

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 génie pharmaceutique

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

BENZENATI Celina & **BOUGHANEM** Cylia

Thème

**Développement de films d'emballage durables à base de
PLA/Chitosane renforcés par des nanoparticules Fe-MOF@C30B**

Soutenue le 30 / 06 /2025

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
ZEMBOUAI Idris	Professeur	Université de Béjaïa	Président
TAKORABET Lynda	Professeur	Université de Béjaïa	Examinatrice
KERAKRA Samia	MCB	Université de Béjaïa	Encadrante
Habi Abderrahmane	Professeur	Université de Béjaïa	Co- Encadrant

Année Universitaire: 2024/2025

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la force au quotidien et le courage nécessaire pour mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à **Madame Samia KERAKRA** pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire. Nous la remercions sincèrement pour le suivi attentif de nos travaux, ainsi que pour ses encouragements et la motivation qu'elle nous a apportés tout au long de cette étude.

Nous adressons nos vifs remerciements à notre co-encadrant, **Monsieur Abderrahmane HABI**, pour ses précieux conseils et sa disponibilité constante tout au long de ce travail.

Nous tenons à remercier **Madame TAKORABET Lynda** qui nous a honorés en acceptant d'être notre examinatrice, ainsi que **Monsieur ZEMBOUAI Idris** de nous faire l'honneur de présider ce jury.

Nous remercions **Mme Malika Geunana**, ingénieure au laboratoire des Matériaux Organiques (LMO), ainsi que le doctorant **Benchouai Abdelmounaim** pour l'aide précieuse qu'ils nous ont apportée lors de la préparation de nos échantillons à l'aide de la mini-extrudeuse.

Nous remercions sincèrement l'ensemble des laboratoires et des équipes techniques qui nous ont apporté leur soutien en mettant à notre disposition les équipements nécessaires à la réalisation des différentes analyses de caractérisation.

Enfin, nous tenons à remercier l'ensemble de nos enseignants pour leur accompagnement tout au long de notre formation, ainsi que toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

À mes chers parents ma mère et mon père pour leurs amours, leurs patiences, leurs soutiens et leurs encouragements.

À mes très chères sœurs :

Nabila, Adada, Chafia.

À mon unique frère:

Kouceila.

À tous mes cousins et cousines.

À ma binôme “Celina “.

À toutes mes amies.

À toute la promotion de Génie des Procédés (2024/2025).

CYLLA

Dédicace

Ce mémoire est le reflet d'un parcours fait de résilience, de discipline et de détermination. Je le dédie avec fierté :

- **À mes parents**

Ce travail est le fruit de votre éducation et de tous vos sacrifices. Vous m'avez transmis les valeurs de l'effort, de la patience et du respect. Grâce à vous, j'ai appris à avancer avec confiance et persévérance.

- **À mes frères et sœurs**

Lina, Bader EDDINE, Nada, Anes, ils m'ont toujours soutenue en silence. Je ne peux pas imaginer ma vie sans eux.

- **À mes cousins préférés : Houda et Zizou**

- **À mes meilleures amies**

Sarah , Nihad ,Hanane, Maria , lydia

- **À mes nouvelles amitiés du master, qui ont su trouver une place dans mon cœur :**

Asma, Rima, Cylia , Dina, Yousra, Aida,yasmine et les deux Wissem, Macylia.

À toute la promotion de Génie des Procédés (2024/2025).

CELINA BENZENATI

Table des matières

Remerciements.....	ii
Dédicaces.....	iii
Dédicace.....	iv
Liste de figure.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Table des matières.....	vii
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre 01 : Revue bibliographique sur les bionanocomposites	4
Introduction.....	5
I. Polymères biodégradables	5
I.1 Définition des polymères	5
I.1.1 Classification des polymères.....	5
I.1.2 Les biopolymères.....	7
I.1.3 La biodégradabilité	11
I.2 Généralités sur le PLA	12
I.2.1 Définition de l'acide polylactique	12
I.2.2 Synthèse du poly (acide lactique)	13
I.2.3 Propriétés du PLA	16
I.2.4 Applications du PLA	17
I.2.5 Inconvénients du PLA	18
I.3 Généralités sur le chitosane	18
I.3.1 Définition du chitosane.....	18
I.3.2 Propriétés biologiques du chitosane	19
I.3.3 Les applications du chitosane	20
I.4 Les Bionanocomposites.....	22
I.4.1 Définition des nanocomposites	22
I.4.2 Méthodes de mise en œuvre des matériaux nanocomposites.....	22
I.4.3 Structure des nanocomposites.....	25
I.4.4 Influence de la dispersion des charges	27
I.5 Travaux de recherche sur les bionanocomposite à base du Pla et leur application dans l'emballage	27
Références bibliographiques	31
Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile	40
Introduction.....	41

II. Généralités sur les MOFs.....	41
II.1 Système poreux-généralités.....	41
II.1.1 Historique des MOFs	43
II.1.2 Définition	44
II.1.3 Structure des MOF.....	46
II.1.5 Applications	49
II.2 Généralités sur les argiles	51
II.2.1 Définition d'une argile	51
II.2.2 Types de minéraux argileux.....	52
II.2.3 Classification selon la couleur.....	55
II.3 Montmorillonites	56
II.3.1 Historique	56
II.3.2 Définition	56
II.3.3 Microstructure.....	57
II.3.4 Propriétés physiques des montmorillonites.....	58
II.4 Modification organophile des argiles.....	60
II.4.1 différents types de modification organophile	60
II.4.2 L'échange cationique.....	61
II.5 Cloisite 30B	61
II.6 Composite argile-MOF	62
II.6.1 Composites MOF- montmorillonite : cas de la Cloisite 30B	63
II.6.2 Synthèse des composites biphasiques MOF–argile	64
II.7 Travaux de recherche sur les composites MOF–argile	67
Références bibliographiques	69
Chapitre III : Méthodologies expérimentales	80
Introduction.....	81
III. Matériaux et méthodes.....	81
III.1 Matériaux utilisés	81
III.1.1 Polymères	81
III.1.2 Nanocharges	83
III.2 Synthèse du MOF	84
III.2.1 Synthèse de Fe-BDC.....	84
III.3 Formulations et mise en œuvre	85
III.3.2 Moulage par compression	88
III.4 Protocole la préparation du composite C30B/Fe-MOF (BDC) par méthode assistée par ultrasons (sans agent de couplage)	89
III.4.1 Matériaux nécessaires.....	89
III.4.3 Structure attendue du composite et types d'interactions	90
III.4.4 Validation de la formation du composite.....	91
III.5 Techniques de caractérisation	91

III.5.1 Caractérisation structurale et chimique	91
III.5.2 Etude des propriétés thermiques	94
III.5.3 Caractérisation mécanique	95
III.5.4 Caractérisation morphologique et de surface	96
III.5.5 Propriétés barrières	97
Références bibliographiques	102
Chapitre IV: Résultats et discussions	105
IV.1 Analyse de la structure du Fe-MOF et du composite Fe-MOF@C30B synthétisés	106
IV.1.1. Spectroscopie ATR-FTIR du Fe-MOF	106
IV.1.2. Spectroscopie ATR-FTIR du composite Fe-MOF@C30B	107
IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX) du composite Fe-MOF@C30B	108
IV.2 Analyse des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B	109
IV.2.1. Spectroscopie ATR-FTIR	109
IV.2.3. Mesure de microdureté	112
IV.2.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)	113
IV.2.5. Mesure de l'angle de contact	115
IV.2.6. Test de perméabilité à la vapeur d'eau	117
IV.2.7. Test de sorption	118
IV.2.8. Test absorption d'eau	119
IV.2.9. Test de migration	120
Références bibliographiques	122
Conclusion Générale	124

Liste de figure

Chapitre I: Revue bibliographique sur les bionanocomposites ;

Figure I.1 Classification des polymères [22].	8
Figure I.2 Processus impliqués lors de la biodégradation [44].	12
Figure I.3 Structure moléculaire du polyacide lactique [49].	13
Figure I.4 Synthèse de l'acide lactique par la méthode biologique [62].	15
Figure I.5 Isomères optiques de l'acide lactique [52].	15
Figure I.6 Polycondensation directe de PLA [64].	16
Figure I.7 Synthèse de polylactide [66].	17
Figure I.8 Structure chimique du chitosane [73].	20
Figure I.9 Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ [98].	23
Figure I.10 Elaboration de nanocomposite par voie solvant [99].	24
Figure I.11 Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu [104].	25
Figure I.12 Différentes structures obtenues dans les matériaux nanocomposites [105].	27
Figure I.13 Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [109].	28

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Figure II.1 Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes [24].	43
Figure II.2 Diagramme illustrant l'évolution des publications sur les MOFs (selon le Web de la base de données de la science).	44
Figure II.3 Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques [39].	45
Figure II.4 Structure montrant comment le nSud inorganique et le ligand organique se rejoignent pour former une charpente organométallique [39].	45
Figure II.5 Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs [31].	47
Figure II.6 Les trois modes de coordination des ligands à terminaisons carboxylate : monodentate, pontant et bidentate [32].	47
Figure II.7 Exemples de SBU de type carboxylate: polyèdres métalliques en bleu; O en rouge; C en noir. Les polygones ou les polyèdres définis par les atomes de carbone carboxylate comme des points d'extension sont en rouge [52].	48
Figure II.8 Représentation schématisée d'un feuillet de phyllosilicate. [105].	52
Figure II.9 Structure cristallographique des Kaolinites. On voit les deux couches tétraédriques et octaédriques dont se compose cette famille d'argiles [105].	53
Figure II.10 Structure cristallographique d'une Smectites : la montmorillonite. On remarque l'empilement des trois couches T.O.T [105].	54
Figure II.11 Structure chimique de la montmorillonite [105].	57
Figure II.12 Structure multi-échelle de la montmorillonite [138].	58
Figure II.13 Formule chimique du bleu de méthylène [152].	59
Figure II.14 Modification de l'argile par échange d'ion [170].	62
Figure II.15 Différents arrangements que peuvent adopter les chaînes alkylammonium dans l'espace interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) paraffinique, d) pseudotrimoléculaire. [170].	61
Schéma II.16 Schéma montrant composites MOF–argile et leurs diverses propriétés et applications [177].	63
Figure II.17 Comportement de perméation aux gaz toxiques pour différentes combinaisons de charges à temps égal : (gauche) polymère + MOF, (centre) polymère + argile, et (droite) polymère + MOF + argile. [187].	64

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Figure III.1 Structure chimique du chitosane [3].	82
Figure III.2 Structure de l'ion modificateur de la cloisite 30B, où la chaîne T est une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C18H37, 30% C16H33, 5% C14H29). M=360,80g/mol [7].	83
Figure III.3 Aspect visuel du matériau Fe-BDC après synthèse.	85
Figure III.4 Représentation de l'extrudeuse bi-vis.	86
Figure III.5 Photo du diffractomètre X'Pert Pro (Panalytical).	93
Figure III.6 Image d'un spectromètre Thermo scientifique.	94
Figure III.7 Duromètre Wilson VH3300 Vickers/Knoop automatiques.	96
Figure III.8 Equilibre obtenu au niveau du point triple entre les phases solide, liquide et vapeur [24].	97

Chapitre IV : Résultats et discussions

Figure IV.1 Spectroscopie FTIR du Fe-MOF avec son ligand.	105
Figure IV.2 Spectroscopie FTIR du Fe-MOF, C30B, et du composite Fe-MOF@ C30B.	107
Figure IV.3 Diffractogramme DRX du Fe-MOF, C30B, et du composite Fe-MOF@ C30B.	108
Figure IV.4 Spectroscopie FTIR des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B.	109
Figure IV.6 La microdureté des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B.	112
Figure IV.7 a. Module de stockage (E') et b. tan δ du mélange PLA/Chitosan et de ses nanocomposites.	113
Figure IV.8 L'angle de contact des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B.	115
Figure IV.9 Sorption fractionnelle d'humidité m_t/m_∞ des films à base de PLA, mesurée à 50 % HR et 23 °C, en fonction de $\sqrt{t/d}$, où t est le temps et d l'épaisseur de l'échantillon.	117
Figure IV.10 Absorption d'eau du PLA, du mélange PLA/chitosane et de ses nanocomposites par jour.	119

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Tableau I.1 Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues [32].....10

Tableau I.2 : Propriétés du PLA [68].....17

Tableau I.3 : Le tableau présente quelques applications du chitosane [90].21

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Tableau II.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [123].....53

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B [8].....83

Tableau III.3 : Caractéristiques de micro-extrudeuse Micro Compounder DSM Xplore.....87

Tableau III.4 : Les conditions opératoires de transformations.....87

Tableau III.5 : L'ensemble des résultats de la composition de chaque formulation.....88

Tableau III.6 : Conditions de moulage par compression des différentes formulations.....89

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.1 : Paramètres ATG des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B.....110

Tableau IV.2 : Paramètres DMA des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B.....114

Table IV.3: Perméabilité à la vapeur d'eau (VP) des matériaux étudiés.....116

Tableau IV.4 Migration globale des films étudiés dans les simulateurs alimentaires à l'éthanol et à l'acide acétique.....120

Introduction générale

Introduction générale

Le besoin urgent de réduire l'impact environnemental des plastiques traditionnels d'origine pétrolière a stimulé des recherches approfondies sur des matériaux durables et biodégradables, en particulier pour les applications d'emballage où l'exposition environnementale et l'élimination en fin de vie sont des préoccupations majeures[1]. Parmi les biopolymères, l'acide polylactique (PLA) s'est largement imposé grâce à sa renouvelabilité, sa facilité de mise en œuvre et sa biodégradabilité. Cependant, son utilisation pratique dans l'emballage reste limitée par des performances barrières insuffisantes et une activité antimicrobienne faible[2] [3] .

Pour surmonter ces limitations, les chercheurs ont développé des matériaux nanocomposites en associant le PLA à des additifs fonctionnels[4]. Le chitosane, un biopolymère extrait de carapaces de crustacés, présente un grand intérêt pour l'emballage grâce à ses propriétés antimicrobiennes intrinsèques, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. L'incorporation directe du chitosane préparé simplement par un simple broyage mécanique et tamisage, sans purification ni modification chimique, dans la matrice PLA constitue une approche verte et efficace pour apporter une bioactivité et améliorer la biodégradation[5] [6].

Les nano-argiles telles que la Cloisite 30B (C30B) représentent également un additif prometteur pour les films d'emballage, car elles renforcent les propriétés mécaniques et barrières grâce à leur structure nanostructurée en feuillets et peuvent agir en synergie avec d'autres nanoadditifs pour des performances accrues [7]. Les Metal-Organic Frameworks (MOF), et en particulier les MOF à base de fer (Fe-MOF), ont récemment émergé comme des nanomatériaux multifonctionnels grâce à leur grande surface spécifique, leur activité catalytique et leur structure modulable, apportant à la fois des effets antimicrobiens et une amélioration des propriétés barrières dans les nanocomposites polymères [8] [9].

Dans ce travail, nous avons synthétisé avec succès des nanoparticules de Fe-MOF selon une méthode simple à température ambiante. Afin d'améliorer encore les effets synergiques, ces particules de Fe-MOF ont été associées à celles de la nano-argile (C30B) dans un rapport 1 :1, donnant ainsi naissance à un hybride Fe-MOF@C30B par agitation simple suivi d'une sonication. Ce composite Fe-MOF@C30B réunit les fonctionnalités uniques du MOF et de la nano-argile,

Introduction générale

offrant potentiellement des propriétés barrières, antimicrobiennes et mécaniques renforcées au matériau final.

Notre étude s'articule autour de deux principales séries de formulations : premièrement, le PLA est mélangé à 2 % en poids de chitosane et à différentes concentrations de Fe-MOF (0,5 %, 1 %, 1,5 %), afin d'évaluer l'effet synergique du chitosane bioactif et des nanostructures MOF ; deuxièmement, le PLA est combiné à 2 % de chitosane et à des quantités variables (1 %, 2 %, 3 %) du composite hybride Fe-MOF@C30B, une stratégie conçue pour exploiter les effets barrières et de renforcement de la nano-argile associés à la bioactivité et à la haute surface spécifique du MOF. Les matériaux nanocomposites ainsi obtenus visent à présenter une activité antimicrobienne renforcée (grâce au chitosane et au Fe-MOF), de meilleures propriétés barrières et mécaniques (par les effets synergiques du Fe-MOF et de la nano-argile), et une biodégradabilité supérieure. En résumé, notre approche démontre une méthode verte, efficace et industrialisable pour la production de films d'emballage nanocomposites à base de PLA.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres. Les deux premiers sont d'ordre théorique : le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les nanocomposites, tandis que le deuxième offre un état de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile. Le troisième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des méthodes utilisés dans cette étude, suivi par le quatrième chapitre qui expose les résultats obtenus, accompagnés d'une discussion approfondie. Enfin, ce travail se conclut par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] V. Thakur, B. K. Satapathy, C. Sarkar, et S. Saha, « Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications », in *Biodegradable Polymers and Their Emerging Applications*, S. Saha et C. Sarkar, Éd., Singapore: Springer Nature Singapore, 2023, p. 169-189. doi: 10.1007/978-981-99-3307-5_8.
- [2] J. Jacob, U. Lawal, S. Thomas, et R. B. Valapa, « Chapter 4 - Biobased polymer composite from poly(lactic acid): processing, fabrication, and characterization for food packaging », in *Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications*, Y. Zhang, Éd., Elsevier, 2020, p. 97-115. doi: 10.1016/B978-0-12-818795-1.00004-6.
- [3] T. A. Swetha *et al.*, « A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 234, p. 123715, avr. 2023, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.123715.
- [4] L. Shao, Y. Xi, et Y. Weng, « Recent Advances in PLA-Based Antibacterial Food Packaging and Its Applications », *Molecules*, vol. 27, n° 18, p. 5953, sept. 2022, doi: 10.3390/molecules27185953.
- [5] S.-H. Chang *et al.*, « Applications of Nisin and EDTA in Food Packaging for Improving Fabricated Chitosan-Polylactate Plastic Film Performance and Fish Fillet Preservation », *Membranes*, vol. 11, n° 11, 2021, doi: 10.3390/membranes11110852.
- [6] M. Flórez, E. Guerra-Rodríguez, P. Cazón, et M. Vázquez, « Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films », *Food Hydrocolloids*, vol. 124, p. 107328, mars 2022, doi: 10.1016/j.foodhyd.2021.107328.
- [7] S.-H. Park, H. S. Lee, J. H. Choi, C. M. Jeong, M. H. Sung, et H. J. Park, « Improvements in barrier properties of poly(lactic acid) films coated with chitosan or chitosan/clay nanocomposite », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, n° S1, p. E675-E680, juill. 2012, doi: 10.1002/app.36405.
- [8] A. Sultana, A. Kathuria, et K. K. Gaikwad, « Metal–organic frameworks for active food packaging. A review », *Environmental Chemistry Letters*, vol. 20, n° 2, p. 1479-1495, avr. 2022, doi: 10.1007/s10311-022-01387-z.
- [9] Q. Deng, Z. Huang, M. Zhu, X. Zong, Z. Yue, et X. Wang, « Improving the particulate matter filtration, antibacterial, and degradation properties of electrospinning poly(lactic acid) membranes with ZIF-8@chitosan », *Carbohydrate Polymers*, vol. 342, p. 122427, oct. 2024, doi: 10.1016/j.carbpol.2024.122427.

Références bibliographiques

Chapitre 01 : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Introduction

Les nanocomposites à base de polymères et de charges nanométriques, comme l'argile, représentent une nouvelle génération de matériaux aux propriétés largement améliorées par rapport aux polymères classiques. Ils se distinguent notamment par une meilleure résistance mécanique, une meilleure stabilité thermique, une faible perméabilité aux gaz et de bonnes capacités de retard de flamme, ce qui en fait des matériaux à haute performance [1,2,3].

Grâce à ces propriétés, ils trouvent des applications dans des secteurs variés comme l'aéronautique, l'énergie, l'emballage ou l'environnement. Leur développement s'inscrit aussi dans une démarche vers des matériaux plus durables, en réponse aux préoccupations environnementales croissantes. Dans ce contexte, les nanocomposites à base de polymères biodégradables apparaissent comme une solution prometteuse, combinant respect de l'environnement et hautes performances grâce à l'intégration de nanocharges spécifiques [4]. Ce chapitre porte plus particulièrement sur les nanocomposites à base de matrices biodégradables, en définissant les polymères et leur division en biopolymères et polymères synthétiques, en se focalisant sur les biodégradables. Il présente également le PLA et le chitosane, les biopolymères utilisés dans notre étude.

I. Polymères biodégradables

I.1 Définition des polymères

Un polymère est un matériau composé de macromolécules, formées par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités répétitives appelées monomères (ou motifs) [5,6].

Le processus par lequel les monomères s'assemblent pour former des polymères, appelé polymérisation, est également présent chez les organismes vivants (par exemple, lors de la synthèse des protéines) [7].

Le degré de polymérisation (DP) correspond au nombre d'unités monomères dans une chaîne polymère et est directement lié à sa masse molaire. Un DP élevé correspond à un polymère de haut poids moléculaire, tandis qu'un DP faible désigne un oligomère [8].

I.1.1 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères.

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

I.1.1.1 Selon l'origine [9]

- **Polymères naturels**

Issus du règne végétal ou animal, ils sont très abondants et largement utilisés. On y retrouve les polysaccharides comme la cellulose, l'amidon, ainsi que le caoutchouc naturel.

- **Polymères artificiels**

Obtenus par modification chimique de polymères naturels afin d'améliorer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques en sont un exemple majeur sur le plan économique.

- **Polymères synthétiques**

Fabriqués entièrement par l'homme à partir de monomères simples par polymérisation, ils donnent naissance à une grande variété de matériaux aux propriétés très diversifiées et adaptées à de nombreuses applications.

I.1.1.2 Selon leur structure des chaînes (dimensionnalité)

- **Polymères linéaires (ou monodimensionnels)**

Issus de monomères bivalents, sont constitués de chaînes de longueur variable, chaque segment représentant une unité monomère. Cette variation de taille est appelée polymolécularité [9].

- **Polymères bidimensionnels**

Ils forment des feuillets très fins, similaires à des molécules simples. Naturels ou expérimentaux, ils restent peu courants en polymères synthétiques [9].

- **Polymères tridimensionnels**

Ils résultent de la polymérisation de monomères multivalents ou de la réticulation de polymères linéaires, formant un réseau covalent tridimensionnel où toutes les unités sont liées en une seule macromolécule [9].

I.1.1.3 Selon leur comportement thermique

- **Les thermoplastiques**

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique [10].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

- **Thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des matériaux solides et permanents qui, après un processus de durcissement par réaction chimique, ne peuvent plus être modifiés ni fondus [10].

- **Elastomères**

Les polymères élastomères, comme le caoutchouc, possèdent une grande élasticité. À l'état de repos, leurs longues chaînes moléculaires sont enroulées. Lorsqu'ils sont soumis à une contrainte, ces chaînes se déplacent et se déforment. Dès que la contrainte est levée, les chaînes reprennent leur forme initiale, grâce à leur capacité à revenir à leur état d'origine [10].

I.1.2 Les biopolymères

I.1.2.1 Définition des biopolymères

Les biopolymères sont des macromolécules issues de ressources renouvelables telles que les plantes, les micro-organismes ou les algues [11]. Ils peuvent être directement extraits de la biomasse (comme la cellulose ou la chitine), ou bien synthétisés à partir de monomères naturels par des procédés chimiques ou microbiens [12].

Parmi les biopolymères synthétisés, l'acide polylactique (PLA) est l'un des plus utilisés, notamment dans les domaines des emballages et des matériaux biodégradables [13]. Il est essentiel de ne pas confondre biopolymère et biodégradabilité : un biopolymère est défini par son origine biosourcée, tandis qu'un polymère biodégradable est défini par sa capacité à se décomposer dans des conditions naturelles [14].

Ainsi, certains biopolymères comme le PLA sont à la fois biosourcés et biodégradables, alors que d'autres polymères comme le polybutylène succinate (PBS) peuvent être biodégradables sans être issus de ressources renouvelables [15].

Cette distinction est importante dans le cadre du développement de matériaux durables, notamment pour concevoir des composites à matrice biodégradable intégrant des charges fonctionnelles comme les MOFs ou les argiles [16].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

I.1.2.2 Classification des biopolymères

Les polymères biodégradables forment un champ de recherche en pleine évolution, en raison de leur potentiel à répondre aux enjeux environnementaux actuels [16], [17]. Une partie importante de ces matériaux est naturellement produite au cours du cycle de vie des organismes vivants, et certains microorganismes ou enzymes ont montré leur capacité à les dégrader efficacement[18]. En fonction de la nature des matières premières utilisées et des procédés de fabrication, ces polymères peuvent être obtenus soit à partir de ressources fossiles, soit à partir de ressources renouvelables [19]. Cette diversité d'origines a conduit à plusieurs approches de classification, prenant en compte la voie de synthèse, l'origine chimique ou encore le mécanisme de biodégradation[20].

Une première catégorisation distingue ainsi les polymères issus de l'industrie pétrochimique et ceux provenant de la biotechnologie ou de la biomasse naturelle [21]. Ce classement, représenté dans la figure I.2, met en évidence les grandes familles de polymères biodégradables selon leur origine et leur mode de production [22].

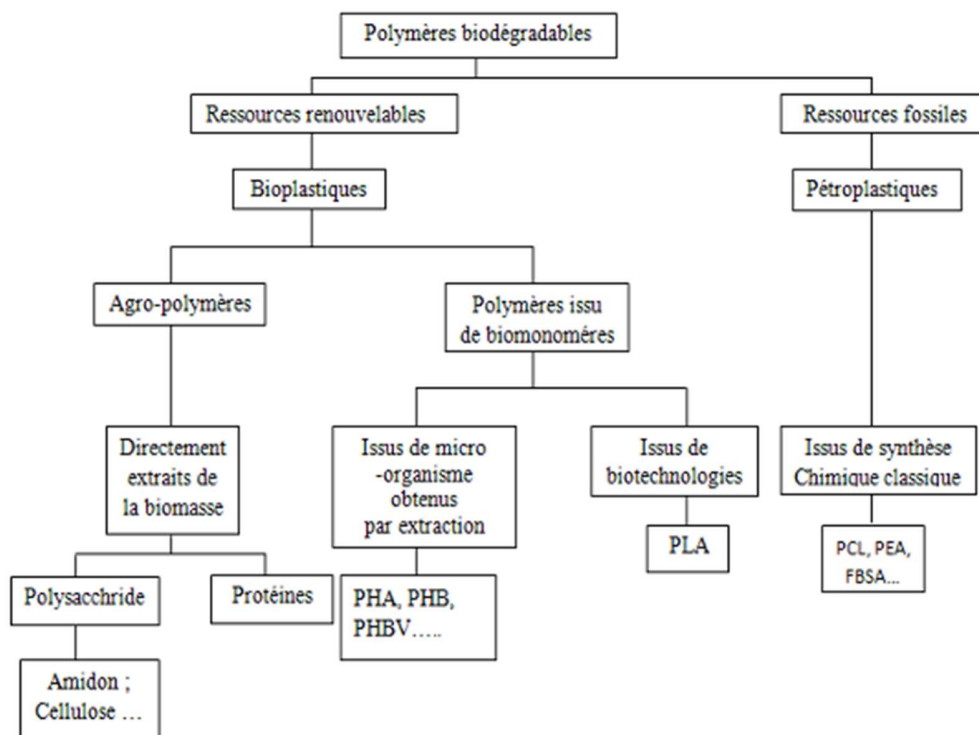


Figure I.1 Classification des polymères [22].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

a) Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des matériaux polymères combinant les bonnes propriétés des matériaux polymères conventionnels (ex : PVC, PET...) et la propriété d'être dégradés par les microorganismes [23]. Ainsi, dans cette catégorie, les matériaux "dégradables" sont obtenus à partir de combinaisons de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, comme le polyéthylène, avec des composés naturels biodégradables qui peuvent être de l'amidon ou de la cellulose [24]. Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leurs modes de productions.

b) Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Ils sont formés à partir de polymères naturels ou biopolymères qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne [25]. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques ou par voie chimique à partir de monomères naturels ou identiques à ceux-ci [26]. On distingue généralement trois grandes familles de composés : des polymères naturels, les polymères d'origine bactérienne et les polymères synthétiques (en général non issus de la pétrochimie) [27]. Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [28].

- **Biopolymères issus d'agro-ressource**

Ils sont produits au sein des cellules végétales par des mécanismes métaboliques complexes. On retrouve principalement des polysaccharides (comme l'amidon, la cellulose ou la chitine) ainsi que des protéines (telles que le collagène ou la gélatine). Ces polymères, très présents dans la nature, présentent l'avantage d'être disponibles en grande quantité et à un coût relativement faible [29].

- **Biopolymères issus des micro-organismes :**

Ces polymères sont synthétisés à partir de matières premières d'origine naturelle, par fermentation, puis excrétés ou stockés par certains micro-organismes. Leur extraction représente cependant une étape complexe et coûteuse, ce qui freine encore leur compétitivité sur le marché. Ils appartiennent principalement à la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA) [30].

- **Biopolymères issus de la synthèse biotechnologique :**

Ce sont des polymères dont les monomères sont produits par des bactéries. Après extraction des monomères, les polymères sont synthétisés par des méthodes chimiques conventionnelles. Nous

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

citerons comme exemple, le polymère acide polylactique issu des biotechnologies est obtenu par Polymérisation de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation du glucose [31].

I.1.2.3 Propriétés et applications des biopolymères

Tableau I.1 Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications attendues [32].

Biopolymères	Propriétés particulière	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparents, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

➤ Les propriétés des biopolymères

Les biopolymères possèdent des propriétés uniques et avantageuses, qui les rendent particulièrement adaptés à certaines applications ciblées dans l'industrie des plastiques. Parmi ces propriétés, leur capacité à se biodégrader constitue l'atout le plus remarquable [33].

a) La biodégradabilité de polymère biodégradable

Les biopolymères, synthétisés naturellement chez les plantes et les animaux par voie enzymatique, se dégradent rapidement en milieu biologique. Cette biodégradabilité résulte principalement de la présence de liaisons facilement clivables, telles que les esters ou amides, générant des fragments simples assimilables par les microorganismes, avec libération de CO₂ et H₂O [34].

Le concept de « biodégradabilité » fait l'objet de nombreuses discussions. Selon une définition émergente, il s'agit de la capacité d'un matériau à être décomposé par des microorganismes (bactéries, champignons, algues) [35].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Cette dégradation biotique, souvent enzymatique, aboutit à une décomposition moléculaire et chimique, produisant du CO₂ et H₂O en conditions aérobies, ou du CH₄, CO₂, H₂O et de la biomasse (humus) en conditions anaérobies [36].

b) Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

Les biopolymères tels que l'amidon, la cellulose ou les protéines sont généralement hydrophiles en raison de la présence de groupes polaires (hydroxyle et/ou amine), capables de former des ponts hydrogène avec l'eau. Cette caractéristique leur confère une perméabilité élevée à la vapeur d'eau ainsi qu'une propriété antistatique [37].

Selon les applications, cette perméabilité peut être un atout ou un inconvénient. Par exemple, elle est défavorable pour l'emballage de produits sensibles à l'humidité comme les viennoiseries, mais elle est bénéfique dans le cas des produits frais ou humides, en évitant la condensation et en permettant un séchage progressif durant le stockage et le transport [38].

c) Biocompatibilité

Les biopolymères, issus de sources naturelles, sont généralement biocompatibles, c'est-à-dire capables d'interagir avec un environnement biologique sans effets nocifs. Leur usage remplace progressivement les matériaux inertes comme les céramiques dans les implants [39].

Ils sont aussi souvent biorésorbables : ils se dégradent naturellement dans le corps par hydrolyse enzymatique, libérant des composés non toxiques [40]. Cette propriété est précieuse, notamment en pharmacie pour la libération contrôlée des médicaments.

I.1.3 La biodégradabilité

I.1.3.1 Définitions des polymères biodégradables

La biodégradation est un processus naturel durant lequel un matériau, généralement organique, est décomposé par l'action des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues. Sous l'effet de leurs enzymes, la structure du polymère est progressivement simplifiée, conduisant à la formation de dioxyde de carbone (CO₂), de méthane (CH₄), d'eau (H₂O), de biomasse et de composés non organiques, sans effet toxique pour l'environnement [41][42][43]. Cette transformation s'applique aussi bien au polymère de base qu'aux additifs qui y sont incorporés [44].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

La dégradation peut se dérouler en deux étapes : d'abord une décomposition physique et chimique provoquée par des facteurs extérieurs comme la lumière, la chaleur ou l'humidité (dégradation abiotique), puis une phase biologique où les micro-organismes digèrent le matériau (dégradation biotique) (figure I.2) [45][46].

Ce processus peut avoir lieu dans divers milieux comme le sol, le compost ou les milieux aquatiques, et dépend de plusieurs paramètres tels que la température, le pH, l'humidité, la nature du polymère et la flore microbienne présente [45]. Selon les normes internationales (DIN 54900-2, EN13432, ASTM6400...), un matériau est considéré comme biodégradable s'il se décompose à 90 % en six mois dans des conditions aérobies, ou à 50 % en deux mois en milieu anaérobie [47]. Les polymères biodégradables sont souvent constitués de groupements sensibles à l'hydrolyse ou à la dégradation enzymatique, tels que les esters ou les amides, ce qui leur confère la capacité de se minéraliser rapidement dans l'environnement [48].

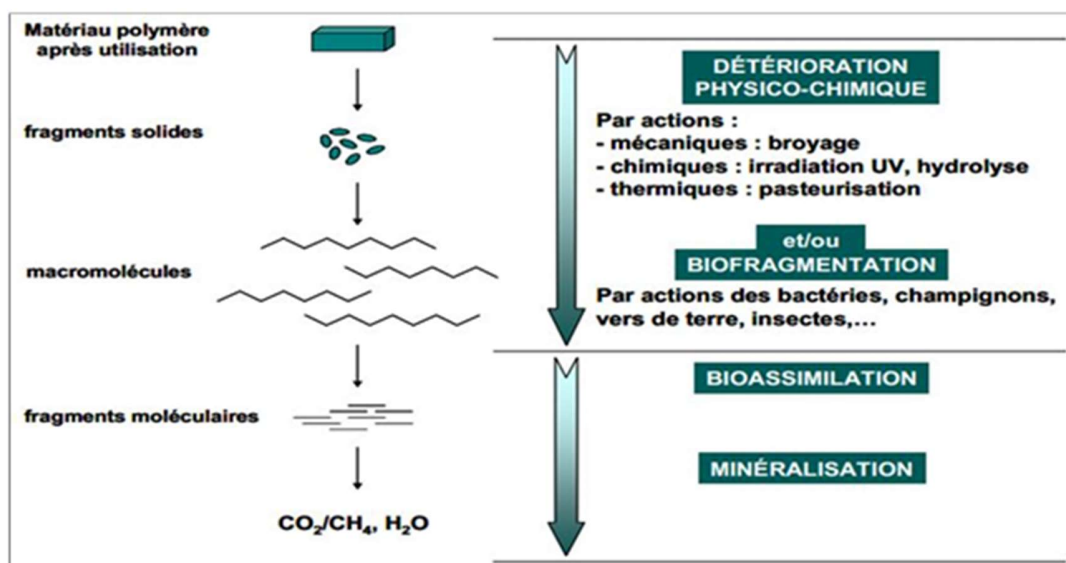


Figure I.2 Processus impliqués lors de la biodégradation [44].

I.2 Généralités sur le PLA

I.2.1 Définition de l'acide polylactique

L'acide polylactique (PLA), est un polymère biosourcé et biodégradable synthétisé à partir de ressource renouvelable comme la betterave, le maïs ou la canne à sucre [49]. C'est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique, qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

du squelette carboné [50,51]. Il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [52].

Le PLA est un polyester thermoplastique biodégradable, biocompatible et bio recyclable [53]. Il est devenu le premier polyester dérivé de ressources renouvelables avec une disponibilité commerciale importante et des applications potentielles [54].

Il est aussi utilisé dans l'industrie alimentaire pour des emballages de denrées sensibles telles que les œufs et dans l'industrie pharmaceutique pour certains comprimés [49]. Les produits finis en PLA sont exposés à des conditions environnementales différentes au cours de leur cycle de vie, ce qui favorise leur dégradation et conduit à la perte de leurs propriétés. La dégradation peut être hydrolytique, microbienne, photochimique, thermique ou enzymatique [55].

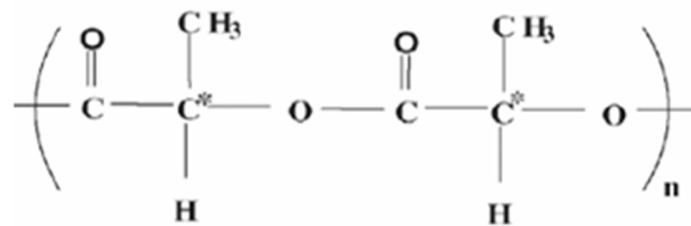


Figure I.3 Structure moléculaire du polyacide lactique [49].

I.2.2 Synthèse du poly (acide lactique)

I.2.2.1 Historique de la synthèse du PLA

C'est le chimiste Théophile-Jules Pelouze qui a synthétisé le premier PLA en 1845. La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845, l'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire [56]. Un procédé de synthèse industrielle a ensuite été breveté en 1954 par la société chimique DuPont. La synthèse de polyesters biodégradables (PLA) de hautes masses molaires a été réalisée pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT [57].

Dans les années 1960 et 1970, ce polymère a été développé pour des applications biomédicales. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament, en raison de sa capacité à être dégradé en conditions physiologiques (Julien Arbellini, 2018) [58].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de « Ingeo fiber » [59].

I.2.2.2 Origine et obtention de l'acide lactique

L'acide lactique, un monomère, peut être synthétisé par des méthodes chimiques ou biologiques. Cependant, la méthode biologique, basée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, est généralement préférée. Ces polysaccharides sont facilement fournis par des biomasses telles que le maïs, le sucre, les pommes de terre, etc. [60].

Le PLA peut être obtenu à partir de diverses ressources renouvelables telles que le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique, puis en acide lactique par fermentation. L'acide lactique obtenu sert de monomère à la polymérisation qui conduit au PLA [61].

Le monomère de PLA peut être synthétisé par deux méthodes : soit par voie biologique ou bien par voie chimique. Cette dernière est la plus utilisée jusqu'à 1990. Aujourd'hui, la méthode biologique est la plus utilisée puisque la plus grande quantité d'acide lactique produite dans le monde est obtenue par fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides [62].

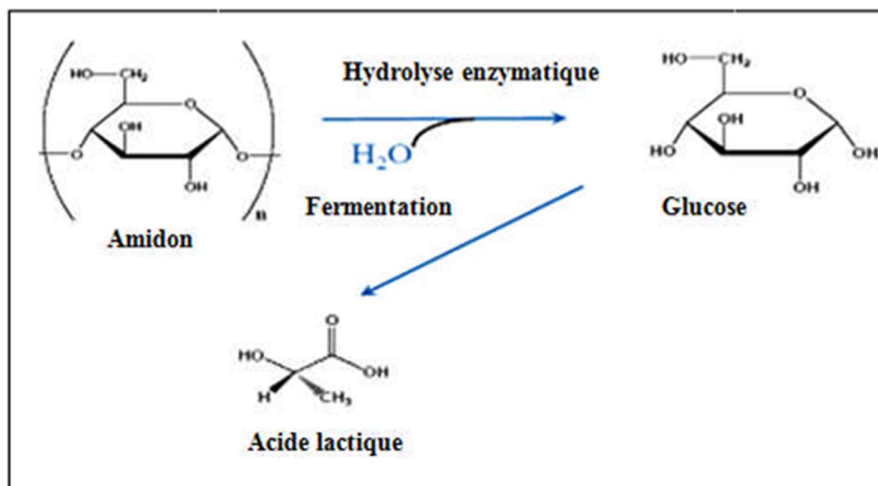


Figure I.4 Synthèse de l'acide lactique par la méthode biologique [62].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

- **Stéréoisomérisation de l'acide lactique**

Il s'agit d'une molécule chirale ; il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique. La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [54].

Ces deux stéréo-isomères de l'acide lactique permettent l'obtention et la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons [52].



Figure I.5 Isomères optiques de l'acide lactique [52].

I.2.2.3 Méthodes de polymérisation du PLA

Le poly (acide lactique) (PLA) peut être obtenu par deux méthodes chimiques principales :

- ✓ **Polycondensation directe :**

Cette méthode conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères) [63]. 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 dégrade le polymère en cours de formation [64].

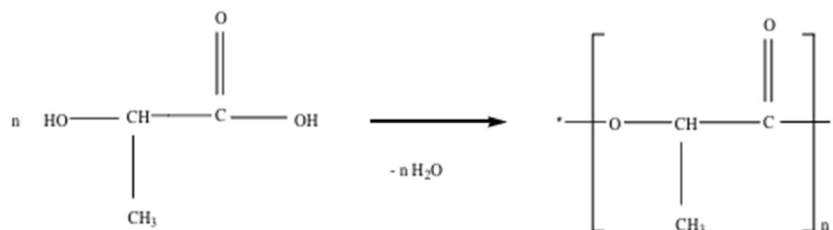


Figure I.6 Polycondensation directe de PLA [64].

- ✓ **Ouverture du cycle du lactide :**

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Cette méthode permet d'obtenir des polyesters de masses molaires élevées. Elle se déroule en plusieurs étapes : Synthèse du lactide, puis polymérisation par ouverture de cycle [65].

La première étape consiste à produire un dimère cyclique (lactide) à partir d'acide lactique. Le lactide existe sous trois formes isomériques : le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide [66].

Le lactide est obtenu en deux étapes : une oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. Si l'acide de départ est l'acide L-lactique, on obtient préférentiellement du L-lactide ; avec de l'acide D-lactique, on produit du D-lactide. Une étape de purification est nécessaire pour atteindre une pureté suffisante permettant la polymérisation ultérieure [66].

Le polyacide lactique (PLA) est polymérisé soit par polycondensation ou bien par polymérisation par ouverture de cycle. La polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la chimie et des propriétés du PLA résultant par rapport à la polycondensation qui est moins chère [67].

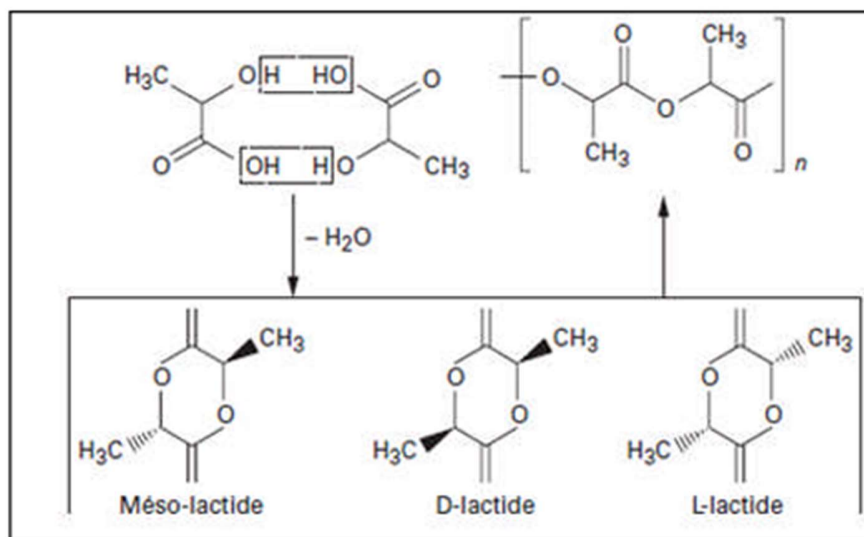


Figure I.7 Synthèse de polylactide [66].

I.2.3 Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes [68] :

- Une très haute rigidité.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Des propriétés barrières aux gaz (O₂, CO₂), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- Soluble dans la majorité des solvants organiques comme le THF, l'acétone et 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.2 : Propriétés du PLA [68].

Densité	1.25
Température de fusion (°C)	175
Température de transition vitreuse (°C)	60
Cristallinité (%)	36-46
Module d'Young(MPa)	2050
Biodégradabilité 60 jours en compost (minéralisation en %)	100
Perméabilité à la vapeur d'eau (g.m-2.jour-2) à 25 °C	172
Elongation à la rupture (%)	9

I.2.4 Applications du PLA

I.2.4.1 Applications médicales [69,70]

- Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches ou d'autres objets.
- Les implants cardiovasculaires.
- Les niches dentaires.
- Les supports de médicaments.

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

- La thérapie du cancer, la cicatrisation de la peau et des tendons.

I.2.4.2 Applications en emballage [70,71]

- Applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages.
- Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage.
- Gobelets jetables.
- Couverts et vaisselle jetable.
- Raviers et pot.
- Bouteilles d'eau et de lait.

I.2.4.3 Autres applications

- Utilisation du PLA dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires [72].

I.2.5 Inconvénients du PLA

Le PLA présente plusieurs limites : il a une faible stabilité thermique avec une température de transition vitreuse autour de 60 °C, ce qui limite son usage en environnements chauds. Sa fragilité mécanique, notamment une faible résistance aux chocs et à la traction, restreint son utilisation dans des applications structurales. Bien que modérément hydrophobe, le PLA peut absorber une certaine quantité d'humidité, ce qui peut affecter ses propriétés mécaniques et provoquer une dégradation sur le long terme. De plus, sa faible adhérence aux revêtements nécessite souvent des traitements de surface pour améliorer la finition [70].

I.3 Généralités sur le chitosane

I.3.1 Définition du chitosane

Le chitosane est un copolymère linéaire de N-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine liés par des liaisons β -(1-4) [73,74]. Il s'agit d'un polysaccharide cationique partiellement acétylé, obtenu par N-désacétylation de la chitine, l'un des polymères naturels les plus abondants après la cellulose [74].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

La chitine, d'origine naturelle, est principalement extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes, mais on la retrouve aussi dans l'exosquelette des mollusques et insectes, ainsi que dans la paroi cellulaire de certains champignons (mycètes) [75].

La transformation de la chitine en chitosane s'effectue par déacétylation en milieu alcalin. Ce processus augmente la teneur en glucosamine, appelée degré de déacétylation (DD). En général, lorsque le DD dépasse 50 %, le polymère devient soluble en milieu aqueux acide et est alors considéré comme du chitosane. Ce DD influence aussi la biodégradabilité du chitosane, et une diminution significative de la dégradation in vivo a été observée lorsque le DD dépasse 69 % [75].

La structure chimique du chitosane diffère de celle de la chitine par la nature du groupement en position C(2) : un **groupement amine** pour le chitosane, contre un **groupement acétamide** pour la chitine [74].

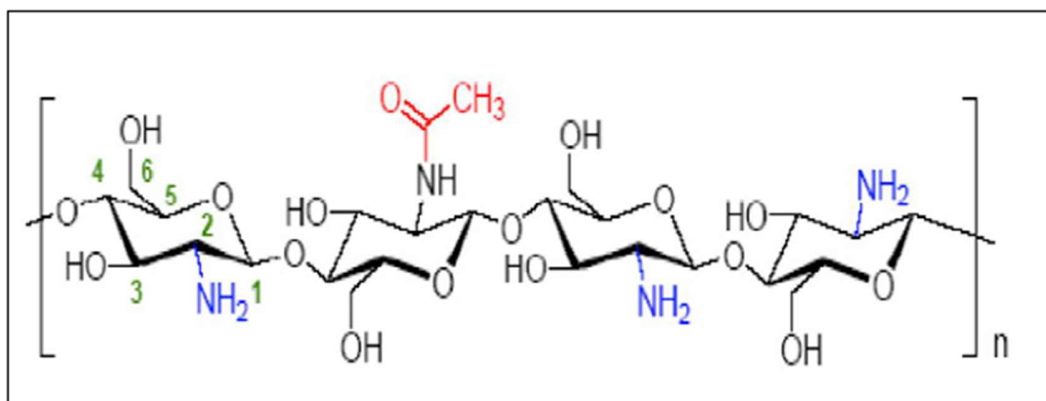


Figure I.8 Structure chimique du chitosane [73].

I.3.2 Propriétés biologiques du chitosane

Le chitosane est utilisé dans de nombreuses industries primaires : l'agriculture, le papier, le textile, le retraitement des eaux, la pharmacie, les dispositifs médicaux... Il est le seul biopolymère cationique capable d'apporter de la viscosité aux produits de la cosmétologie [76]. L'industrie alimentaire profite de ses propriétés antibactériennes et antifongiques pour réduire l'utilisation de conservateurs synthétiques [77].

De nos jours, son utilisation en tant qu'additif alimentaire est la plus connue « Fat blocker » : le chitosane inhibe la métabolisation des graisses grâce aux interactions entre ses fonctions amines et

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

les groupements carboxyliques des lipides [78]. Ses bonnes propriétés chélatantes autorisent des applications dans le retraitement des eaux usées. Ses groupements amines libres sont en effet capables de fixer tous les métaux de transition et les radionucléides [79,80]. Un autre domaine d'exploitation, l'agriculture s'ouvre au chitosane. En effet, la présence de chitosane accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures.

Finalement, ses nombreuses propriétés biologiques en font un candidat de choix pour les applications biomédicales : agent antimicrobien, hémostatique, pansement cicatrisant... Il est également fortement étudié en tant que système à libération contrôlée d'agents thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale [81]. Il présente en effet de bonnes propriétés muco-adhésives et une absence de toxicité qui le prédisposent pour des utilisations en thérapie génique et pour la vaccination.

La biodégradation et la biorésorption sont assurées par des enzymes hydrolysant le chitosane en oligomères. Cependant le ou les mécanismes d'action ne sont pas encore clairement définis. Chez l'homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par des lysozymes [82] qui dégradent les liaisons β (1 à 4) glycosidiques des unités N-acétyl glucosamine en des résidus N-acétylglucosamine et D-glucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme. Un chitosane de DA 50% est ainsi facilement dégradé in vivo dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps [83].

La dégradation dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DA, masse molaire) [84]. L'influence de la structure cristalline, de l'aggrégation des N-acétylglucosamines et de leur distribution a été mise en évidence [85]. Une étude plus approfondie a montré d'abord une augmentation de la susceptibilité enzymatique pour les DA supérieurs à 50%, puis une diminution avec le DA, et finalement une absence de dégradation pour un chitosane de DA3 [86]. Cette influence du DA est également constatée, in vitro (dégradation par des lysozymes) et in vivo (implantation sous cutanée) [87]. Un chitosane de DA 50% semble donc permettre une dégradation optimale.

1.3.3 Les applications du chitosane

De par leur bonne caractéristique et de nombreuses propriétés physio-chimiques et biologique intéressantes tels que : la biocompatibilité, la biodégradabilité et la non-toxicité [88], qui ont permis

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

des applications très diverses comme dans les industries d'alimentation, de textile et de produits de beauté, en plus des applications environnementales et biomédicales [89]. Le tableau présente quelques applications du chitosane [90].

Tableau I.3 : Le tableau présente quelques applications du chitosane [90].

Domaines	Applications
Agriculture	Protection des plantes; augmentation des rendements de récolte (réduction de la croissance des mycètes phytopathologique); enduit de graine et d'engrais; traitement du sol.
La technologie biomédicale	Activités biologiques (antifongique, antimicrobien, anti-infectieux); agent anti-tumoral; effet hémostatique; augmentation de la coagulation du sang; favorisation de la croissance du tissu; stimulation de la prolifération des cellules; peau artificielle; fils de suture/bandage, ophtalmologie; lentilles de contact.
La biotechnologie	Immobilisation des cellules et des enzymes; matériaux stimulants de cellules; matrice pour l'affinité ou les membranes.
La chimie industrielle	Purification d'eau (chélation des métaux); technologie de l'eau (floculation, absorption); traitement des boues ; membranes d'osmose inverse, membranes de filtration; séparation des gaz ; production de films d'emballage biodégradables; la catalyse.
Cosmétique et toilette	Les laques pour les cheveux; lotion; crème pour le corps et les mains; shampooing; crèmes hydratantes.
L'industrie alimentaire	Régime alimentaire et fibre diététique; activité hypocholestérolémie (liaison cholestérol, acides gras et mono glycérides); la conservation des nourritures de la détérioration microbienne; la bioconversion pour la production de produits alimentaires à valeur additionnée; rétablissement des déchets de la transformation des produits alimentaires; clarification et désacidification des jus de fruit et des boissons; agent émulsionnant; stabilisant de couleur; additives alimentaires des animaux.
Pharmaceutique	Commandés de micro capsules (formant des gels et des capsules avec des polymères anioniques); transporteur des médicaments à libération contrôlée; produits dermatologiques (traitement de l'acné).
Autres	Textile (propriétés anti-bactériennes); pulpe et papier (résistance au mouillage); oenologie (clarification, désacidification); dentisterie (implants dentaires); photographie (papier).

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

I.4 Les Bionanocomposites

I.4.1 Définition des nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau composé de deux phases appelées renfort et matrice. Le renfort représente des particules nanométriques dispersées dans une matrice, telles que l'argile, le graphène, ou l'oxyde de graphène. La matrice peut être métallique, céramique ou polymérique [91]. Le terme nanocomposite fait référence à une nouvelle classe de matériaux dans lesquels au moins une des phases a une dimension de l'ordre du nanomètre [92]. Les polymères nanocomposites sont réalisés en dispersant, en général, de faibles quantités de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère [93,94].

La différence par rapport aux composites classiques provient du fait que la taille des charges est inférieure à 100 nm ; on parle alors de nanocharges. Celles-ci peuvent être monodimensionnelles (comme les nanotubes et fibres de carbone), bidimensionnelles (comme les feuillets d'argile ou de graphène), ou tridimensionnelles (comme les nanosphères) [95].

D'un point de vue général, il est aussi courant de classer les nanocomposites selon le facteur de forme des charges incorporées, c'est-à-dire le rapport entre leur longueur et leur épaisseur ou diamètre [96]. Ils peuvent ainsi être considérés comme des complexes où la phase dispersée présente une dimension caractéristique à l'échelle nanométrique [97].

I.4.2 Méthodes de mise en œuvre des matériaux nanocomposites

Il existe trois principales méthodes de préparation des nanocomposites : la polymérisation in situ, l'intercalation en solution et l'intercalation à l'état fondu. Le choix de la méthode dépend du type de polymère utilisé, de la nature des charges et des conditions de traitement souhaitées.

I.4.2.1 Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à incorporer une nanocharge dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère va pénétrer par diffusion entre les feuillets de la charge, puis la polymérisation est initiée par chauffage, rayonnement ou ajout d'un initiateur. Les chaînes polymères se forment alors à l'intérieur de la structure, ce qui peut provoquer une exfoliation. Elle est adaptée notamment aux polymères thermodurcissables [98].

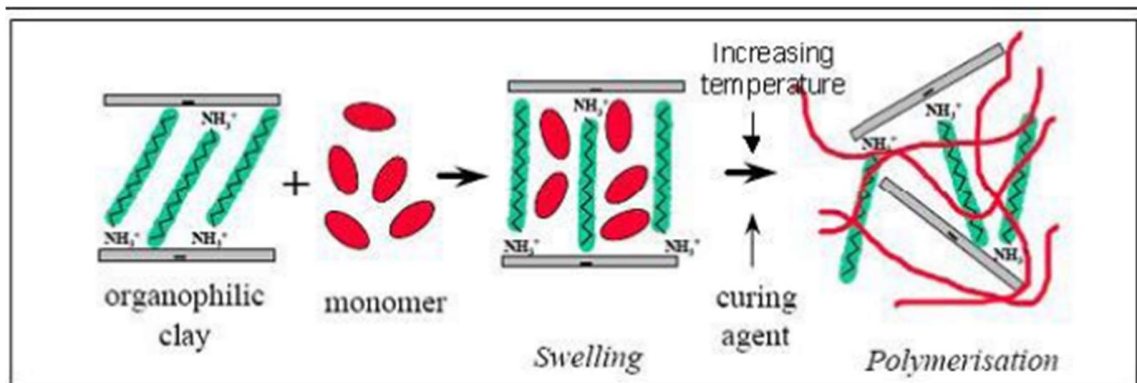


Figure I.9 Préparation de nanocomposite polymère/argile par voie in-situ [98].

I.4.2.2 Préparation en solution (mélange direct)

Cette technique de mélange en solution, consiste à préparer séparément le polymère dans un solvant adapté selon le procédé habituel, et à disperser en parallèle les nanoparticules dans ce même solvant.

Les deux préparations sont ensuite mélangées pour obtenir le nanocomposite [99], suivi d'une étape d'évaporation du solvant afin de former des films ou des feuilles nanocomposites [98].

Le principal avantage de cette méthode est qu'elle permet de produire des nanocomposites intercalés, même avec des polymères peu ou non polaires [98,100].

Cependant, son principal inconvénient reste l'utilisation de grandes quantités de solvant, ce qui soulève des enjeux environnementaux et limite son utilisation à l'échelle industrielle [101].

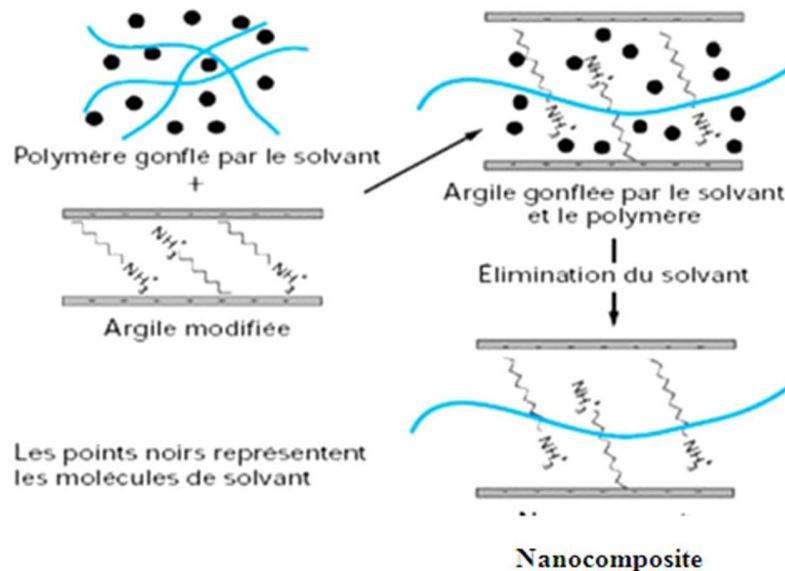


Figure I.10 Elaboration de nanocomposite par voie solvant [99].

I.4.2.3 Préparation en l'état fondu

Dans ce procédé, le polymère thermoplastique est mélangé mécaniquement à la nanocharge à une température suffisante pour le ramollir ou le faire fondre. Ce mélange se fait généralement par extrusion ou malaxage, sous l'effet d'un cisaillement qui favorise la dispersion et l'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets de la charge [99,102,103]. Cette technique présente plusieurs avantages : elle ne nécessite aucun solvant, est compatible avec les procédés industriels existants, et est considérée comme plus respectueuse de l'environnement [104].

C'est cette méthode que nous avons utilisée dans ce travail. Le PLA (polymère biodégradable) a été mélangé avec les nanocharges (argile C30B et MOF) à l'aide d'une extrudeuse à une température de 180 °C. Ce procédé correspond donc à une mise en œuvre par intercalation à l'état fondu, particulièrement adaptée aux matrices thermoplastiques comme le PLA.

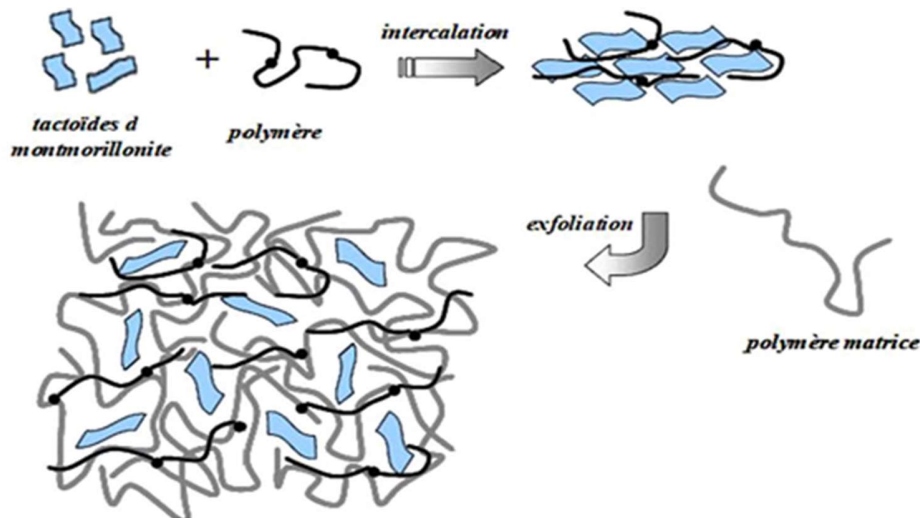


Figure I.11 Technique d'élaboration des matériaux nanocomposites à l'état fondu [104].

I.4.3 Structure des nanocomposites

La morphologie d'un nanocomposite dépend fortement de la dispersion des nanocharges au sein de la matrice et de leur distribution homogène dans l'échantillon, ce qui traduit le niveau d'agglomération des renforts [105]. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts [106].

Dans les composites PLA–MOF–argile, c'est principalement la phase argileuse qui peut adopter différentes structures selon son niveau de dispersion. Deux morphologies typiques sont observées avec l'argile:

- **Les nanocomposite intercalé**

Les nanocomposites intercalés sont des matériaux dans lesquels des molécules sont intercalées entre les feuillets de silicate, donnant une morphologie multicouche bien ordonnée construite avec une alternance de couches de polymère et de couches d'argile [107]. Dans ce cas, la charge est dispersée sous forme de plaquettes interconnectées ; le composant organique pénètre entre les feuillets, provoquant une extension de l'espace interfoliaire sans affecter la conformation spatiale de la charge, les feuillets restant parallèles les uns aux autres [105,107,108].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Cet alignement des feuillets limite le transfert de contrainte, donnant au matériau hybride un renforcement relativement faible [105,106,108].

Lorsque le polymère n'est pas capable de s'insérer entre les feuillets de silicate, les propriétés du composite obtenu restent équivalentes à celles des microcomposites traditionnels [107,108].

- **Les nanocomposites exfoliés ou délaminés**

Quand les couches de silicate sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymère, une structure exfoliée est obtenue (Figure I.12) [107]. Dans ce cas, l'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale [105,107,108].

Cette morphologie est la plus intéressante car elle permet une interaction maximale entre les feuillets de la charge et la matrice polymère, ce qui facilite le transfert de contrainte à la phase renforçante et permet d'obtenir un hybride aux propriétés mécaniques et physiques importantes [105,107,108].

Plusieurs facteurs influencent l'obtention d'une structure exfoliée, notamment la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile, la polarité du milieu réactionnel et la nature chimique des cations interfoliaires [105,107,108]

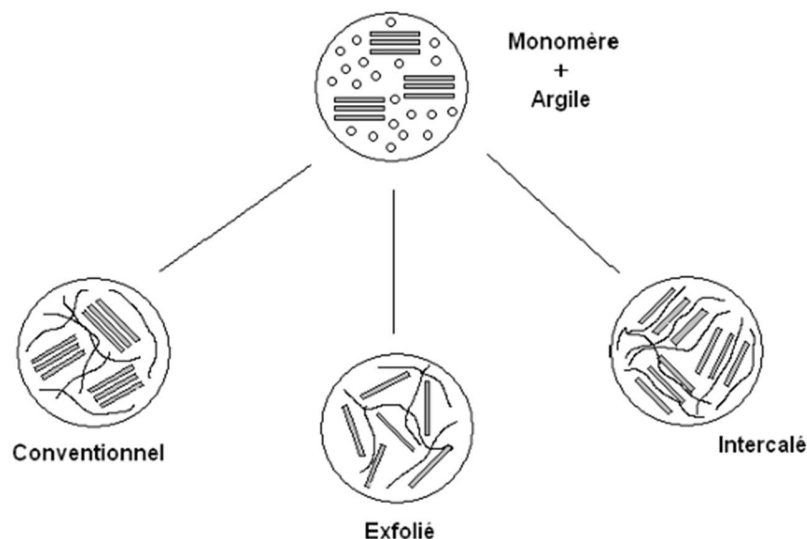


Figure I.12 Différentes structures obtenues dans les matériaux nanocomposites [105].

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

I.4.4 Influence de la dispersion des charges

On distingue quatre situations principales : mauvaise dispersion et mauvaise distribution, mauvaise dispersion et bonne distribution, bonne dispersion et mauvaise distribution, ou bonnes dispersion et distribution [109].

La Figure I.13 montre la dispersion d'une nanocharge traduisant le niveau d'agglomération des renforts, tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon [110]. Ces différents états impactent directement la qualité finale du nanocomposite, soulignant l'importance d'un contrôle précis des conditions de préparation [109].

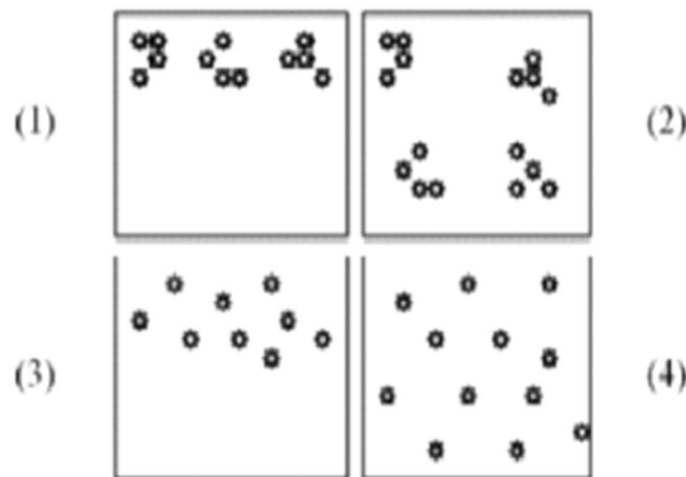


Figure I.13 Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites [109].

- | | |
|---|---|
| 1. Mauvaises dispersion et distribution. | 2. Mauvaise dispersion et bonne distribution. |
| 3. Bonne dispersion et mauvaise distribution. | 4. Bonnes dispersion et distribution. |

I.5 Travaux de recherche sur les bionanocomposite à base du Pla et leur application dans l'emballage

Les bionanocomposites à base d'acide polylactique (PLA) attirent un intérêt croissant dans le domaine de l'emballage grâce à leur caractère biodégradable, leur origine renouvelable et la possibilité d'améliorer leurs performances par l'incorporation de nanomatériaux fonctionnels (Conn et al., 1995) [110]. Plusieurs recherches ont démontré que l'ajout de charges nanométriques

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

permet d'optimiser les propriétés barrières, mécaniques et thermiques du PLA, répondant ainsi aux exigences spécifiques du conditionnement alimentaire durable (Poirier et al., 2023)[111]. Parmi ces charges, les matériaux hybrides organiques-inorganiques tels que les Metal–Organic Frameworks (MOFs) ont montré un potentiel remarquable pour renforcer le PLA dans le domaine de l'emballage. Bouider et al. (2023) ont préparé des nanocomposites PLA/MOF-5 et PLA/MOF-5/GO par extrusion à l'état fondu, en incorporant 3 % et 5 % en poids de MOF-5 et MOF-5/GO à une matrice PLA.

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) a confirmé une légère amélioration de la cristallinité et la préservation de la structure du MOF-5 pendant le procédé d'extrusion. Les observations par SEM et XRD ont mis en évidence la bonne dispersion des nanofillers à la surface des films, tandis que les interactions interfaciales favorables entre le MOF-5, le MOF-5/GO et le PLA ont été corroborées par les études rhéologiques, microscopiques et l'analyse thermique (DSC). De plus, l'analyse TGA a montré une légère diminution de la température de dégradation maximale du PLA après incorporation des MOFs.

La présence, notamment du remplisseur MOF-5/GO-5, a permis de réduire significativement la perméabilité à la vapeur d'eau, ce qui ouvre de nouvelles perspectives pour l'amélioration des performances barrières des matériaux d'emballage alimentaire. De plus, ces matériaux présentaient une barrière accrue à l'oxygène, ce qui prolonge la durée de conservation des denrées emballées [111]. Les auteurs soulignent que ces nanocomposites sont prometteurs pour des applications dans l'emballage, en particulier l'emballage alimentaire, ainsi qu'en photocatalyse, tout en insistant sur la nécessité d'étudier la toxicité potentielle et les phénomènes de migration des nanoparticules en contact avec les aliments (Bouider et al., 2023) [112].

Par ailleurs, Dai et al. (2016, 2017) ont observé qu'en utilisant des MOFs à base de Zn et des ligands pyridine-dicarboxylate, la cristallinité du PLA augmentait grâce à l'effet nucléant des MOFs, entraînant de meilleures propriétés mécaniques et une température de transition vitreuse plus élevée, atouts importants pour des emballages techniques (Dai et al., 2016; 2017) [113][114].

L'association de MOFs avec des argiles modifiées constitue une voie prometteuse pour renforcer les performances des emballages actifs. Picard et al. (2011) ont montré que l'incorporation de montmorillonite organomodifiée à des faibles concentrations dans une matrice PLA, par extrusion, permettait une réduction notable de la perméabilité à l'oxygène via un mécanisme de tortuosité.

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

Cette amélioration barrière obtenue avec l'argile seule renforce l'hypothèse selon laquelle la combinaison MOF–argile, grâce à une dispersion homogène, pourrait encore amplifier ces effets en limitant efficacement la diffusion de l'humidité et de l'oxygène – éléments clés pour prolonger la durée de conservation des aliments emballés [115].

Chakraborty et al. (2024) ont mis en évidence que cette synergie MOF–argile atténue certaines limites des MOFs seuls (faible stabilité à l'humidité, dispersion insuffisante) tout en conférant au matériau des fonctions élargies telles que la capture de CO₂ et la séparation sélective de gaz, ouvrant la voie à des systèmes d'emballage intelligent et durable (Chakraborty et al., 2024) [116]. L'emploi d'argiles synthétiques à bonne dispersibilité, comme la Cloisite 30B, favorise une meilleure compatibilité avec le PLA et simplifie la transformation industrielle pour la fabrication de films et de revêtements barrières [116].

L'usage d'argiles seules reste également une stratégie largement étudiée pour améliorer les performances barrière et mécaniques des matériaux à base de PLA. Singha et al. (2020) ont décrit que les nanoparticules d'argile, sous forme de feuillets bidimensionnels, créent des chemins de diffusion plus tortueux pour les gaz, réduisant ainsi la perméabilité et augmentant la durée de conservation des aliments [117].

Feijoo et al. (2005) ont développé des nanocomposites PLA/montmorillonite organophile en utilisant un procédé de mélange à l'état fondu, obtenant une dispersion allant de partiellement intercalée à exfoliée, avec une amélioration modeste de la stabilité thermique [118]. De même, Bouakaz et al. (2017) ont combiné des organomontmorillonites avec du graphène fonctionnalisé, démontrant une synergie intéressante sur les propriétés rhéologiques et barrières des mélanges PLA/PCL, confirmant le potentiel de ces systèmes pour prolonger la durée de vie des emballages (Bouakaz et al., 2017) [119].

Enfin, Wahab et al. (2024) soulignent dans une revue critique que l'incorporation raisonnée de nanomatériaux (membranes nanométriques, nanorevêtements, nanosenseurs) dans les emballages alimentaires permet non seulement d'optimiser la conservation et la sécurité microbiologique en temps réel, mais aussi de répondre aux attentes des consommateurs et aux normes environnementales. Cette approche valide la pertinence du développement de bionanocomposites

Chapitre I : Revue bibliographique sur les bionanocomposites

PLA/MOF/argile comme solution multifonctionnelle pour l’emballage actif et intelligent (Wahab et al., 2024) [120].

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Nicolas Jouault, Thèse doctorat, nanocomposite silice/polymère, université de Bretagnesud, 16, (2011).
- [2] Yoshitsugu Kojima, Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Yoshiaki Fukushima, Toshio Kurauchi et Osami Kamigaito, *Journal of Materials Research* 8 (5), 1185-1189, (1993).
- [3] Naoki Hasegawa, Masaya Kawasumi, Makoto Kato, Arimitsu Usuki et Akane Okada, *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87–92, (1998).
- [4] Azrou Isghi Walid & Dahman Rachid, « Etude du comportement mécanique des nanocomposites a base du graphène issue par exfoliation mécanique ». Université saad dahlab de blida 1, mémoire de Master, 2022.
- [5] A. Barboiu, A. Mourgues, B. Sala, A. Juble, J. Sannchez, S. de perthuis, D. Hittner, «Ultra microperous Silica membranes for Helium Purification-C ». Soumis à Euromembrane, Septembre 2006.
- [6] M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.L Morgat, J. Coudane, H. Garreau, *Polymer International*, 51, 840, (2002).
- [7] René Milcent, « Chimie Organique Stéréochimie, entités réactives et réactions », EDP Sciences, France, 2007.
- [8] M.Fontanille, Y. Gnanou, «Chimie et Physico-chimie des Polymères (c4urs)», 2e et 3^e cycles. Dunod, Paris, 4-8, (2005).
- [9] M.Eriksson, « Détermination des propriétés et applications des composites (cours)» ,2022, (2009).
- [10] H. Tsuji, Y. Ikada. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer and Science*, 67, 405 3 415, 1998.
- [11] Avérous, L., & Pollet, E. (2012). *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. Springer.
- [12] Akiyama, M., Tsuge, T., Doi, Y. (2003). Environmental degradation of poly(3-hydroxybutyrate) in different ecosystems. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1), 183–189.
- [13] Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactide (PLA) and its applications. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864.
- [14] Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. *Utrecht University*.

Références bibliographiques

- [15] Niaounakis, M. (2013). *Biopolymers: Applications and Trends*. William Andrew Publishing.
- [16] European Bioplastics. (2020). *Bioplastics market data 2020*. www.european-bioplastics.org
- [17] Maglio, G., Malinconico, M., Migliozi, A., Groeninckx, G., 2004. Immiscible poly(L lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends: influence of the addition of a poly(L-lactide)- poly(oxyethylene) block copolymer on thermal behavior and morphology. *Macromol. Chem. Phys.* 205, 946-950.
- [18] Hoidy, W., Al-Mulla, E., Al-Janabi, K., 2010. Mechanical and Thermal Properties of PLLA/PCL Modified Clay Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 18, 608-616.
- [19] Choi, N., Kim, C., Cho, K., Park, J., 2002. Morphology and hydrolysis of PCL/PLLA blends compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL). *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 1892- 1898.
- [20] Emmanuelle schwach thèse doctorat« étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié» université de Reims France 2014.
- [21]. D. Rutot, P. Dubois, Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut.
- [22] Jean Mario julien, thèse doctorat, développement de polymères et composite alvéolaires bio-sources à base de poly (acide lactique), université de Lille 17/06/2011.
- [23] Sabet, S., Katbab, A., 2009. Interfacially compatibilized poly(lactic acid) and poly(lactic acid)/polycaprolactone/organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties: Effects of the compatibilizer structural parameters and feeding route. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 1954-1963.
- [24] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P., Fundamentals of biodegradable polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), *Biodegradable polymers and packing*, Technomic publishing, Inc., Lancaster, Pennsylvanie, 1-42, 1993.
- [25] 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.
- [26].Ghezali.L, Ziane.S, élaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice (poly butylène adipate-co-téréphtalate (PBAT)/ poly acide lactique (PLA)/ oxyde de graphène) [Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira - Bejaia].
- [27] EL HADJI Babacar LY, « nouveaux matériaux composites thermoformables à base de Fibres de cellulose », thèse doctorat, institut national Polytechnique de Grenoble, (2008).

Références bibliographiques

- [28] David K. P, Biodegradable Polymers, Smithers Rapra Limited, Shrewsbury, United Kingdom, 2006.
- [21] Claire cerclé, mémoire de maîtrise et sciences appliquées, optimisation du phénomène d'émulsion dans les mélanges amidon thermoplastique/polyéthylène, université de Montréal, 10/2009.
- [29]. M. Fontanille, Y. Gnanou, Techniques de l'Ingénieur, A 3042, 2002. 617, 2013.UNIVERSITE DE REIMS, juin 2006
- [30] Garlotta D.A literature review of poly (lactic acid), J .Polym. Environ. 9: 61–84, 2002
- [31] G.BOUCHOUX, « Polymères biodégradables », Article techniques de l'ingénieur, (2015)
- [32] Bouzidi, L., Boukerrou, A., &Chanoune, S. (2017). Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable (Doctoral dissertation, Université Abderrahmane Mira).
- [33] Soria Fernández, Asier. Développement d'un biocomposite avec fibres naturelles pour l'emballage de yaourts. BS thesis. Universitat Politècnica de Catalunya, 2020.
- [34] ↑ <http://www.fujitsu.com/downloads/MAG/vol41-2/paper07.pdf> [archive].
- [35]. Gu JD.2003. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. Int. Biodeter. Biodegr. 52, p. 69–91.
- [36] .Plastics Europe.Association of Plastics Manufacturers in Europe.2004. Plastics in Europe. An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe.; Rutot D., Dubois P.Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain.Chim. Nouv. 86, p. 66–75.
- [37] A .O.BETANCOURT, « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », thèse doctorat, Université du Québec à Montréal, (2008).
- [38] S. Sinha Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda, Macromolecules, 35, 3110, (2002).
- [39] N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, Journal of Polymer Science, 35, 389, (1997).
- [40] Z. Saadi, Thèse de Doctorat, Université du MAINE, (2008).
- [41] Ben Dhieb, F. (2014). Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane.
- [42] Müller, Rolf-Joachim. "Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing." Biopolymers Online : Biology• Chemistry• Biotechnology• Applications 10 (2005).

Références bibliographiques

- [43] Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de Synthèse II, Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA.
- [44] E.Schwach, L.Avérous, J. Macromol « Starch-based biodegradable blends: morphology and Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch », Sci. Part C, Polym.Rev.4 231 274, (2004).
- [45] Siegenthaler, K. O., Künkel, A., Skupin, G., & Yamamoto, M. (2011). Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. Synthetic biodegradable polymers, 91-136.
- [46] H. BEWA, «Matériaux polymères biodégradables et applications » juin.2006
- [47] Iwata, T., Doi, Y., 1999. Crystal structure and biodegradation of aliphatic polyester crystals. Macromol. Chem. Phys. 200, 2429-2442.
- [48] Djellali Souad étude élaboration et caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/ PLAuniversité de sétifl 2014 ;
- [49] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton. Polylactic acid technology. Advanced Materials; 12, 1841-1846, 2000.
- [50] S. Solariski, M. Ferreira, E. Devaux. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. Polymer, 46, 11187-11192, 2005.
- [51]. R. D. Deanin, M. A. Manion, C-H. Chuang, K.N. Tejeswi, in Hand Book of Polyfins, Edition Marcel Dekker, New York Basel, 633, 2000.
- [52] A. P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers 3 Polylactide: A critique. European Polymer Journal, 43, 4053-4074, 2007.
- [53] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 527377, 2005.
- [54]. H. Tsuji, Y. Ikada. Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. Macromolecular Chemistry Physics, 197, 3483–3499, 1996.
- [55]. Alexandre Bernard, Master, School of the Ohio State University, 2010.
- [56]. M. Wautelet et coll., « Les nanotechnologies », Edition DUNOD, Paris, 2003
- [57] Environmentally Degradable Plastics Leonardo da Vinci Program, [en ligne] [http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training course](http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training%20course).

Références bibliographiques

- [58]. S. Wu, Polymer, 26, 1855, 1985.
- [59]. A.G.C. Machiels, K.F.J. Denys, J.V. Dam, A.P. De Boer, Polymer Engineering and Science, 37, 59, 1997.
- [60]. H. Verhooght, C.R.J. Willems, J.V. Dam, A.P. De Boer, Polymer Engineering and Science, 34, 453, 1997.
- [61] Koning C, Van Duin M, Pagnoulle C, Jerome R. Strategies for compatibilization of polymer blends. Progress in Polymer Science. 1998;23:707-57
- [62]. J.P.F. Inberg, R.J. Gaymans, Polymer, 43, 2425, 2002.
- [63]. Garlotta D.A literature review of poly (lactic acid), J .Polym. Environ. 9: 61–84, 2002.
- [64]. S. Jacobsen, PH. Degee, G. Fritz, PH. Dubois, R. Jerome, Polymer Engineering and Science, 39, 1999.
- [65] Pierre Feuilleley, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture).
- [66] A.Okada, A. Usuki, Materials Science and Engineering, 3,109, 1995.
- [67] F.JBILOU, « Elaboration des matériaux à base de farine de maïs : évaluation et compréhension des relations entre Structure et cinétique de biodégradation » thèse doctorat, Ecole doctorale interdisciplinaire sciences-santé, (2011).
- [68] Batouche khaled, intercalation du liquide ionique dans les argiles, mémoire de magister, université de CONSTANTINE, 2010.
- [69] Zouheyr moussaoui, intercalation de dendrimères à travers la bentonite sodique, mémoire de master, université aboubekr belkaid-Tlemcen, 2012.
- [70].L. Azouz, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2011.
- [71]. A. Longieras, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, 2005.
- [72]. P. Lussis, Mémoire de Licence, Université de Liège, 200
- [73]. Martin Poirier (2000) : FRACTIONNEMENT ET CARACTÉRISATION DE LA CHITINE DANS LE SYSTÈME N,N-DIMETHYLACÉTAMIDE 1 CHLORURE DE LITHIUM, université Laval
- [74] Muzzarelli R.A.A., Chitin. Pergamon Press, chap (1977).

Références bibliographiques

- [75] K.N. Madden, K.A. Johnson, C.R. Howlett, B.K. Milthorpe, G. Robins, Y. Ikada, K. Schindhelm. Resorbable and non-resorbable augmentation devices for tenorrhaphy of xenografts in extensor tendon deficits: Article Biomaterials, 1997, 18(3), 225-234.
- [76] Gre'gorio Crini_, Pierre-Marie Badot Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature Prog. Polym. Sci. 2008, 33, 399–447.
- [77] Yangcheng Lu ↑, Jing He, Guangsheng Luo., An improved synthesis of chitosan bead for Pb(II) adsorption, Chemical Engineering Journal, 2013, 226, 271–278
- [78]. Suyatma N. E (2006) : Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la comptabilisation. Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale : Sciences Exactes et Biologie, Discipline : Chimie des Matériaux, Université de Reims-Champagne Ardenne.
- [79] Piron E., Accominotti M. and Domard A., "Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physico-chemical parameters on the kinetics sorption." Langmuir 1997, 13, 1653-1658..
- [80] Domard A. and Piron E., "Recent approach of metal binding by chitosan and derivatives." Advances in Chitin science 2000, 4, 295-301.
- [81] Chaussard G. "Elaboration de biomatériaux innovants à partir de chitine et chitosane issus de plumes de calmar en vue d'une application biomédicale." Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1. 2002.
- [82] Varum K. M., Myhr M. M., Hjerde R. J. N. and Smidsrod O., "In vitro degradation rates of partially N-acetylated chitosans in human serum." Advanced drug delivery reviews 1997, 21, 157-176.
- [83] Onishi H. and Machida Y., "Biodegradation and distribution of water soluble chitosan in mice." Biomaterials 1999, 20, 157-176.
- [84] Ratajska M. and Boryniec S., "Physical and chemical aspects of biodegradation of natural polymers." Reactive and fonctionnal polymers 1998, 38, 35-49.
- [85] Shigemasa Y., Saito K., Sashiwa H. and Saimoto H., "Enzymatic degradation of chitins and partially deacetylated chitins." International Journal of Biol. Macromol. 1994, 16(1), 43 49).
- [86] Kurita K., Kaji Y., Mori T. and Nishiyama Y., "Enzymatic degradation of b-chitin: susceptibility and the influence of deacetylation." Carbohydrate Polymers 2000, 42, 19-21.
- [87] Tomihata K. and Ikada Y., "In vitro and in vivo degradation of films of chitins and its partially deacetylated derivatives." Biomaterials 1997, 18(7), 567-575

Références bibliographiques

- [88] Shahidi F, Arachchi JKV, Jeon YJ: Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci Technol*, 1999, 10(2),37-51
- [89] Khan W, Prithiviraj B, Smith DL: Chitosan and chitin oligomers increase phenylalanine ammonia-lyase and tyrosine ammonia-lyase activities in soybean leaves. *Journal of Plant Physiology*, 2003, 160(8),859-863.
- [90] Crini G, Badot PM, Guibal E: Chitine et Chitosane. Du polymère à l'application: Presses universitaires de Franche-Comté; 2009.
- [91] Siegenthaler, K. O., Künkel, A., Skupin, G., & Yamamoto, M. (2011). Ecoflex® and Ecovio®: biodegradable, performance-enabling plastics. *Synthetic biodegradable polymers*, 91-136.
- [92]Xiao, Dan, et al. "Functional organoclay with high thermal stability and its synergistic effect on intumescent flame retardant polypropylene." *Applied Clay Science* 143 (2017): 192 198.
- [93] Suter, James L., et al. "Recent advances in large-scale atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulation of clay minerals." *Journal of Materials Chemistry* 19.17
- [94] El Achaby, Mounir. Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Diss. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.
- [95] S. Bourbigot, E. Devaux, and X. Flambard 2002. Flammability of polyamide6 /clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability*, 75(2), pp. 397–402.
- [96] J-M, Gloaguen., J-M ,Lefebvre.Nanocomposites polymères/silicates en feuillets, *Techniques de l'ingénieur.*, 2007.
- [97] S. Chaoui . Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale, *Mémoire de Doctorat, Université Ferhat Abbas- Setif, SETIF*, 2008.
- [98] Kashyap, Swarnima, Swadesh K. Pratihari, and Shantanu K. Behera. "Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites." *Journal of Alloys and Compounds* 684 (2016): 254-260.
- [99] Bouakaz, Boubkeur Seddik. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. Diss. Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2017.

Références bibliographiques

- [100] B.Sylvain, « Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédés de mise en œuvre dans le fondu », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2004.
- [101] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, 2014.
- [102] N.T.T.Van, « Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique », Thèse de Doctorat, INSA Lyon, France, 2007
- [103] L. LePluart, Nanocomposites époxyde /amine /montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux , Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France, 2002.
- [104] houda attayebi, suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéoSpectroscopie, thèse de doctorat, université Laval Québec, 2011
- [105] Rémi Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, Institut français de pétrole, Matériaux, 2002
- [106] Stéphanie Sorieul, Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs, thèse de doctorat, université de PARIS VI, 2003.
- [107] Masami Okamoto, American Scientific Publishers, 8, 791–843, 2004
- [108]. Hideto Tsuji, Yoshito Ikada, Journal of Applied Polymer Science, 60, 2367, 1996.
- [109] fiche technique: ingeo™ biopolymer 7001d de natureworks llc, nw7001d_051112v1
- [110] Conn, R. E., Kolstad, J. J., Borzelleca, J. F., Dixler, D. S., Filer, L. J. Jr, LaDu, B. N. Jr & Pariza, M. W. (1995). Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. Food and Chemical Toxicology, [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(94\)00145-E](https://doi.org/10.1016/0278-6915(94)00145-E) .
- [111] Bikiaris, N. D., Koumentakou, I., Samiotaki, C., Meimaroglou, D., Varytimidou, D., Karatza, A., Kalantzis, Z., Roussou, M., Bikiaris, R. D., & Papageorgiou, G. Z. Progrès récents dans l'étude des nanocomposites à base d'acide polylactique (PLA) : incorporation de diverses nanocharges et leurs propriétés et applications (2023).
- [112] Boudier, B., Bouakaz, B.S., Haffad, S. et al. Composite Nanoarchitectonics of Poly(lactic acid)/Metal Organic Framework with Property Investigations Toward Packaging Applications. JInorg Organomet Polym (2023).

Références bibliographiques

- [113] Dai X. et al., *Study on PLA/nano MOFs composites: insights into MOFs-induced crystallization...*, RSC Adv., 2016. DOI: 10.1039/C6RA14190K.
- [114] Xiu Dai, Xiaowei Shi, Changan Huo, Xinlong Wang (2017). Study on the poly(lactic acid)/nano MOFs composites: Insights into the MOFs-induced crystallization mechanism and the effects of MOFs on the properties of the composites. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.015>
- [115] Chakraborty A., Jyoti , Maji T. K. *Integration of metal–organic frameworks and clay toward functional composite materials*, Dalton Trans., 2025, 54, 433–457. DOI: 10.1039/d4dt02789b.
- [116] Picard, E., Espuche, E., & Fulchiron, R. (2011). Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. *Applied Clay Science*, 53, 58-65.
- [117] Shuvra Singha * and Mikael S. Hedenqvist * (2020). *Review on clay–polymer nanocomposites for barrier applications*. Polymer-Plastics Technology and Materials, 59(3), 245–264. DOI: 10.3390/polym12051095.
- [118] Feijoo, J. L., L. CABEDO, E. GIM E' NEZ, J. M. LAGARON & J. J. SAURA (2005). Development of amorphous PLA-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 0022–2461 C 2005 Springer Science + Business Media, Inc
- [119] Bouakaz, B.S., Habi, A., Grohens, Y., & Pillin, I. (2017). *Organomontmorillonite/graphene-PLA/PCL nanofilled blends: New strategy to enhance the functional properties of PLA/PCL blend*. *Applied Clay Science*.
- [120] Wahab, Y. A., Al-Ani, L. A., Khalil, I., Schmidt, S., Tran, N. N., Escribà-Gelonch, M., Woo, M. W., Davey, K., Gras, S., Hessel, V., & Muhd Julkapli, N. (2024). *Nanomaterials: A critical analysis of their impact on food quality control and packaging*. Food Control.

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Introduction

Le développement de nouveaux matériaux répond à la quête de produits performants, économiques et durables [1][2]. Face à ces exigences, les chercheurs optimisent souvent les matériaux existants, mais parfois, de nouvelles solutions doivent être conçues [3][4]. Plutôt que de découvrir de nouveaux matériaux naturels, l'approche actuelle consiste à associer de manière innovante des matériaux existants pour répondre à des besoins spécifiques [5][6]. L'une des résultantes de ces associations est la création de matériaux composites, qui constituent le sujet principal de ce chapitre [7][8].

Dans le domaine des matériaux composites, l'intégration d'une matrice polymère avec des renforts nanométriques permet de développer des matériaux aux propriétés mécaniques, thermiques et barrières améliorées [9][10]. Parmi ces renforts, les argiles modifiées et les structures métalloganiques (MOFs) ont suscité un intérêt croissant ces dernières années [11][12]. Ce chapitre présente les caractéristiques principales des deux types de renforts utilisés dans notre travail : l'argile et les MOFs[13][14].

II. Généralités sur les MOFS

II.1 Système poreux-généralités

Les solides poreux présentent, par définition, un certain nombre de cavités dans leur structure [15]. Cette porosité leur confère une très grande surface spécifique, c'est-à-dire l'existence d'une large surface interne accessible par masse de solide [16]. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues [17]. Ces propriétés d'adsorption des matériaux poreux, liées à l'interface et au confinement, les rendent prometteurs pour la catalyse, la séparation de gaz et le stockage [18][19].

Il existe une très grande variété de solides poreux, présentant des caractéristiques et des propriétés bien distinctes. On peut distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC [20] :

- Les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Le terme de matériaux nanoporeux regroupe les deux premières catégories (les solides microporeux et les solides mésoporeux) [20].

On peut également classer les matériaux selon leur structure, et plus spécifiquement leur régularité :

- **Les matériaux cristallins**, tels que les zéolithes ou les matériaux hybrides organiques-inorganiques (Metal Organic Frameworks ou MOFs). Ils présentent un arrangement régulier et ordonné de leur structure et de leur réseau poreux [21].
- **Les matériaux réguliers**, tels que les argiles, les nanotubes de carbone... Les caractéristiques de leurs pores sont géométriquement bien définies, mais le matériau ne présente en général pas de caractère cristallin [22].
- **Les matériaux amorphes**, tels que les charbons actifs, les verres, les aérogels. Ils présentent une large polydispersité de la taille des cavités. La forme de leurs pores est en outre irrégulière [23].

On peut également classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique.

- On distingue ainsi plusieurs grandes classes [24]:
 - **Les systèmes organiques**, parmi lesquels on trouve notamment les solutions de polymères [24].
 - **Les systèmes inorganiques**, très nombreux. On peut citer les matériaux de type oxyde (à base de silice, de titane...), les composés binaires (sulfures, phosphates, ...) ou encore certaines phases métalliques poreuses [25].
 - **Les systèmes hybrides organiques-inorganiques**, et en particulier les Metal-Organic Frameworks, ou MOFs [26].

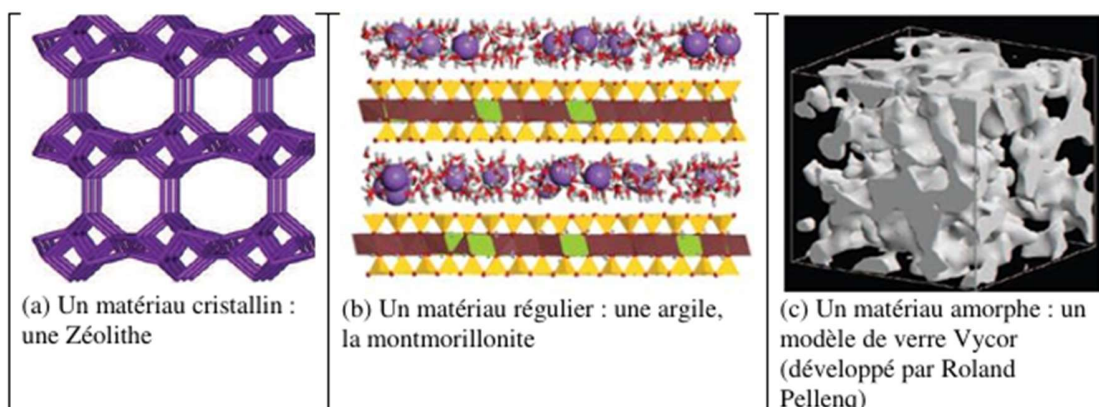


Figure II.1 Trois exemples de matériaux ayant des formes de pores très différentes [24].

L'intérêt pour les matériaux poreux résulte de leurs propriétés exceptionnelles et de leurs applications diverses. Les zéolites, étant une classe importante de composés poreux cristallins, sont généralement appliquées comme catalyseurs [27] dans l'industrie pétrochimique, échangeurs ioniques dans les détergents [28] et en tant que tamis moléculaires en technologie de séparation [29]. Les charbons actifs interviennent dans les procédés de séparation de l'azote et l'oxygène de l'air, ainsi que dans la séparation de l'hydrogène lors du recyclage du gaz produit dans les fours à coke [30]. Les MOF, avec leur modularité et leur surface spécifique extrêmement élevée, ouvrent de nouvelles perspectives dans le stockage de gaz (comme l'hydrogène ou le CO_2) et la catalyse [31].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons principalement aux matériaux hybrides organiques-inorganiques, en raison de leur potentiel unique pour des applications innovantes dans le domaine des matériaux biodégradables et fonctionnels [32].

II.1.1 Historique des MOFs

Depuis dix ans, les MOFs, matériaux hybrides organiques-inorganiques, suscitent un grand intérêt pour leurs applications potentielles. Ils sont constitués de centres métalliques reliés par des ligands organiques, formant des cavités. [33].

Le développement des MOF a débuté lentement. En 1964, John Bailar Jr. proposa le terme de polymère de coordination après avoir observé que les ligands se connectaient aux atomes métalliques, formant des structures polymères [34].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Ce n'est qu'à partir des années 1970 que la porosité de ces matériaux a été mise en évidence, mais les premières synthèses systématiques de MOFs modernes sont attribuées à Omar Yaghi, notamment avec la conception du MOF-5 en 1999 [35].

Ce domaine de recherche croît exponentiellement, avec un nombre croissant de matériaux synthétisés et jusqu'à 1000 publications par an sur la chimie des MOFs [36]. Ces matériaux sont étudiés pour leur surface spécifique élevée, leur modularité et leur capacité à être fonctionnalisés pour des applications spécifiques [37]. Face à ces performances, de nombreux chercheurs, auparavant axés sur les zéolithes, se sont tournés vers les MOFs, offrant plus de flexibilité structurale et de diversité chimique [38].

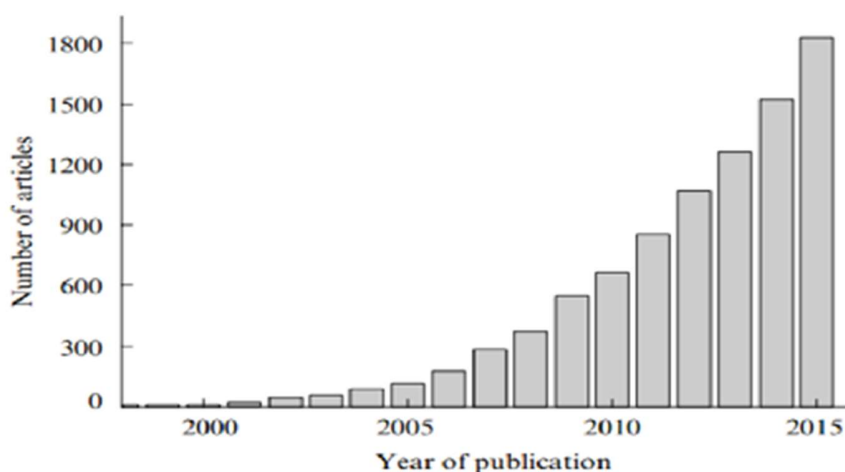


Figure II.2 Diagramme illustrant l'évolution des publications sur les MOFs (selon le Web de la base de données de la science)

II.1.2 Définition

Les MOFs sont des matériaux poreux cristallins hybrides (organiques-inorganiques) constitués d'un réseau régulier d'ions métalliques chargés positivement, entourés de molécules organiques [39]. Ils résultent de la coordination entre des cations métalliques (ou des briques polyatomiques à base de métal) et des ligands organiques, formant ainsi des structures cristallines nanoporeuses [40].

Grâce à cette architecture bien définie, les MOFs possèdent une surface spécifique exceptionnellement grande et une porosité ajustable [41]. L'assemblage de ces entités inorganiques

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

et organiques permet de générer des sous-réseaux de différentes dimensionnalités (0D, 1D, 2D ou 3D), leur conférant des propriétés uniques en adsorption, stockage de gaz et catalyse [42].

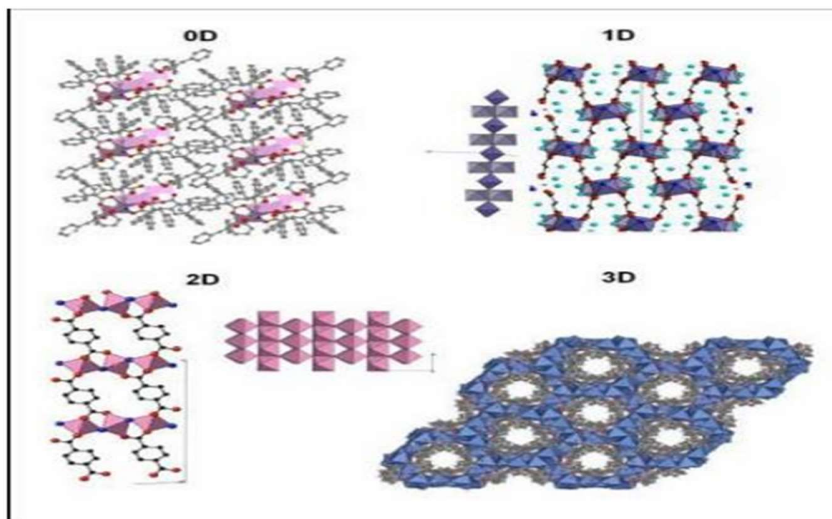


Figure II.3 Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques [39].

Récemment, il y a eu une forte poussée pour l'utilisation des MOFs en raison de leur facilité de synthèse, de leurs surfaces élevées, de leur flexibilité structurale et de leur large éventail de fonctionnalités, renforçant ainsi leur potentiel dans divers domaines industriels et environnementaux [43] [44].

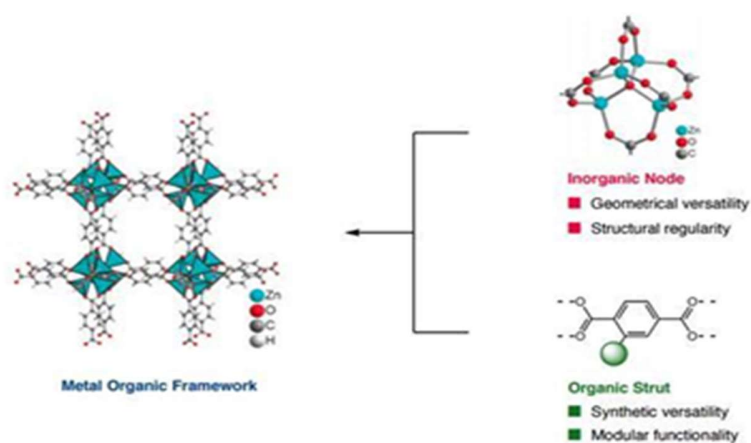


Figure II.4 Structure montrant comment le nSud inorganique et le ligand organique se rejoignent pour former une charpente organométallique [39].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

II.1.3 Structure des MOF

Les MOFs résultent de l'assemblage de centres métalliques et de ligands organiques formant des cavités [45]. Les ligands organiques, typiquement des polycarboxylates ou des polyazotés, se coordonnent aux centres métalliques via des atomes donneurs comme les atomes d'oxygène des groupements carboxylates. Cette coordination peut prendre différentes formes : monodentate, bidentate ou pontant, influençant directement la structure finale du MOF [46].

La richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique permet d'accéder à une quantité quasi illimitée de structures [47]. Les limites sont déterminées par la stabilité chimique des phases formées et la nécessité de former des structures poreuses plutôt que des phases polymorphes [47]. Cette modularité permet de concevoir des MOF sur mesure pour des applications spécifiques, en suivant une approche itérative appelée "design to application" [48].

II.1.3.1 Unités de construction primaires

a) Les ions métalliques

Les ions des métaux de transition sont souvent utilisés comme des connecteurs polyvalents dans la construction des MOF [49]. Les ions métalliques de transition de la première rangée, tels que Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} [49], certains ions de métaux alcalins [50], les ions des métaux alcalino-terreux ont également été utilisés comme des nœuds métalliques pour construire les structures métallos-organiques. Ainsi, selon le métal de transition utilisé et son état d'oxydation, le nombre de coordination peut varier entre 2 et 7, donnant naissance à diverses géométries (linéaire, tétraédrique, octaédrique ou encore pyramidale à base carrée [50]). Les lanthanides sont également utilisés car ils offrent une coordinence plus élevée que les métaux de transition, permettant la formation de complexes de coordination où le cation lanthanide est entouré de sept à dix atomes donneurs [50].

b) Les ligands organiques

Les ligands organiques utilisés dans la construction des MOF contiennent généralement un groupement de coordination fonctionnel tel qu'un carboxylate, un phosphate, un sulfonate, une amine ou un nitrile. La **figure II.5** montre quelques exemples de ces ligands organiques. Ces ligands jouent un rôle crucial dans la formation des MOF, car ils se coordonnent aux ions métalliques pour former des structures cristallines [31].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Les atomes d'oxygène de terminaison (atomes donneurs) du groupement carboxylate peuvent se coordonner à un cation métallique de différentes manières représentées sur la **figure II.6**, conduisant ainsi pour un même couple métal/ligand à la formation de matériaux de structures très variées. Par exemple, le ligand organique 1,4-benzènedicarboxylate peut se coordonner de manière pontante ou bidentée au cation Zn^{2+} , conduisant à la formation de deux MOF différents : le MOF-2 et le MOF-5 [31, 32].

En exploitant la grande richesse de la chimie organique associée à la versatilité de la chimie de coordination, une infinité de structures peut être imaginée, la seule limite étant la stabilité thermodynamique des phases obtenues [46].

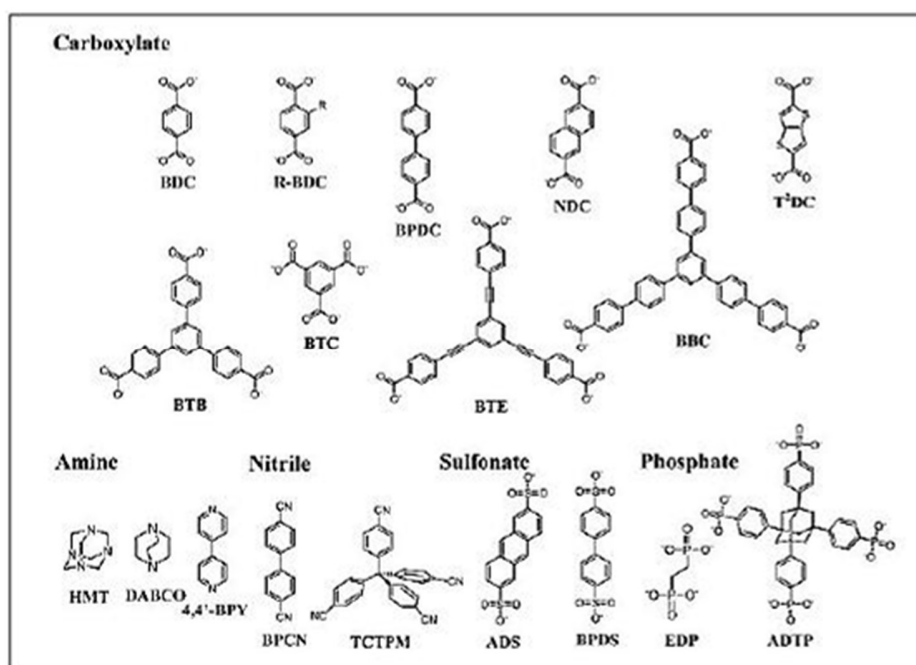


Figure II.5 Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs [31].

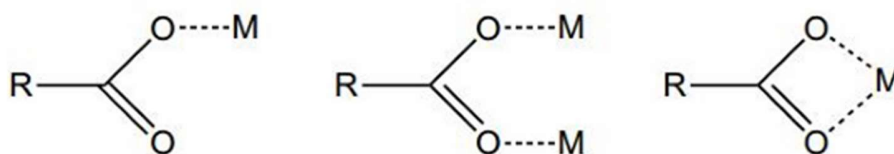


Figure II.6 Les trois modes de coordination des ligands à terminaisons carboxylate : monodentate, pontant et bidentate [32].

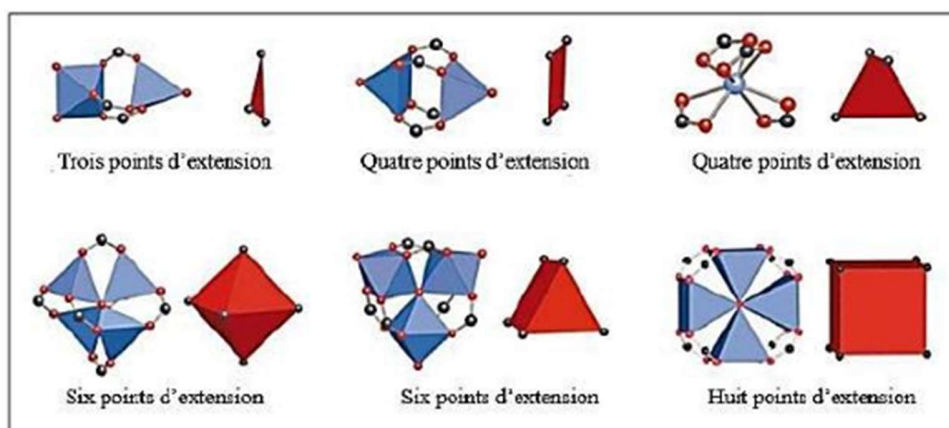
II.1.3.2 Unités de construction secondaires (SBU)

Dans la chimie des MOF, la coordination des ligands carboxylates primaires avec les ions métalliques forme des agrégats de métal-oxygène-carbone (M-O-C), appelés Unités de Construction Secondaires (SBU). Ces SBU sont des blocs de construction essentiels qui relient les ligands organiques pour former le réseau cristallin des MOF [51]. Elles jouent un rôle central dans la détermination de la géométrie finale du matériau [51].

Les SBU peuvent prendre des formes géométriques variées, allant de structures simples (comme les triangles ou les prismes) à des géométries complexes comme les cuboctaèdres ou les structures à 22 points d'accroche [52].

Actuellement, 131 types de SBU ont été répertoriés, chacun correspondant à une forme géométrique spécifique définie par les points d'accroche entre les clusters métalliques et les ligands organiques [52]. Par exemple, dans la famille des IRMOF (Isorecticular Metal-Organic Frameworks), les SBU sont des tétraèdres de Zn_4O reliés par des ligands carboxylates, formant un réseau tridimensionnel de symétrie cubique [52].

La figure II.7 illustre quelques exemples de géométries SBU, montrant comment ces unités influencent la topologie des MOF. Par exemple, la structure cubique du MOF-5 est formée par des SBU octaédriques, tandis que d'autres MOF peuvent présenter des SBU de géométrie pyramidale ou linéaire.



Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Figure II.7 Exemples de SBU de type carboxylate: polyèdres métalliques en bleu; O en rouge; C en noir. Les polygones ou les polyèdres définis par les atomes de carbone carboxylate comme des points d'extension sont en rouge [52].

II.1.4 Synthèse des MOFs

Les matériaux poreux hybrides sont obtenus par auto-assemblage d'un ion métallique et d'un ligand organique en solution, via des liaisons de coordination entre le cation métallique (acide de Lewis) et le ligand organique (base de Lewis) [53][54]. Le métal est généralement introduit sous forme de sels tels que les nitrates, les sulfates ou les acétates, tandis que le solvant utilisé est souvent un composé polaire comme le DMF, le DEF ou l'eau [55][56].

La méthode la plus utilisée est la synthèse solvothermale (ou hydrothermale en milieu aqueux), qui consiste à chauffer un mélange de réactifs dans un autoclave entre 100 °C et 200 °C pendant plusieurs heures ou jours [57][58]. Une fois la cristallisation achevée, les produits sont filtrés et séchés pour éliminer les solvants piégés et les impuretés résiduelles [57][59].

Afin d'améliorer le rendement et de réduire la durée de fabrication, plusieurs alternatives ont été développées. Parmi elles, la technique assistée par micro-ondes permet un chauffage rapide et homogène, réduisant ainsi la durée de cristallisation [60][61]. La méthode mécano-chimique (broyage mécanique) permet de former ces matériaux sans solvant, tandis que l'approche sono-chimique utilise des ultrasons pour accélérer la nucléation et la croissance cristalline [62][63]. La qualité finale du matériau dépend de plusieurs facteurs : température, durée de synthèse, nature du solvant, pH et concentration des réactifs [64][65].

À l'échelle industrielle, la synthèse du MOF-5 (Zn-MOF) présente des contraintes liées à l'usage de nitrates, qui posent des problèmes de sécurité [66][67]. Pour remédier à ces contraintes, certaines adaptations sont mises en œuvre, comme l'utilisation de sulfates métalliques à la place des nitrates, et de l'eau comme solvant pour les Al-MOFs, limitant ainsi les risques et la toxicité [68][69].

II.1.5 Applications

Les MOFs constituent une classe émergente de matériaux possédant un potentiel considérable dans divers domaines industriels, en raison de leur surface spécifique élevée, leur porosité modulable et la richesse de leur chimie interne [70][71].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

II.1.5.1 Stockage de gaz

Les MOFs permettent un stockage efficace de gaz en raison de leur structure hautement poreuse et de leur surface interne accessible, facilitant l'adsorption physique réversible de molécules comme H_2 , CH_4 ou CO_2 [72][73]. La capacité de stockage dépend de la nature du gaz, des conditions opératoires (pression, température) ainsi que des caractéristiques du MOF utilisé (volume poreux, dimension des pores, affinité chimique) [74][75].

En particulier, le stockage de l'hydrogène dans des MOFs est une piste prometteuse pour les technologies de piles à combustible mobiles, notamment dans les transports [76][77].

Ces matériaux offrent des applications variées dans la gestion des gaz, notamment :

- Le stockage de gaz comprimés (H_2 , CH_4 , etc.),
- La stabilisation de gaz toxiques dans des conditions sûres,
- Le captage et la séquestration du dioxyde de carbone (CSC) [78][79].

II.1.5.2 Séparation et purification

Les MOFs sont des candidats prometteurs pour la séparation et la purification des gaz, offrant une alternative aux adsorbants traditionnels comme les charbons actifs et les zéolithes. Leurs propriétés uniques, notamment la modulation de la taille et de la nature chimique des pores, leur flexibilité structurale et leur grande surface spécifique, les rendent particulièrement efficaces pour ces applications [80][81].

Ils sont capables de capter des impuretés présentes à l'état de traces, telles que l'eau, les sulfures ou les composés azotés, en raison de la sélectivité de leurs sites actifs [82][83]. Des MOFs comme MIL-53(Al) ou MIL-47(V) ont montré une excellente stabilité lors de l'adsorption de polluants comme H_2S dans le gaz naturel [84][85].

En ce qui concerne la séparation des gaz, ces matériaux exploitent des interactions fortes avec des molécules riches en électrons, comme les amines et les phosphines, permettant ainsi d'isoler sélectivement le composé désiré. Comme le CO_2 dans des mélanges binaires [86][87].

II.1.5.3 Catalyse hétérogène

Les MOFs peuvent servir à la fois de catalyseurs actifs et de supports de catalyseurs, leur structure facilitant la diffusion des substrats vers les centres actifs [88][89]. Ils sont utilisés dans des réactions

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

organiques telles que l'hydrogénation, l'oxydation ou la cycloaddition, et présentent également des propriétés photocatalytiques pour la réduction du CO₂ ou la photolyse de l'eau [90][91].

Leur exploitation catalytique repose sur trois stratégies :

- Encapsulation de catalyseurs métalliques dans les pores,
- Utilisation directe des ions métalliques comme sites catalytiques,
- Fonctionnalisation post-synthétique pour introduire des groupes catalytiques [92][93].

Ces matériaux sont régénérables sans perte notable de leur activité, ce qui en fait des candidats robustes pour des procédés industriels durables [94][95].

II.1.5.4 Applications biomédicales

La grande variété structurale et chimique qu'offrent les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical [96][97]. La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient [98][99].

Des MOFs flexibles comme MIL-53(Cr) ou MIL-53(Fe) ont démontré leur efficacité pour encapsuler et libérer des médicaments tels que l'ibuprofène [100][101]. Certains MOFs peuvent aussi jouer un rôle thérapeutique actif via leurs ligands bioactifs ou leur dégradation progressive dans le corps [102][103].

II.2 Généralités sur les argiles

II.2.1 Définition d'une argile

L'argile est une matière première utilisée depuis l'Antiquité, dont le nom vient du grec *argilos* (blanc) ou du latin *argila*, en référence à la couleur du matériau céramique [104]. Chimiquement, les argiles sont des phyllosilicates hydratés, une famille de minéraux alumino-silicatés caractérisés par leur structure lamellaire à l'échelle micrométrique [105].

Ces minéraux se présentent sous forme de cristaux microscopiques (< 2-4 µm) constitués d'un empilement de feuillets bidimensionnels [106]. Ils sont composés de couches tétraédriques (à base de silicium et d'oxygène) et de couches octaédriques (contenant de l'aluminium ou du magnésium), conférant aux argiles une structure en feuillets empilés [107].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Abondantes dans la nature, les argiles se trouvent principalement dans les sols et les roches sédimentaires [108]. Elles possèdent une surface spécifique importante et des charges électriques en surface, ce qui leur confère des propriétés d'adsorption et d'échange cationique [109].

Selon leur composition, elles peuvent être classées en différentes familles, telles que les kaolinites et les montmorillonites [110].

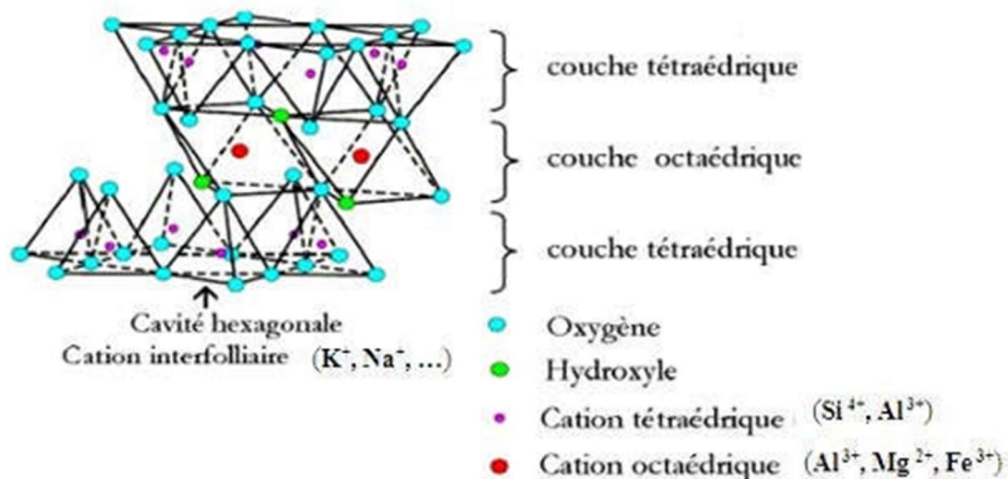


Figure II.8 Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate. [105]

II.2.2 Types de minéraux argileux

La classification des minéraux argileux repose sur plusieurs critères, notamment la combinaison des feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations présents dans les couches octaédriques et tétraédriques, la charge des couches et la nature des espèces situées dans l'espace interfoliaire, telles que les cations et les molécules d'eau [111].

Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles [112]. Les principales familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches Tétraédriques (T) et Octaédriques (O) [113].

On distingue ainsi deux grandes classes :

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

- **Les argiles phylliteuses** : sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches [114].
- **Les argiles fibreuses (interstratifiés)** : sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents [115].

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates [116].

- **Les minéraux de type 1 :1 (T-O)**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å. A ce type correspond le groupe de la Kaolinite (figure I.9) [117]. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes inter-feuillets stabilisent alors l'empilement [118].

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes [119]. Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [120].

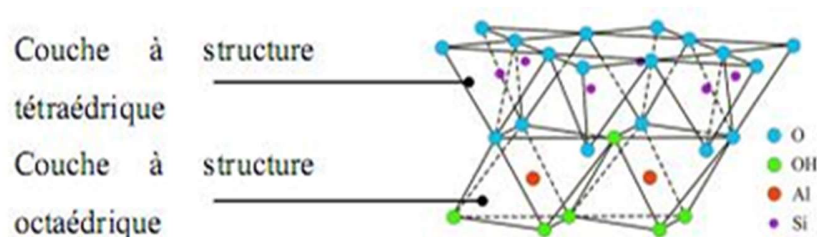


Figure II.9 Structure cristallographique des Kaolinites. On voit les deux couches tétraédriques et octaédriques dont se compose cette famille d'argiles [105].

- **Les minéraux de types 2 :1 (T-O-T)**

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. À ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [121].

Ces minéraux résultent de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques. Les substitutions fréquentes dans ces couches entraînent la présence de divers cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison avec les feuillets influencent les propriétés physicochimiques des minéraux [122].

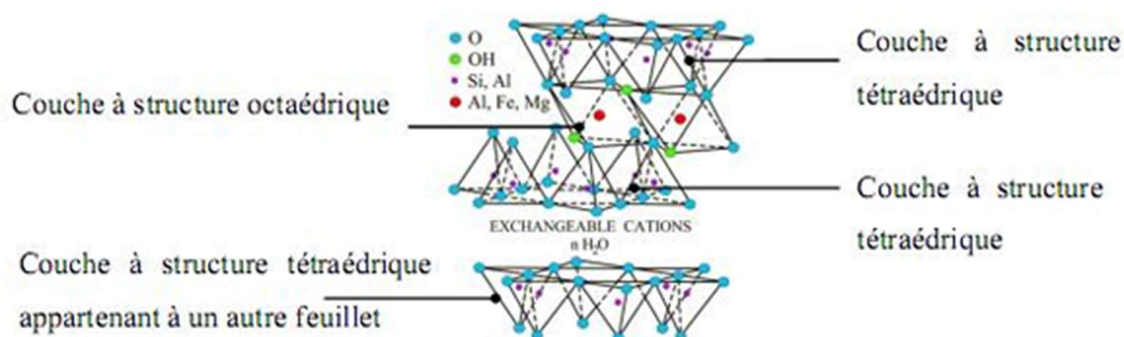


Figure II.10 Structure cristallographique d'une Smectites : la montmorillonite. On remarque l'empilement des trois couches T.O.T [105].

- **Les minéraux de type 2 :1:1 (T-O-T-O)**

À une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å, ce type correspond au groupe des chlorites [123].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Tableau II.1 : Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O [123].

Type d'argile	Formule structurale	Charge à compenser	Groupe	Famille
1 / 1	$M_{2-3} Si_2 O_5 (OH)_4$	0	Kaolinite-serpentine	dioctaédrique
				trioctaédrique
2 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2$	0	Pyrophyllite-tale	dioctaédrique
				trioctaédrique
		0.25-0.6	Smectite	dioctaédrique
				trioctaédrique
		0.6-0.09	Vermiculite	dioctaédrique
				trioctaédrique
		1	Mica	dioctaédrique
				trioctaédrique
2 / 1 / 1	$M_{2-3} Si_4 O_{10} (OH)_2-M-(OH)_{2-3}$	Variable	Mica cassant	dioctaédrique
				trioctaédrique

II.2.3 Classification selon la couleur

Les argiles ne sont pas identifiées uniquement par leur couleur. Une même teinte peut correspondre à plusieurs types d'argiles. Par exemple, la couleur verte se retrouve chez la montmorillonite, l'illite ou encore le chlorite. La variation de couleur constatée dépend principalement de la concentration en oxyde de fer [124].

- **Argile verte** : Ces argiles, généralement composées de montmorillonites, d'illites et de smectites, présentent une faible teneur en fer [125].
- **Argile blanche** : Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Leur formation a donc été uniforme et non perturbée. On retrouve le plus souvent des kaolinites, mais également des smectites [126].
- **Argile rose** : Ces roches argileuses ne se retrouvent pas naturellement sous cette forme. Elles résultent d'un mélange d'argile rouge et d'argile blanche, visant à augmenter la concentration en oligo-éléments de l'argile blanche tout en diminuant la teneur en fer de l'argile rouge [127].
- **Argile rouge** : Généralement composée d'illites, cette argile est riche en oxyde de fer. Très reminéralisante, elle est idéale pour un usage externe en dermatologie et en cosmétique [128].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

- **Argile jaune** : Composée d'illites riches en oxyde de fer et en magnésie, elle est utilisée en traitement thérapeutique pour apaiser diverses douleurs (articulaires, musculaires) et tonifier la peau [129].

II.3 Montmorillonites

II.3.1 Historique

Le terme « montmorillonite » a été introduit par Damour et Salvétat en 1847 pour désigner un minéral découvert près de Montmorillon, dans la Vienne, en France [130]. La dénomination technique et commerciale est connue sous le nom de bentonite qui dérive du nom de Ford Benton dans le Wyoming (USA), où ce minéral a été identifié pour la première fois en 1898 par le géologue W.C. Knight [131].

II.3.2 Définition

La montmorillonite est une argile lamellaire appartenant à la famille des phyllosilicates de type TOT (2:1). Elle est constituée de feuillets empilés composés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques [132]. Les couches tétraédriques sont formées d'un plan basal d'ions O^{2-} et d'un plan compact contenant des ions O^{2-} et OH^- , avec un cation silicium (Si^{4+}) au centre. Les couches octaédriques sont constituées de deux plans d'oxygène et/ou hydroxyle, avec un cation (souvent Al^{3+}) occupant les sites vacants entre six ions O^{2-} et/ou OH^- [133]. L'organisation de ces feuillets influence la distance interfoliaire (d_{001}), qui varie en fonction du type de cation interfoliaire et du taux d'hydratation du milieu [134].

Classée parmi les smectites, la montmorillonite possède une structure expansible en raison de son affinité avec l'eau. La substitution partielle de l'aluminium (Al^{3+}) par le magnésium (Mg^{2+}) ou le fer (Fe^{3+}) entraîne une charge négative nette, favorisant l'insertion d'ions échangeables [135]. Grâce à ses feuillets extrêmement fins (1 nm d'épaisseur, 50 à 100 nm de longueur), elle est largement utilisée dans l'élaboration de nanocomposites, où son intercalation permet une dispersion efficace des feuillets dans une matrice polymère [136].

La montmorillonite présente une surface spécifique élevée pouvant atteindre 700 m²/g. Sa structure bidimensionnelle et la possibilité de modifications au niveau des sites octaédriques influencent ses propriétés physico-chimiques et son interaction avec différents milieux [137].

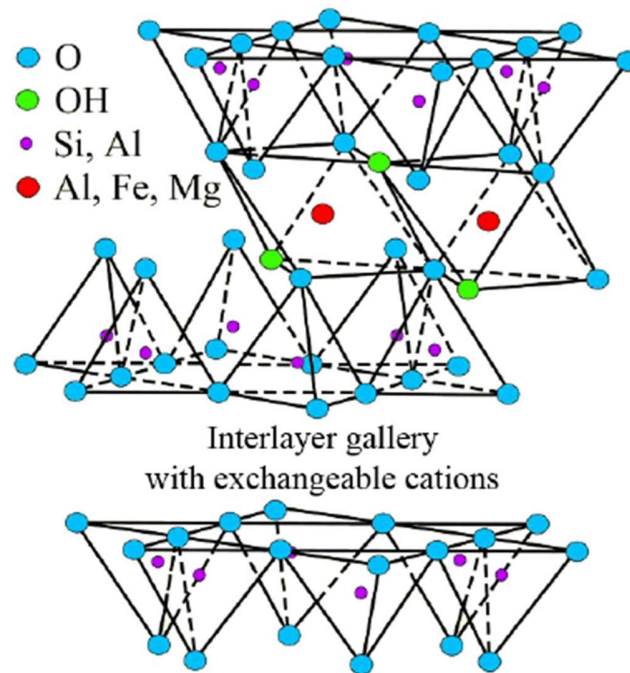


Figure II.11 Structure chimique de la montmorillonite [105].

II.3.3 Microstructure

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d’organisation selon l’échelle d’observation. Les différents objets caractéristiques de cette structure multi-échelle sont présentés en figure I.11 [138].

- **Le feuillet**

Le feuillet peut être assimilé à un disque ou une plaquette ayant des dimensions latérales de l'ordre du dixième de micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Des études ont montré que les feuillets sont relativement souples et déformables [139].

- **La particule primaire ou tactoïde**

La particule primaire est formée de 5 à 10 feuillets empilés les uns sur les autres et maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van Der Wals [140]. L'épaisseur de la particule primaire varie, généralement, de 8 à 10 micromètres [141].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

- **L'agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 μm [142]. Cette structure multi échelle développe différents niveaux de porosité qui explique l'aptitude de la montmorillonite au gonflement [143]. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux par hydratation des ions compensateurs, mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités inter particulaires et inter-agrégats [144].

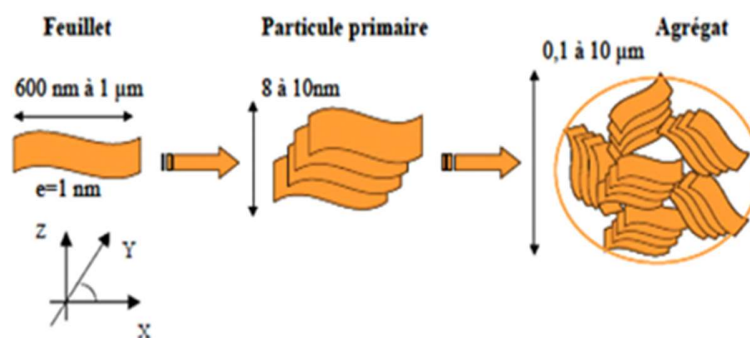


Figure II.12 Structure multi-échelle de la montmorillonite [138].

II.3.4 Propriétés physiques des montmorillonites

Compte tenu de sa structure et texture, l'argile possède des propriétés physicochimiques diverses. Nous détaillons dans ce qui suit quelques-unes des propriétés les plus intéressantes à étudier.

- **Capacité d'échange cationique (CEC)**

La montmorillonite présente une capacité d'échange cationique élevée due à la substitution isomorphe d'atomes métalliques dans le réseau cristallin, générant une charge négative sur les couches individuelles, compensée par des cations échangeables situés dans la région interfoliaire [145]. La CEC, exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g), dépend de facteurs tels que la taille des cristaux, le pH du milieu et la nature des cations présents [146]. Elle varie généralement entre 70 et 160 meq/100g pour la montmorillonite, influençant fortement ses propriétés hydrophiles [147].

Dans les argiles naturelles, les cations interfoliaires sont principalement des espèces inorganiques comme Na^+ et Ca^{2+} , mais ils peuvent être remplacés par des molécules plus complexes, telles que les alkyle-ammoniums [148]. Une étude expérimentale a montré que, dans le cas de la

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

montmorillonite, l'intercalation d'un polymère polycationique breveté se produit par échange avec les cations intercalaires, illustrant ainsi le mécanisme d'adsorption principal [149].

La détermination de la CEC repose sur l'introduction d'une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, suivie d'une analyse élémentaire pour quantifier les échanges entre l'argile et la solution [150]. En outre, les surfaces à base de silicate des feuillets tétraédriques des minéraux argileux étant relativement hydrophobes, elles favorisent l'intercalation de certaines molécules organiques neutres, comme les polyéthers [151].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique est déterminée généralement par l'ajout progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation [152]. Ce réactif introduit doit développer des interactions spécifiques avec le silicate étudié et son volume est lié à la surface spécifique et plus particulièrement aux surfaces interfoliaires [153].

Le bleu de méthylène (figure II.13) est un cation souvent utilisé car, il permet de recouvrir toute la surface des feuillets chargés négativement [154].

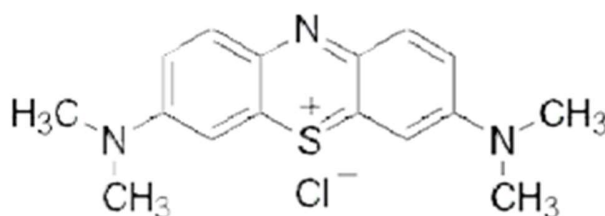


Figure II.13 Formule chimique du bleu de méthylène [152].

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante (600 à 800 m²/g) couplée à une très grande anisotropie, ce qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante [155].

- **Capacité de gonflement**

Beaucoup de minéraux argileux absorbent l'eau entre leurs couches, qui se déplacent en dehors et les gonfle d'argile [156]. Pour gonflement efficace, l'énergie libérée par des cations et / ou la couche

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

solvatation doit être suffisante pour surmonter les forces d'attraction (telles que la liaison hydrogène entre les couches) adjacents [157].

- **Acidité**

Une source importante d'acidité dans les argiles est la génération de protons à partir de l'ionisation des molécules d'eau coordonnés à cations échangeables [158]. Cela se produit en raison de l'espace interlamellaire. Le proton ainsi généré se fixe à un atome d'oxygène de la surface [159]. L'acidité est donc cruciale dépend de la nature et de la concentration des cations échangeables. Certains de ces cations peuvent être des protons ou des cations de polarisation (ex. Al^{3+}) qui donnent lieu à une forte acidité de Bronsted [160]. Plus l'électronégativité de M^{+} , plus fort sont les sites acides générés. Acidité de Bronsted découle également des groupes hydroxyle terminaux et forme les atomes d'oxygène de pontage. En outre, les minéraux argileux ont couche de surface et des défauts de bords, ce qui aboutirait à plus faible de Brönsted et / ou une acidité de Lewis [161].

II.4 Modification organophile des argiles

II.4.1 différents types de modification organophile

Les argiles naturelles, telles que la montmorillonite, sont hydrophiles et donc incompatibles avec les matrices polymères hydrophobes [162]. À l'état naturel, la montmorillonite présente une surface spécifique importante comportant de nombreux ions à comportement hydrophile, ainsi qu'une flexibilité de ses feuillets permettant la création de pores dans la structure [163].

Pour les rendre compatibles avec des polymères organiques, ces argiles doivent subir des modifications organophiles. L'objectif est d'améliorer leurs propriétés (acidité, porosité, stabilité thermique, etc.) et surtout d'accorder leur polarité à celle des polymères. Cela favorise l'intercalation ou la dispersion des chaînes polymères à l'intérieur des galeries argileuses [164].

Les principales méthodes utilisées pour modifier les argiles sont les suivantes :

- L'échange cationique
- Le greffage par des organosilanes
- L'utilisation de polymères polaires ou ionomères
- L'utilisation de copolymères à blocs...

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

II.4.2 L'échange cationique

L'échange cationique est la méthode la plus courante pour rendre une argile organophile. Elle consiste à remplacer les cations inorganiques échangeables interfoliaires (comme Na^+ ou Ca^{2+}) par des surfactants organiques tels que les ions alkylammonium ou phosphonium [165]. Cette réaction se réalise généralement en milieu aqueux, car le gonflement naturel de la montmorillonite facilite l'insertion des ions organiques dans les galeries interfoliaires, augmentant ainsi la distance interfoliaire et facilitant la pénétration des macromolécules [166].

L'introduction de ces ions organiques crée une phase organique entre les feuillets, rendant l'argile plus compatible avec les polymères et permettant d'obtenir des nanocomposites mieux dispersés [167]. La taille de l'espace interfoliaire obtenu dépend de la longueur de la chaîne de l'ion intercalé. Par exemple, la distance interfoliaire passe de 12,6 Å pour une chaîne C4 à 19,2 Å pour une chaîne C18 [168].

Lors de cette modification, la majorité des ions modifiants se localisent dans les galeries, tandis qu'une faible partie est adsorbée à la surface externe. Les chaînes organiques intercalées peuvent s'organiser selon différentes orientations (parallèles, inclinées, en diagonale) selon leur nature, ce qui influence la structure finale des feuillets [169].

II.5 Cloisite 30B

La Cloisite 30B (C30B) est une argile organophile dérivée de la montmorillonite naturelle, commercialisée par la société Southern Clay Product (Texas, USA). Elle est issue de la modification organique de la montmorillonite sodique, dans laquelle l'ion sodium est remplacé par un ammonium quaternaire composé de groupements méthyle, hydroxyéthyle et d'une chaîne aliphatique majoritairement C18 [170].

Elle se distingue par la présence de deux courts groupements hydroxyéthyle, qui lui confèrent un caractère polaire. Ce caractère amphiphile, combinant des fonctions alcool polaires et une chaîne alkyle organophile, facilite la bonne intercalation des chaînes polymères dans les galeries de l'argile. Parmi les différents types de Cloisites (6A, 15A, 20A, 10A, 25A), la Cloisite 30B est l'une des plus adaptées aux polymères à caractère hydrophile, comme le PLA ou le PHBV, en raison de sa polarité plus élevée [170].

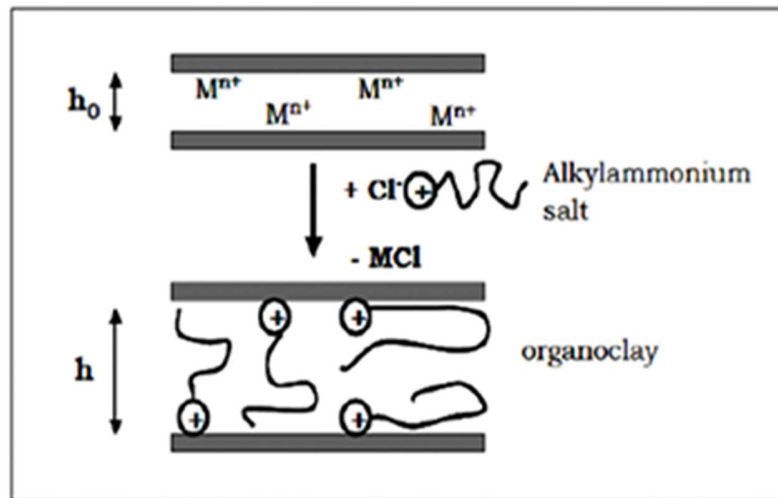


Figure II.14 Modification de l'argile par échange d'ion [170].

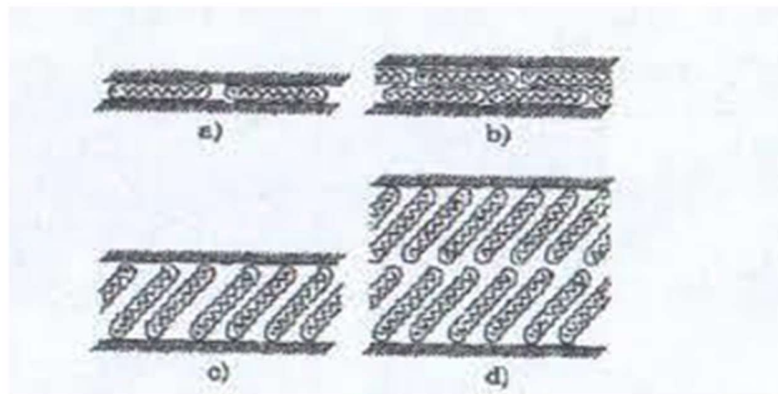


Figure II.15 Différents arrangements que peuvent adopter les chaînes alkylammonium dans l'espace interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) paraffinique, d) pseudotrimoléculaire. [170]

II.6 Composite argile-MOF

Au fil des années, les recherches sur les MOFs ont évolué de la simple synthèse de nouvelles structures vers la fabrication de matériaux fonctionnels à base de MOFs [171]. Après avoir constaté que les composites contenant des MOFs élargissent considérablement les domaines d'application, les chercheurs ont intensifié leurs travaux sur ces hybrides, notamment ceux associant des MOFs à des matériaux poreux comme les argiles [172].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Dans la conception de ces composites, le choix du support est déterminant : il influence les propriétés finales du matériau [173]. Les argiles présentent plusieurs avantages qui les rendent particulièrement intéressantes [174]. Leur structure feuilletée, leur stabilité thermique, leur caractère abondant ou synthétisable à bas coût, ainsi que leur facilité de fonctionnalisation en font des supports efficaces pour la croissance contrôlée des MOFs [175].

Les composites MOF–argile offrent ainsi des performances accrues pour des applications variées : adsorption, séparation de gaz, capture et conversion du CO₂, catalyse ou encore dépollution aqueuse [176]. La combinaison d'un MOF avec une argile permet non seulement d'améliorer la stabilité thermique et mécanique du matériau final, mais aussi de lui conférer une meilleure dispersion, une plus grande surface spécifique, voire des propriétés inédites [177].



Schéma II.16 Schéma montrant composites MOF–argile et leurs diverses propriétés et applications [177].

II.6.1 Composites MOF- montmorillonite : cas de la Cloisite 30B

Parmi les différentes argiles naturelles et synthétiques étudiées dans les composites MOF–argile, certaines se distinguent par leur compatibilité structurale et chimique avec les MOFs [178]. C'est le cas de la Cloisite 30B, une montmorillonite modifiée par échange cationique, qui présente une bonne intercalation des chaînes organiques et une polarité adaptée aux matrices polymères hydrophiles comme le PLA [179].

Cette argile constitue un support efficace pour la croissance de structures MOF, comme le Fe-BDC, grâce à sa surface fonctionnalisée et à sa capacité d'interaction avec les ligands organiques [180].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Des recherches récentes ont montré que les composites à base de Cloisite 30B et de MOF peuvent former des structures poreuses hiérarchisées favorisant l'adsorption rapide de polluants en solution [181]. De plus, sa structure lamellaire contribue à une meilleure dispersion du MOF, ce qui améliore les propriétés globales du matériau final [182].

La montmorillonite est en effet connue pour sa structure 2:1, sa surface spécifique élevée, et sa capacité à être modifiée chimiquement, ce qui en fait un excellent support pour la croissance de MOFs dans des systèmes composites [183]. L'intégration d'une argile modifiée comme la Cloisite 30B permet également d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment grâce à une bonne dispersion des charges et une meilleure adhésion interfaciale avec la matrice polymère [184].

Dans notre travail, l'utilisation combinée du Fe-BDC et de la Cloisite 30B vise à élaborer un matériau composite hybride capable d'allier la grande surface spécifique et la modularité des MOF à la stabilité mécanique et à la dispersion de l'argile [185]. Ce composite est orienté vers des applications en adsorption ou en dépollution aqueuse, au sein d'une matrice biodégradable à base de PLA [186].

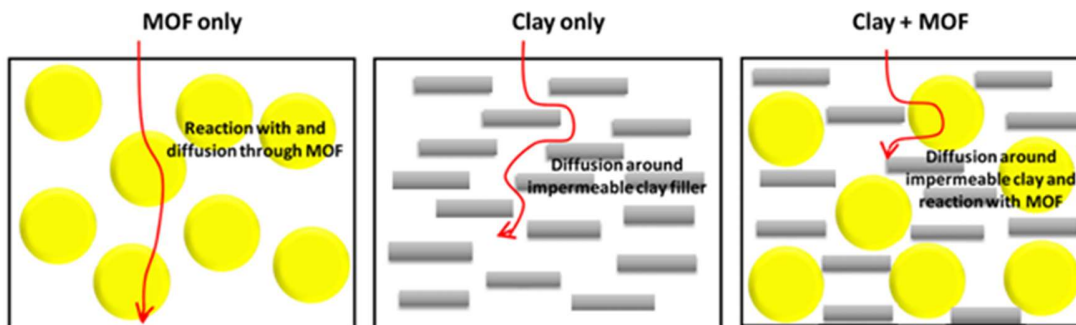


Figure II.17 Comportement de perméation aux gaz toxiques pour différentes combinaisons de charges à temps égal : (gauche) polymère + MOF, (centre) polymère + argile, et (droite) polymère + MOF + argile. [187]

II.6.2 Synthèse des composites biphasiques MOF–argile

Les composites biphasiques MOF–argile désignent des matériaux hybrides dans lesquels les structures organométalliques (MOFs) sont combinées avec des argiles lamellaires, sans qu'une matrice polymère soit présente. L'objectif de ces assemblages est de tirer parti des propriétés spécifiques des deux composants : la porosité élevée et la surface spécifique des MOFs, associées à la stabilité thermique, à la structure en feuillets et à la capacité d'échange ionique des argiles

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

comme la montmorillonite ou la Cloisite 30B [188]. Pour la préparation de ces composites, plusieurs méthodes de synthèse ont été développées, notamment la croissance in situ, l'assemblage ex situ et les méthodes intercalaires, qui diffèrent par les conditions opératoires, le mode de contact entre les phases, et le type d'interaction recherchée entre le MOF et l'argile. Ces approches permettent d'ajuster finement la morphologie, la cristallinité, et la stabilité du composite final selon l'application ciblée [188].

II.6.2.1 Méthodes de synthèse principales

II.6.2.1.1 Croissance in situ du MOF sur l'argile

La méthode in situ consiste à faire croître les structures cristallines du MOF directement à la surface ou entre les feuillets d'une argile préalablement dispersée dans la solution de synthèse [188]. Cette approche permet d'obtenir une interaction interfaciale forte entre le MOF et l'argile, grâce à des liaisons électrostatiques ou des interactions de coordination entre les groupes fonctionnels du MOF et la surface chargée négativement de l'argile.

La croissance se fait souvent par méthode solvothermale ou hydrothermale, sous agitation ou chauffage modéré, dans des solvants polaires comme l'eau, l'éthanol ou le DMF. Cette méthode favorise une distribution homogène du MOF sur le support argileux et permet de stabiliser sa structure cristalline.

Exemple : cristallisation de Fe-MOF(BDC) sur Cloisite 30B dans un mélange DMF/eau [171].

II.6.2.1.2 Assemblage ex situ (auto-assemblage)

La méthode ex situ, repose sur l'assemblage post-synthèse de deux composants : le MOF, déjà cristallisé, et l'argile, souvent prétraitée (exfoliée, organomodifiée) [188]. Le composite se forme lors du mélange des deux phases en solution, où se produisent des interactions non covalentes (liaisons hydrogène, électrostatiques, interactions π - π ou coordinations faibles).

Cette méthode est appréciée pour sa souplesse : elle permet de contrôler indépendamment la taille et la structure du MOF, ainsi que l'état de surface de l'argile. Elle est également compatible avec des traitements doux, sans solvants agressifs ni températures élevées.

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

Cependant, en l'absence de fortes interactions interfaciales, on peut observer une dispersion inhomogène ou une agrégation des MOFs, ce qui peut affecter les performances fonctionnelles du composite.

Exemple : enrobage post-synthèse de Cu-BTC sur organoclay, par mélange solvothermal [189].

II.6.2.1.3 Méthodes intercalaires

Les méthodes intercalaires consistent à insérer les précurseurs du MOF (métal + ligand) dans les galeries interlamellaires d'argiles de type montmorillonite ou Cloisite, avant d'induire la cristallisation du MOF à l'intérieur même de la structure de l'argile [188]. Cette approche exploite la structure feuilletée et la capacité d'échange ionique des argiles, qui permettent de piéger les espèces actives dans des couches confinées [188].

Les conditions de synthèse varient selon la nature du MOF, mais font appel en général à des méthodes solvothermales, sous atmosphère neutre ou acide. Ce procédé permet d'obtenir des composites hiérarchiquement poreux, à la fois microporeux (MOF) et mésoporeux (argile), et souvent dotés d'une grande surface spécifique.

Exemple : insertion de précurseurs de ZIF-8 dans la bentonite, suivie d'une cristallisation douce, pour l'adsorption de colorants [190].

II.6.2.2 Paramètres influents

La synthèse des composites MOF–argile dépend fortement de plusieurs paramètres expérimentaux, qui influencent la morphologie, la cristallinité et l'interaction interfaciale entre les deux phases :

- **Solvant** : l'utilisation de solvants polaires comme le DMF, l'éthanol ou l'eau influence la solubilité des ligands organiques (BDC) et la structure du MOF [191].
- **PH de la solution** : il contrôle la charge de surface de l'argile et le degré de coordination entre les ions métalliques et les ligands, affectant ainsi la stabilité du composite [191].
- **Température et durée de synthèse** : des conditions solvothermales (souvent entre 80 et 150 °C) favorisent une cristallisation lente et ordonnée [191].
- **Concentration des précurseurs** : le rapport métal/ligand conditionne la taille des cristaux formés et leur densité.

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

- **Prétraitement de l'argile** : l'exfoliation ou l'utilisation d'argiles organomodifiées (ex. Cloisite 30B) permet d'améliorer l'accessibilité des sites actifs et la dispersion du MOF [192].

II.6.2.3 Fonctionnalisation et compatibilité

La fonctionnalisation de l'argile ou du MOF est parfois nécessaire pour assurer une compatibilité chimique et interfaciale optimale :

- **Agents de couplage (silanes)** : des silanes comme l'aminopropyltriéthoxysilane sont utilisés pour créer des liaisons covalentes entre les groupes silanols de l'argile et des groupes fonctionnels organiques, renforçant ainsi la cohésion entre MOF et argile [192,193].
- **Mécanisme de silanisation** : les silanes sont d'abord hydrolysés en groupes -SiOH , puis se condensent à la surface de l'argile pour y greffer des fonctions spécifiques [193].
- **Compatibilité améliorée** : ces modifications empêchent l'aggrégation, assurent une meilleure dispersion et permettent un ajustement des propriétés de surface (hydrophile/hydrophobe) [193].
- **Limites** : une sur-fonctionnalisation peut entraîner la formation de sous-produits indésirables ou altérer les propriétés mécaniques finales du matériau [193].

II.7 Travaux de recherche sur les composites MOF–argile

Plusieurs auteurs ont récemment développé des composites hybrides MOF–argile, exploitant les synergies entre la porosité des MOFs et les propriétés structurales des argiles. Ces travaux illustrent la diversité des méthodes et des applications de ces matériaux dans l'environnement, la catalyse et l'adsorption.

- **Pawar et al. (2022)** ont obtenu un composite Zr-MOF/sepiolite par croissance in situ assistée par micro-ondes. L'introduction de la sépiolite a permis d'améliorer la cristallinité et la stabilité du MOF, avec une efficacité de dégradation de la Rhodamine B atteignant environ 70 % sous lumière visible [194].
- **Chen et al. (2016)** ont préparé un composite Ru-MOF/montmorillonite par assemblage ex situ, démontrant une bonne activité catalytique pour l'hydrogénation du benzène, en raison d'une dispersion homogène du ruthénium sur le support argileux [195].

Chapitre II : État de l'art sur les composites biphasiques MOF–argile

- **Chuaicham et al. (2019)** ont conçu un composite MOF-sepiolite par intercalation douce suivie de cristallisation, permettant une bonne synergie MOF–argile et une forte efficacité de dégradation de colorants organiques en milieu aqueux [196].
- **Hou et al. (2023)** ont étudié la fonctionnalisation de la sépiolite par des agents silanés (sans MOF). Cette étude montre comment la modification de l'argile améliore sa compatibilité dans des composites, principe directement applicable aux systèmes MOF–argile [191].
- **Li et al. (2023)** ont mis au point un composite magnétique $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO}-66$ /montmorillonite via une méthode solvothermale douce. Le composite a démontré une forte capacité d'adsorption pour les colorants cationiques et anioniques, et sa nature magnétique facilite la récupération du matériau [197].

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Les tendances de développement des nouveaux matériaux en 2025.
- [2] Nouveaux matériaux : principaux enjeux à connaître en 2025.
- [3] L'IA dans la science des matériaux : une nouvelle ère de découverte et d'innovation.
- [4] Ingénierer l'impossible : comment les métamatériaux et l'IA redéfinissent la science des matériaux.
- [5] Matériaux 2025 : prévisions et perspectives d'évolution.
- [6] Révolution des Matériaux : Innovations qui Transforment l'Industrie.
- [7] Présentation | amac-composites.org.
- [8] En partenariat avec JEC, EuCIA lance l'Alliance européenne des composites circulaires.
- [9] Composites à matrice polymère renforcés par des nanotubes.
- [10] Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques. [Academia+1Techniques de l'Ingénieur+1](#)
- [11] Argiles modifiées - : Les Argiles : Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques.
- [12] Etude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées À L'adsorption Des Polluants. [Industrie Today+7Thèses Algérie+7Thèses.fr+7](#)
- [13] Modification des argiles en vue de leur utilisation dans les matériaux.
- [14] Etude d'interface entre matrice polymère et renforts à base.
- [15] IUPAC, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, 1972.
- [16] Bruker, "Porous Materials," <https://www.bruker.com>.
- [17] Rouquerol, J. et al., "Adsorption by Powders and Porous Solids," Academic Press, 1999.
- [18] Sing, K.S.W. et al., "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems," Pure Appl. Chem., 1985.
- [19] Li, J.R. et al., "Applications of Metal–Organic Frameworks," Chem. Soc. Rev., 2012.
- [20] IUPAC, "Recommendations for the Characterization of Porous Solids," 1994.
- [21] Férey, G., "Hybrid Porous Solids: Past, Present, Future," Chem. Soc. Rev., 2008.
- [22] Thommes, M. et al., "Physisorption of gases," Pure Appl. Chem., 2015.
- [23] Marsh, H., Reinoso, F.R., "Activated Carbon," Elsevier, 2006.
- [24] Lee, J. et al., "Porous Polymers," Chem. Rev., 2012.
- [25] Corma, A., "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions," Chem. Rev., 1995.
- [26] Yaghi, O.M. et al., "Reticular synthesis and the design of new materials," Nature, 2003.
- [27] Davis, M.E., "Ordered Porous Materials for Emerging Applications," Nature, 2002.

Références bibliographiques

- [28] Baerlocher, C. et al., "Atlas of Zeolite Framework Types," Elsevier, 2007.
- [29] Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves," Wiley, 1974.
- [30] Serp, P., Figueiredo, J.L., "Carbon Materials for Catalysis," Wiley, 2009.
- [31] Furukawa, H. et al., "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks," Science, 2013.
- [32] Horcajada, P. et al., "Metal–Organic Frameworks for Bioapplications," Chem. Rev., 2012.
- [33] Telfer, S. G. (2010). *What are these things called MOFs?* ChemInform, 41(48), no-no.
- [34] Janiak, C. (2003). *Engineering coordination polymers towards applications*. Dalton Trans., 2781–2804.
- [35] Yaghi, O. M., Li, H., Eddaoudi, M., & O’Keeffe, M. (1999). *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. Nature, 402(6759), 276.
- [36] Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. I. (2004). *Functional porous coordination polymers*. Angewandte Chemie International Edition, 43(18), 2334–2375.
- [37] McKinlay, A. C., et al. (2010). *BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications*. Angewandte Chemie Int. Ed., 49(36), 6260–6266.
- [38] Ma, S. (2009). *Gas adsorption applications of porous metal–organic frameworks*. Pure and Applied Chemistry, 81(12), 2235–2251.
- [39] Rowsell, J.L.C., & Yaghi, O.M. (2004). *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 73(1–2), 3–14.
- [40] Platero-Prats, A.E., et al. (2011). *From coordinatively weak ability of constituents to very stable alkaline-earth sulfonate MOFs*. Crystal Growth & Design, 11(5), 1750–1758.
- [41] Rouquerol, J., et al. (1994). *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 66(8), 1739–1758.
- [42] Sibille, R. (2012). *Solides hybrides organique-inorganique à base de molécules dicarboxylates et d'éléments de transition 3d ou 4f: relations structure-propriétés magnétiques*. Thèse, Université de Lorraine.
- [43] Meek, S.T., Greathouse, J.A., & Allendorf, M.D. (2011). *Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials*. Advanced Materials, 23(2), 249–267.
- [44] Wang, Z., & Cohen, S.M. (2009). *Postsynthetic modification of metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 38(5), 1315–1329.
- [45] Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 73(1–2), 3–14.
- [46] Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). *Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 38(5), 1257–1283.

Références bibliographiques

- [47] Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191–214.
- [48] Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. I. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334–2375.
- [49] McKinlay, A. C., et al. (2010). BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(36), 6260–6266.
- [50] Ma, S. (2009). Gas adsorption applications of porous metal–organic frameworks. *Pure and Applied Chemistry*, 81(12), 2235–2251.
- [51] Horike, S., Shimomura, S., & Kitagawa, S. (2009). Soft porous crystals. *Nature Chemistry*, 1(9), 695–704.
- [52] Rosi, N. L., et al. (2005). Rod packings and metal–organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *Journal of the American Chemical Society*, 127(5), 1504–1518.
- [53] Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191–214.
- [54] Telfer, S. G. (2010). What are these things called MOFs? *ChemInform*, 41(48), no-no.
- [55] Rowsell, J. L. C., & Yaghi, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 3–14.
- [56] Horcajada, P. et al. (2006). Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte Chemie International Edition*, 118(36), 6120–6124.
- [57] Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. I. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334–2375.
- [58] Ma, S. (2009). Gas adsorption applications of porous metal–organic frameworks. *Pure and Applied Chemistry*, 81(12), 2235–2251.
- [59] Yaghi, O. M., Li, H., & Eddaoudi, M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 402(6759), 276.
- [60] Jhung, S. H., Lee, J. H., & Chang, J. S. (2005). Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26(7), 880–884.
- [61] Horike, S., Shimomura, S., & Kitagawa, S. (2009). Soft porous crystals. *Nature Chemistry*, 1(9), 695–704.
- [62] Braga, D. et al. (2006). Mechanochemical preparation of organometallic materials. *Dalton Transactions*, 27(1), 1249–1260.
- [63] Wang, Z., & Cohen, S. M. (2009). Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1315–1329.
- [64] Rouquerol, J. et al. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739–1758.

Références bibliographiques

- [65] McKinlay, A. C. et al. (2010). BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 49(36), 6260–6266.
- [66] Mueller, U. et al. (2006). Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, 16(7), 626–636.
- [67] Sudik, A. C. et al. (2005). Metal-Organic Frameworks Based on Trigonal Prismatic Building Blocks. *Inorganic Chemistry*, 44(8), 2998–3000.
- [68] Furukawa, H. et al. (2013). The Chemistry and Applications of Metal–Organic Frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.
- [69] Coudert, F. X. et al. (2011). Thermodynamic methods to study flexible metal-organic frameworks. *ChemPhysChem*, 12(2), 247–258.
- [70] Férey, G. et al. “Hybrid porous solids: past, present, future.” *Chem. Soc. Rev.* 37.1 (2008): 191–214.
- [71] Meek, S.T., Greathouse, J.A., & Allendorf, M.D. “Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials.” *Adv. Mater.* 23.2 (2011): 249–267.
- [72] Li, J.-R., Kuppler, R.J., Zhou, H.-C. “Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks.” *Chem. Soc. Rev.* 38.5 (2009): 1477–1504.
- [73] Eddaoudi, M. et al. “Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage.” *Science*, 295 (2002): 469–472.
- [74] Bae, Y.S., Snurr, R.Q. “Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 50.49 (2011): 11586–11596.
- [75] Pan, Y. et al. “Recent progress on MOF-based materials for CO₂ capture.” *Chem. Soc. Rev.* 50.11 (2021): 6206–6253.
- [76] Murray, L.J., Dincă, M., Long, J.R. “Hydrogen storage in metal–organic frameworks.” *Chem. Soc. Rev.* 38.5 (2009): 1294–1314.
- [77] Rosi, N.L. et al. “Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks.” *Science*, 300.5622 (2003): 1127–1129.
- [78] Sumida, K. et al. “Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks.” *Chem. Rev.* 112.2 (2012): 724–781.
- [79] Caskey, S.R. et al. “Selective gas capture and separation in metal-organic frameworks.” *J. Am. Chem. Soc.* 130.33 (2008): 10870–10871.
- [80] Li, B. et al. “Porous materials for gas separation.” *Chem. Rev.* 112.2 (2012): 869–932.
- [81] Banerjee, R. et al. “High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks.” *Science*, 319.5865 (2008): 939–943.

Références bibliographiques

- [82] Yoon, M. et al. "Controlled encapsulation of functional molecules in MOFs and their applications." *Angew. Chem. Int. Ed.* 47.28 (2008): 5136–5147.
- [83] Seo, Y.-K. et al. "A promising MOF for selective adsorption of H₂S and CO₂." *Energy Environ. Sci.* 5.10 (2012): 9726–9731.
- [84] Horcajada, P. et al. "Porous metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery." *Angew. Chem. Int. Ed.* 45.36 (2006): 5974–5978.
- [85] Férey, G. et al. "MIL-47, a new MOF with a three-dimensional framework." *Chem. Commun.* (2002): 2976–2977.
- [86] Zhao, X. et al. "Selective CO₂ capture by MOFs with charge-polarized frameworks." *Energy Environ. Sci.* 6.12 (2013): 3684–3692.
- [87] Suh, M.P. et al. "Hydrogen storage in metal–organic frameworks." *Chem. Rev.* 112.2 (2012): 782–835.
- [88] Lee, J.Y. et al. "Catalytic applications of MOFs." *Chem. Soc. Rev.* 38.5 (2009): 1450–1459.
- [89] Dhakshinamoorthy, A., Garcia, H. "Catalysis by metal-organic frameworks in liquid-phase reactions." *Chem. Soc. Rev.* 41.14 (2012): 5262–5284.
- [90] Gascon, J. et al. "Metal-organic framework catalysis: Quo vadis?" *ACS Catal.* 4.2 (2014): 361–378.
- [91] Liu, J. et al. "Applications of MOFs for heterogeneous photocatalysis." *Coord. Chem. Rev.* 349 (2017): 62–80.
- [92] Corma, A. et al. "MOFs as catalysts: structure–activity relationships." *Chem. Rev.* 110.8 (2010): 4606–4655.
- [93] Wang, C. et al. "Post-synthetic modifications of MOFs for catalysis." *Chem. Soc. Rev.* 45.18 (2016): 5107–5134.
- [94] Férey, G. "Hybrid porous solids: past, present, future." *Chem. Soc. Rev.* 37.1 (2008): 191–214.
- [95] Liu, B. et al. "Stability and regeneration of MOF catalysts." *ChemCatChem*, 5.10 (2013): 3084–3091.
- [96] Horcajada, P. et al. "BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications." *Angew. Chem. Int. Ed.* 49.36 (2010): 6260–6266.
- [97] McKinlay, A.C. et al. "BioMOFs: design and biomedical applications." *Chem. Rev.* 110.8 (2010): 4088–4128.
- [98] Simon-Yarza, T. et al. "Nanoparticles of bio-MOFs for drug delivery." *J. Mater. Chem. B*, 3.47 (2015): 9122–9129.

Références bibliographiques

- [99] Lu, K. et al. "Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery." *Chem. Soc. Rev.* 43.16 (2014): 5128–5141.
- [100] Horcajada, P. et al. "Porous MOFs for ibuprofen delivery." *Angew. Chem. Int. Ed.* 45.36 (2006): 5974–5978.
- [101] Cacho-Bailo, F. et al. "MOF-encapsulated ibuprofen: release control." *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9.15 (2017): 12535–12543.
- [102] Wang, S. et al. "Bioactive MOFs for therapeutic use." *Chem. Rev.* 120.18 (2020): 12236–12278.
- [103] Shieh, F.-K. et al. "Bio-MOFs with intrinsic activity." *J. Am. Chem. Soc.* 137.12 (2015): 4276–4279.
- [104]. G. R, Alther, *Engineering Geology*, 19, 401, 1982
- [105]. Stéphane JEOL, «Généralités sur les nanocharges lamellaires pour nanocomposites », l'INSA de Lyon, CPE-Lyon Rhodia Engineering Plastics.
- [106] Y. Kehila et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie, (2006).
- [107] G. PHILIPONNAT, B. HUBERT. « Fondations et ouvrages en terre », pp21 32(2007).
- [108] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, *Hydrometallurgy*, 89, (3-4), 311-318,(2007).
- [109] M. Mohamad. Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6,(2005).
- [110] R. Benjamin. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans l'argile. Université pierre et marie curie PARIS .P .9,(2007).
- [111] Encyclopædia Universalis. "Argiles - Structure et propriétés des argiles." Disponible sur : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/argiles/>
- [112] D. Merabet,H .Belkacemi/ *Ann. Chim. Sci. Mat.* 28 , 61-83, Octobre(2003).
- [113] Pedro, G. (1973). "Définition et standardisation des termes structuraux utilisés dans la description des phyllosilicates." *Bull. Minéralogie*, 96(2), 158-159.
- [114] P.villieras, *Argile : histoir d'avenir*, éditions Récréateurs, dépol légal, page 16, (2008).
- [115] Hénin, S. (1956). "Classification des minéraux argileux." *Bull. Groupe Français des Argiles*, 8(3), 29-35.
- [116] G. Alliprandi, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques éléments ceramurgie et de technologie », Edition Septima, 1979
- [117] Kaolinite Nanomaterials: Preparation, Properties and Functional Applications. [ScienceDirect](#)

Références bibliographiques

- [118] M. BOUCHAAR. Thèse : « Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques ». École Polytechnique de Montréal.2011
- [119] H. ATTAYEBI .Thèse : « Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie ». Université Laval Québec.2011
- [120] Y. Berredjem . Caractérisation de kaolin hydrothermale et essais à l'adsorption des phénols en milieu aqueux. Université Badji Mokhtar d'ANNABA. P.11-12,(2001).
- [121] Étude de matériaux argileux et leur impact sur l'adsorption de certains polluants, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2015-2016.
- [122] KADI Samir, Étude des propriétés structurales, texturales et applications des argiles, Mémoire de Master, Université de Mostaganem
- [123] M. Karthik, N. Dafale, P. Pathe, T. Nandy, Biodegradability enhancement of purified terephthalic acid wastewater by coagulation–flocculation process as pretreatment, Journal of Hazardous Materials, 154 (1-3), 721-730,(2008).
- [124] Rabh Ali, "Table des matières Chap I - Généralités", Academia.edu.
- [125] Université de Picardie Jules Verne, "Les argiles", u-picardie.fr.
- [126] P. Ségalen, contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone
- [127] MyCosmetik, "Argile rose : bienfaits peau sensible & utilisations", mycosmetik.fr.
- [128] N. Cousin, Argile , éditions Eyrolles, dépol légal, ISBN ; 978-2-212-55642-1, page 31, (2013).
- [129] Bio Ethik, "Les argiles, propriétés et usages", bio-ethik.f
- [130] Damour, A., & Salvétat, A. (1847). *Sur un nouveau minéral argileux découvert à Montmorillon (Vienne)*. Bulletin de la Société Géologique de France, 2(4), 168.
- [131] Knight, W.C. (1898). *Bentonite: A clay from Fort Benton, Wyoming*. University of Wyoming Publications.
- [132] Reinholdt, M. (2001). *Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite*. Thèse de doctorat, Université de Mulhouse.[Theses](#)
- [133] Thomassin, J.-H. (2014). *La montmorillonite de Montmorillon : le minéral mythique de la géotechnique retrouvé*. ResearchGate.
- [134] Greene-Kelly, R. (1964). *The specific surface areas of montmorillonites*. Clay Minerals Bulletin, 5(31), 465-475.
- [135] Barak, P. (2022). *Soil Smectite*. University of Wisconsin–Madison.
- [136] ScienceDirect Topics. (2025). *Montmorillonite - an overview*.

Références bibliographiques

- [137] ScienceDirect. (1978). *Surface properties of montmorillonite, an expanding-type clay mineral*.
- [138] G. Derafa, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2014.
- [139] Bouakaz, B. S., Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables, Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Sud, 2017.
- [140] Waché, R., Formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, Institut Français du Pétrole, 2002.
- [141] Sylvain, B., Développement de formulation polyoléfines/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration, Thèse INSA Lyon, 2004.
- [142] Sorieul, S., Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs, Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2003.
- [143] Van, N.T.T., Élaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique, Thèse INSA Lyon, 2007.
- [144] Attayebi, H., Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie, Thèse, Université Laval Québec, 2011.
- [145] Reinholdt, M. (2001). Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Thèse de doctorat, Université de Mulhouse.
- [146] Greene-Kelly, R. (1964). The specific surface areas of montmorillonites. *Clay Minerals Bulletin*, 5(31), 465–474.
- [147] Barak, P. (2022). Soil Smectite. University of Wisconsin–Madison (document académique interne).
- [148] Darder, M., López-Blanco, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2006). Biopolymer–clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. *Chemical Materials*, 18(7), 1602–1610.
- [149] Choy, J. H., Choi, S. J., Oh, J. M., & Park, T. (2007). Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Applied Clay Science*, 36(1–3), 122–132.
- [150] Lagaly, G. (2006). Colloid clay science. In *Developments in Clay Science* (Vol. 1, pp. 141–245).
- [151] Kadi, S. (2016). Étude des propriétés structurales, texturales et applications des argiles. Mémoire de Master, Université de Mostaganem.
- [152] Bouchaâr, M. (2011). Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques. Thèse, École Polytechnique de Montréal.

Références bibliographiques

- [153] Abdelmoula, M., Kooli, F., & Frini-Srasra, N. (2009). Clay swelling properties and interlayer cation influence. *Applied Clay Science*, 43(2), 181–188.
- [154] Kriaa, A., Bouaziz, S., & Srasra, E. (2011). Study of the adsorption of methylene blue on acid-activated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 52(3), 269–277.
- [155] Benna, M., Kbir-Arighuib, N., Magnin, J.P., & Bergaya, F. (1999). Effect of acid activation of a Tunisian smectite on the removal of heavy metal ions. *Applied Clay Science*, 13(4), 255–273.
- [156] M'Hamdi, A., Frini-Srasra, N., & Srasra, E. (2010). Swelling behavior and exchange capacity of montmorillonite in presence of cationic surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 1123–1129.
- [157] Murray, H. H. (2007). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite–sepiolite, and common clays*. Elsevier.
- [158] Decarreau, A., & Petit, S. (2014). Nature and reactivity of active surface sites in clays. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(9), 3146–3168.
- [159] P. Villieras, *Argile : histoire d'avenir*, Éditions Récréateurs, dépôt légal, page 16, (2008).
- [160] Bordes, C., & Garnier, C. (2006). Surface reactivity of clays. In *Surface Chemistry of Silicate Minerals*.
- [161] Chassin, E., & Doucet, F. (2004). Acid–base properties of clay surfaces. *Colloids and Surfaces A*, 245(1–3), 111–118.
- [162] B. Bouakaz, « Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables », Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, 2017.
- [163] M. Bouchaâr, « Conception d'un montage de microfabrication pour les nanocomposites à base de résines thermoplastiques », Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [164] A. M'Hamdi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, « Swelling behavior and exchange capacity of montmorillonite in presence of cationic surfactants », *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 2010, 1123–1129.
- [165] H. Attayebi, « Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie », Thèse de doctorat, Université Laval Québec, 2011.
- [166] R. Waché, « Formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène », Mémoire de Master, Institut Français du Pétrole, 2002.
- [167] S. Sorieul, « Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. Application au stockage des déchets radioactifs », Thèse de doctorat, Université Paris VI, 2003.
- [168] E. Ruiz-Hitzky et al., « Functionalization of clays with organocations and polymers for nanocomposites », *Chemical Materials*, 17(25), 2005, 6225–6230.

Références bibliographiques

- [169] J.H. Thomassin, « La montmorillonite de Montmorillon : le minéral mythique de la géotechnique retrouvé », ResearchGate, 2014.
- [170] Southern Clay Products Technical Data Sheet, “Cloisite® 30B” – Nanoclay product specifications and characteristics. + Source croisée avec : Van, N.T.T., « Élaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique », Thèse INSA Lyon, 2007.
- [171] Zhou, H.-C., Long, J.R. & Yaghi, O.M. Chem. Rev. 2012, 112, 673.
- [172] Islamoglu, T. et al., Chem. Rev. 2020, 120, 8130.
- [173] Mondloch, J.E. et al., Handbook of Solid State Chemistry, Wiley, 2017.
- [174] Roy, S. et al., Coord. Chem. Rev. 2014, 273–274, 139.
- [175] Yadav, A. & Kanoo, P., Chem.–Asian J. 2019, 14, 3531.
- [176] Kreno, L.E. et al., Chem. Rev. 2012, 112, 1105.
- [177] Hu, Z. et al., Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5815.
- [178] Li, J.-R. et al., Chem. Rev. 2012, 112, 869.
- [179] Zhao, X. et al., Nat. Commun. 2013, 4, 2344.
- [180] Yadav, P. et al., Dalton Trans. 2023, 52, 11725.
- [181] Yadav, P. et al., ACS Omega 2023, 8, 28367.
- [182] Mason, J.A. et al., Chem. Sci. 2014, 5, 32.
- [183] Peng, Y. et al., J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11887.
- [184] D’Alessandro, D.M. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6058.
- [185] DeCoste, J.B. & Peterson, G.W., Chem. Rev. 2014, 114, 5695.
- [186] Lee, J. et al., Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1450.
- [187] M. A. Browe, J. Landers, T. M. Tovar, J. J. Mahle, A. Balboa, W. O. Gordon, M. Fukuto and C. J. Karwacki, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 10500.
- [188] Zhu, Q.-L.; Xu, Q. *Metal–organic framework composites*, Chem. Soc. Rev. 2014, 43, 5468–5512.
- [189] Mouafo Tchinda, E.; Ntsendwana, B.; Viljoen, C.; Baker, P. *Fabrication of organoclay/Cu-MOF composite-modified electrodes for electrocatalytic detection of catechol*, RSC Adv. 2023, 13, 20816–20828.
- [190] Quero-Jiménez, M.; Almeida, C.M.R.; Sillanpää, M. *ZIF-8@Bentonite-derived ZnO-based nanocomposite for the photodegradation of endocrine-disrupting compounds*, Dalton Transactions, 2025, 54(4), 1347–1357.

Références bibliographiques

- [191] Hou, Z.; Zhou, D.; Chen, Q.; Xin, Z. *Effect of different silane coupling agents in-situ modified sepiolite on natural rubber composites*, *Polymers*, 2023, 15(7), 1620.
- [192] Nasir, M.; Liu, Z.; Alam, T.; Hassan, A.; Lu, S.; Qamar, M. *Progress in application of silane coupling agent for clay modification to flame retardant polymer*, *Molecules* 2024, 29(3), 743.
- [193] Hu, Y.; Liu, Y.; Zheng, S.; Kang, W. *Progress in application of silane coupling agent for clay modification to flame retardant polymer*, *Molecules*, 2024, 29(17), 4143.
- [194] Pawar, R. R.; Kim, H.; Lee, J. Y.; Hong, S. M. *Synthesis, characterization, and application of MOF@clay composite as a visible light-driven photocatalyst for Rhodamine B degradation*, *Chemosphere*, 2022, 291, 132922.
- [195] Chen, D.; Huang, M.; He, S.; Ding, L.; Wang, Q.; Zhang, J.; et al. *Ru-MOF enwrapped by montmorillonite for catalyzing benzene hydrogenation*, *Applied Clay Science*, 2016, 119, 109–115.
- [196] Chuaicham, C.; Pawar, R. R.; Sasaki, K. *Dye-sensitized photocatalyst of sepiolite for organic dye degradation*, *Catalysts*, 2019, 9(3), 235.
- [197] Li, X.; Zhang, Y.; Wang, J.; Sun, P. *Magnetic $Fe_3O_4@UiO-66$ /montmorillonite composite with excellent dye adsorption and magnetic recovery*, *Waste and Biomass Valorization*, 2023, 14, 2035–2045.

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Introduction

L'élaboration de matériaux nanocomposites est devenue un domaine clé de la recherche en science des matériaux [1].

Dans ce contexte, notre travail s'inscrit dans l'étude de nanocomposites à base de PLA et de chitosane, renforcés par différentes charges, notamment l'argile organomodifiée Cloisite 30B et un MOF de type Fe-BDC.

Dans ce chapitre, nous présenterons le protocole expérimental suivi tout au long de cette étude. Nous commencerons par décrire les matériaux utilisés pour la préparation des formulations. Ensuite, nous détaillerons le procédé de mise en œuvre par voie fondue, qui comprend deux étapes principales : l'extrusion et la compression, permettant d'obtenir des films de faible épaisseur ainsi que des éprouvettes pour les tests.

La synthèse du MOF Fe-BDC sera également présentée, suivie de la préparation du composite Fe-MOF@C30B, qui combine le MOF Fe-BDC et l'argile Cloisite 30B par sonication et dispersion dans un solvant approprié.

Enfin, nous donnerons un aperçu des différentes techniques de caractérisation utilisées pour analyser les propriétés structurales, thermiques, mécaniques et barrières des matériaux élaborés. Ces nanocomposites à base de biopolymères sont destinés à des applications dans l'emballage durable, en raison de leurs propriétés améliorées et de leur biodégradabilité.

III. Matériaux et méthodes

On va définir en premier lieu les matériaux utilisés.

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 Polymères

III.1.1.1 Poly (acide lactique) (PLA)

Afin de réaliser cette étude, un PLA de grade 7001D a été utilisé. Ce polymère est produit par NatureWorks LLC et commercialisé sous le nom Ingeo™ Biopolymer 7001D, sous forme de granulés.

Le procédé de synthèse du PLA utilisé par cette société repose sur la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, un dimère cyclique dérivé de l'acide lactique. Le principe de ce procédé a été

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

présenté dans le Chapitre II [2]. Les principales propriétés du polyacide lactique de grade 7001D sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.2: Les principales propriétés physiques d'Ingeo 7001D [2].

Propriétés physiques	Ingeo 7001D
Densité	1,24
Indice de fluidité g/10 min (210°C, 2.16kg)	6
La température de transition vitreuse (°C)	55-60
La température de fusion (°C)	145-160
Clarté	Transparent

III.1.1.2 Le Chitosane

Le chitosane est un polymère naturel, biodégradable, non toxique et comestible [3]. Il est peu abondant dans la nature, mais peut être trouvé dans certains champignons (zygote fungi) ainsi que dans la paroi abdominale de la reine termite [4].

Il est généralement obtenu par désacétylation chimique ou enzymatique de la chitine, après avoir subi une déminéralisation, une dépolymérisation et un blanchiment [5,6].

Le chitosane utilisé fourni par Cabomar S.A. (Marín, Espagne), avant son utilisation, le chitosane a été lavé à l'eau distillée, séché à 55°C pendant 24 h, broyé et tamisé à l'aide d'un tamis de 200 µm.

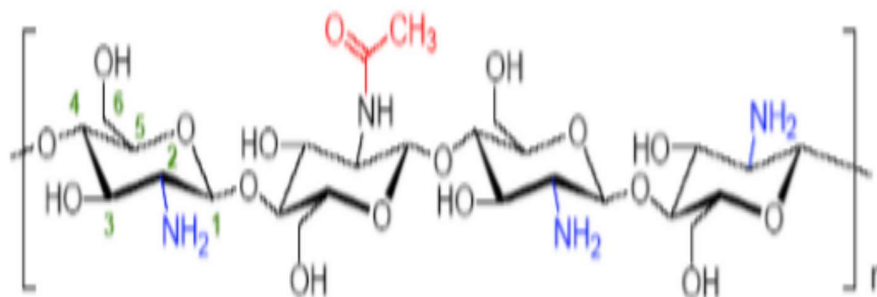


Figure III.1 Structure chimique du chitosane [3].

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

III.1.2 Nanocharges

III.1.2.1 Cloisite 30B

La Cloisite 30B utilisée dans cette étude est une argile organophile modifiée, commercialisée par la société *Southern Clay Products (USA)*. Elle présente des groupements hydroxyéthyl qui lui confèrent une polarité élevée [7, 8].

Cette polarité permet une bonne intercalation des chaînes polymériques dans les galeries de la Cloisite 30B, grâce à son caractère amphiphile, alliant des fonctions alcool polaires d'une part et des chaînes alkyles organophiles d'autre part [9].

Selon le fabricant, le traitement de surface appliqué à cette argile est spécialement conçu pour être compatible avec des polymères hydrophiles, tels que le PLA. La structure du surfactant utilisé pour obtenir la Cloisite 30B est illustrée dans la figure ci-dessous.

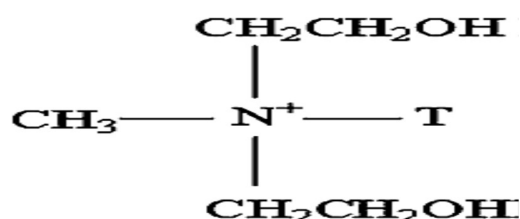


Figure III.2 Structure de l'ion modificateur de la cloisite 30B, où la chaîne T est une chaîne carbonée dite tallow (T = 65% C₁₈H₃₇, 30% C₁₆H₃₃, 5% C₁₄H₂₉). M=360,80g/mol [7].

Les principales caractéristiques de cette argile organophile sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Caractéristiques physico physico-chimiques de la Cloisite 30B [8].

Nom commercial	Cloisite 30B
Fournisseur	Southern Clay Products
C.E.C (meq/100g)	90
Facteur de forme	600-1000
Densité (g/cm ³)	1,66-1,98
Taux d'humidité (% en poids)	< 2%
Surface spécifique (m ² /g)	750

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Nom d'agent modifiant	Methyl Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl Ammonium
-----------------------	---

Il convient de noter que les matériaux ont été séchés à 60 °C pendant 24 heures dans une étuve HERAEUS, afin de réduire au maximum la dégradation hydrolytique du polymère et de la charge au cours du procédé d'extrusion.

III.1.2.2 MOF à base de fer (Fe-BDC)

Le MOF à base de fer (Fe-BDC) est un matériau organométallique cristallin constitué de cations Fe^{3+} reliés par des ligands organiques tels que l'acide benzène-1,4-dicarboxylique (BDC). Il appartient à la famille des structures MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), notamment MIL-53, MIL-88B et MIL-101, dont la formation dépend des conditions de synthèse [10].

Ces structures se distinguent par leur porosité élevée, leur grande surface spécifique, leur flexibilité structurale et leur stabilité thermique [11–12], ce qui les rend intéressants pour la catalyse, l'adsorption ou comme renfort dans des polymères comme le PLA.

III.2 Synthèse du MOF

III.2.1 Synthèse de Fe-BDC

La synthèse du Fe-BDC s'est faite selon les étapes suivantes :

- **Solution (1) H_2BDC**

1,4 g de H_2BDC sont dissous dans 114 mL de DMF sous agitation pendant 15 minutes.

- **Solution (2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**

4 g de NaOH sont dissous dans 100 mL d'eau distillée. Ensuite, 33,3 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 15 mL d'eau sous agitation (15 min). Puis, on mélange 49,5 mL de la solution NaOH avec 45 mL de la solution $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour obtenir la deuxième solution.

- **Solution finale**

Les deux solutions sont mélangées et laissées sous agitation toute la nuit. Après 24 heures, on filtre le mélange sous vide pour récupérer le précipité, qu'on lave au DMF, puis on le sèche à 100 °C pendant une nuit. Enfin, le précipité est broyé.



Figure III.3 Aspect visuel du matériau Fe-BDC après synthèse.

III.3 Formulations et mise en œuvre

III.3.1 Extrusion

Les différentes formulations ont été réalisées à l'aide d'une extrudeuse bivi-vis de laboratoire, modèle *Micro Compounder DSM Xplore* (Pays-Bas), spécialement conçue pour le traitement de petites quantités de matériaux en fusion. Cette machine est équipée d'une trémie pour l'alimentation en granulés et de deux vis corotatives à noyau conique.

Une vanne située dans la partie inférieure de l'appareil permet de diriger le polymère fondu soit vers la filière d'extrusion, soit vers un canal de recirculation conduisant la matière vers la partie supérieure des vis, afin d'optimiser le mélange. La Figure III.4 ci-dessous illustre l'extrudeuse utilisée dans ce travail.

Chapitre III : Méthodologies expérimentales



Figure III.4 Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques techniques de la mini-extrudeuse utilisée dans ce travail.

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Tableau III.3 : Caractéristiques de micro-extrudeuse Micro Compounder DSM Xplore.

Caractéristique	Valeur
Type de vis	Co-rotatives coniques
Longueur de la vis (mm)	135
Volume net de la chambre (ml)	15
Masse maximal de l'échantillon (g)	12-13
Vitesse de rotation des vis (tr/mn)	5-250
Température (°C)	0-300
Force (N)	0-8000

À noter que tous les matériaux utilisés subissent un séchage pendant 24 h à 60°C avant la mise en œuvre.

Pour chaque formulation, environ 12 g de PLA (pur ou mélangé avec des charges) ont été introduits dans la chambre préchauffée à 180 °C. Deux séries distinctes d'expériences ont été réalisées :

- **PLA / 2 % chitosane / Fe-MOF**, avec trois concentrations de Fe-MOF : 0,5 %, 1 % et 1,5 %.
- **PLA / 2 % chitosane / composite (Fe-MOF + C30B)**, avec les pourcentages massiques de Fe-MOF@ C30B (1 %, 2%, 3 %), avec un rapport 1 :1.

Les conditions opératoires sont identiques pour toutes les formulations et sont résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les conditions opératoires de transformations.

Conditions / Formulations	Formulations
Température de fusion	180°C
Vitesse de rotation des vis	80 tr/mn
Temps de séjour de la formulation	360s (6 minutes)

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Les compositions des différentes formulations sont présentées dans le tableau III.4. Chaque masse a été mesurée avec précision à l'aide d'une balance électronique de marque SCALTEC.

Tableau III.5 : La composition de chaque formulation.

Échantillon	PLA (g)	Chitosane (g)	Fe-MOF (g)	C30B(g)
PLA	12.00	0.00	0.00	0.00
PLA + 2 % chitosane	11.76	0.24	0.00	0.00
PLA + 2 % chitosane + 0.5 % Fe-MOF	11.70	0.24	0.06	0.00
PLA + 2 % chitosane + 1 % Fe-MOF	11.64	0.24	0.12	0.00
PLA + 2 % chitosane + 1.5 % Fe-MOF	11.58	0.24	0.18	0.00
PLA + 2 % chitosane + 1 % Fe-MOF @ C30B	11.70	0.24	0.06	0.06
PLA + 2 % chitosane + 2 Fe-MOF @ C30B	11.64	0.24	0.12	0.12
PLA + 2 % chitosane + 3 % Fe-MOF @ C30B	11.58	0.24	0.18	0.18

III.3.2 Moulage par compression

Les différents extrudats, obtenus à partir des formulations à base de PLA, PLA/2 % chitosane, et PLA/2 % chitosane renforcé de Fe-MOF (0,5 à 5 %), ont été découpés en granulés homogènes, puis étuvés afin d'éliminer l'humidité résiduelle. Ces granulés ont ensuite été répartis dans des moules protégés par un film de téflon, placé entre deux plaques métalliques, avant d'être soumis à une compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque CARVER, au niveau de l'université de Béjaïa, à une température constante de 180 °C. Deux séries distinctes d'expériences ont été conduites, comme pour l'extrusion :

- Une première série avec des formulations **PLA / 2 % chitosane / Fe-MOF** (0,5 %, 1 %, 1,5 %)
- Une deuxième série avec des formulations **PLA / 2 % chitosane / composite (Fe-MOF + C30B)** avec des charges totales de 1 %, 2 % et 3 %.

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

Le tableau suivant présente les différentes conditions de moulage appliquées selon la formulation utilisée.

Tableau III.6 : Conditions de moulage par compression des différentes formulations.

Formulation	Durée totale (min)	Préchauffage (min)	Dégazage (min)	Compression (min)	Pression (bar) (ph1 / ph2 / ph3)
PLA pur	5	3	1	1	0.5 / 0.5 / 5
PLA + 2 % chitosane	4	2	1	1	0.5 / 0.5 / 0.5
PLA + 2 % chitosane + Fe-MOF	4	2	1	1	0.5 / 0.5 / 5
PLA + 2 % chitosane + Fe-MOF + C30B	4,30	2	1,30	1	0,5 / 2,5 / 5

À la fin du cycle, les moules sont refroidis à température ambiante, permettant d'obtenir des films ou éprouvettes dont l'épaisseur mesurée varie entre 140 et 180 micromètres, adaptés aux analyses ultérieures.

III.4 Protocole la préparation du composite C30B/Fe-MOF (BDC) par méthode assistée par ultrasons (sans agent de couplage)

Ce protocole permet non seulement une bonne dispersion, mais aussi des interactions potentielles (greffage ou adsorption physique) entre la Cloisite 30B (C30B) et le Fe-MOF (BDC), même en l'absence d'un agent de couplage chimique.

III.4.1 Matériaux nécessaires

- **Cloisite 30B (C30B)** – Argile de type montmorillonite modifiée organiquement.
- **Fe-MOF (BDC)** synthétisé
- **Solvant** : Mélange eau/éthanol (50:50 v/v) (permet une bonne dispersion et limite l'agrégation des particules).

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

- **Sonde ultrasonore** – Avec réglage d'amplitude et de mode pulsé.
- **Agitateur magnétique.**
- **Bain de glace** (pour maintenir la température en dessous de 25 °C et éviter la dégradation thermique du Fe-MOF).
- **Centrifugeuse.**
- **Étuve à température (50°C)** (pour éliminer le solvant sans altérer la structure du Fe-MOF)

Le protocole de préparation du composites Fe-MOF@C30B se déroule en plusieurs étapes. La première étape consiste à préparer une dispersion de Cloisite 30B (C30B) en ajoutant 5 g de C30B dans 250 mL d'un mélange eau/éthanol (50:50 v/v), suivie d'une agitation et d'une sonication. La sonication est réalisée à une amplitude de 20-25 % pendant 3 cycles de 2 minutes, avec un mode pulsé (5 secondes ON / 5 secondes OFF), tout en maintenant la température en dessous de 25°C à l'aide d'un bain de glace pour éviter la dégradation des feuillets d'argile. La deuxième étape prépare une dispersion de Fe-MOF (BDC) dans le même mélange, avec une sonication à une amplitude de 25-30 % et un mode pulsé similaire, toujours sous contrôle thermique (température inférieure à 25°C). Ensuite, la dispersion de Fe-MOF est lentement ajoutée à celle de C30B, suivie d'une sonication pour favoriser la formation du composite. Cette sonication est effectuée à une amplitude de 25-30 % pendant 4 cycles de 2 minutes, en maintenant également la température sous 25°C. Enfin, un post-traitement est réalisé par centrifugation pour éliminer l'excès de solvant, puis le composite est séché à 50°C pendant 12 heures pour éviter la dégradation thermique du MOF.

III.4.3 Structure attendue du composite et types d'interactions

Les particules de Fe-MOF seront adsorbées à la surface ou intercalées entre les feuillets de C30B via :

- **Liaisons hydrogène** entre les groupes carboxylates ($-\text{COO}^-$) du Fe-MOF et les groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) de la C30B.
- **Interactions électrostatiques** entre les centres Fe^{3+} du MOF et les sites chargés négativement de la C30B.
- **Piégeage physique** du Fe-MOF à l'intérieur des couches exfoliées de l'argile.

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

III.4.4 Validation de la formation du composite

Après la synthèse, la formation réussie du composite peut être confirmée par :

- **Diffraction des rayons X (DRX) :**

Pour observer d'éventuels décalages de pics, indiquant l'intercalation du Fe-MOF dans la C30B.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :**

Pour détecter les interactions entre le Fe-MOF et la C30B (décalages des bandes des groupes COO^- ou -OH).

III.5 Techniques de caractérisation

Cette section présente les différentes techniques de caractérisation employées dans ce projet ainsi que leurs principes de fonctionnement.

III.5.1 Caractérisation structurale et chimique

- **Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristaux, minéraux, et particulièrement les polymères semi-cristallins. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité, et avoir une estimation sur la taille des cristallites [13]. Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sur l'échantillon. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du faisceau correspond une intensité du signal diffracté [14,15].

Des diagrammes de diffraction des rayons X aux grands angles ont été enregistrés en mode gonion à température ambiante sur un diffractomètre PanaLytical muni d'un détecteur rapide à semi-conducteurs. Le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ a été employé. Les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de 2θ comprises entre 5 et 80 degrés [16].

Dans notre cas, la diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser la dispersion de l'argile dans la matrice polymère. Elle permet de mesurer la distance entre les feuillets d'argile, ce qui donne des informations sur la structure du nanocomposite formé : conventionnelle, intercalée ou exfoliée.

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

La distance inter-feuillets est déterminée à partir de la loi de Bragg, exprimée par la relation suivante :

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

d : est la distance entre les feuillets,

λ : la longueur d'onde du rayonnement incident,

θ : l'angle de diffraction correspondant au pic observé.



Figure III.5 Photo du diffractomètre X'Pert Pro (Panalytical).

- **Spectroscopie infra-rouge (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse vibratoire permettant d'identifier les types de liaisons chimiques et les groupes fonctionnels présents dans un matériau.

Dans le cadre de ce projet, les spectres FTIR ont été acquis pour :

- Repérer et assigner les bandes d'absorption spécifiques aux polymères de matrice (PLA, chitosane),

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

- Détecter les signaux caractéristiques des nano-charges (C30B, Fe-BDC),
- Évaluer les interactions chimiques entre la matrice et les charges au sein des nanocomposites.

La FTIR repose sur l'interaction d'un rayonnement infrarouge polychromatique (2,5–50 μm) avec les liaisons moléculaires. Lorsque la fréquence du rayonnement infrarouge correspond à celle d'une vibration moléculaire, l'énergie est absorbée, ce qui diminue l'intensité du rayonnement transmis. Ensuite, la transformée de Fourier est appliquée au signal mesuré pour séparer le spectre d'absorption en bandes distinctes, chacune correspondant à un type de liaison [17,18].

La quantification par spectroscopie d'absorption infrarouge s'appuie sur la loi de Beer–Lambert, exprimée par l'équation :

$$A = \xi \cdot L \cdot C$$

A : absorbance (sans unité).

ξ : coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

L : longueur de la cellule en (cm).

C : concentration de l'espèce en ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Toutes les analyses ont été réalisées à température ambiante ; les nanocharges et leurs matières premières ont été examinées sous forme de poudre, tandis que les nanocomposites polymères ont été étudiés sous forme de films pressés [15]. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge de type iS50-FTIR de marque Thermo Scientific, illustré à la figure suivante.



Figure III.6 Image d'un spectromètre Thermo scientifique.

III.5.2 Etude des propriétés thermiques

- **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

La thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique qui mesure les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée. Elle permet notamment de caractériser la décomposition, l'oxydation, la stabilité thermique des matériaux et d'étudier la cinétique de dégradation par des processus physicochimiques. L'appareil est composé d'une enceinte étanche, d'un four, d'une microbalance, d'un thermocouple et d'un ordinateur pour piloter l'ensemble et enregistrer les données [20].

Dans ce travail, l'analyse ATG a été utilisée pour étudier la stabilité thermique et la vitesse de dégradation des nanocomposites à base de PLA, MOF-Fe et argile C30B. Les essais ont été réalisés avec une rampe de température de 20°C à 600°C à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'azote, avec une masse d'échantillon d'environ 15 mg.

Cette analyse permet également d'évaluer l'influence du taux de nanocharges sur la dégradation thermique de la matrice polymère et de déterminer la quantité de cendres résiduelles en pourcentage de poids [21].

III.5.3 Caractérisation mécanique

- **Analyse mécanique dynamique (DMA)**

L'analyse mécanique dynamique (DMA), parfois appelée analyse thermomécanique dynamique (DMTA), est une technique de plus en plus utilisée pour étudier et caractériser les propriétés mécaniques des matériaux viscoélastiques, comme les polymères. Elle permet notamment d'évaluer le comportement viscoélastique des matériaux, de caractériser les processus de relaxation moléculaire en fonction de la température et/ou de la fréquence, et d'obtenir des informations sur leurs propriétés mécaniques sous petites déformations, dans le domaine linéaire.

Dans cette étude, les analyses DMA ont été réalisées à l'aide d'un appareil DMA 242 (Netzsch). Les échantillons utilisés pour ces tests avaient des dimensions précises : une largeur d'environ 5,30 mm, une longueur d'environ 10,3 mm et une épaisseur d'environ 0,136 mm. Les mesures ont été effectuées dans une plage de température allant de 30 à 80 °C, à une fréquence de 1 Hz et avec une force appliquée de 28 N.

- **Essais de microdureté (HV)**

Les essais de microdureté sont largement utilisés pour déterminer les caractéristiques essentielles des matériaux, notamment leur résistance à la pénétration d'un corps dur. Contrairement aux essais de dureté classiques, les essais de microdureté permettent d'évaluer les propriétés mécaniques à l'intérieur des grains, que ce soit de la matrice ou de ses différents constituants.

Dans cette étude, la microdureté Vickers (HV) a été choisie pour caractériser les nanocomposites à base de PLA, MOF-Fe et argile C30B. La dureté d'un matériau, qui reflète sa résistance à la déformation, est mesurée en déterminant les dimensions des empreintes produites par l'enfoncement d'un pénétrateur sous une charge appliquée.

Les essais ont été réalisés avec une charge de 0,5 kgf (500 g) appliquée pendant 10 secondes, après polissage préalable des échantillons afin de garantir une bonne qualité de surface. Les valeurs de dureté ont été calculées à partir de la diagonale moyenne des empreintes laissées par l'indenteur.



Figure III.7 Duromètre Wilson VH3300 Vickers/Knoop automatique.

III.5.4 Caractérisation morphologique et de surface

- **Mesure de l'angle de contact**

L'angle de contact est une grandeur physico-chimique couramment utilisée pour évaluer la mouillabilité d'une surface ainsi que son caractère hydrophile ou hydrophobe. Il est défini comme l'angle formé entre la tangente à la goutte de liquide au point de contact et la surface plane du matériau solide [23]. Cette méthode, largement utilisée dans la science des surfaces, notamment pour l'étude des modifications de surface des polymères, permet également d'estimer l'énergie de surface du liquide ou du solide [23].

Lorsqu'une goutte est déposée sur une surface, un état d'équilibre est atteint au niveau du point triple solide-liquide-vapeur, en raison des interactions entre ces trois phases (Figure VII.6) [24].

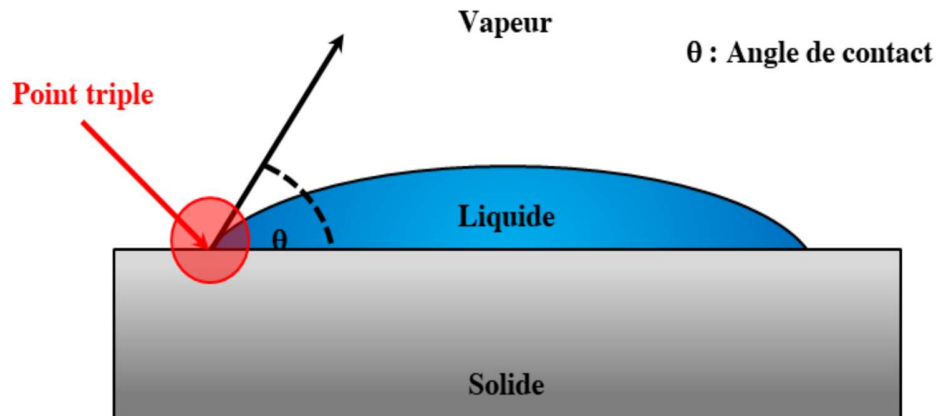


Figure III.8 Equilibre obtenu au niveau du point triple entre les phases solide, liquide et vapeur [24].

En fonction de la valeur de l'angle de contact θ , les surfaces peuvent être classées comme suit :

- Hydrophile si $0^\circ < \theta < 90^\circ$,
- Hydrophobe si $90^\circ < \theta < 180^\circ$ [24].

De plus, on parle de superhydrophilie pour des angles inférieurs à 10° , et de superhydrophobie pour des angles supérieurs à 150° [24].

Dans ce travail, la mesure de l'angle de contact a été utilisée afin d'évaluer l'effet de l'incorporation du chitosane, du MOF-Fe et de l'argile C30B sur les propriétés de surface des nanocomposites à base de PLA, en particulier leur caractère hydrophile ou hydrophobe.

III.5.5 Propriétés barrières

- **Test de perméabilité à la vapeur d'eau**

À une température donnée, la perméabilité d'un matériau correspond au transport d'une molécule de gaz (par exemple, H_2O) à travers une membrane homogène (non poreuse). Les propriétés barrières du nanocomposite dépendent de certaines caractéristiques des charges, telles que :

- l'orientation relative,

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

- l'état de dispersion,
- la longueur,
- la concentration.

L'effet barrière des nanocomposites repose sur le fait que les charges, imperméables au diffusant, permettent d'augmenter les temps de diffusion en créant un effet de tortuosité. Dans notre étude, les essais de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés en utilisant la méthode dite « cup method », conformément à la norme ISO 7783 [26]. Le principe consiste à observer l'évolution de la masse du perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$, humidité = $48 \pm 2\%$ HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium, CaCl_2), et obturée par le film à tester. Des mesures de masse ont été prises régulièrement pour suivre l'évolution de la masse du sel (représentant sa prise en eau). Enfin, les valeurs du taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation :

$$wpv = \frac{\Delta m * e}{A * \Delta t * \Delta P}$$

Avec :

m: gain de masse en (g).

e: épaisseur du film en (m).

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

t: temps en (s).

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

Sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

• Test d'absorption d'eau

La méthode ASTM D570-98 a été adaptée pour évaluer la capacité d'absorption d'eau des matériaux biopolymères. Des échantillons de $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ ont été séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 heures afin d'obtenir leur masse sèche initiale, mesurée gravimétriquement à l'aide d'une balance électronique (m_i). Ensuite, les échantillons ont été immergés dans 40 mL d'eau

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

distillée pendant 24 heures à une température de 26 ± 2 °C. Après cette période, les échantillons ont été récupérés par filtration à l'aide d'un papier filtre, puis pesés à nouveau (m_f).

Le pourcentage d'absorption d'eau a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100$$

Où :

m_i = masse initiale sèche de l'échantillon ;

m_f = masse après immersion dans l'eau.

- **Test de migration globale**

Le test de migration globale a été réalisé selon la norme EN 1186 – Partie 5 : Méthode d'immersion totale, afin d'évaluer la quantité totale de substances migrantes libérées par les films à base de PLA, de chitosane et leurs composites dans des simulants alimentaires [27].

Deux types de simulants ont été utilisés [27] :

- **Simulant D1** : 50 % d'éthanol dans de l'eau distillée (v/v), représentant les aliments gras.
- **Simulant B** : 3 % d'acide acétique dans de l'eau distillée (m/v), représentant les aliments acides.

Quatre échantillons de chaque matériau, de 2 cm × 2 cm, ont été découpés, nettoyés à l'eau distillée, puis séchés à l'air. Ils ont ensuite été totalement immergés dans 40 mL de simulant, dans des conditions évitant tout contact entre les films [27].

Les contenants hermétiquement fermés ont été placés dans un incubateur à 40 °C $\pm$ 2 °C pendant 10 jours. À l'issue de l'incubation, les simulants ont été évaporés à sec sur une plaque chauffante, sans dépasser 90 °C, puis les résidus ont été refroidis dans un dessiccateur afin d'éviter l'absorption d'humidité. La masse des résidus a été mesurée à l'aide d'une balance analytique (précision $\pm 0,1$ mg) [27].

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

La migration globale a été calculée selon la formule suivante [27] :

$$\text{Migration globale (mg/dm}^2\text{)} = \frac{\text{Masse du résidu (mg)}}{\text{Surface totale de contact (dm}^2\text{)}}$$

- **Test de sorption de vapeur d'eau des films**

Les mesures de sorption de vapeur d'eau ont été réalisées à 50 % d'humidité relative (HR) à 23 °C. Une chambre climatique a été utilisée pour les essais à 50 % HR à 23 °C. La température et l'humidité relative ont été enregistrées à l'aide d'un enregistreur de données pour vérifier les conditions expérimentales.

Avant les essais, des échantillons de films carrés (2.5 cm × 2.5 cm) ont été séchés dans une étuve à 60 °C pendant 4 heures jusqu'à masse constante. Une face du film a été recouverte d'un ruban adhésif en aluminium percé d'une fenêtre de 2,5 cm × 2,5 cm, permettant ainsi une absorption de la vapeur d'eau uniquement sur une seule face du film et empêchant toute perméation latérale.

La masse des films a été mesurée deux fois par jour pendant 7 jours à l'aide d'une balance de laboratoire. En raison de la possible absorption d'eau par l'adhésif du ruban en aluminium, des rubans adhésifs en aluminium de référence, sans échantillon, ont été soumis aux mêmes conditions ; leur gain de masse a été soustrait de celui des échantillons. La fraction massique d'eau absorbée est exprimée en fonction de la masse sèche initiale des films.

Le comportement de sorption d'eau des membranes a été étudié selon les modèles basés sur la deuxième loi de diffusion de Fick, permettant de déterminer le coefficient de diffusion (D) et la quantité d'eau absorbée à l'équilibre (m_∞). Aux premiers stades, la diffusion peut être simplifiée par l'équation suivante :

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{d^2}}$$

Où:

- m_t est la masse d'eau absorbée au temps t ,
- m_∞ est la masse d'eau absorbée à l'équilibre,
- D est le coefficient de diffusion (en cm²/s),

Chapitre III : Méthodologies expérimentales

- t est le temps d'immersion (en secondes),
- d est l'épaisseur du film ou de la membrane (en cm).

Dans cette étude, la représentation graphique de $\frac{m_t}{m_\infty}$ en fonction de $\frac{t^{0.5}}{d}$ (en $s^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1}$) a été utilisée pour estimer le coefficient de diffusion effectif. Cette méthode permet d'extraire la pente de la partie linéaire du graphe correspondant aux premiers stades de diffusion, puis de calculer D à partir de cette pente.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Nicolas Jouault, Thèse doctorat, nanocomposite silice/polymère
- [2] Gărbău, Razvan Vasile. *Nanocomposites interactifs supportés en tant que photocatalyseurs contemporains et matériaux germicides: concepts et applications*. Diss. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011.
- [3] Fiche technique du PLA 7001D établie selon le fournisseur de Nature Works.
- [4] F.Ben Dhieb « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane. », mémoire, Université de Québec, (2014).
- [5] G. Crini, Pierre-marie. B, É. Guibal, « chitine et chitosane, du biopolymère à l'application », Presse Universitaire de France-comté, (2009).
- [6] C. Dupont, « Propriétés anticorrosives du chitosane et du N-(2-carboxylate) benzoyl chitosane de sodium pour la protection du fer », mémoire, Université de Québec, (2008).
- [7] H. Zemmouri, « Le chitosane est-il la molécule du siècle », division Bio-Energie et Environnement N°14, (2008).
- [8] Houada 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).
- [9] Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
- [10] Khalid Boubekri, Mémoire maîtres sciences (M.Sc), propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène, Université Laval, (2006).
- [11] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, High Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 7568-7576.
- [12] O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. Van Tendeloo, G. Férey, First Direct Imaging of Giant Pores of the Metal–Organic Framework MIL-101, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 6525-6527.

Références bibliographiques

- [13] F. Millange, C. Serre, N. Guillou, G. Férey, R. I. Walton, Structural Effects of Solvents on the Breathing of Metal–Organic Frameworks: An In Situ Diffraction Study, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 4100-4105.
- [14] Despujols, Jacques. *Spectrometrie D'emission des Rayons X. Fluorescence X*. Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [15] Moumen, Abdelhak. Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène. Diss. 2018.
- [16] Boubekri, Khalid. "Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène." (2006).
- [17] Issaadi, K. I. (2015). Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique: effet de la composition et de la nature de la nanocharge (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie)).
- [18] Tudor, R. H. (1935). *The Roman theatre* (Doctoral dissertation, Durham University).
- [19] El Achaby, Mounir. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*. Diss. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012.
- [20] Hollas M.J. *Spectroscopie*, Sciences Sup, Edition Dunod, Paris (2003).
- [21] YARIK SAMIA & MOUSSOUS LYNDIA, « Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO₂ ». Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaia, 2015-2016.
- [22] Tausche, A-K., et al. "As compared to allopurinol, urate-lowering therapy with febuxostat has superior effects on oxidative stress and pulse wave velocity in patients with severe chronic tophaceous gout." *Rheumatology international* 34.1 (2014): 101-109.
- [23] Yan Zhu, Hai-yun MA, Li-fang TONG et Zheng-ping FANG, *J Zhejiang Univ Sci A*, 9(11), 1614-1620, (2008).

Références bibliographiques

- [24] Bougharouat Ali, < Elaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'une microbalance à quartz=, Thèse de doctorat, Université de Constantine 2013.
- [25] POUZET Martial, « modification de l'énergie de surface du bois par fluoration », thèse doctorat, Université Clermont Auvergne école Doctorale des Sciences Fondamentales, 2017.
- [26]. Astm International (2016) ASTM E96/E96M-16-Standard test methods for water vapor transmission of materials. In:ASTM International West Conshohocken, PA
- [27]. Babae M, Jonoobi M, Hamzeh Y, Ashori A (2015) Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. Carbohydr Polym 132:1–8.
- [28] Bradley E. presentation - FSA Ireland 18th October 2012
<https://www.google.ro/webhp?sourceid=chrome-instant&ion=1&espv=2&ie=UTF8#q=presentation%2C+Emma+Bradley+-+FSA+Ireland+18th+October+2012> (last accessed May 13, 2016).
- [29]. Greenspan L (1977) Humidity fixed-points of binary saturated aqueous-solutions. J Res Nbs Phys Ch 81:89–96.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus au moyen des différentes analyses réalisées, ainsi que leur interprétation.

IV.1 Analyse de la structure du Fe-MOF et du composite Fe-MOF@C30B synthétisés

IV.1.1. Spectroscopie ATR-FTIR du Fe-MOF

La Figure IV.1 présente les spectres FTIR du MOF-Fe et de son ligand (H_2BDC). La bande à 1564 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique du groupe carboxylate ($-COO^-$) dans le ligand. Le décalage de cette bande lors de la coordination du métal suggère l'interaction entre le groupe carboxylate et le centre métallique. De plus, La vibration d'élongation symétrique du groupe carboxylate est souvent observée autour de 1383 cm^{-1} , ce qui est typique des carboxylates dans les complexes de coordination. Le décalage de cette bande indique également la coordination du fer avec le ligand[1].

La bande à 454 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation du métal dans le MOF, qui peuvent également être influencées par les interactions métal-ligand. On outre, la bande à 748 cm^{-1} est probablement liée aux vibrations de déformation aromatiques ou aux modes de déformation Fe-O dans la structure du MOF [2][3]. Sur la base de l'analyse FTIR du MOF synthétisé, on peut conclure que la synthèse du MOF Fe(H_2BDC) a été réussie.

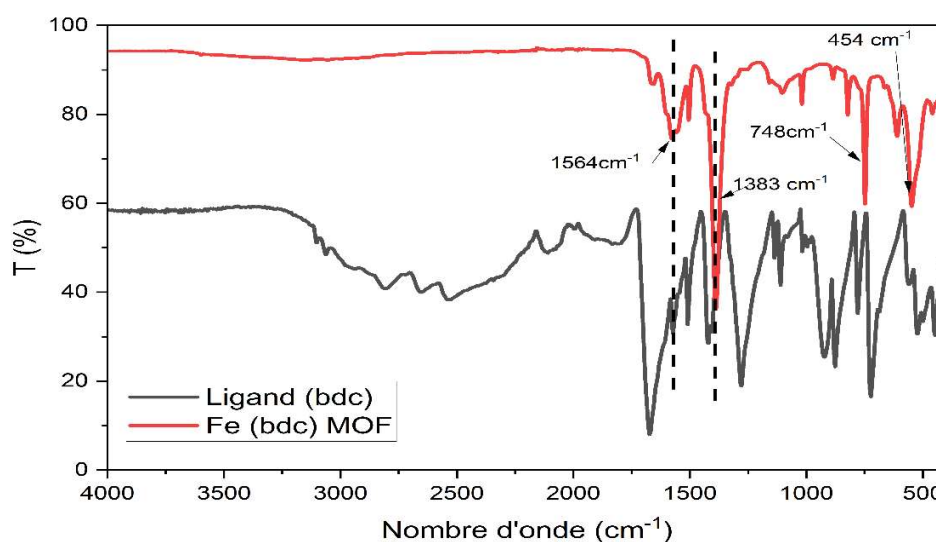


Figure IV.1 Spectroscopie FTIR du Fe-MOF avec son ligand.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1.2. Spectroscopie ATR-FTIR du composite Fe-MOF@C30B

Les spectres FTIR du composite Fe-bdc-MOF@C30B, du Fe-MOF synthétisé et de C30B ont été présentes dans la figure IV.2. Cette analyse a pour objectif d'étudier les interactions structurales au sein du matériau composite Fe-MOF@C30B. Une bande large autour de 1600 cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation des groupements hydroxyle (OH), est observée dans le spectre de C30B, témoignant de la présence de groupements hydroxyle typiques des matériaux à base de silice. Cette bande apparaît modifiée dans le spectre du Fe-MOF@C30B, suggérant des interactions potentielles entre les groupements hydroxyle de C30B et le réseau du Fe-MOF, probablement par l'intermédiaire de liaisons hydrogène ou d'une coordination. Les bandes à 1389 cm^{-1} (vibration d'élongation asymétrique du carboxylate, -COO^-) et à 1017 cm^{-1} (vibration d'élongation symétrique du carboxylate) sont présents le spectre du composite, confirmant la préservation des groupements carboxylate au sein du matériau composite. Cependant, l'intensité et la forme de ces bandes varient, ce qui indique une interaction entre C30B et le réseau du Fe-MOF. Par ailleurs, un pic autour de 1006 cm^{-1} , associé au réseau de silice de C30B, est détecté dans le spectre du composite, avec de léger, confirmant que la C30B soutient le MOF sans altérer de manière significative sa structure. La bande à 454 cm^{-1} , caractéristique des vibrations métal-ligand (Fe-O), est observé dans le spectre du Fe-MOF@C30B, validant davantage l'intégration réussie du support C30B avec le Fe-MOF. En conclusion, ces caractéristiques spectrales attestent de la synthèse réussie du composite Fe-bdc-MOF@C30B [3].

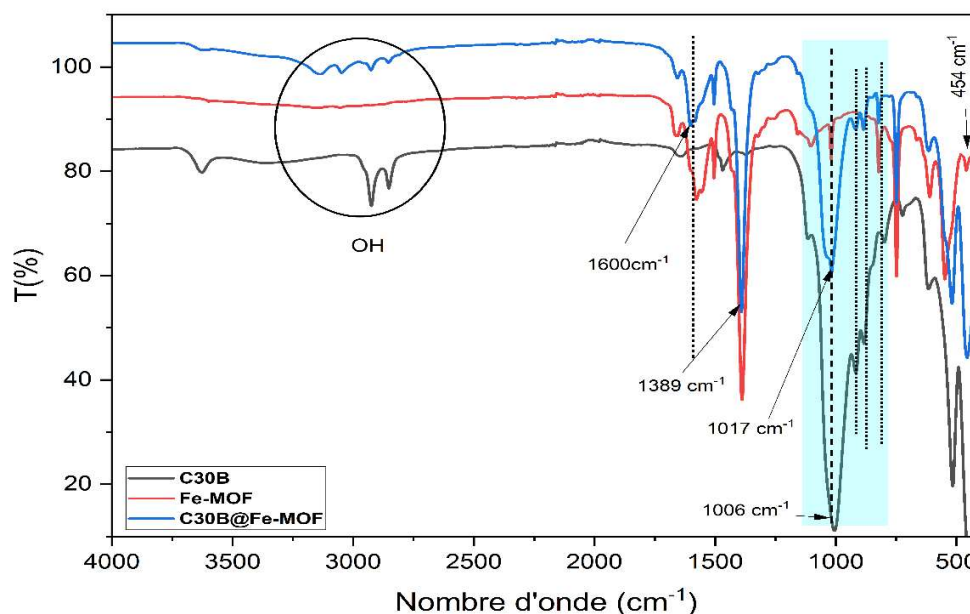


Figure IV.2 Spectroscopie FTIR du Fe-MOF, C30B, et du composite Fe-MOF@C30B.

IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX) du composite Fe-MOF@C30B

Les diffractogrammes présentés dans la Figure IV.3 du Fe-bdc-MOF, de C30B et de leur composite Fe-bdc-MOF@C30B fournissent des informations sur les caractéristiques structurales de ces matériaux. Pour le Fe-bdc-MOF, le diffractogramme révèle des pics nets et intenses à environ $2\theta = 17,7^\circ, 25^\circ, 28,8^\circ, 29,8^\circ, 35^\circ$ et $40,4^\circ$, correspondant aux plans (210), (221), (333), (422), (333) et (440), ce qui confirme sa nature cristalline et sa structure bien ordonnée[4]. Le diffractogramme du composite Fe-bdc-MOF@C30B montre une combinaison de pics nets du Fe-MOF et d'un pic large de C30B, indiquant que le composite maintient la structure cristalline du Fe-MOF tout en incorporant avec succès le composant C30B. Les données des diffractogrammes commencent à $2\theta = 10^\circ$, mais elles offrent toujours des informations clés sur l'intégrité cristalline du Fe-MOF et son interaction avec C30B, bien qu'elles ne permettent pas d'observer le pic large de C30B à faible intensité à $2\theta \approx 4,8^\circ$ [5], indicatif de sa structure de silicate en couches, caractéristique de l'argile de montmorillonite modifiée par des cations organiques. Le diffractogramme du composite suggère une incorporation réussie de l'argile, améliorant potentiellement la stabilité et la fonctionnalité du composite.

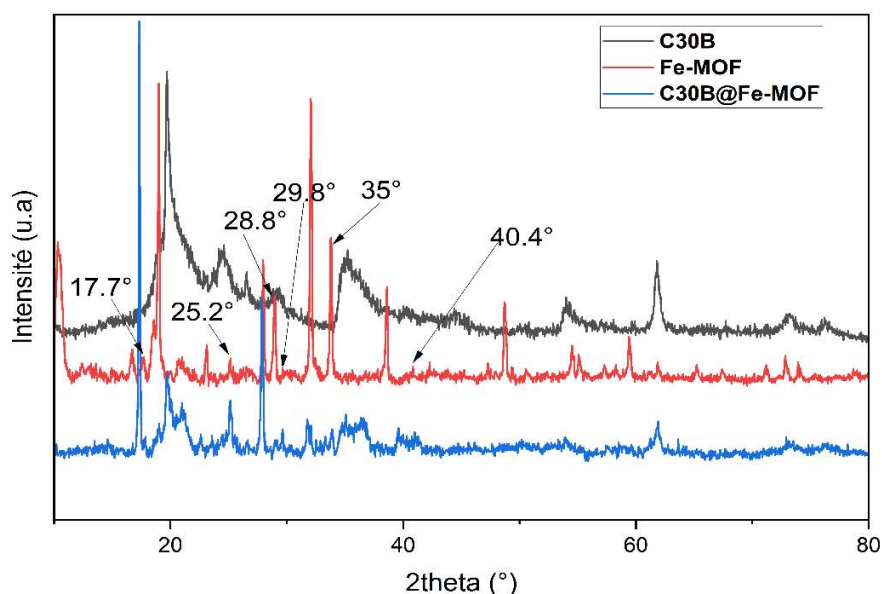


Figure IV.3 Diffractogramme DRX du Fe-MOF, C30B, et du composite Fe-MOF@ C30B.

IV.2 Analyse des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B

IV.2.1. Spectroscopie ATR-FTIR

Les spectres FTIR des nanocomposites à base de PLA incorporant des concentrations variables de chitosane (Ch), Fe-MOF et Fe-MOF@C30B sont illustrés dans la figure IV.4. Le spectre PLA/chitosane n'a pas montré ses bandes caractéristiques, probablement en raison d'interactions avec la matrice PLA qui pourraient masquer les pics du chitosane. Le chitosane présente typiquement des bandes caractéristiques autour de 1640 cm^{-1} pour la bande amide I et de 1550 cm^{-1} pour la vibration de déformation N-H, mais ces bandes n'étaient pas prononcées dans les spectres. Par ailleurs, de légers décalages de la bande d'élongation du carbonyle (de 1747 cm^{-1} à 1741 cm^{-1}) ont été observés dans les formulations à 2 % et 3 % de Fe-MOF@C30B, attribuables à des interactions entre la matrice PLA et les composants Fe-MOF ou Fe-MOF@C30B [6]. Ces décalages suggèrent de subtiles modifications de l'environnement du groupe carbonyle, indiquant que les composants Fe-MOF@C30B interagissent avec la matrice PLA, potentiellement par des liaisons hydrogène ou d'autres interactions, influençant ainsi la structure moléculaire du polymère. Ce léger décalage de la bande du carbonyle a été rapporté dans des systèmes similaires, où des

Chapitre IV : Résultats et discussions

réseaux métallo-organiques (MOF) ou des matériaux composites induisent des changements dans les groupements fonctionnels du polymère.

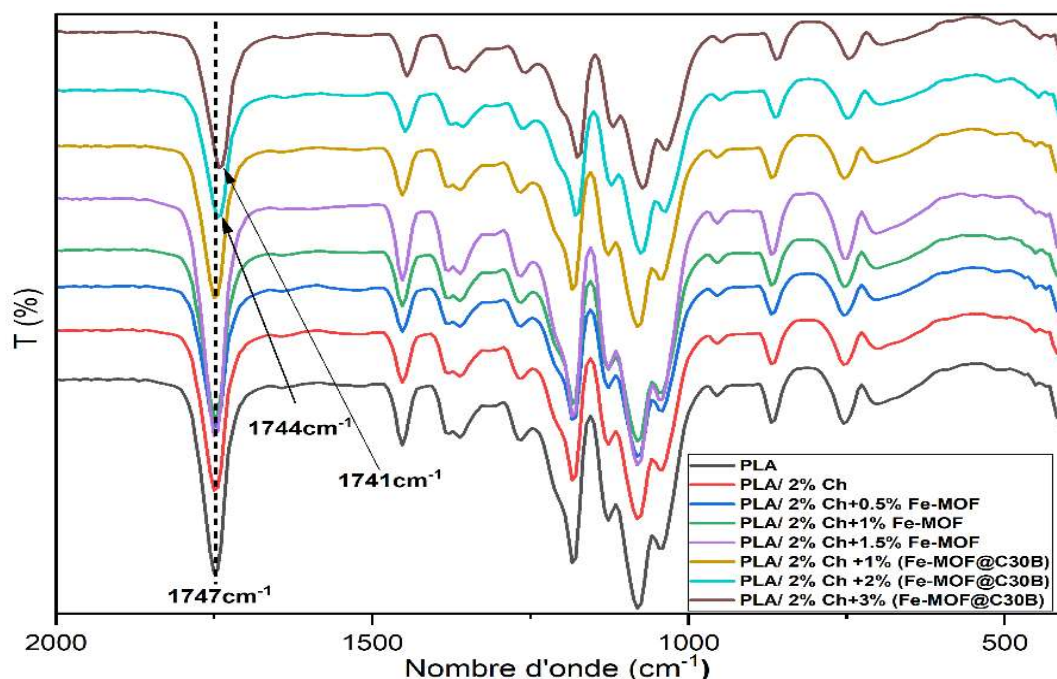


Figure IV.4 Spectroscopie FTIR des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B

IV.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les résultats de l'ATG et DTG des nanocomposites à base de PLA /chitosane sont présentés dans la figure IV.5. Les spectres FTIR ont indiqué de subtils décalages dans la bande d'élongation du carbonyle, particulièrement dans les formulations avec des concentrations plus élevées de Fe-MOF et Fe-MOF@C30B, ce qui suggère des interactions entre ces composants et la matrice PLA. Ces interactions se sont également reflétées dans les données de TGA et DTG, où l'ajout de chitosane a entraîné une légère réduction de la stabilité thermique, comme en témoigne la diminution de T10% et T50% par rapport au PLA/Chitosane (Tableau IV.1). Les légers décalages du pic du carbonyle observé dans les spectres FTIR pourraient être liés à la diminution de la stabilité thermique, car la structure moléculaire du polymère pourrait avoir été altérée par les interactions avec le chitosane et les réseaux métallo-organiques. Les courbes DTG appuient ces observations, montrant des pics de dégradation plus larges, particulièrement pour les composites, ce qui indique

Chapitre IV : Résultats et discussions

une modification du comportement de dégradation due à la présence de chitosane et de Fe-MOF@C30B. Cette diminution de la stabilité thermique est probablement due à la formation de composés métalliques lors de la dégradation thermique du Fe-MOF, qui peuvent catalyser la dépolymérisation du PLA, produisant de l'acide lactique et accélérant la dégradation thermique des nanocomposites Fe-MOF@PLA/C30B. Ce comportement est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature, où des réseaux métallo-organiques, tels que Zn-MOF, sont montrés comme influençant la dégradation thermique des matériaux composites en favorisant la décomposition de la PLA [7].

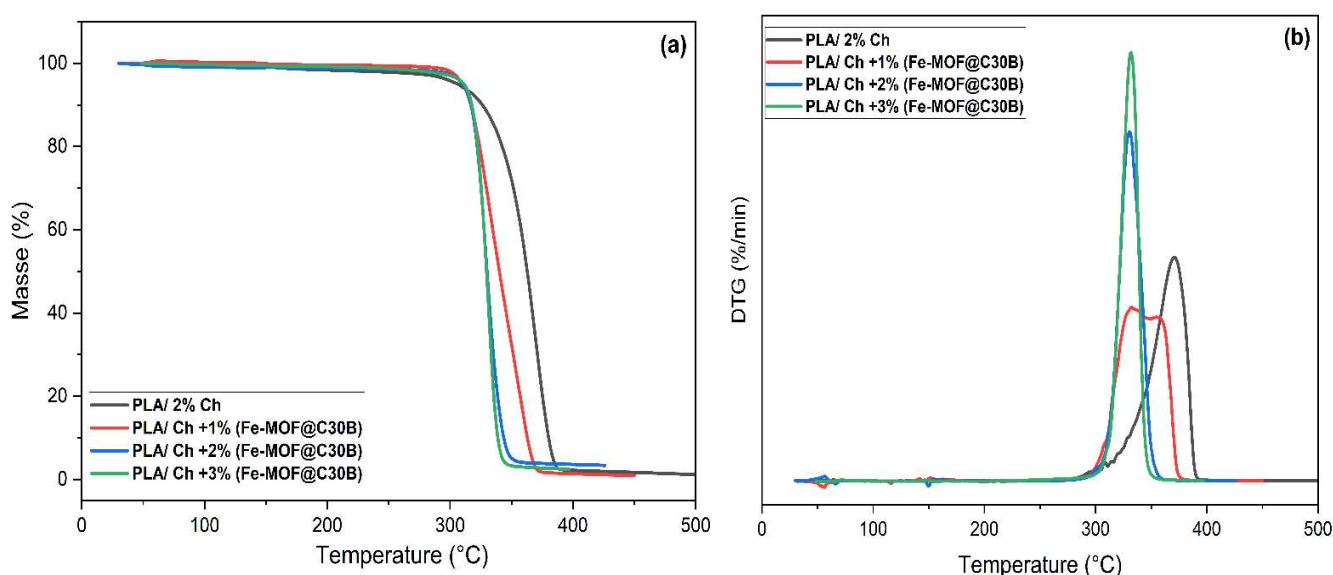


Figure IV.5 (a) Courbes thermogravimétriques (TG) et (b) courbes dérivées de la TG du PLA/chitosane et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B nanocomposites

Tableau IV.1 : Paramètres ATG des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B

Matériaux	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
PLA/ 2% Chitosane	342.42	362.85
PLA/ 2% Chitosane +1% (Fe-MOF@C30B)	324.03	340.19
PLA/ 2% Chitosane +2% (Fe-MOF@C30B)	321.97	330.08
PLA/ 2% Chitosane +3% (Fe-MOF@C30B)	322.43	329.53

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.2.3. Mesure de microdureté

Les valeurs de microdureté des nanocomposites à base de PLA incorporant 2 % de chitosane, Fe-MOF et Fe-MOF@C30B montrent une amélioration de la microdureté avec l'augmentation de la concentration en charges Fe-MOF et Fe-MOF@C30B (Voir la **figure IV.6**). Le PLA pur présente une microdureté de 19,3 HV, qui s'élève à 21,44 HV puis à 22,54 HV après l'ajout de 2 % de chitosane, indiquant que ce dernier contribue au renforcement de la matrice polymère. L'introduction successive de Fe-MOF et de Fe-MOF@C30B entraîne une augmentation significative de la microdureté, atteignant 28,4 HV pour 1 % de Fe-MOF et culminant à 30,86 HV pour 2 % de Fe-MOF@C30B. Ces résultats suggèrent que les charges Fe-MOF et Fe-MOF@C30B améliorent non seulement la rigidité du PLA, mais contribuent également à sa résistance mécanique globale, probablement grâce à la synergie au sein du composite Fe-MOF@C30B [8]. Cette amélioration de la microdureté est en accord avec l'analyse FTIR (décalage vers les basses fréquences de la bande carbonyle (C=O) du PLA, indiquant la formation de liaisons hydrogène entre la matrice et les charges). Cette interaction intermoléculaire renforce la cohésion du réseau polymère, contribuant ainsi à l'amélioration des propriétés mécaniques.

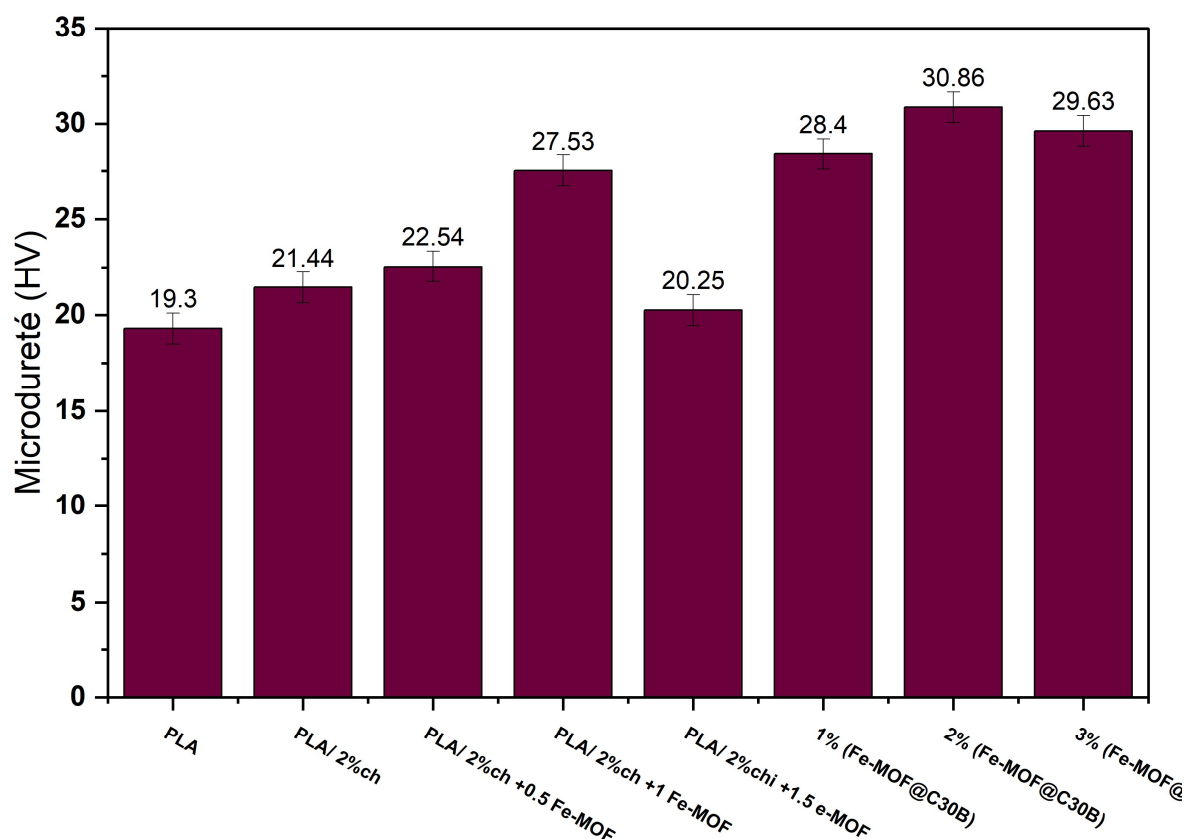


Figure IV.6 La microdureté des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B.

IV.2.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Le **tableau IV.2** et la **figure IV.7** illustrent l'effet combiné du chitosane et des charges Fe-MOF@C30B sur les propriétés thermomécaniques des films à base de PLA. La température de transition vitreuse (T_g) du PLA pur reste stable à 65,12 °C après incorporation de 2 % de chitosane, traduisant une bonne compatibilité sans perturbation notable de la mobilité segmentaire. Elle se maintient autour de 64,66 °C pour 1 à 1,5 % de Fe-MOF, puis diminue légèrement à 63,31 °C à 2–3 % de Fe-MOF@C30B. Cette baisse, souvent interprétée comme le signe d'interactions interfaciales faibles [9], semble ici plutôt refléter un effet de plastification induit par la charge, comme en témoigne l'amélioration simultanée des propriétés barrières. En effet, les MOF agissent probablement comme des perturbateurs structuraux localisés, induisant une mobilité segmentaire

Chapitre IV : Résultats et discussions

accrue sans détériorer la cohésion globale du réseau polymère. Parallèlement, le $\tan \delta$ décroît progressivement de 2,94 (PLA) à 1,07 (PLA/Ch + 3 % Fe-MOF@C30B), ce qui traduit une dissipation énergétique réduite et une rigidification globale [10]. Le module de stockage vitreux (E') suit une évolution cohérente : il diminue initialement à 408,95 MPa (PLA/2 % Ch), atteint un maximum de 435,41 MPa à 1,5 % Fe-MOF — signe d'un transfert de contrainte optimisé par une bonne dispersion, avant de chuter à 288,49 MPa pour PLA/Ch + 3 % Fe-MOF@C30B, probablement en raison d'une agglomération des charges et d'une hétérogénéité microstructurale accrue. Ces résultats, en accord avec les travaux de T. Kuang et al [10] confirment qu'un ajustement précis du taux de renfort est essentiel pour concilier rigidité, flexibilité et performance fonctionnelle dans les nanocomposites PLA/Chitosane.

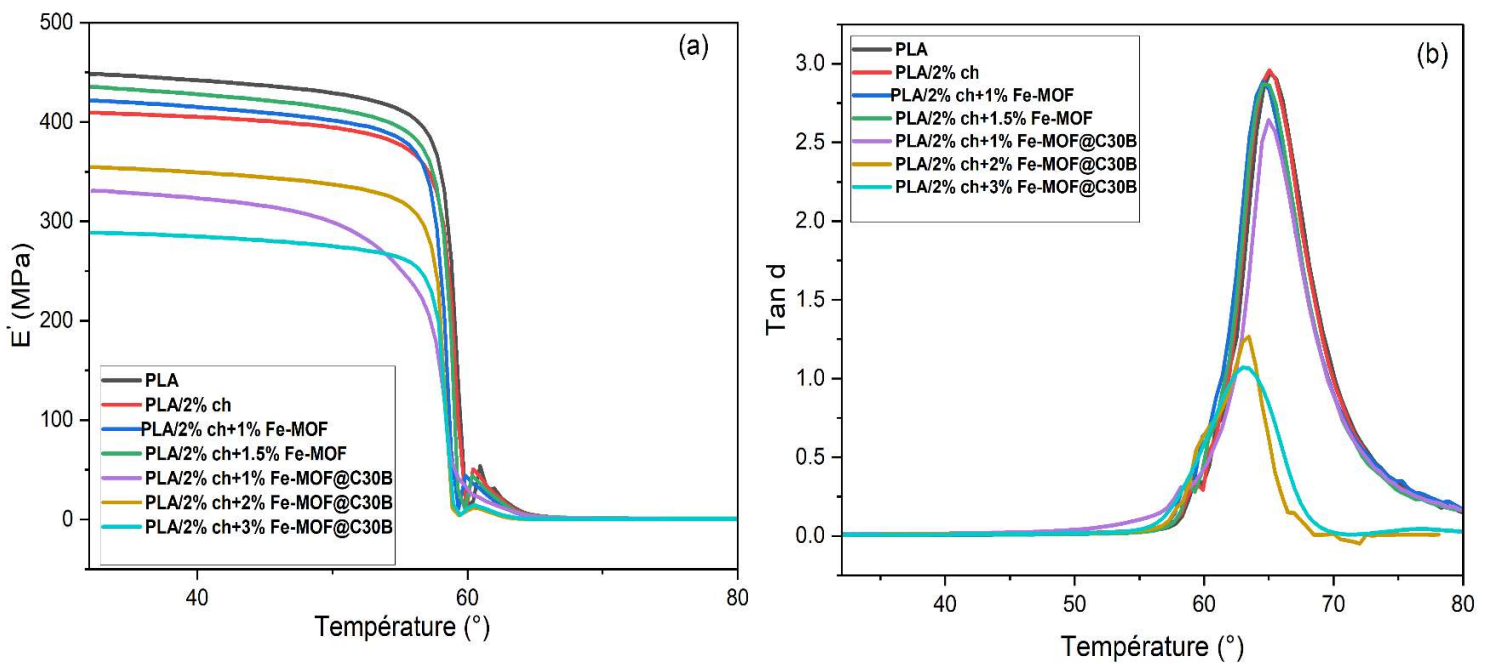


Figure IV.7 a. Module de stockage (E') et b. $\tan \delta$ du mélange PLA/Chitosan et de ses nanocomposites.

Chapitre IV : Résultats et discussions

Tableau IV.2 : Paramètres DMA des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B

Matériaux	Tg PLA(°C)	Tan δ	É en région vitreuse (MPa)
PLA	65.12	2.94	448.64
PLA/ 2%Ch	65.12	2.96	408.95
PLA/Ch+1% Fe-MOF	64.66	2.88	420.78
PLA/Ch+1.5% Fe-MOF	64.66	2.87	435.41
PLA/Ch+1%Fe-MOF@C30B	64.98	2.64	329.42
PLA/Ch+2%Fe-MOF@C30B	63.31	1.26	354.64
PLA/Ch+3%Fe-MOF@C30B	63.31	1.07	288.49

IV.2.5. Mesure de l'angle de contact

La **figure IV.8** illustre le changement de l'angle de contact des films élaborés à 10 secondes et à 30 secondes. La figure IV.8 illustre l'évolution de l'angle de contact des films élaborés à 10 et 30 secondes. Les résultats montrent que la modification des composites PLA avec 2 % de chitosane ainsi que l'ajout de Fe-MOF ou Fe-MOF@C30B entraîne des changements significatifs dans la mouillabilité de la surface, ce qui influence directement la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) et l'absorption d'eau.

Le PLA pur présente un angle de contact d'environ 86,5° à 10 secondes, indiquant une surface relativement hydrophobe, ce qui se traduit par une WVP modérée ($3,561.10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}\cdot24\text{h}$). L'incorporation de 2 % de chitosane réduit l'angle de contact à environ 71,7° à 10 secondes, témoignant d'une augmentation de l'hydrophilicité, ce qui correspond à une hausse de la WVP ($4,364 \cdot 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}\cdot24\text{h}$).

Cependant, l'introduction du Fe-MOF et Fe-MOF@C30B provoque une diminution supplémentaire de l'angle de contact, par exemple, le composite PLA/Ch/3 % Fe-MOF@C30B présente un angle de contact de 64,7° à 10 secondes et de 60,2° à 30 secondes, reflétant une surface encore plus hydrophile. Paradoxalement, cette amélioration de l'hydrophilicité superficielle s'accompagne d'une réduction notable de la WVP, atteignant $2,23.10^{-11} \text{ g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}\cdot24\text{h}$, ce qui indique un renforcement des propriétés barrières du matériau.

Ces résultats suggèrent une relation complexe entre les propriétés de surface et le transport d'eau en volume dans les nanocomposites PLA/Chitosane/Fe-MOF@C30B. En effet, bien que

Chapitre IV : Résultats et discussions

l'augmentation de la polarité de surface favorise une meilleure mouillabilité, la morphologie plus dense et la tortuosité accrue introduites par les nanoparticules MOF et MOF@C30B limitent la diffusion interne de la vapeur d'eau. Cette barrière physique, combinée aux interactions hydrogène entre les chaînes polymères et les nanoparticules, réduit la perméabilité globale. Ainsi, l'ajout de chitosane augmente la perméabilité en raison de sa nature hydrophile, tandis que les additifs Fe-MOF et Fe-MOF@C30B améliorent les performances barrières grâce à leur rôle dans la modification de la structure interne et des interactions moléculaires. Ces bionanocomposites, avec leur équilibre entre hydrophilicité de surface et résistance à la diffusion, sont particulièrement adaptés aux applications d'emballage biodégradable où le contrôle de l'humidité est crucial.

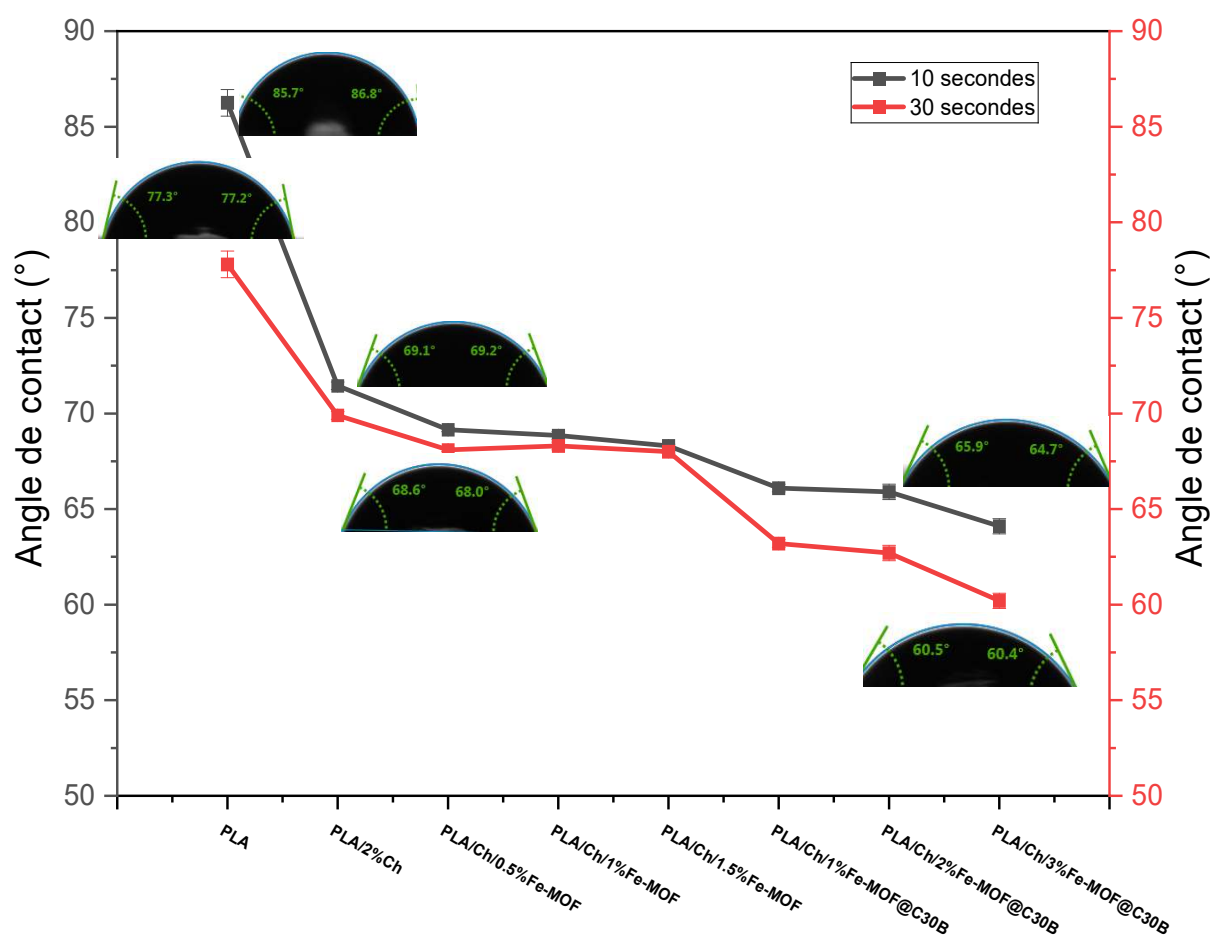


Figure IV.8 L'angle de contact des nanocomposites PLA/chitosane/Fe-MOF et PLA/chitosane/Fe-MOF@C30B

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.2.6. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

Les résultats de la perméabilité à la vapeur d'eau sont regroupés dans le tableau III.3, où il a été trouvé que l'ajout de chitosane dans les films de PLA (acide polylactique) a montré un effet significatif sur la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP), augmentant cette perméabilité en raison de la nature hydrophile du chitosane. En effet, des études précédentes ont confirmé que le chitosane, en raison de ses groupes hydroxyles et amines, interagit avec les molécules d'eau, facilitant leur diffusion à travers le film [11]. Notre étude a également révélé que l'ajout de 2% de chitosane au PLA augmente la WVP, avec une valeur de 4.364, comparée à 3.561 pour le PLA pur. Cependant, l'incorporation de matériaux comme les Fe-MOF et Fe-MOF@C30B a permis de réduire cette perméabilité. À des concentrations plus élevées, notamment à 3% de Fe-MOF@C30B, la WVP a diminué à 2.23, ce qui indique une amélioration notable des propriétés barrières. Ces résultats sont en accord avec la littérature, qui suggère que les additifs nanostructurés, tels que les MOF et les argiles, créent des chemins tortueux pour la diffusion de la vapeur d'eau, améliorant ainsi la performance des films PLA pour des applications telles que l'emballage alimentaire [12]. Ces recherches confirment que, bien que le chitosane augmente la WVP, l'intégration de Fe-MOF et de Fe-MOF@C30B permet d'optimiser les propriétés barrières, offrant ainsi des solutions adaptées pour des matériaux fonctionnels et biodégradables.

Table IV.3: Perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des matériaux étudiés.

Matériaux	WVP.10 ⁻¹¹ (10 ⁻¹¹ g·m/m ² ·S·Pa)
PLA	3.561±0.1
PLA/ 2%CH	4.364±0.1
PLA/CH+0.5% Fe-MOF	4.317±0.1
PLA/CH+1% Fe-MOF	3.652±0.1
PLA/CH+1.5% Fe-MOF	2.76±0.1
PLA/CH+1%Fe-MOF@C30B	2.76±0.1
PLA/CH+2%Fe-MOF@C30B	2.541±0.1
PLA/CH+3%Fe-MOF@C30B	2.23±0.1

IV.2.7. Test de sorption

La **Figure IV.9** illustre l'évolution de la fraction de masse absorbée m_t/m_∞ en fonction de $t^{0.5}/d$ pour les nanocomposites à base de PLA /chitosane. L'incorporation de 2 % de chitosane dans les films de PLA accroît significativement la vitesse d'absorption de la vapeur d'eau, comme en témoignent la pente initiale de la courbe m_t/m_∞ vs. $t^{0.5}/d$ et l'atteinte plus rapide du plateau (de ~ 0 à 0.4 en $3,3 \times 10^4 \text{ s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-1}$). Cette pente initiale, qui correspond à la phase linéaire jusqu'à $m_t/m_\infty \approx 0,4$, est directement proportionnelle à $\frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D/d^2}$ et permet d'extraire le coefficient de diffusion D du film[13]. Un angle de pente élevé traduit donc un transport rapide de la vapeur d'eau dans la matrice, lié à l'hydrophilie du chitosane (groupes $-\text{OH}/-\text{NH}_2$). À l'inverse, l'ajout de particules de Fe-MOF à faibles teneurs (0,5–1,5 %) ralentit progressivement cette absorption (pente initiale décroissante), révélant un effet « tortueux » et une diminution de D . Cet effet est encore plus prononcé lorsqu'un nanoclay C30B est greffé sur le Fe-MOF : les formulations PLA/Ch/Fe-MOF@C30B affichent les pentes initiales les plus faibles et un retard marqué pour atteindre l'équilibre, démontrant une barrière à l'eau renforcée grâce aux chemins de diffusion sinueux. Ces observations confirment que si le chitosane favorise l'hydrophilie et la perméabilité, l'ajout de fillers nanostructurés permet de moduler et d'optimiser les propriétés barrières des films PLA pour des applications d'emballages biodégradables à contrôle d'humidité.

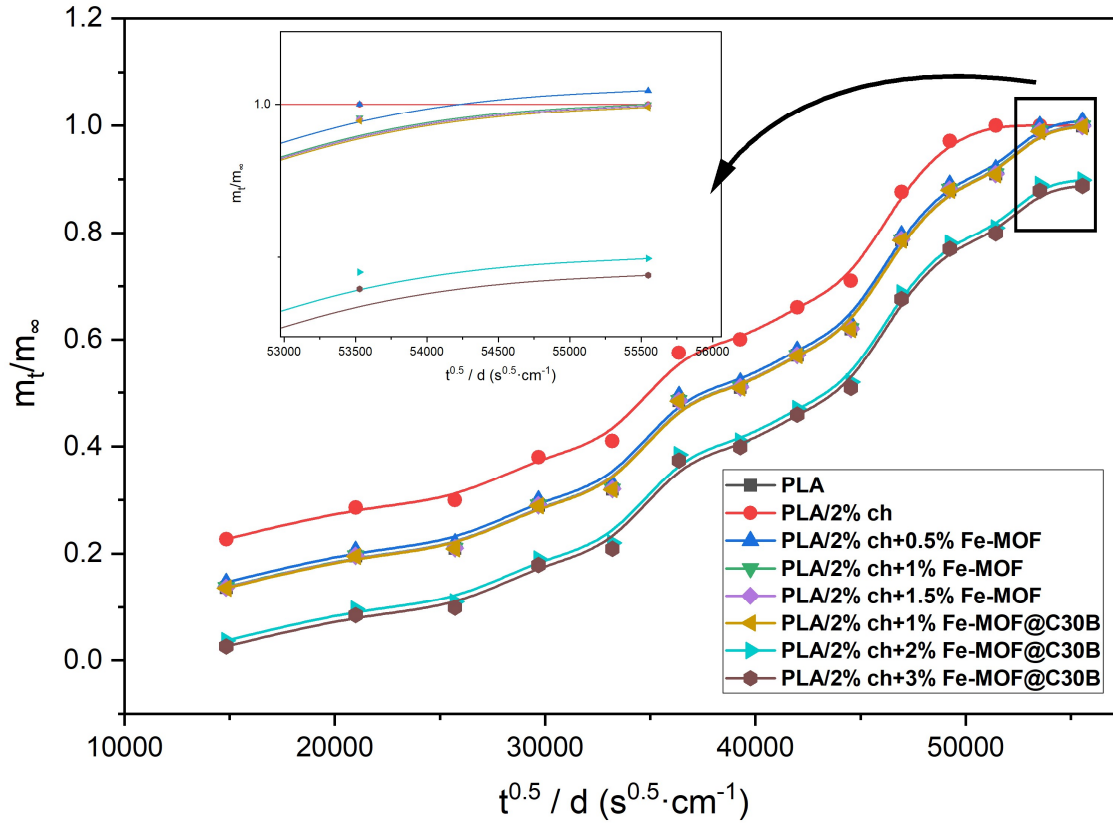


Figure IV.9 Sorption fractionnelle d'humidité m_t/m_∞ des films à base de PLA, mesurée à 50 % HR et 23 °C, en fonction de $\sqrt{t}/d$, où t est le temps et d l'épaisseur de l'échantillon.

IV.2.8. Test absorption d'eau

La **figure IV.10** présente l'absorption d'eau quotidienne du PLA, du mélange PLA/chitosane et de ses nanocomposites. Les films à base de PLA modifié par 2 % de chitosane présentent la plus forte absorption d'eau, avec un palier autour de 0,88 % dès le deuxième jour, en raison de l'hydrophilie des groupements $-OH/-NH_2$ du chitosane. Le PLA pur atteint un plateau intermédiaire ($\sim 0,75$ %), tandis que l'ajout croissant de Fe-MOF (0,5–1 %) et de Fe-MOF@C30B (1–3 %) ralentit progressivement la prise d'eau (de $\sim 0,68$ % à 0,30 %), illustrant un effet barrière renforcé : les particules nanoporeuses créent des chemins de diffusion tortueux qui limitent la perméabilité aqueuse. Ce résultat reflète l'interaction complexe entre les propriétés de surface et les mécanismes de transport massique dans les nanocomposites PLA/Ch/Fe-MOF@C30B ; l'absorption d'eau y est principalement déterminée par la dynamique de diffusion interne et les interactions moléculaires dans le volume. Comme décrit par Masoud Dadras et al.[14], l'absorption d'eau dans les polymères implique non seulement le mouillage de surface, mais aussi la relaxation des chaînes et le

Chapitre IV : Résultats et discussions

gonflement, fortement influencés par l'interface charge-matrice et la structure du réseau. La présence de composite Fe-MOF@C30B introduit probablement des interactions de coordination avec les chaînes polymères, comme confirmé par spectroscopie FTIR.

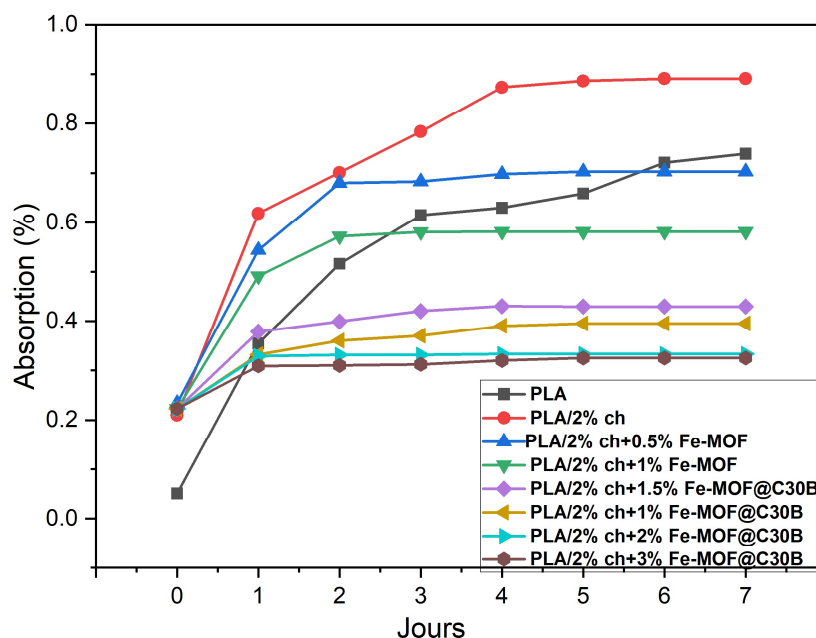


Figure IV.10 Absorption d'eau du PLA, du mélange PLA/chitosane et de ses nanocomposites par jour

IV.2.9. Test de migration

Les résultats de migration globale des films étudiés sont présentés dans le tableau III.3. Les valeurs mesurées pour les films se situent toutes en dessous de la limite réglementaire de 10 mg/dm², conformément à la norme européenne (Réglementation (UE) No 10/2011) qui stipule que la migration globale ne doit pas dépasser cette valeur [15]. Les résultats de migration globale montrent que l'ajout de 2 % de chitosane dans le PLA entraîne une augmentation significative de la migration, avec des valeurs de 3.5 mg/dm² dans 50% d'éthanol et 4.6 mg/dm² dans acide acétique, comparé au PLA pur. Cette augmentation peut être expliquée par la nature hydrophile du chitosane [16], qui favorise la diffusion des molécules à travers le film. En effet, les groupes fonctionnels –OH et –NH₂ du chitosane interagissent avec les molécules polaires, facilitant ainsi leur passage. Cependant, l'incorporation de Fe-MOF et de C30B dans les formulations de PLA/Chitosane réduit progressivement la migration, avec des valeurs plus faibles atteignant 0.92 mg/dm² dans 50% d'éthanol et acide acétique. Cette réduction peut être attribuée à l'effet barrière des MOF et de

Chapitre IV : Résultats et discussions

l'argile C30B, qui créent des chemins tortueux pour la diffusion des molécules, ralentissant ainsi leur passage à travers le film. En conséquence, ces films composites offrent un compromis optimal entre biodégradabilité et propriétés barrières, rendant ces formulations particulièrement adaptées pour des applications dans l'emballage alimentaire tout en respectant les normes de sécurité de migration établies par la Réglementation (UE) No 10/2011.

Tableau IV.4 Migration globale des films étudiés dans les simulateurs alimentaires à l'éthanol et à l'acide acétique.

Matériaux	50% Ethanol (mg/dm²)	3% acide acétique (mg/dm²)
PLA	1.06	3.04
PLA/2% chitosan	3.5	4.6
PLA/2% chitosan + 0.5% Fe-MOF	2.5	4.3
PLA/2% chitosan + 1% Fe-MOF	2.4	4.3
PLA/2% chitosan + 1.5% Fe-MOF	1.5	2.5
PLA/2% chitosan + 1.% Fe-MOF@C30B)	1.2	2.5
PLA/2% chitosan + 2% Fe-MOF@ C30B)	0.92	3.02
PLA/2% chitosan + 3% (Fe-MOF@C30B)	0.92	2.7

Références bibliographiques

- [1] Q. Xie *et al.*, « Effective Adsorption and Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Eutrophic Water by Fe-based MOFs of MIL-101 », *Scientific Reports*, vol. 7, juin 2017, doi: 10.1038/s41598-017-03526-x.
- [2] B. Le *et al.*, « Fabrication of Porous Fe-Based Metal–Organic Complex for the Enhanced Delivery of 5-Fluorouracil in In Vitro Treatment of Cancer Cells », *ACS Omega*, vol. 7, déc. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c05614.
- [3] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1. Aufl. in Analytical techniques in the sciences. Newark: Wiley, 2004. doi: 10.1002/0470011149.
- [4] O. Abuzalat, W. El-Mehalmey, H. Tantawy, A. Baraka, et M. Alkordi, « Heterogeneous catalytic decomposition of hydrogen peroxide utilizing a Fe(iii)-based metal–organic framework as an efficient and persistent nanozyme », *Materials Advances*, vol. 3, avr. 2022, doi: 10.1039/D1MA01235E.
- [5] I. Isik-Gulsac, U. Yilmazer, et G. Bayram, « Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: Synthesis and characterization », *Polymer*, vol. 44, p. 6371-6377, sept. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00634-7.
- [6] X. Kang, Z. Jiao, X. Shi, Y. Tian, et Z. Liu, « Difunctional Zn-based metal–organic frameworks: chemical conversion of CO₂ and luminescence recognition for secnidazole », *J. Mater. Chem. C*, vol. 10, n° 42, p. 16078-16087, 2022, doi: 10.1039/D2TC03344E.
- [7] X. Dai, Y. Cao, X. Shi, et X. Wang, « Non-isothermal crystallization kinetics, thermal degradation behavior and mechanical properties of poly(lactic acid)/MOF composites prepared by melt-blending methods », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 75, p. 71461-71471, 2016, doi: 10.1039/C6RA14190K.
- [8] D. N. Nagwanshi, « Synthesis and Micro hardness Studies of Polymer Nanocomposites of ZnS with PVK », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 2426, n° 1, p. 012043, févr. 2023, doi: 10.1088/1742-6596/2426/1/012043.
- [9] M. Bashir, « Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers », *Solids*, vol. 2, p. 108-120, mars 2021, doi: 10.3390/solids2010006.
- [10] T. Kuang *et al.*, « Boosting the Strength and Toughness of Polymer Blends via Ligand-Modulated MOFs », *Advanced Science*, vol. 11, n° 45, p. 2407593, déc. 2024, doi: 10.1002/advs.202407593.
- [11] P. Cazón, E. Morales-Sanchez, G. Velazquez, et M. Vázquez, « Measurement of the Water Vapor Permeability of Chitosan Films: A Laboratory Experiment on Food Packaging Materials », *J. Chem. Educ.*, vol. 99, n° 6, p. 2403-2408, juin 2022, doi: 10.1021/acs.jchemed.2c00449.

- [12] B. Bouider *et al.*, « Composite Nanoarchitectonics of Poly(lactic acid)/Metal Organic Framework with Property Investigations Toward Packaging Applications », *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 33, n° 12, p. 3689-3702, déc. 2023, doi: 10.1007/s10904-023-02780-z.
- [13] D. Turan, « Water Vapor Transport Properties of Polyurethane Films for Packaging of Respiring Foods », *Food Engineering Reviews*, vol. 13, n° 1, p. 54-65, mars 2021, doi: 10.1007/s12393-019-09205-z.
- [14] M. Dadras Chomachayi, A. Jalali-arani, F. R. Beltrán, M. U. de la Orden, et J. Martínez Urreaga, « Biodegradable Nanocomposites Developed from PLA/PCL Blends and Silk Fibroin Nanoparticles: Study on the Microstructure, Thermal Behavior, Crystallinity and Performance », *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, n° 4, p. 1252-1264, avr. 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01684-0.
- [15] « Regulation - 10_2011 - EN - EUR-Lex.html ».
- [16] J. Bonilla, E. Fortunati, M. Vargas, A. Chiralt, et J. M. Kenny, « Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films », *Journal of Food Engineering*, vol. 119, n° 2, p. 236-243, nov. 2013, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2013.05.026.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude, nous avons exploré la fabrication de films d'emballage à base de PLA (acide polylactique) renforcés avec des nanoparticules de Fe-MOF et un composite hybride Fe-MOF@C30B, intégrant également du chitosane. L'objectif était d'améliorer les propriétés barrières, antimicrobiennes et mécaniques de ces films, tout en maintenant leur biodégradabilité, afin de répondre aux besoins croissants du marché de l'emballage durable.

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- **Synthèse et intégration des composites :** Des nanoparticules de Fe-MOF ont été synthétisées avec succès et combinées avec de la nano-argile C30B pour former un composite hybride Fe-MOF@C30B. Ce composite a été intégré dans des films PLA contenant 2 % de chitosane, ce qui a permis d'optimiser les propriétés du matériau final.
- **Interaction des composants :** Les analyses FTIR et de diffraction des rayons X ont montré que la structure cristalline du Fe-MOF est préservée après l'ajout de C30B, validant ainsi l'intégration réussie des différents composants dans le composite hybride.
- **Propriétés thermiques et mécaniques :** L'ajout de chitosane et de Fe-MOF/Fe-MOF@C30B a légèrement modifié la stabilité thermique du PLA, mais sans altérer de manière significative ses propriétés. Le composite a renforcé les propriétés mécaniques du PLA, comme en témoigne l'augmentation de la microdureté, améliorant ainsi la rigidité et la durabilité du film.
- **Effet sur l'hydrophilicité et la perméabilité :** Le composite Fe-MOF@C30B a significativement amélioré l'hydrophilicité du matériau, réduisant l'angle de contact et la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP). Ces améliorations sont cruciales pour les applications d'emballage alimentaire, où les propriétés barrières contre l'humidité sont essentielles.
- **Effet tortueux sur l'absorption et la migration :** L'ajout de Fe-MOF/Fe-MOF@C30B a créé des chemins de diffusion tortueux dans le film, ralentissant l'absorption d'eau et la migration des substances. Cette modification est bénéfique pour la performance du matériau,

Conclusion générale

garantissant une meilleure protection contre l'humidité et respectant les critères de sécurité pour l'emballage alimentaire.

En conclusion, cette étude propose une solution d'emballage durable basée sur des films nanocomposites PLA renforcés par Fe-MOF@C30B. Ces films présentent des propriétés améliorées en termes de résistance mécanique, de barrières contre l'humidité, tout en étant biodégradables. Ils offrent ainsi une alternative prometteuse et écologique pour l'industrie des emballages durables.

Bien que cette étude se soit concentrée sur le développement de films nanocomposites PLA/Chitosane/Fe-MOF@C30B, plusieurs axes de recherche peuvent être explorés à l'avenir :

- Étude de l'activité antimicrobienne : Des tests futurs devront évaluer l'efficacité antimicrobienne des films PLA/Chitosane/Fe-MOF@C30B contre une large gamme de pathogènes, afin de confirmer leur potentiel dans les applications d'emballage alimentaire.
- Évaluation de la toxicité : Il sera nécessaire de réaliser des études in vitro pour analyser la toxicité des films, particulièrement pour garantir leur innocuité pour la santé humaine et leur respect des normes environnementales.
- Optimisation des propriétés antimicrobiennes : En fonction des résultats des tests d'activité antimicrobienne, des améliorations pourraient être apportées à la formulation des films, en ajustant les concentrations de Fe-MOF@C30B ou en intégrant d'autres agents antimicrobiens.
- Biodégradabilité et impact environnemental : Une évaluation approfondie de la biodégradabilité des films PLA/Chitosane/Fe-MOF@C30B dans des conditions réelles permettra de mieux comprendre leur impact environnemental, notamment après leur utilisation et leur dégradation.

Ces recherches permettront de confirmer l'applicabilité de ces films pour des emballages alimentaires durables et sûrs, tout en optimisant leurs performances antimicrobiennes et en assurant leur impact minimal sur la santé et l'environnement.

Conclusion générale
