

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  
Laboratoire des Matériaux Organiques

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

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie de polymères

Présenté par

**OUADI Lydia**

**MEZIANE Sakina**

*Thème*

**Elaboration de nouvelles membranes à matrice PLA :  
Application dans l'élimination des colorants organiques**

Soutenue le 16/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Université	Qualité
HABI Abderrahmane	<b>Professeur</b>	Université de Bejaia	Président
BOUAKAZ Boubkeur Seddik	<b>MCB</b>	Université de Bejaia	Examineur
ROUBA Nabila	<b>MCB</b>	Université de Bejaia	Encadrant
BOUIDER Badiaa	<b>Doctorante</b>	Université de Bejaia	Co-encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

# *Remerciements*

*En premier lieu, nous tenons à remercier Dieu, pour nous avoir donné la force, la patience, la volonté et le courage de mener ce travail à terme.*

*Nos sincères gratitudee à notre promotrice Mme N. ROUBA pour le suivi de ce travail au fur et à mesure de son avancement, de m'avoir encadré, de m'avoir témoigné son soutien et sa confiance, de nous avoir guidé et encouragé dans ce travail, pour toutes les connaissances scientifiques et les conseils qu'elle nous apportés, pour sa disponibilité et sa bonne humeur, pour la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de ce mémoire. Grâce à vous ont a beaucoup appris.*

*En exprime ma parfaite gratitude à Mr Boubkeur Seddik BOUAKAZ pour sa gentillesse, son accessibilité, son écoute et toutes ses réponses à l'ensemble de mes questions.*

*Nous remercions aussi Mme BOUIDER Badiaa pour son orientation, ca disponibilité, ca rigueur et leur sens de l'écoute et de l'échange.*

*Nous remercions également les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail, leurs regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir-faire.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.*

*On tient à remercier tous les techniciens des laboratoires de Génie des Procédés de l'Université de Bejaïa*

*On tient à remercier aussi le centre de recherche physico chimique (CRPC) pour avoir accepté notre demande pour effectuer des analyses de caractérisations qui nous étaient précieuses.*

*Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*



*- Lydia & Sakina -*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes très chers parents, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.*

*C'est à travers vos encouragements que j'ai opté pour cette noble profession, et c'est à travers vos critiques que je me suis réalisée.*

*J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.*

*Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*

*À mes chers frères et ma chère sœur qui ont toujours été avec moi et ceux qui m'ont toujours soutenu.*

*À mes belles sœurs*

*À mon baux frère.*

*À mes neveux.*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À tous mes amis (es)*

 *Lydia -*

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes très chers parents, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte, ni la profonde gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien-être.*

*C'est à travers vos encouragements que j'ai opté pour cette noble profession, et c'est à travers vos critiques que je me suis réalisée.*

*J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.*

*Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de ma reconnaissance éternelle et de mon infini amour.*

*À mes chers frères et mes chères sœurs qui ont toujours été avec moi et ceux qui m'ont toujours soutenu.*

*À mes belles sœurs*

*À mes beaux frères.*

*À mes neveux et nièces.*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À tous mes amis (es)*



*Sakina -*

# *Sommaire*

# Sommaire

---

Remerciements

**Dédicace**

**Sommaire**

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

**Introduction Générale..... 1**

## Chapitre I

### Généralités sur les Polymères biodégradables

I.1. Définition d'un polymère biodégradable .....	3
I.2. Classification des polymères biodégradables.....	4
I.2.1. Polymère biodégradables issus de ressources fossiles.....	4
I.2.2. Polymère biodégradables issus de ressources renouvelables .....	4
A. Polymères naturels ou biopolymères .....	5
B. Polymères d'origine bactérienne .....	5
C. Les polymères synthétiques .....	5
I.3. Poly (acide lactique).....	5
I.3.1. Structure et synthèse du PLA .....	5
I.3.2. Propriétés du PLA.....	7
I.4. Avantages et inconvénients des biopolymères.....	9
I.4.1. Principaux avantages des biopolymères .....	9
I.4.2. Inconvénients des biopolymères.....	9

## Chapitre II

### Généralité sur les nanocomposites

II.1. Matériaux composites .....	10
II.2. Nanocomposite.....	10
II.3. Nanocharge .....	11
II.3.1. Nanocharge à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet) .....	11
II.3.2. Nanocharge à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres) .....	11
II.3.3. Nanocharge à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) .....	11
II.4. Différentes méthode d'obtention des nanocomposites .....	12
II.4.1. Polymérisation in-situ .....	12

## *Sommaire*

---

II.4.2. Mélange en solution.....	12
II.4.3. Préparation à l'état fondu.....	13
II.5. Propriété des nanocomposite.....	13
II.5.1. Stabilité dimensionnelle.....	13
II.5.2. Conductivité Ionique .....	13
II.5.3. Influence sur la biodégradabilité .....	13
II.5.4. Propriétés Optiques.....	14

### **Chapitre III**

#### **Généralité sur les membranes**

III.1. Définition .....	15
III.2. Classification des membranes .....	15
III.3. Préparation et formation des membranes .....	16
III.4. Principe .....	17
III.5. Procédés membranaire principaux .....	17
III.5.1. Osmose inverse .....	17
III.5.2. Nanofiltration.....	17
III.5.3. Ultrafiltration .....	18
III.5.4. Microfiltration.....	18
III.6. Application des membranes dans la photocatalyse hétérogène .....	18
III.6.1. Définition .....	18
III.6.2. Semi-conducteur .....	18
III.6.3. Principe de photocatalyse et Mécanisme de dégradation .....	19
III.6.4. Définition d'un colorant .....	21
III.6.4.1. Revue bibliographique sur le bleu de méthylène .....	22
III.6.5. Utilisation du bleu de méthylène .....	22

### **Chapitre IV**

#### **Matériels et méthodes**

IV.1. Présentation des matériaux.....	24
IV.2. Procédés de mise en œuvre .....	27
IV.3. Application des membranes dans le domaine de traitement des eaux .....	29
IV.3.1. Dégradation par photocatalyse.....	29
IV.3.1.1. Préparation des solutions .....	29

## *Sommaire*

---

IV.3.1.2. Dégradation par photolyse directe (procédés d'oxydation avancés en phase homogène).....	29
IV.3.1.3. Description des essais d'adsorption.....	29
IV.3.1.4. Le suivi du taux de dégradation du Bleu de méthylène (taux de rendement %)	30
IV.3.1.5. Teste photocatalytique.....	31
IV.4. Tests de biodégradation dans un milieu solide en présence d' <i>Aspergillus Niger</i> .....	31
IV.4.1. Préparation du milieu de culture (CZAPEK-DOX).....	32
IV.4.2. Inoculation des boîtes pétries.....	32
IV.5. Techniques de caractérisation.....	33
IV.5.1. Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier IRTF-ATR.....	33
IV.5.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	34
IV.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	36
IV.5.4. Angle de contact.....	36

## **Chapitre V**

### **Résultats et Discussions**

V.1. Caractérisation des membranes préparées.....	38
V.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF-ATR.....	38
V.1.2. Caractérisation par Diffraction aux Rayons X (DRX).....	44
V.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	48
V.1.4. Mesure de l'angle de contact.....	51
V.2. Application des membranes préparées dans la dégradation des colorants organiques (BM).....	52
V.2.1. Spectre d'absorption UV-Visible de BM.....	52
V.2.2. Courbe d'étalonnage.....	52
V.2.3. Étude des interactions : Polluant-Matériau et Polluant-irradiation lumière solaire.	53
A. Interaction Polluant-Matériau (Adsorption).....	53
B. Interaction Polluant-Lumière Solaire (Photolyse directe).....	54
C. La photolyse de BM.....	54
V.2.4. Étude de la dégradation par photocatalyse de BM en solution aqueuse.....	55
A. Influence des poudres de TiO <sub>2</sub> , C30B et leur mélange sur la dégradation de BM..	56
B. Influence des membranes préparées sur la dégradation du BM.....	57
V.2.5. Régénération des films.....	60
V.3. Etude de la cinétique de dégradation.....	61
V.3.1. Etude de la cinétique de la Photolyse.....	61

## *Sommaire*

---

V.3.2. Etude de la cinétique de dégradation de la photocatalyse .....	62
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>64</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>66</b>

**Liste d'abréviation**

**ATG:** Analyse thermogravimétrique.

**BM :** Le bleu de méthylène

**C30B :** Cloisite 30B.

**CO<sub>2</sub> :** Le dioxyde de carbone.

**DRX :** Diffraction des rayons X.

**DTG:** Dérivé thermogravimétrique.

**FTIR :** Infra Rouge a transformée de fourrier

**H<sub>2</sub>O :** Eau.

**MMT :** Montmorillonite.

**PCL :** Le poly hydroxy butyrate .

**PHBV :** 3 poly

**PHV :** Poly hydroxy valérate.

**PLA :** Poly (acide, lactique).

**POE :** Poly (ethylene-octene)

**TiO<sub>2</sub> :** Le dioxyde de titane

**UV :** Le rayonnement ultraviolet

**λ :** La longueur d'onde

**Liste des tableaux**

<b>Tableau I.1:</b> Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA .....	8
<b>Tableau III.1:</b> Les propriétés physico-chimiques du BM. [42] .....	22
<b>Tableau IV.1:</b> Les principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D.....	24
<b>Tableau IV.2:</b> Les principales caractéristiques de la C30B .....	25
<b>Tableau IV.3:</b> Caractéristiques de la nanoparticule TiO <sub>2</sub> . .....	26
<b>Tableau IV.4:</b> Caractéristiques du bleu de méthylène .....	27
<b>Tableau IV.5:</b> Compositions des formulations préparées.....	29
<b>Tableau IV.6:</b> Composition du milieu de culture.....	32
<b>Tableau V.1:</b> Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.....	50
<b>Tableau V.2:</b> Valeurs de l'absorbance pour les différentes concentrations de BM .....	53
<b>Tableau V.3:</b> Les valeurs de la constante de vitesse. ....	63

## Liste des figures

---

### Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : Classement des polymères biodégradables selon Averous .....	4
<b>Figure I.2</b> : Structure moléculaire du Poly (acide lactique) .....	6
<b>Figure I.3</b> : Polycondensation directe du PLA. ....	6
<b>Figure I.4</b> : Stéréo-isomères de l'acide lactique. ....	7
<b>Figure I.5</b> : Synthèse de poly (acide lactique).....	7
<b>Figure II.1</b> : Exemple d'un nanocomposite polymère-argile .....	10
<b>Figure II.2</b> : Dégradation accélérée d'un Polylactide (PLA) avec 4% de MMT .....	14
<b>Figure III.3</b> : Représentation d'une membrane sélective.....	15
<b>Figure III.4</b> : La morphologie, les matériaux et la configuration de quelques membranes synthétique.....	16
<b>Figure III.5</b> : Dégradation des polluants sur la surface du TiO <sub>2</sub> . ....	21
<b>Figure IV.1</b> : Les granulés de PLA vierge. ....	25
<b>Figure IV.2</b> : Structure chimique de l'ion modificateur de la Cloisite 30B .....	25
<b>Figure IV.3</b> : La poudre d'argile organique (C30B) .....	26
<b>Figure IV.4</b> : Préparation des films à base de PLA.....	28
<b>Figure IV.5</b> : Inoculation des différentes formulations préparées dans des boîtes Pétri en présence d' <i>Aspergillus Niger</i> .....	33
<b>Figure IV.6</b> : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	34
<b>Figure IV.7</b> : Photographie de la machine de DRX. ....	35
<b>Figure IV.8</b> : Appareillage de L'Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	36
<b>Figure IV.9</b> : Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide. ....	37
<b>Figure V.1</b> : Spectre IRTF-ATR du PLA. ....	38
<b>Figure V.2</b> : Spectre IRTF-ATR de la C30B.....	39
<b>Figure V.3</b> : Spectre IRTF du TiO <sub>2</sub> . ....	40
<b>Figure V.4</b> : Spectres IRTF-ATR des nanobiocomposites PLA/C30B (C30B : 0, 5 et 10%), (a) : enregistrés entre 4000-400 cm <sup>-1</sup> , (b) : enregistrés entre 3600-2600 cm <sup>-1</sup> , (c) : enregistrés entre 1800-1300 cm <sup>-1</sup> et (d) : enregistrés entre 1000-400 cm <sup>-1</sup> . ....	42
<b>Figure V.5</b> : Spectres IRTF-ATR des nanobiocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> (TiO <sub>2</sub> : 0, 5 et 10%), (a) : enregistrés entre 4000-400 cm <sup>-1</sup> , (b) : enregistrés entre 2000-700 cm <sup>-1</sup> . ....	43
<b>Figure V.6</b> : Spectres IRTF-ATR des nanobiocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> /C30B (TiO <sub>2</sub> /C30B : 0, 5 et 10%), enregistrés entre 4000-400 cm <sup>-1</sup> . ....	44

## *Liste des figures*

---

<b>Figure V.7</b> : Diffractogramme DRX de la Cloisite C30B (a) : $2\theta \sim 0$ à $80^\circ$ ; (b) : $2\theta \sim 0$ à $10^\circ$ . .....	45
<b>Figure V.8</b> : Diffractogramme DR X du $TiO_2$ .....	45
<b>Figure V.9</b> : Diffractogramme DRX du PLA.....	46
<b>Figure V.10</b> : Diffractogrammes DRX de la C30B, PLA et PLA/C30B. ....	46
<b>Figure V.11</b> : Diffractogrammes DRX des composites PLA/ $TiO_2$ . ....	47
<b>Figure V.12</b> : Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/ $TiO_2$ /C30B.....	48
<b>Figure V.13</b> : Thermogramme DTG du PLA pur.....	48
<b>Figure V.14</b> : Thermogrammes DTG des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/ $TiO_2$ et PLA/ $TiO_2$ /C30B. ....	49
<b>Figure V.15</b> : Valeurs d'angles de contact de l'eau sur la surface du film PLA et les nanobiocomposites. ....	51
<b>Figure V.16</b> : Spectre d'absorption UV/Visible de BM (10 mg/l) en solution aqueuse à pH=6, 8. ....	52
<b>Figure V.17</b> : Courbe d'étalonnage de BM. ....	53
<b>Figure V.18</b> : Evolution de la quantité adsorbée du BM sur le $TiO_2$ . ....	54
<b>Figure V.19</b> : Rendement de la photolyse directe du BM (10 mg/L) à pH=6, 8.....	55
<b>Figure V.20</b> : Rendement de la photocatalyse de $TiO_2$ , C30B et leur mélange. ....	56
<b>Figure V.21</b> : L'évolution du rendement de la photocatalyse du film PLA vierge.....	57
<b>Figure V.22</b> : Rendement de la dégradation photocatalytique du film PLA/ $TiO_2$ (5 et 10%). .....	58
<b>Figure V.23</b> : Evolution du rendement de la photocatalyse de film PLA/C30B.....	58
<b>Figure V.24</b> : Rendement de la photocatalyse des films PLA/ $TiO_2$ /C30B. ....	59
<b>Figure V.25</b> : Rendements maximales correspond à chaque cycle. ....	60
<b>Figure V.26</b> : La variation de $\ln(c/c_0)$ en fonction du temps.....	61
<b>Figure V.27</b> : La variation de $\ln(c/c_0)$ en fonction du temps en cas de photocatalyse .....	63

# *Introduction Générale*

## *Introduction Générale*

---

La pollution est définie comme toute matière ou forme d'énergie indésirable, parce qu'elle est considérée comme nuisible à la santé et au bien-être [1].

La majorité des industries génèrent des effluents toxiques qui constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrés en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [2].

Les industries textiles sont réparties sur l'ensemble du territoire algérien, dont les plus importantes sont localisées au ouest du pays. Différents types de colorants synthétiques apparaissent dans les effluents d'eaux usées de ces industries, tels que bleu cibacet F3R, orange cetylon GR, Jaune KMP, rouge suprantine F3B, brun solophényle-BCLE, rouge erionyle, bleu K. etc. En effet, ces derniers sont connus pour être toxiques, mutagènes, cancérigènes, tératogènes, et leur libération dans l'environnement est une source de pollution non esthétique, puisque l'existence de faibles concentrations de colorants sont clairement visibles surtout dans la coloration des eaux superficielles qui peut affecter l'activité photochimique du système aquatique en réduisant la pénétration de lumière [2].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. La mise au point de traitements appropriés pour la dégradation de colorants dans les effluents intéresse un grand nombre de chercheurs, des techniques sont proposées telles que la filtration, l'oxydation, l'adsorption, la photocatalyse etc. [3].

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration 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].

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique pour l'élimination et la dégradation de bleu de méthylène. Dans ce bute

## *Introduction Générale*

---

nous avons élaboré des membranes à base du PLA avec différentes nanoparticules :  $\text{TiO}_2$  et la Cloisite 30B. Et tester leur effet photocatalitique à dégrader le bleu de méthylène dans les conditions naturelles.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères biodégradables, classement, type et domaine d'application.

Quelques rappels bibliographiques sont donnés sur les nanocharges et les nanobiocomposites dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré à l'étude des membranes leurs fonctionnements et classifications.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Elaboration des membranes et étude des propriétés photocatalitiques des membranes préparés.

Enfin, le dernier chapitre est relatif à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions.

Nous terminerons ce travail par une conclusion ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.

*Chapitre I*

*Généralités sur les*

*Polymères biodégradables*

Ces dernières années, les polymères biodégradables ont attiré beaucoup d'attention. Les sources renouvelables des matériaux polymériques offrent une alternative au maintien d'un développement durable d'une technologie attractive écologiquement et économiquement. Les innovations dans le développement des matériaux à partir des polymères biodégradables, la préservation de matières premières à base de pétrole complètent la dégradabilité biologique, la réduction dans le volume de garbage et la compostabilité dans le cycle naturel, protection du climat par la réduction du dioxyde de carbone libéré, aussi bien que les possibilités d'application des ressources d'agriculture pour la production des matériaux verts sont quelques-unes des raisons pour lesquelles ces matériaux ont suscité l'intérêt académique et industriel [5].

### **I.1. Définition d'un polymère biodégradable**

Un polymère biodégradable est un polymère qui peut être dégradé entièrement par des micro-organismes. C'est un processus qui entraîne en présence d'oxygène, la décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sels minéraux et apparition d'une nouvelle biomasse et en absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et d'une nouvelle biomasse[6].

## I.2. Classification des polymères biodégradables

Selon la classification d'Averous [7], on peut les partager en deux grandes familles :

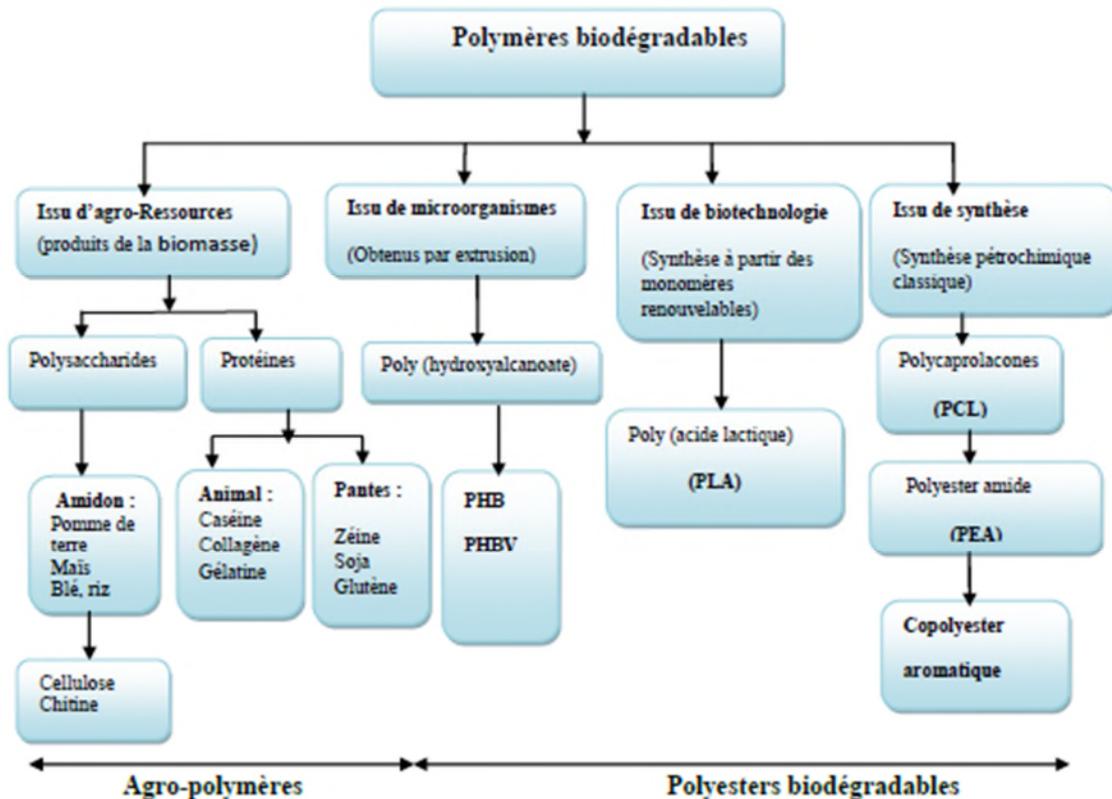


Figure I.1 : Classement des polymères biodégradables selon Averous [7].

### I.2.1. Polymère biodégradables issus de ressources fossiles

Il existe un certain nombre de polymère biodégradable qui sont obtenus à partir du pétrole.

On dit alors que la source de carbone de ces matériaux est d'origine fossile, de nombreuses études ont étudié la biodégradation de tel matériaux et ont mis en évidence l'existence d'une relation entre leurs structure chimique et la biodégradation, ces études ont démontré que la biodégradation de ces polymère synthétique trouve son origine dans leurs structures chimiques qui se rapproche de celle des matériaux naturel dont certaines populations microbienne peuvent produire des enzymes capables de couper les chaines polymères. Parmi ces matériaux on distingue la famille des polyesters tels que le polycaprolactone (PCL) [8].

### I.2.2. Polymère biodégradables issus de ressources renouvelables

Ils sont obtenus à partir des polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne, en effet, l'un de leurs avantages est de permettre de ne pas trop altérer le cycle des gaz à effet de serre. On distingue généralement trois grandes familles de composé :

- Polymère naturels.
- Polymère d'origine bactérienne.
- Polymère synthétique (en général non issus de la pétrochimie).

#### **A. Polymères naturels ou biopolymères**

Ce sont des matériaux synthés à partir des polymères naturels [9]. Leurs utilisations récentes dans la constitution de matière Plastique (amidon, protéines), comme additifs alimentaires (cellulose, extraits d'algues) et dans le secteur médical (chitine, chitosane), dépendent des modifications apportées à leurs Propriétés physicochimiques initiales [10].

#### **B. Polymères d'origine bactérienne**

C'est des polymères produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation [12]. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus sont le PHB (poly Hydroxy Butyrate), le PHV (poly hydroxy valérate) et le PHBV (3poly hydroxy butyrate 3 hydroxy valérate). La synthèse de ces polymères peut également être réalisée dans la plante grasse à une modification génétique. On les appelle alors les biosynthétiques [11].

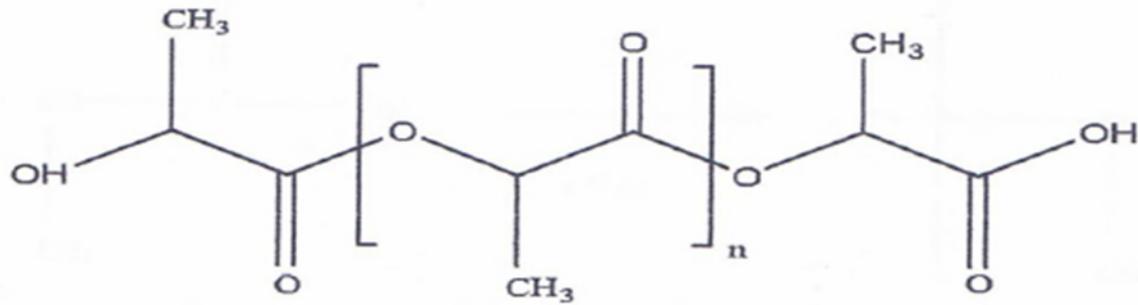
#### **C. Les polymères synthétiques**

Ils sont fabriqués par polycondensation de monomère naturels obtenus également par la voie fermentaire, on les appelle polymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci est une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identique aux naturels le plus connu est le PLA le poly (acide lactique) [12, 11]

### **I.3. Poly (acide lactique)**

#### **I.3.1. Structure et synthèse du PLA**

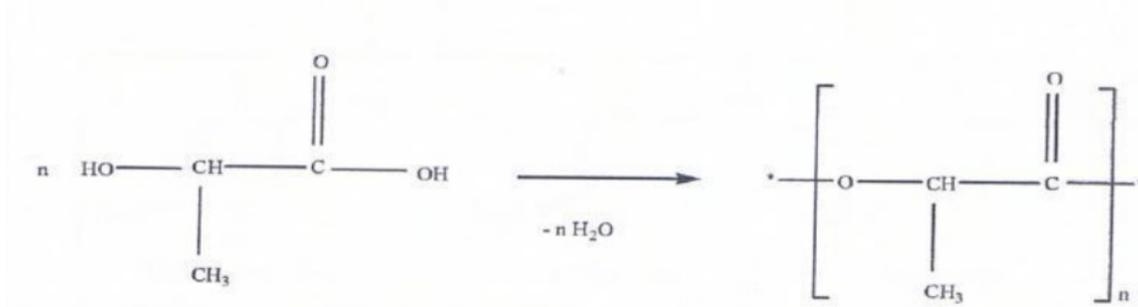
Le PLA est un polyester aliphatique, linéaire, thermoplastique rigide qui composé d'éléments constitutifs d'acide lactique (acide 2-hydroxy-propénoïque) [13].



**Figure I.2 :** Structure moléculaire du Poly (acide lactique) [10].

Le poly (acide-lactique) peut être polymérisé par deux méthodes chimiques :

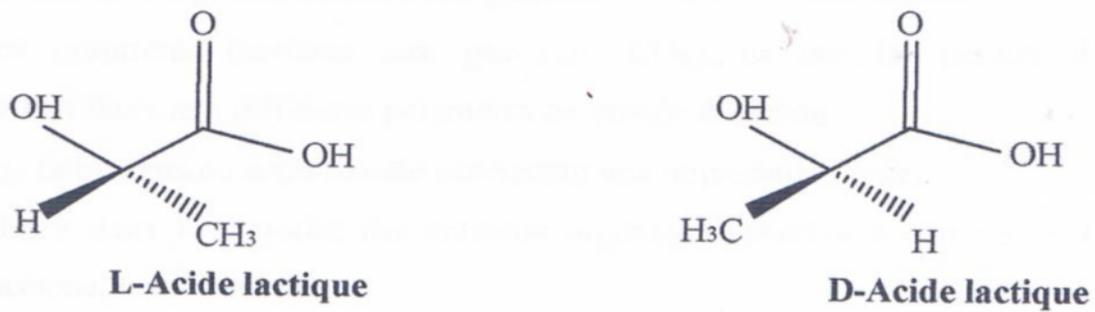
La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères) [20]. Une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence d'eau dégrade le polymère en cours de formation [15].



**Figure I.3 :** Polycondensation directe du PLA.

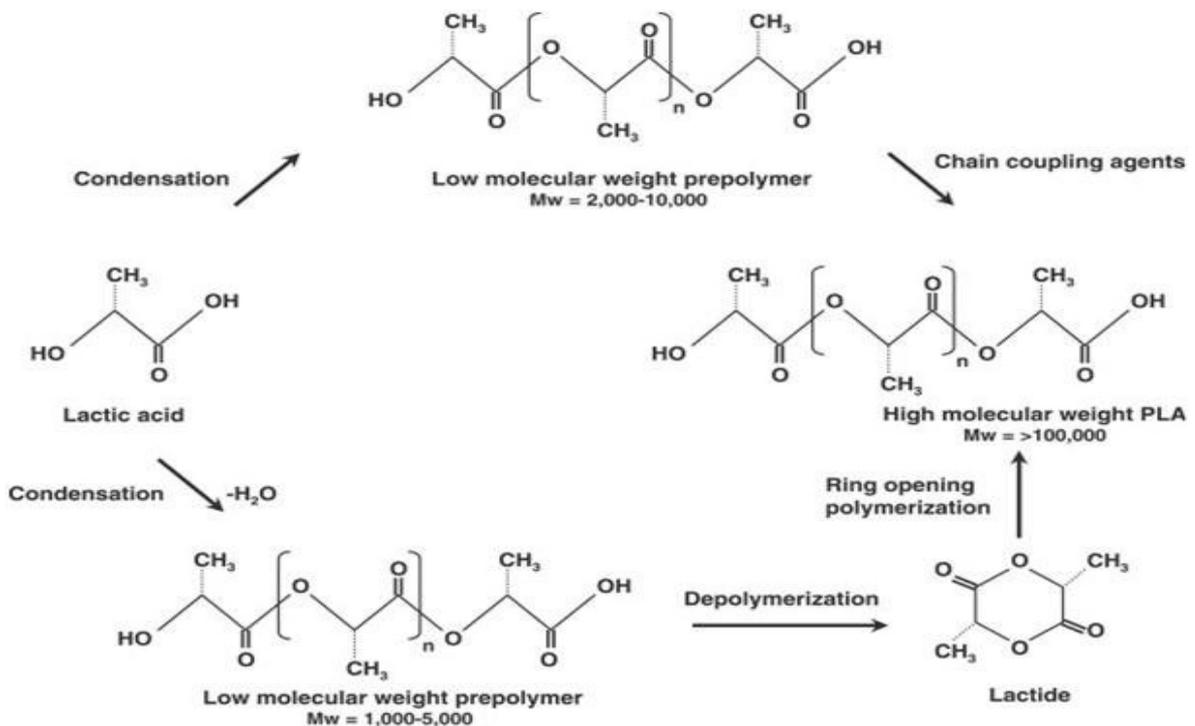
L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées [20]. La première étape de ce procédé consiste à produire à partir d'acide

Lactique (figure I.4) le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide [15] (figure I.4)



**Figure I.4 :** Stéréo-isomères de l'acide lactique.

Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en poly (acide-lactique) [16].



**Figure I.5 :** Synthèse de poly (acide lactique) [19].

### I.3.2. Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés suivantes [17]:

- Une rigidité importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Des propriétés barrières aux gaz (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), ce qui lui permet d’être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- Soluble dans majorité des solvants organiques communs comme le THF, l’acétone, le chloroforme.
- Le PLA est sensible à la conjugaison de l’humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation.

**Tableau I.1:** Les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PLA [18].

Caractéristiques	PLA
Densité	<b>1.25</b>
Température de transition vitreuse (°C)	<b>58</b>
Température de fusion (°C)	<b>165-180</b>
Elongation à la rupture (%)	<b>9</b>
Biodégradabilité à 60 jours en compost (%)	<b>100</b>
Perméabilité à la vapeur d’eau (g.m <sup>-2</sup> .j <sup>-2</sup> ) à 25°C	<b>172</b>

**I.4. Avantages et inconvénients des biopolymères****I.4.1. Principaux avantages des biopolymères**

- Neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub>.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

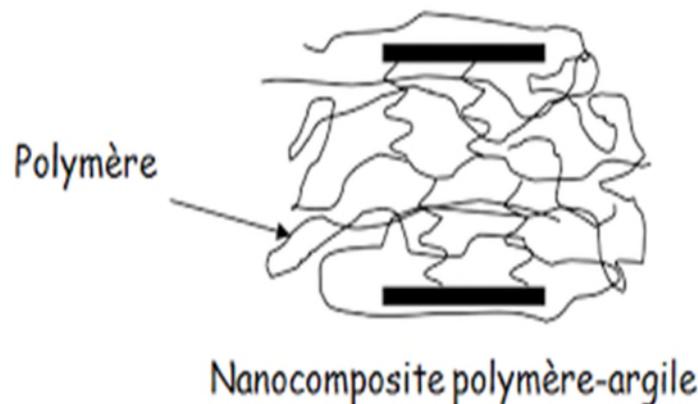
**I.4.2. Inconvénients des biopolymères**

- Prix de vente élevé (coût et faible production).
- Propriétés physiques parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymériques peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7.5 €/kg [19].

*Chapitre II*  
*Généralité sur les*  
*nanocomposites*

## II.1. Matériaux composites

Les composites sont composés d'un ensemble de matériaux différents avec des propriétés également différentes. La plupart du temps, il s'agit de renforts noyés dans une matrice qui doit assurer la cohésion de l'ensemble, répartir les efforts et protéger les renforts contre l'environnement. Les renforts ont une fonction purement structurelle, c'est à dire qu'ils doivent résister aux contraintes imposées. L'avantage de ce type de matériaux est la capacité de s'adapter à l'état de contraintes qu'il va supporter. De cette façon on peut obtenir un matériau optimisé pour la fonction qu'il va réaliser. En plus, ses propriétés spécifiques sont notamment meilleures par rapport aux matériaux classiques comme les métaux. Ces deux caractéristiques ont fait que l'utilisation des matériaux composites est en pleine croissance dans le monde industriel en général et aéronautique en particulier [21].



**Figure II.1 :** Exemple d'un nanocomposite polymère-argile

## II.2. Nanocomposite

Un nanocomposite est constitué de deux éléments : des charges de tailles nanométriques (10-9m) jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice. Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposite. Le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère, fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des

interactions entre la charge et le polymère. Les propriétés macroscopiques modifiées peuvent être des propriétés barrières, optiques, diélectriques, thermique et mécaniques [22].

### **II.3. Nanocharge**

Généralement, il existe deux grandes classes de nanocharges : les nanocharges organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbone ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Les nanocharges inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles ou les silices cependant les plus utilisées actuellement sont les argiles comme le talk ou la montmorillonite[23].

Les nanocharges ont au moins une de leurs dimensions inférieures à 100nm et elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie

#### **II.3.1. Nanocharge à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuillet)**

Dans ce cas, une seule dimension est de l'ordre du nanomètre; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (la pointe) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium).

#### **II.3.2. Nanocharge à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nanofibres)**

Les deux dimensions de la Nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et le troisième est largement plus grande (>100nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskies de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De telles nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

#### **II.3.3. Nanocharge à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques)**

Les trois dimensions de la nanocharges sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules iso dimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice). Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la

rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice [24].

## **II.4. Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites**

### **II.4.1. Polymérisation in-situ**

Cette technique consiste en générale à l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion. La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les feuillets. Les chaînes polymères se forment alors dans l'espace entre les feuillets, et vont écarter ceux-ci, résultant en une augmentation de la distance inter-lamellaire et une certaine exfoliation à la fin de la polymérisation [25].

### **II.4.2. Mélange en solution**

La technique de mélange en solution est une approche qui utilise un solvant dans lequel la charge et le polymère se dispersent séparément. Ensuite, ils sont mélangés ensemble et le solvant est évaporé soit à température ambiante soit à haute température. Il a été montré que le choix du solvant et les conditions d'évaporation conditionnent la qualité de la dispersion finale des charges dans la matrice. En d'autres termes, il faut trouver un bon solvant pour la solubilité du polymère et dans lequel les charges peuvent se disperser et rester stables. Cette technique est largement utilisée pour la fabrication des films nanocomposites polymères flexibles; ceci consiste à couler la solution sur un support non adhésif et à faire évaporer le solvant. Le solvant du mélange est choisi de telle sorte que son point d'ébullition ne soit ni trop bas, pour que l'évaporation du solvant ne soit pas trop rapide, ni trop haut, sinon son élimination sera difficile à la pression atmosphérique. La solution doit devenir peu visqueuse (par une pré-évaporation au cours des étapes de mélange) pour faciliter son coulage, qui se fait sous l'effet de la gravité. Le support non adhésif est généralement une surface de verre. Cette technique est souvent appelée la technique coulée évaporation du solvant, Généralement c'est un procédé facilement utilisable au laboratoire. Néanmoins, il est difficilement transposable à l'échelle industrielle à cause de l'utilisation de solvants, qu'il faut récupérer et éliminer [26].

**II.4.3. Préparation à l'état fondu**

Contrairement au cas précédent, ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer.

La méthode de mélangeage à l'état fondu a été rapportée pour la première fois par Vaia et al en 1993 [27].

Dans cette méthode le recours à un cisaillement dans l'état fondu du polymère est nécessaire pour assurer une bonne dispersion du renfort argileux. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Cependant des extrudeuses mono ou bi-vis, des broyeurs à billes ou des calandreuses peuvent être nécessaires en raison de la viscosité élevée des mélanges. Cette méthode ressemble à la méthode de mélangeage en solution déjà vue à la différence que le milieu dispersant possède une viscosité élevée. Pour favoriser les interactions polymère/renfort il s'avère nécessaire d'ajouter un agent comptabilisant qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre traditionnelles des polymères. Cette méthode a la préférence du milieu industriel du fait de sa simplicité et sa rentabilité [28].

**II.5. Propriété des nanocomposite****II.5.1. Stabilité dimensionnelle**

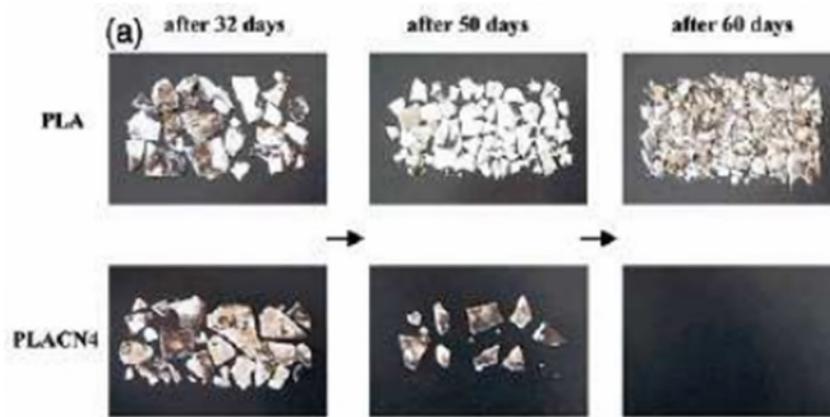
On trouve dans la littérature des travaux montrant que la présence de charges lamellaires entraîne une diminution du facteur d'expansion, facteur important lors de la mise en œuvre.

**II.5.2. Conductivité Ionique**

Wu et al. ainsi que Vaia et al. ont ouvert la voie de l'utilisation des nanocomposites lamellaires pour les électrolytes solides. Vaia et al. montrent une stabilité de la conductivité ionique dans le cas de mélanges POE/Montmorillonite à température ambiante comparé au POE/LiBF<sub>4</sub> traditionnellement utilisé [29].

**II.5.3. Influence sur la biodégradabilité**

L'incorporation de Montmorillonite au sein d'un polymère biodégradable a permis d'accélérer la décomposition de celui-ci. Pour certains auteurs les charges auraient un rôle catalytique. Ce qui permet d'entrevoir aussi l'utilisation de ces matériaux dans une politique de développement durable notamment dans l'agriculture [29].



**Figure I.2 :** Dégradation accélérée d'un Poly lactide (PLA) avec 4% de MMT

#### II.5.4. Propriétés Optiques

La faible taille des particules permet d'obtenir dans le cas d'une bonne dispersion une très faible influence de leur présence sur l'absorption ou l'absorption de la lumière visible. Strawhecker et al. Montrent que la transmission des ondes UV peut être atténuée tandis que celles du visible ne le sont pas [29].

*Chapitre III*  
*Généralité sur les*  
*membranes*

### III.1. Définition

La membrane est définie comme une couche mince semi-perméable séparant deux milieux et/ou agissant comme une barrière active ou passive au transfert de matière entre ces deux milieux. Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être produit par différentes forces (chimique ou physique) correspondant à une variation d'un ou de plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux qui sépare la membrane [30].

Les procédés membranaires permettent donc de concentrer, de purifier ou de fractionner une solution.

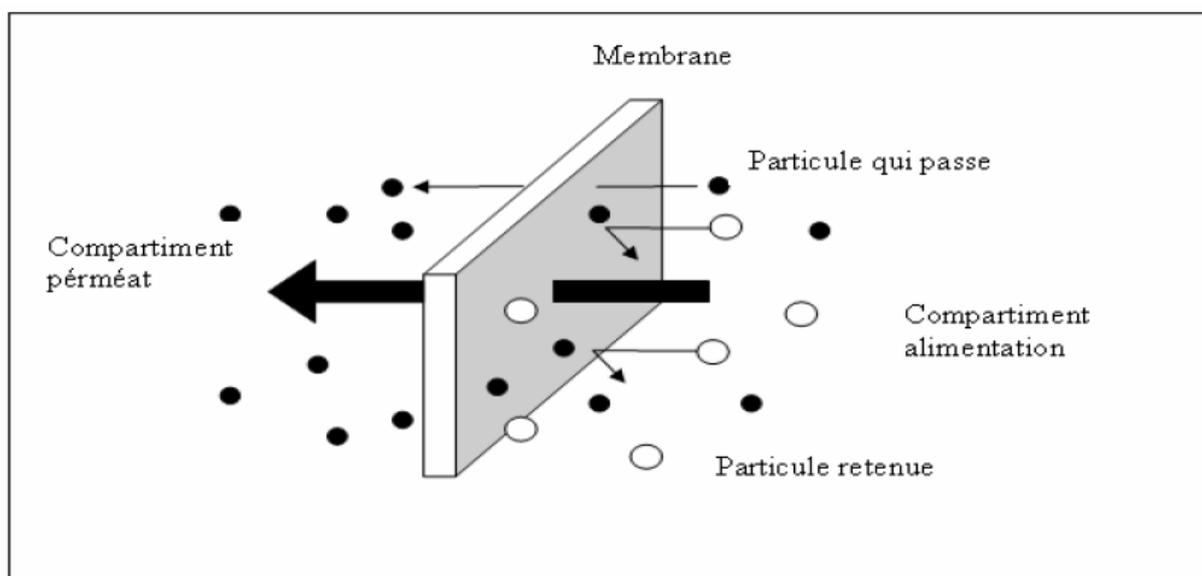
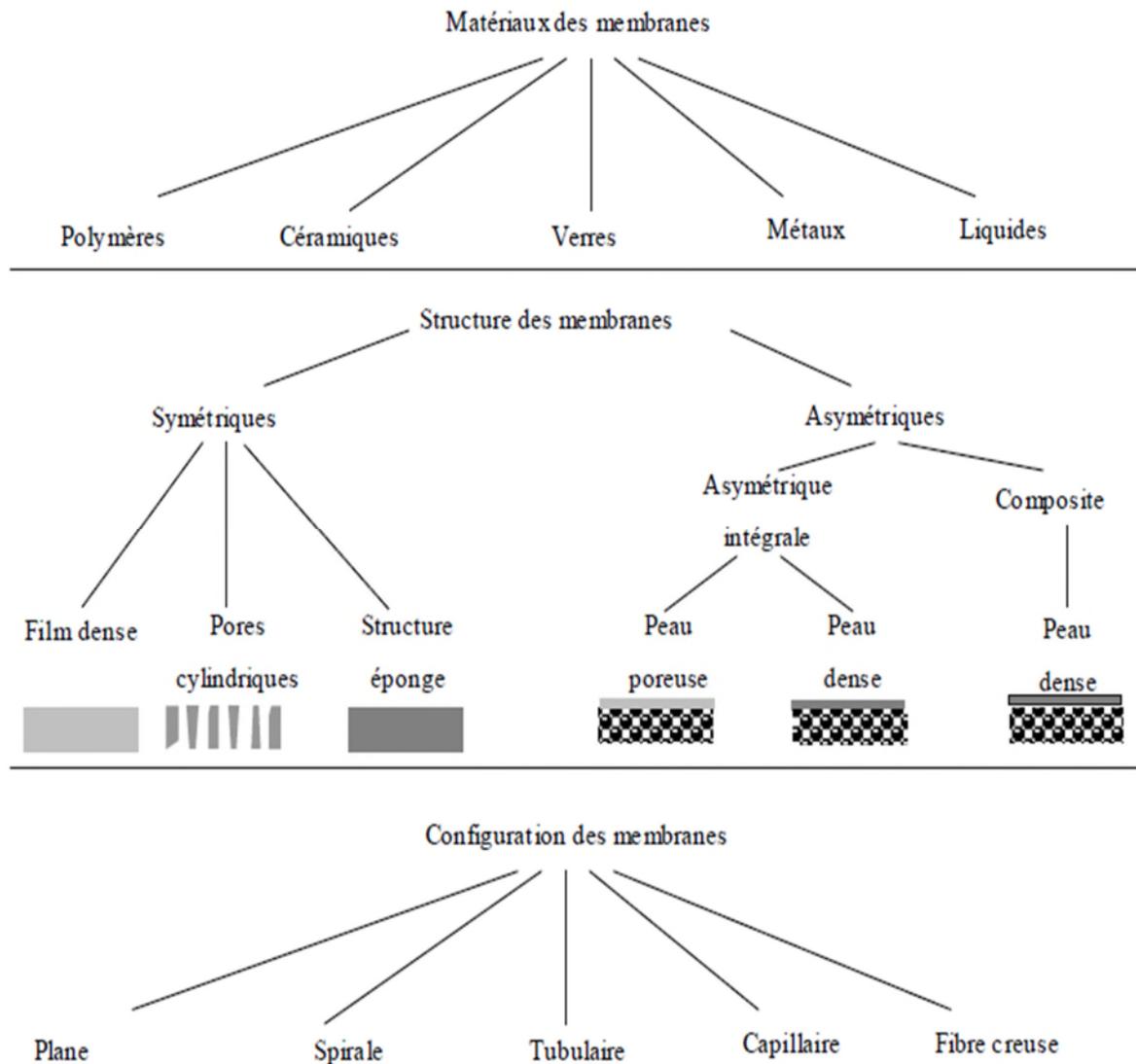


Figure III.1 : Représentation d'une membrane sélective

### III.2. Classification des membranes

Les membranes synthétiques montrent une grande variété dans leur structure physique et les matériaux dont elles sont faites. Basées sur leur structure, elles peuvent être classifiées en quatre groupes : membranes poreuses, membranes denses homogènes, membranes denses portant des charges électriques et des liquides ou films denses contenant des porteurs sélectifs. On distingue des membranes symétriques dont la structure est homogène sur toute la section transversale, et des membranes asymétriques dont la structure varie sur la section transversale. Plusieurs matériaux sont utilisés dans la préparation des membranes synthétiques à savoir les polymères, le verre, les métaux et les céramiques ; qu'on peut mettre sous plusieurs configurations en l'occurrence les configurations plates, tubulaires, fibres creuses et spirales (Figure I.2). Ces matériaux peuvent être neutres ou chargés [30].



**Figure III.2 :** La morphologie, les matériaux et la configuration de quelques membranes synthétique [30].

### III.3. Préparation et formation des membranes

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés pour la préparation des membranes synthétiques, et peuvent être inorganiques (la céramique, le verre, les métaux ...) ou organiques incluant les différents types de polymères. En effet, il est judicieux de choisir la technique la plus appropriée pour la modification de matériaux et obtenir une morphologie bien spécifique, pour une séparation bien définie [31]. A cet effet, plusieurs techniques sont appliquées pour la préparation des membranes synthétiques que ce soit à partir des matériaux inorganiques qu'organiques ; en l'occurrence l'agglomération, l'irradiation-corrosion, la lixiviation, l'étirement et l'inversion de phase.

### **III.4. Principe**

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse, de la nanofiltration, de l'ultrafiltration et de la microfiltration, un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse).

Lorsqu'il s'agit d'une action de séparation conduite sous gradient de pression, la classification des procédés se fait généralement selon la taille des pores des membranes et la tailles des composés retenus.

### **III.5. Procédés membranaire principaux**

#### **III.5.1. Osmose inverse**

Typiquement utilisée pour le dessalement de l'eau de mer ou la déminéralisation des eaux saumâtres, l'osmose inverse est la plus ancienne des techniques de séparation par membrane. Elle utilise des membranes denses pour retenir la majorité des solutés et ne laisser passer que le solvant (l'eau, en général). Le principe repose sur l'application, côté alimentation, d'une pression supérieure à la différence de pression osmotique du retentât et du perméat pour forcer le solvant à passer à travers la membrane. Les pressions appliquées sont comprises entre 30 et 80 bars.

#### **III.5.2. Nanofiltration**

Les membranes de nanofiltration sont partiellement perméables aux sels monovalents et aux molécules organiques de masse molaire inférieure à 300 g mol<sup>-1</sup> [32]. Elles assurent une sélection entre sels monovalents et multivalents. Les pressions transmembranaires mises en œuvre sont légèrement inférieures à celles appliquées en osmose inverse (entre 10 et 40 bar).

La nanofiltration s'applique classiquement en adoucissement de l'eau ou encore dans le domaine pharmaceutique pour la concentration d'antibiotiques, par exemple.

### III.5.3. Ultrafiltration

Contrairement à l'osmose inverse et à la nanofiltration qui effectue une séparation à haute pression transmembranaire, l'ultrafiltration est une opération de filtration membranaire conduite à faible pression transmembranaire de l'ordre de quelques bars (entre 1 et 5 bar). Elle repose sur l'utilisation de membranes microporeuses avec des diamètres de pores de 3 à 100 nm qui laissent passer partiellement tout soluté d'une taille inférieure au seuil de coupure de celles-ci [32]. L'ultrafiltration trouve des applications diverses notamment dans l'agroalimentaire (clarification du vin, des jus de fruit, fractionnement du lait...) et dans l'environnement (potabilisation de l'eau ou en association à un traitement biologique dans les bioréacteurs à membranes...).

### III.5.4. Microfiltration

Tout comme l'ultrafiltration, la microfiltration se classe dans les procédés nécessitant une faible pression transmembranaire pour leur mise en œuvre (< 1 bar). Toutefois, la microfiltration s'applique plutôt à la clarification de suspensions contenant des particules solides ou des macromolécules de dimension colloïdale (0,1 à 20 µm) [33]. Les membranes utilisées sont des tailles de pores variant entre 0,1 et 10 µm [34]. La microfiltration est particulièrement utilisée pour la stérilisation de produits thermosensibles (lait, jus de fruit...).

## III.6. Application des membranes dans la photocatalyse hétérogène

### III.6.1. Définition

La photocatalyse hétérogène implique des photos réactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photo réaction- catalysée. Si la photo excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photo excité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photo réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyse ou à une semi-conductrice photo sensibilisateur [35].

### III.6.2. Semi-conducteur

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le

cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap ou une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon. L'énergie de gap du semi-conducteur est varié dans un large domaine de 0.1 à 3.5 eV.

### III.6.3. Principe de photocatalyse et Mécanisme de dégradation

La photocatalyse implique la photo excitation d'un semi-conducteur par absorption de lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée. [36]

Le principe de la photocatalyse repose sur 04 étapes consécutives, prenons l'exemple de la photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> [42]

#### Etape 1 : Production de paires électron/trou

Elle consiste à produire les paires e<sup>-</sup>/trou car le TiO<sub>2</sub> est un semi-conducteur ayant une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ( $\lambda < 380$  nm). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron) dans la bande de conduction [42].



#### Etape 2 : Séparation des électrons et trous

La durée de vie des paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien sûr éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti<sup>3+</sup> au lieu de Ti<sup>4+</sup>) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O<sub>2</sub><sup>-•</sup> très réactives. Le schéma de la (fig.) résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO<sub>2</sub>) tout en expliquant la dégradation des polluants [42].

**Etape 3 : Réactions d'oxydations et de réductions**

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

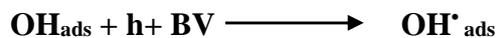
D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux super oxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical super oxyde peut mener à la formation d'un radical hydro peroxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{O}_2$ .



D'autre part, les trous  $h^+$  réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et  $\text{R}^{\bullet}$  en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur [42] :

**Etape 4 : Dégradation des molécules organiques**

Les radicaux générés ( $\text{OH}^{\bullet}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet -}$ ,  $\text{R}^{\bullet}$ ) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser dans cas parfait. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $Fe^{3+}$ , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux  $OH^\bullet$  [42].

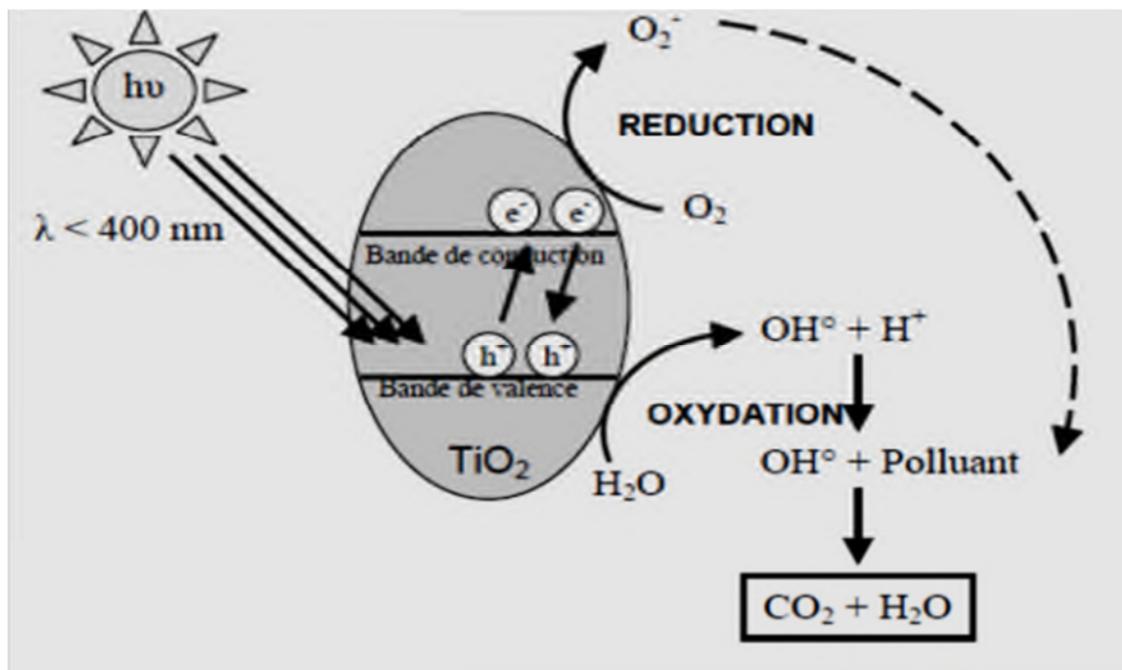
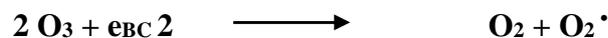


Figure III.3 : Dégradation des polluants sur la surface du  $TiO_2$ .

#### III.6.4. Définition d'un colorant

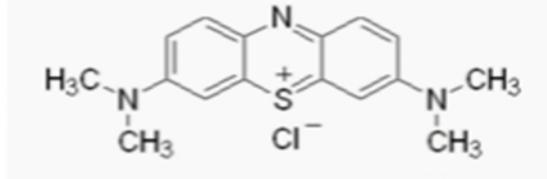
Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'opération qui conduit ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression enduction, peinture. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat [33]. 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.

### III.6.4.1. Revue bibliographique sur le bleu de méthylène

#### Propriétés physico-chimiques

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 [40]

**Tableau III.1:** Les propriétés physico-chimiques du BM. [41]

Propriétés	Détails
Dénomination	Bleu de Méthylène ou chlorure de méthylthioninium, Basic blue 9 (CL)
Appellation chimique	Chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium.
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse Molaire	319,86g/mol
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50
Point de fusion (°C)	180
$\lambda_{max}$ (nm)	663
Structure	

### III.6.5. Utilisation du bleu de méthylène

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce composé : le BM est un colorant vital, il colore certaines structures histologiques, accélère la réduction des méthémoglobines ; c'est un antiseptique et un antirhumatismal. Le BM est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [38]. Le BM se trouve dans le coton, bois, soie et papier. C'est un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses et une photo sensibiliser

actif pour le traitement des tumeurs malignes ; et un traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [39] ...etc.

*Chapitre IV*  
*Matériels et méthodes*

Dans ce chapitre, nous allons décrire le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Commenant, par la présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques physico-chimiques suivent par la présentation des méthodes de mise en œuvre nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>, PLA/C30B, et PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B. En second lieu, les conditions de biodégradation du PLA dans un milieu solide en présence d'Aspergillus Niger ainsi que l'étude de la photocatalyse sont décrites. Enfin, on donnera un aperçu des différentes techniques d'analyses utilisées pour la caractérisation des formulations préparées.

#### IV.1. Présentation des matériaux

➤ Le polyacide lactique (PLA) utilisé est fabriqué par la Société Nature WORKS LLC (Etats-Unis). Commercialisé sous le nom d'Ingeo TM Biopolymères 7001D. Les principales caractéristiques de ce polymère sont représentées dans le **Tableau IV.1**:

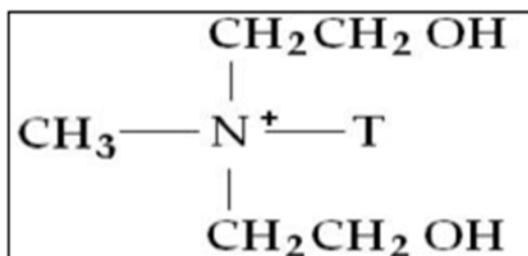
**Tableau IV.1:** Les principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D [43].

Propriétés physiques	Ingeo 7001D	Méthode ASTM
Densité	1, 24	D792
Indice de fluidité g/10min (210°C , 2.16kg)	6	D1238
La température de transition vitreuse (°C)	55-60	D3418
La température de fusion (°C)	145-160	D3418
Taux de cristallinité (%)	1, 5	
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol <sup>-1</sup> )	75000	
Clarté	Transparent	Transparent



**Figure IV.1 :** Les granulés de PLA vierge.

➤ La Cloisite 30B est une argile organiquement modifiée, commercialisée par la société Southern Clay Product (Texas, USA). La structure chimique de l'ion ammonium présent dans la Cloisite 30B est schématisée ci dessous :



**Figure IV.2 :** Structure chimique de l'ion modificateur de la Cloisite 30B [44].

T (Tallow) : Représente une chaîne hydrocarbonée. Sa composition en pourcentage en masse des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de : 65% de C18, 3% de C16 et 5% de C14.

Les principales caractéristiques de la Cloisite 30B sont présentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.2:** Les principales caractéristiques de la C30B [45, 46].

Type	Cloisite 30B
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow
C.E.C (mec /100g)	90
Taux d'humidité (% en poids)	< 3%
Densité de poudre (g/ cm <sup>3</sup> )	1, 98
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	750



**Figure IV.3 :** La poudre d'argile organique (C30B)

➤ L'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) fourni par la société Biochem connu sous le nom commercial (P 25) fourni par le laboratoire de chimie des surfaces et thermodynamique, Université A.Mira Bejaïa.

**Tableau IV.3:** Caractéristiques de la nanoparticule TiO<sub>2</sub>.

Nom	Dioxyde de titane « TiO <sub>2</sub> , P25 »
Formule chimique	TiO <sub>2</sub>
Masse molaire (g/mole)	79, 87
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3, 8
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
Taille des particules (nm)	21
pH en solution aqueuse	3-4
Porosité	Non poreux
Composition	80% anatase et 20% rutile
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	50, 46

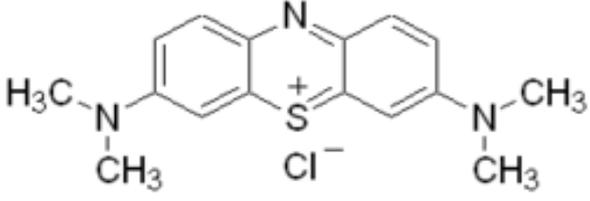
➤ Le solvant utilisé pour préparer les nanobiocomposites à base de PLA est le chloroforme CHCl<sub>3</sub> fournie par Honeywell.

Ces propriétés physico-chimiques sont les suites :

- Masse molaire: 119, 38g/mol.
- Température d'ébullition : 60-62°C.
- Densité : 1, 478g/cm<sup>3</sup>.

➤ L'adsorbats utilisé dans notre travail est le bleu de méthylène, qui est un colorant cationique. Les principales caractéristiques sont présentées dans le Tableau IV.4.

**Tableau IV.4:** Caractéristiques du bleu de méthylène [50].

Propriétés	Bleu de méthylène
Formule brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Structure chimique	
Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3, 7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Masse molaire (g/mole)	319, 85
$\lambda_{\max}$ (nm)	664
Famille	Colorant cationique.
PKa	3.8

## IV.2. Procédés de mise en œuvre

Pour élaborer les membranes polymères, nous avons utilisé la voie solvant.

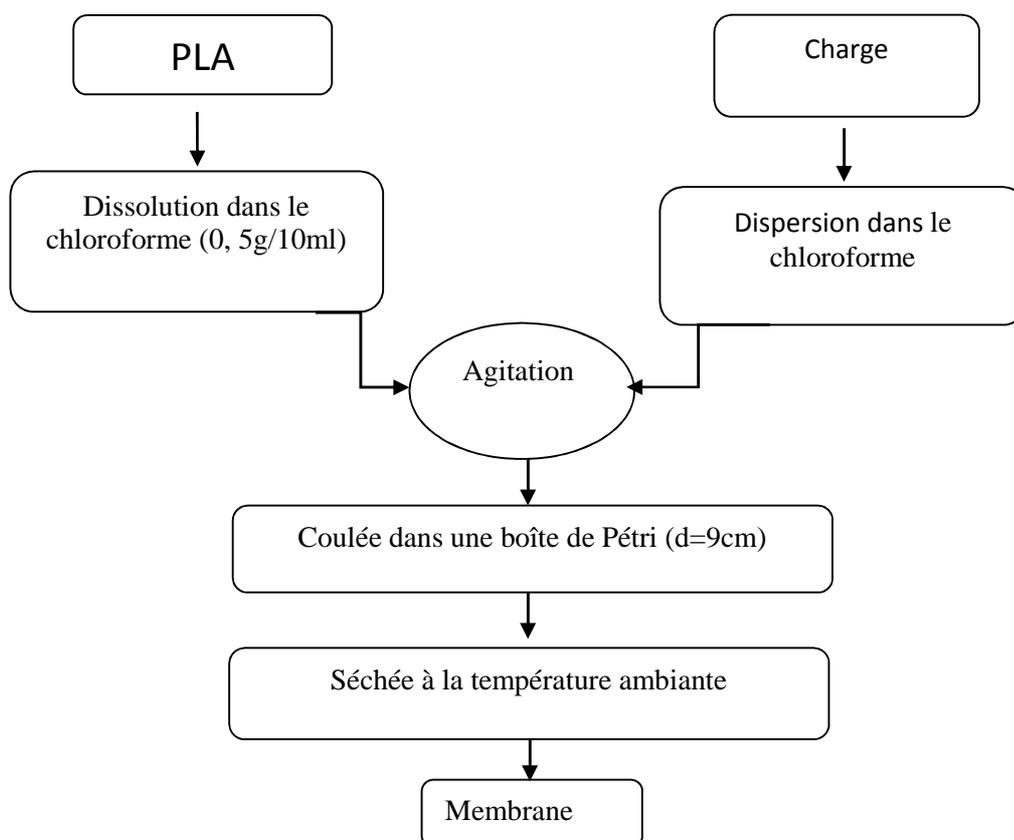
➤ **Préparation des membranes PLA pur** : Les différentes étapes de préparation des films sont schématisées sur la **figure IV.4**. Les granulés PLA sont étuvés pendant 24 heures à 60 °C afin de diminuer le taux d'humidité. Elles ont été préparées comme suite : 0, 5 g de PLA *granulés* ont été mises sous agitation magnétique dans une solution aqueuse de chloroforme 10 ml pendant 24h à température ambiante. Ensuite, la solution macromoléculaire est versée dans des boîtes de Pétri et séchée la température ambiante pendant 72h pour permettre l'évaporation totale du solvant. Enfin, les films préparés sont démoulés puis stockés.

➤ **Préparation des membranes PLA/TiO<sub>2</sub>** : La nanoparticule TiO<sub>2</sub> et le PLA sont préalablement étuvés à 60 °C pendant 24 heures. Nous avons dissous le PLA dans une

solution aqueuse de chloroforme (0, 5g/10 ml) à l'aide d'une agitation magnétique à température ambiante pendant 24 heures. Au même temps, nous avons fait disperser la charge  $\text{TiO}_2$  à différents pourcentages massiques par rapport au PLA (5% et 10%) dans 10ml de chloroforme, après 24heures d'agitation, nous les avons mélangés avec les solutions à base de PLA, et tout le système a été soumis à une agitation pendant 24 heures. Pour finir, nous avons étalé les solutions dans des boîtes pétries.

➤ **Préparation des membranes PLA/C30B et PLA/ $\text{TiO}_2$ /C30B:** Le protocole expérimental suivi pour la préparation des membranes PLA/C30B et PLA/ $\text{TiO}_2$ /C30B est le même que celui utilisé pour PLA/ $\text{TiO}_2$ . La Cloisite 30B est ajoutée à une concentration massique de 5 et 10 % dans les nanocomposite PLA/C30B. Le mélange  $\text{TiO}_2$ /C30B (50/50%) est ajouté à un pourcentage massique de 5 et 10%.

La Figure IV.4 met clairement en évidence le protocole suivi lors de la fabrication des membranes contenant les charges (PLA/C30B). Les différentes compositions des formulations préparées sont illustrés dans le Tableau IV.5.



**Figure IV.4 :** Préparation des films à base de PLA.

**Tableau IV.5:** Compositions des formulations préparées.

<b>Formulation</b>	<b>PLA (g)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (g)</b>	<b>C30B (g)</b>
PLA	0.5	0	0
PLA/C30B 5%	0.5	0	0.025
PLA/TiO <sub>2</sub> 5%	0.5	0.025	0
PLA/TiO <sub>2</sub> 10%	0.5	0.05	0
PLA/TiO <sub>2</sub> /C30B5%	0.5	0.0125	0.0125
PLA/TiO <sub>2</sub> /C30B10%	0.5	0.025	0.025
PLA/C30B 10%	0.5	0	0.05

### **IV.3. Application des membranes dans le domaine de traitement des eaux**

#### **IV.3.1. Dégradation par photocatalyse**

##### **IV.3.1.1. Préparation des solutions**

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

##### **IV.3.1.2. Dégradation par photolyse directe (procédés d'oxydation avancés en phase homogène).**

Dans un bécher, 100 ml de la solution (10 mg/l) de bleu de méthylène a 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, les échantillons sont mis dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur et la lecture de l'absorbance est effectuée par le spectrophotomètre UV/Visible. Les concentrations des solutions sont déterminées en utilisant la loi de Beer-Lambert.

##### **IV.3.1.3. Description des essais d'adsorption**

Les expériences d'adsorption à l'abri de lumière consistent à introduire dans un bécher un volume de 100ml d'une solution du bleu de méthylène, à la présence de différents matériaux (TiO<sub>2</sub>, C30B, TiO<sub>2</sub>/C30B) sous agitation magnétique. Avant d'introduire la solution du bleu de méthylène dans le bécher, un échantillon témoin est prélevé (noté  $t_0$ ). Dès que la cinétique d'adsorption commence, on effectue des prélèvements à des intervalles du temps réguliers (chaque 5 min), ensuite on les fait passer à la centrifugeuse (6000

tour/min, pendant 5 min) pour séparer le surnageant des suspensions des matériaux dans le cas des poudres, les échantillons sont passés par la suite au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée.

Les quantités adsorbées sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_t) * V / m$$

Où :

**Q<sub>ads</sub>**: Quantité adsorbée au temps t (mol/g).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mol/L).

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat (mol /L) à l'instant t du processus d'adsorption.

**V** : Volume de la solution (L).

**m** : Masse d'adsorbant (g).

#### IV.3.1.4. Le 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).

$$R (\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100 \dots\dots\dots \text{Équation (1)}$$

Avec :

**A<sub>0</sub>**: Absorbance de la solution à traiter .

**A<sub>t</sub>**: Absorbance à un instant t du traitement.

Ou bien :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots \text{Équation (2)}$$

Ou :

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale du colorant (mol/L).

**C<sub>t</sub>**: Concentration résiduelle du colorant en solution (mol/L).

#### IV.3.1.5. 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 de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 minutes pour les poudres et 1h pour les films, Après la période d'adsorption, un échantillon de solution est prélevés, 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.

#### IV.4. Tests de biodégradation dans un milieu solide en présence d'*Aspergillus Niger*

Ce test consiste à la mise en contact des films polymères très mince, qui constitueront la seule source de carbone, avec un champignon d'*Aspergillus Niger*(procuré du laboratoire

de micro biologie de l'université de Bejaïa) et un milieu de culture solide, exempte de source de carbone, placés dans des boîtes Pétri.

#### IV.4.1. Préparation du milieu de culture (CZAPEK-DOX)

Le milieu de culture choisi est constitué de sels minéraux nutritifs (CZAPEK-DOX) dont la composition pour 1000 ml d'eau distillée est donnée dans le **Tableau IV.6**. Après la dissolution totale des cinq sels dans 500 ml d'eau distillée, on a ajusté le Ph de cette solution à 6, 85. Pour avoir un milieu solide, on a préparé une solution de 500 ml contenant 15 g d'agar qui a été mélangé avec la première solution. La suspension résultante est autoclavée à 120°C pendant 20 min pour éliminer toute activité microbienne susceptible de contaminer les échantillons.

**Tableau IV.6:** Composition du milieu de culture.

Type de sel	Masse (g)
NaNO <sub>3</sub>	2
MgSO <sub>4</sub>	0, 5
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1
KCl	0, 5
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7H <sub>2</sub> O)	0, 01

#### IV.4.2. Inoculation des boîtes pétries

Avant de commencer la manipulation, on a procédé au nettoyage du lieu d'expérience et à la stérilisation des films polymères par de l'eau javel et de l'éthanol, respectivement, et en présence de deux becs benzène (allumés pendant toute la durée d'expérience). Après cette étape, un volume suffisant du milieu de culture solide (préalablement chauffé) est versé dans des boîtes Pétri auxquelles nous avons ajouté un échantillon des formulations préparés et une quantité d'*Aspergillus Niger* sur la surface par la méthode de repiquage ensuite les boîtes ont été fermées et soumises à l'incubation à une température de 30 °C dans une étuve pendant 30 jour.



**Figure IV.5** : Inoculation des différentes formulations préparées dans des boîtes Pétri en présence d'*Aspergillus Niger*.

## IV.5. Techniques de caractérisation

Pour mettre en évidence les performances et la dégradation des matériaux étudiés, différentes techniques ont été utilisés à savoir :

- Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Analyse thermogravimétrie (ATG/DTG).
- Angle de contact.

### IV.5.1. Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier IRTF-ATR

La Spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lamber [47] :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

**C** : concentration de l'espace absorbante ( $\text{mol} \cdot \text{m}^3$ ).

**l** : longueur de trajet optique (m).

**$\epsilon$** : coefficient d'extinction molaire de l'espace absorbée. ( $\text{mol}^{-1} \text{m}^2$ )

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant du traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines. Les spectres IRTF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans le domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des films de 110  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



**Figure IV.6 :** Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

#### IV.5.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour étudier la structure des nanocomposites, en effet la position, la forme et l'intensité des différents pics permettant d'évaluer la dispersion des feuillets de la nanocharge dans la matrice du polymère et permet aussi de caractériser la structure cristalline d'un matériau.

La diffraction des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X diffractés par un matériau. Nous avons étudié la diffraction s'effectuant spéculairement sur la surface plane de l'échantillon, en fonction de l'angle  $2\theta$  entre le faisceau de rayons X incident et l'échantillon.

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un diffractomètre de type EMPYREAN PANALYTICAL au sein de l'Université Abderrahmane Mira de Béjaïa (**figure IV.7**), de longueur d'onde  $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$ . Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,052 Et la plage d'angle ( $2\theta$ ) est comprise entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$ . La loi de Bragg permet de

déterminer l'ensemble des distances réticulaires  $d$  (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau[49].

$$n \lambda = 2d \sin\theta \dots\dots$$

$d$  : Distance interfoliaire.

$\theta$  : Angle d'incidence des rayons X.

$n$  : Ordre de diffraction (nombre entier positif).

$\lambda$ : Longueur d'onde caractéristiques des rayons X.

Le pourcentage de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'aire de la phase Cristalline à l'aire totale comme le montre l'équation suivante :

$$X_C = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100 \dots\dots\dots \text{Equation 2}$$

Ou  $X_c$  est le pourcentage de cristallinité,  $A_c$  est l'aire de la phase cristalline et  $A_a$  est l'aire de la phase amorphe.



Figure IV.7 : Photographie de la machine de DRX.

### IV.5.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique est une méthode d'analyse quantitative permettant d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique.

L'appareillage thermogravimétrique utilisé est de type LINSEIS, modèle ST PT 1600, Une masse de 25 mg est introduite dans un creuset en Alumine. L'expérience a été menée en milieu inerte avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 20°C/min entre 20 et 600°C.



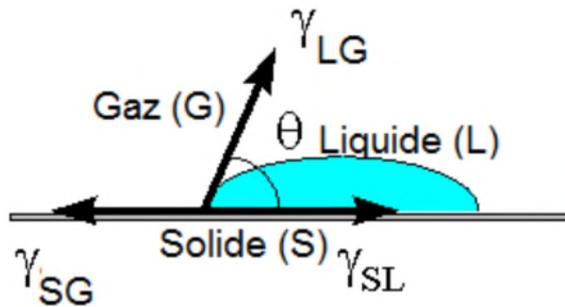
**Figure IV.8 :** Appareillage de L'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

### IV.5.4. Angle de contact

La mesure de l'angle de contact est une technique permettant d'obtenir des informations sur les propriétés de mouillabilité de la surface d'un matériau par rapport à un certain liquide, ainsi que de déterminer l'énergie de surface du matériau en utilisant des liquides de polarité différente. 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 [49]



**Figure IV.9 :** Forces appliquées sur une goutte de liquide posée sur un solide.

Dans le cas de l'eau :

- 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 ultra hydrophobe.
- L'appareillage utilisé est de marque KRUSS Drop shape analyzer (Allemagne).

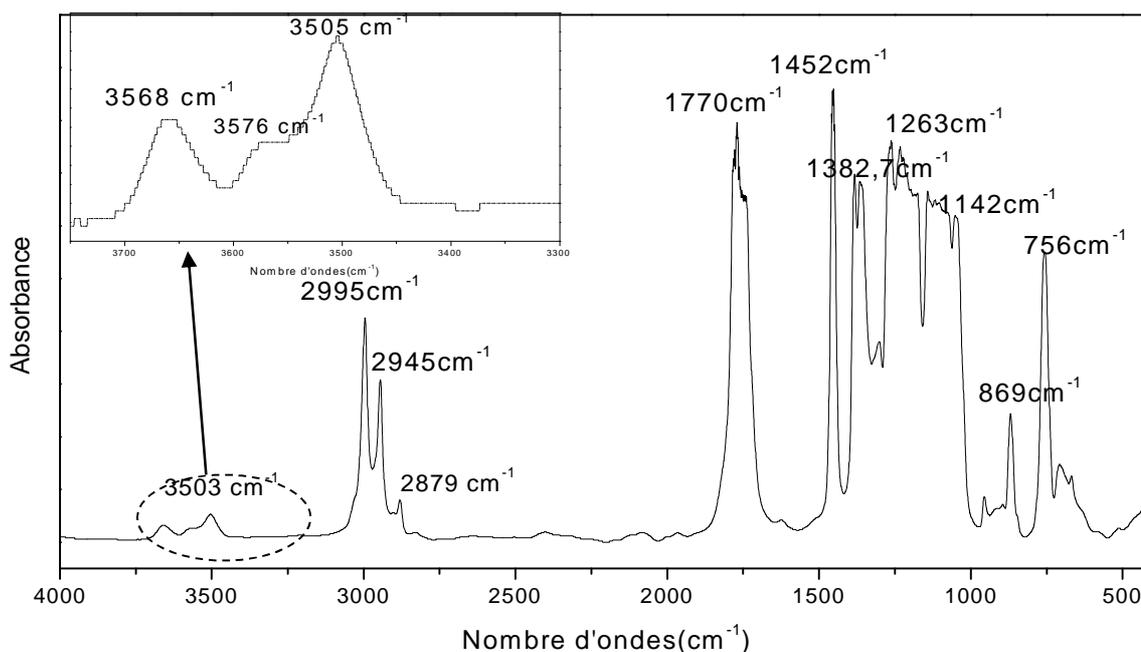
*Chapitre V*  
*Résultats et Discussions*

Ce chapitre est consacré d'une part, à l'étude des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/TiO<sub>2</sub> et PLA/C30B/TiO<sub>2</sub> préparés par voie solvant et la mise en évidence des différentes relations structure-propriétés. L'effet de l'introduction d'une nanocharges lamellaire de type Cloisite 30B et TiO<sub>2</sub> dans la matrice du PLA. D'autre part, à l'étude de l'influence de ces nanocharges sur la biodégradation du PLA et la photocatalyse.

## V.1. Caractérisation des membranes préparées

### V.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF-ATR

Les spectres IRTF-ATR du PLA, la Cloisite 30B, et du TiO<sub>2</sub> sont présentés sur les Figures V.1, V.2 et V.3 respectivement.



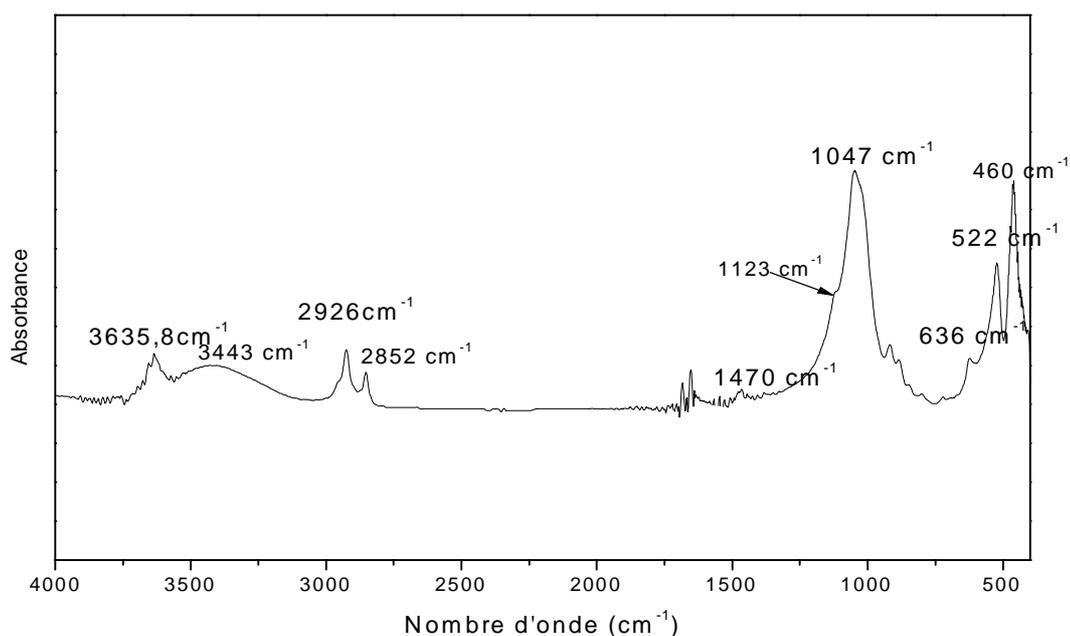
**Figure V.1 :** Spectre IRTF-ATR du PLA.

Le spectre IRTF du PLA enregistré dans la région 4000-400 cm<sup>-1</sup> (Figure V.1) montre plusieurs bandes d'absorption caractéristique du PLA :

- Deux bandes d'absorption à 3568 et 3503 cm<sup>-1</sup>, attribuées aux groupements OH présents dans les alcools et les acides carboxyliques du PLA.

- Deux pics centrés à 2995 et 2945  $\text{cm}^{-1}$ , attribués aux vibrations d'élongations des groupements -CH.
- Une bande de forte intensité, localisée à 1770  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'absorption des groupements carbonyles des esters présents dans le PLA.
- Des larges bandes d'absorption centrées à 1452, 1382 et 1362  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques des groupements  $\text{CH}_3$ .
- Des bandes d'absorptions situées à 1263, 1142, 1090 et 1045  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O.
- Deux pics situés à 869 et 756  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.

Ces bandes d'absorption ont été aussi rapportés dans la littérature [51]

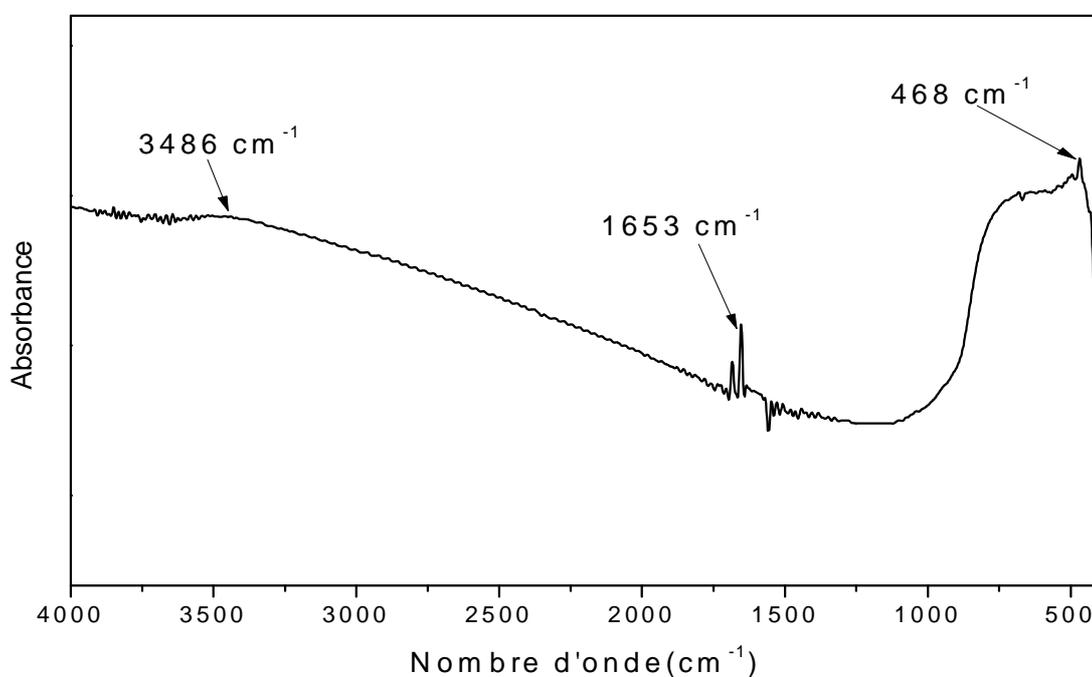


**Figure V.2 :** Spectre IRTF-ATR de la C30B.

On constate que le spectre IRTF de la nanocharges (C30B) (Figure V.2) révèle l'existence de plusieurs bandes d'absorption :

- Deux bandes d'absorption vers 3635  $\text{cm}^{-1}$  et 3443  $\text{cm}^{-1}$  attribuées aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (OH) libres et liés (Al-OH) et (Si-OH) situés dans les couches octaédrique et tétraédrique des nanocharges, respectivement.

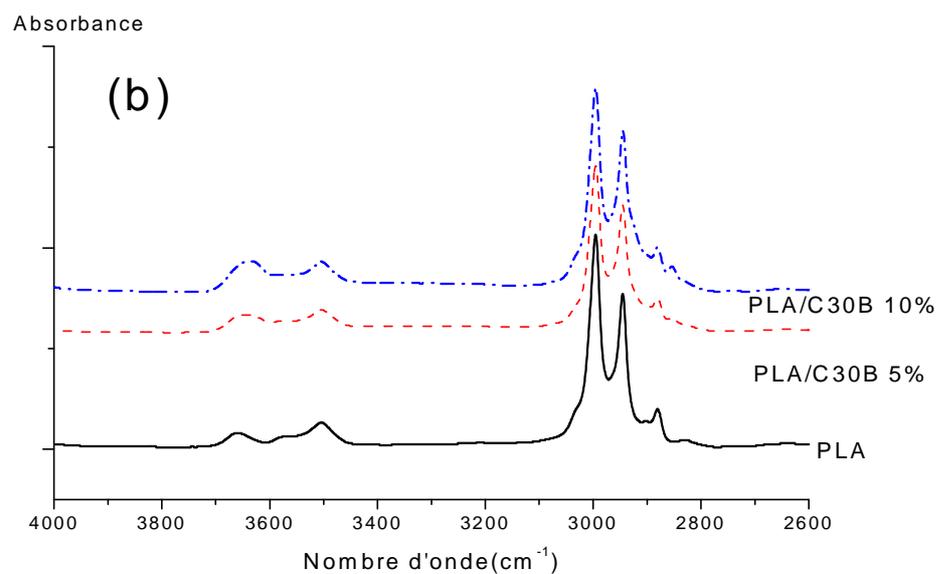
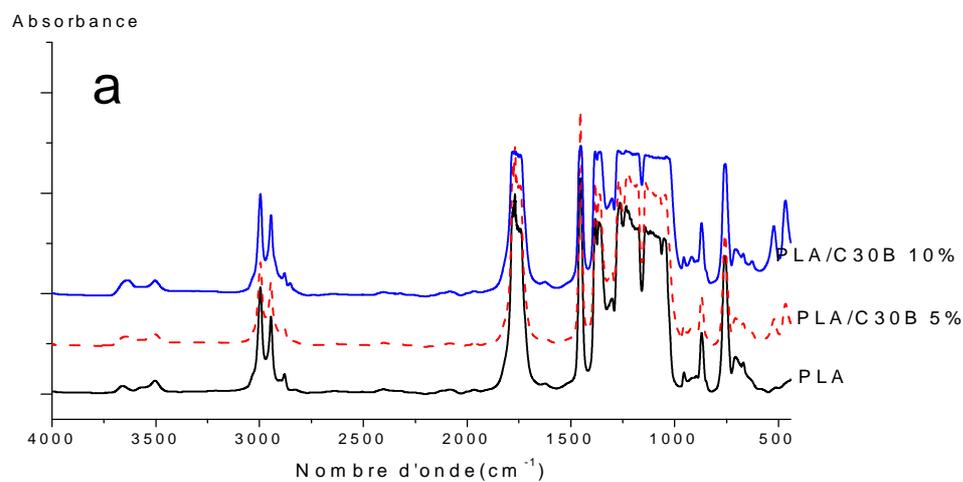
- Deux bandes paraissant vers  $2926\text{ cm}^{-1}$  et  $2852\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de la Cloisite 30B correspondant aux vibrations d'élongations des liaisons C-H des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  du surfactant [52].
- Une bande d'absorption de faible intensité située à  $1470\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au groupement (C-N) de l'alkylammonium.
- Un épaulement à  $1123\text{ cm}^{-1}$  et une bande d'absorption de forte intensité localisée à  $1047\text{ cm}^{-1}$ , correspondent aux vibrations de déformation et d'élongation des groupements (Si-O-Si) de la MMT, et deux autres vers  $522\text{ cm}^{-1}$  et  $460\text{ cm}^{-1}$ , celles-ci sont associées aux vibrations de déformation de groupement (Si-O-Al) et (Si-O-Si), respectivement [52]

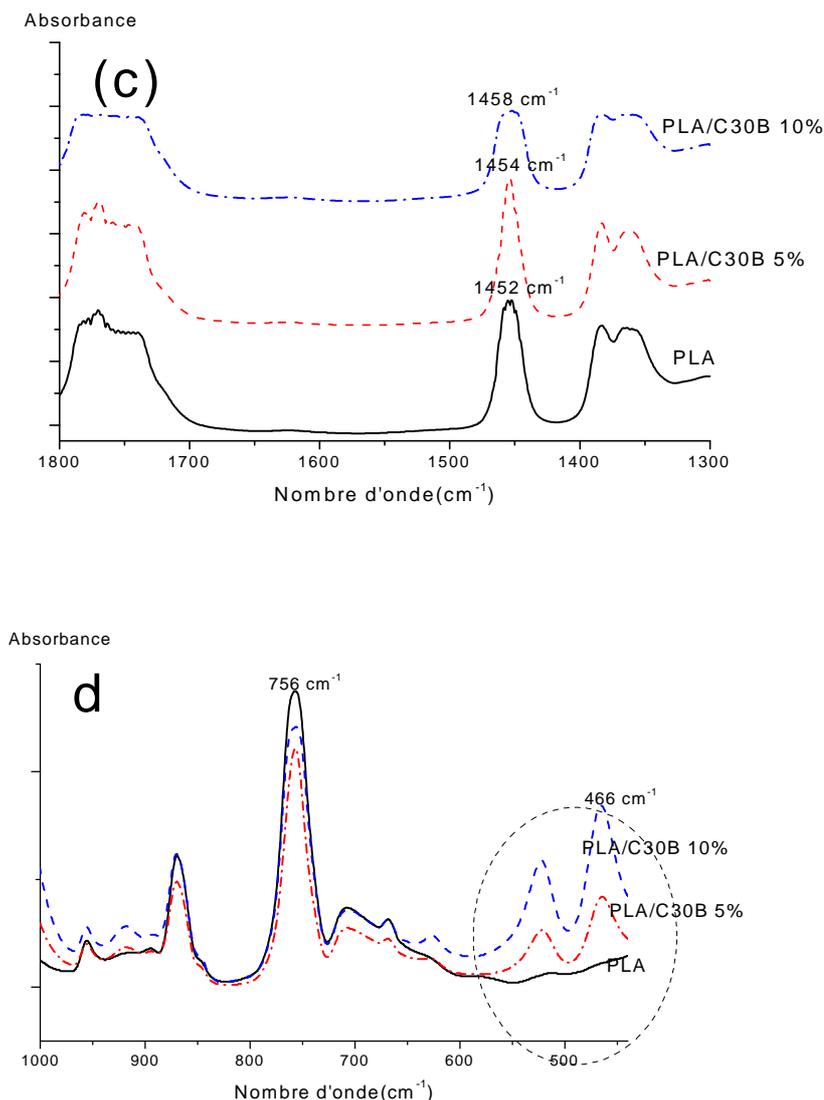


**Figure V.3 :** Spectre IRTF du  $\text{TiO}_2$ .

Le spectre IRTF du  $\text{TiO}_2$  (Figure V.3) montre divers pics caractéristiques de la nanoparticule  $\text{TiO}_2$ . Dans ce spectre, la bande d'absorption à  $3486\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles ( $\text{TiO}_2\text{---OH}$ ) des nanoparticules du  $\text{TiO}_2$ . Le pic localisé à l'environ  $1653\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations des liaisons O-H de l'eau adsorbée par la nanoparticule. Plusieurs bandes d'absorption de fortes intensités entre 1000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations des liaisons Ti-O-Ti caractéristique des nanoparticules  $\text{TiO}_2$  [53].

La Figure V.4 montre les spectres IRTF-ATR des films PLA/C30B à différentes concentrations en nanocharge (0, 5 et 10%).

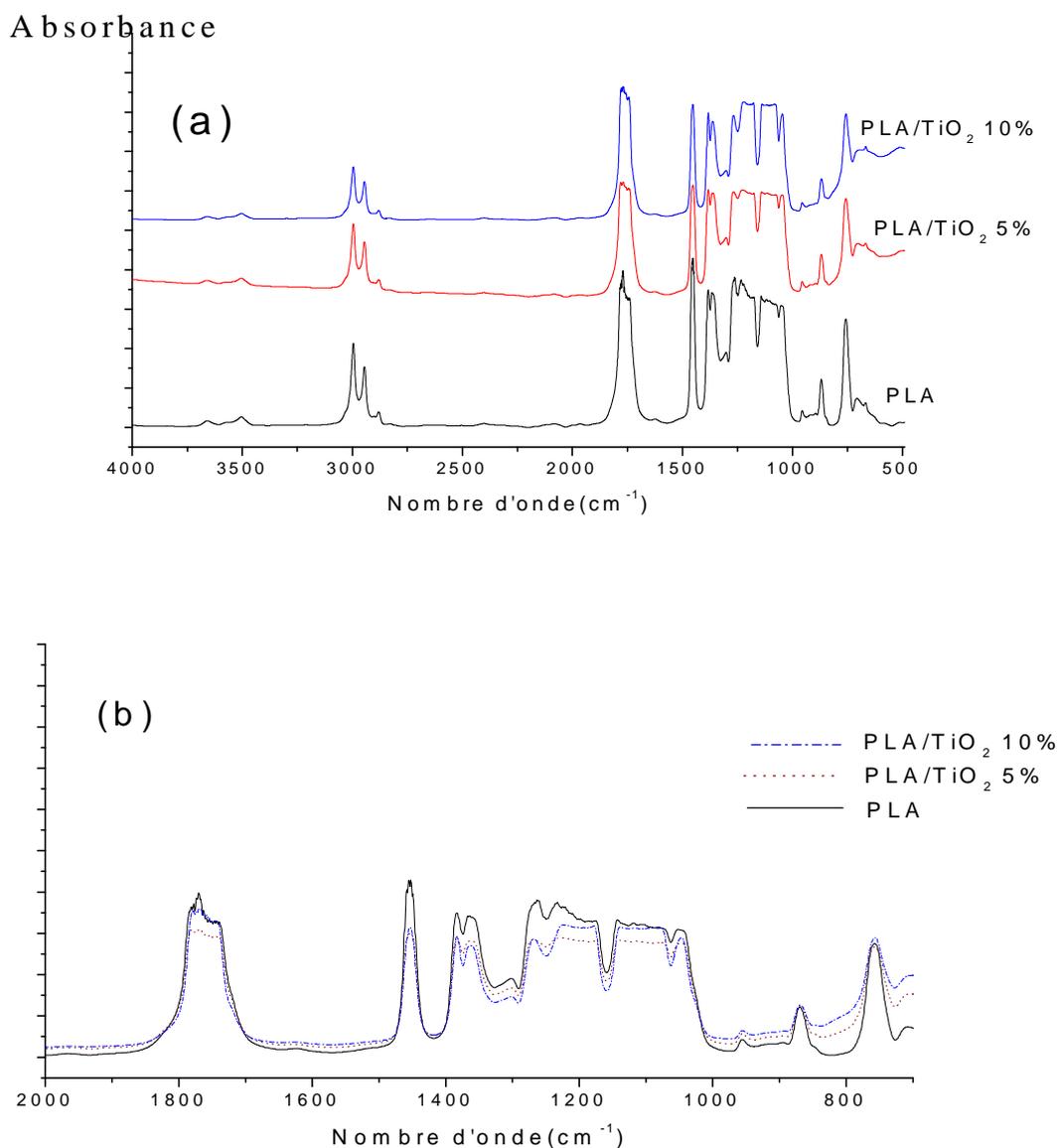




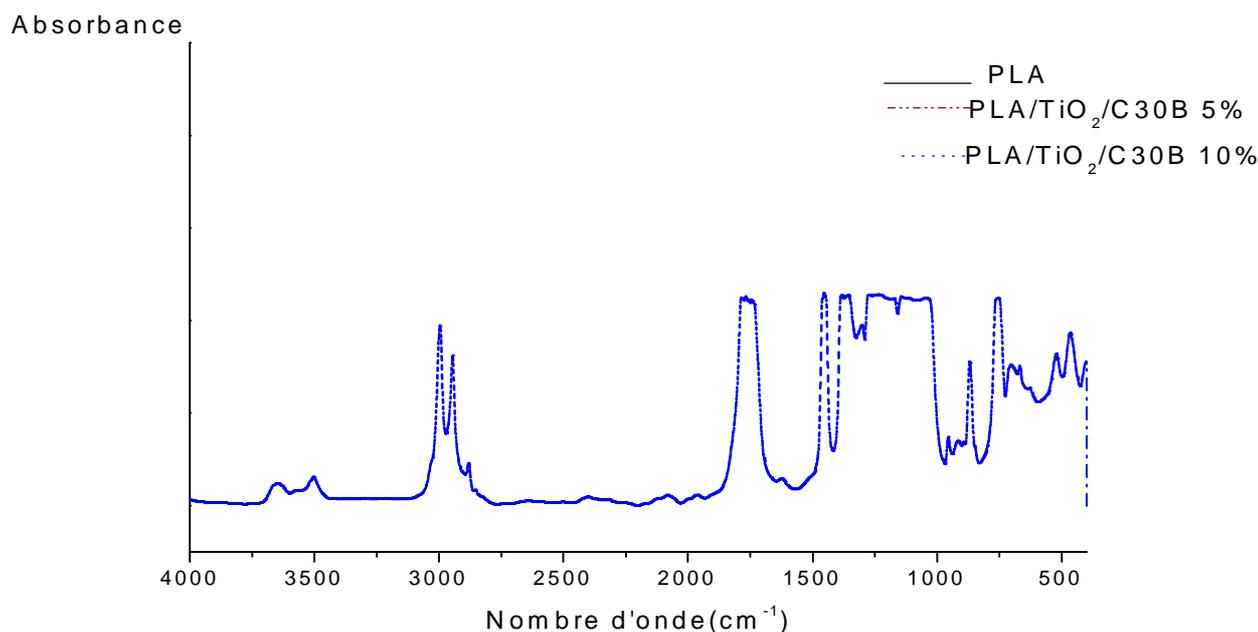
**Figure V.4 :** Spectres IRTF-ATR des nanobiocomposites PLA/C30B (C30B : 0, 5 et 10%), (a) : enregistrés entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , (b) : enregistrés entre 3600-2600  $\text{cm}^{-1}$ , (c) : enregistrés entre 1800-1300  $\text{cm}^{-1}$  et (d) : enregistrés entre 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres IRTF-ATR des nanocomposites PLA/C30B (C30B : 5 et 10 %) (Figure V.4. (b), (c) et (d)) montrent une grande similitude avec celui du PLA. On remarque la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du PLA avec l'addition de la C30B (exemple la bande à 756  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure V.4 (d)), ceci révèle que la structure chimique du PLA est affectée par la présence de la C30B. On remarque aussi l'apparition des bandes à 522  $\text{cm}^{-1}$  et 466  $\text{cm}^{-1}$  dans les films PLA/C30B, attribuées aux vibrations de déformation des groupements (Si-O-Al) et (Si-O-Si) de la C30B, respectivement [52].

La Figure V.5 montre les spectres IRTF des films PLA, PLA/TiO<sub>2</sub> à différentes concentrations en nanoparticules (0, 5 et 10%). Les spectres IRTF nous permettent de tirer les mêmes conclusions qui ont été faites pour les composites avec la nanocharges C30B, montrant la diminution des bandes caractéristiques du PLA dans les nanobiocomposites. Ceci indique que la présence des nanoparticules TiO<sub>2</sub> n'influence la structure chimique du PLA.



**Figure V.5 :** Spectres IRTF-ATR des nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub> : 0, 5 et 10%),  
(a) : enregistrés entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>, (b) : enregistrés entre 2000-700 cm<sup>-1</sup>.



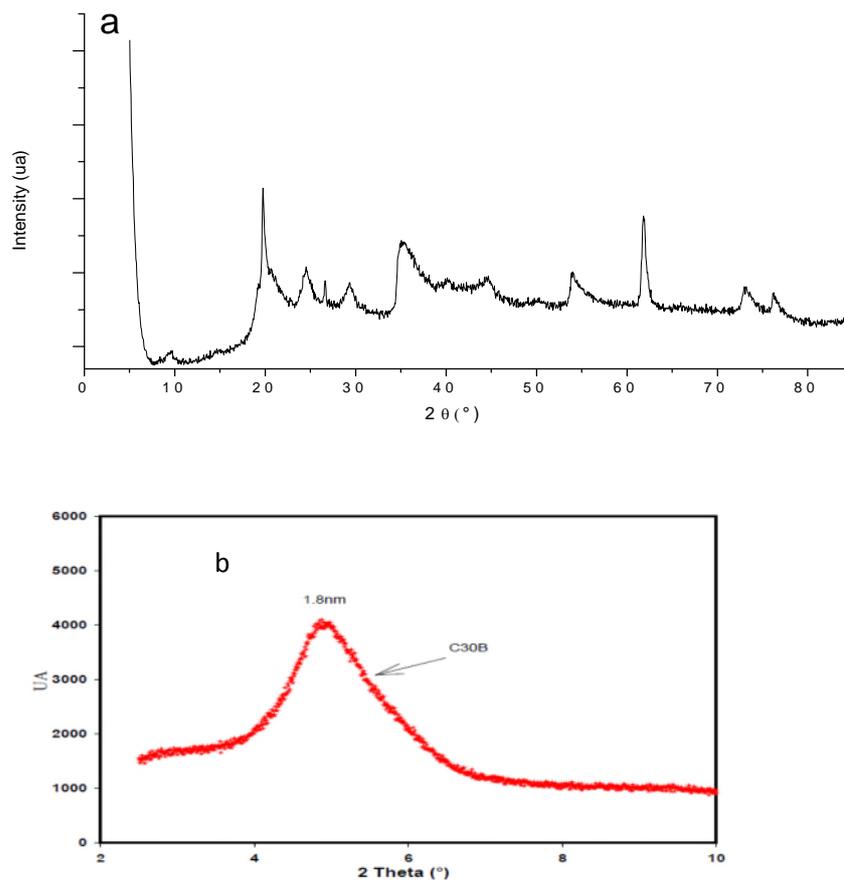
**Figure V.6 :** Spectres IRTF-ATR des nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B (TiO<sub>2</sub>/C30B : 0, 5 et 10%), enregistrés entre 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres IRTF PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B nous permettent de tirer les mêmes conclusions qui ont été faites pour les composites avec la nanocharge C30B.

### V.1.2. Caractérisation par Diffraction aux Rayons X (DRX)

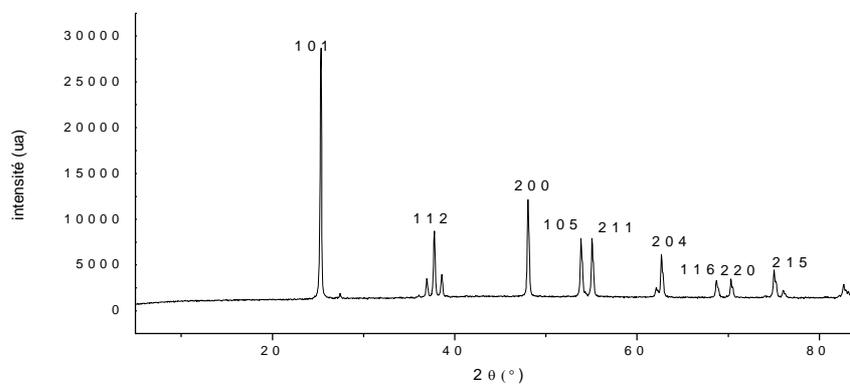
La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) est généralement très utilisée pour étudier la structure des nanocomposites ainsi que la position, la forme et l'intensité des différents pics permettent d'évaluer la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère (structure intercalée et/ou exfoliée).

Les diffractogrammes DRX de la C30B, de la nanoparticule TiO<sub>2</sub>, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B, PLA/TiO<sub>2</sub> et PLA/C30B/TiO<sub>2</sub> sont présentés dans les figures V.7, V.8, V.9, V.10, V.11 et V.12 respectivement.



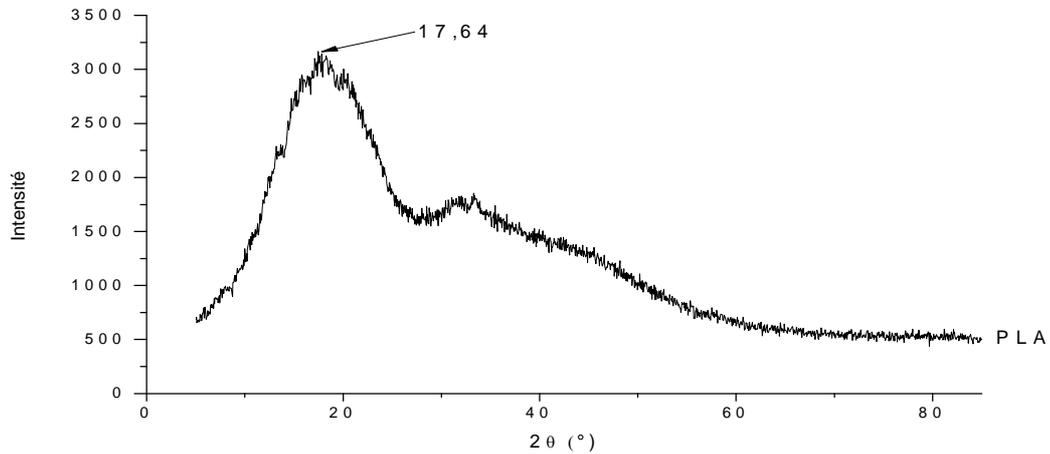
**Figure V.7 :** Diffractogramme DRX de la Cloisite C30B (a) :  $2\theta \sim 0$  à  $80^\circ$  ; (b) :  $2\theta \sim 0$  à  $10^\circ$ .

Le diagramme DRX de la C30B (Figure V.7 (b)) montre un pic large et intense à  $4,8^\circ$ . La distance interfoliaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg ( $\lambda = 2.d.\sin\theta$ ) qui correspond à une distance interlamellaire de  $18 \text{ \AA}$ .



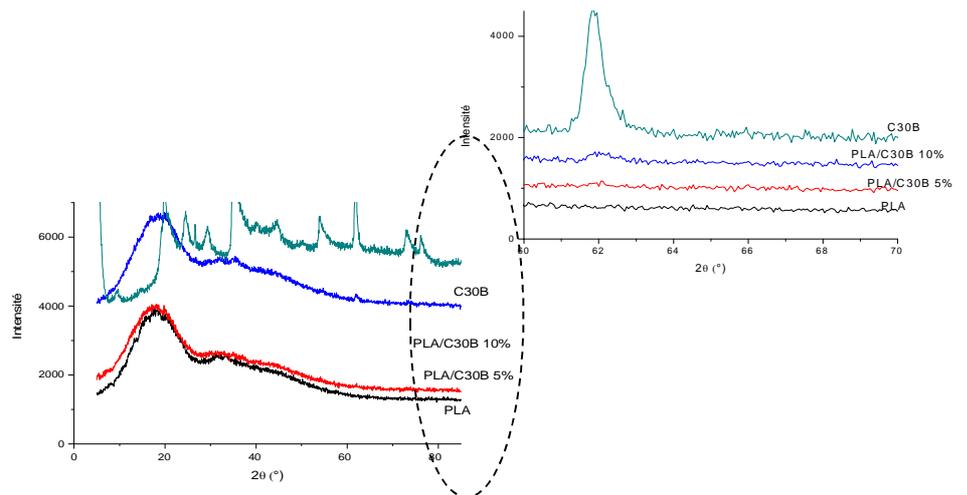
**Figure V.8 :** Diffractogramme DR X du TiO<sub>2</sub>.

On observe en (Figure V.8) l'apparition de plusieurs pics  $2\theta = 25^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 54^\circ, 63^\circ, 68^\circ, 70^\circ$  et  $75^\circ$  qui correspondent aux plans (101), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) de la structure cristalline de l'arrangement tétragonal de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$  [54].



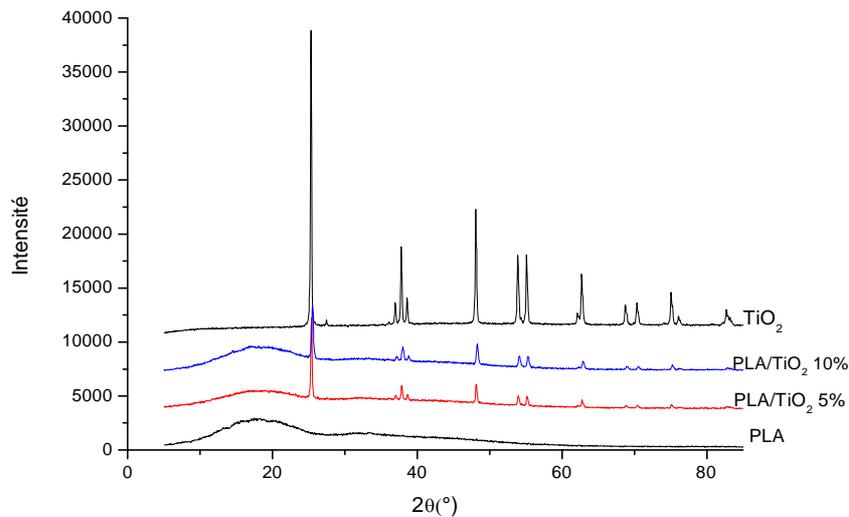
**Figure V.9 :** Diffractogramme DRX du PLA.

Le diffractogramme DRX du PLA (Figure V.9), ne dispose que d'un épaulement à  $20\sim 18^\circ$  attribué au plan réticulaire (110/200). Ceci indique que le PLA est un polymère amorphe [52].



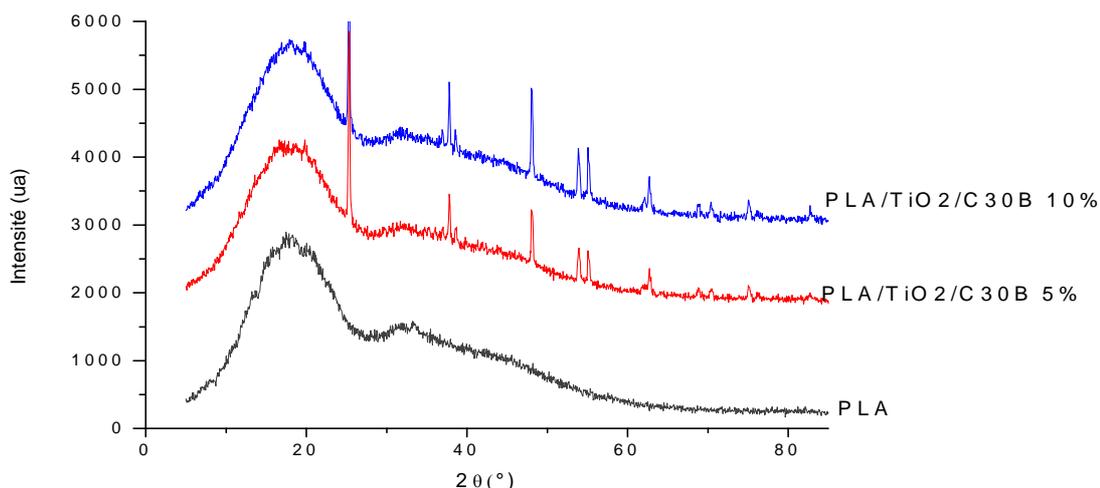
**Figure V.10 :** Diffractogrammes DRX de la C30B, PLA et PLA/C30B.

Dans le cas des nanocomposites PLA/C30B (Figure V.10), on remarque que les diffractogrammes obtenus pour la matrice PLA et le nanobiocomposite PLA/C30B sont presque identiques après l'ajout de la C30B avec l'apparition du pic de la C30B  $2\theta = 61,9^\circ$  dans le PLA/C30B 10%, ce qui signifie que cette dernière influe légèrement sur la matrice, on remarque aussi une légèrement augmentation de l'intensité des spectres DRX des nanobiocomposites qui est principalement due à l'effet de nucléation hétérogène des nanoparticules incorporées [55].



**Figure V.11 :** Diffractogrammes DRX des composites PLA/TiO<sub>2</sub>.

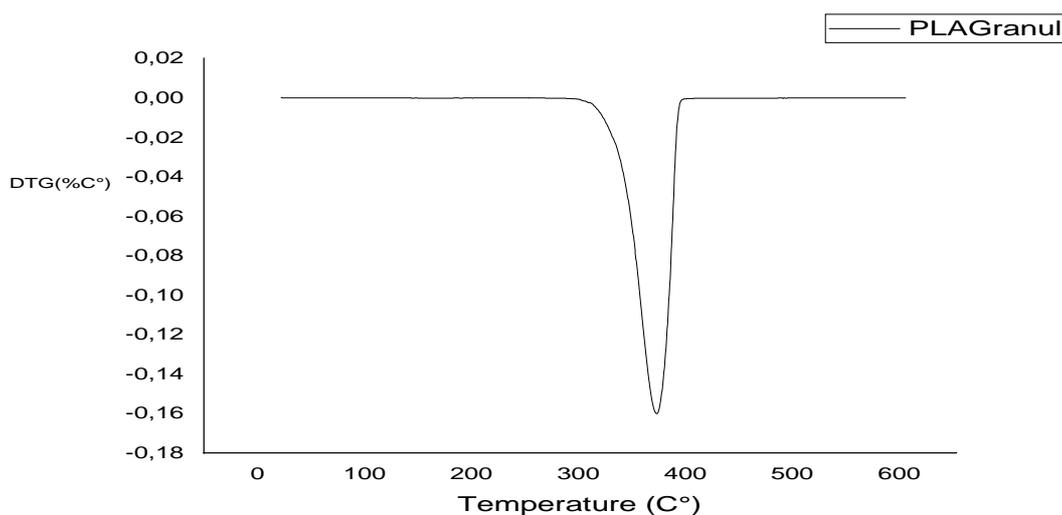
L'observation des différents spectres obtenus par la DRX du TiO<sub>2</sub>, PLA vierge et PLA/TiO<sub>2</sub> nous permet de dire que les diffractogrammes obtenus pour les nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> présentent les mêmes pics de diffraction que la nanoparticule TiO<sub>2</sub>. Les mêmes remarques ont été observées pour les diffractogrammes des nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B (Figure V.12) indiquant que l'incorporation du TiO<sub>2</sub> influence la structure du PLA.



**Figure V.12 :** Diffractogrammes DRX des nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B.

### V.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

La stabilité thermique des nanobiocomposites a été examinée par ATG à 20 °C/min en milieu inerte entre 20-600 °C. Le mode DTG permet d'obtenir la variation de la dérivée de la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température et est utilisée pour déterminer la température correspondante à la vitesse maximale de perte de masse ( $T_{v \max}$ ). Les Figures V.14 et V.15 illustrent respectivement, les thermogrammes DTG du PLA et ceux des nanobiocomposites.

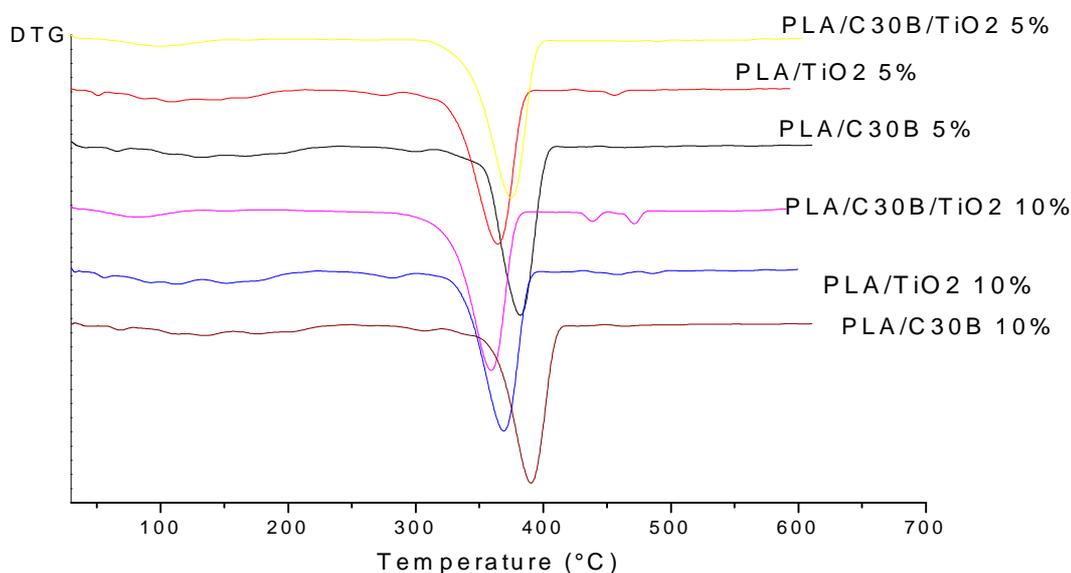


**Figure V.13 :** Thermogramme DTG du PLA pur.

La Figure V.14 montre que le PLA représente une vitesse de perte de masse quasi constante jusqu'à 315°C. À partir de cette température les chaînes macromoléculaires commencent à se dégrader progressivement jusqu'à 400 °C. Ceci se traduit par la présence d'un seul pic de décomposition à  $T_{vmax}=371^{\circ}C$  [55].

En présence de la nanocharge C30B, les thermogrammes DTG (Figure V. 15) décales vers les hautes températures, de 371 °C à 381 °C avec l'addition de 5% de C30B et 391 °C avec l'addition de 10%, indiquant un changement des propriétés thermiques du PLA avec l'addition de la Cloisite 30B. Ce résultat est en accord avec la littérature, où il a été observé généralement une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites en raison de bonnes interactions polymère/argile ou les feuilletes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation.

Par contre, en présence de la nanoparticule  $TiO_2$ , les thermogrammes DTG, sont décalés légèrement vers les basses températures montrant qu'il n'y a pas de changements significatifs dans les propriétés thermiques du PLA avec l'addition  $TiO_2$ .



**Figure V.14:** Thermogrammes DTG des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/ $TiO_2$  et PLA/ $TiO_2$ /C30B.

Les caractéristiques thermiques mesurées, notamment la température déterminée à 25 % de perte de masse du processus de dégradation ( $T_{d25\%}$ ), température de dégradation à 50% ( $T_{d50\%}$ ) et les vitesses maximales de dégradation ( $T_{v\ max}$ ), sont déterminées à partir des thermogrammes ATG et DTG et regroupées dans le Tableau V.1

Les résultats indiquent que l'ensemble des nanobiocomposites à base de PLA se dégradent à des températures plus élevées que le PLA pur. La stabilité thermique des échantillons nanobiocomposites augmente systématiquement avec le taux de la nanocharges et encor plus pour les mélanges de nanocharges  $TiO_2/C30B$ . A titre d'exemple, la température du PLA correspondant à 25% de dégradation est de 371°C, mais celle-ci augmente à 381°C (+10 °C) dès que l'on ajoute 5 % de  $TiO_2$  et elle atteint 384 °C pour le PLA/C30B 10% et 389 °C (+18 °C) pour le PLA/ $TiO_2/C30B$  10%.

Toutefois, la comparaison des valeurs de  $T_{d25\%}$  et  $T_{d50\%}$  suggère que le début de décomposition semble le plus affecté par l'incorporation du  $TiO_2$ , par contre la même tendance est observée en présence de la C30B et le mélange  $TiO_2/C30B$ .

**Tableau V.1:** Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.

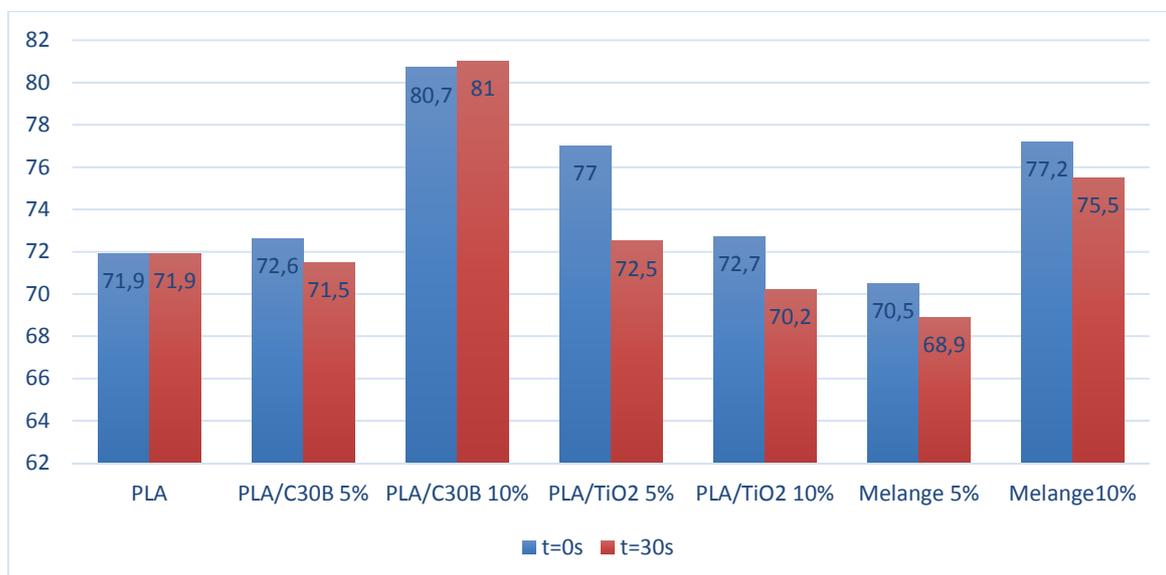
Formulation	$T_{d25\%}(^{\circ}C)$	$T_{d50\%}(^{\circ}C)$	$T_{v\ MAX}(^{\circ}C)$
PLA	371	361	371
PLA/ $TiO_2$ 5%	381	373	364
PLA/ $TiO_2$ 10%	381	369	369
PLA/C30B 5%	378	370	381
PLA/C30B 10%	384	374	391
PLA/C30B/ $TiO_2$ 5%	386	379	376
PLA/C30B/ $TiO_2$ 10%	389	379	359

Le rôle de la nanocharge dans la structure nanobiocomposite pourrait expliquer cette amélioration de la stabilité thermique. Le décalage de la température de début de décomposition peut être expliqué par une réduction de la diffusion d'oxygène et des produits volatils à travers la structure du matériau. Ce résultat est attribué à une distribution homogène

des feuillets d'argile dans la matrice PLA [56]. Ces feuillets pourraient alors jouer le rôle de barrière, améliorant ainsi la stabilité thermique globale du système. Comme on peut conclure que la présence du  $\text{TiO}_2$  améliore la dispersion de la Cloisite 30B dans le PLA.

#### V.1.4. Mesure de l'angle de contact

Afin de déterminer la nature de la surface (hydrophobe/hydrophile) des membranes préparées nous avons mesuré l'angle de contact d'une goutte d'eau avec leurs surfaces. La Figure V.13 présente les différentes valeurs d'angles de contact de l'eau des différentes membranes préparées. Les mesures nécessitent que le volume de la goutte soit suffisamment grand (environ 16  $\mu\text{L}$ ) pour que la goutte ait toujours la forme calotte sphérique d'autant plus que la seringue doit rester en contact avec la goutte tout au long des mesures.



**Figure V.15 :** Valeurs d'angles de contact de l'eau sur la surface du film PLA et les nanobiocomposites.

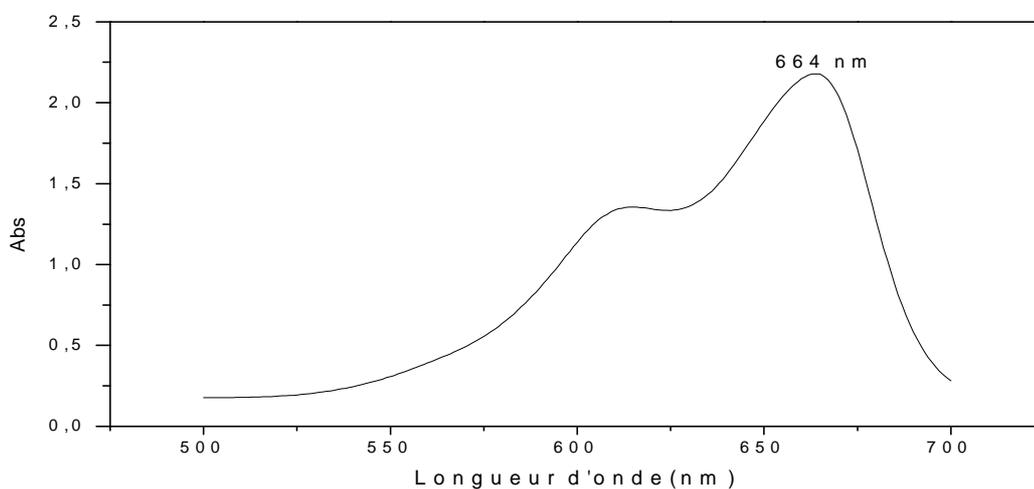
Comme le montre la Figure V.13, l'incorporation de la nanocharge C30B à 10 % (pourcentage massique) dans la matrice du PLA augmente l'angle de contact de l'eau, il est de 71.9° pour le film PLA pur et 80, 7° pour le film PLA/C30B 10%. Ceci est peut-être dû à l'effet de la nanocharge qui diminue la perméabilité de l'eau sur la surface du film du PLA, et/ou est due aux interactions entre la Cloisite 30B et le PLA, engendrant ainsi une bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice du PLA et la diminution de l'hydrophilie de la surface.

La présence du  $\text{TiO}_2$ , augmente légèrement l'hydrophobie de la surface du PLA. Ces résultats sont en accord avec la littérature [57].

## V.2. Application des membranes préparées dans la dégradation des colorants organiques (BM)

### V.2.1. 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) à pH=6, 8. 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 V.16 :** Spectre d'absorption UV/Visible de BM (10 mg/l) en solution aqueuse à pH=6, 8.

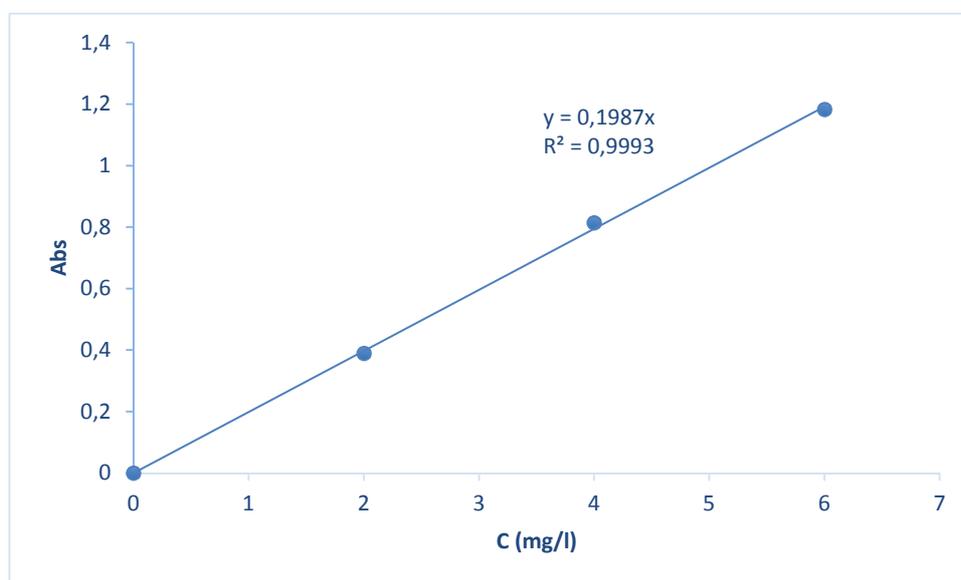
### V.2.2. Courbe d'étalonnage

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé dans le domaine de concentrations allons de 2 à 6mg/L. Les résultats sont illustrés sur le Tableau V.2 et la Figure V.17.

**Tableau V.2:** Valeurs de l'absorbance pour les différentes concentrations de BM

C (mg/l)	Absorbance à 664 nm
2	0.389
4	0.814
6	1.182

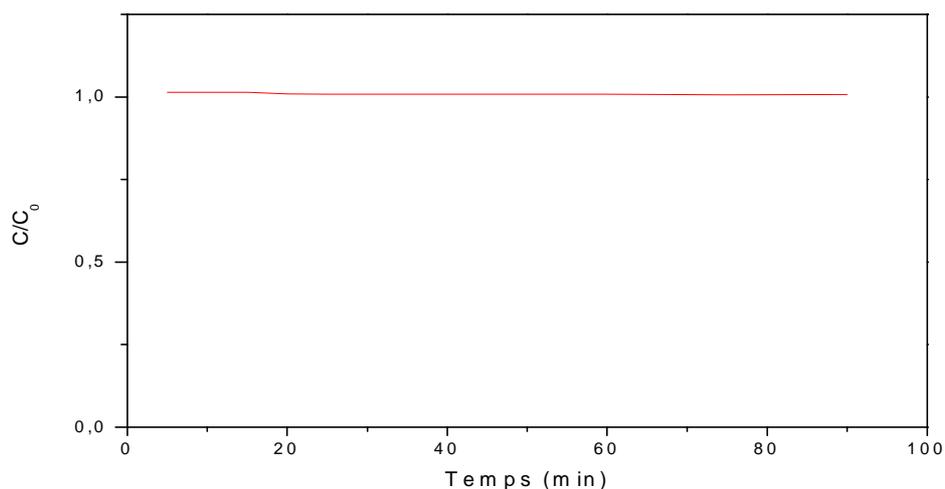
La Figure V.17, illustre la courbe d'étalonnage, qui exprime les valeurs de l'absorbance de BM à 664 nm en fonction de la concentration, elle nous montre que la linéarité est respectée dans ce domaine de concentrations. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

**Figure V.17 :** Courbe d'étalonnage de BM.

### V.2.3. Étude des interactions : Polluant-Matériau et Polluant-irradiation lumière solaire

#### A. Interaction Polluant-Matériau (Adsorption)

Afin de vérifier dans quelle mesure le phénomène d'adsorption peut contribuer ou non à l'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux et en présence du semi-conducteur  $TiO_2$  l'étude de l'adsorption à l'obscurité de notre molécule, à  $pH=6.8$ , a été effectuée à température ambiante. La Figure V.18 nous montre l'évolution de la quantité adsorbée du BM durant l'étude de l'adsorption sur  $TiO_2$



**Figure V.18 :** Evolution de la quantité adsorbée du BM sur le TiO<sub>2</sub>.

Durant l'étude de l'adsorption du colorant sur TiO<sub>2</sub> (Figure V.18) on a constaté que la concentration de cette molécule en solutions aqueuses ne subit aucune diminution au cours du temps en présence de TiO<sub>2</sub>, ceci montre qu'il n'existe pas des interactions entre ce colorant et le semi-conducteur à l'obscurité.

Pour étudier la stabilité de notre système une étude d'adsorption pour une durée de 90 min a été faite. D'après les résultats obtenues (Figure V.18) on remarque que la variation de la concentration est presque stable dans tout le domaine donc on a choisi un temps d'adsorption de 30 min pour les études photocatalytique. Cette durée est largement suffisante pour assurer l'adsorption des molécules de bleu de méthylène sur notre matériau.

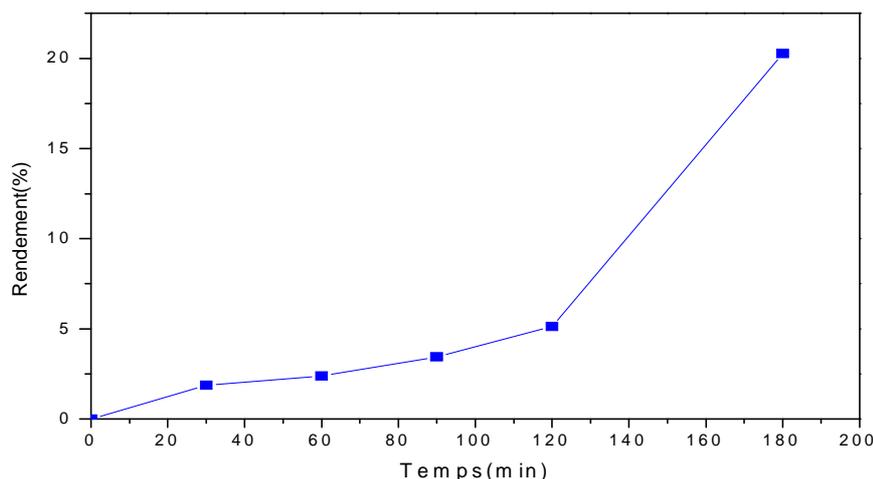
#### **B. Interaction Polluant-Lumière Solaire (Photolyse directe)**

Pour faire apparaître l'efficacité des processus photochimiques étudiés, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe peut contribuer à la dégradation de notre molécule ciblée dans nos conditions expérimentales. Une solution aqueuse de BM (10 mg/L) a été irradiée en absence du catalyseur par exposition à la lumière solaire durant le mois de Mai 2022.

#### **C. La photolyse de BM**

La photolyse directe du colorant (BM) a été effectuée à pH = 6, 8. La solution contenant le colorant a été irradiée à la lumière solaire. La figure V.19 montre la cinétique de l'évolution de la concentration de la solution du BM (10 mg/L) sous irradiation à la

lumière solaire pendant 3 heures en mois de mai. D'après les résultats expérimentaux obtenus, le taux de dégradation du BM observé après 3 heures d'irradiation est de 20 % de la quantité initialement introduite. La dégradation observée de notre polluant est due à la photolyse directe sous irradiation solaire.



**Figure V.19 :** Rendement de la photolyse directe du BM (10 mg/L) à pH=6, 8.

D'après les résultats obtenus au cours de cette première expérience préliminaire, nous pouvons conclure que notre molécule, pratiquement peut se dégrader par photocatalyse en lumière solaire et que sa réaction vis-à-vis de TiO<sub>2</sub> sera donc intéressante à étudier.

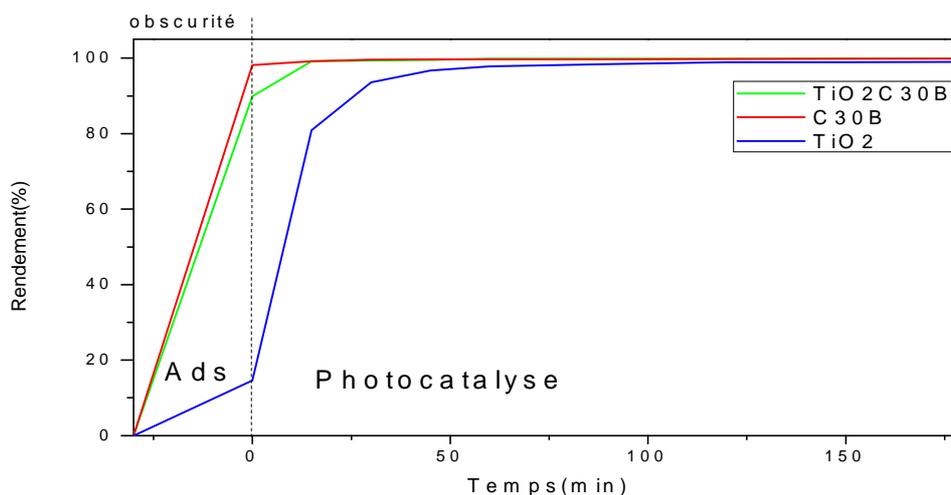
#### V.2.4. Étude de la dégradation par photocatalyse de BM en solution aqueuse

La photocatalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire et la décomposition des micropolluants organiques dans l'eau et dans l'air.

Durant cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique de BM en présence du semi-conducteur TiO<sub>2</sub>, la nanocharge C30B et de leur mélange (C30B/TiO<sub>2</sub>). L'adsorption à l'obscurité de BM en fonction du temps de contact avec le semi-conducteur et l'argile a été examinée. Il est nécessaire avant d'entamer l'irradiation en lumière solaire de mettre par précaution les suspensions polluants /semi-conducteur, polluants/argile sous agitation à l'obscurité pendant 30 minutes, cette durée est largement suffisante pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption.

### A. Influence des poudres de $\text{TiO}_2$ , C30B et leur mélange sur la dégradation de BM

Des solutions contenant le BM (10mg/L),  $\text{TiO}_2$ , C30B et le mélange des deux charges à pH=6, 8 ont été irradiées avec la lumière solaire polychromatique. Le rendement de la dégradation du BM, en photocatalyse et en présence de nanocharges, est illustré en Figure V.20.



**Figure V.20 :** Rendement de la photocatalyse de  $\text{TiO}_2$ , C30B et leur mélange.

- Dans le cas de l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  :** Le taux d'adsorption à l'obscurité est faible, il est d'environ 14%, mais suffisant pour passer à la photocatalyse. Après l'exposition de la solution au rayonnement solaire, on remarque que durant les premières 90 min d'exposition, la dégradation du BM est très rapide, avec un taux de dégradation de 92%, puis la cinétique de dégradation se poursuit lentement pour atteindre un taux de dégradation de 99,38% après 3 heures d'exposition.
- Dans le cas de l'utilisation de C30B :** Après une durée de 30 min à l'obscurité, le taux d'adsorption atteint 97% (C30B est une argile adsorbant). Ensuite durant les premières 15 min d'exposition au rayonnement solaire, le taux de dégradation atteint 99% (c'est la photolyse de bleu de méthylène) après le taux de dégradation reste constant jusqu'à 3 heures d'exposition.
- Dans le cas de l'utilisation de  $\text{TiO}_2/\text{C30B}$  :** A l'obscurité (pendant 30 min) le taux d'adsorption est de 89, 94 % (la C30B est une argile adsorbant). Après l'exposition de la solution au rayonnement solaire et au bout de 15 min, en remarque une dégradation du bleu

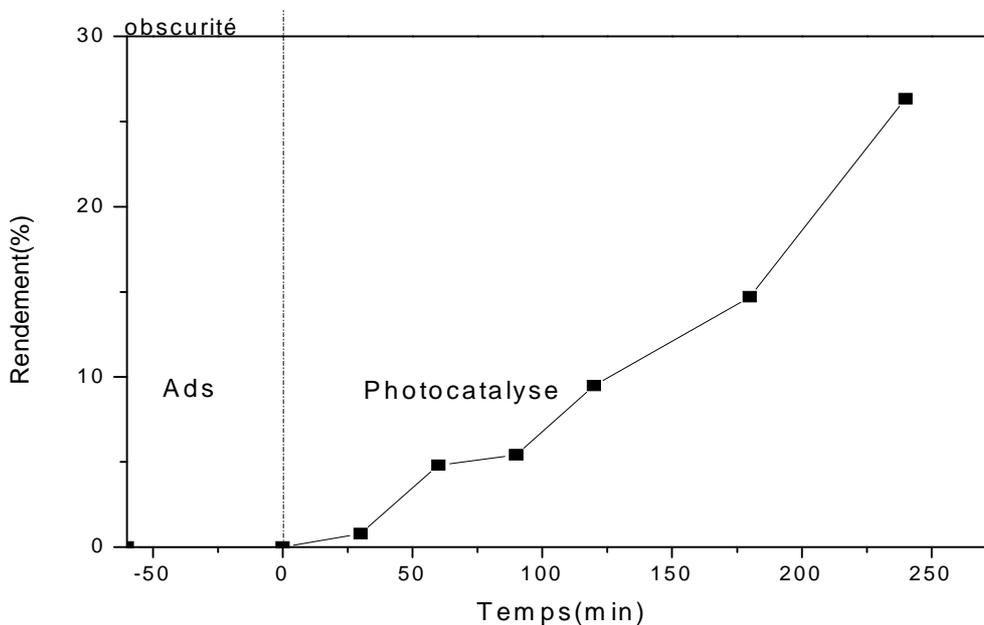
de méthylène jusqu'à 98% (c'est la photolyse de bleu de méthylène) ensuite le taux de dégradation reste constant jusqu'à 3 heures.

### B. Influence des membranes préparées sur la dégradation du BM

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

#### Cas de filme PLA

La Figure V.21, présente l'évolution du rendement de la photocatalyse du film PLA vierge.

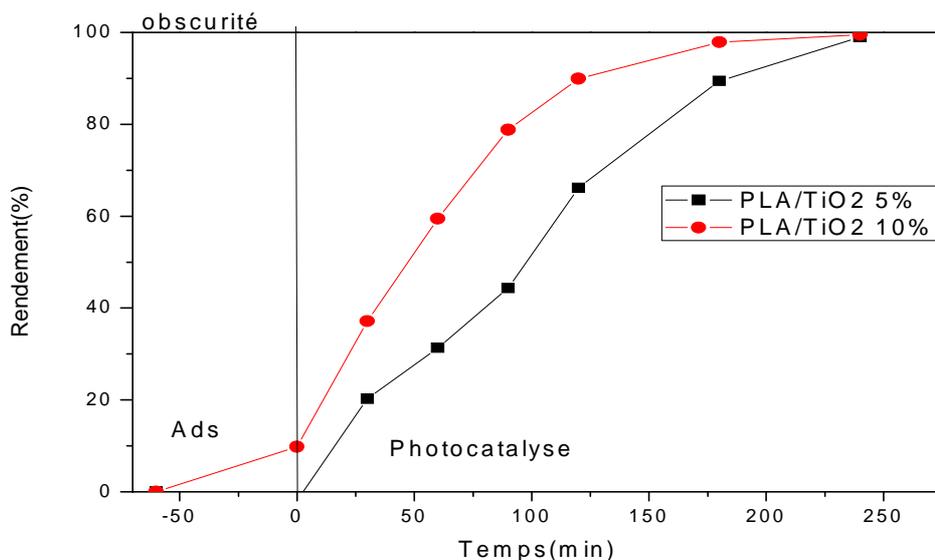


**Figure V.21 :** L'évolution du rendement de la photocatalyse du film PLA vierge.

Dans le cas du PLA en remarque une faible adsorption du bleu de méthylène donc le PLA n'assure pas l'adsorption des molécules de bleu de méthylène sur leur matrices (le PLA ne joue pas le rôle d'un adsorbant) après l'exposition de la solution à la lumière en remarque une dégradation lente du bleu de méthylène, elle atteint un rendement de 26% au bout de 3 heures, ceci est dû à la photolyse de bleu de méthylène par la lumière du soleil (déjà étudié).

#### Films PLA/TiO<sub>2</sub>

La Figure V.22 présente l'évolution du rendement de la photocatalyse des films PLA/TiO<sub>2</sub> (5 et 10%).

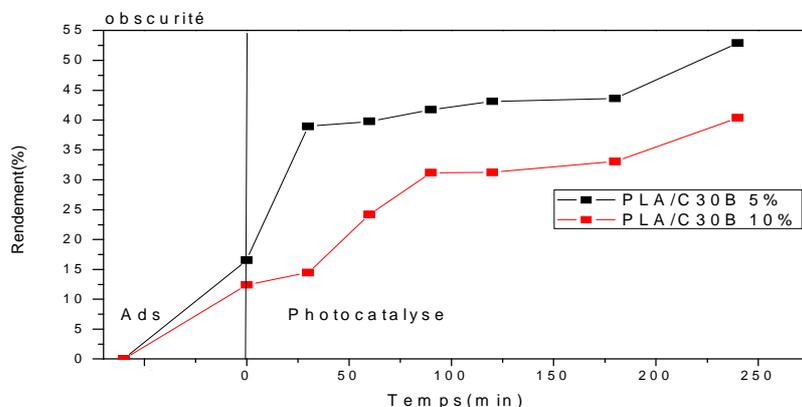


**Figure V.22 :** Rendement de la dégradation photocatalytique du film PLA/TiO<sub>2</sub> (5 et 10%).

La pente de la courbe des films PLA à 10% de TiO<sub>2</sub> est supérieur à celle des films à 5% de TiO<sub>2</sub>, donc la cinétique de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par les membranes, est plus rapide avec 10 % de TiO<sub>2</sub>. Le rendement final est de 99, 67% après un temps d'exposition de 3 heures, pour les films à 10% de TiO<sub>2</sub> et 4 heures pour ceux à 5% de TiO<sub>2</sub>.

### Filme PLA/C30B

L'évolution du rendement de la photocatalyse de film PLA/C30Best illustrée dans la Figure V. 23.

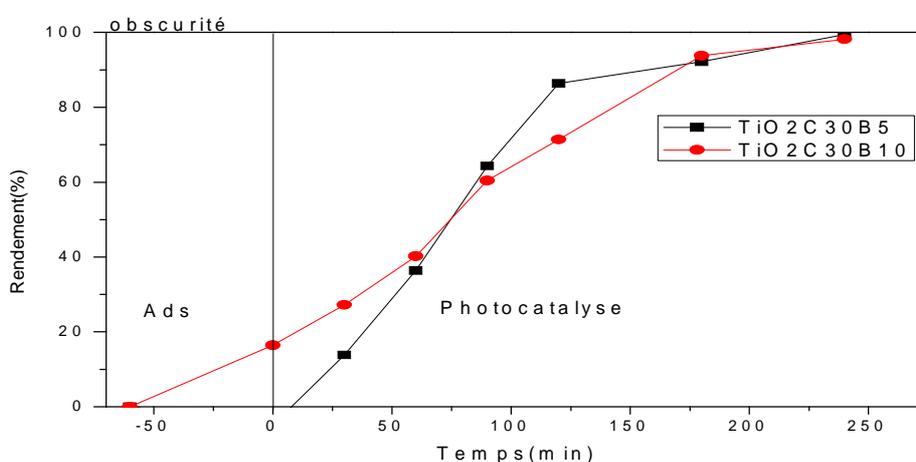


**Figure V.23 :** Evolution du rendement de la photocatalyse de film PLA/C30B

Dans le cas des membrane PLA/C30B une adsorption de 17% de BM a été remarqué après une durée de 60 min à l'obscurité, cette valeur est faible par rapport au taux de dégradation de bleu de méthylène dans le cas d'utilisation de la poudre C30B seul. Après l'exposition de la solution au rayonnement solaire, on remarque une faible dégradation de bleu de méthylène, 44% après 2 heures d'exposition, c'est le phénomène de la photolyse de bleu de méthylène.

### Filme PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B

La Figure V.24 montre l'évolution du rendement de la photocatalyse des films PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B en fonction du temps.



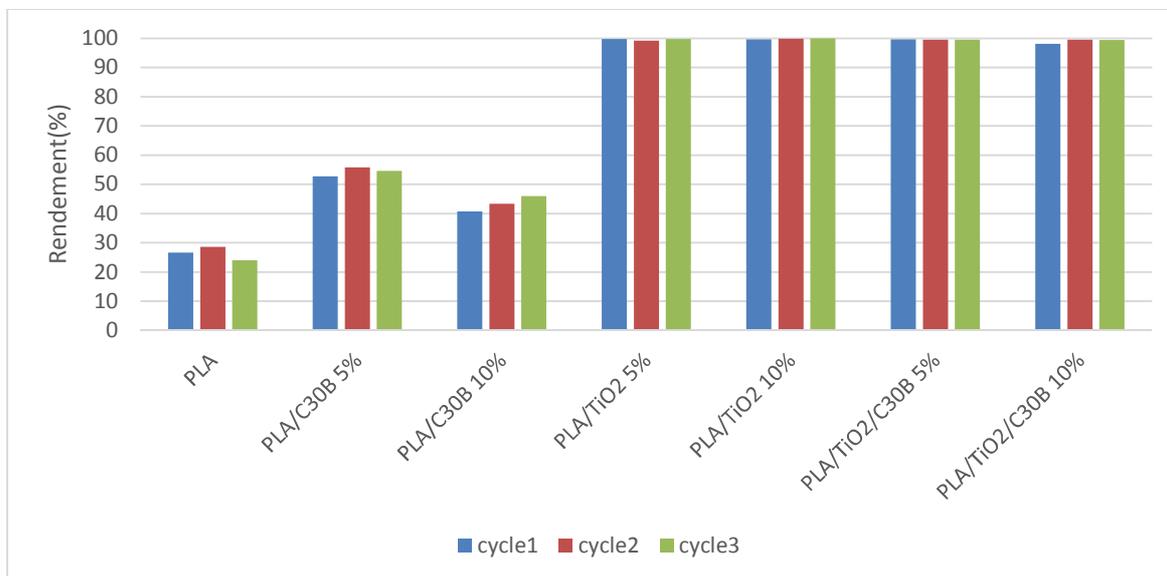
**Figure V.24 :** Rendement de la photocatalyse des films PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B.

Dans le cas des membranes PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B 5%, une augmentation très rapide du rendement de dégradation durant les 2 heures de photocatalyse, a été remarqué avec un rendement qui est égale à 87%. Ensuite la dégradation se poursuit lentement pour atteindre un taux de dégradation de 100% (dégradation totale de bleu de méthylène). Au bout de 4 heures d'exposition.

Dans le cas du PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B 10% on remarque une augmentation progressive du taux de dégradation de bleu de méthylène jusqu'à 3 heures d'exposition, puis l'évolution se poursuit pour atteindre un taux de dégradation de 98% au bout de 4heurs.

### V.2.5. Régénération des films

Les films préparés sont utilisés trois fois dans la même application et les mêmes conditions. L'historique montre les résultats des rendements à chaque cycle.



**Figure V.25 :** Rendements maximales correspond à chaque cycle.

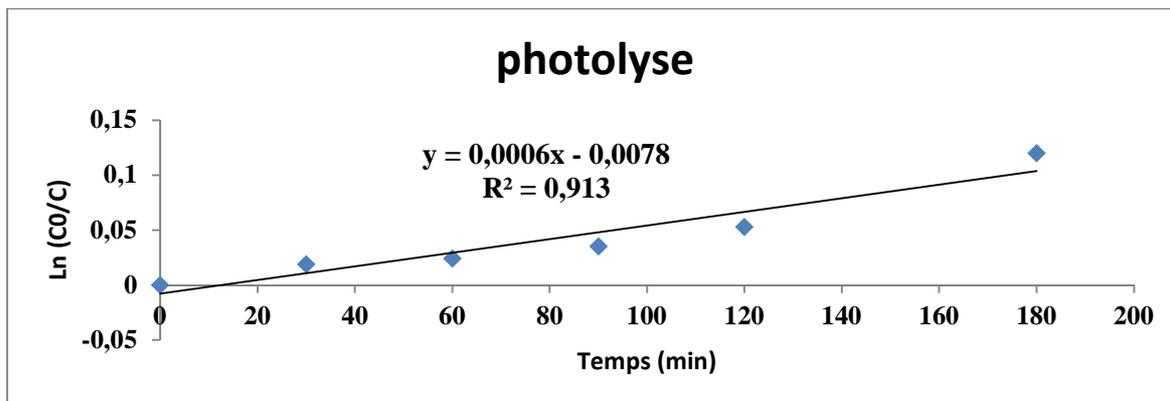
En présence du PLA, le taux de dégradation du BM est faible, il est de 26% au premier cycle, 28% au deuxième et 24% au troisième cycle, c'est la photolyse de bleu de méthylène.

Dans le cas PLA/C30B 5%, au premier cycle on a enregistré un rendement de 53%, au deuxième cycle 58 % et au troisième cycle on a obtenu 56%. Dans le cas du PLA/C30B10% un rendement de 40% est obtenu pour le premier cycle, puis une légère augmentation du rendement a été observée durant le deuxième et le troisième cycle.

Dans le cas PLA/TiO<sub>2</sub> et PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B à différents pourcentages en charges (5 et 10%), les rendements des différents cycles ont enregistré plus de 98%.

### V.3. Etude de la cinétique de dégradation

#### V.3.1. Etude de la cinétique de la Photolyse



**Figure V.26 :** La variation de Ln(c/c<sub>0</sub>) en fonction du temps

Comme montre la figure, la variation de Ln (C<sub>0</sub>/C) en fonction du temps donne une droite de bonne linéarité avec un coefficient de corrélation égale à 0.913

La constante de vitesse est égale à la pente de la droite :  $K_{app} = 6 \cdot 10^{-4} \text{min}^{-1}$ . Ce qui conduit à dire que la photolyse direct du BM est d'ordre 1 selon l'équation de vitesse suivante :

$$\text{Ln} (C_0/C) = K_{app} * t$$

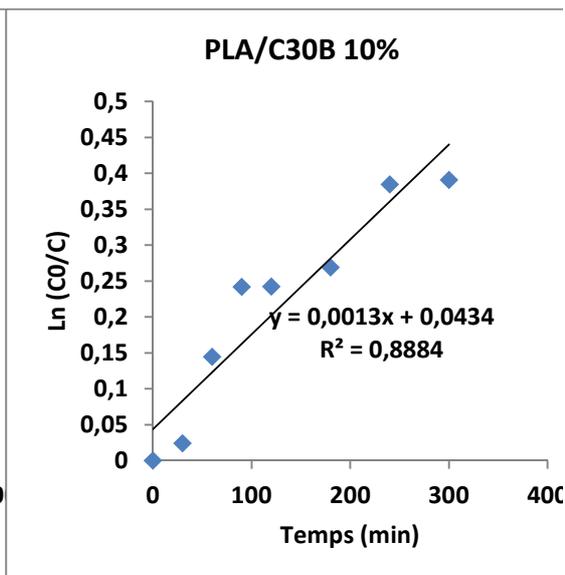
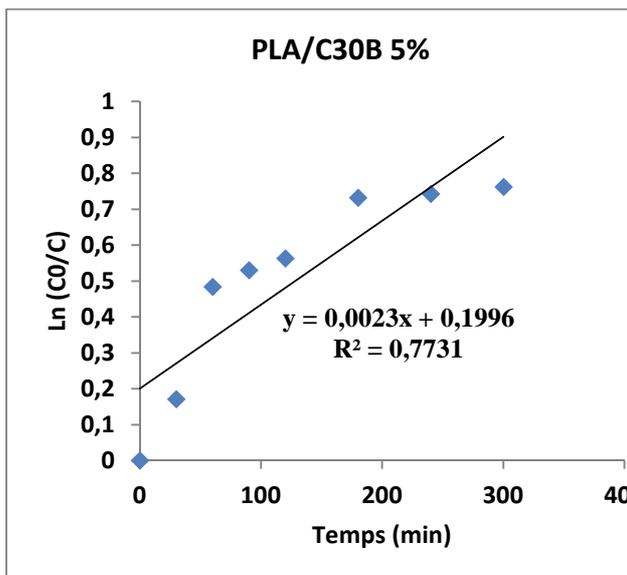
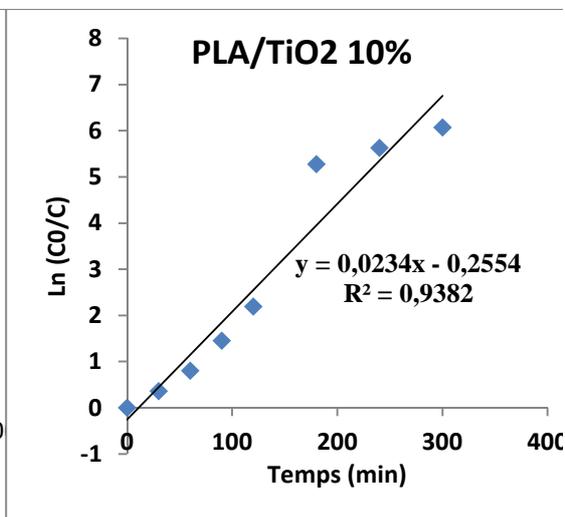
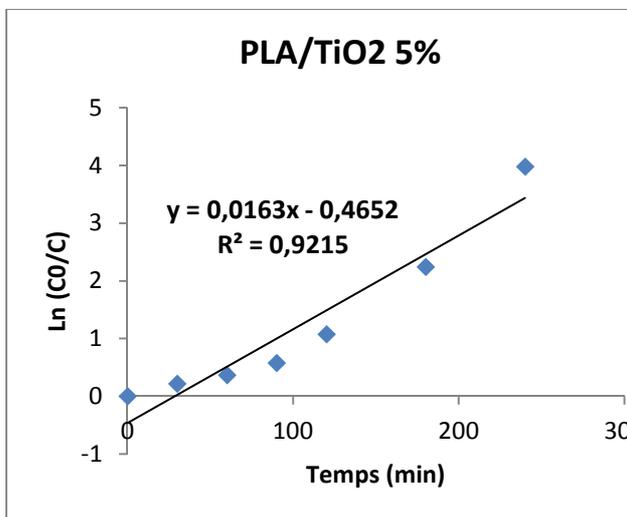
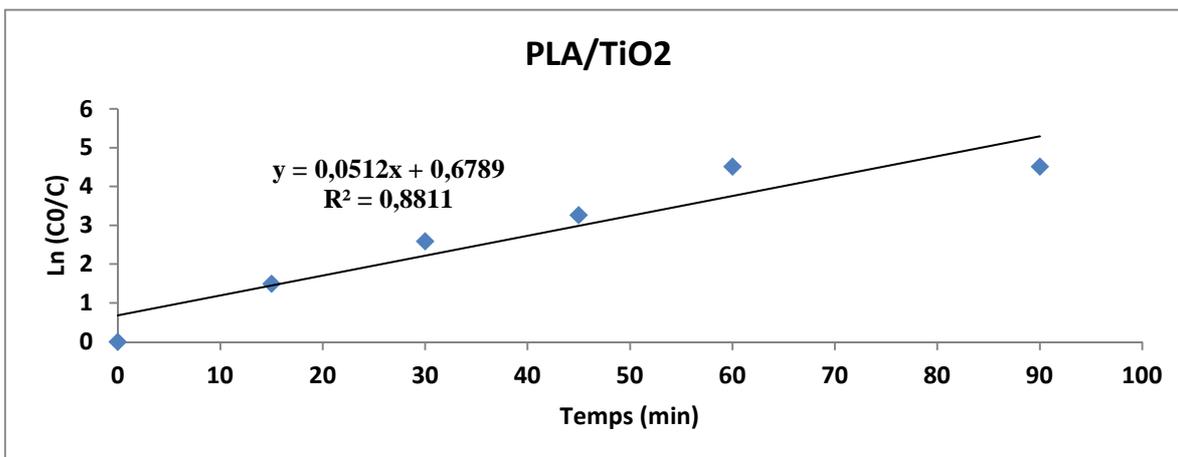
Avec :

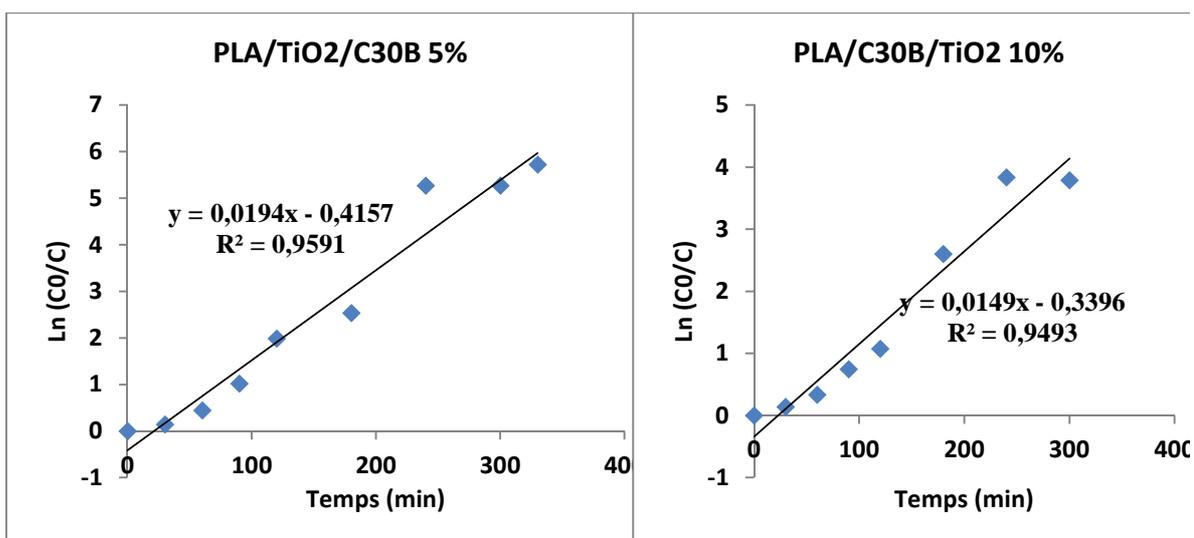
**K<sub>app</sub>** : constante de vitesse de réaction (**min<sup>-1</sup>**)

**C** : concentration du colorant à un instant t (**mol.l<sup>-1</sup>**)

**C<sub>0</sub>** : concentration du colorant à l'instant t = 0

V.3.2. Etude de la cinétique de dégradation de la photocatalyse





**Figure V.27 :** La variation de  $\text{Ln}(c_0/c)$  en fonction du temps en cas de photocatalyse

La photo-dégradation de BM suite une cinétique d'ordre 1, pour des temps d'irradiation égale à 240 min. La courbe  $\text{Ln}(C_0/C)$  en fonction du temps est linéaire et permet de calculer la constante de vitesse apparente ( $K_{app}$ ). Les valeurs de la constante de vitesse sont résumées dans le Tableau V.3

**Tableau V.3:** Les valeurs de la constante de vitesse.

	$K_{app} (\text{min}^{-1})$
<b>PLA/TiO<sub>2</sub> 5%</b>	0, 0163
<b>PLA/TiO<sub>2</sub> 10%</b>	0, 0234
<b>PLA/C30B 5%</b>	0, 0023
<b>PLA/C30B 10%</b>	0, 0013
<b>PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B 5%</b>	0, 0194
<b>PLA/TiO<sub>2</sub>/C30B 10%</b>	0, 0149

Le résultat obtenu montre que la vitesse de la réaction de dégradation dans le cas d'utilisation de PLA/C30B est très faible par rapport aux autres matériaux. Les vitesses de dégradation de BM sont proche dans le cas d'utilisation de PLA/TiO<sub>2</sub> et PLA/C30B/TiO<sub>2</sub>.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

---

L'objectif de ce travail est d'immobiliser le  $\text{TiO}_2$  dans un biopolymères à savoir le PLA, et ceci en vue de l'utiliser comme catalyseur dans le procédé photocatalytique hétérogène pour la dégradation du bleu de méthylène utilisé dans les industries textiles.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation des

membranes suivant la technique d'*évaporation de solvant* et qui sont par la suite caractérisés par différentes techniques d'analyses tels que l'infrarouge IRTF et l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG, la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) et angle de contact.

Dans la deuxième partie, on a étudié le procédé photocatalytique hétérogène et la biodégradation des nanobiocomposites préparés.

Au terme de ces études et sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractéristiques du poly (acide lactique),  $\text{TiO}_2$  et la cloisite C30B. En plus de la présence des interactions entre le  $\text{TiO}_2$  et le PLA dans les nanobiocomposites PLA/ $\text{TiO}_2$ , elle confirme aussi la présence d'interactions entre le PLA et la C30B ce qui a été traduit par une bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice PLA.
- La DRX nous indique que la structure du PLA est amorphe et celle de  $\text{TiO}_2$  est cristalline comme elle montre que les systèmes (binaires et ternaires) à base de la Cloisite 30B ont une structure exfoliée
- Pour ce qui est de l'analyse thermogravimétrique des nanocomposite binaires PLA/ $\text{TiO}_2$ , PLA/C30B et ternaire PLA/ $\text{TiO}_2$ /C30B, les résultats obtenus montrent une légère amélioration de la stabilité thermique du PLA en présence des nanocharges.
- La comparaison des valeurs des angles de contact des nanobiocomposites et celui du PLA pur suggère que la présence des nanoparticules augmente l'hydrophobicité des membranes. Montrant ainsi une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice du PLA.
- Les tests photocatalytiques du BM en utilisant les membranes préparées comme des photocatalyseurs sous l'effet de la lumière solaire, ont montrés l'efficacité de ces dernières à dégrader le BM.

## *Conclusion Générale*

---

On peut enrichir ce travail on utilisant d'autres techniques de caractérisations telles que MEB, MET, DSC ...

On peut aussi étudier les effets de la concentration initiale des colorants (BM, ), le pH, et la température sur l'activité photocatalytique de ces membranes.

*Références  
bibliographiques*

## *Références bibliographiques*

---

- [1] Schell L.M., Gallo M.V., Denham M., Ravenscroft J., Effects of Pollution on human Growth and Development: An Introduction. Journal of physiological anthropology, 2006.
- [1] Nabieue, M., Kaddour, O., Nabieue, A.M., Khettabi, N., Gater, S.N., Purification des eaux usées de l'industrie textile polluée par des colorants organiques synthétiques à l'aide des déchets industriels et des mélanges matériaux locaux, Algerian J. Env. Sc. Technology, 1 :2 (2015) 19-24.
- [2] Karim, A. B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M. & Yaacoubi, A. (2010). Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, 23(4), 20 déc 2010.
- [3] Carre.G., Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes : application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminants, Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. (2013).
- [4] Emmanuelle schwach., thèse doctorat « étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié » université de Reims France 2014.
- [5] Zoubida Saadi., thèse doctorat., « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation- Etude de l'écotoxicité de ces polymères », université du Maine, 2008.
- [6] Sandali A., Rabhi. N., comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles, mémoire de master, université kasdimarbah de Ouargla, 2013.
- [7] L.Averous., Macromol., Journal of Macromolecular Science, Partie C, Volume 44, Numéro 3 (2004).
- [8] Berthé V., Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Étude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre. :393.
- [9] Fouzia J., pascal D., Issam S., synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables, université Claude Bernard Lyon 1, p3.
- [10] Lionel S., contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : effet de la dégradation hydrothermale, thèse de doctorat université de haut Alsace, 2011.

## *Références bibliographiques*

---

- [11] agence de l'environnement et de matrice de l'énergie (ADEME)., Matériaux polymères biodégradable et application note de synthèse II, 2006.
- [12] Saad ML., préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane. :88.
- [13] M. Luta., J.K. Jeszka., G.Boiteux., European Polymer Journal., 43, 2819, (2007).
- [14] K.Dana., J.Scudla., R.Puffr., A.Sikora, J.Baldrian., J.Kovarova., M.Slouf., F.Rypacek., European Polymer Journal, 42, 888, (2006).
- [15]. A.Hasook., S.Tanoue., Y.Iemoto., Polymer Engineering and Science., 46, 1001, (2006).
- [16] S.Sabet., A.Katbab., Journal of Applied Polymer Science., 111, 1954, (2008).
- [17] Anthony Loiseau., thèse doctorat., « Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite / Polyoxyde d'éthylène », université du maine umr cnrs 6120.
- [18] A. Okada., A. Usuki., Materials Science and Engineering., 3, 109, 1995.
- [19] Pierre Feuilloley., synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture),2002.
- [20] S.Mohanty., S.K.Nayak., Journal of polymers and environment., 20, 195, (2012).
- [21] Juan P., Caractérisation et modélisation de l'endommagement des composites bobinés. Application à la prédiction de l'éclatement des réservoirs bobinés hyperbares, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2013.
- [22] Nicolas Jouault., nanocomposite silice/polymère, université de Bretagnesud., 16, (2009)
- [23] CHIKH Amirouche., KASSA A., Elaboration de nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30B et étude des effets de l'hydrolyse sur leur structure., Université Abderrahmane Mira de Bejaïa (2013).
- [24] LASMI S., Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, Université SETIF-1 (2014).
- [25] R.A., Vaia., E.P., Giannelis, Macromolecules, 30, 7990, 1997.

## *Références bibliographiques*

---

- [26] M ElAchaby., Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Université Mohammed V–AGDAL, 2012.
- [27] R A Vaia., E P Giannelis., *Macromolecules.*, 30, p 7990-7999 (1997).
- [28] A C Balazs., C Singh., E Zhulina., Y Lyatskava. *AccChemRes.*, 8, p 651-657 (1999).
- [29] Anthony L., *Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène.*, Université du Maine, Octobre 2006.
- [30]. P. Fievet., A. Szymczyk., « Caractérisation des propriétés électriques des parois de pores d'une membrane », *C. R. Chimie* 5 (2002) 493–505.
- [31] P. Remise., "étude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel: application à la production d'eau potable en filtration frontale", Thèse de doctorat, université de Toulouse., (2006).
- [32] R. W. Baker., "Membrane Technology and Applications", 2<sup>nd</sup>ed, John Wiley and Sons, (2004).
- [33] Belfort,G., Davis, R.H., Zydney A.L., 1994. The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration. *J.*
- [34] MAUREL, A., AIMAR, P., BACCHIN, P., MAUREL, A., 2013b. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines* base documentaire.
- [35] Piscopo, A., Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau, Thèse, Metz, (2002).
- [36] Atheba., G. P., Traitement des eaux par action combinée de la photo catalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Doctorat en Chimie Physique de l'université de Paul Verlaine, Metz, France. (2009).
- [37] Peniq R., Scharff, J.P., *Chimie Industrielle.*, Ed. Dunod, Paris, pp. 661- 678. 1999.
- [38] F. Huang, L., Chen, H., Wang, Z., Yan., « Analysis of the degradation mechanism of methyleneblue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. », *Chemical Engineering Journal*, Vol 162, 2010, 250-256.

## *Références bibliographiques*

---

- [39] V. S. Sukumaran., A. Ramalingam., « Thirdorderopticalnonlinearities and spectral characteristics of methyleneblue. », Journal of Quantum Information Science Vol 1, 2011, 69- 72.
- [40] 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.
- [41] [https://fr.wikipedia.org/wiki/bleu\\_de\\_m%C3%A9thyl%C3%A8ne](https://fr.wikipedia.org/wiki/bleu_de_m%C3%A9thyl%C3%A8ne).
- [42] R. Huchon., « Activite photocatalytique de catalyseurs deposees sur differents supports (« medias ») application a la conception d'un photoreacteur pilote, 2006, p15-21 ».
- [43] Fiche technique: Ingeo™ Biopolymères 7001D de Nature Works LLC, NW7001D\_051112V1.
- [44] Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
- [45] Houda Attayebi., Thèse Doctorat (Ph.D), suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, Université Laval Québec, (2011).
- [46] Do Thi Vi., thèse doctorat, Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, Université de Grenoble, (2011).
- [47] Risite, H., Nanocomposite polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. (2015).
- [48] Eid,C., J., Synthèse et caractérisation de nouvelles nanostructures à base d'oxyde et de carbure de Fe (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I; École doctorale libanaise de sciences et technologie). (2010).
- [49] 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.
- [50] Fatima Zahra SAIDI., Mémoire de Magister : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. (2013), Université de Tlemcen.
- [51] S. Ghosh., N .Vasanthan., Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. J ApplPolymSci, 101:1210–1216, 2006.

## *Références bibliographiques*

---

- [52] Al-Amin M., Dey SC., Rashid TU., Shamsuddin S. Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Azo Dyes in Presence of Anatase Titanium Dioxide. March 2016.
- [53] Carmen F., Almudena O., Maria Teresa Ulloa., Materials Science and Engineering C 57(2015) 314-320.
- [54] A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactide nanocomposites. J Appl Polym Sci. 10 avr 2016;133(14).
- [55] Abranyi A., Szazdi L., Pukanszky B., Vancso J., Pukanszky B., Formation and Detection of Clay Network Structure in Poly(propylene)/Layered Silicate Nanocomposites, Macromol. Rapid Commun., 27: 132–135, (2006).
- [56] Yu Dong., Arvinder Ghataura., Hitoshi Takagi., Hazim J., Haroosh., Antonio N. Nakagaito., Kin-Tak Lau., Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres : Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties, journal composites, Vol 63, p0-82, 2014.
- [57] Shiyi Feng, Feng Zhang., Saeed Ahmed., and Yaowen Liu, ” Physico-Mechanical and Antibacterial Properties of PLA/TiO<sub>2</sub> Composite Materials Synthesized via Electrospinning and Solution Casting Processes » Coatings 2019, 9, 525



## **Résumé**

Ce travail de mémoire de fin d'études porte sur l'élaboration de nouvelles membranes à matrice PLA.

L'objectif de ce travail est d'immobiliser le  $\text{TiO}_2$  et la C30B à différent pourcentage (5 et 10%) dans un biopolymères à savoir le PLA, et ceci en vue de l'utiliser comme semi-conducteur dans le procédé photocatalytique hétérogène pour la dégradation du bleu de méthylène utilisé dans les industries textiles. Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation des membranes suivant la technique d'évaporation de solvant et qui sont par la suite caractérisés par différentes techniques d'analyses tels que :

- L'infrarouge IRTF
- L'analyse thermogravimétrie ATG/dTG
- La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)
- Angle de contact.

Dans la deuxième partie, on a étudié la dégradation de bleu de méthylène par le procédé photocatalytique hétérogène sous irradiation solaire.

Mot clé : PLA,  $\text{TiO}_2$ , C30B, photocatalyse, bleu de méthylène.

## **Abstract**

This thesis work deals with the development of new membranes with PLA matrix.

The objective of this work is to immobilize  $\text{TiO}_2$  and C30B at different percentage (5 and 10%) in a biopolymer, namely PLA, and this in order to use it as a semiconductor in the heterogeneous photocatalytic process for the degradation of methylene blue used in the textile industries. In the first part of this work, we are interested in the preparation of membranes following the technique of solvent evaporation and which are subsequently characterized by different analytical techniques such as:

- The infrared FTIR
- Thermogravimetric analysis ATG/dTG
- Characterization by X-ray diffraction (XRD)
- Contact angle.

In the second part, we studied the degradation of methylene blue by the heterogeneous photocatalytic process under solar irradiation.

Key word: PLA,  $\text{TiO}_2$ , C30B, photocatalysis, methylene blue.