

N° Ordre..../FSI/UMBB/2018

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



Faculté des sciences de l'ingénieur

Mémoire de Master

Présenté par :

Saad Saoud Akram

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Elaboration et caractérisation d'un mélange hybrides à base de bio polymère (PLA) et de dioxyde de titane (TiO₂)

Devant le jury composé de :

M^{me} Ouslimani	Nassira	M.C.A	UMBB	President
M^{me} Aissat	Fedha	M.C.B	UMBB	Examinatrice
M^{me} Boumerdassi	Karima	M.C.B	UMBB	Promotrice
M^r Zerriouh	Ali	Doctorant	UFAS	Co-Promoteur

Année Universitaire 2017/2018

Remerciement

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la

Patience afin d'accomplir ce modeste

travail. Je tiens à remercier plus particulièrement

Madame K. Boumerdassi ma promotrice pour sa disponibilité,

Son aide précieuse, son soutien tout au long de ce travail

*Je voudrais également remercier l'ensemble du personnel du
laboratoire polymères Sétif. En particulier Mr Zeriouhe Ali pour*

son aide précieuse

Je voudrais également remercier tout les

Enseignants du département de génie des

Procédés industriel UMBB. Je remercie tout ce qui a contribué

de près ou de loin à accomplir ce modeste travail.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma mère, mon père,
mes frères, mes sœurs, Mon fiancée et toute ma famille.*

À mes amis et mes collègues

À tous mes camarades de MPOLY 16

Remerciement	I
Dédicace	II
Sommaire	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Introduction général	VII

Chapitre I : Polyacide Lactique (PLA)

1.	Polymères biodégradables	01
1.1.	Définition	01
1.2.	Classification	02
1.2.1.	Polymères biodégradables issus de la pétrochimie	02
1.2.2.	Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables	02
1.2.3.	Les polymères naturels ou biopolymères	02
1.2.4.	Les polymères d'origine bactérienne	03
1.2.5.	Les polymères synthétiques	03
2.	L'acide poly lactique (PLA)	03
2.1.	Production	03
2.2.	Propriétés du PLA	05
2.2.1.	Stéréochimie du PLA	05
2.2.2.	Propriétés thermiques	05
3.	Caractéristiques et applications	08

Chapitre II : Le dioxyde de titane (TiO₂)

1.	Le dioxyde de titane	09
1.1.	Les 11 variétés de TiO ₂	09
1.1.1.	La phase rutil	10
1.1.2.	La phase rutil	11
1.1.3.	La phase anatase	12
1.2.	Stabilité des phases cristallines	13
1.3.	Diagramme d'équilibre titane-oxygène	15

2.	Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes Phases du dioxyde de titane	16
2.1.	Propriétés pigmentaires	18
2.2.	Propriétés catalytiques	19
3.	Les applications du dioxyde de titane	23
3.1.	Photo catalyse hétérogène	23
3.2.	La photochimie	26
3.3.	L'optique	26
3.4.	Autres applications	26

Chapitre III : Matériaux et méthodologie expérimentale

1.	Introduction	27
2.	Matériaux utilisées	27
2.1.	Polyacide lactique (PLA)	27
2.2.	Additifs utilisés	28
1.2.1.	Acide stéarique	28
2.2.2.	le Dioxyde de Titane	28
3.	Méthodologie expérimentale	29
3.1.	Préparation et traitement de la charge	29
4.	Technique de caractérisation expérimentale	30
4.1.	Analyses spectroscopiques	30
4.1.1.	Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	30
4.1.2.	Diffraction des Rayons X (DRX)	31

Chapitre IV : Résultats et discussions

1.	Introduction	32
1.1	Caractérisation par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)	32
1.2	Analyse TiO ₂	33
2.	Analyse par diffraction des rayons X aux grands angles	36

Conclusion général	39
Reference bibliographique	40

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	Les monomères optiques de l'acide lactique	1
I.2	Étapes de la synthèse du PLA	4
II.1	Structure de la phase rutile de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile	6
II.2	(a) Structure de la phase anatase de TiO ₂ . (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure De l'octaèdre constitutif de l'anatase	7
II.3	(a) Structure de la phase brook ite de TiO ₂ . (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brook ite	13
II.4.1	Evolution de l'enthalpie : anatase (trait gras), rutile (trait fin) et du brook ite (pointillés) en fonction de la taille des nano cristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brook ite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brook ite-rutile à 35 nm.	15
II.4.2	Stabilité thermodynamique des phases TiO ₂ anatase et rutile obtenue par modélisation d'après Barnard et al. [75] : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.	24
II.5	Diagramme d'équilibre titane-oxygène.	27
II.6	Réflectance du dioxyde de titane	28
II.7	Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂ .	35
II.8	Principe de la photo catalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO ₂	37
II.9.1	Représentation schématique de la structure électronique de TiO ₂	38
II.9.2	Spectres d'émission solaire et spectre d'extinction UV-Visible d'une solution colloïdale de TiO ₂ anatase à 10 mg/L. L'extinction est déterminée lors de mesures en transmission. Elle correspond à la fois à l'absorption et à la diffusion. Les traits verticaux indiquent les longueurs d'onde correspondant aux énergies des gaps indirects (traits) et directs (pointillés).	39

II.10	Schéma synoptique du processus de photo catalyse sur une particule de TiO ₂	40
Figure	Titre	Page
III.1	Loi de Bragg	1
IV.1	Spectres infrarouges du TiO ₂ vierge, de l'acide stéarique et du TiO ₂ traité	4
IV.2	Spectre FTIR de film de ST SiO ₂ /TiO ₂ hydrolysé	6
IV.3	Spectre FTIR de film de PLLA	7
IV.4	Spectre IR-TF du PLA et PLA /TiO ₂ traité par l'acide stéarique	13
IV.5	spectre de DRX de TiO ₂ pur.	15
IV.6	Spectre de DRX de PLA, PLA/TiO ₂ et PLA/TiO ₂ traité	24
IV.7	Spectre de DRX PLA/TiO ₂ ACST et PLA/TiO ₂ PRES.	27

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
II.1	Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO ₂	3
II.2	Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des Différentes phases du dioxyde de titane .	8
II.3	Indices de réfraction des polymorphes de TiO ₂ , diamant et ZnO	11
II.4	Récapitulatif des applications du TiO ₂ en photo catalyse	12
III.1	Propriétés du Polyacide lactique (NatureWorks PLA Polymer 2002D)	12
III.2	Caractéristiques de l'acide stéarique utilisé et es additifs utilisés.	24
III.3	Principal caractéristique de TiO ₂ utilisé .	25
III.4	Les différentes formulations de PLLA/TiO ₂ .	29

**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

Introduction générale

L'acide polylactique est un polymère entièrement biodégradable en compostage industriel utilisé dans l'emballage alimentaire, pour remplacer les sacs et cabas en plastiques jusqu'ici distribués dans les commerces, ou dans la fabrication de très nombreux objets injectés, extrudés ou thermoformés. Il est utilisé également en chirurgie où les sutures sont réalisées avec des polymères biodégradables qui sont décomposés par réaction avec l'eau ou sous l'action d'enzymes. Il est également utilisé pour les nouveaux essais de stent biodégradable.

Le dioxyde de titane est composé d'oxygène et de titane de formule TiO_2 . Dans la nature, le dioxyde de titane est présent sous la forme de rutil. Il s'agit d'un minéral tétragona.

La technologie solution/gélification est un Procédé de dépôt à la fois simple et peu coûteux, la technologie sol-gel confère aux matériaux une grande résistance mécanique, ce qui en fait une solution de choix pour le dépôt de couches anti-corrosion ou antiusure sur des métaux. C'est également une voie prometteuse de substitution des traitements de surface classiques impactés par les réglementations internationales

Ce mémoire a été structuré comme suit : le premier et deuxième chapitre ont été consacrés à une recherche bibliographique sur le Poly acide lactique (PLA) et dioxyde de titane (TiO_2). Le troisième chapitre est consacré à l'ensemble de nos investigations expérimentales. Il décrit les matériaux utilisés ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre. Le quatrième chapitre a été consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Enfin, les principaux résultats trouvés sont présentés dans la conclusion générale.

Étude Bibliographique

Chapitre I : **Acide Polylactic (PLA)**

1. Polymères biodégradables

1.1. Définition

Selon American Society for Testing and Matériel (société américaine pour les essais et les matériaux), un plastique dégradable est conçu pour subir un changement important dans sa structure chimiques sous des conditions environnementales résultant en une perte de certaines propriétés qui peuvent varier telles que mesurées par des essais normalisés appropriés.

Les plastiques peuvent être désignés comme photodégradables (dû à l'action des rayons UV et des radicaux libres), dégradables chimiquement par hydrolyse ou par oxydation et dégradables mécaniquement par cisaillement et coupure des chaînes (par exemple le broyage) [1]. Entre Octobre 1990 et Juin 1992, une confusion quant à la véritable définition de «biodégradable» conduit à des procès concernant la publicité environnementale trompeuse. Ainsi, il est devenu évident à la ASTM et à ISO que des méthodes de test communes et des protocoles pour les plastiques dégradables soient nécessaires [2]. La biodégradation correspond à la destruction d'un produit par des agents biologiques. Étant donné que la biodégradabilité peut s'effectuer n'importe où (sol, eau, milieu de compostage ou de décharge), un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. C'est ainsi que la définition suivante a été adoptée: La biodégradation correspond à la défragmentation, par l'action de micro- organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂, CH₄ et/ou en une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro- organismes [3].

1.2. Classification

Le développement des bioplastiques est encore à son début, il représente approximativement 5 à 10 % du marché du plastique qui est de 200 millions de tonnes par an [4]. Les matières plastiques ou matériaux biodégradables peuvent avoir deux origines: l'industrie pétrochimique ou les ressources renouvelables.

1.2.1. Polymères biodégradables issus de la pétrochimie

Ces polymères peuvent être divisés en quatre sous-groupes :

- Les polyesters aliphatiques, comme l'acide polyglycolique, le polybutylène succinate et le polycaprolactone.
- Les polyesters aromatiques ou mélanges de polyesters aliphatiques et aromatiques, tel que le butylène succinate téréphtalate.
- Les alcools polyvinyliques.
- Les polyoléfines (comme le polyéthylène ou le polypropylène) modifiés avec des agents spécifiques sensibles à la température ou à la lumière.

1.2.2. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont généralement classés en trois sous-groupes :

- Les polymères naturels.
- Les polymères d'origine bactérienne.
- les polymères synthétiques.

1.2.3. Les polymères naturels ou biopolymères

Les biopolymères sont synthétisés par les végétaux, les animaux ou les microorganismes et sont souvent divisés en trois sous-groupes : les polysaccharides, les protéines et les élastomères hydrocarbonés.

- Les polysaccharides : Ils constituent les biopolymères les plus utilisés et les plus répandus. Parmi ces polymères, on cite l'amidon de maïs, la cellulose et le chitosane.
- Les protéines : elles peuvent être extraites des plantes (caféine, gluten de blé) ou des tissus animaux (collagène, gélatine) et produits animaux (caséine).
- Les élastomères hydrocarbonés : comme le caoutchouc naturel.

1.2.4. Les polymères d'origine bactérienne

Ces polymères sont synthétisés à l'intérieur des bactéries lors de la fermentation et sont accumulés dans le cytoplasme. La fermentation a souvent comme matière première les sucres et l'amidon et donne des polymères tels le PHV (Poly hydroxy valérate et le PHB

(Poly hydroxy butyrate).

1.2.5. Les polymères synthétiques

Les monomères dans ce cas sont obtenus par fermentation bactérienne et sont ensuite polymérisés par polycondensation (par chauffage). L'un des exemples les plus connus de ces polymères est l'acide poly lactique (PLA).

2. L'acide poly lactique (PLA)

2.1. Production

L'acide poly lactique (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire et biodégradable, produit à partir d'acide lactique (monomère de base). Ce monomère a deux isomères optiques L et D.

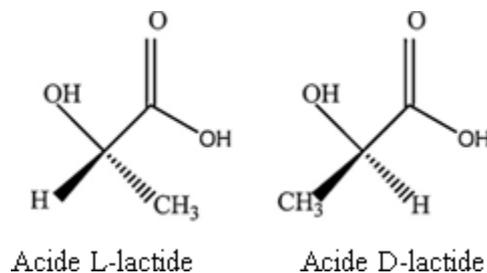


Figure 1.1 : Les monomères optiques de l'acide lactique [5]

L'acide lactique peut être dérivé de la fermentation de différents polysaccharides naturels, principalement le glucose extrait de l'amidon de maïs. Il peut aussi être obtenu par voie pétrochimique. Cependant, la fermentation est plus respectueuse de l'environnement, d'où sa large utilisation depuis les années 1990 [5]. L'acide lactique dérivé de la fermentation existe presque exclusivement sous la forme l (99.5% de l'isomère l et 0.5% de l'isomère d) [6].

Il existe deux principales voies pour produire le PLA à partir de l'acide lactique:

- Polymérisation directe par condensation de l'acide lactique :

Elle consiste en l'élimination de l'eau, l'utilisation de solvant sous vide et à température élevée. En plus de cela, elle nécessite des réacteurs relativement grands et conduit à une coloration et une racémisation accrue. Elle ne peut produire que des polymères de bas ou moyen poids moléculaire ($M_w \sim 2-10\text{kDa}$ [7]).

- Polymérisation par ouverture de cycle en utilisant un intermédiaire lactide:

Un prépolymère de faible poids moléculaire est d'abord produit par élimination de l'eau dans des conditions douces et sans utilisation de solvant. Un dimère cyclique intermédiaire, le lactide, est alors produit par dépolymérisation catalytique de ce prépolymère. Le monomère lactide est en outre soumis à une polymérisation par ouverture de cycle en absence de solvant pour produire le PLA.

En règle générale, le PLA à un faible poids moléculaire et possède des propriétés mécaniques médiocres [18], d'où la polymérisation par ouverture de cycle est la méthode favorisée [5].

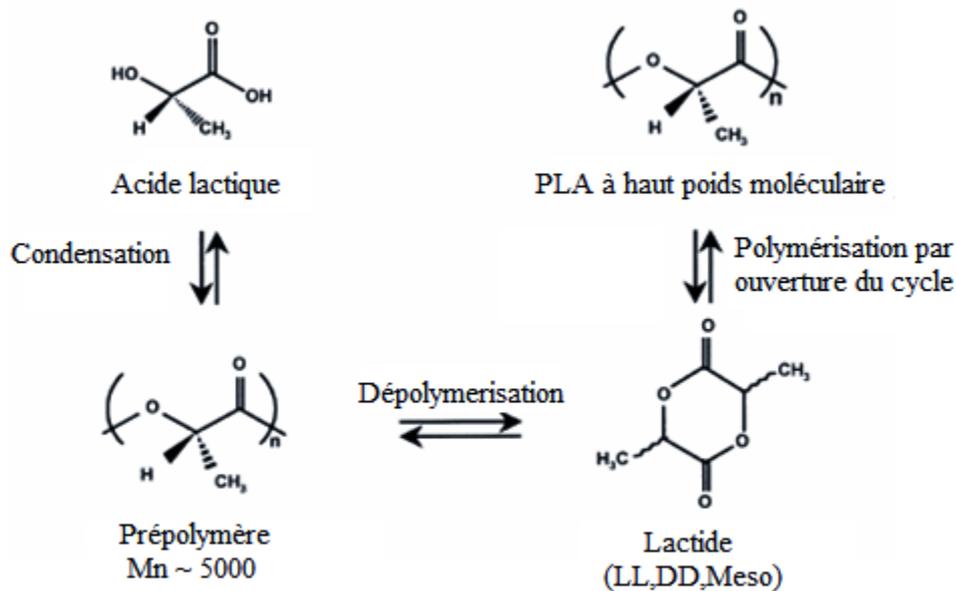


Figure 1.2 : Étapes de la synthèse du PLA [6]

Il est à mentionner qu'un processus biologique complet pour la production du PLA et de ses copolymères à partir de ressources renouvelables a été récemment développé par fermentation directe grâce à des bactéries. Si Jae Park et al. ont examiné les progrès récents dans la production de lactate contenant des homo-et co-polyesters par des bactéries métaboliquement modifiées [8,9]. Ce procédé n'est toutefois pas encore appliqué à l'échelle industrielle.

2.2. Propriétés du PLA

2.2.1. Stéréochimie du PLA

L'acide lactide a trois stéréoisomères : L -lactide, D-Lactide et méso lactide. La composition stéréochimique du PLA a un effet significatif sur son point de fusion, la vitesse de cristallisation, l'étendue de sa cristallinité et ses propriétés mécaniques [10].

Le poly (D-lactide) ou poly (L-lactide) purs ont un point de fusion à l'équilibre cristallin à 207°C [11,12]. Or la présence de cristallites imparfaits, d'impuretés et de faible racémisation fait que le point de fusion typiques du PLA varie entre 170 et 180°C [7].

Un mélange en quantités égales de poly (L-lactide) et poly (D-lactide) purs a une température de fusion plus élevée (230°C) et de meilleures propriétés mécaniques que les deux polymères purs. La résistance à la traction du stéréocomplexe est de 50 MPa tandis que celle du poly (L-lactide) pur est de 31 MPa [7,13,14]. La composition stéréochimique n'a par contre pas d'effet sur la température de transition vitreuse qui se situe entre 55 et 60°C pour le poly (L-lactide) ayant une M_v de 23-66 kDa et entre 49 et 52°C pour le poly (D, L-lactide) ayant une M_v de 47.5-114 kDa [15]. Étant donné que la stéréochimie affecte le taux de cristallinité et que ce dernier influence la vitesse de dégradation et les propriétés mécaniques [15,16], la stéréochimie a donc un impact sur ces deux propriétés.

Parmi les travaux qui se sont intéressés à relier les propriétés mécaniques à la stéréochimie, on cite celui de Bigg [17] qui a observé une augmentation notable du pourcentage d'élongation et de la contrainte à la rupture du PLA avec différents ratios du L-lactide et du D, L-lactide selon une orientation biaxiale. Pour un copolymère avec un ratio 80/20 de L- lactide/D, L-lactide, l'élongation à la rupture a augmenté de 5.7 à 18.2 % et la contrainte à la rupture de 51.7 à 84.1 MPa pour une orientation biaxiale à 85°C.

2.2.2. Propriétés thermiques

Les propriétés physiques du polylactide sont liées à la pureté énantiomérique des stéréocopolymères de l'acide lactique. L'homo-PLA est une macromolécule linéaire ayant une architecture moléculaire qui est déterminée par sa composition stéréochimique. Le PLA peut être produit totalement amorphe ou cristallin. Les résines PLA contenant plus de 93% d'acide L-lactique sont semi-cristallines. Mais, le PLA avec 50-93% d'acide L-lactique est complètement amorphe. Par conséquent, le rapport L/D induit ou réduit la cristallinité du polymère. Les deux méso -et D-lactide induisent des torsions dans une architecture très

régulière du poly (L-lactide). Les imperfections macromoléculaires sont responsables de la diminution à la fois du taux et de l'étendue de la cristallisation du PLLA. Pratiquement la majorité du PLA est constituée de copolymères L et D, L-lactide puisque sa production contient souvent des impuretés méso-lactide [18].

Dépendamment des conditions de préparation, le poly (L-lactide) cristallise en différentes formes [19]. La forme α présente un diagramme de diffraction bien définie. Cette structure est plus stable que la structure β et possède une température de fusion de 185°C par rapport à 175°C pour la structure β . Cette dernière peut être formée avec un rapport d'étirage élevé et à haute température d'étirage [20]. La forme γ est obtenue par cristallisation épitaxiale. Il a été observé qu'un mélange en quantités égales de PLLA et de PDLA donne une stéréo- complexation (cristallite racémique) des deux polymères. Ce stéréo complexe a des propriétés mécaniques meilleures que celles de PLLA ou PDLA purs et une température de fusion égale à 230°C [19].

On trouve dans la littérature, différentes densités de PLA. Principalement, les phases cristallines donnent une densité de 1.29 contre 1.25 pour le matériau amorphe. Le PLA est un polymère qui cristallise lentement comme le PET. Sa cinétique de cristallisation a été largement étudiée. Comme le PET, le PLA peut être orienté par le traitement. L'orientation de la chaîne augmente la résistance mécanique du PLLA. Si l'orientation est effectuée à basse température, elle mène à un PLLA ayant un meilleur module sans avoir une augmentation significative de la cristallinité. Pour déterminer le taux de cristallinité par DSC, la valeur la plus souvent mentionnée dans la littérature concernant l'enthalpie de fusion du PLA 100% de cristallin est de 93 J/g [21].

La cristallisation du PLA thermiquement cristallisable mais amorphe, peut être initiée par un recuit à des températures comprises entre 75°C et la température de fusion. Le recuit de copolymères de PLA cristallisables produit souvent deux pics de fusion. Différentes hypothèses ont été présentées. Certains auteurs [22] ont trouvé des points de fusion doubles dans les polymères PLLA et les ont attribués à la lenteur de cristallisation et de recristallisation.

La température de transition vitreuse, T_g , typique du PLA varie de 50 à 80°C, tandis que la température de fusion, T_f , varie de 130 à 180°C. Par exemple, le PLA énantiomériquement pur est un polymère semi-cristallin ayant une T_g de 55°C et une T_f de 180°C. Pour le PLA semi-cristallin, la T_f dépend des différents paramètres du procédé utilisé et de la structure initiale du PLA. La T_f augmente avec le poids moléculaire (MW) jusqu'à une valeur maximale. En outre, la cristallinité diminue avec l'augmentation de MW. La T_g est également déterminée par la proportion des différents types de lactide. La T_f dépend de la présence de méso-lactide dans la

structure, laquelle réduit la Tf [19]. Le PLA peut être plastifié en utilisant un oligomère d'acide lactique (ola) [21], de l'ester citrique [23], ou le polyéthylène glycol de faible poids moléculaire (PEG) [21,24-26].

La plastification augmente la mobilité des chaînes et favorise l'organisation du PLA et la cristallisation. Après la plastification, une cristallinité comprise entre 20 et 30% est obtenue [18].

Les propriétés mécaniques du PLA, qui ont été largement étudiées, sont dépendantes de son processus de production et de son état amorphe ou semi-cristallin. Le PLA amorphe présente un module de traction entre 2.05 et 3.25 GPa [21,27], sauf selon Murariu et al.

[40] qui ont montré un PLA avec un module de traction de 1.02 GPa. Cette gamme considérable de propriétés est due à la vitesse d'essai de traction qui varie de 1 à 50 mm/min pour les différentes études. La contrainte à la rupture et l'élasticité varient entre 32 et 68 MPa et entre 3 et 20%, respectivement [23, 27,28].

La cristallisation du PLA pur modifie légèrement les propriétés mécaniques. Selon Kulinski et al. [29], la cristallisation à froid induit une légère diminution de la limite d'élasticité et de la contrainte à la rupture. Cependant, Perego et al. [15] n'ont pas remarqué cette modification dans la contrainte et la déformation. Cependant, ils ont montré une augmentation du module d'élasticité et de la résistance à l'impact, probablement en raison des effets de réticulation des domaines cristallins. Perego et al. [15] ont également montré une influence de la masse molaire du polymère amorphe sur la résistance aux chocs et la flexion qui est multipliée par 1.5 à 2 lorsque la masse moléculaire a été portée de 23000 à 66000 g/mol. Ces évolutions sont les mêmes lorsque les échantillons sont recuits. La comparaison des deux grades de PDLA, un pour un usage général, et l'autre pour l'injection, a montré une différence dans le module qui peut être due à une différence de masse moléculaire. En outre, la comparaison des propriétés mécaniques des films orientés et non orientés montre une augmentation de l'allongement à la rupture avec l'orientation. À la température ambiante, les propriétés mécaniques du PLA sont proches de celle du PS mais inférieures à celle du PET. Les polyoléfines présentent une résistance à la traction inférieure à celle du PLA mais la déformation à la rupture de LDPE et HDPE sont beaucoup plus élevées que celle du PLA. En comparaison à un autre polymère d'origine naturelle, le poly (hydroxybutyrate) (PHB), le PLA présente de meilleures propriétés mécaniques (le module d'élasticité et la résistance à la traction) [30].

2.3. Caractéristiques et applications

Les caractéristiques du PLA font de lui un polymère très demandé et employé dans divers domaines. Parmi ses caractéristiques :

- Disponibilité et faible coût.
- Écologique: il est biodégradable, recyclable et compostable [31,10] et sa production consomme du dioxyde de carbone [32].
- Biocompatible: les produits de sa dégradation ne sont pas toxiques [33].
- Processabilité: le PLA peut être traité par divers procédés tels que l'injection moulage, l'extrusion, le thermoformage, etc.
- Économie d'énergie: sa production nécessite 25-55% moins d'énergie que les polymères issus de la pétrochimie et peut être encore réduite de 10% [6].

Grâce à sa biorésorbabilité et sa biocompatibilité dans le corps humain, le PLA a été utilisé pour les sutures résorbables et les appareils prostatiques [34]. Son application est surtout remarquable dans le domaine de l'emballage, car la majorité des procédés classiques de mise en forme peuvent être utilisés [35].

Différentes compagnies comme Mitsui Chemicals (Japan), Mitsubishi (Japan), Shimadzu (Japan), Futerro (Total/ Galactic—Belgium), Purac (Netherland), Teijin (Japan), et Zhejiang HisunBiomaterials (China) produisent des produits PLA avec une large gamme de ratio L/D.

Cargill ((NatureWorks) [36,37] a développé un procédé utilisant le maïs et autre matières premières pour obtenir différents grades de PLA. La production de cette compagnie est estimée à 140.000 tonnes/an. Présentement, c'est la production de polyester biodégradable qui est la plus élevée et son prix est estimé à 2€/kg.

La consommation du PLA est seulement aux alentours de 200.000 tonnes/an. Présentement, uniquement 30% d'acide lactique est utilisé pour la production du PLA. Par conséquent, ce biopolymère a un fort potentiel de développement. Disponible commercialement, on peut trouver le PLLA ayant une cristallinité très élevée (C-PLA) ainsi que les copolymères du PLLA, le poly (D, L-acide lactique) (PDLLA) qui sont plutôt amorphes (A-PLA) [15,37,38].

Dannon et McDonald's (Allemagne) ont été les pionniers dans l'utilisation du PLA comme matériau d'emballage pour les pots de yaourt et les couverts [22].

Chapitre II

Le dioxyde de titane

1. Le dioxyde de titane

1.1. Les 11 variétés de TiO₂ :

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite (TiO₂(H)), le TiO₂(B), la ramsdellite (TiO₂(R)), l'anatase, la brook ite, le rutile et la colombite isotope à a-PbO₂ (ou TiO₂-II, colombite) [46-55]; et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite (TiO₂-III), le TiO₂ type OI, le TiO₂ type OII (cottonine) et le c-TiO₂ (type CaF₂) [56-58]. Le tableau I.1 regroupe par ordre croissant de densité, les paramètres cristallins des variétés TiO₂ et le nombre de motifs Z par maille. À l'exception de la baddeleyite, le titane exerce dans tous ces composés une coordinence oxygénée octaédrique et la structure des TiO₂ ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou par des sommets. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés qu'aux phases rutile, anatase et brook ite. Le TiO₂ possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour les plastiques, la peinture ou le papier [59]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études ont été également menées sur ces phases pour leurs applications en photo catalyse [60].

Tableau II.1 : Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO₂.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>β</i> (°)	<i>V</i> (Å ³)	<i>Z</i>	<i>D</i>
<i>TiO₂(H)</i>	10,182	10,182	2,966	90	307,49	8	3,45
<i>TiO₂(B)</i>	12,163	3,735	6,513	107,29	282,51	8	3,76
<i>TiO₂(R)</i>	4,9022	9,459	2,9583	90	137,18	4	3,87
<i>Anatase</i>	3,777	3,777	9,501	90	135,54	4	3,92
<i>Brookite</i>	9,174	5,449	5,138	90	256,84	8	4,13
<i>Rutile</i>	4,594	4,594	2,9586	90	62,44	2	4,25
<i>TiO₂(II)</i>	4,531	5,498	4,9	90	122,07	4	4,35
<i>TiO₂(III)</i>	4,606	4,986	4,933	99,17	111,84	4	4,75
<i>TiO₂ OI</i>	9,046	4,834	4,621	90	202,07	8	5,25
<i>TiO₂ OII</i>	5,163	2,9898	5,966	90	92,09	4	5,76
<i>c-TiO₂</i>	4,516	4,516	4,516	90	92,10	4	5,76

1.1.1. La phase rutile :

La structure TiO₂ rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.1a), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti⁴⁺. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragone et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont *a* = 0,45937 nm et *c* = 0,29581 nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO₂ rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultravide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [61] sont alors créés, ce

qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [62]. De plus, le constant diélectrique du rutile est bien plus élevé que celle du SiO₂ couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [63,64].

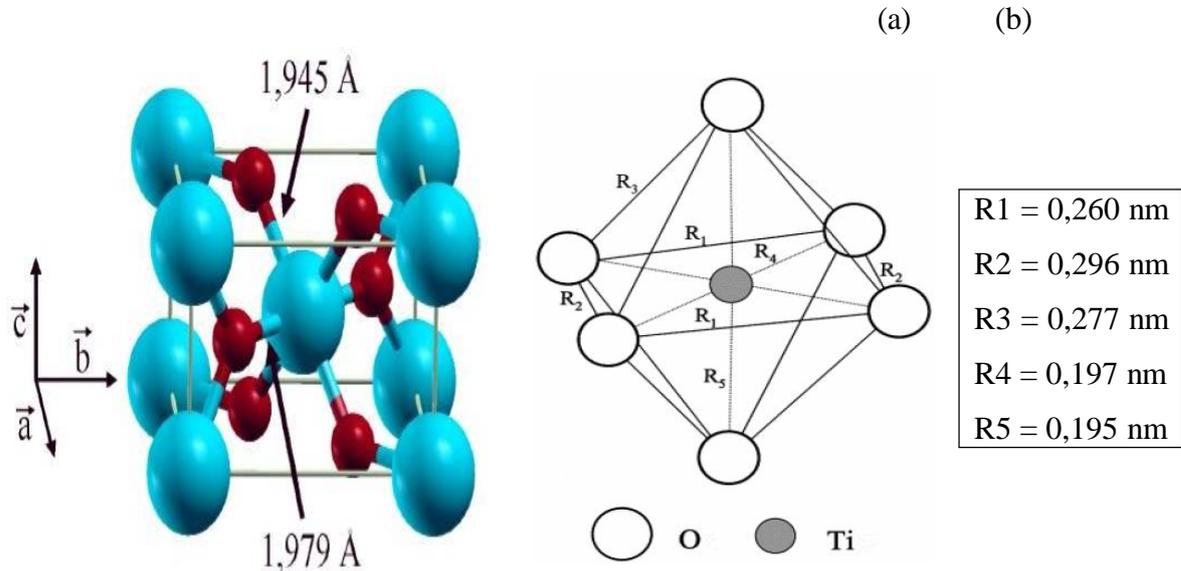


Figure II.1 : (a) Structure de la phase rutile de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [65].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre (figure I.1b) légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

1.1.2. La phase rutile :

L'anatase est une structure tétraédrique (figure I.2a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (figure I.2b), Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [66,67]. Cette structure est Formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore du brook ite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et

dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [68–69].

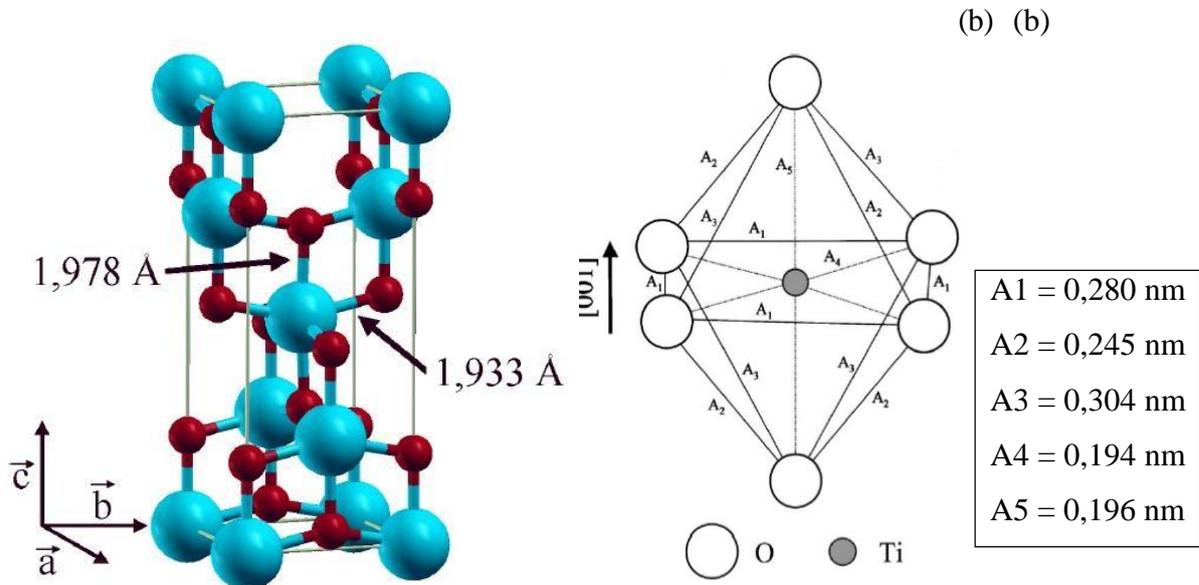


Figure II.2 : (a) Structure de la phase anatase de TiO₂. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure De l'octaèdre constitutif de l'anatase [65].

1.1.3. La phase anatase :

La troisième forme cristalline métastable du TiO₂ est le brook ite de structure orthorhombique (figure I.3); ses paramètres de maille sont : $a = 0,546$ nm; $b = 0,918$ nm ; $c = 0,514$ nm. La synthèse du brook ite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO₂ brook ite montrent la présence simultanée des phases de brook ite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, le brook ite se transforme en rutile. Elle a une masse volumique $\rho_m = 4.12$ g/cm³, intermédiaire entre celle de l'anatase ($\rho_m = 3.89$ g/cm³) et du rutile ($\rho_m = 4.25$ g/cm³). Le brook ite a un groupe de symétrie D_{2h} [70, 71], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO₆ sont disposés en chaînes parallèles à la direction [72], et celles-ci en couches parallèles [46]. La phase brook ite de TiO₂ est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines

études ont examiné le comportement photo catalytique du TiO₂-pure brook ite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photo catalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.

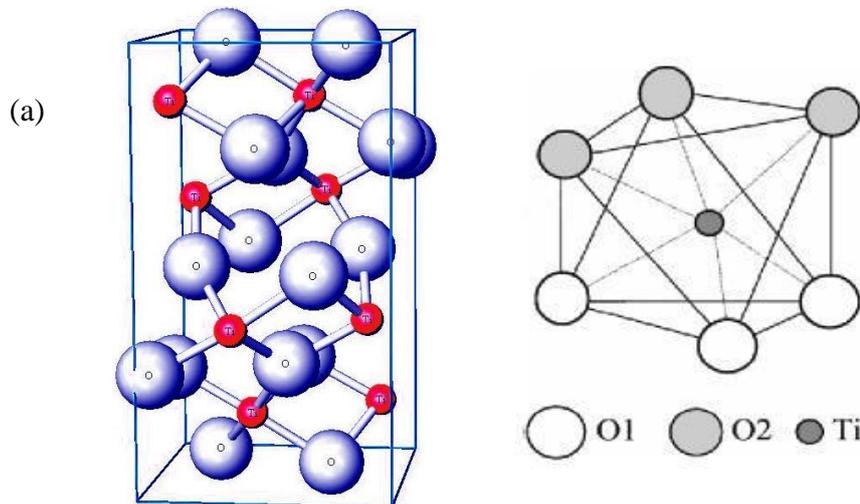


Figure II.3 : (a) Structure de la phase brook ite de TiO₂. (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brook ite.

1.2. Stabilité des phases cristallines :

Si le rutile est la phase stable à haute température, la phase anatase est majoritairement obtenue lors des synthèses par chimie douce. La phase anatase est stabilisée dans les nanomatériaux. Ce renversement de stabilité est dû à l'énergie de surface des matériaux. Benfeld et al. [73] ont étudié la stabilité de diverses phases polymorphes de TiO₂ par diffraction des rayons X lors de réactions isochrones et isothermes. Benfeld (Fig. I.4.1) a montré que pour des nano cristaux de taille inférieure à 11 nm, la phase anatase est stable. Entre 11 et 35 nm, la phase stable est la brook ite et pour des tailles supérieures à 35 nm, le rutile est stabilisé. Dans le cas de la transition anatase-rutile, la taille critique de transition, déterminée dans cette étude expérimentalement est de 16 nm. La taille critique de transition de phase calculée à partir de données thermodynamiques est de 14 nm [74]. Les deux approches conduisent à des tailles critiques de transition très proches.

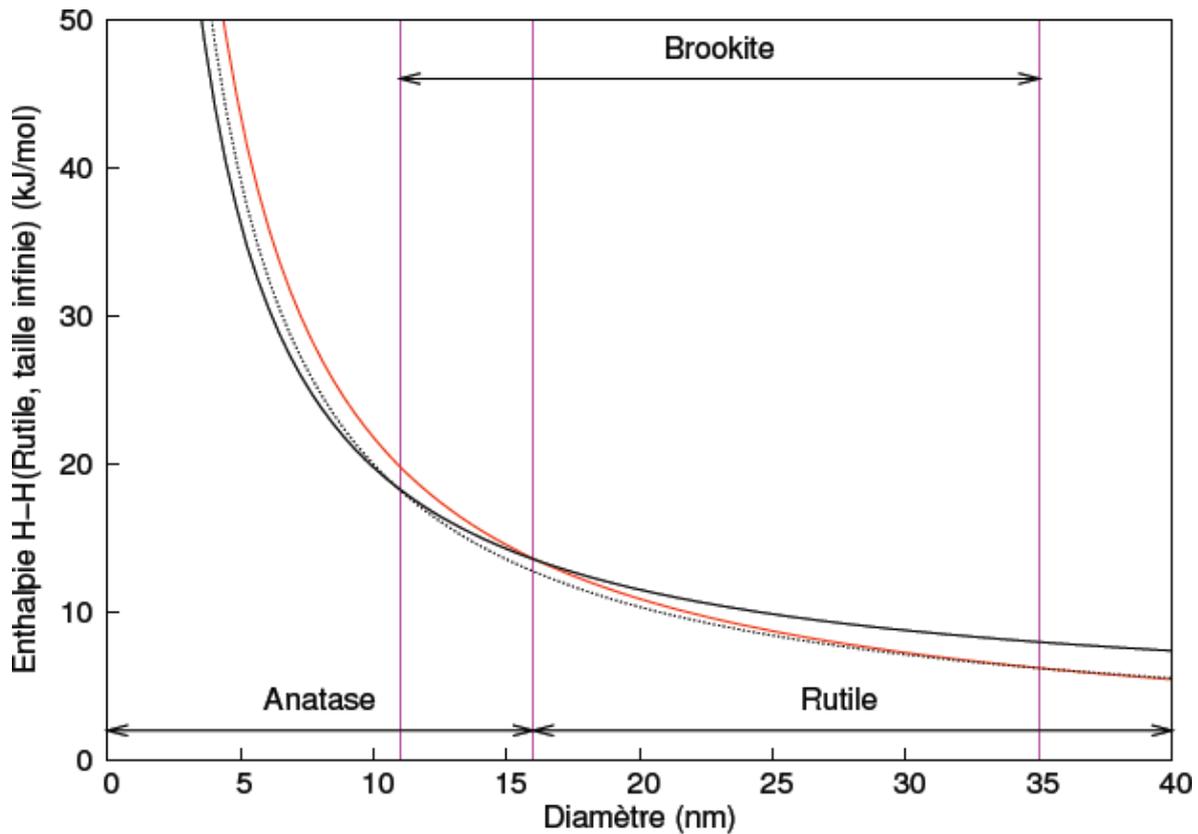


Figure II.4.1 : Evolution de l'enthalpie : anatase (trait gras), rutile (trait fin) et du brook ite (pointillés) en fonction de la taille des nano cristaux. Les traits verticaux correspondent à la transition brook ite-anatase pour un diamètre de 11 nm, la transition anatase-rutile pour un diamètre de 16 nm et la transition brook ite-rutile à 35 nm.

Barnard et al. [75] ont montré par modélisation que la taille critique de la transition de phase anatase-rutile était fonction de l'état de surface des nano cristaux. L'adsorption d'eau sur la surface de l'anatase conduit à augmenter sa stabilité par rapport à la phase rutile (figure I.4.2). En effet, la phase anatase est stable jusqu'à une taille de 15 nm pour une surface hydratée alors que pour un nano cristal d'anatase avec une surface sans molécules d'eau ou groupes hydroxyles adsorbés à la surface, cette taille critique passe à 9,6 nm. La taille de 15 nm prédite par Barnard correspond aux tailles expérimentales (16 nm) et calculées (14 nm) par Benfeld, précédemment. Une étude similaire montre l'influence des surfaces dans des conditions acides ou basiques sur la transition anatase/rutile. Pour représenter les conditions acides, la surface de TiO₂ est saturée en hydrogène (tous les sites de surface sous-coordonnés sont terminés par un atome d'hydrogène). Une surface neutre correspond à l'adsorption d'eau sur cette surface et pour des conditions basiques, les atomes de titane sous-coordonnés sont terminés par des atomes d'oxygène [76]. Plus les conditions ne sont acides pas, plus la phase Anatase est stabilisée. La transition anatase/rutile a lieu pour une taille de 22,7 nm pour une surface acide

et 7 nm pour une surface basique [77]. Ce résultat expliquerait pourquoi la synthèse de nano cristaux de TiO₂ anatase serait favorisée en milieu acide.

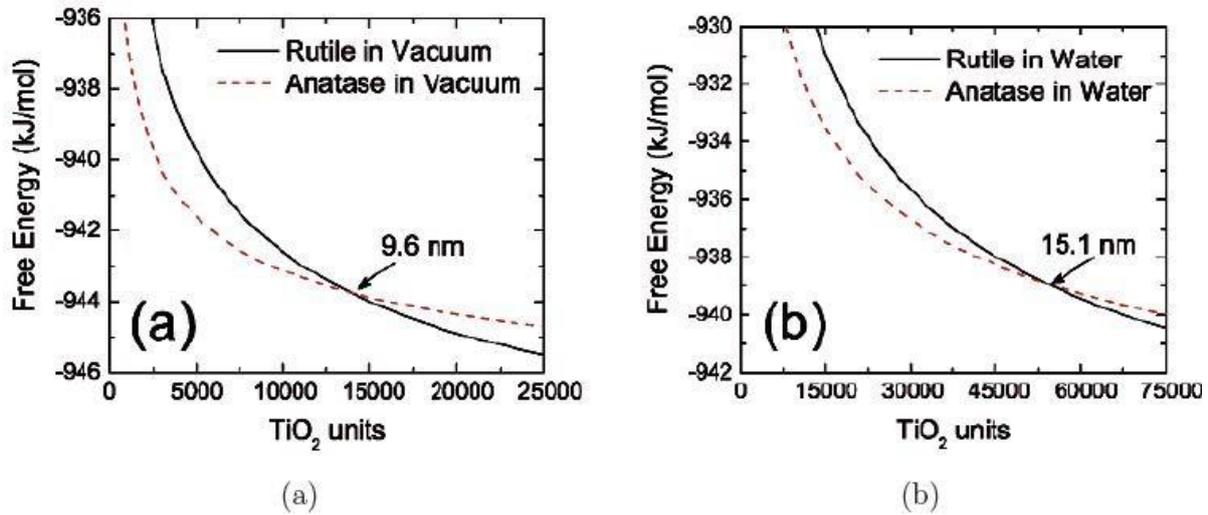


Figure II.4.2 : Stabilité thermodynamique des phases TiO₂ anatase et rutile obtenue par modélisation d’après Barnard et al. [75] : (a) pour une surface propre et (b) pour une surface hydratée.

Enfin, des nano cristaux de TiO₂ anatase inclus dans une matrice de silice sont stables jusqu’à des températures supérieures à 1000°C sans changement de la taille des cristaux. En effet, la présence de la silice empêche la diffusion et la croissance des grains. Au contraire, une poudre de ces mêmes cristaux d’anatase chauffée à 600°C pendant 1 heure montre que leur taille est multipliée par deux et que la conversion en rutile est complète à 800°C [78].

Cependant, il est possible d’obtenir une phase anatase métastable dont la taille des cristaux

Est supérieure à 16 nm : la formation de l’anatase à partir du précurseur doit être plus rapide que la formation du rutile à une température donnée. La cinétique de transformation est dépendante de l’histoire du matériau (méthode de synthèse, contre-dons, présence d’impuretés, atmosphère) [79]. Pour conclure, la transition de phase TiO₂ anatase/TiO₂ rutile dépend de la taille des cristaux mais aussi de leur état de surface.

1.3. Diagramme d’équilibre titane-oxygène :

Comme le montre le diagramme de phase, le rutile est la structure la plus stable elle existe dans un domaine de température inférieur à 1870°C, qui est la température de fusion de TiO₂. Ce pendant la structure anatase disparaît totalement à une température supérieur à 700°C suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700C à savoir du type et du pourcentage

D'impuretés qui contient la matrice du TiO₂. Quand la stœchiométrie du dioxyde de titane varie de 0 à 2, nous trouvons les phases suivantes : Ti, Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti_nO_{2n-1} et TiO₂ (figure I.5).

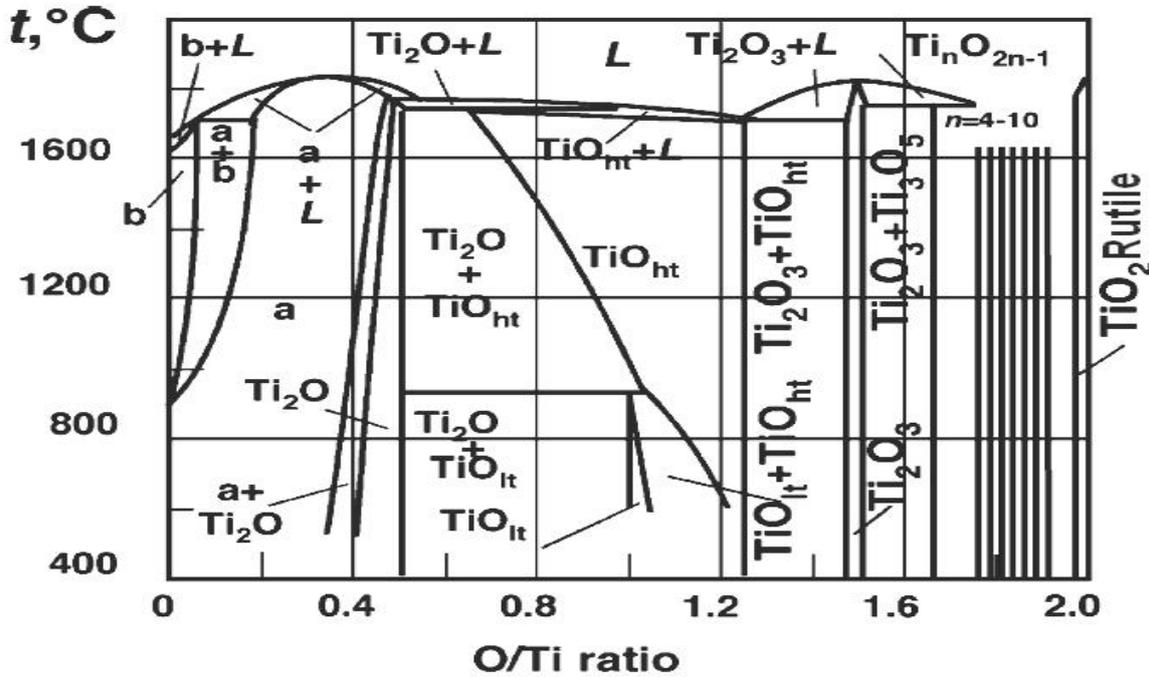


Figure II.5 : Diagramme d'équilibre titane-oxygène [80]

2. Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes Phases du dioxyde de titane :

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau 1.2). Une forme rhomboédrique, le brook ite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogones : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase \rightleftharpoons rutile a lieu à une température > 623 K [81]. La transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. Le brook ite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [82], dans la structure rutile d'une part et anatase et brook ite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces

octaèdres TiO₆, qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti⁺⁴, tétravalents, et les anions O²⁻, bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau II.2 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des Différentes phases du dioxyde de titane [83].

<i>Phase</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>
<i>Système</i>	<i>quadratique P</i>	<i>quadratique I</i>	<i>orthorhombique Pbca</i>
<i>Symétrie</i>	¹⁴ <i>D_{4h}</i>	¹⁹ <i>D_{4h}</i>	<i>D_{2h}</i> ¹⁵
<i>Nombre de TiO₂ par maille</i>	2	4	8
<i>Paramètres de maille (Å)</i>	<i>a = 4,594</i> <i>b = 2,958</i>	<i>a = 3,785</i> <i>b = 9,514</i>	<i>a = 9,184</i> <i>b = 5,447</i> <i>c = 5,145</i>
<i>Rayons atomique (Å)</i>	<i>r(Ti⁴⁺) = 0,605</i> <i>r(O⁻) = 1,36</i> 2	<i>r(Ti⁴⁺) = 0,605</i> <i>r(O⁻) = 1,36</i> 2	<i>r(Ti⁴⁺) = 0,605</i> <i>r(O⁻) = 1,36</i> 2
<i>d (Ti⁴⁺ - O₂) (Å)</i>	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
<i>Coordinnence</i>	<i>[Ti⁴⁺] = 6</i> <i>[O⁻] = 3 2</i>	<i>[Ti⁴⁺] = 6</i> <i>[O⁻] = 3 2</i>	<i>[Ti⁴⁺] = 6</i> <i>[O⁻] = 3 2</i>
<i>Compacité</i>	0,705	0,645	0,655
<i>Masse volumique (g.cm⁻³)</i>	4,24	3,89	4,12
<i>Dureté (Mohs)</i>	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0

<i>Indice de réfraction</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2.58-2,70
<i>Enthalpie de formation</i> <i>dfH°(298,15K) (kJ.mol⁻¹)</i>	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
<i>Entropies de formation</i> <i>dfS°(298,15K)(kJ.mol⁻¹.K⁻¹)</i>	50,37±0,21	49,95±0,42	-

2.1. Propriétés pigmentaires :

Parmi les trois phases cristallines du TiO₂, le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I.3), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau II.3: Indices de réfraction des polymorphes de TiO₂, diamant et ZnO.[84]

<i>Indice de réfraction</i>	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>	<i>Diamant</i>	<i>ZnO</i>
	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

Le TiO₂ en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi (figure 6) ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche.

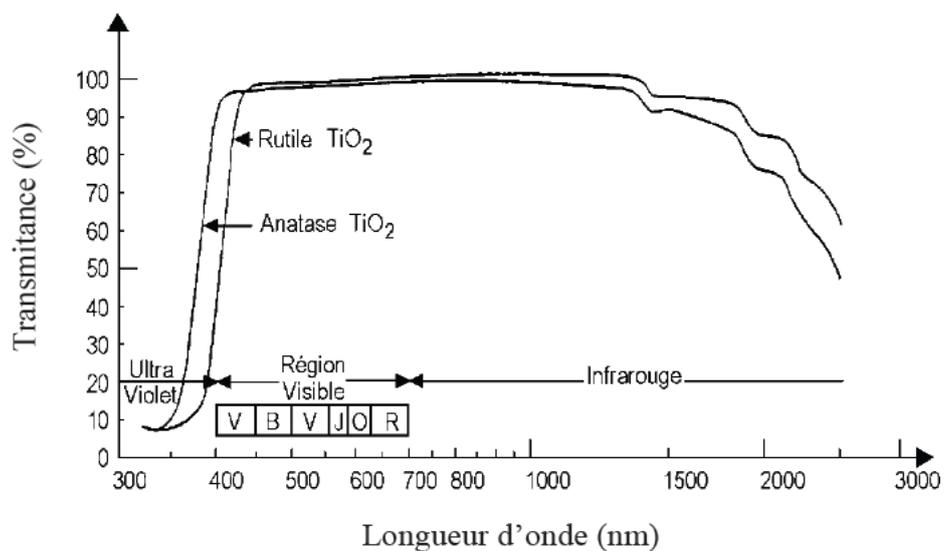


Figure II.6 : Réflectance du dioxyde de titane

Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de Kramer-Koning, d'une forte absorption dans l'UV. La relation empirique de Gladstone-Dale relie n à la densité massique q du TiO_2 selon l'équation :

$$n = 1 + 0,4q.$$

La variété rutile possède ainsi un indice de réfraction n proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses. De par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de plastique (20%). Grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

2.2. Propriétés catalytiques :

La définition correcte de la photo catalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photo catalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur.

La photo catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo catalytique peut être divisé en cinq étapes :

- Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur
- Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- Désorption des produits ;
- Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Les réactions photo catalytiques avec le TiO_2 , sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure I.7).

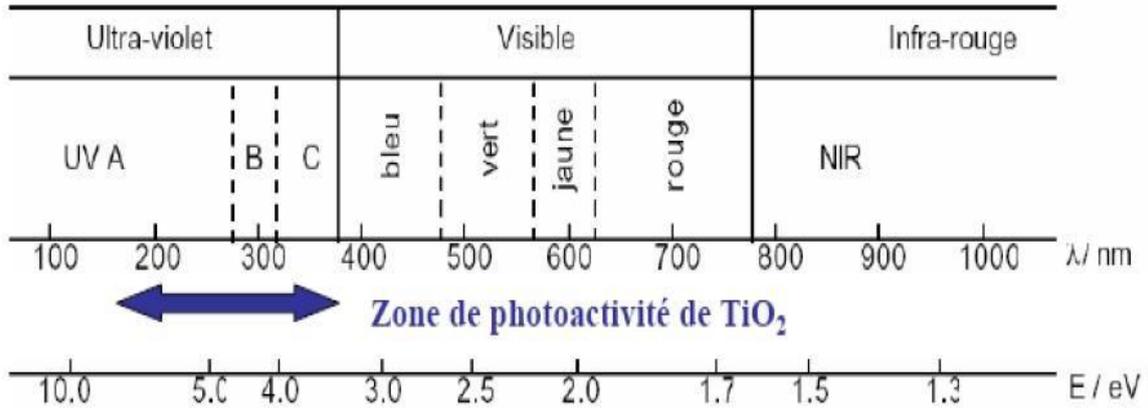


Figure II.7 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂ [85].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO₂ anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible. Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO₂. Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : V, Cr, Mn, Fe, Ni. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [86, 87].

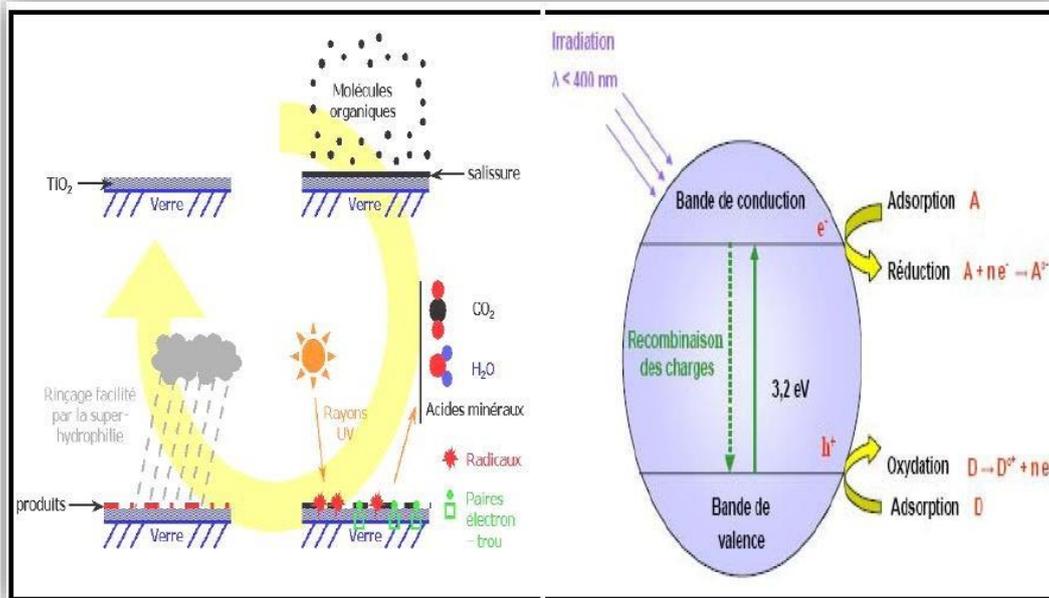


Figure II.8 : Principe de la photo catalyse hétérogène avec le semi-conducteur TiO₂ [88].

Pour les trois formes cristallines de TiO₂ précédemment citées, la bande de valence est formée par le recouvrement des orbitales eg du titane et 2p de l'oxygène (Figure II.9.1).

La bande de conduction est quant à elle formée par les orbitales eg et t2g du titane. La largeur de la bande interdite, à l'origine de l'absorption, varie selon la phase considérée. La construction

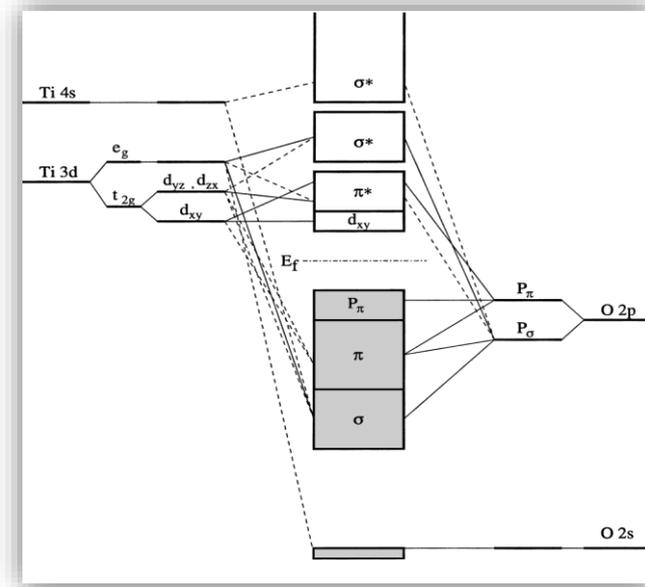


Figure II.9.1 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO₂.

Des orbitales moléculaires se fait à partir des orbitales atomiques de Ti et de O. Les lignes pointillées et continues représentent respectivement les contributions faibles et fortes des orbitales atomiques aux orbitales moléculaires [89].

Une méthode pour déterminer les énergies des transitions optiques est d'utiliser les relations entre le coefficient d'absorption α d'un composé et l'énergie du rayonnement.

Ces relations sont les suivantes :

✓ Pour une transition indirecte : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^2$ Si $h\nu \succ E_g$

✓ Pour une transition directe : $\alpha \propto \frac{1}{h\nu} \cdot (h\nu - E_g)^{1/2}$ Si $h\nu \succ E_g$

Ainsi, le tracé des courbes $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha \cdot h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet, par extrapolation, d'extraire la valeur des énergies des transitions indirectes et directes.

Pour déterminer le coefficient d'absorption α , il sera nécessaire d'utiliser des méthodes différentes suivant la mise en forme du matériau étudié. S'il s'agit de suspensions de particules non diffusantes, de simples mesures d'absorption permettent d'extraire α , à partir de la relation :

$$\alpha = 2303. \left(\frac{A\rho}{lc} \right) \text{ Ou ;}$$

- A est l'absorbance de l'échantillon ;
- ρ est la masse volumique de l'anatase (3,89 kg/dm³) ;
- c'est la concentration en TiO₂ (en g/dm³) ;
- l est le chemin optique parcouru par le faisceau (en cm).

Le TiO₂ anatase est un semi-conducteur à gap indirect. Par conséquent, son coefficient d'absorption est faible pour les longueurs d'onde d'énergie proche de l'énergie du gap. Il est donc nécessaire de mesurer l'absorption de TiO₂ sur des solutions concentrées, afin de diminuer l'erreur sur la mesure. Une limitation de cette méthode est que TiO₂ a un indice de réfraction important : 2,55 pour l'anatase à 590 nm [90]. Un important contraste d'indice entre TiO₂ et son milieu environnant peut être à l'origine d'importants phénomènes de diffusion. Pour éviter cela, la taille des particules doit être au moins dix fois plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Par conséquent, si la mesure d'absorption est réalisée sur des colloïdes (nanoparticules en suspension dans un milieu, par exemple de l'eau) de diamètre supérieur à 30 nm, le résultat sera biaisé du fait de la diffusion. Une alternative permettant de s'affranchir de ce problème est de réaliser des mesures sur poudre en réflexion diffuse. En effet, les travaux de Kubelka et Munk permettent de lier le coefficient d'absorption de poudres K à leur coefficient de diffusion S (ces coefficients étant exprimés par unité d'épaisseur) [91] :

$$\frac{K}{S} \alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Où R est la réflectance, c'est-à-dire le ratio entre l'intensité diffusée et l'intensité incidente. K étant proportionnel à α , le tracé des courbes $(K.h\nu)^{1/2}$ et $(K.h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permettra, comme précédemment, d'évaluer les valeurs des énergies des transitions directes et indirectes. Dans le cas de TiO₂ anatase, ces deux méthodes ont été utilisées et ont permis de mettre en évidence deux transitions indirectes et deux transitions directes. Leurs énergies sont respectivement de 3,2 eV et 3,55 eV d'une part [92], et de 4 eV et 4,3 eV d'autre part [93]. Par conséquent, la section efficace d'absorption de TiO₂ sera très faible pour les longueurs d'onde supérieure à 350 nm (3,55 eV), où le rayonnement UV solaire est le plus intense (Figure I.9.2).

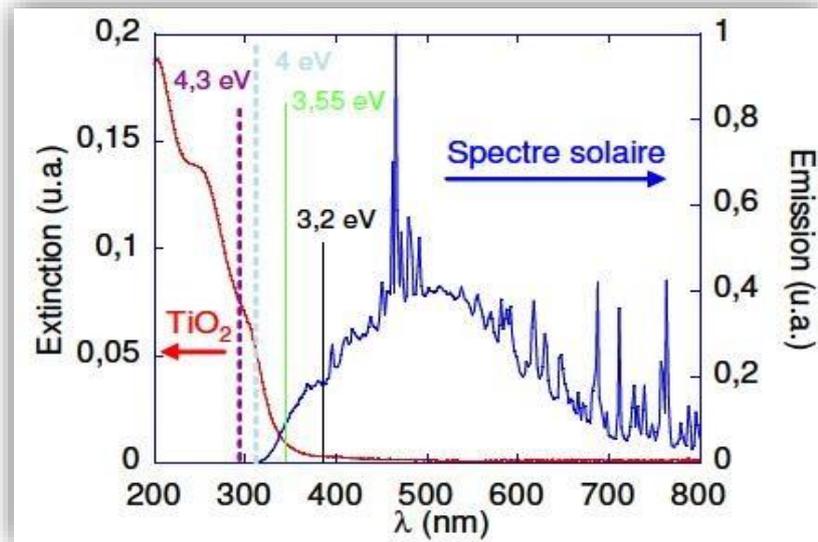


Figure II.9.2 : Spectres d'émission solaire et spectre d'extinction UV-Visible d'une solution colloïdale de TiO₂ anatase à 10 mg/L. L'extinction est déterminée lors de mesures en transmission. Elle correspond à la fois à l'absorption et à la diffusion. Les traits verticaux indiquent les longueurs d'onde correspondant aux énergies des gaps indirects (traits) et directs (pointillés).

3. Les applications du dioxyde de titane :

Comme tous les oxydes de métaux de transitions, le dioxyde de titane présente de nombreuses applications, tant dans le domaine de la catalyse qu'en électronique ou en optique. Etant facilement réductible, le dioxyde de titane occupe une place privilégiée parmi ces oxydes.

3.1. Photo catalyse hétérogène :

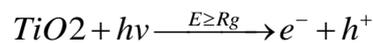
Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO₂, notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972 [94]. La photo catalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO₂, son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie. Le tableau II.4, résume les domaines d'applications du TiO₂ dans la photo catalyse [95]. Le Japon est leader dans ce domaine, la commercialisation de ces produits auto nettoyants a commencé au début des années 90, cette industrie a réalisé une croissance fulgurante, avec un marché de 30 milliards de Yens Japonais en 2003, et plus de 2000 Compagnies ont investi massivement dans cette technologie émergente en proposant une large

variété de produits (tableau I.4)

Tableau II.4: Récapitulatif des applications du TiO₂ en photo catalyse

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de constructions	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, antibactérien
	papier peint, abat-jour de fenêtre	
Système de purifications d'effluents	Murs insonorisés, murs de tunnel, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	purification de l'air purification de l'eau
	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation (TiO ₂ -Cu) Autonettoyant

La photo catalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂), il est schématisé d'une façon succincte dans la figure II.10. L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite (band-gap) du semi-conducteur (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la bande de conduction et un trou sur la bande de valence. Cette étape initiale est représentée par cette réaction :



Toutefois, seule une partie de ces couples sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants. En effet, de par leur énergie, ces espèces seront confrontées à plusieurs processus :

- I. Recombinaison, en libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons).
- II. Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- III. Réaction avec les accepteurs d'électrons et les donneurs d'électrons adsorbés en surface du catalyseur pour former par exemple des radicaux hydroxyles OH*.

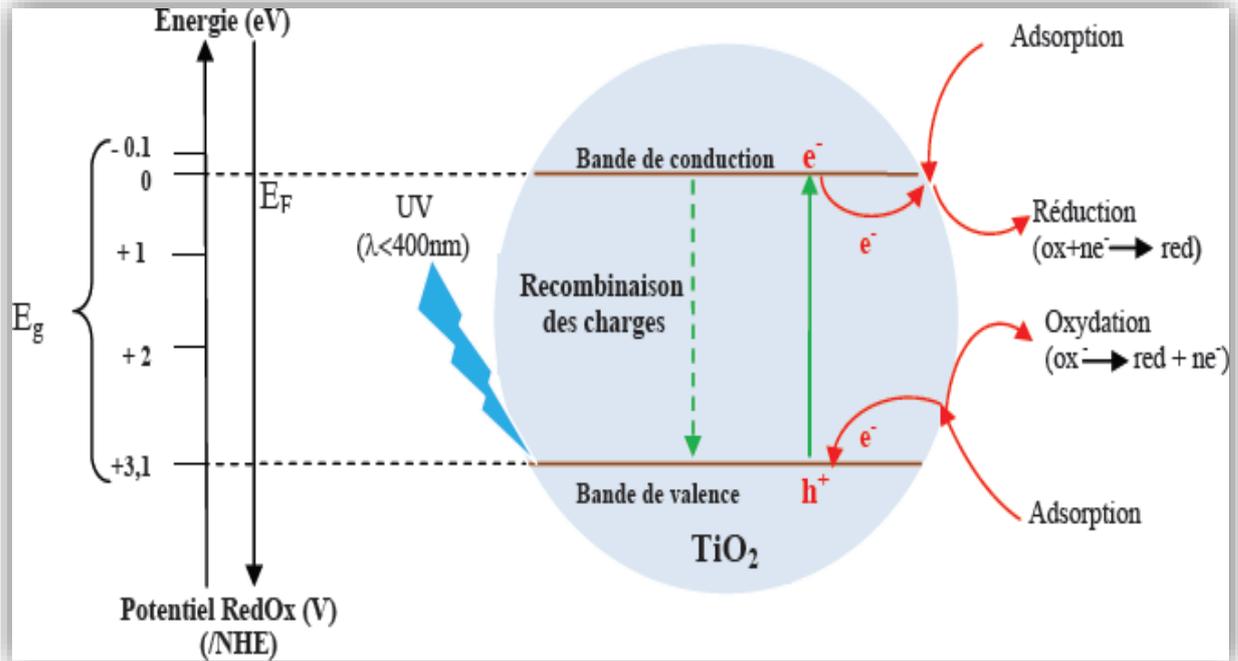


Figure II.10 : Schéma synoptique du processus de photo catalyse sur une particule de TiO₂

[96]

Ces phénomènes sont en compétition : La recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du pico à nanoseconde, et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (microseconde à milliseconde). Sermonne et al. [97] ont montré que les réactions de réduction se produisant à la surface du catalyseur sont dues aux électrons et aux trous piégés en surface plutôt qu'aux trous libres de la bande de valence et aux électrons libres de la bande de conduction. Hermann et al. [96] a résumé le processus de photo catalyse hétérogène en cinq étapes principales :

- I. Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- II. L'adsorption d'au moins un des polluants.
- III. Réaction de la phase adsorbée.
- IV. Désorption des produits de la réaction.
- V. Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photo catalytique [96]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3,02 eV, 411 nm) [98] et la Position de la bande de

valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées [99]. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photo catalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

3.2. La photochimie :

Le TiO₂ sous forme pulvérulente est très utilisé en photo catalyse hétérogène [100, 101] car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle. C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO₂ sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone et la synthèse de l'ammoniac [102]. Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photo réduction de l'azote [103] et la purification d'effluents liquides et gazeux. Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO₂, générant ainsi un système oxyde-réducteur.

3.3. L'optique :

Les revêtements de dioxyde de titane présentent des propriétés favorables pour le guidage optique, notamment pour amplifier des signaux dans des films dopés avec des ions de terre rare [104, 105] ou pour modifier l'indice de réfraction de la surface des verres [106, 107]. Les applications de TiO₂ concernent également la microélectronique, la conversion de l'énergie solaire [108] et les capteurs de gaz [109].

3.4. Autres applications :

Le TiO₂ est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [110,111], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel [112] et en matériaux photochromiques. Certaines variétés de TiO₂ sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs [113].

Etude expérimentale

Chapitre III :
Matériaux et méthodologie
expérimentale

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation du travail expérimental.

Il est à rappeler que l'objectif principal est de comprendre et connaître :

- Les matériaux de base qui ont été initialement utilisés (les produits commerciaux) pour la préparation des échantillons.
- La technique de préparation du matériau hybride PLLA/TiO₂.
- Les techniques de caractérisation structurale et morphologique des nano composites élaborés.

Pour étudier l'effet de l'incorporation de TiO₂ sur les propriétés du biomatériau PLLA Plusieurs mélanges ont été élaborés.

2. Matériaux utilisées

2.1. Polyacide lactique (PLA)

Le polyacide lactique (PLA) utilisé lors de cette étude est un produit commercialisé sous la marque «NatureWorks PLA Polymer 7001D», sous forme de granulés transparentes. Les propriétés données sont exposées dans le tableau IV.1 suivant :

Tableau III.1. Propriétés du Polyacide lactique (NatureWorks PLA Polymer 2002D) [1].

Propriétés	Valeurs
Indice de fluidité	5-7 g/10 min à (210°C/2,16 Kg)
Température de fusion	135°C
Densité	1,24

2.2. Additifs utilisés

1.2.1. Acide stéarique

L'acide stéarique de formule brute $C_{18}O_2H_{36}$ est constitué d'une chaîne carbonée linéaire avec un groupement terminal acide ($-COOH$), qu'on symbolise par les nombres 18 pour indiquer qu'il a 18 atomes de carbone et aucune double liaison $C=C$.

L'acide stéarique utilisé pour enrober les nanoparticules de TiO_2 a été fourni par «INTERCHIMIE » avec une pureté de 95%. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau III.4.

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'acide stéarique utilisé et es additifs utilisés.

Produit	Caractéristique
Acide stéarique	Formule général $C_{18}O_2H_{36}$
	Point de fusion (°C) 67 - 69
	Température d'ébullition (°C) 380
	Masse spécifique à 70 °C (kg/m^3)
Ethanol	Formule général (C_2H_5OH)
	Molarité 46.07 g/mol
	Densité 0.805 g/cm³
	Pureté 95%
Acide chlorhydrique	Molarité 36.5 g/mol
	Densité 1.18 g/cm³
	Pureté 37%

2.2.2. Le Dioxyde de Titane

Le Dioxyde de Titane, utilisé comme nanocharge pour le renforcement des matrices polymères, a été fourni par « DuPont Ti-Pure » avec une pureté de 98. Les caractéristiques décrites par le fournisseur sont données dans le Tableau III.2.

Tableau III.3 : Principal caractéristique de TiO₂ utilisé

Spécification	Valeur
Forme des cristaux	Rutile
Masse moléculaire (g/mol)	79.90
Taille moyenne des particules	420nm
Stabilité chimique	Stable
Densité relative	3.4 – 4.3

3. Méthodologie expérimentale

3.1. Préparation et traitement de la charge

Le 1^{er} traitement

Afin d'obtenir des nanoparticules, plusieurs broyages et tamisages du TiO₂ ont été effectués. Dans ce travail, l'acide stéarique pour l'enrobage à sec des nanoparticules de TiO₂, a été utilisé, moyen efficace et peu onéreux, permettant de réduire l'énergie de surface. Cet acide saturé à très longues chaînes entre dans la composition des cires cuticulaires recouvrant les parties aériennes des plantes.

Le 2^{ème} traitement

TEOS, a été dissous dans l'éthanol à température de 80 °C et agiter pendant 1 heure après ajouter le TiO₂ m=1g. après séchage a température de 80 °C pendant 12 h

Préparation du nanocomposite.

PLLA a été dissous précédemment dans le Chloroforme pendant 1 heure à température de 50 °C (solution organique). Puis, on ajoue la charge de TiO₂ traité par les deux méthode.

Tableau III.4 : Les différentes formulations de PLLA/TiO₂

% volumique	Numéro de la solution	L'échantillon	PLLA (% massique)	Température de séchage (°C)
100/0	1	PLLA	-	30
80/20	2	PLLA/TiO₂ T1	10	30
70/30	3	PLLA/TiO₂ T2	10	30

4. Technique de caractérisation expérimentale

4.1. Analyses spectroscopiques

4.1.1. Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique non destructive de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau (organique ou inorganique), comme par exemple l'évolution de groupements fonctionnels. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'interprétation des fonctions chimiques présentes dans le matériau s'effectue via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Le domaine infrarouge moyen entre 4000 et 400 cm⁻¹, correspond à un des domaines de l'énergie de vibration des molécules. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et la diminution de l'intensité réfléchi ou transmise sera alors enregistrée. La fréquence d'oscillation dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement chimique. Toutefois l'absorption du rayonnement IR dépend aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Par conséquent, à une molécule de composition chimique donnée correspond à une bande d'absorption caractéristique permettant de l'identifier [4].

4.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne fonctionne que sur des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles tels que les minéraux, les métaux et les produits organiques cristallisés.

Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon x, de longueur d'onde λ , diriger sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. Pour chaque angle d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon x. Lorsqu'un rayon x de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite **loi de Bragg** :

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

Figure III.1 : Loi de Bragg [5]

Avec :

n : ordre de réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau utilisé.

d : distance réticulaire (distance entre les plans de diffraction).

θ : angle du rayon incident En relevant les positions angulaires et les intensités des pics résultant de la diffraction, on obtient un diagramme (diffractogramme) caractéristique de l'échantillon [5].

Chapitre IV :

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions

1. Introduction

Dans ce présent chapitre, les résultats obtenus en termes de caractérisation des nanocharges utilisées dans cette étude (nanoparticules de TiO₂ traité) seront présentés.

2.1. Caractérisation par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

- Le spectre infrarouge de l'échantillon de TiO₂ vierge (Figure IV.1) montre une bande intensive et large entre 430 et 900 cm⁻¹ correspondant à une forte vibration d'élongation des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti.
- La présence d'une bande à 1630 cm⁻¹ est attribuée, quant à elle, aux molécules d'eau adsorbées sur la surface du TiO₂.
- Une adsorption des groupements -OH apparaît entre 3300 et 3665 cm⁻¹ correspondant à l'élongation des groupements hydroxyles chimisorbés au niveau des sites d'adsorption de surface, ainsi qu'à la contribution des groupements hydroxyles de l'eau dissociée et moléculairement adsorbé [115].
- Suite au traitement du TiO₂ par l'acide stéarique, une augmentation de l'intensité des groupes -OH entre 3300 et 3665 cm⁻¹ a été constatée, due à l'élongation des groupements hydroxyles de l'acide stéarique. La nouvelle bande apparue à 1705 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence asymétriques du groupe COO⁻.
- La présence de deux pics à 2917 cm⁻¹ et 2849 cm⁻¹ correspondant respectivement aux vibrations de valence des groupements CH₃ et CH₂, indique

- l'adsorption de l'acide stéarique sur les nanoparticules de TiO₂ [116].

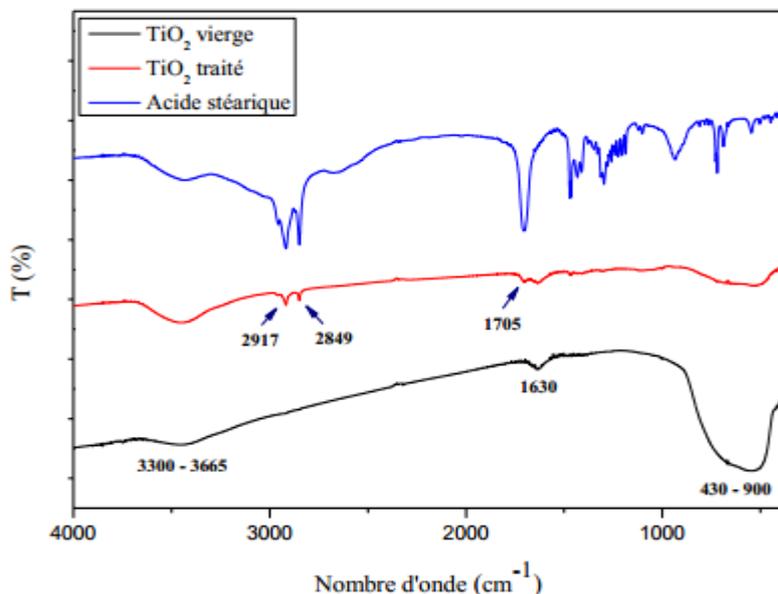


Figure :IV.1 : Spectres infrarouges du TiO₂ vierge, de l'acide stéarique et du TiO₂ traité

1.1. Analyse TiO₂

D'après le spectre infrarouge a transformer de fourier IR-TF de la figure corespond à la formulation ST (SiO₂-TiO₂), on observe une bande d'absorption large entre 3519 et 3137 cm⁻¹ qui resulte de la vibration du groupement OH soit de SiOH ou TiOH group est en raison de la condensation incomplete du réseau inorganique.

Mais les bande à 1088 et 965 cm⁻¹ sont associés aux modes de vibrations de déformation, et de l'étirage asymétrique respectivement de réseau de Si-O-Si ou Si-O-Ti, dans plusieurs espèces cycliques Haihong et al dit [117], que ces pic due à la forme de réseaux de 6 à 8 atome de silice aussi il y a un pic à 457 due à la déformation asymétrique du Si-O-Si .

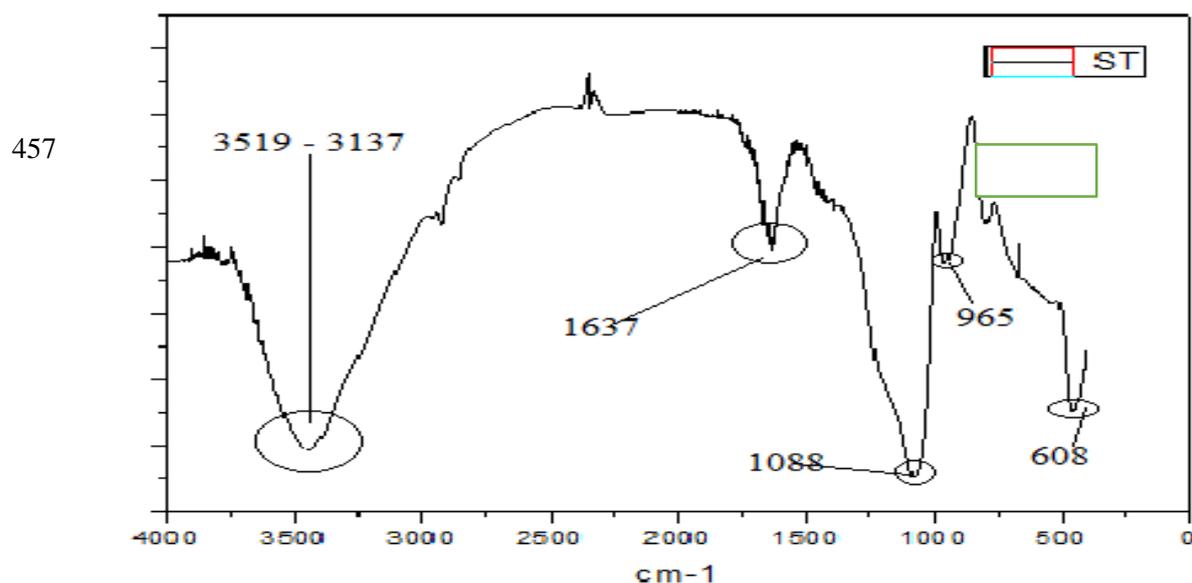


Figure IV.2 : Spectre FTIR de film de ST SiO₂/TiO₂ hydrolysé

Le spectre du PLA Pur dans la figure montre plusieurs pics caractéristiques des vibrations d'élongations et de déformation du -CH qui apparaisse à 2997 cm⁻¹, 1456 cm⁻¹, de 1382 cm⁻¹ à 1130 cm⁻¹. A 953 et 920 cm⁻¹, on peut trouver des bonds caractéristiques des vibrations des squelettes (C-C) la vibration, d'élongations du C-O apparais à 1750 cm⁻¹ alors que les vibrations d'élongation de la liaison C-O du groupe ester apparaisse à 1225 cm⁻¹ et ceux de la liaison C-O-C apparaisse à 1082 cm⁻¹. Deux autres bonds apparaissent à 871 cm⁻¹ et 756 cm⁻¹, qui peuvent être attribuées aux deux phases amorphe et cristallin du PLA respectivement [118].

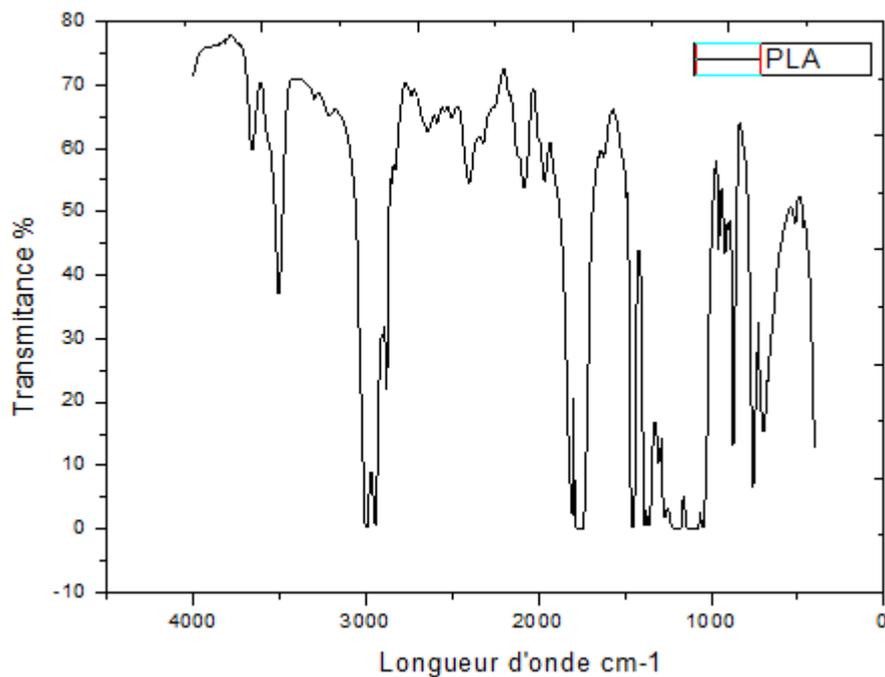


Figure IV.3: Spectre FTIR de film de PLLA

Le spectre IRTF de PLA/TiO₂ traité par Acide stéarique présente dans **Figure IV.4** . On remarque qu'une diminution de l'intensité de pic apparaisse à 3496 cm⁻¹ par rapport au spectre de IR-TF DE PLA et la disparition de pic 1816 cm⁻¹ ce qui explique la réaction entre le TiO₂ traité et le groupement ester du Polymère ce qui confirme les résultats de DRX par l'augmentation de la phase cristalline du PLA.

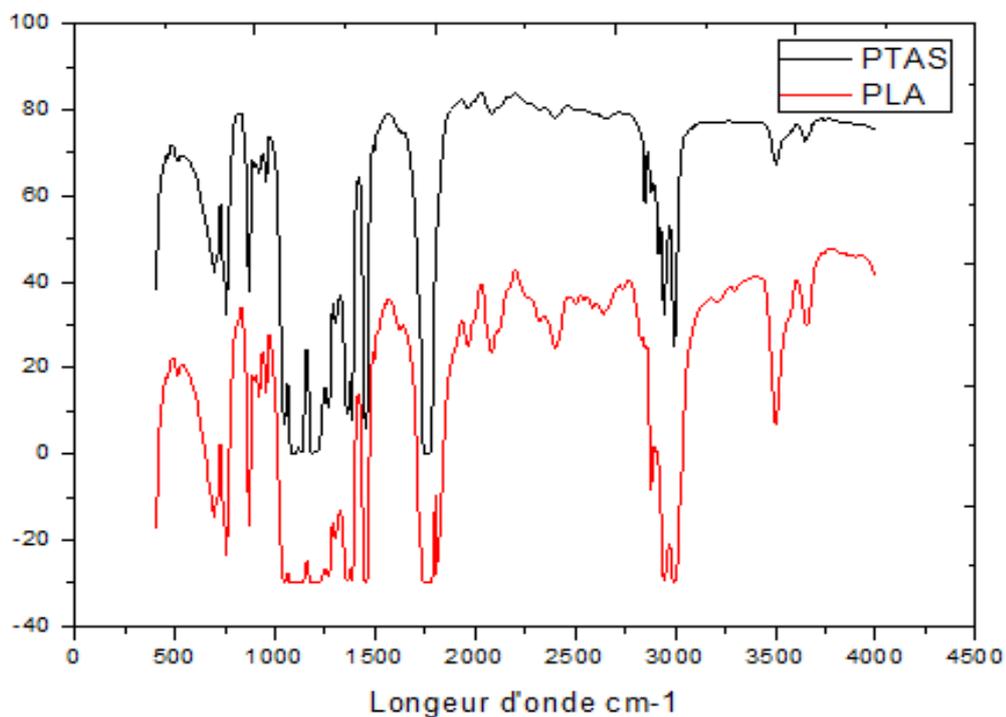


Figure IV.4 : Spectre IR-TF du PLA et PLA /TiO₂ traité par l'acide stéarique

2. Analyse par diffraction des rayons X aux grands angles

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des nanocomposites PLA/ TiO₂ en fonction de l'angle de Bragg (2θ), sont présentés dans la **Figure IV.5**.

L'analyse du TiO₂ par diffraction des rayons X aux grands angles a été extraite à partir de la littérature [119]. Dans la figure IV.4, la phase rutile montre des angles de diffraction à 27.3, 36.8, 41.2 et 53.7°.

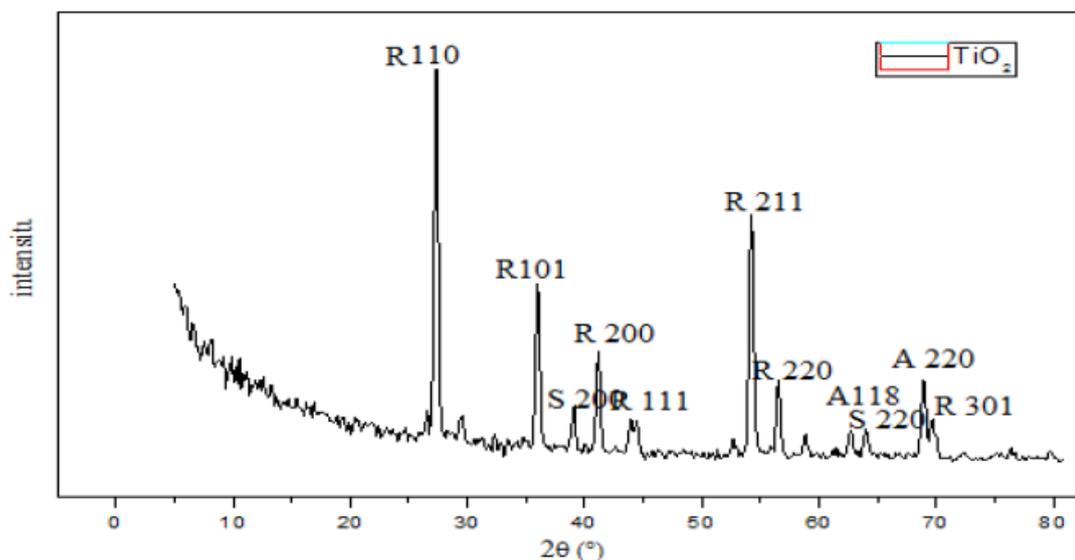


Figure IV.5 spectre de DRX de TiO_2 pur.

Le diagramme de diffraction du poly (acide lactique) présente un pic moins prononcé à $2\theta=17,55$. Des pics cristallins similaires ont été signalés par certains auteurs [119-121], qui sont en bon accord avec nos résultats, et qui ont été attribués à la diffraction des plans réticulaires (110), respectivement. Ces valeurs sont caractéristiques des formes α et α' du PLA dont la maille cristalline est de forme orthorhombique (ou pseudo-orthorhombique), de paramètres $a = 1,06$ nm, $b = 0,610$ nm et $c = 2,88$ nm [122,123].

Pour le diagramme des rayons X de nanocomposite PLA / TiO_2 traité par l'organosilane présente un pic plus intense par rapport au PLA pur ce qui explique la réaction entre le TiO_2 et les groupements ester de PLA (augmentation de la phase cristalline). Donc la charge joue le rôle de nucléon aussi elle crée une nouvelle forme cristalline.

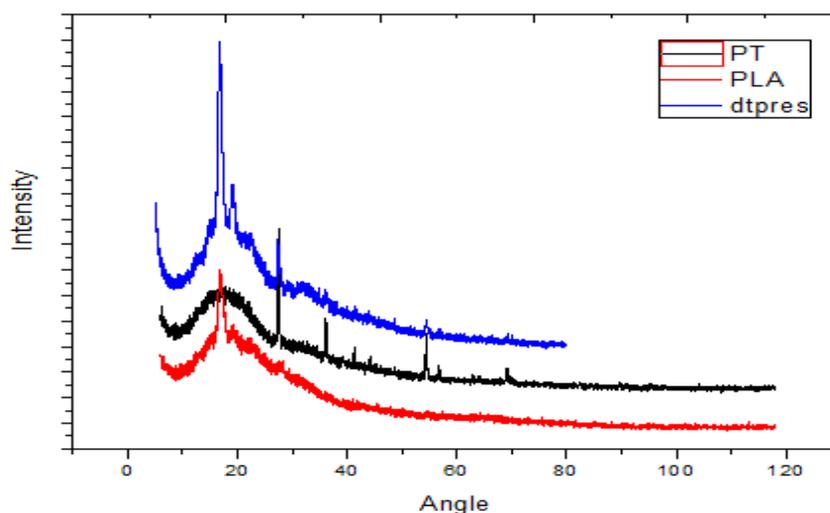


Figure IV.6 Spectre de DRX de PLA, PLA/TiO₂ et PLA/TiO₂ traité

Par contre dans la figure le traitement par l'acide stéarique diminue les forces superficielles de la charge qui explique la diminution de la taille cristalline de TiO₂ sans changement sur la phase cristalline du PLA.

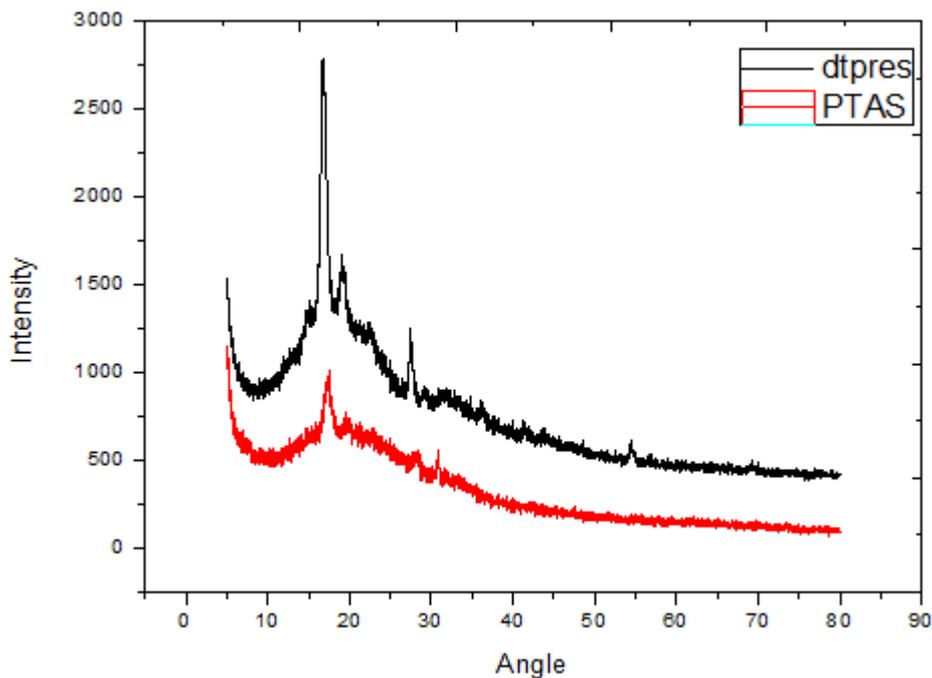


Figure IV.7 Spectre de DRX PLA/TiO₂ACST et PLA/TiO₂ PRES

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était l'élaboration des nanocomposites à base de PLA, dioxyde de titane traité par deux méthode pour avoir l'effet de traitement..

A partir des différents résultats obtenus, il peut être conclu que :

- ✓ Les résultats de la spectroscopie infrarouge (IF-TR) ont montrés que le mélange PLA/TiO₂ a été lié par une liaison chimique (liaison covalente), et que la condensation de la charge TiO₂ a été mise en évidence.
- ✓ La caractérisation morphologique par DRX a montré que notre nanocomposites obtenu est influé par le deuxième traitement (le traitement par les organosilanes) ce qui augmentes la phase cristalline de PLA et par contre le premier traitement diminue que la taille de la charge.

RÉFÉRENCE

BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Baley, C., Grohens, Y., et Pillin, I., "State of the art regarding biodegradable composites". *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, 14(2): p. 135-166, 2004.
- [2] M. Kolybaba, L.G. Tabil, S. Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang. *Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future*, presentation at the CSAE/ASAE Annual Intersectional Meeting, 2003.
- [3] El Hadji Babacar, *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*, thèse de doctorat, 2008.
- [4] Valentina Siracusa, Pietro Rocculi, Santina Romani et Marco Dalla Rosa. *Biodegradable polymers for food packaging: a review*, *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-643, 2008.
- [5] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. *Poly (lactic acid) fiber: an overview*. *Prog Polym Sci*; 32:455–82, 2007.
- [6] Erwin T.H. Vink, Karl R. Rabago, David A. Glassner, Patrick R. Gruber. *Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production*, *Polymer Degradation and Stability* 80, 403–419, 2003.
- [7] Garlotta D. *A literature review of poly (lactic acid)*. *J Polym Environ*; 9:63–84, 2001.
- [8] Si Jae Park, Sang Yup Lee, Tae Wan Kim, Yu kyung Jung et Taek Ho Yang. *Biotechnol. J.*, 7, 199–212, 2012.
- [9] Yu Kyung Jung, Tae Yong Kim, Si Jae Park et Sang Yup Lee. *Metabolic Engineering of Escherichia coli for the Production of Polylactic Acid and its Copolymers*, *Biotechnol. and bioeng.*, 105: 161–171, 2010.
- [10] Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. *Polylactic acid technology*. *Adv.Mater*;12:1841–6, 2000.
- [11] Gilding DK, Reed AM. *Biodegradable polymers for use in surgery polyglycolic/poly*
- [12] Kricheldorf HR, Kreiser-Saunders I, Boettcher C. *Polylactones. 31.Sn(II)octoateinitiated polymerization of l-lactide: a mechanistic study*. *Polymer*;36:1253–9,1995.*(lactic acid) homo- and copolymers. 1. Polymer*; 20:1459–64, 1979.
- [13] Ikada Y, Jamshidi H, Tsuji H, Hyon SH. *Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)*. *Macromolecules*; 20:904–6, 1987.

- [14] Tsuji H, Horii F, Hyon SH, Ikada Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic acid) s. 2. Stereocomplex formation in concentrated solutions. *Macromolecules*; 24: 2719–24, 1991.
- [15] Perego G, Cella GD, Bastioli C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *J Appl Polym Sci*; 59:37–43, 1996.
- [16] Janorkar AV, Metters AT, Hirt DE. Modification of poly (lactic acid) films: enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process. *Macromolecules*; 37:9151–9, 2004.
- [17] Bigg DM. Polylactide copolymers: effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Adv Polym Technol*; 24: 69–82, 2005.
- [18] Avérous L. et Pollet E. (eds.). *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology*, 2012
- [19] Avérous L. , *Poly(lactic acid): synthesis, properties and applications*. In: Belgacem N, Gandini A (eds) *Monomers, oligomers, polymers and composites from renewable resources*. Elsevier, Amsterdam, pp 433–450, 2008.
- [20] Avérous L. , *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review*. *J Macromol Sci Part C-Polym Rev* 44(3):231–274, 2004.
- [21] Martin O. et Avérous L., *Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems*. *Polymer* 42(14):6209–6219, 2001.
- [22] Yasuniwa M., Iura K., Dan Y., *Melting behavior of poly (L-lactic acid): Effects of crystallization temperature and time*. *Polymer* 48(18):5398–5407, 2007.
- [23] Labrecque L.V., Kumar R.A., Dave V., Gross R.A., McCarthy SP., *Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid)*. *J Appl Polym Sci* 66(8):1507–1513, 1997.
- [24] Jacobsen S., Fritz HG., *Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties*. *Polym Eng Sci* 39(7):1303–1310, 1999.
- [25] Kranz H., Ubrich N., Maincent P., Bodmeier R., *Physico mechanical properties of biodegradable poly (D,L-lactide) and poly (D,L-lactide-co-glycolide) films in the dry and wet states*. *J Pharm Sci* 89(12):1558–1566, 2000.
- [26] Ljungberg N., Andersson T., Wesslen B., *Film extrusion and film weldability of poly (lactic acid) plasticized with triacetone and tributyl citrate*. *J Appl Polym Sci* 88 (14):3239– 3247, 2003.
- [27] M.-B. Coltelli, I.D. Maggiore, M. Bertoldo, F Signori, S. Bronco, and D. Ciardelli. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, p. 1250, 2008.

[28] M. Murariu, A.D.S. Ferreira, M. Alexandre, and P. Dubois, *Polymers for Advanced Technology*, Vol. 19, p. 636, 2008.

[29] Z. Kulinski et E. Piorkowska. *Polymer*, Vol. 46, p. 10290, 2005.

[30] S.Domenek,C., Courgneau,V.Ducruet. *Characteristics and Applications of Poly (lactide), Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*, (183-224), 2011.

[31] Sawyer DJ., *Bioprocessing—no longer a field of dreams. Macromol Symp*; 201:271– 81, 2003.

[32] Dorgan JR., Lehermeier HJ., Palade LI., Cicero J., *Poly lactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. Macromol Symp*;175:55–66,2001

[33] Athanasiou KA., Niederauer GG., Agrawal CM., *Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers. Biomaterials*;17:93–102, 1996

[34] Auras R., Harte B., Selke S., *An overview of polylactides as packaging materials. Macromol Biosci*;4:835–64, 2004.

[35] Mac Carthy-Bathes L., *Biodegradable blossom into field of dreams for packagers. Plast. World*, 51(3), 22-25, 1993

[36] Lunt J., *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. Polym Degrad Stabil* 59(1–3):145–152,1998.

[37] Steinbuchel A., Doi Y.,*Biopolymers: polyesters III—applications and commercial products*, vol 4. Wiley-VCH, Weinheim.2002.

[38] Bigg DM., *Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. J Eng Appl Sci* 2:2028–2039. 1996.

[39] Smith, A.W. *Journal of the Society of Archivists*, 20, p. 25 (1999).

[40] Bunsell, A.R. VCH Publishers, p. 343 (1996).

[41] www.lavoixeco.com

[42] www.clubtex.com

[43] Paire, C. *Composite fireproof and waterproof textile and clothing and seat comprising such a textile* (1992).

[44] Sodetz, R.O. *Waterproof textile*. (1995).

[45] Sletkina, L.S., Pedina, L.V. and Kolokolkina, N.V. *fibre chemistry*, 27, p. 328 (1996).

[46] M. Latroche, L. Brohan, R.Marchand, M. Tournoux; *J. Solid State Chem.* ; 81 (1989) 78.

- [47] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux; *Mat. Res. Bull.* ; 15 (1980)1129.
- [48] T. P. Feist, O. K. Davies; *J. Solid State Chem.* ; 101 (1992) 275.
- [49] J. Akimoto, Y. Gotoh, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki, H. Akei; *J. Solid State Chem.* ;113 (1994) 27.
- [50] T. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess; *Ultramicroscopy* ; 81 (2000)263.
- [51] JCPDS ref. 21-1272 ; *Nat. Bur. Stand. (US) Monogr* ; 25 (1969).
- [52] E. P. Maegher, G. A. Lager; *Canadian Mineralogist* ; 17 (1979) 77.
- [53] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson; *American Mineralogist* ; 80 (1995) 448.
- [54] K. Bendeliani ; *Geochem. Int.* ; 3 (1966) 387.
- [55] P. Y. Simons, F. Dachille; *Acta Crystal.* ; 23 (1967) 334.
- [56] Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S., Ahuja R., Prokopenko V. B., Dmitriev V., Weber H.-P., Osorio-Guillen J. M., Johansson B. ; *Phys. Rev. Lett.* ; 87 (2001) 275-501.
- [57] L. S. Dubrovinsky, N. A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N. M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson; *Nature*; 410 (2001) 653.
- [58] M. Mattesini, J. S. Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, R. Ahuja; *Physical Review B*; 70 (2004) p.212101.
- [59] [Http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm](http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm).
- [60] M. Grätzel, *Comments Inorg. Chem.* 12, (1991) 93.
- [61] J. F. Marucco and B. Poumellec, *J. Phys. Chem. Solids*, 46 (1985) 709.
- [62] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Franckel, M. J. Aehrig, K. Phillips, J. A. Schäffer and G. Rocker, *Surface science*, 139 (1984) 333.
- [63] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca-Raton, Florida, 63ème édition, (1982-1983)
- [64] L. B. Lin, S. D. Mo and D. L. Lin, *J. Phys. Chem. Solids*, 54 (1993) 907.
- [65] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26, 1279.
- [66] V. Eliet, Thèse de l'Université de Paris 11, 1996.

- [67] L. Kavan, M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6716-6723.
- [68] H. Berger, H. Tang, F. Levy. *J. Crystal. Growth.* 103 (1993) 108.
- [69] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy. *J. App. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [70] Z. Pintier, these de doctorat, Lyon(2002).93
- [71] M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO_x Gases in Aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, vol.45, (1999), no1, p. 38-50.
- [72] Pere Rocai Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris VII (1988).
- [73] H. Zhang and J. Banfield, "Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates : insights from TiO₂," *Journal of Physical Chemistry B* 104, 3481 (2000).
- [74] H. Zhang and J. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania," *Journal of Materials Chemistry* 8(9), 2073 (1998).
- [75] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Modeling the morphology and phase stability of TiO₂ nanocrystals in water," *Journal of Chemical Theory and Computation* 1(1), 107 (2005).
- [76] A. Barnard, P. Zapol, and L. A. Curtiss, "Anatase and rutile surfaces with adsorbates representative of acidic and basic conditions," *Surface Science* 582, 173 (2005).
- [77] A. Barnard and L. A. Curtiss, "Prediction of TiO₂ nanoparticle phase and shape transitions controlled by surface chemistry," *Nano Letters* 5(7), 1261 (2005).
- [78] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chanéac, F. Vilain, E. Tronc, and J. P. Jolivet, "Size tailoring of TiO₂ anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy," *Journal of Materials Chemistry* 13, 877 (2003).
- [79] H. Zhang, M. Finnegan, and J. F. Banfield, "Preparing single-phase nanocrystalline anatase from amorphous titania with particle sizes tailored by temperature," *Nano Letters* 1(2), 81 (2001).
- [80] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook*, IFI/Plenum Press, New York, 1982.
- [81] Zhang, H. and Banfield, J.F., *J. Phys. Chem. B*, 2000. 104: p. 3481.
- [82] Chrétien, A. and Freundlich, W., *Masson et Cie*, 1963. 9: p. 1-8.
- [83] Rajeshwar K. and *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.
- [84] Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Et Bahnemann D.W., *Chem. Rev.*, 1995. 95.: p. 69 - 96.

- [85]. Mills, S. Leunte. Journal of photochemistry and photobiology, 108 (1997) 1.
- [86]. M.Anpo, P. Tundo, P.Anastas, Eds.; In Green Chemistry; Oxford University Press, 2000.
- [87]. L.Zang, W. Macyk, C. Lange, W. F. Maier, C.Antonius, D. Meissner, H.kisch, Chem. Eur. J. 6 (2000) 379.
- [88]. A. Danion , thèse de Doctorat, L'école centrale de Lyon (2004).
- [89]. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman, Phys. Rev. B, 2000, 61, 7459-7465
- [90]. <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>
- [91]. P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech. Phys., 1931, 12, 593-601
- [92]. H. Tang, H. Berger, P. Schmid, F. Levy, G. Burry, Solid State Commun., 1993, 87, 847-850
- [93]. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, J. Phys. Chem., 1995, 99, 16646–16654
- [94]. Fujishima A. , Honda K. ,Nature, 1972. 238: p. 37-38.
- [95]. Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. A.,Surface Science Reports, 2008. 63(12): p. 515-582.
- [96]. Herrmann, J.M. ,Catalysis. Today, 1999. 53: p. 115-129.
- [97]. Serpone, N., Lawless, D. and Pellizzetti, E.,E. Pelizzetti (ed), Kluwer Academics Publishers, 1996: p. 657-673.
- [98]. Rajeshwar, K.,Journal of Applied Electrochemistry, 1995. 25 (12): p. 1067-1082.
- [99]. Litter, M.I.,Applied Catalysis B: Environmental, 1999. 23: p. 89-114.
- [100] J. M. Hermann, Entropie 36, 228 (2000) 12.
- [101] C. Jaussaud, O. Paisse and R. Faure, Photocatalysed degradation of uracil in aqueous titanium dioxide suspensions mechanisms, pH and cadmium chloride effects, J. of phoyochemistry and photobiology A, 2-3 (2000) 157.
- [102] D. Diakit , Thèse de Doctorat, Dijon, (1985).
- [103] G. N. Schrauzer and T. D. Guth, J. Am. Chem. Soc., 99 (1997) 7189.
- [104] M. Bathat, J. Mugnier and C. Bovier, Mater. Chem. Phys., 32 (1992) 203.
- [105] P. P. Hermann and D. Wildmann, IEEE J. Quant. Electron, 19 (1983) 1735.
- [106] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, H. Schilling and A. Zmelty, New low emmissivity coating on TwinMag sputtered TiO2 and Si3N4 layers, Thin solid films, 351 (1999) 254-259.

- [107] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmely, Some properties of TiO₂ layers prepared by medium frequency reactive sputtering, *Surface and coatings technology*, 112 (1999) 261-266.
- [108] T. Maruyama and T. Nishimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 1634.
- [109] T. Y. Tien, H. L. Dtdler and E. F. Gibson, *American ceramic society bulletin*, 54 (1975) 280.
- [110] Ngaotrakanwivat, P. , Tatsuma, T. , Saitoh, S., Ohko, Y. , et al., *Phys. Chem.Chem. Phys.*, 5 (2003) 3234-3237.
- [111] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* , 148 (2001) 24- 28.
- [112] B. Oregan, and M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737-740.
- [113] T. BEUVIER, thèse de doctorat, ÉCOLE DOCTORALE -3MPL- (2009).
- [114] Beaudry, B. et Gschneidner, K. *Preparation and basic properties of the rare earth metals*, volume 1, chapitre 2, 225. North Holland, Amsterdam (1978)
- [115] M. Grandcolas, *Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques*, Thèse de Doctorat, Ecole de chimie, Polymères et Matériaux, (2009).
- [116] C. Badre, *Etude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact : Influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés*, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie CURIE-Paris VI, (2007).
- [117]. H.Ma, T.Shi, Q.Song, «Synthesis and Characterization of Novel PVA/SiO₂-TiO₂ HybridFibers», *Fiber journal*, 2014.
- [118] S.F. Resende , E.H.M. Nunes, M. Houmard, W.L. Vasconcelos, « Simple sol–gel process to obtain silica-coated anatase particles with enhanced TiO₂-SiO₂ interfacial area », *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, 2014.
- [119]. Kawai, T., Rahman, N., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Nakano, M., Matsuda, M. (2007). Crystallization and melting behavior of poly(L-lactic acid). *Macromolecules*, 40(26), 9463-9469.
- [120]. Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., Domb, A. J. (2007). Investigation of phase transitional behavior of poly(L-lactide)/poly(D-lactide) blend used to prepare the highly-oriented stereocomplex. *Macromolecules*, 40(4), 1049-1054.

[121]. Bouapao, L., Tsuji, H. (2009). Stereocomplex Crystallization and Spherulite Growth of Low Molecular Weight Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) from the Melt. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(12), 993-1002.

[122]. Pan, P., Inoue, Y. (2009). Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 605-640.

[123]. Cartier, L., Okihara, T., Ikada, Y., Tsuji, H., Puiggali, J., Lotz, B. (2000). Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer*, 41(25), 8909-8919.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'élaboration des nano composites à base d'un bio polymère PLA et dioxyde de Titane (TiO_2) traité par deux méthodes pour avoir l'effet de traitement, Les propriétés structurales et optiques ainsi que la composition chimique ont été caractérisées par de nombreuses techniques de caractérisation telles que DRX, DRUV.

Abstract:

The aim behind this thesis is the elaboration of nano-composites based on a PLA bio-polymer and titanium dioxide (TiO_2) treated by two methods to have the effect of treatment, the structural and optical properties as well as the chemical composition have been characterized by numerous characterization techniques such as DRX, DRUV.