Examinateur
Mme AOUAT Tassadit	MCB	Univ. Y.F. de Médéa	Rapporteur

Année universitaire: 2023/2024

Sommaire:

Sommaire: 2
CHAPITRE – I 6
Dédicace 6
Remerciement 6
I.Introduction 6
I.1 étude bibliographique: 7
I.2 quelques données sur les composites, biocomposites et nanobiocomposites: 7
I.3 Les composites: 8
I.4 La matrice: 8
I.5 Le renfort: 8
I.6 Les biocomposites: 9
I.7 Les nanocomposites: 9
I.8Les nanobiocomposites: 10
II généralités sur les biopolymères: 10
II.1 Définition et classification des biopolymères: 11
II. 2 Propriétés des biopolymères et leurs applications: 12
II.3 Avantages des biopolymères: 12
II.4 Inconvénients des biopolymers: 12
III. GÉNÉRALITÉS SUR LE POLYACIDE LACTIQUE (PLA) : 13
III.1 Définition et structure chimique du PLA: 13
III.2 Synthèse du PLA: 14
III.2.1 Polycondensation: 14
III.2.2 Polymérisation par ouverture du cycle: 15
III.3 Propriétés du PLA: 15
III.4 Application du PLA: 16
IV. GÉNÉRALITÉS SUR LA CELLULOSE ET NANOCELLOLOSE : 17
IV.1 Structure chimique de la cellulose: 17
IV.2 Morphologie de la cellulose: 18
IV.3 Extraction de la cellulose: 19
IV. 4 Les Nano-celluloses: 19
IV. 5 Les Nanocellulose cristalline (NCC): 20
IV.5.1 Extraction des NCC: 20
IV.5.2 Dimensions et morphologie des NCC: 20
IV.5.3 Fonctionnalisation de la surface de NCC: 22
IV.5.4 Demains d'applications des nanocellulose: 23
CHAPITRE –II 24

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES: 24
I. Matériaux utilisés: 24
I.1 Poly (acide lactique) (PLA): 24
..... 25
I.2 Charges cellulosique: 25
I.3.Autres additifs: 25
I.3.1 Chloroforme: 25
I.3.2 Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB): 25
I.3.3 Polysorbate 80 (Tween 80): 26
II Modification des nanocellulose par les surfactants: 27
III. Préparation des films nanocomposites: 27
IV Méthodes de caractérisation 28
IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF): 28
IV.2.La diffraction des rayons X: 29
CHAPITRE –III 29
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS: 29
I.Caractérisation par spectroscopie (IR-TF): 30
I.1 Caractérisation des nanocellulose cristalline (NCC) par IR-TF: 30
I.2 Caractérisation du film de PLA vierge par (IR-TF): 30
I.3 Caractérisation des NCC modifiées par IR-TF: 31
..... 32
I.4 Caractérisation des films de PLA et de PLA nanobiocomposite par (IR-TF): 33
I.4.1 IR-TF des films dans la zone d'absorption des alcools (-OH): 33
I.4.2 IR-TF des films dans la zone d'absorption des carbonyles (C=O): 34
I.5 EXPLICATION: 35
II. Caractérisation par diffraction des rayons X: 35
II.1 Caractérisation des nanocellulose cristalline (NCC) par DRX: 35
II.2. Caractérisation du film de PLA vierge par DRX: 36
II.3 Caractérisation des nanocellulose cristalline (NCC) modifiées par DRX: 36
II.4 Caractérisation des films de PLA et de PLA nanobiocomposite par DRX: 37
II.4 explicaton: 38
II.5 38
Conclusion: 38
II.6 Réferance: 39

Liste des figures:

FIGURE ; I 1.Matériau composite [2] 8
FIGURE ; I 2.Classification schématique des différents types de composites 9
FIGURE;I 3.Évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics) [6] 11
FIGURE ; I 4.classement des principaux polymères biossourcés ou partiellement biossourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [8]. 11
FIGURE ; I 5. Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable [10] 12
FIGURE ; I 6 Structure chimique du PLA 13
FIGURE ; I 7 Les isomères de l'acide lactique et du lactide 13
FIGURE ; I 8 Schéma de synthèse du PLA 14
FIGURE ; I 9 Schéma de polymérisation directe du PLA. 14
FIGURE ; I 10 Schéma de la polymérisation par ouverture de cycle du PLA 15
FIGURE ; I 11 Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elle[18] 17
FIGURE ; I 12 Structure chimique de la cellulose[18] 17
FIGURE ; I 13 Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique [23] 18
FIGURE ; I 14 Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose. 19
FIGURE; I 15 Représentation schématique du processus de l'hydrolyse acide de la fibre cellulosique [25] 20
FIGURE; I 16 Clichés MET de suspensions diluées de nanocristaux de diverses fibres de cellulose. Tunicier (a), cellulose bactérienne (b), sisal (c) et ramie (d) [22] 21
FIGURE; I 17 Modifications chimiques de nanocellulose les plus renconterées [30]. 23
FIGURE ; I 18 Stratégies de greffage de polymère : (a) Grafting to, (b) Grafting from 23
FIGURE ; I 19 Structure chimique d'une cellulose microcristalline (MCC). 25
FIGURE ; I 20 Formule chimique du CTAB 26
FIGURE ; I 21 Formule chimique du Tween 80 27
FIGURE; I 22 principe de la DRX 29
FIGURE; I 23 Spectres IR-TF des NCC enregistrés dans l'intervalle 4000-400 cm^{-1}. 30
FIGURE; I 24 Spectre IR-TF du film PLA vierge 31
FIGURE ; I 25 Spectres IR-TF des NCC, s-NCC et t-NCC. 32
FIGURE ; I 26 Spectres IR-TF du PLA et de PLA Nanobiocomposites. 33
FIGURE ;I 27 Spectres IR-TF des films de PLA dans la zone d'absorption des alcools. 34
FIGURE; I 28 Spectres IR-TF des films de PLA dans la zone d'absorption des carbonyles 34
FIGURE ; I 29 Spectre DRX des NCC 35
FIGURE ; I 30 Spectre DRX du PLA pur. 36
FIGURE ; I 31 Spectres DRX des NCC et t-NCC 37
FIGURE; I 32 Spectre DRX des films de PLA et de PLA nanobiocomposite 38

LISTE DES TABLEAUX:

Tableau 1 : dimontions caractérisation des principaleses charges utilisées 10
Tableau 2 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications [9]. 12
Tableau 3: Comparaison des propriétés thermique et mécanique de différents PLA [12] 16
Tableau 4: propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels [14] **L**..... 16
Tableau 5 Caractéristique des nanocelluloses selon la source et le procédé de fabrication [25]..... 19
Tableau 6 Dimensions de cellulose issus de différentes sources [25]..... 21
Tableau 7 Propriétés de la cellulose nanocristalline [25]..... 24
Tableau 8 Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé [31] **Y**..... 25
Tableau 9 Principales caractéristiques physico-chimiques de CTAB...... 26
Tableau 10 Principales caractéristiques du polysorbate 80. 26
Tableau 11 Composition massique de chaque formulation (%) 28
Tableau 12 La quantité de la matière qui il faut prendre..... 28

CHAPITRE – I

Dédicace

Je dédie cet ouvrage A toute personne qui choisit le chemin de connaissance
A toute personne jalouse de Ce Cher pays Ce que nous n'avons pas
A chaque personne qui travaille dur pour que chaque être humain travaille de toute des forces
A toute personne qui travaille dur pour élever Ce pays et le mettre dans la position des pays développé
A tous ceux qui nous ont éclairés sur chemin de la science et de la connaissance durant Ces années
Je mentionne particulièrement l'honorable professeur

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de Mon jury pour le temps accordé à la lecteur de Ce manuscrit ainsi qui pour leur participation à ma soutenance. Je remercie à Mon superviseur.Aouat-tassadit de m'avoir offert la possibilité de faire Mon mémoire à l'université de Médéa.
Que toutes les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, nous ont aidés par leurs conseils, leur soutien et leur présence tout au long de ce travail en soient ici vivement remerciées.

I.Introduction

En raison des développements de l'époque actuelle, qui comprenait divers domaines de la vie notamment les domaines de l'industrie, et en particulier l'industrie de nature liée aux besoins humains en termes de protection, de santé, etc., il était nécessaire de rechercher des matériaux qui lui procurent confort et protection face aux diverses modifications que connaît la nature, et parce que nous étudions pour certains des matériaux qui sont nécessaires car ils font partie des priorités qu'une personne doit fournir, donc si les polymères, dans leur diversité et la diversité, sont d'une grande importance dans la vie quotidienne d'une personne, il était nécessaire de toujours rechercher la haute qualité. Dans Ce domaine aujourd'hui, diverses études se concentrent sur la recherche de matériaux, à la fois naturels ou moins chers et moins nocifs. Par conséquent, nous constatons que les polymères sont de différentes composées et naturelles. La plupart des recherches scientifiques se basèrent sur les polymères d'origine

naturelle car ils protègent l'environnement contre la pollution, en plus d'être faciles à décomposer et à désintégrer en raison de la nature. facteurs (chaleur, oxygène, micro-organismes) tels qu'ils sont Souvent, ils ne présentent pas de danger pour la santé humaine en premier lieu, ils ont donc attiré l'attention de nombreuses recherches scientifiques comme une alternative fiable, et dans ce contexte, nous constatons qu'ils ont balayé de nombreuses applications, telles que les industries pharmaceutiques, les industries manufacturières alimentaires, les industries de l'emballage, si elles se caractérisent par de nombreuses caractéristiques positives, mais leur application dans le domaine des industries lourdes et précises, telles que les industries mécaniques et électroniques, est très réduite. Ces matériaux qui combinent la biodégradabilité de la matrice et le renforcement de la charge sont appelés bio-nanocomposites, qui sont des composés hétérogènes avec une structure composée de charges La matrice (polymère biodégradable) Où les matériaux de nano-charge sont dispersés selon la norme. Différents matériaux sont utilisés à partir des matériaux de remplissage, qui sont des renforts qui améliorent les performances qui répondent à l'objectif à atteindre. En dehors de cela, nous constatons que ces matériaux sont des oxydes inorganiques de fibres de carbone dans cette dernière matrice inorganique lorsqu'il est remplacé par de la cellulose filaments conduit à la formation d'un matériau nanocomposite entièrement biodégradable et renouvelable. Dans la matrice composée majoritairement de matériaux organiques et inorganiques, ou matrice dite synthétique, la matrice organique, qui a connu un développement remarquable au cours de la dernière décennie, utilise des composés d'origine naturelle, notamment des composés nano-cellulosiques, car elles ont des propriétés physiques et chimiques adaptées à de nombreux usages. Le caractère hydrophile de ces particules limite De sa dispersion dans les polymères hydrophobes, et parce que dans cette étude nous aborderons le procédé d'amélioration des performances du composé d'acide polylactique par ajout de filaments de cellulose ou ce qu'on appelle la nanocellulose cristalline NCC, cette dernière, qui est de nature hydrophile, tandis que l'acide polylactique PLA a une nature hydrophobe, et pour cette raison Le but était de
Travailler sur la création d'une certaine homogénéité entre les deux composés afin de faciliter le processus de mélange en ajoutant des tensioactifs. Ce dernier travaille à réduire la polarité du composé cristallin de nano-cellulose afin de faciliter le processus de mélange entre les deux composés, afin que l'on puisse ensuite suivre les différentes évolutions et résultats obtenus

I.1 étude bibliographique:

L'objectif de Ce chapitre consiste à traiter les différentes classes de biopolymères, principalement, le polyacide lactique (PLA), ainsi que les voies de synthèse et les propriétés du PLA. Les généralités sur la cellulose seront aussi abordées avant de s'intéresser plus particulièrement aux nanocellulose.

I.2 quelques données sur les composites, biocomposites et nanobiocomposites:

À première écoute sur les matériaux composites, on sous-entend qu'ils sont des matériaux modernes, alors qu'en réalité, ils sont utilisés depuis très longtemps, ils ont été le résultat de plusieurs idées mises en œuvre pour résoudre des problèmes rencontrés par l'homme; des exemples typiques sont les briques en argile et torchis, les arcs et les balistes en bois et endons d'animaux, les katanas japonaises, mais aussi les alliages comme le bronze.

Les matériaux composites sont de plus en plus utilisés, notamment dans le domaine industriel où ils offrent de nombreux avantages. L'avantage principal qu'offrent ces

matériaux pour Par contraste avec les microcomposites conventionnels, où les dimensions ou diamètres typiques des charges (particules, fibres) sont de l'ordre de plusieurs micromètres, la révolution du passage aux échelles de tailles nanométriques résulte principalement de deux paramètres : l'accroissement considérable de la surface d'interfaces et la réduction, à fraction volumique de renfort identique, des distances entre particules jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice.
L'industrie est leur faible poids pour d'excellentes qualités mécaniques.

I.3 Les composites:

Un composite est un assemblage de deux ou plusieurs composants de nature différente dont les propriétés individuelles se combinent pour former un nouveau matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées. Les principaux constituants du composite sont la matrice et le renfort [1] Comme le montre la figure ci-dessous.

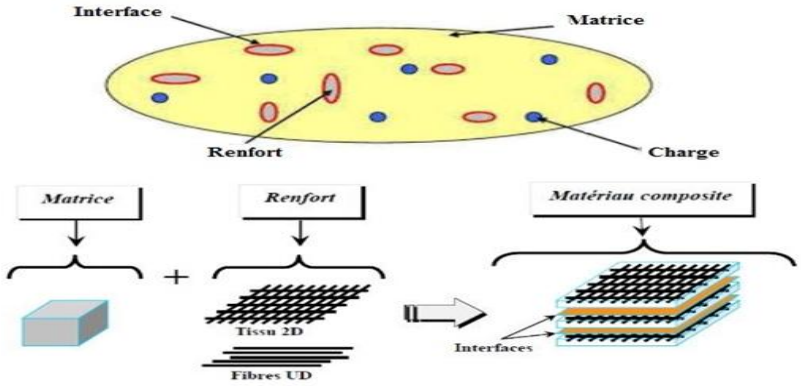


FIGURE ; I 1.Matériau composite [2]

I.4 La matrice:

La matrice représente la phase continue que garantit la cohésion de la structure du matériel, elle joue un rôle important dans la structure des matériaux composites:

- Elles maintiennent la disposition géométrique des fibres,
- Elles apportent au composite ses caractéristiques chimiques et thermique,
- Elles repartirent les efforts (résistance à la compression ou à la flexion).
- Elles assurent la protection chimique des renforts.

Les types de matrices couramment rencontrées sont d'origine organique ou minérale. Cependant, pour des raisons de facilité de mise en œuvre sans pression, ce sont les polymères transformés à l'état liquide qui ont été initialement choisis pour servir de matrices et qui continuent à être le plus souvent employés [**1**].

I.5 Le renfort:

Le renfort représente la phase discontinue qui assure la tenue mécanique du matériel. C'est un matériau renforçant dispersé dans le composite sous forme de particules ou de fibre [**1**].

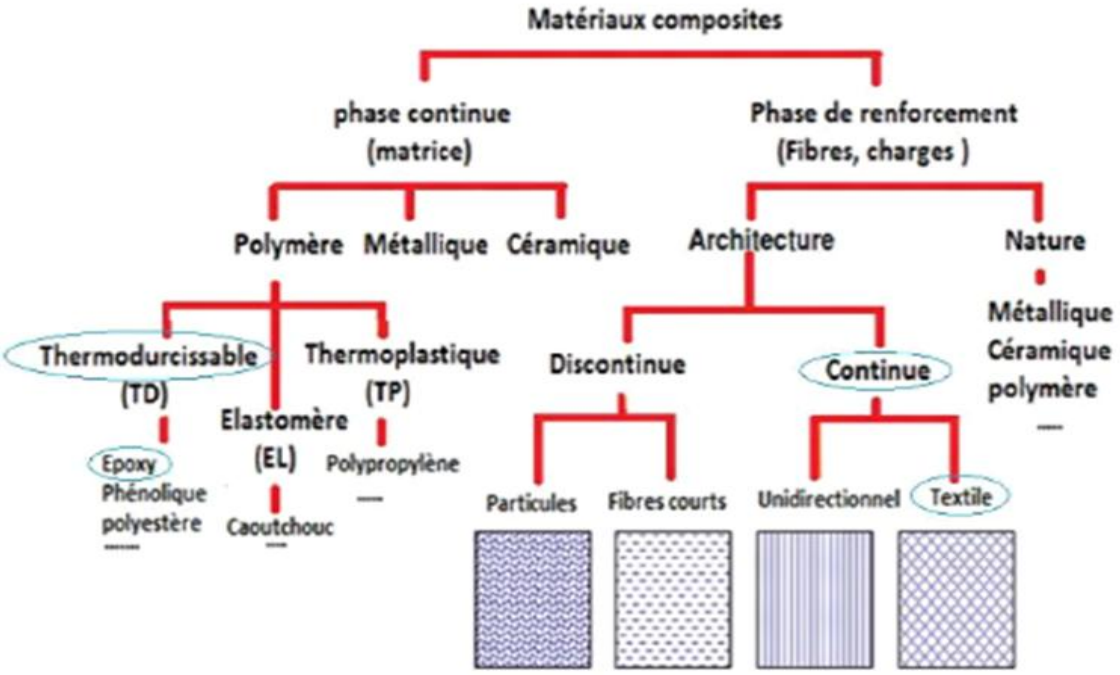


FIGURE ; I 2.Classification schématique des différents types de composites

I.6 Les biocomposites:

Sont des composites dont au moins une des phases est d'origine biologique. Si traditionnellement le renfort est à base de silice, carbonate de calcium, argiles, etc. Dans Ce cas, il est généralement en fibres naturelles, en bois recyclé ou encore en déchets de papiers.

De l'autre côté la matrice peut être d'origine naturelle (Biopolymère) ou synthétique. À cet effet, 03 catégories de biocomposites sont à distinguer:

- Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.
- Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Biocomposites à matrice et renfort naturels.

La dernière catégorie est aussi dénommée biocomposites verts (Green biocomposites). En effet, elle permet de s'affranchir de l'utilisation des énergies fossiles tout en évitant l'accumulation des déchets via son caractère biodégradable. Ce type de matériaux est donc entièrement respectueux de l'environnement. Par ailleurs, lorsque le biocomposite

est obtenu par mélange de plusieurs biopolymères ou de types de fibres, il est qualifié comme étant hybride [**1**].

I.7 Les nanocomposites:

Le terme de nanocomposite décrit un m

Matériau biphasé dont la phase de renfort présente une dispersion de taille nanométrique. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère. D'un point de vue général, il est couramment admis de classer les nano- composites suivant le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre)

[3] (Voir le tableau ci-dessous). Le développement de ces matériaux nanostructures s'appuie principalement sur la très grande surface spécifique des nanocharges

(plusieurs centaines de m^2 /g) générant une interface importante et ceci à de faibles taux de charges, généralement inférieurs à 5 % en masse. Cette interface contrôle en grande partie les propriétés globales du matériau, tels que l'augmentation du module d'Young, de la stabilité thermique ainsi que les propriétés barrière aux gaz. Toutefois, une bonne affinité polymère/nanocharge ainsi qu'une répartition homogène de la charge dans la matrice sont requises pour atteindre une amélioration significative des propriétés

Tableau 1 : dimontions caractérisation des principaleses charges utilisées

Tableau 1 – Dimensions caractéristiques des principales charges utilisées		
Type de renfort	Forme	Dimensions typiques
Particules de silice	Sphères	Diamètre : 30 à 150 nm
Whiskers de cellulose	Bâtonnets rigides	Diamètre : 15 nm ; longueur : 1 µm
Nanotubes de carbone	Tubes flexibles	Diamètre : 30 nm ; longueur : 10 à 50 µm
Silicates en feuillets	Disques flexibles	Diamètre : 50 à 500 nm ; épaisseur : 1 nm

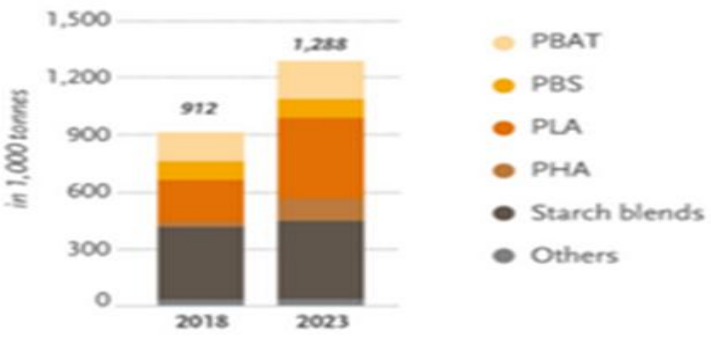
I.8Les nanobiocomposites:

Est définis comme une combinaiso entre un biopolymére et un Nanochaargee qqui peut etre Organiquue ou inorganique constitue l'une des meilleures voit pout renforcer certaines Propriétés des poltmères biodégradables, dans ce travaille les mélanges et les nancomposites à base de poly (acide-lactique) et (Nanocellulose cristalline) PLA- NCC ont éte préparéés par vois en solutionles Nanobiocomposites préparés contennent un taux fixe de NCC (2%) en masse [4]

II généralités sur les biopolymères:

Le développement des bio-polymères a subi une forte accélération au cours des dernières années dans le but de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la diminution progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques [5].

Globalement, la production de plastiques biodégradables est en plein essor. En effet, selon les dernières données d'European Bioplastics, la capacité mondiale de production de bioplastiques devrait passer de 912 millions de tonnes en 2018 à environ 1288 millions de tonnes en 2023, comme l'indique la Figure I-3.



FIGURE;I 3.Évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics) [6]

II.1 Définition et classification des biopolymères:

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes: l'origine biosourcée du matériau (ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (biodégradable). il regroupe 3 familles de polymères: les polymères biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradables des (PE biosourcés, des PET biosourcés, etc.). et les polymères non-biosourcés mais biodégradables (PCL) (voir la figure ci-dessous). [7]

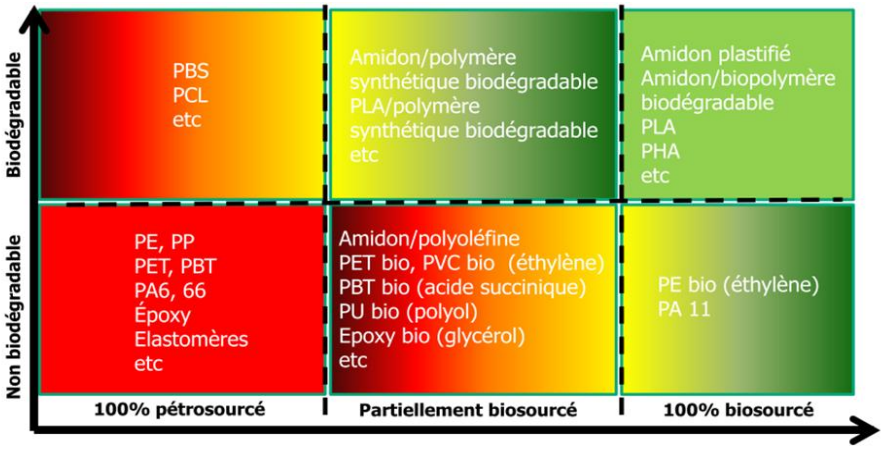


FIGURE ; I 4.classement des principaux polymères biossourcés ou partiellement biossourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [8].

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. Selon la norme NF EN 13432

[9] La biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO2 et/ou CH4 et une nouvelle biomasse.

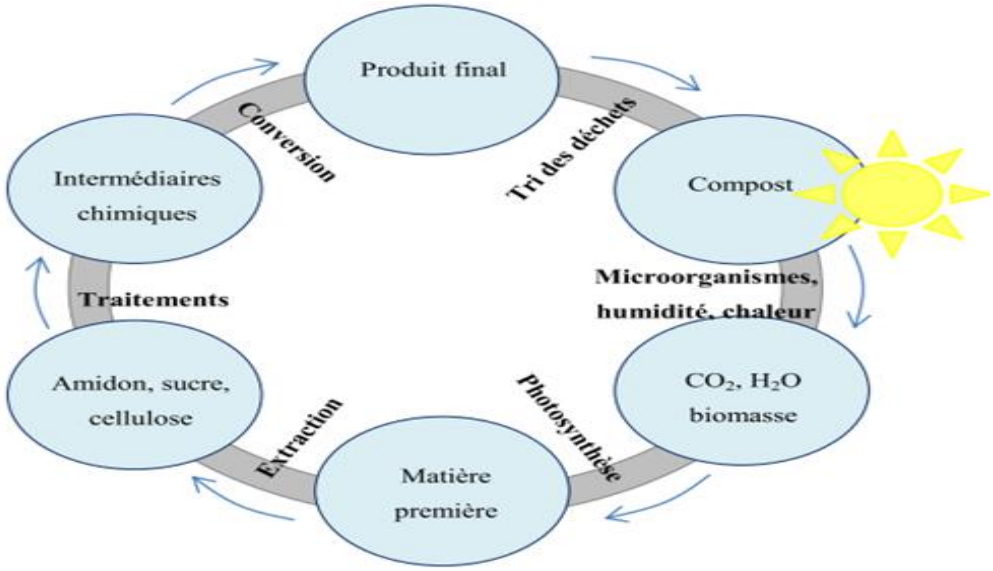


FIGURE ; I 5. Cycle de vie d'un polymère biosourcé et biodégradable [10]

II. 2 Propriétés des biopolymères et leurs applications:

Les plastiques biodégradables ou compostables confèrent des propriétés particulières à certaines applications et peuvent présenter des avantages spécifiques en termes d'utilisation ou de gestion des déchets. ils sont déjà utilisés dans certaines applications, notamment dans les secteurs du médical, de l'emballage et de l'agriculture pour lesquels la dégradabilité peut être une qualité souhaitée. Comme le montre-le tableau ci-dessous:

Tableau 2 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications [9].

Boipolymére	Propriété particulaire	Application ciblées
Polymères à base d'amidon	liantes, texturants, épaississantes, stabilisantes, gélifiantes	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Peut-être solubilisée dans les acides les bases ou les complexes inorganique, Transparences	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité, Sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	brillances (gloss) élevée, antibactériens, perméable à la vapeur d'eau	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens(PHA)	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, Emballage rigide

II.3 Avantages des biopolymères:

- ➔ Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- ➔ Issus de ressources abondamment renouvelables.
- ➔ Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, Injection,

II.4 Inconvénients des biopolymers:

- ➔ Propriétés physiques parfois limitées.

➔ Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
➔ L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7.5 €/kg.

III. GÉNÉRALITÉS SUR LE POLYACIDE LACTIQUE (PLA) :

III.1 Définition et structure chimique du PLA:

Le polyacide lactique est un polyester aliphatique linéaire, provenant de ressources renouvelables. Bien qu'il soit connu depuis plus d'un siècle, il a eu un intérêt commercial seulement au cours des dernières années, à la lumière de sa biodégradabilité. Sa structure chimique est donnée sur la Figure I.6.

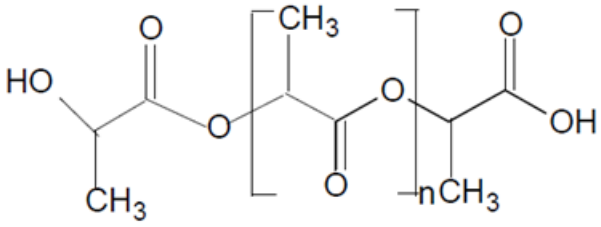


FIGURE ; I 6 Structure chimique du PLA

Le PLA provient de l'estérification de l'acide lactique (acide 2-hydroxy - propanoïque) obtenu lui-même par fermentation bactérienne de l'amidon ou par synthèse chimique. Récemment, la fermentation des sucres est le procédé le plus utilisé grâce à l'abondance de l'amidon . L'acide lactique existe sous deux formes différentes, L-acide lactique et D- acide lactique. Si ce dernier est synthétisé par voie chimique, un mélange racémique (50% L et 50% D) est obtenu. L'acide lactique issu de la réaction de fermentation sera composé principalement de l'isomère L (> 95%).
En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes du PLA existent; notamment, poly (L-lactide) (PLLA), poly (D-lactide) (PDLA) et poly (DL-lactide) (PDLLA). Les configurations optiques des énantiomères du l'acide lactique et du lactide sont présentées sur les figures ci-dessous [11]:

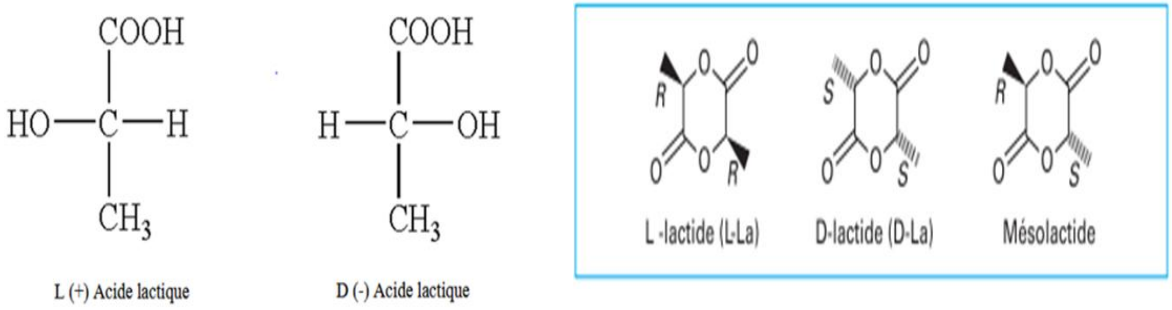


FIGURE ; I 7 Les isomères de l'acide lactique et du lactide

III.2 Synthèse du PLA:

La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845. Le PLA est obtenu à partir de l'acide lactique par deux principales voies de synthèse, comme le montre la figure ci-dessous:

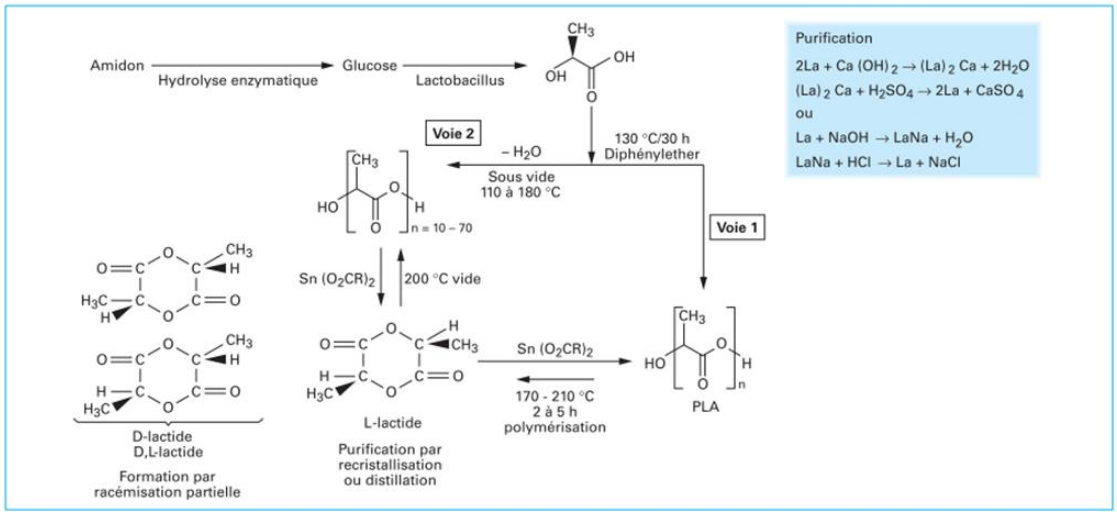


FIGURE ; I 8 Schéma de synthèse du PLA

III.2.1 Polycondensation:

Comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20 000 g/mol. L'inconvénient majeur de la polycondensation (figure 1.8. Voie 1) réside dans la formation d'eau Durant cattle polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130°C) par distillation azéotropique avec un solvant (le diphényléther, par exemple) et pendant un temps relativement long (30 h).

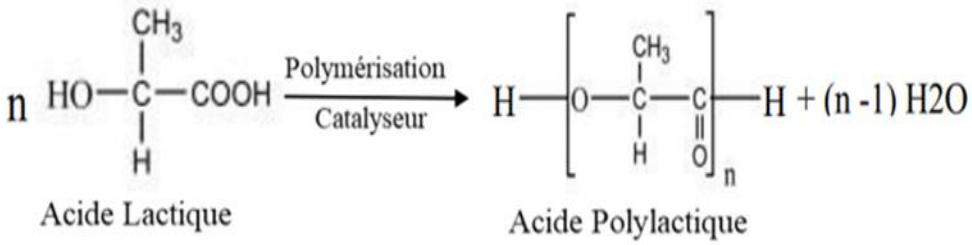


FIGURE ; I 9 Schéma de polymérisation directe du PLA.

III.2.2 Polymérisation par ouverture du cycle:

La polymérisation par ouverture du cycle (POC) du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique (figure I.8 .Voie 2). Le procédé est développé industriellement par la société NatureWork LLC. Elle comprend deux étapes:

La première étape consiste à la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique (octonoate d'étain Sn (O2Cr) 2).

La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octonoate d'étain).

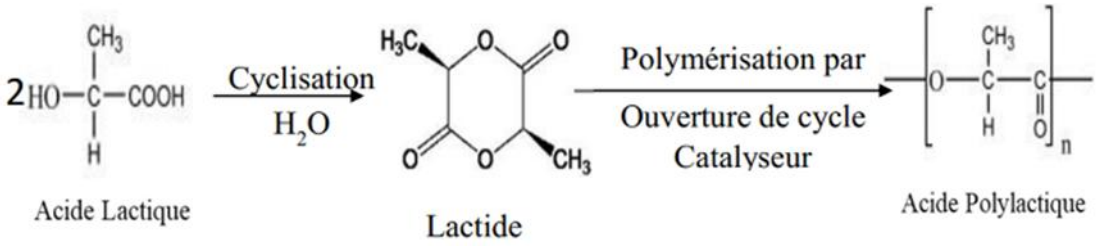


FIGURE ; I 10 Schéma de la polymérisation par ouverture de cycle du PLA.

Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 h pour la polycondensation) et permet de synthétiser des polymères dont la masse molaire s'élève à plus de 100 000 g/mol.

Cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence de solvant. En revanche, les catalyseurs à base de métaux lourds sont susceptibles de contaminer le produit, Ce qui complique la purification du PLA obtenu et limite également les applications du PLA dans les domaines de l'emballage alimentaire et de la biomédecine

III.3 Propriétés du PLA:

Le polylactide est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité (principalement par hydrolyse). Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA [12] Voir tableau I.3 et tableau I.4).

Le D, L-PLA est un polymère amorphe (D > 20%). IL est biodégradable, est aussi biocompatible, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques (fils de sutures, implants, peau artificielle, système de libération de médicaments...).

Le L-PLA est un polymère semi-cristallin (D < 2%). Ce type est préféré pour les applications où une force mécanique et une dureté élevée sont nécessaires, comme l'emballage, le transport, l'électronique et le textile.

Tableau 3: Comparaison des propriétés thermique et mécanique de différents PLA [12]

Polymère	Température de transition vitreuse (°C)	Température de fusion (°C)	Module de traction (MPa)	Module de flexion (MPa)
Acide polyglycolique PGA (*M* : 50 000)	35	210	nd	nd
Acides polylactiques PLA :				
– L-PLA (*M* : 50 000)	54	170	1 200	1 400
– L-PLA (*M* : 100 000)	58	159	2 700	3 000
– L-PLA (*M* : 300 000)	59	178	3 000	3 250
– D,L-PLA (*M* : 20 000)	50	–	nd	nd
– D,L-PLA (*M* : 107 000)	51	–	1 900	1 950
– D,L-PLA (*M* : 550 000)	53	–	2 400	2 350
Acier	–	1 400	200 000	nd
Os	–	–	18 000	nd

nd : non déterminé ; (–) : non applicable.
M : masse molaire en g/mol.

Tableau 4: propriétés du PLA comparés aux polymères traditionnels [13] .

	PLA		Polymères de commodité		
	L-PLA	D,L-PLA	PET	PS	PP
Module d'élasticité (MPa)	3800	2500	2450	3400	1400
Contrainte à la rupture (MPa)	59		57	45	38
Élongation à la rupture (%)	4	8,5	300	3	400
Module en flexion (MPa)	3600	1950	2800	3250	150
Choc (J/m)	29		59	28	80

III.4 Application du PLA:

Le polyacide lactique est un polyester biodégradable, biocompatible, biorésorbable et compostable issu de ressources renouvelables, ce qui le prédestine à de multiples applications à hautes valeurs ajoutées telles que le domaine chirurgical et biomédical (fils de suture, prothèse…) ainsi que le domaine pharmaceutique (matrice à libération contrôlée de principe actif).

Le PLA était jusque-là, réservé à ces domaines d'application en raison de son prix élevé. Cependant, la création d'une Coentreprise entre Cargill In cet The Dow Chemica Company au début des années 2000 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de Nature Works LLC [14] Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications. Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité. On trouve également des articles à base de PLA dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, etc. Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs Biomédicaux et en

particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLLA Semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [15].

IV. GÉNÉRALITÉS SUR LA CELLULOSE ET NANOCELLOLOSE :

La cellulose est un polysaccaride qui est un des polymères naturels les plus répandus sur Terre. Ce polymère représente plus de 50% de la biomasse. il est le composant principal des parois cellulaires des végétaux supérieurs (bois, coton, lin, chanvre...), d'autres organismes divans (algues, champignons, animal marin), et peut également être produit par voie bactérienne. il s'y trouve enrobé de l'hémicellulose, de la lignine, de la pectine, des cires et d'autres extractibles [16].

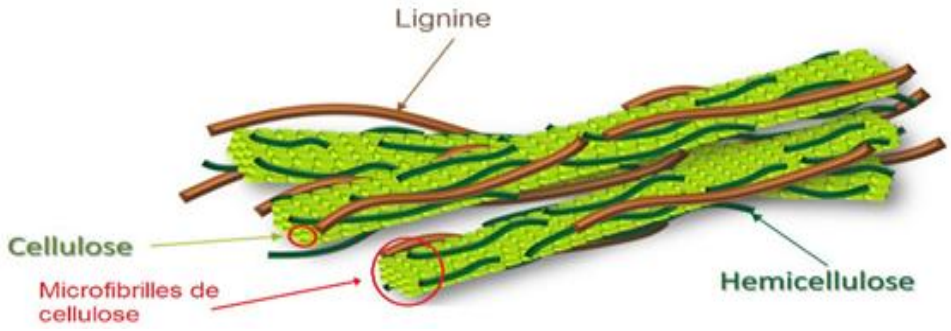


FIGURE ; I 11 Schéma présentant l'arrangement structural de la lignine, de l'hémicellulose et des microfibrilles de cellulose entre-elle[17]

IV.1 Structure chimique de la cellulose:

Chimiquement parlant, la cellulose est un homopolysaccharide linéaire constitué d'unités β-D-glucose reliées par des liaisons glycosidique β (1→4) (Figure I.12). L'unité de répétition, le cellobiose, est constituée de deux motifs de glucose orientés à 180° l'un par rapport à l'autre autour de la liaison glucosidique. Le degré de polymérisation de la cellulose est relativement élevé (10000 pour le bois, 8000 pour la ramie, 15000 pour le coton, 44000 pour la Valonia) [18].

De manière générale, la cellulose possède une structure dense et très organisée, pérennisée par sa structure chimique comportant des groupements hydroxyles qui favorisent l'établissement de liaisons hydrogènes intermoléculaires [19].

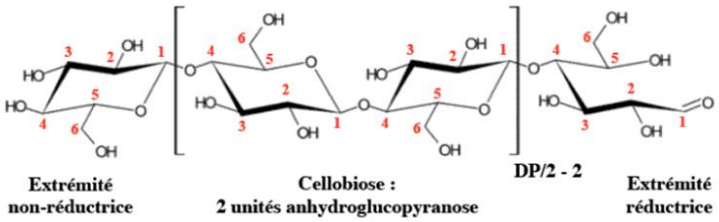


FIGURE ; I 12 Structure chimique de la cellulose[18]

IV.2 Morphologie de la cellulose:

La cellulose est une macromolécule fibrillaire hiérarchique possédant une structure qui évolue de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique (Figure I.13).

La présence de nombreux groupes hydroxyles le long de la chaîne est à l'origine d'un réseau de liaisons hydrogène intra et intermoléculaires (Figure I.14). Ces deux réseaux de liaisons permettent l'établissement d'édifices cristallins ordonnés. Les liaisons hydrogène intramoléculaires se font principalement entre l'hydrogène porté par le groupement OH du carbone C3 d'un cycle et l'oxygène du cycle adjacent (O-5).

Il peut également y avoir une interaction entre l'hydrogène porté par le groupement OH primaire du carbone C6 et l'oxygène de l'hydroxyle du carbone 2 du cycle adjacent. Les liaisons intermoléculaires se font entre l'hydrogène de l'hydroxyle primaire HO-6 et l'oxygène en position O-3 d'un cycle d'une unité voisine [20].

Les fibrilles sont l'unité structurale de base de la fibre cellulosique. Elle se présente sous la forme de filaments résultant de l'assemblage parallèle des chaînes moléculaires par des liaisons hydrogène. Chaque fibrille peut être considérée comme un chapelet de cristallites de cellulose, liés le long de l'axe de la chaîne par des domaines amorphes. Ces fibrilles s'assemblent dans des unités appelées cellulose microfibrillée (CMF) ou encore cellulose nanofibrillée (CNF) (Figure I.13).

Le diamètre de ces trois structures de base de la fibre cellulosique est de l'ordre de 5 nm, 20 à 50 nm et 5 à 20 µm pour, respectivement, la fibrille, la cellulose microfibrillée et la fibre de cellulose, tandis que leur longueur peut atteindre plusieurs dizaines de microns [21]

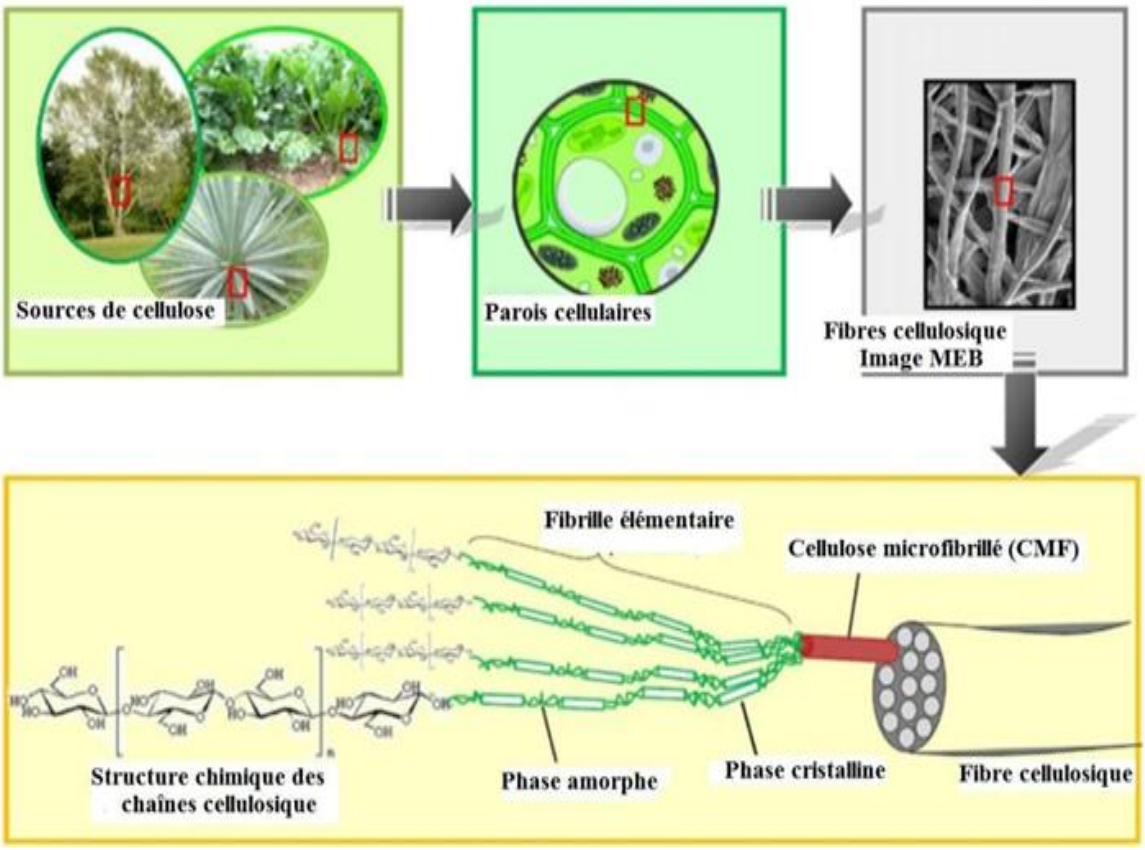


FIGURE ; I 13 Représentation schématique de la hiérarchie de structure dans une fibre cellulosique [22]

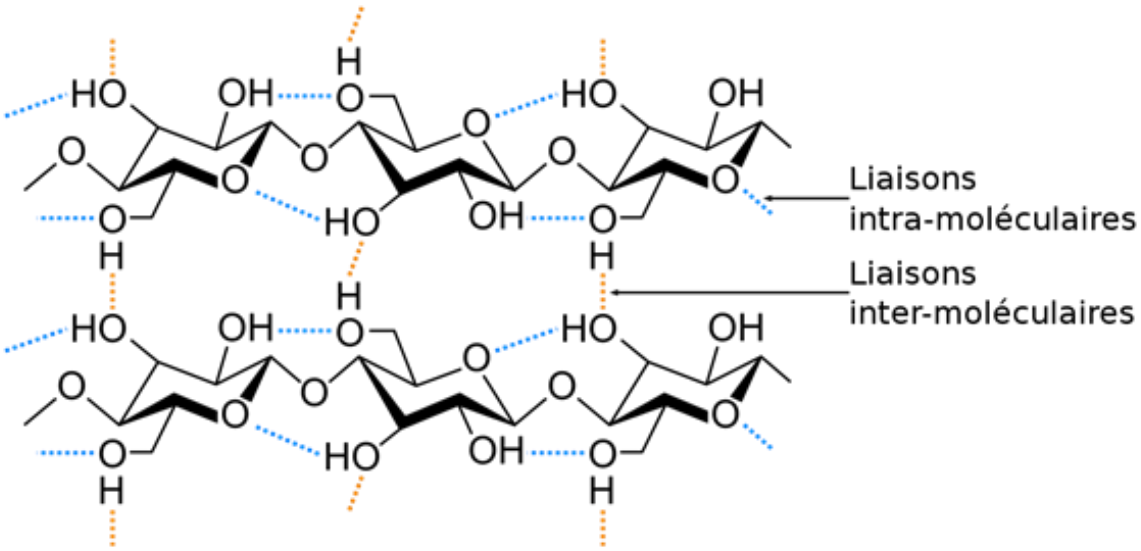


FIGURE ; I 14 Représentation schématique des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires de la cellulose.

IV.3 Extraction de la cellulose:

L'inconvénient majeur des fibres végétales vient de la complexité de leur structure et du nombre de composés chimiques les constituants. En effet, excepté pour le coton qui possède des fibres cellulosiques quasi pures, l'obtention de cellulose pure à partir des autres fibres végétales nécessite plusieurs traitements. En plus de la lignine et de l'hémicellulose qui influencent grandement les propriétés des fibres, les extractibles peuvent aussi influer sur leur réactivité. L'extraction de ces composés est ainsi une étape essentielle pour l'obtention de cellulose pure et peut être réalisée à liaise de nombreux traitements. Toutefois ces traitements peuvent dégrader les fibrilles de cellulose et influer sur leurs qualités finales.

IV. 4 Les Nano-celluloses:

En générale, les nanocelluloses sont des éléments ayant des tailles cellulosiques unitaires de moins de 100 nm dans au moins une dimension. Toutefois, la longueur et la largeur des nanocelluloses, ainsi que le type obtenu, peuvent varier selon la source et la méthode de préparation utilisée. il est possible de distinguer trois types de nanocelluloses: la nanocellulose cristalline (NCC), la cellulose micro fibrillaire (MFC) et les nanofibres de cellulose (NFC) [23]. (Voir le tableau (5) ci-dessous)

Tableau 5 Caractéristique des nanocelluloses selon la source et le procédé de fabrication [25]

Méthode de fabrication	Type	Source	Longueur (nm)	Largeur (nm)
Chimique	NCC	Végétaux	100 – 300	10 – 20
Chimique + mécanique	NFC	Végétaux Coton	200 au micron	3 – 5 5 – 10
Mécanique	MFC	Végétaux	200 au micron	20 – 90
Bioprocédés	NFC	Bactéries	100 à plusieurs microns	10 – 50
Enzymatiques	NFC	Végétaux	200 – 4 000	10 – 50

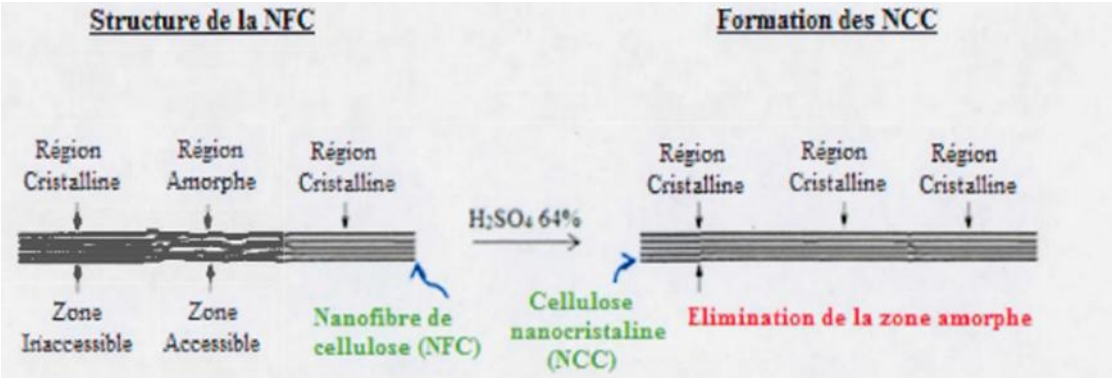
IV. 5 Les Nanocellulose cristalline (NCC):

IV.5.1 Extraction des NCC:

La Nanocellulose cristallline (NCC) est extraite des pulpes cellulosiques ou de celluloses microfibrillées. L'hydrolyse chimique est l'une des méthodes les plus utilisées pour la fabrication de NCC. En raison de la diversité de la cellulose, différentes sources ont été utilisées pour la préparation de ces nanoparticules par hydrolyse acide incluant par exemple : épi de maïs , celluloses bactériennes , bois, sisal, coton, tuniciers , et cellulose microcristalline.

En conditions contrôlées, l'hydrolyse acide consiste en la rupture des liaisons glycosidique localisées en régions amorphes de cellulose laissant les segments microcristallins intacts, suivant le mécanisme illustré en Figure I.15 et Figure I.16.

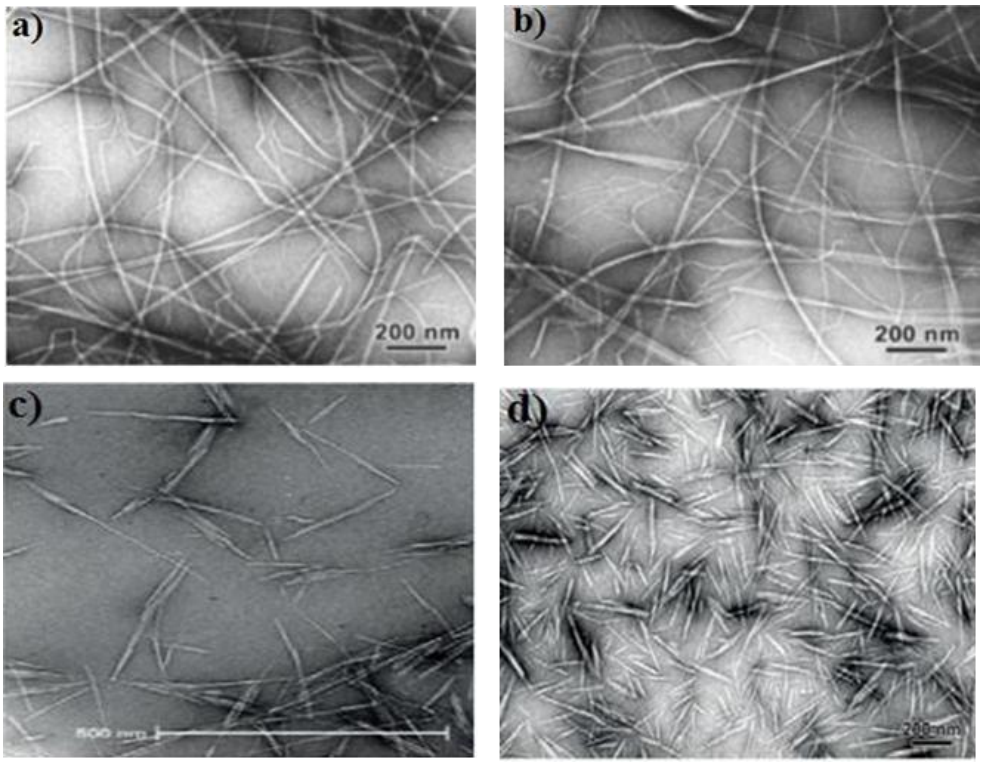
Les principaux acides utilisés sont les acides chlorhydriques, phosphoriques, bromhydriques, nitriques, et un mélange d'acide chlorhydrique et organique. Néanmoins, l'acide sulfurique semble être l'amorceur le plus efficace pour l'obtention des suspensions colloïdales stables de nanocristaux individuels.



FIGURE; I 15 Représentation schématique du processus de l'hydrolyse acide de la fibre cellulosique [24]

IV.5.2 Dimensions et morphologie des NCC:

Les Nanocristaux obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique présenteront des propriétés différentes en fonction du substrat cellulosique utilisé initialement. La principale différence s'observe au niveau de leurs dimensions et par conséquent, au niveau de leurs facteurs de forme (rapport longueur sur largeur) [25].



FIGURE; I 16 Clichés MET de suspensions diluées de nanocristaux de diverses fibres de cellulose. Tunicier (a), cellulose bactérienne (b), sisal (c) et ramie (d) [22]

Quelle que soit l'origine de la cellulose, les microcristaux préparés par hydrolyse présentent une forte polydispersité en longueur qui peut être attribuée à une distribution hétérogène des régions amorphes (Figure I.17). Ainsi, les microfibrilles de la cellulose bactérienne d'algue (valonia) et du tunicier qui sont très cristallines (80 à 95 %) donnent des microcristaux de quelques micromètres et un facteur de forme de l'ordre de 70, tandis que le bois et le coton, qui présentent une cristallinité plus faible (60 à 70 %), donnent des microcristaux plus courts, de quelques centaines de nanomètres et un [26].

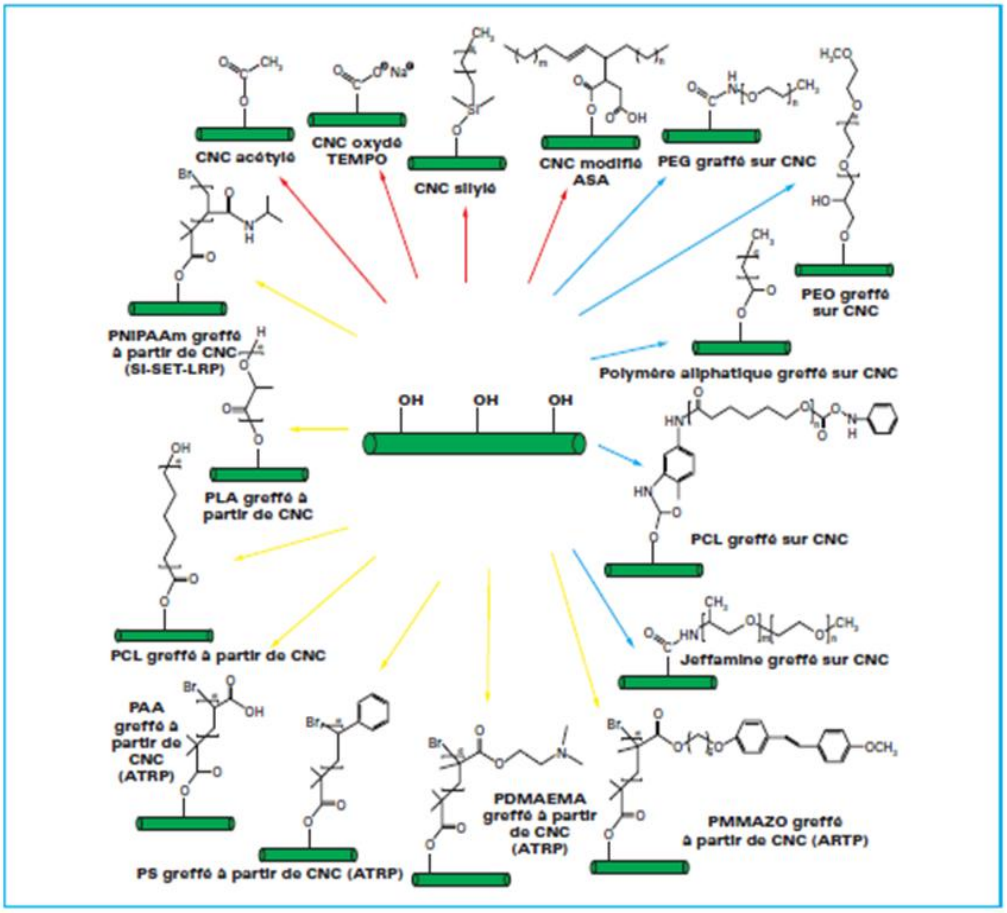
Tableau 6 Dimensions de cellulose issus de différentes sources [25]

Source de la Cellulose	Technique	Longueur	Dimensions Transverses
Coton	MET	100-150 nm	5-10 nm
Bois	MET	180 ± 75 nm	3,5 nm
Tuniciers	MET	1 µm	10-20 nm
Bactéries	MET	1-2 µm	10 x 50 nm²
Valonia (algue)	MET	> 1 µm	10- 20 nm

IV.5.3 Fonctionnalisation de la surface de NCC:

La cellulose possède certains inconvénients, il s'agit notamment de son caractère hydrophile élevé (non désirable pour certaines applications des composites), sa faible solubilité dans les solvants organiques, sa faible stabilité dimensionnelle, etc.... Pour pallier à de tels inconvénients, une modification contrôlée physique et/ou chimique de la structure de la cellulose est nécessaire.
La modification chimique de la surface des nanoparticules de cellulose implique évidemment les nombreux groupes hydroxyle de leur surface. Les modifications chimiques de surface les plus courantes des nanocellulose sont résumées sur la (Figure I.18) et elles peuvent être classées comme suit [27] [28]

La substitution de groupes hydroxyle avec des petites molécules. Citant à titre d'exemples le traitement avec des composés contenant des groupements méthanol, traitement à l'isocyanate, des dérivés de la triazine et la silylation. En pratique, les modifications les plus fréquemment rencontrées sont l'estérification et l'éthérification des groupements hydroxyles, dont le plus connu est l'acétate de cellulose (comme indiqué par des flèches rouges sur la Figure I.18);
Le recouvrement physique (adsorption) de la surface de nanoparticules cellulosiques avec un agent tensioactif (surfactant);
L'adsorption de charges électrostatiques négatives ou positives stables à la surface des charges cellulosique (traitement par des poly- électrolytes);
Le greffage de polymères sur la base de la stratégie « grafting onto » avec différents agents de couplage (tel qu'indiqué avec des flèches bleues dans la Figure I.18);
Le greffage de polymères basé sur l'approche « grafting from » avec une polymérisation radicalaire impliquant la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), la polymérisation radicalaire avec transfert d'atome (ATRP) et la polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électron (SET-LP) (comme indiqué par des flèches jaunes sur la Figure I.18).
Les méthodes de modification chimique permettent d'améliorer la dispersion de nanoparticules cellulosiques dans des milieux non polaires ou de faible polarité et de diminuer leur énergie de surface. Cependant, lors de la modification chimique de la cellulose il faut éviter les milieux gonflants et la dissolution des chaînes de surface modifiées dans le milieu réactionnel. Ce procédé doit donc être doux pour préserver l'intégrité et la cristallinité de la nanoparticule.



FIGURE; I 17 Modifications chimiques de nanocellulose les plus renconterées [29].

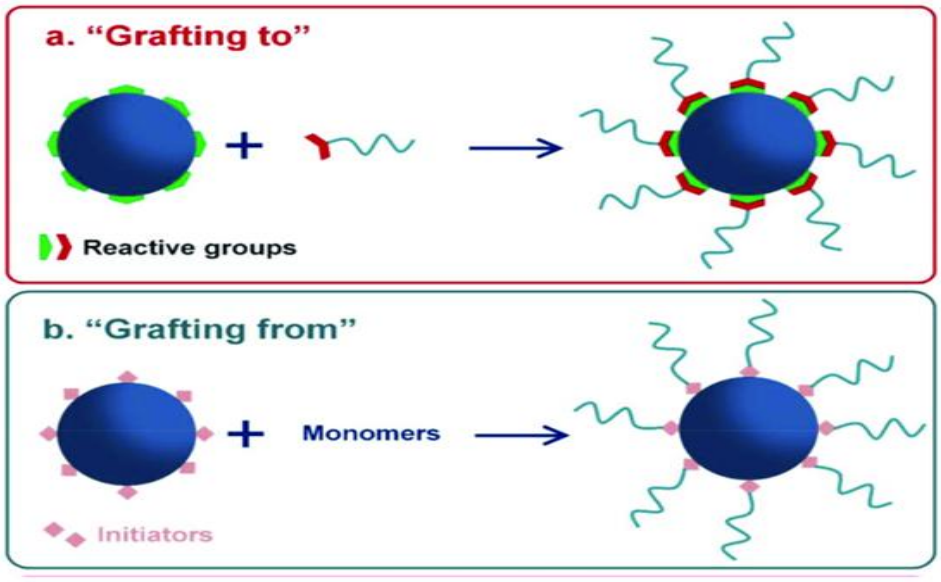


FIGURE ; I 18 Stratégies de greffage de polymère : (a) Grafting to, (b) Grafting from .

IV.5.4 Demains d'applications des nanocellulose:

Les propriétés de la nanocellulose (propriétés mécaniques, rhéologiques, optiques, filmogènes) en font un matériau intéressant pour de nombreuses applications comme; le papier et carton, l'industrie alimentaire, l'électronique, l'emballage, le biomédical et le cosmétique.

Parmi les applications potentielles des nanomatériaux cellulosiques, la classe des polymères nanobiocomposites présente un intérêt certain pour de nombreux chercheurs. Les propriétés mécaniques relativement élevées, les dimensions nanométriques et le facteur de forme élevé de la nanocellulose, en font un candidat idéal pour le renforcement de matériaux polymères [**21**]. (Voir le Tableau (7) ci-dessous)

Tableau 7 Propriétés de la cellulose nanocristalline [25]

Propriétés	Cellulose nanocristalline
Longueur (nm)	200
Diamètre (nm)	10
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	6 000
Force de rupture (MPa)	10 000
Module d'élasticité (GPa)	150

CHAPITRE –II

MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES:

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de notre travail. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des différents matériaux utilisés. Puis, nous décrirons les différents procédés de mise en œuvre des nanobiocomposites. Enfin, nous détaillerons les techniques de caractérisation utilisées au cours de cette étude.

I. Matériaux utilisés:

I.1 Poly (acide lactique) (PLA):

Le poly (acide lactique) utilisé dans cette étude est fourni par la société Nature Works LLC (USA).il est sous forme de granulé et connu sous la dénomination commerciale IngeoTM biopolymer 7001D. Le PLA 7001D possède une masse molaire moyenne viscosimètrique de L'ordre de 120 636 g/mol. Les principales propriétés de ce polymère, sont représentées dans le ci-dessous(tableau8).

Tableau 8 Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé [30] .

Propriétés	Valeurs
Indice de fluidité (2,16 kg/210°C)(g/10min)	6
Densité (23°C) (g/ml)	1,24
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Température de fusion (°C)	145-160
Module d'Young (Ga Pa)	2,8
Allongement à la rupture (%)	3-6
Contrainte à la rupture (M Pa)	10-60

I.2 Charges cellulosique:

Dans Ce travail, la cellulose microcristalline commerciale (MCC) a été utilisée comme matière première pour l'extraction des Nanocellulose cristalline. Les MCC sont de référence Avicel PH 101 et proviennent de la société FMC BioPolymer (Philadelphia, U.S.A.). Ce grade a une densité apparente de 0, 26-0, 31g /ml, une teneur en eau de 3-5% et un diamètre des particules d'environ 75 µm [31]. La structure chimique des MCC est représentée sur le Figure (I.19) ci-dessous:

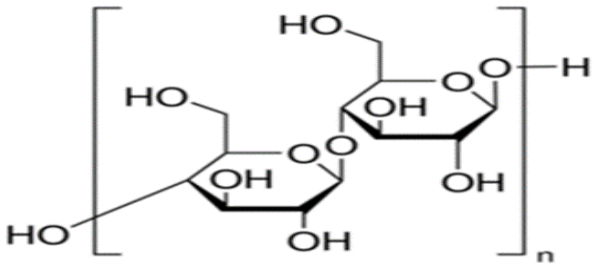


FIGURE ; I 19 Structure chimique d'une cellulose microcristalline (MCC).

I.3.Autres additifs:

I.3.1 Chloroforme:

Le chloroforme (CHCl3) a servi de solvant pour la préparation des films de PLA vierge et de nanocomposites PLA/NCC, par voie de solution.

I.3.2 Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB):

Le bromure de cétyltriméthylammonium [(CH3(CH2)15N(CH3)3]Br, ou CTAB est un tensioactif cationique, il est utilisé dans ce travail pour la fonctionnalisation des

nanocelluloses.il se présente sous la forme d'une poudre blanche, ses caractéristiques et sa formule chimique sont présentés ci-dessous(tableau 9) :

Tableau 9 Principales caractéristiques physico-chimiques de CTAB.

Propriétés	Valeur unité
Masse moléculaire	346.45 g/mol
Température de fusion	240°C
Solubilité	55g/l à 20°C
Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)	10

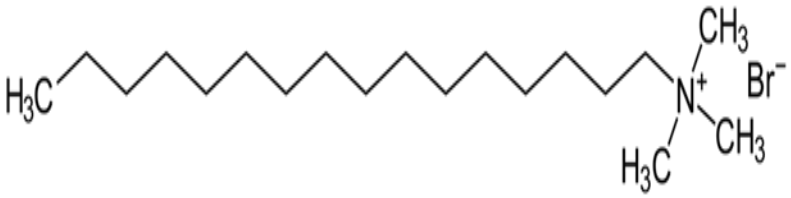


FIGURE ; I 20 Formule chimique du CTAB

I.3.3 Polysorbate 80 (Tween 80):

Le polysorbate 80 (Tween 80) est un tensioactif non-ionique, il est utilisé dans la présente étude pour la modification des nanocellulose. Ce composé synthétique est un liquide jaune visqueux et soluble dans l'eau, ayant les caractéristiques suivantes (voir tableau10):

Tableau 10 Principales caractéristiques du polysorbate 80.

Propriétés	Valeur- unité
Masse moléculaire	1310g/mol
Masse volumique	1,06 g/cm³
Solubilité dans l'eau	100 ml/L
Viscosité	300-500 centistokes (25°C)
Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)	15

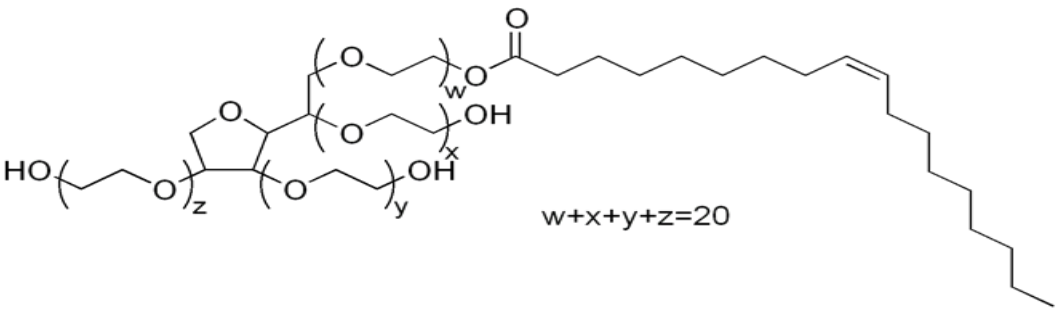


FIGURE ; I 21 Formule chimique du Tween 80

II Modification des nanocellulose par les surfactants:

Les nanocellulose ont été extraites de la cellulose microcristalline commerciale (MCC) par le procédé d'hydrolyse acide [5]. Après extraction, les nanocellulose cristalline (NCC) obtenues ont été sujets d'une modification de type physique en utilisant deux surfactants (CTAB et tween 80). Le protocole expérimental est le suivant:

La cellulose nanocristalline et le surfactant ont été mélangés avec une proportion massique de 1/4 [32].Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 24h, à température ambiante. La suspension obtenue est ensuite mise dans des boîtes de pétri et séchée dans l'étuve à 50°C pendant 24h. Finalement, le mélange a été broyé et tamisé pour obtenir la poudre de nanocellulose qui sera utilisée ultérieurement dans la préparation des films nanobiocomposites.

Remarque: Dans Ce travail on notera:

a) NCC: Nanocellulose cristalline
b) s-NCC: Nanocellulose cristalline modifiées par le CTAB.
c) t-NCC: Nanocellulose cristalline modifiées par le Tween 80.

III. Préparation des films nanocomposites:

Les films de PLA vierge et de nanocomposites PLA/cellulose NCC ont été préparés par voie de solution.

Préalablement, le PLA et charges (NCC, s-NCC, t-NCC) sous forme de granulés et poudre ont été étuvés (40°C, 48h) pour éliminer le maximum d'eau absorbée. Les mélanges PLA/ charge à 2% massique en cellulose ont été préparés par la dissolution dans le chloroforme (Tableau 11.12). La concentration du PLA dans ces mélanges est de 2g/20 ml de chloroforme [**33**]. Ces solutions sont mises sous agitation magnétique pendant 24 heures, à température ambiante. Les suspensions obtenues sont ensuite versées dans des boîtes de petri et laissées à la température ambiante pendant 24h pour permettre l'évaporation totale du chloroforme. L'épaisseur des films élaborés est de l'ordre de 100µm.

Tableau 11 Composition massique de chaque formulation (%)

Formulation	PLA %	NCC %	s-NCC %	t-NCC %
PLA	100		0	0
PLA/NCC	98	2	0	0
PLA/s-NCC	98	0	2	0
PLA/t-NCC	98	0	0	2

Tableau 12 La quantité de la matière qui il faut prendre

	solvant	soluté			
	chloroforme	PLA	NCC	t-NCC	s-NCC
EXPERIENCE 1	5 Cm3	500Mg	0Mg	0Mg	0Mg
EXPERIENCE 2	5 Cm3	490Mg	10Mg	0Mg	0Mg
EXPERIENCE 3	5 cm3	490Mg	0Mg	10Mg 2Mg NCC / 8Mg Tween(80)	0Mg
EXPERIENCE 4	5 Cm3	490Mg	0Mg	0Mg	10Mg 2Mg NCC / 8Mg CTAB

IV Méthodes de caractérisation

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les effets des divers traitements de surface du TOCgel ont été examinés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transf ormed Infrared). Les spectres ont été obtenus à la température ambiante sur un spectromètre

Perkin Elmer System 2000 FT-IR sous balayage continu à l'air sec. Pour l' analyse des échantillons, une pastille de KBr a été préparée pour servir de specters de fond et des pastilles contenant notre échantillon à analyser ont été préparées dans une matrice de KBr (2 mg de produit broyé dans 100 mg de KBr). Les spectres FTIR ont été enregistrés avec 16 scans entre 400 et 4000 cm·' à une résolution de 2 cm· infrarouge étant régie par la loi

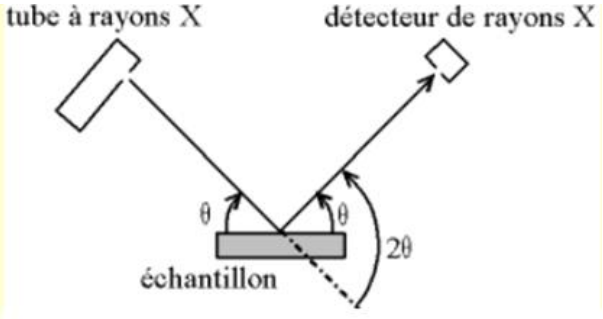
$\sigma = 1/\lambda$ (cm^{-1})

σ Nombre d'onde

λ longure d'onde (cm)

IV.2.La diffraction des rayons X:

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».



FIGURE; I 22 principe de la DRX

Le taux de cristallinité de la cellulose peut être déterminé en applicant la méthode de Segal [33]:

X_c= (I_002-I_am) / I_002

XC: le taux de cristallinité de la cellulose

I (002): l'intensité du pic correspendant au plan de diffraction 002(partie cristalline)

Iam: l'intensité du pic situé à 2θ=18° (partie amorphe)

Dans notre travail, l'analyse DRX a été effectuée avec un modèle Bruker D8 FOCUS X-ray diffractometer selon les conditions expérimentales suivantes: courant = 40 eV, intensité = 20 mA et en utilisant la raie Cu-Kα (λ = 0,154 nm). Chaque balayage est effectué avec un pas de 0, 03 et la plage d'angle balayée (2θ) est comprise entre 1° et 40 en utilisant la radiation Cu Ka1 (λ =1.54A°) pour identifier la structure cristalline des échantillons

CHAPITRE –III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS:

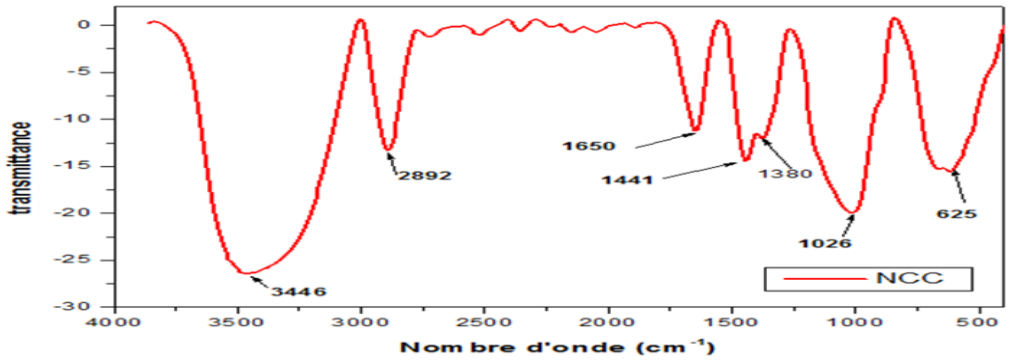
Dans cette étude, nous avons mis en avant l'effet des charges cellulosiques (NCC, t-NCC, s-NCC) sur les propriétés fonctionnelles de la matrice polymère PLA. La diffraction des rayons X (DRX) et l'infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ont été utilisées afin d'examiner les différentes formulations élaborées. Les résultats obtenus feront l'objet d'une discussion détaillée.

I.Caractérisation par spectroscopie (IR-TF):

La spectroscopie infrarouge est très utile pour examiner la présence de liaisons ou toute autre interaction susceptible d'être établie dans un mélange. Elle permet d'étudier l'impact que présente l'incorporation de deux corps structurés, au départ différemment, sur la morphologie du matériau obtenu. L'établissement de ces liaisons se traduit généralement par la formation d'un nouvel état physique dû au changement des énergies vibratoires et de déformations à l'échelle intra ou inter-atomique. Ces états se manifeste au niveau du spectre soit par l'apparition de nouveaux pics, leurs décalages, changement de la forme des pics ainsi que parfois par leur disparition.

I.1 Caractérisation des nanocellulose cristalline (NCC) par IR-TF:

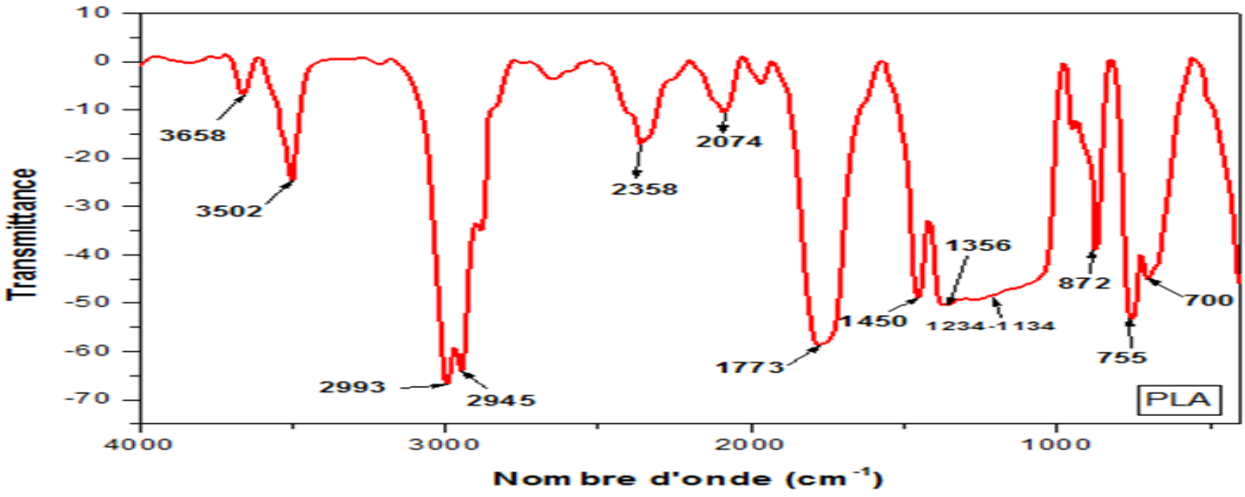
Le spectre IR-TF des NCC est présenté en Figure (I.23) L'analyse de la zone entre 4000-1500 cm^{-1}, révèle les principales bandes d'absorption caractéristiques des charges cellulosiques. Dans la région 3800-3000 cm^{-1}, on note une large et intense bande d'absorption centrée à 3446 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) liés (H-OH) [34]. Une autre bande d'absorption localisée à 2892cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de C-H des groupements CH2. De plus, un pic relatif à l'absorption de l'eau est détecté à 1650 cm^{-1}, indiquant l'interaction forte de l'eau avec la cellulose.
Par ailleur, on remarque l'apparition d'une bande situées à 1380cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation de la liaison C-H et, une autre à 1026 cm^{-1} correspondant à la déformation de C-O.



FIGURE; I 23 Spectres IR-TF des NCC enregistrés dans l'intervalle 4000-400 cm^{-1}.

I.2 Caractérisation du film de PLA vierge par (IR-TF):

Le PLA est un polyester aliphatique composé essentiellement d'unités subséquentes d'α-hydroxy-acide. La structure moléculaire du PLA vierge est illustrée sur le spectre IR-TF représenté en Figure (I.24)



FIGURE; I 24 Spectre IR-TF du film PLA vierge

Sur cette dernière on note les signaux caractéristiques du PLA:

→ Dans la région 3700-3400 cm^{-1}, on constate une bande d'absorption centrée à

σ =3502cm^{-1}correspondant aux vibrations d'élongation des groupements alcools (-OH-) libres.

→ Dans la région 3100-2800 cm^{-1} on remarque l'apparition de deux pics situés à 2945à

σ =2993 cm^{-1}, attribués aux vibrations d'élongations des groupements -CH-

→ Dans la région 1900-1600 cm-1, on note une large bande d'absorption centrée à

σ =1773cm^{-1} correspondant à l'absorption des groupements carbonyle des esters du PLA.

→ Dans la région 1500-500 cm^{-1}, on observe l'apparition d'une série de large bandes d'absorption centrées à 1450 et 1356 cm^{-1}, attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des groupements –CH et une autre série de large bandes à 1234 et 1134 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements C-O-C de la fonction ester.

Deux pics à 872 et 755 cm^{-1} sont également observés, ils correspondent aux vibrations de déformation des groupements –C-C-

I.3 Caractérisation des NCC modifiées par IR-TF:

Les spectres IR-TF des poudres cellulosiques sont collectés pour mettre en évidence les éventuels changements structuraux induits par le traitement par les surfactants. Les spectres IR-TF des, NCC, s-NCC et t-NCC sont présentés en Figure III.3.

La comparaison des spectres relatifs aux s-NCC et t-NCC par rapport à celui des NCC révèle l'apparition de nouvelles bandes suite à cette modification:

✸ Le spectre IR-TF des t-NCC confirme la présence du tensioactif tween 80 sur la surface des NCC. En effet, on note l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption située à 1740 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) caractérisant les esters des polysorbates (tween 80).

- Par ailleur, sur le spectre relatif aux s-NCC on note l'intensification de la bande située à 2855cm^{-1}, attribuée à l'augmentation de la concentration des liaisons C-H des chaînes alkyles présentes dans le surfactant CTAB [(CH3(CH2)15N(CH3)3]Br. En plus de l'apparition de nouvelles bandes à 2916cm^{-1}, attribuée aux vibrations de valence des groupes (CH3-N) et une intensification de la bande située à 1470 cm^{-1} relative à la liaison (C-N) de l'alkylammonium de CTAB.

En autre, des résultats notables sont à explorer dans la zone d'absorption 3800-3000 cm-1 correspondant à l'élongation de groupement –OH liés de la cellulose:

- On constate une diminution importante de l'intensité de cette bande après modification. Ceci suggère que le traitement des NCC par les deux surfactants engendre une diminution des liaisons hydrogène intermoléculaire (OH-OH), améliorant de ce fait la dispersion de ces charges. En effet, les surfactants sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile et l'autre hydrophile. La mise en contact de ces substances avec les NCC engendre l'établissement d'interactions physique électrostatique entre les têtes polaire des surfactants et les groupements OH des NCC. Ces surfactants peuvent induire le recouvrement des groupements OH des NCC et la diminution des liaisons hydrogène, diminuant ainsi le caractère hydrophile des NCC.
- Par ailleur, on constate que la bande d'absorption de –OH dans le spectre relatif à t-NCC est plus faible que Celle de s-NCC. Ces résultats suggèrent un meilleur recouvrement des fonctions OH des NCC en présence de Tween 80 comparé au CTAB et, par conséquent une meilleure dispersion de t-NCC. Ceci peut s'explique par le fait que le HLB du Tween 80 soit plus prononcé que celui du CTAB, il est de 15 et 10 pour le Tween 80 et CTAB, respectivement.

En autre, dans l'intervalle 1860- 1560 cm^{-1} on note que l'intensité du pic relatif à l'absorption de l'eau (1650 cm^{-1}) a tendance à diminuer dans le cas de t-NCC et s-NCC comparé à celle du NCC non-modifié. Ces constations suggèrent une diminution du caractère hydrophile des NCC suite au recouvrement de ses groupements OH par les surfactants, confirmant ainsi l'efficacité de la modification adaptée.

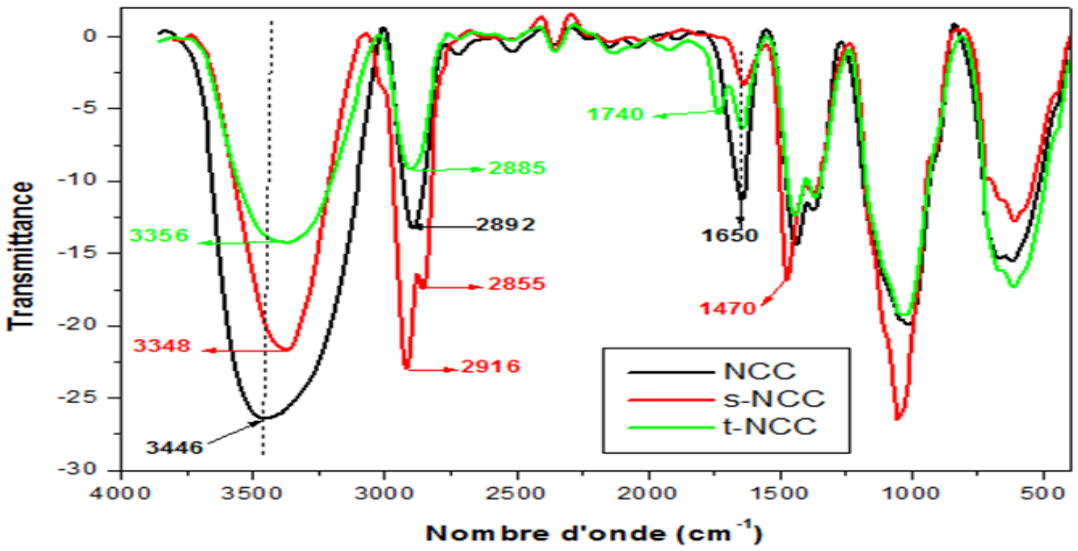


FIGURE ; I 25 Spectres IR-TF des NCC, s-NCC et t-NCC.

I.4 Caractérisation des films de PLA et de PLA nanobiocomposite par (IR-TF):

Les spectres infrarouges des différents films de PLA ont été enregistrés afin d'évaluer l'impact de l'ajout des charges cellulosique (CNC, s-NCC, t-NCC) sur la structure moléculaire du PLA vierge. L'ensemble des spectres est représenté sur la Figure (I.26)

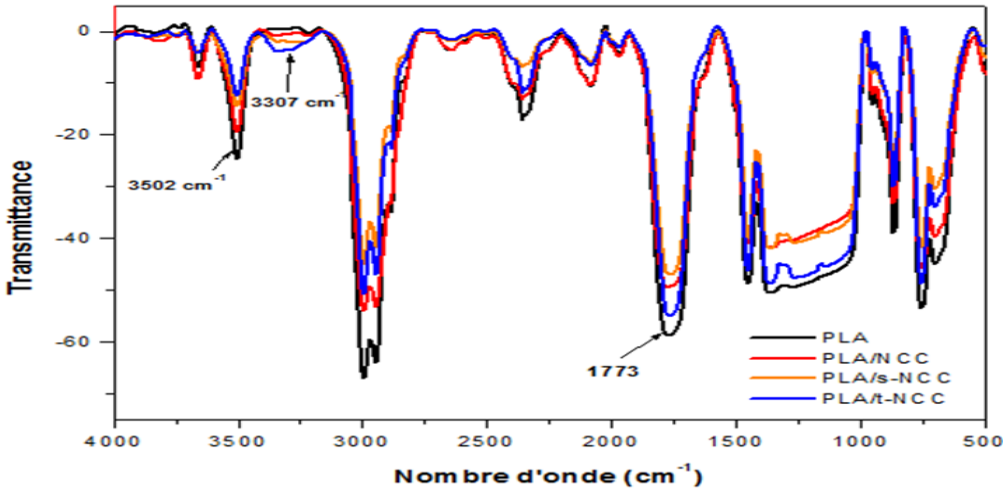


FIGURE ; I 26 Spectres IR-TF du PLA et de PLA Nanobiocomposites.

En comparant le spectre IR-TF du PLA par rapport à ceux des nanobiocomposites on note l'absence des signaux caractérisant les groupements fonctionnels des surfactants; CH3-N, C-N de CTAB et C=O du tween 80. Ceci peut s'expliquer par le recouvrement de ceux-ci par les bandes du PLA, en raison de faibles taux de charge utilisés (2%).Un phénomène similaire a été noté dans le film nanocomposite d'alginate renforcé par les NCC [35] Par ailleur, pour mieux élucider les résultats de IR-TF et d'en tirer d'avantages conclusions on s'est focalisé sur le suivi de l'évolution des bandes caractérisant les groupements fonctionnels du PLA et des charges cellulosiques, à savoir le groupement carbonyles (-C=O, 1773 cm^{-1}) et d'alcool (- OH, 3800-3000cm^{-1}), respectivement.

I.4.1 IR-TF des films dans la zone d'absorption des alcools (-OH):

Sur la figure (I.27) on note que la diminution de la bande située à 3502 cm^{-1}, caractérisant les vibrations d'élongation des OH libres du PLA, est synchronisée avec l'augmentation des groupements –OH liés (3307 cm^{-1}) en présence des charges cellulosique, notamment les t-NCC. Le passage d'un OH libre vers un OH lié peut s'expliquer par l'établissement de liaisons hydrogènes entre les OH des bouts de chaînes du PLA avec les OH de t-NCC. Ces résultats suggèrent que la diminution de l'hydrophilie des charges cellulosique suite au traitement aux surfactants a contribué à l'amélioration de l''interactivité et dispersion de ces charges au sein de la matrice PLA hydrophobe. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de l'IR-TF des poudres.

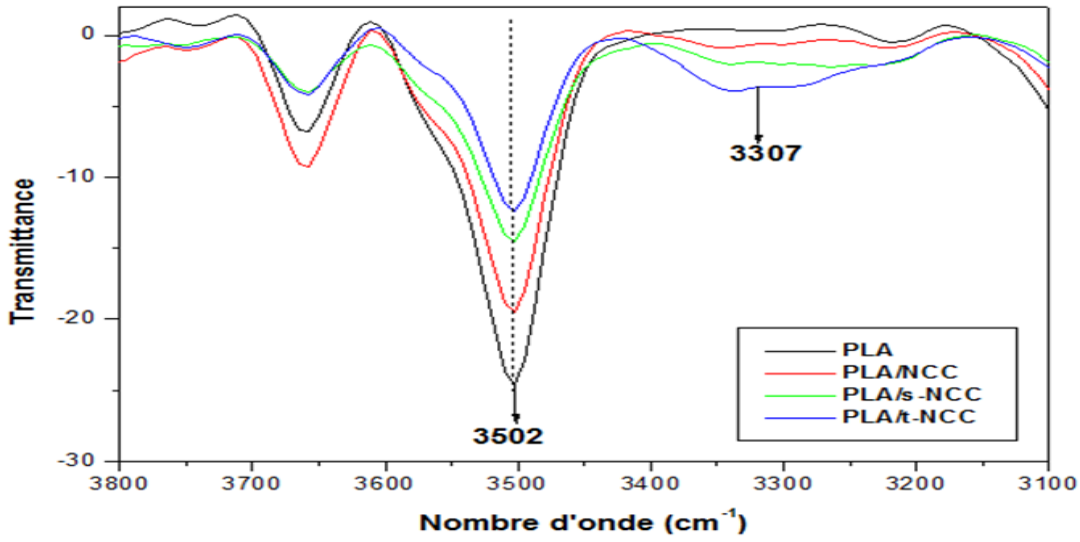
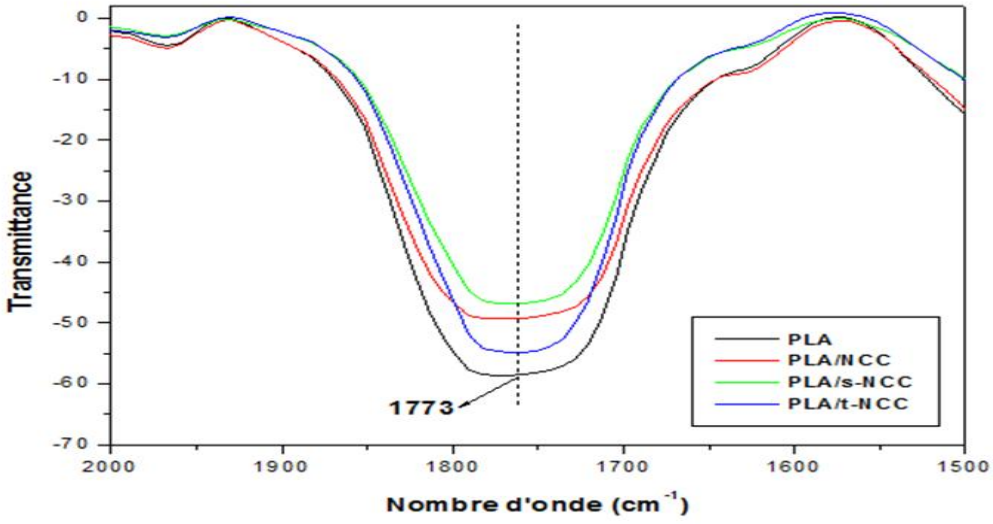


FIGURE ;I 27 Spectres IR-TF des films de PLA dans la zone d'absorption des alcools.

I.4.2 IR-TF des films dans la zone d'absorption des carbonyles (C=O):

On constate sur, la (figure I.28) que la bande d'absorption des carbonyles du PLA (1773 cm^{-1}) diminuée en présence des charges cellulosique. Ceci peut être attribué à l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements C=O du PLA et les OH des charges cellulosiques. En autre, on note que cette diminution est plus notable pour les s-NCC par rapport à NCC. En fait, la diminution de la polarité des NCC après leur recouvrement par les surfactants, permet d'améliorer leur compatibilité avec le PLA et par conséquent d'augmenter leur interactivité avec les chaines des PLA.

Concernant le pic C=O relatif au t-NCC, il est si intense en raison de la présence de la fonction carbonyle au sein du tween 80, comme il est préalablement indiqué par le spectre IR de ce surfactant (figure I.25).



FIGURE; I 28 Spectres IR-TF des films de PLA dans la zone d'absorption des carbonyles.

I.5 EXPLICATION:

La caractérisation des charges cellulosiques par IR-TF a montré l'efficacité du procédé de modification utilisé, en abaissant le caractére hydrophile de ces charges cellulosiques. En effet, le traitement des NCC par les surfactants a engendé un recouvrement des groupements OH des NCC, plus accentué dans le cas des t-NCC. ce qui permet de conclure que le tween 80 et plus adéquat pour diminuer le caractère hydrophile des NCC.

II. Caractérisation par diffraction des rayons X:

En spectre DRX, la position, la forme et l'intensité des différents pics peuvent permettre d'évaluer la structure cristalline de l'échantillon analysé.

II.1 Caractérisation des nanocellulose cristalline (NCC) par DRX:

La poudre NCC a été analysée par DRX, le spectre correspondant est illustré en Figure (I.29) Ce diffractogramme révèle la présence de pics d'intensités importantes ce qui confirme la structure semi cristalline.des NCC. En effet, les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals entre les groupes hydroxyle de cellulose adjacentes permettent l'établissement de divers arrangements cristallins ordonnés (voir figure I.9) [43].

Les pics révélés sont aux alentours de 2θ=15,2°, 16,4, 22,8 et 34,5°, correspondants à la réflexion des plans cristallographiques typiques de la cellulose I; (110), (11$\bar{0}$) et 002 et 004, respectivement . L'indice de cristallinité (XC) calculé pour les NCC est de l'ordre de 88% (loi de Segal). La cristallinité élevée des NCC peut être attribuée à l'élimination des régions amorphes et à la libération des cristallites individuelles pendant le traitement acide.

En effet, les phases amorphes constituent des défauts structuraux pour la cellulose. Elles sont plus accessibles aux ions hydroniums et, par conséquent, au clivage des liaisons glycosidiques .

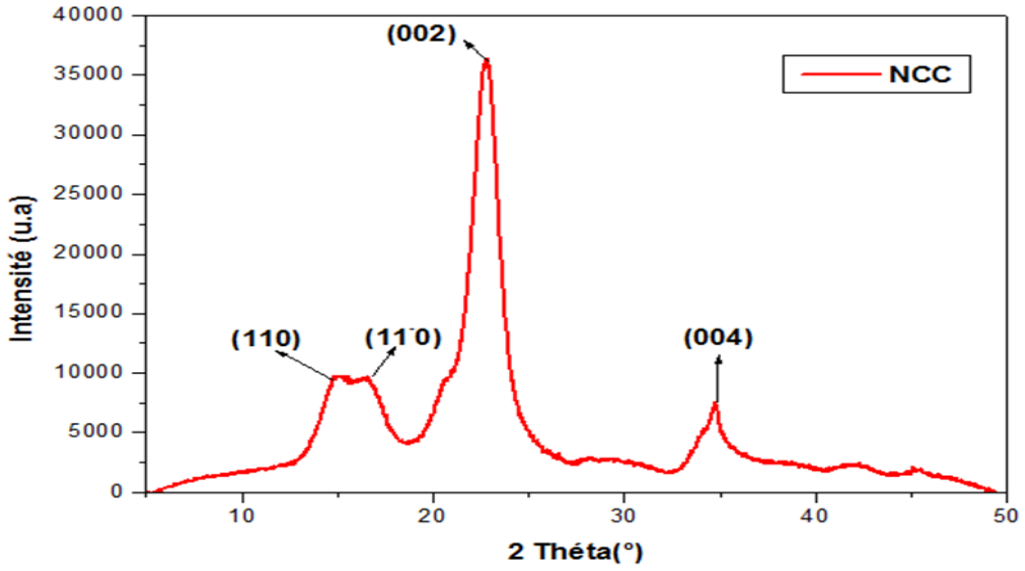


FIGURE ; I 29 Spectre DRX des NCC

II.2. Caractérisation du film de PLA vierge par DRX:

Le PLA se trouvent sous trois formes cristallines (α, β, γ, et les stéréocomplexes) qui sont caractérisées par des conformations en hélices et des symétries de mailles différentes. La forme α pseudo-orthorhombique et hélicoïdal est le plus stable et la plus répandue des trois phases cristallines primaires.

Afin d'évaluer la structure cristalline du PLA le film obtenu a été caractérisé par DRX. Le diagramme obtenu est illustré en figure (I.30)

Ce spectre révèle deux larges bandes avec absence des pics caractéristiques de la cristallinité du PLA (α). Ces pics sont censés d'apparaitre à 2θ=16, 5° et 18, 9° attribués à la réflexion des plans cristallin (110) / (200) et (203), respectivement. Ces résultats suggèrent que la matrice PLA est amorphe. En effet, le PLA est connu par sa très lente vitesse de cristallisation, il n'est possible d'initier sa cristallisation qu'au-delà de 100 °C.

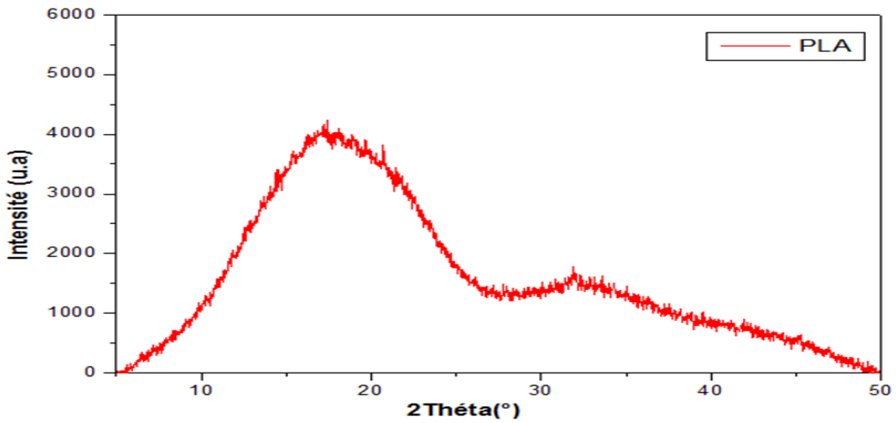


FIGURE ; I 30 Spectre DRX du PLA pur.

II.3 Caractérisation des nanocellulose cristalline (NCC) modifiées par DRX:

Afin d'évaluer l'effet du tween 80 sur la structure cristalline des NCC, nous avons caractérisé les NCC et t-NCC par DRX. Les diffractogrammes correspondants sont portés sur la figure (I 31)

Comme on peut le constater, le traitement des NCC par le surfactant (tween 80) n'a provoqué aucun décalage des principaux pics de diffraction des NCC. Ceci indique que Ce traitement n'a pas dégradé les NCC et que la structure cristalline d'origine des NCC (cellulose I) est conservée.

En revanche, l'effet s'est particulièrement manifesté par une diminution de l'intensité de l'ensemble des pics caractérisant les NCC après leur modification par le tween 80. Indiquant ainsi la diminution de la cristallinité des NCC après modification par le tween 80. En termes de valeurs, le taux de cristallinité calculé pour les NCC est de l'ordre de 88% tandis que celui des t-NCC est estimé à 84%. Ces résultats peuvent être attribués à la diminution des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires des NCC suite à leur recouvrement pat le tween 80. Sachant que ces liaisons, de type physique, sont à l'origine des édifices cristallins ordonnés dans la cellulose. Ces résultats sont appuyés par ceux de l'IR des poudres (figure I.25).

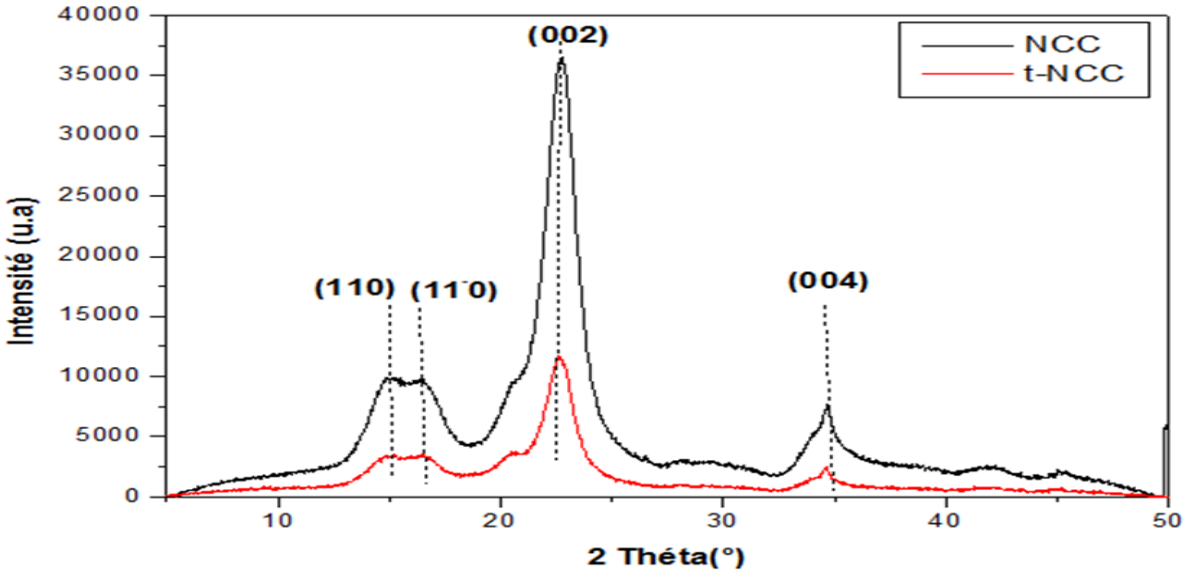


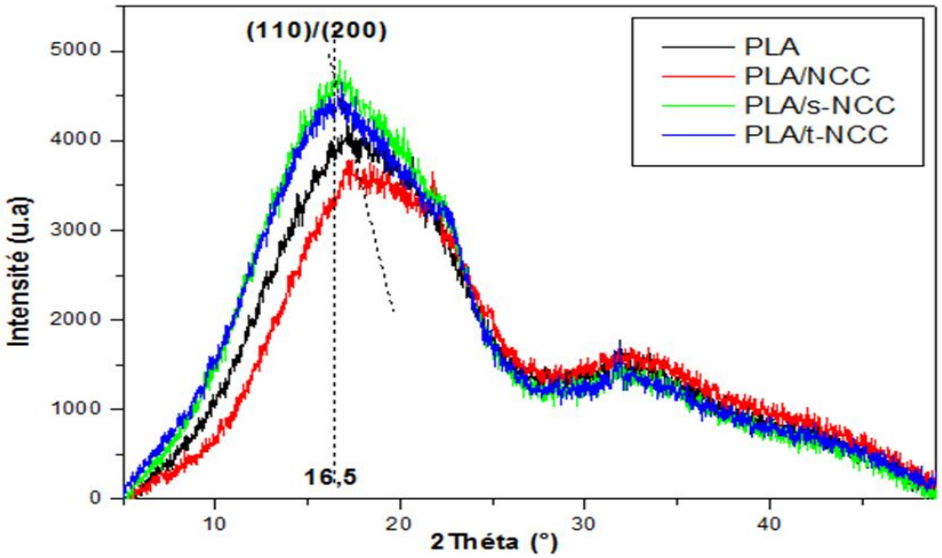
FIGURE ; I 31 Spectres DRX des NCC et t-NCC

II.4 Caractérisation des films de PLA et de PLA nanobiocomposite par DRX:

Les éventuels changements dans la structure cristalline du PLA en présence des charges cellulosiques, ont été mis en évidence par l'analyse DRX. Les spectres correspondants sont illustrés en (figure I 32).

En cette figure, on constate l'apparition d'un pic d'intensité faible à 2θ=22, 8° dans les spectres relatifs aux composites, confirmant ainsi la présence des NCC et la conservation de leur structure cristalline.

Par ailleurs, on remarque pour les films de PLA/s-NCC et PLA/t-NCC une augmentation de l'intensité avec un léger élargissement des pics par rapport à la matrice PLA. En plus, de l'apparition d'un pic dans la direction angulaire 2θ=16,5° relatif à la diffraction des plans cristallin (110) / (200) du PLA. Ces résultats suggèrent une tendance à la formation des cristaux α du PLA en présence des s-NCC et t-NCC et permet d'advancer l'effet nucléant de ces charges.



FIGURE; I 32 Spectre DRX des films de PLA et de PLA nanobiocomposite

II.4 explicaton:

La caractérisation des charges cellulosiques par DRX a révélé le caractère semi-cristallin de ces charges. En autre, la DRX a montré une diminution de la cristallinité des NCC après modification par le tween 80. En termes de valeurs, le taux de cristallinité calculé pour les NCC est de l'ordre de 88% tandis que celui des t-NCC est estimé à 84%.

II.5

Conclusion:

A la lumière de cette étude, de polymères caractérisés par de nombreuses fonctions et propriétés communes, nous avons dû travailler sur la compréhension de la structure structurale de ces matériaux. Qui consiste le plus souvent en une unité de construction différente d'un composé à l'autre, celle-ci se répète le long de la chaîne, formant à la fin ce qu'on appelle des polymères, et parce que ces derniers sont multiples et diffèrent selon les fonctions qui leur sont assignées, mais que On remarque aujourd'hui que la plupart des recherches se concentrent sur les polymères d'origine naturelle car ils sont d'extraction facile, en plus de cela ils ne constituent pas une menace pour l'environnement environnemental dans lequel nous vivons, donc l'intérêt pour ces composés a augmenté, ce qui a usages multiples dans de nombreux domaines de l'industrie pharmaceutique, des industries agroalimentaires, de l'industrie de l'emballage.....etc, et parce que ces matériaux assurent une protection contre les diverses altérations que la Nature connaît, alors quand c'était le cas, il fallait travailler de diverses manières afin de rechercher des composés qui se caractérisent par leur qualité et leurs bonnes performances, et parce que le composé d'acide polylactique (PLA), qui est considéré comme l'un des composés d'une grande importance dans la vie quotidienne, et parce que l'homme est par nature désireux d'expérimenter et de toujours rechercher le meilleur, alors le composé PLA

Qui se caractérise par une structure synthétique qui lui permet d'intégrer de nombreux composés en même temps, nous constatons que le composé nano-cellulosique Talin NCC Ce composé se caractérise également par une structure de compatibilité qui le qualifie pour intégrer de nombreux matériaux, mais le problème que auquel on est confronté dans cette composition expérimentale c'est que le composé PLA a un caractère hydrophobe contrairement à c'est là que l'on retrouve le composé NCC

Il a un caractère hydrophile, et afin de faciliter le processus de combinaison des deux composés, le composé de nano-cellulose Chris Tallin a été pris comme matériau de remplissage car il est pris en petite quantité.Pour améliorer les performances de ce composé, les matériaux ont été ajoutés pour améliorer la capacité de liaison, en réduisant la polarité de ce composé en ajoutant du CTAB et du TWEEN (80) Ces composés ont un rôle dans la réduction de la tension de surface du composé NCC, et améliorent ainsi la compatibilité interfaciale entre le composé PLA et le composé NCC, de sorte que le reste des procédures expérimentales est ensuite complété pour obtenir une matrice, l'une qui diffère de l'autre par de nombreuses caractéristiques et avantages.

PLA/s-NCC est différent de la matrice t-NCC/PLA, et cette dernière est différente de la matrice NCC/PLA, et c'est ce que j'ai confirmé

Analyses par rayons X DRX, où de nombreuses différences ont été enregistrées entre les composés, où des changements se produisent au niveau

La structure moléculaire du composé NCC, qui perd peu à peu sa structure cristalline pour se transformer en une structure linéaire, modifiant ainsi la structure structurelle de nombreux

composés, où il acquiert des propriétés physiques et chimiques qui lui permettent de remplir de nouvelles fonctions.

ملخص

تحضير أفلام النانوبيوكومبوسيت انطلاقا من مصفوفة PLA عمل يحتاج الى عناية فائقة كون انه على المستوى الجزيئي يمكن اجراء بعض من التحسينات بإضافة مواد الحشو النانو سيليلوز الا ان المشكل في بادئ الامر يكمن في ان مركبPLAذو طبيعة كارهة للماء في حين ان مركب NCC ذو طبيعة محبة للماء فلتسهيل عملية المزج بين المركبين كان من الواجب إضافة مواد التوتر السطحي لمركب NCC هذه الأخيرة تعمل على التقليل من القطبية لدى مركب وبالتالي تسهيل عملية تغلغل هذا الأخير داخل مصفوفةPLA في هذا العمل تم إضافة CTAB (TWEEN (80 ال NCC في الأخير نتائج التحليل بواسطة IR-FT وكذا DRX اكدت لنا ان توزيع مواد الحشو المعالجة بواسطة80) TWEEN) داخل مصفوفة PLA يكون احسن من تلك المعالجة بواسطة CTAB وعلى هذا الأساس تم الحصول في النهاية على مركبات تختلف من حيث الخصائص

Résume

La préparation de films nanobiocomposites à base de matrice BLA est un travail qui nécessite beaucoup de soin, car au niveau moléculaire certaines améliorations peuvent être apportées en ajoutant des charges de nano-cellulose, mais le problème réside dans un premier temps dans le fait que le composé BLA a un nature hydrophobe, alors que le N SS a un caractère hydrophile, donc pour faciliter le processus de mélange entre les deux composés, il a été nécessaire d'ajouter des matériaux tensioactifs NSS, ces derniers travaillant à réduire la polarité du composé NSS, et facilitant ainsi la pénétration de ce dernier dans la matrice BLA Dans ce travail, SS a été ajouté CTAB ainsi que TWEEN (80) le NSS Enfin, les résultats de l'analyse par IR-FT et DRX nous ont confirmé que la répartition des matériaux de comblement traités par TWEEN (80) au sein de la matrice BLA est meilleur que celui traité par le CTAB, et sur cette base il a été obtenu au final sur des véhicules qui diffèrent en termes de caractéristiques.

Abstract

The preparation of nanobiocomposite films from the BLA matrix is a work that requires great care, since at the molecular level some improvements can be made by adding nano-cellulose fillers, but the problem at first lies in the fact that the BLA compound has a hydrophobic nature, while the N compound SS has a hydrophilic nature, so to facilitate the process of mixing between the two compounds, it was necessary to add NSS surfactants, the latter working to reduce the polarity of the NSS compound and thus facilitating the penetration of the latter into the BLA matrix. In this work, SS was added CTAB as well as TWEEN (80) the NSS Finally, the results of the analysis by IR-FT and DRX confirmed to us that the distribution of filling materials treated by TWEEN (80) within the BLA matrix is better than that treated by CTAB, and on this basis it was obtained in the end On vehicles that differ in terms of characteristics

II.6 Réferance:

[1] Mr. BOULADJERAF Ibrahim EL Khalil, Mr. NEGUADI alaeddine, "synthèse et caractérisation des films biodégradable", soutenu le 2022 à université de AIN-TEMOUCCHENT. 8

[2] Mr .GRIRA ZINEB et Mr .GRICHI AMIRA " Elaboration et caractérisation des composites à matrice polyéthylène renforcés par des fibres de noix" soutenu Le : 22/06/2022 université de Biskra. 8

[3] Mr.MOULAHCENE Née et ABDELLI Fathia "ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOCOMPOSITES – CELLULOSE / MONTMORILLONITE……..9

[4] Mr. DAIKHA MMERIEM ET. DAIKHA Samira "Elaboration,caractérisation et étude de l'absorption desnanobiocomposites PLA /PHB/CLOISITE30B".soutenu 2017 université de Béjaia..... 10

[5]. F. WALHA, Elaboration de mélanges à base de Bio- polymères : Etude des corrélations entre Structure, Propriétés et Transformation, Université de Lyon, 2021. 10

[6]. European Bioplastics, Www.europeanbioplastics.org. (n.d.)..... 11

[7] Z. ID]IS, Etude de mélanges biopolymères à base de polyhydroxyalcanoates (PHA) et de polylactide (PLA), Université de Béjaia, 2014 11

[8]. M. Khadidja, Élaboration Et Caractérisation Des Composites À Base De Polylactide Renforcé De La Bentonite, Université de Tlemcen, 2019. 11

[9]. G. Castelan, Polymères biodégradables, Tech. L'ingenieur. BIO4150 V1 (2010). 12

[10]M. Deroine, Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin, Université de Bretagne, 2014. 12

[11]. I.S.M.A. Tawakkal, M.J. Cran, J. Miltz, S.W. Bigger, A Review of Poly(Lactic Acid)-Based Materials for Antimicrobial Packaging, Antimicrob. PLA Packag. Mater. 79 (2014).. 13

[12]: G. Castelan, Polymères biodégradables, Tech. L'ingenieur. BIO 4 150 (2007). 13

[13]:M. Savioli Lopes, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications, Procedia Eng. 42 (2012) 1402–1413. ……15

[14] L. Zaidi, Etude de la durabilité de matériaux nanobiocomposites polylactide/argile 16

[17]. A. Ben Mabrouk, Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ, Université de Sfax, 2012.. 17

[18]: jérémy ASTRUC ,"exttraction et copatibilisation nanocristaux de cellulose issus de résidus lignocellulosiqque pour renfforcement de biocompoosit à unversité canada 2018.. 17

[19]. N. Joly, Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, Thèse Dr. Univ. Limoges. (2003) 1–231..... 17

[20]. N. Claisse, Préparation et modification d'oligosaccharides de cellulose par chimie douce bio-inspirée, Université de Gronoble, 2012..... 17

[21]. A. Dufresne, Nanoparticules cellulosiques : propriétés et applications à l'emballage Nanoparticules cellulosiques : propriétés et applications à l'emballage, Tech. L'ingénieur. RE350 (2013). 18

[22] A. Dufresne, Nanomatériaux cellulosiques, Tech. L'ingénieur. NM3490 (2015). 18

[23] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials : A review, Carbohydr. Polym. 90 (2012) 735–764. 18

[24] , S. Kalia, S. Boufi, A. Celli, S. Kango, Nanofibrillated cellulose : surface modification and potential applications, Colloid Polym Sci. 292 (2014) 5–31. (voir le tableau (5) ci-dessous)..... 19

[25]. Mr. Chloé Maury "Elaboration et caractérisation du matériau hybride à base de nanocellulose et de nanoparticules inorganique " université Québec Montréal-canada 2014 . 20

[26]. R.M.A. Domingues, M.E. Gomes, R.L. Reis, The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies, Biomacromolecules. 15 (2014) 2327–2346. 20

[27]. S. Berlioz, Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites, Université de Grenoble, 2007. 21

[28] [29] A. Dufresne, Les nanotechnologies dans l'industrie papetière, Tech. L'ingénieur. NM 3500 (2012). 22

[30]. C. Chrat, D. Lachenal, A. Dufresne, Biorefinery in a kraft pulp mill : from bioethanol to cellulose nanocrystals, Cellul. Chem. Technol. 44 (2010) 59–64. 23

[31] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals : chemistry, self-assembly, and applications, Chem. Rev. 110 (2010) 3479–3500. 25

[32] A. Dufresne, Nanocomposites polymères à renfort cellulosique, Tech. L'ingénieur. NM3491 (2015) 1–14. La structure chimique des MCC est représentée sur le Figure (I.19) ci-dessous: 25

[33]. Fiche technique du PLA 7001D, (n.d.). Nature Works (U.S.A).. 27

[34]: Fiche technique du Avicel ® PH 101 Microcrystalline Cellulose établie selon le fournisseur de FMC BioPolymer (U.S.A), n.d. 29

[35]:Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, A. Iannoni, E. Saino, L. Visai, et al., Multifunctional bionanocomposite films of poly (lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticles, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 1596– 1605..... 30

[36]. N. Johar, I. Ahmad, A. Dufresne, Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk, Ind. Crops Prod. 37 (2012) 93–99. 33