

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THESE**

**Présentée au Département de Génie des Procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Matériaux Polymères**

**Par**

**Madame DEGHICHE Amani**

**THEME**

**Formulation et caractérisation des nanocomposites à matrice polymère-biodégradable et renforts minéraux ou organiques**

**Soutenue le ...../...../..... devant le Jury:**

<b>BENACHOUR Djafer</b>	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	<b>Président</b>
<b>HADDAOUI Nacerddine</b>	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	<b>Directeur de thèse</b>
<b>HELLATI Abdelhak</b>	M.C.A	Univ. M. E. El-Ibrahimi B.B.A	<b>Examineur</b>
<b>GUESSOUM Melia</b>	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	<b>Examinatrice</b>
<b>BAOUZ Touffik</b>	M.C.A	Univ. Abderrahmane Mira Bejaia	<b>Examineur</b>

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

**Mes chers parents**

**Mon mari ZERRIOUH Ali**

**Mes enfants Anes, Aicha Nour Elhouda, Albaraa**

**Mes sœurs et mon frère**

**A mes familles DEGHICHE et ZERRIOUH**

## REMECIEMENTS

*Avant toute chose, Miséricorde et louanges à **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force, la santé et la patience de mener mon humble travail à terme sans perdre courage malgré les difficultés.*

*Ma gratitude sincère et profonde est adressée à mon Directeur de thèse, Professeur à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, Mr. **Nacerddine HADDAOUI** pour sa disponibilité et les nombreux conseils, remarques et suggestions qui m'ont permis d'améliorer constamment la qualité de ce travail ainsi que pour la gentillesse et la patience qu'il a manifesté à mon égard durant ces longues années de préparation de cette thèse.*

*Je tiens également à remercier Mr. **Dario Cavallo** docteur à l'Université de Genova et tous les membres de son laboratoire, pour leur accueil cordial, pour avoir mis à ma disposition le matériel dont j'avais besoin.*

*Aussi je m'exprime mes sincères remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail.*

*Par ailleurs, Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du département de Génie des Procédés. Aussi, un gros merci aux ingénieurs et techniciens des laboratoires de : Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), et du Hall des Polymères. Finalement, un gros merci à tous mes amis (es) du laboratoire entre autres pour les bons moments passés tout le long de ces années.*

## LISTES DES FIGURES

## Chapitre I

<b>Figure I.1.</b> Les deux étapes clés du processus de biodégradation.	7
<b>Figure I.2.</b> Classification des matériaux polymères biodégradables.	8
<b>Figure I.3.</b> Deux isomères du l'acide lactique.	9
<b>Figure I.4.</b> Polycondensation directe de l'acide lactique.	10
<b>Figure I.5.</b> Polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du lactide.	11
<b>Figure I.6.</b> Différentes structures de nano-composite.	15
<b>Figure I.7.</b> Type de nanocharges : (a) les nanofeuillets 1D, (b) les nanotubes ou nanofibres 2 D et (c) les nanoparticules 3 D.	15
<b>Figure I.8.</b> Schéma de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.	16
<b>Figure I.9.</b> Elaboration de nanocomposites par voie directe en solution.	17
<b>Figure I.10.</b> Elaboration de nanocomposite par voie fondue.	18
<b>Figure I.11.</b> Structure cristallographique de particule $\text{TiO}_2$ : a-anatase b-brookite c-rutile.	19
<b>Figure I.12.</b> Schéma du processus photocatalyse.	22
<b>Figure I.13.</b> Préparation d'oxyde de Graphene.	26
<b>Figure I.14.</b> Modèles proposés par la littérature pour la structure du OG.	27

## Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Elongation entre deux atomes	53
<b>Figure II.2.</b> Déformation des angles de valence	53
<b>Figure II.3.</b> Angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4	54

---

<b>Figure II.4.</b> Couplage élongation-flexion	<b>54</b>
<b>Figure II.5.</b> Courbe d'énergie de Van der Waals	<b>55</b>
<b>Figure II.6.</b> Interactions électrostatiques entre deux atomes	<b>56</b>
<b>Figure II.7.</b> Représentation des minima locaux et du minimum global	<b>58</b>

### Chapitre III

<b>Figure III.1.</b> Structure chimique du polyacide lactique PLA.	<b>71</b>
<b>Figure III.2.</b> Schéma mécanique soustractif QM/MM utilisé pour les calculs DFT du PLA.	<b>76</b>
<b>Figure III.3.</b> Spectres IRTF du TiO <sub>2</sub> et du AS modifié par le TiO <sub>2</sub> .	<b>79</b>
<b>Figure III.4.</b> Spectres IRTF de PLA pur, PLA-TiO <sub>2</sub> (3%) et PLA-TiO <sub>2</sub> -AS(3%).	<b>81</b>
<b>Figure III.5.</b> Spectres DRX du dioxyde de titane pur TiO <sub>2</sub>	<b>82</b>
<b>Figure III.6.</b> Spectres DRX du PLA pur et du PLA-TiO <sub>2</sub> -AS(3%)	<b>82</b>
<b>Figure III.7.</b> Thermogramme DSC du PLA pur.	<b>83</b>
<b>Figure III.8.</b> Thermogrammes DSC du PLA pur et des nanocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> -AS (X%).	<b>84</b>
<b>Figure III.9.</b> Thermogrammes DSC des nanocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> (10%) -AS(X%).	<b>86</b>
<b>Figure III.10.</b> Thermogrammes ATG du PLA pur et des nanocomposites PLA-TiO <sub>2</sub> (X%)-AS.	<b>87</b>
<b>Figure III.11.</b> Réactivité globale DFT	<b>90</b>
<b>Figure III.12.</b> Energies d'interaction du système ternaire PLA-AS-TiO <sub>2</sub>	<b>91</b>
<b>Figure III.13.</b> Energies d'interaction du système ternaire PLA-AS-TiO <sub>2</sub>	<b>91</b>
<b>Figure III.14.</b> Graphique moléculaire du complexe optimisé TiO <sub>2</sub> /AS	<b>94</b>

---

## Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b> Réactivité globale DFT du PLA, OG et l'acide stéarique	104
<b>Figure IV.2</b> la réactivité globale DFT du complexe PLA/OG, OG-AS et de PLA/OG-AS	105
<b>Figure IV.3</b> DOS de PLA,OG, AS et leur complexe	106
<b>Figure. IV.4</b> Surfaces COSMO pour PLA, OG et AS dans les solvants : a ( Chloroforme, b) dichlorométhane et c) Chlorure de méthane	108
<b>Figure IV.5.</b> Profils Sigma du PLA, OG et AS dans les solvants : a) dichlorométhane, b) Chloroforme et c) Chlorure de méthane	110
<b>Figure.IV.6</b> Surfaces COSMO pour PLA, OG et AS dans les solvants : a (Chloroforme, b) dichlorométhane et c) Chlorure de méthane	111
<b>Figure IV.7.</b> Profils Sigma du complexe OG-SA, PLA/OG et PLA/OG-AS dans le solvant de dichlorométhane	112

### LISTES DES TABLEAUX

#### Chapitre I

<b>Tableau I.1.</b> Propriétés de la phase anatase et rutile du dioxyde de titane.	<b>21</b>
--	-----------

#### Chapitre III

<b>Tableau III.1.</b> Principales caractéristiques physiques du PLA	<b>72</b>
---	-----------

<b>Tableau III.2.</b> Propriétés physiques du TiO <sub>2</sub>	<b>72</b>
--	-----------

<b>Tableau III.3.</b> Propriétés thermiques et cristallinité du PLA pur et des nanocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> -AS(X%).	<b>85</b>
---	-----------

<b>Tableau III.4.</b> Propriétés thermiques et cristallinité du PLA pur et des nanocomposites PLATiO <sub>2</sub> (10%) -AS(x%).	<b>86</b>
--	-----------

<b>Tableau III.5.</b> Données ATG du PLA pur et des nanocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> -AS(X%).	<b>88</b>
--	-----------

<b>Tableau III.6.</b> Réactivité globale de la DFT	<b>88</b>
--	-----------

<b>Tableau III.7.</b> Mélange des deux systèmes en interaction PLA-TiO <sub>2</sub> et PLA-AS en utilisant le module de mélange : Les énergies sont en kcal mol <sup>-1</sup>	<b>93</b>
---	-----------

<b>Tableau III.8.</b> Paramètres topologiques au BCP des contacts d'interaction dans le complexe TiO <sub>2</sub> /AS.	<b>94</b>
--	-----------

## Liste des abréviations

CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
PHA	Polyhydroxyalcanoates
PLA	Polyacide lactique
POC	Polymérisation par ouverture de cycle
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
T <sub>f</sub>	Température de fusion
PS	Polystyrène
TiO <sub>2</sub>	Oxyde de titane
AS	Acide stéarique
SA	Stearic acid
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
OG	Oxyde de Graphene
GO	Graphene oxide
DMF	N,N-diméthylformamide
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
THF	Tétrahydrofurane
ZnO	Oxide de zinc
OM	Orbitale moléculaire
OA	Orbitales atomiques
NNDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
AM1	Austin model 1
PM3	Parametric method 3
DFT	Théorie de la densité fonctionnelle
MM	Mécanique Moléculaire
VDW	Van der Waals
AIM	Atoms in molecules
DMol3	Density functional calculations on molecules
DNP	Double numerical basis site with polarization
DOS	Density d'états
OPLS	Optimized Potentials for Liquid Simulation
UFF	Universal Force Field



AMBER	Assisted Model Building with Energy Refinement
DM	Dynamique Moléculaire
NVT	Ensemble Canonique
ADF	Amsterdam Density Functional
QM	Mécanique Quantique
$\Delta H_{cc}$	Enthalpie De Cristallisation a Froid
$\Delta H_f$	Enthalpie de Fusion.
OMF	Orbitales Moléculaires Frontières
HOMO	Orbitale Moléculaire La Plus Occupée
LUMO	Orbitale Moléculaire Inoccupée La Plus Basse
HBD	Donneur De Liaison Hydrogène
HBA	Accepteur De Liaison Hydrogène
$\rho_c$	Densité Electronique

Dédicaces	I
Remerciements	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VII
Sommaire	VIII
Introduction générale	1
Références bibliographiques	4

### **Chapitre I : Généralités sur les nanocomposites à base de polyacide lactique**

I.1. Biopolymères	6
I.1.1. Intérêts des polymères biodégradables	6
I.1.2. Définitions de la biodégradation	6
I.1.3. Classification des polymères biodégradables	7
I.1.3.1. Les polymères obtenus à partir de ressources fossiles	7
I.1.3.2. Les polymères obtenus à partir de ressources renouvelables	8
I.2. Polyacide lactique	9
I.2.1. Définition	9
I.2.2. Synthèse du PLA	9
I.2.2.1. Polycondensation directe	10

## SOMMAIRE

---

I.2.2.2. Polymérisation par ouverture du cycle	10
I.2.3. Propriétés du PLA	11
I.2.3.1. Propriétés thermiques et cristallinité	11
I.2.3.2. Propriétés mécaniques	11
I.2.4. Biodégradation de PLA	12
I.2.5. Domaines d'applications du PLA	13
I.3. Nanocomposites	13
I.3.1. Définition	13
I.3.2. Les intérêts des nanocomposites/composites	14
I.3.3. Structure des nano-composites	14
I.3.4. Classification des nanocomposites	15
I.3.5. Les voies de synthèse des nanocomposites	16
I.3.5.1. Voie in-situ	16
I.3.5.2. Voie en solution	17
I.3.5.3. Voie fondue	17
I.4. Le dioxyde de titane	18
I.4.1. Propriétés de dioxyde de titane	19
I.4.1.1. Propriétés structurales	19
I.4.1.2. Propriétés photo-catalytiques	21
I.4.2. Secteurs et applications de TiO <sub>2</sub>	22
I.5. Oxyde de Graphene	23
I.5.1. Introduction	23

I.5.2. Histoire de synthèse d'oxyde de Graphene	24
I.5.3. Structure de l'oxyde de graphène.	26
I.6. Nanocomposites à base d'une PLA	27
I.6.1. Nanocomposites PLA/TiO <sub>2</sub>	27
I.6.2. Nanocomposites PLA/OG	29
I.6.3. Nanocomposites PLA/TiO <sub>2</sub> -OG	31
Références bibliographiques	32

### **Chapitre II : Etude Structurale Par Calcul Théorique**

II.1. Introduction	42
II.2. Modélisation moléculaire	43
II.2.1 Principe de modélisation moléculaire	43
II.2.2. Les méthodes de la modélisation moléculaire	44
II.2.2.1. Méthodes quantiques	44
II.2.2.2. La mécanique moléculaire	44
II.2.2.3. La dynamique moléculaire	45
II.3. Notions de chimie quantique	45
II.4. Mécanique moléculaire	50
II.4.1. Champ de force	51
II.4.2. Paramétrisation	56
II.4.3. Différents champs de force en mécanique moléculaire	57
II.4.4. Minimisation d'énergie	58
II.4.5. Méthode de la pente abrupte « steepest descent »	59
II.4.6. Méthode du gradient conjugué	59
II.5. Dynamique moléculaire	59
II.5.1. Techniques numériques de dynamique moléculaire	60
II.6. Les principaux programmes utilisés	65

II.6. Conclusion	67
Références bibliographiques	68

### **Chapitre III : L'effet du TiO<sub>2</sub> modifié par l'acide stéarique sur les nanocomposites PLA : propriétés morphologiques et thermiques à l'échelle microscopique**

III.2	Partie expérimentale	71
III.2.1.	Matériaux	71
III.2.	Méthodologie expérimentale	73
III.2.1.	Préparation des nanobiocomposites à base de PLA et TiO <sub>2</sub>	73
III.3.	Techniques des caractérisations	73
III.3.1.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	73
III.3.2.	Diffraction des rayons X (DRX)	74
III.3.3.	Analyse calorimétrique différentiel (DSC)	74
III.3.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG)	75
III.4.	Détails computationnels	75
III.5.	Résultats et discussions	79
	Conclusion	95
	Références	96

### **Chapitre IV : Investigation théoriques sur l'effet du traitement surfacique d'oxyde de graphene quantum dots par l'acide Stéarique sur les propriétés du PLA : DFT, aperçu COSMO-RS**

IV.1	Introduction	100
IV.2	Méthode de calcul	101
IV.3	Résultats et discussion	102
a.	Descriptif moléculaire quantique	102
b.	Densité d'états (DOS)	106
c.	Etude COSMO-RS	107

## SOMMAIRE

---

IV.3 Conclusion	113
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>118</b>
<b>Annexes</b>	<b>121</b>
<b>Résumé</b>	

# **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Au cours des dernières décennies, l'environnement est devenu l'une des préoccupations mondiales majeures, notamment face à la pollution, à l'épuisement des ressources naturelles et à la dégradation de l'environnement. En conséquence, des efforts de recherche ont été développés à différents niveaux pour trouver des solutions alternatives. Une préoccupation particulière est le domaine de l'emballage, qui produit de grandes quantités de déchets plastiques non dégradables accumulés dans des zones critiques de la planète, causant de graves problèmes et représentant des coûts de recyclage élevés [1]. Par conséquent, les polymères biodégradables sont très souvent évoqués comme une des solutions de ce problème [2][3].

Les biopolymères sont des matériaux renouvelables, respectueux de l'environnement et biodégradables, qui peuvent être utilisés comme un substitut idéal aux polymères à base de pétrole qui sont de nature synthétique [4]. Elle sont définis comme des matériaux dont les caractéristiques chimiques et physiques subissent une détérioration et se dégradent complètement lorsqu'ils sont exposés à des micro-organismes, à des processus aérobies et anaérobies [5], et parmi ces polymères biodégradable poly (acide lactique) (PLA) peuvent être considérés comme l'un des biopolymères les plus attrayants en raison de ses propriétés physiques, de sa capacité de renouvellement et de sa biodégradabilité, trouvant des applications dans de nombreux domaines de l'ingénierie et de la technologie [6]. Le PLA est un polyester aliphatique dont le monomère, l'acide lactique, dérive de glucides de cultures agricoles telles que le maïs, la pomme de terre et le manioc [4] par fermentation bactérienne et c'est l'un des biopolymères les plus couramment utilisés produits de nos jours à l'échelle industrielle. De plus, il a une bonne transparence, une ténacité modérée et une biocompatibilité, ce qui conduit à sa large applicabilité. Par exemple, le PLA présente une thermoplasticité, ce qui le rend utile comme matériau d'emballage. De plus, ses fibres ont été utilisées pour la fabrication de produits jetables (vaisselle jetable et divers matériaux d'emballage), d'automobiles (composants de voiture tels que portes, tapis de sol et sièges), de vêtements, d'électronique (boîtier d'ordinateur et de téléphone portable) et de produits médicaux et de santé. Matériel (matériel de fixation interne en orthopédie et sutures de démantèlement [7], [8]. Cependant, le PLA présente certains défauts inhérents, tels que sa fragilité, sa thermolabilité et son coût élevé, qui limitent ses applications, notamment dans les



## INTRODUCTION GENERALE

emballages. De nombreuses techniques ont été explorées pour surmonter ces lacunes, telles que la plastification, la copolymérisation, le mélange avec d'autres polymères et le renforcement à l'aide de nanoparticules [9–11].

La stratégie du nanocomposite à base de polymère, incorporant de petites quantités de nanocharges dans la matrice polymère, présente un intérêt considérable en raison de l'amélioration significative des propriétés mécaniques et physiques par rapport à ces polymères purs ou aux micro et macro-composites conventionnels. De plus, les nanoparticules provoquent réduction significative de l'inflammabilité et offrent également des avantages supplémentaires tels qu'une faible densité, une transparence, un bon écoulement, de meilleures propriétés de surface. Les améliorations peuvent être principalement attribuées à leurs petites distances interparticulaires et à la conversion d'une grande partie de la matrice polymère près de leurs surfaces en une interphase de propriétés différentes ainsi que les fortes interactions entre les polymères et les charges. Diverses nanocharges appartenant à la nature organique et inorganique ont été utilisées pour l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques de matrices polymères [12], tel que le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  [13], l'oxyde de graphène OG [14] et pendant ce temps, peuvent combinées les deux pour excellente les déférentes propriétés spécialement la photodegradation [15].

Le travail mené au cours de cette thèse est pour objectif d'améliore les propriétés d'un matrice biodégradable (PLA) par l'effet de nanocharges inorganique  $\text{TiO}_2$  ainsi que le rôle de l'agent de fonctionnalisation qui joue sur les interactions entre la nanocharge et la matrice, en vue de conférer au matériau les propriétés souhaitées l'échelle microscopique, est une étude théorique sur le nano composite PLA-OG et l'effet du traitement surfacique d'oxyde de graphène quantum dots par l'acide stéarique sur les propriétés du PLA

Notre thèse présente quatre grands chapitres :

Le chapitre I présente la partie bibliographique de cette thèse où la théorie général autour de biopolymère, poly lactique acide, dioxyde de titane, l'oxyde de graphène sera présenté d'une manière exhaustive. Ensuite nous donnerons un aperçu sur les nanocomposites ainsi que des recherches récentes sur les nanocomposites à base de PLA/ $\text{TiO}_2$ , PLA/GO, PLA/ $\text{TiO}_2$ -OG.

## INTRODUCTION GENERALE

Pour le deuxième chapitre, la définition et les principes de modélisation ont été traités dans le but de mieux comprendre la structure et les différentes propriétés physico-chimiques. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être réparties en trois catégories : Les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Le troisième chapitre présente une étude expérimentale et théorique sur les effets de l'acide stéarique comme agent de fonctionnalisation sur la dispersion du  $\text{TiO}_2$  et comme agent plastifiant et son effet sur la morphologie et les propriétés thermique du PLA expliquant ces phénomènes par l'utilisation des calculs DFT dans les phases aqueuse et gazeuse.

Le dernier chapitre montre une étude théorique sur les nanocomposites PLA/OG et l'utilisation de l'acide stéarique comme agent de fonctionnalisation entre eux, où l'étude de ce phénomène a été basée sur l'application de calculs DFT, DOS, ainsi que COSMO-RS

En fin, termine cette thèse par une conclusion générale.

**References bibliographies**

- [1] J. Muller, C. González-Martínez, and A. Chiralt, "Combination of Poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging," *Materials (Basel)*, vol. 10, no. 8, 2017.
- [2] S. Agarwal, "Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 221, no. 6, 2020.
- [3] A. N. Malathi, K. S. Santhosh, and U. Nidoni, "Recent Trends of Biodegradable Polymer: Biodegradable Films for Food Packaging and Application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging," *AIMS Mol. Sci.*, vol. 3, no. 2, -79, 2016.
- [4] K. K. Sadasivuni, P. Saha, J. Adhikari, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, and J. J. Cabibihan, "Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review," *Polym. Compos.*, vol. 41, no. 1, 2020.
- [5] M. Abhilash and D. Thomas, *Biopolymers for Biocomposites and Chemical Sensor Applications*, no. October. (2017).
- [6] R. Scaffaro, F. Lopresti, and L. Botta, "PLA based biocomposites reinforced with *Posidonia oceanica* leaves," *Compos. Part B Eng.*, vol. 139, 2018.
- [7] S. Ubeda, M. Aznar, P. Alfaro, and C. Nerín, "Migration of oligomers from a food contact biopolymer based on polylactic acid (PLA) and polyester," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 411, no. 16, 2019.
- [8] F. L. Jin, R. R. Hu, and S. J. Park, "Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly(lactic acid) polymer: A review," *Compos. Part B Eng.*, vol. 164, no. August 2018, 2019,
- [9] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," 2001.
- [10] J. J. Kolstad, E. T. H. Vink, B. De Wilde, and L. Debeer, "Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 7, Jul. 2012.
- [11] J. M. Onyari, F. Mulaa, J. Muia, and P. Shiundu, "Biodegradability of poly (lactic acid), preparation and characterization of PLA/gum Arabic blends," *J. Polym. Environ.*, vol. 16,

no. 3, Jul. 2008.

- [12] I. Widiastuti, "Polylactide nanocomposites for packaging materials: A review," AIP Conf. Proc., vol. 1710, 2016.
- [13] A. Buzarovska, "PLA Nanocomposites with Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," Polym. - Plast. Technol. Eng., vol. 52, no. 3, Feb. 2013,
- [14] Y. Sun and C. He, "Synthesis and stereocomplex crystallization of poly(lactide)-graphene oxide nanocomposites," ACS Macro Lett., vol. 1, no. 6, Jun. 2012.
- [15] N. M. Eleftheriadou, A. Ofrydopoulou, M. Papageorgiou, and D. Lambropoulou, "Development of novel polymer supported nanocomposite GO/TiO<sub>2</sub> films, based on poly(L-lactic acid) for photocatalytic applications," Appl. Sci., vol. 10, no. 7, Apr. 2020.

## **Chapitre I**

### **Présentation générale et données bibliographiques**

## Chapitre I

### Présentation générale et données bibliographiques

#### I. Généralités sur les nanocomposites à base de polyacide lactique

##### I.1. Biopolymères

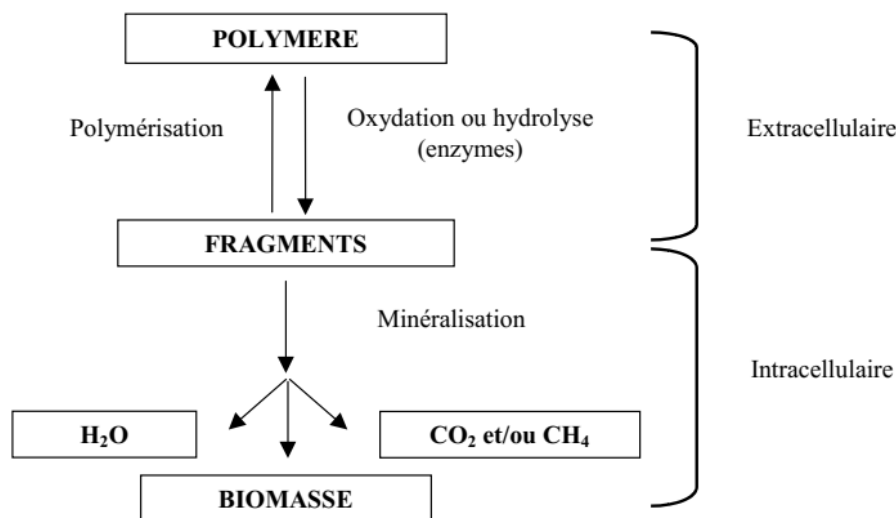
###### I.1.1. Intérêts des polymères biodégradables

La préservation de nos systèmes écologiques suscite aujourd'hui une inquiétude croissante. La plupart des polymères synthétiques actuels sont produits à partir de produits pétrochimiques et ne sont pas biodégradable, les polymères persistants génèrent des sources importantes de pollution environnementale, nuisant à la faune et à la flore lorsqu'ils sont dispersés dans la nature [1]. Il est largement admis que l'utilisation de polymères durables dans des produits à courte durée de vie, tels que les applications d'ingénierie, l'emballage, la restauration, la chirurgie et l'hygiène, n'est pas adéquate. Le potentiel des polymères biodégradables est reconnu depuis longtemps car ils pourraient être un moyen intéressant de surmonter la limitation des ressources pétrochimiques dans le futur. Cependant, jusqu'à présent, les polymères biodégradables n'ont pas trouvé des applications dans les industries pour remplacer largement les matières plastiques conventionnelles, les raisons étant leurs coûts de production élevés et parfois leurs propriétés [2].

###### I.1.2. Définitions de la biodégradation

La biodégradation est un processus naturel par lequel les produits chimiques organiques présents dans l'environnement sont convertis en composés plus simples, cette dégradation de la matière organique causée par l'activité biologique, principalement sous l'action enzymatique des microorganismes donnent généralement les composés suivants sous forme de  $\text{CO}_2$ , une nouvelle biomasse et l'eau (en présence d'oxygène, c'est-à-dire des conditions aérobies) ou de méthane (en l'absence d'oxygène, c'est-à-dire des conditions anaérobies)[3], leur mécanisme se produit en deux étapes (figure I.1). La première est la fragmentation du polymère en espèces de masse moléculaire inférieure par le biais de réactions abiotiques, c'est-à-dire par oxydation,

photodégradation ou hydrolyse, ou réactions biotiques, c'est-à-dire dégradations par les micro-organismes. Il s'agit de suivi de la bioassimilation des fragments de polymères par des micro-organismes et de leur minéralisation. La biodégradabilité dépend non seulement de l'origine du polymère, mais aussi de sa structure chimique et les conditions de dégradation de l'environnement [2–6].



**Figure I.1.** Les deux étapes clés du processus de biodégradation [7].

### I.1.3. Classification des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont classés en différents divers en fonction de leur synthèse, l'origine et la nature de la matière première :

#### I.1.3.1. Les polymères obtenus à partir de ressources fossiles

Ce sont des polymères synthétiques obtenus à partir du pétrole ils sont d'origine fossile. Parmi ces matériaux, on distingue les polyéthers, les polyuréthanes, les polyamides, les polyvinyliques et les polyesters [8].

### I.1.3.2. Les polymères obtenus à partir de ressources renouvelables

Les polymères issus de ressources renouvelables ne sont pas forcément biodégradables. Ce n'est pas la source de la matière qui détermine si un matériau est biodégradable ou non mais sa structure chimique

- Les polymères issus de la biomasse, tels que les agro-polymères agro-ressources (par exemple, l'amidon ou la cellulose).
- Les polymères produits obtenus par des micro-organismes et obtenus par extraction par tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA).
- Les polymères synthétisés de façon conventionnelle et chimique à partir de monomères obtenus à partir d'agro-ressources, par exemple, poly acide lactique (PLA)[9, 10]. La figure I.2 présente la classification des matériaux polymères biodégradables

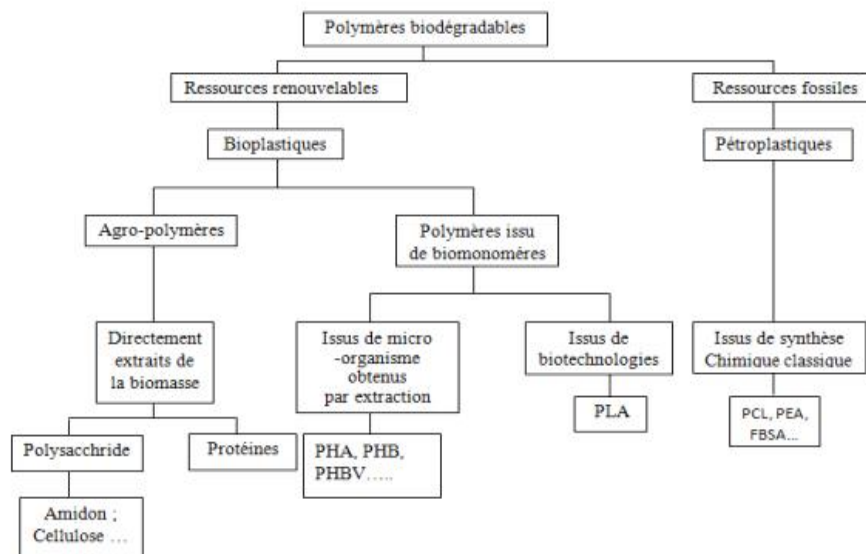


Figure I.2. Classification des matériaux polymères biodégradables [11].



## I.2. Polyacide lactique

### I.2.1. Définition

Le polyacide lactique (PLA) est un thermoplastique qui appartient à la famille des polyesters aliphatiques généralement constitués d'acides hydroxy, qui comprennent l'acide poly glycolique ou l'acide poly mandélique [12], [13], et est considérés comme polymère biodégradable, biocompatible [14–16]. Le PLA est un produit entièrement constitué à base de ressources renouvelables [17] telles que le maïs ou les betteraves à sucre [18]. De plus le polyacide lactique présente deux stéréo-isomères actives dans la nature, il peut exister sous la forme : L-lactide (L-La), D-lactide (D-La). On trouve fréquemment le mélange racémique composé de 50 % de L-La et de 50 % de D-La, dénommé le D, L lactide par la voie pétrochimique, alors que cette voie utilisant les ressources naturelles aboutit à une forte proportion de L [19].

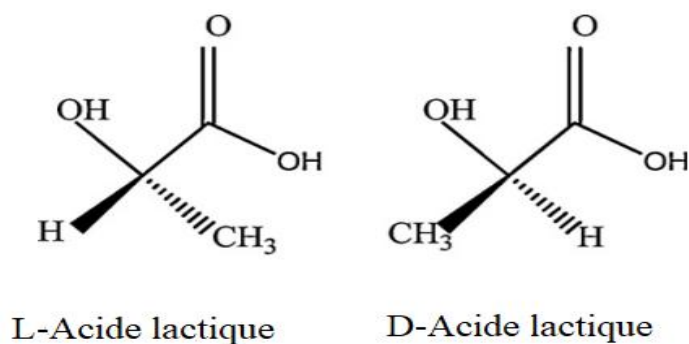


Figure I.3. Deux isomères du l'acide lactique [20].

### I.2.2. Synthèse du PLA

Le PLA a été synthétisé pour la première fois par un chimiste français Théophile-Jules Pelouze en 1845 [21]. En 1932, le développement de la synthèse du polyester biodégradable (PLA) à hautes masses molaires à partir d'acide lactique s'est effectué par Carothers [22–25]. Il y a deux voies d'obtention du PLA à partir de l'acide lactique, lui-même issu de la fermentation de saccharide [26], [27]. La polycondensation de l'acide lactique : les oligomères obtenus

contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire) [28], [29] et la polymérisation par ouverture du cycle : permet d'obtenir un PLA obtenu par fermentation, contenant un fort taux d'acide-L-lactique (99,5%) en fraction molaire [29], [30].

### I.2.2.1. Polycondensation directe

La polycondensation de l'acide lactique réalisée à l'aide des groupes carboxyle et hydroxyle qui produisent un sous-produit de l'eau simultanément (figure I.4). Elle nécessite généralement un solvant sous un vide poussé et une température élevée. Cette approche est généralement réalisée en vrac par distillation de l'eau de condensation, avec ou sans catalyseur, tandis que le vide et la température sont progressivement augmentés. Cependant, en raison de la difficulté d'éliminer complètement les sous-produits de l'eau très visqueuse du mélange réactionnel, le polymère produit par polycondensation directe est généralement de faible masse moléculaire poids (<50.000 g mol<sup>-1</sup>) et de faible qualité [31]–[33].

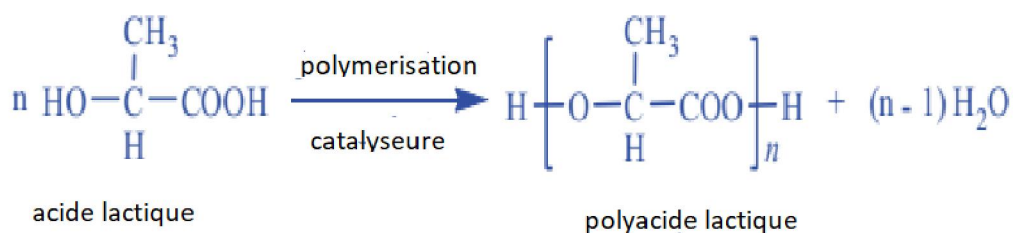
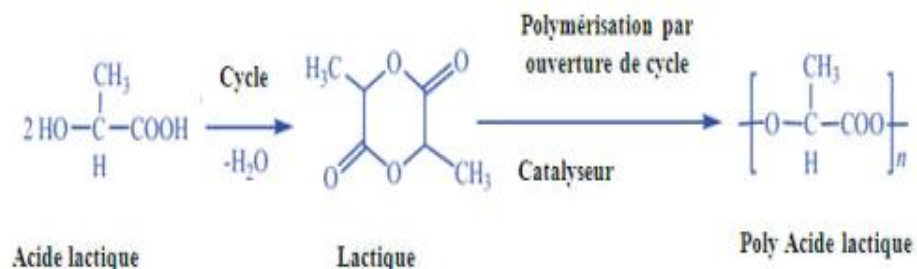


Figure I.4. Polycondensation directe de l'acide lactique [34].

### I.2.2.2. Polymérisation par ouverture du cycle

La polymérisation par ouverture de cycle (POC) est la voie la plus courante utilisée industriellement car elle présente l'avantage d'obtenir un poids moléculaire élevé. Ce processus se produit par ouverture du cycle du dimère cyclique de l'acide lactique en présence de d'un catalyseur. Ce procédé permet de produire un prépolymère par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température ; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces courtes chaînes de PLA sous pression réduite (Figure I.5) [12], [35]. Le

contrôle du temps de séjour et les températures en combinaison avec le type et la concentration du catalyseur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des unités d'acide D- et L-lactique dans le polymère final [36].



**Figure I.5.** Polymérisation par ouverture de cycle (POC) du lactide [34].

### I.2.3. Propriétés du PLA

#### I.2.3.1. Propriétés thermiques et cristallinité

Comme de nombreux polymères thermoplastiques, le PLA semi-cristallin présente une température de transition vitreuse  $T_g$  et une température de fusion  $T_f$  [37]. La température de transition vitreuse typique du PLA ( $T_g$ ) est comprise entre 55°C et 60°C, tandis que sa température de fusion est comprise entre 150°C et 180°C [38]. Au-dessus de  $T_g$ , le PLA est caoutchouteux, tandis qu'en dessous de  $T_g$ , il devient vitreux et cassant [19]. La  $T_g$  du PLA dépend à la fois du poids moléculaire et de pureté optique du polymère [37]. Ainsi leur comportement de transition vitreuse dépend de l'histoire thermique du polymère [19]. Le PLA possède trois formes cristallines connues à ce jour et désignées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La forme cristalline  $\alpha$  présente une structure orthorhombique, la forme  $\beta$  a été produite par étirage de la forme  $\alpha$  et la forme  $\gamma$  est formée par une cristallisation épitaxiale [39]–[41].

#### I.2.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA peuvent être variées, allant de matériaux mous et élastiques à des matériaux rigides à haute résistance dépendent des effets du poids moléculaire, de l'orientation des chaînes moléculaires et de la cristallinité [42].

En général, le PLA est un matériau cassant qui a une résistance à la traction et un module plus élevé que les autres polyesters [43],[44]. Une résistance à l'impact et un allongement à la rupture plus faibles, similaires à ceux d'un autre polymère relativement cassant, le polystyrène (PS). En revanche, sa résistance à la traction et son module sont comparables à ceux du polyéthylène téréphtalate (PET), mais il est caractérisé par une faible ténacité qui limite son utilisation dans les applications nécessitant une déformation plastique à des niveaux de contrainte plus élevés. Plusieurs méthodes de modification ont été utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA, notamment sa ténacité [44]–[46].

### **I.2.4. Biodégradation de PLA**

La biodégradation du PLA est étudiée depuis longtemps, mais toujours il existe un manque de connaissances sur ce type de dégradation à cause de manque d'informations sur les mécanismes impliqués et les microorganismes associés à la dégradation. La majorité des rapports concluent que la dégradation du PLA se produit strictement et seulement par hydrolyse. D'autres rapports suggèrent que la présence des enzymes joue un rôle important dans la dégradation du PLA. Récemment, plusieurs microorganismes capables de dégrader le PLA ont été découverts [4], [47], [48].

La biodégradation du PLA se réalise par une décomposition enzymatique par les microorganismes, qui s'effectue par la diffusion des oligomères à l'extérieur de la matrice du PLA. Ses oligomères sont alors agressés par les micro-organismes. A la fin de cette dégradation il résultent du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) qui peuvent être intégrés à nouveau dans la biomasse [19]. Le PLA comme tous les autres polymères, leur dégradation est influencée par des nombreux facteurs importants qui sont classent comme suivant : : des facteurs associés à la structure de premier ordre (structure chimique, poids moléculaire et distribution du poids moléculaire), des facteurs associés à la structure d'ordre supérieur (température de transition vitreuse ( $T_g$ ), température de fusion ( $T_f$ ), structure cristalline, cristallinité, structure des cristaux et module d'élasticité ) et d'autres facteurs liés aux conditions de surface (aire de surface, propriétés hydrophiles et hydrophobes). propriétés hydrophiles et hydrophobes) [49].

### **I.2.5. Domaines d'applications du PLA**

Le poly (acide lactique) (PLA) est un polymère biodégradable qui a de nombreuses applications. Il est largement utilisé dans les domaines biomédical et pharmaceutique depuis plusieurs décennies en raison de sa biocompatibilité et de sa biodégradabilité au contact du corps des mammifères [50]. Les principaux exemples rapportés sont sur les produits médicaux ou biomédicaux dont les dispositifs de fracture comme les vis, les systèmes d'administration et les plaques de micro titration [51] par exemple, le genou et la main ; des punaises et des broches pour la fixation des ligaments ; des tiges et des broches dans les os, des plaques et aussi pour les sutures chirurgicales, les implants et les systèmes d'administration de médicaments[52]. Aussi, le PLA, aujourd'hui ; est également utilisé plus largement dans le domaine d'emballages alimentaire [53, 54] tels que : Emballages alimentaires, films, récipients rigides thermoformés pour aliments et boissons, sacs et étiquettes, papiers et cartons couchés, emballages pour piles, fenêtres pour enveloppes[54]. On trouve différents articles sur le PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans plusieurs autres domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, agriculture, textile [50].

## **I.3. Nanocomposites**

### **I.3.1. Définition**

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages de ses constituants. Les nano-composites sont également composés d'une matrice et des charges où les unités de structure, soit organique ou inorganique, est dans une plage de taille définie de 1 à 100 nm. La dispersion des nanoparticules nécessite d'abaisser l'énergie libre d'interface qui peuvent conduire à leur agglomération. La conception de la surface de la nanoparticule est la suivante :

1. Une bonne dispersion des nanoparticules en polymère à des teneurs élevées en charges.
2. Ajustement de la rhéologie à des teneurs élevées en charges.
3. Des liaisons covalentes entre la charge et le polymère et une densité du réseau élevée.

On obtient des matériaux avec des propriétés mécaniques améliorées (résistance à la fatigue, la ténacité, la résistance à la rayure ...etc.) [55].

### **I.3.2. Les intérêts des nanocomposites/composites**

L'introduction de particules de taille nanométrique dans une matrice polymère présente plusieurs inerties directes par rapport aux particules de dimension micrométrique classiques. Le premier intérêt réside dans l'interface polymère/charge qui augmente grâce à la taille nanométrique et présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique, aussi L'utilisation de nanocharges peuvent se structurer à plusieurs échelles au sein du matériau et permet également la combinaison d'un faible masse avec de hautes performances et l'obtention des propriétés mécaniques intéressantes et limitant ainsi la dégradation qui peuvent atteindre [56, 57].

### **I.3.3. Structure des nanocomposites**

Suivant l'état d'exfoliation et de dispersion de la charge minérale dans la matrice, on peut distinguer trois types de structure minérale (figure I.6) :

- Structure non exfoliée : (ou conventionnelles) lorsque la nanocharge est simplement dispersée dans la matrice polymérique, sans aucune insertion de ses chaînes dans l'espace interfoliaire. Les propriétés de ce type de composites ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine donc les feuilles restent agglomérées sous forme de paquets (ou d'un cristal).
- Structure intercalée : on parle alors de nanocomposite intercalé avec des feuilles complètement séparées si les macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets de nanocharge, et qu'une augmentation de l'espace interfeuille est constatée.
- Structure exfoliée : on parle de nanocomposite exfolié si les feuillets sont complètement séparés les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymérique. Cette morphologie est particulièrement recherchée, elle est la plus adaptée à améliorer les propriétés d'un matériau avec des feuilles individuelles bien séparés et correctement dispersés [58–60].

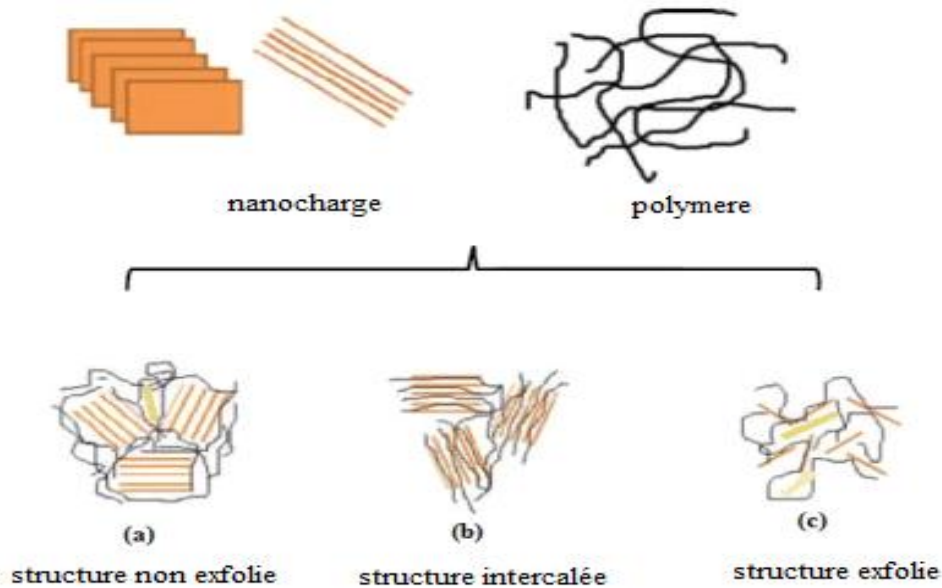


Figure I.6. Différentes structures de nanocomposite [61].

### I.3.4. Classification des nanocomposites

On classe les nanocomposites polymères selon la dimension de la nanocharge incorporée. On peut distinguer trois types présentés dans la figure I.7 suivante :

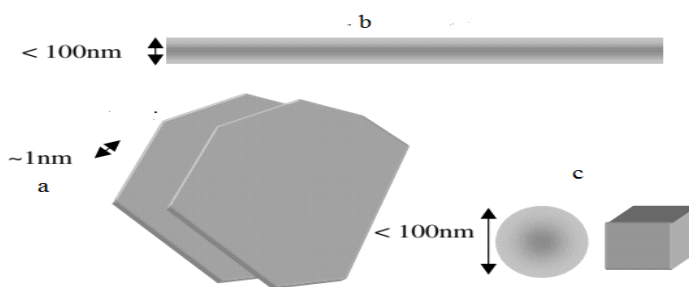


Figure I.7. Type de nanocharges : (a) les nanofeuillets 1D, (b) les nanotubes ou nanofibres 2 D et (c) les nanoparticules 3 D [62].

- Renfort de type 1D : La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et parmi ce type l'argile comme la Montmorillonite.

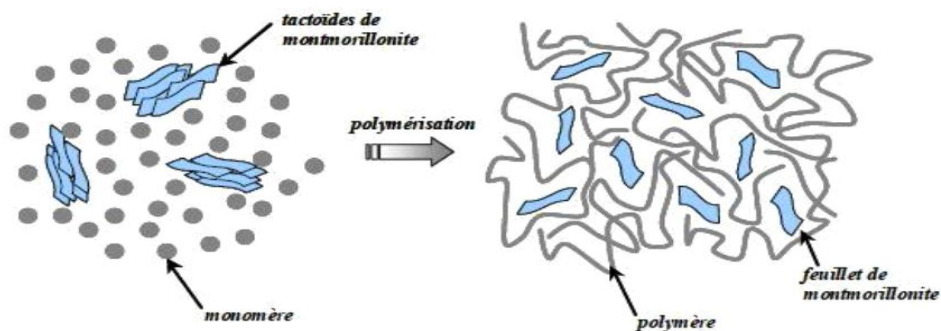
- Renfort de type 2D : Deux dimensions sont de taille nanométrique. La charge se présente donc se forme de tube (nanotube de carbone). Ou se forme de fibre (silicates aciculaires : la sépiolite).
- Renfort de type 3D : Les trois dimensions de la charge sont de taille nanométrique Il s’agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150 nm par exemple : la silice [58].

### I.3.5. Les voies de synthèse des nanocomposites

Plusieurs voies d’élaboration sont effectuées pour réaliser des nanocomposites, les trois principales sont citées dans la littérature à savoir la voie in-situ, le mélange en solution et la voie fondue [59], [63].

#### I.3.5.1. Voie in-situ

Cette méthode fut la première pour élaborer des polymères nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota en 1993 qui consiste à mélanger la charge au monomère en présence de l’effet de la chaleur ou d’un par ajout amorceur ou d’un catalyseur. Les monomères peuvent alors diffuse facilement dans l’espace interfoliaire, en raison de leur petite taille [64]. Ce qui résulte un développement et une augmentation de la distance inter lamellaire et donc une exfoliation à la fin de la polymérisation [60, 64]. La figure I.8 présente un schéma sur cette méthode



**Figure I.8.** la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire [65].



### I.3.5.2. Voie en solution

Cette méthode de préparation consiste à dissoudre l'argile et le polymère dans un solvant organique commun susceptible de solvater le polymère [66] (figure I.9). Pour que les forces qui lient les composants de nanocomposite étant faibles, il est alors facile de les disperser dans le solvant qui ensuite éliminer et malgré la quantité de ce dernier qui doit être utilisée est fort cette technique permet d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité [67].

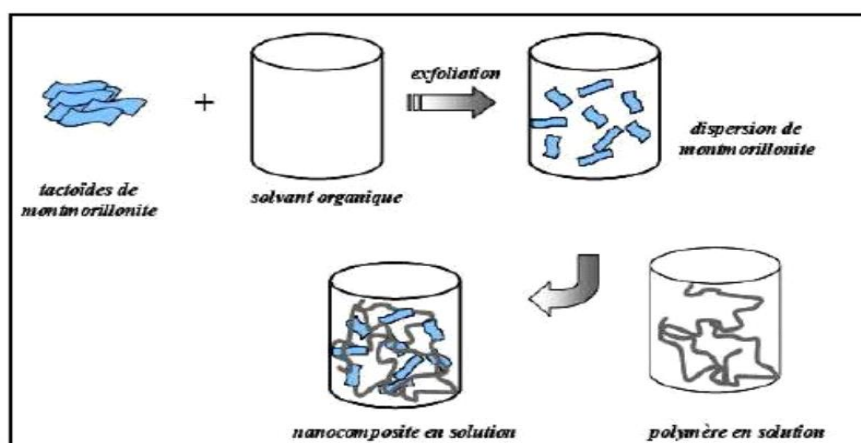


Figure I.9. Elaboration de nanocomposites par voie directe en solution [65].

### I.3.5.3. Voie fondue

Le principe de cette voie consiste à mélanger directement le polymère thermoplastique avec la nanocharge, et alors réalise la diffusion des chaînes de polymère l'état fondu entre les feuillets d'argile d'après les travaux de Vaia et al [67](figure I.10). Cette technique permet de travailler en absence de solvants et l'utilisation des procédés conventionnels de mise en œuvre des polymères (extrudeuses et mélangeurs) [59, 60].

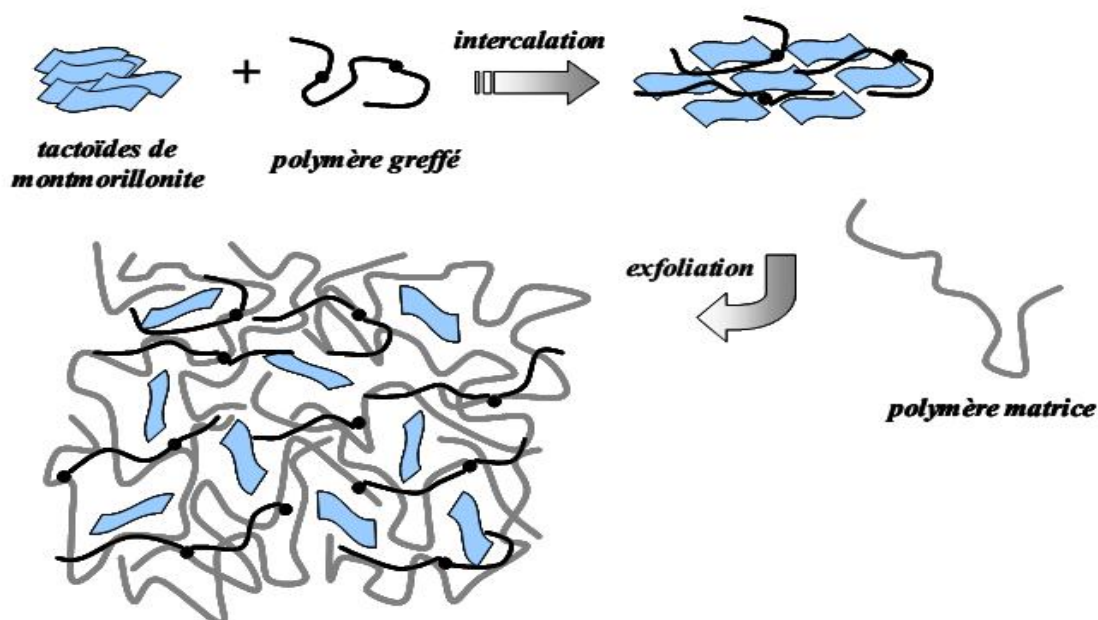


Figure I.10. Elaboration de nanocomposite par voie fondue [65].

#### I.4. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane ou oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été produit commercialement pour la première fois en 1923 [68], c'est une nanoparticule stratégique pour une variété de domaines de pointe de la science et de l'ingénierie [69]. Le  $\text{TiO}_2$  est principalement appliqué comme pigments, adsorbants, supports de catalyseurs, filtres, revêtements, photoconducteurs et matériaux diélectriques et aussi dans la médecine [68,69]. Sur dernières années, le  $\text{TiO}_2$  a été reconnu comme un semi-conducteur avec des activités photocatalytiques et a un grand potentiel pour des applications telles que la purification de l'environnement, décomposition de l'acide carbonique et production d'hydrogène. Dans la plupart de ces cas, la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  est un facteur important qui affecte les performances des matériaux [68]. Le photocatalyseur à base de dioxyde de titane a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de ses propriétés intéressantes qui incluent la disponibilité, la stabilité, la non-toxicité, la biocompatibilité, les propriétés optiques et électriques, la grande opacité, la taille de cristal le plus petite, l'inertie, l'indice de réfraction plus élevé [70]–[72]. Il existe principalement comme un matériau polymorphe sous trois formes

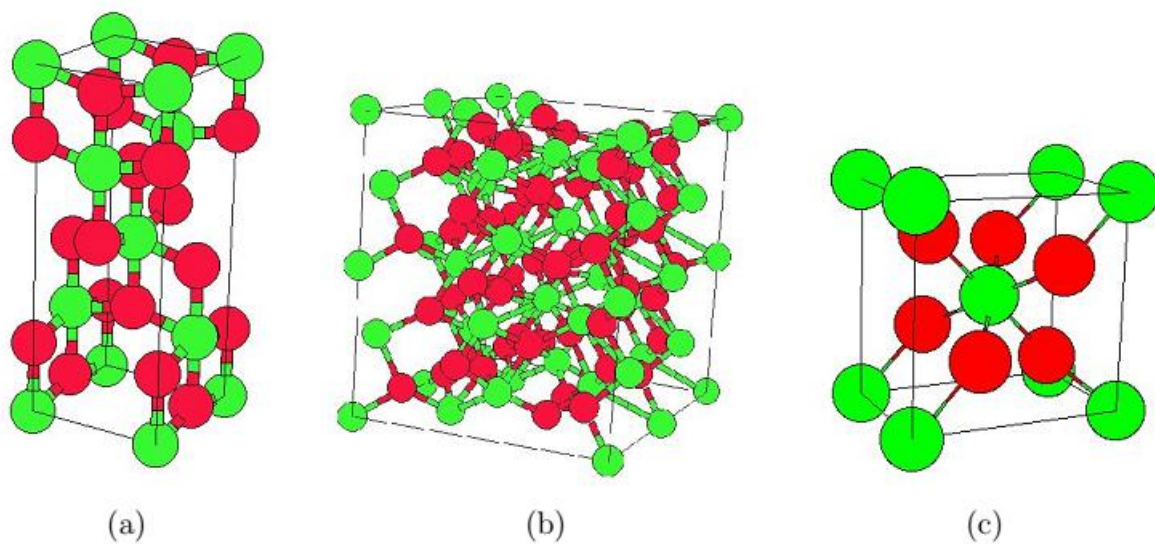
allotropiques différentes [73]. De nombreux procédés peuvent être utilisés pour la production de particules de dioxyde de titane tels que la synthèse hydrothermale, la synthèse sol-gel, la synthèse solvothermique, l'oxydation directe, dépôt chimique en phase vapeur et dépôt physique en phase vapeur [74].

### I.4.1. Propriétés de dioxyde de titane

#### I.4.1.1. Propriétés structurales

Les cristaux de dioxyde de titane peuvent exister sous l'une des trois formes suivantes : rutile, anatase ou brookite comme montre la figure I.6. Dans tous ces trois structures, l'atome de titane entouré par six atomes d'oxygène, et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane dans une configuration octaédrique déformée [75,76]. Cependant l'anatase et le rutile ont un intérêt technologique et possède une bande interdite de 3,0 eV pour le rutile et 3,2 eV pour l'anatase [77].

En générale seulement l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Pour les phases rutile et anatase les atomes d'oxygène dans leurs structures sont disposés de façon hexagonale, la moitié des espaces octaédriques étant occupée par des atomes de titane [78].



**Figure I.11.** Structure cristallographique de particule TiO<sub>2</sub> : a-anatase b-brookite c-rutile [77].

A titre de comparaison entre les deux structures d'intérêt dans les études sur le TiO<sub>2</sub>, le rutile est la phase thermodynamiquement la plus stable [78] par rapport à la structure anatase qui a une activité photocatalytique plus élevée que la première. De plus, la forme anatase peut être facilement synthétisée à basse température (en dessous de 400°C), tandis que la forme rutile est fréquemment synthétisée à température modérée (de 400°C à 600°C) [79]. Le rutile est principalement utilisé comme pigment blanc dans la peinture [80] et pour l'anatase utilisé comme photocatalyseur sous irradiation UV. Concernant la brookite a une structure cristalline orthorhombique et se transforme en rutile à basse température [78]. Le tableau I.1 ci-dessous résumé différente propriété de le forme anatase et rutile

**Tableau I.1.** Propriétés de phase anatase et rutile du dioxyde de titane [81].

Propriétés	Anatase	Rutile
Masse moléculaire (g/mol)	79.88	79.88
Point de fusion (°C)	1825	1825
Point d'ébullition (°C)	2500-3000	2500-3000
Gravité spécifique	3.9	4
Absorption de la lumière (nm)	$\lambda \leq 385$ nm	$\lambda \leq 415$ nm
Constante diélectrique	31	114
Structure cristalline	Tetragonal	Tetragonal
Constantes de réseau (Å)	a = 3.784    c = 9.515	a = 4.5936    c = 2.9587
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3.79	4.13
Longueur de liaison Ti—O (Å)	1.937 (4)    1.965 (2)	1.949 (4)    1.980 (2)

### I.4.1.2. Propriétés photocatalytiques

Les matériaux semi-conducteurs présentent des propriétés électriques modifiées à l'échelle nanométrique, où l'impact d'activité photocatalytique sera observé. Le  $\text{TiO}_2$  est le semi-conducteur le plus utilisé pour la photocatalyse en raison de sa résistance à la photocorrosion, sa stabilité photochimique, la non toxicité, l'inertie chimique et biologique, mais aussi son faible coût. Il est le plus approprié pour la photocatalyse [82].

- **Principe photocatalyse**

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance, le photocatalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même. Leur principe de base sur la décomposition et la dégradation de la matière sous l'action des rayons lumineux principalement ultraviolets. Des réactions d'oxydation et de réduction peuvent ainsi se produire entre les électrons capturés et les substances chimiques absorbées [83].

Le processus photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  basée sur l'excitation par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV.

Sous l'excitation d'une particule  $\text{TiO}_2$  par un rayonnement lumineux d'énergie suffisante, les électrons ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) du  $\text{TiO}_2$  passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou (noté  $h^+$ ) dans la BV. Ces paires d'électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu. En présence d'eau, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$

En présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou  $h^+$  et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène ( $\text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet, \text{H}_2\text{O}_2$ ) générées par les réactions [84], [85]. Figure I.12 illustre le processus et le principe générale de la photocatalyse.

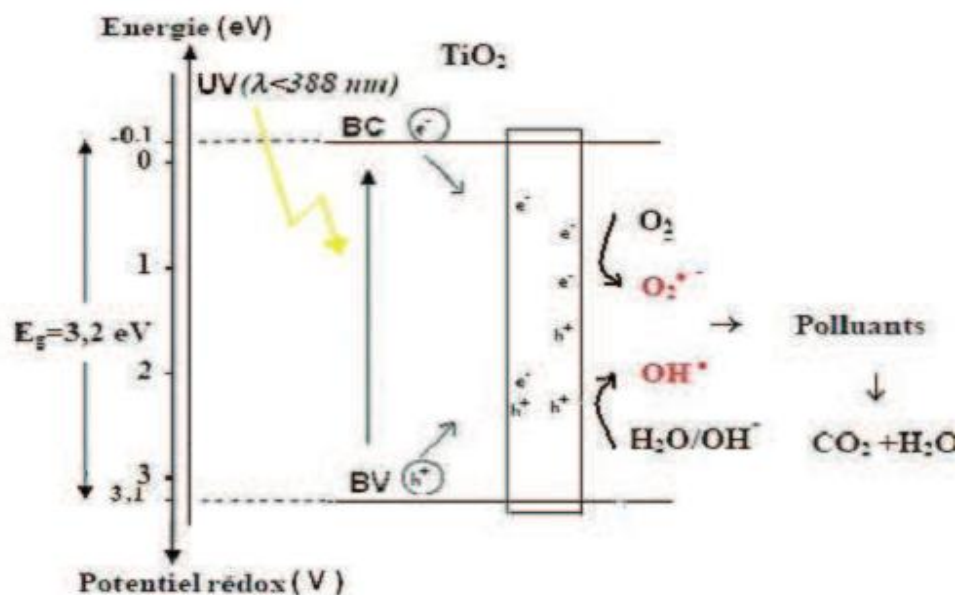


Figure I.12. du processus photocatalyse [86].

#### I.4.2. Secteurs et applications de $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane est utilisé en fonction de la propriété qui est recherchée et du secteur d'utilisation dans les majeurs secteurs industriels et des applications modernes [87–89]. Au-delà de son usage principal comme excellent pigment inorganique blanc dans la production de peinture, il est utilisé dans le secteur médical et pharmaceutique comme agent colorant pour les capsules, les films, les comprimés et les pilules enrobées, les bandes adhésives médicales et en excipients dans les vaccins, les médicaments en tant que pigment (CI77891). Le  $\text{TiO}_2$  est utilisé dans le secteur cosmétique à travers les crèmes solaires, les soins capillaires, dans les dentifrices, le maquillage et les déodorants..., en raison de leurs propriétés telle que l'absorbance d'UV, agent matifiant, pigment et antibactérien), aussi dans les équipements de soin, par exemple dans les brosses à cheveux, les brosses à dents ou encore les sèche-cheveux. Sous l'effet des propriétés photocatalytiques, autonettoyantes et de dépollution le  $\text{TiO}_2$  utilisé dans Le domaine la construction, bâtiment et travaux publics (dans le béton, le carrelage, le ciment, le bitume et le revêtement routier, revêtement d'acier, les verres). En plus de ceci, le  $\text{TiO}_2$  trouve beaucoup

d'autres applications en relation avec l'agroalimentaire, telles que les aliments, boissons et emballages pour leurs propriétés de colorant (E171), les films plastiques, ainsi que son application dans le textile comme agent de délustrage pour les fibres de viscose et de polyester, retardateur de flamme (combinaisons de pompiers) et comme filtre UV (t-shirt). Le secteur de l'énergie et de l'environnement à son tour offre une variété d'applications au  $\text{TiO}_2$ . Par exemple cellules photovoltaïques, comme agent dépolluant des eaux et sols, grâce à la capacité de dégrader et adsorber des contaminants (arsenic, pesticides, hydrocarbures ...), les membranes organiques (filtration des liquides et gaz) et les membranes céramiques (filtration des liquides et gaz) [90].

## **I.5.Oxyde de Graphene**

### **I.5.1. Introduction**

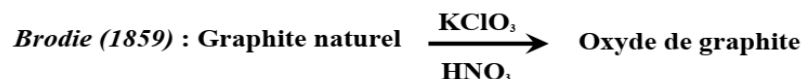
Dans le monde d'aujourd'hui, la recherche scientifique et technologique de pointe dans les domaines des sciences de la vie, de l'énergie et de l'environnement est confrontée à des défis liés aux performances, à la fonctionnalité et à la durabilité des matériaux clés. Il est largement reconnu que les matériaux avancés, y compris les nanomatériaux à base de carbone continueront à jouer un rôle de plus en plus important dans les efforts visant à surmonter les défis majeurs et faire des percées à la fois dans la technologie et dans l'application pratique [91].

Le nom « Carbon » est dérivé de Carbo qui est un mot latin signifiant charbon de bois. Cet élément forme des réseaux  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$  en raison d'une structure électronique exceptionnelle et possède de nombreux allotropes stables. Dans les allotropes du carbone, le graphite est une forme allotropique courante, Dans les allotropes du carbone, le graphite est une forme allotropique courante [92], il a été utilisé pour écrire (et dessiner) depuis l'aube de l'histoire et les premiers crayons ont été fabriqués en Angleterre au 15ème siècle [93]. Le graphite est un minéral avec une structure stratifiée spéciale. Chaque atome de carbone utilise une orbitale hybride  $sp^2$  pour former des liaisons avec trois atomes de carbone adjacents, ce qui entraîne la formation de couches structurelles réparties dans un réseau d'anneaux hexagonaux. Chaque atome de ce réseau en couches offre un électron dans une orbitale perpendiculaire au plan de la couche structurelle, et les électrons forment des liaisons  $\pi$  délocalisées. Les couches structurelles adjacentes sont liées par la force de van der Waals avec une distance de 0.335 nm. Dans certaines

conditions, divers produits chimiques intercalants (tels que des atomes, des ions et des molécules) peuvent pénétrer dans les espaces entre les couches structurales du graphite pour former des composés de tranchage du graphite avec de nombreux attributs fonctionnels tel que l'oxyde de graphite (OG) qui est un matériau non stœchiométrique à structure en couches obtenu par forte oxydation du graphite. la pénétration d'atomes d'oxygène dans les espaces entre les couches structurales de graphite, entraîne le clivage des liaisons non spécifiques dans les couches et la liaison entre les atomes d'oxygène et les atomes de carbone denses dans les réseaux de carbone sous la forme de groupes fonctionnels, tels que CO, COH et COOH, générant une espèce à partir de la liaison covalente du composé de déchiquetage de graphite. il a récemment suscité beaucoup d'intérêt pour la recherche en raison de ses nombreuses propriétés uniques. L'un est qu'il peut s'exfolier sous forme de feuilles simples en solution, produisant ainsi de l'oxyde de graphène [94], [95].

### I.5.2. Histoire de synthèse d'oxyde de Graphene

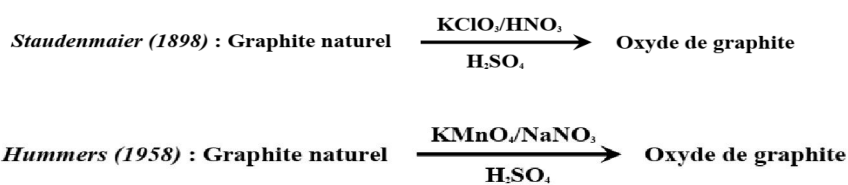
L'histoire de la synthèse d'oxyde de graphène (OG) est très riche surtout quand on s'occupe de sa synthèse. En 1859, l'oxyde de graphite a été préparé pour la première fois par le chimiste britannique B.C Brodie 1859 en ajoutant une partie de chlorate de potassium à une suspension de graphite dans de l'acide nitrique fumant. Brodie a remarqué que la masse globale des paillettes de graphite initiales avait augmenté après la fin de la réaction. Le matériau résultant était composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Brodie a appelé ce matériau l'acide graphique.



En 1898, Staudenmaier a amélioré ce protocole en utilisant de l'acide sulfurique concentré ainsi que de l'acide nitrique fumant et en ajoutant le chlorate. Ce petit changement dans la procédure a rendu la production de OG hautement oxydé dans une seule cuve de réaction beaucoup plus pratique. Presque cent ans après la découverte initiale de Brodie et en 1958, Hummers et Offeman ont signalé la méthode la plus couramment utilisée aujourd'hui : le graphite est oxydé par traitement avec du  $\text{KMnO}_4$  et du  $\text{NaNO}_3$  dans du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré [96–98]. Et grâce à la facilité et à la courte durée d'exécution, la méthode de Hummers a été largement adoptée pour



s'offrir du OG, mais elle souffre encore de plusieurs défauts, notamment la génération de gaz toxiques ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ), les nitrates résiduels et le faible rendement, etc. Pour résoudre ces problèmes, diverses modifications sur la méthode de Hummers ont été apportées au cours des 20 dernières années [99].



Pour transformer l'oxyde de graphite en OG, nombreuses méthodes thermiques et mécaniques sont utilisées, comme la sonication ou l'agitation de l'oxyde de graphite dans l'eau ou dans les milieux organiques tels que le DMF, le NMP, le THF et l'éthylène glycol. La sonication peut être la méthode la plus couramment utilisée en raison de l'exfoliation plus rapide de l'oxyde de graphite [100]. La figure I.13 présente un schéma qui correspond la Préparation d'oxyde de Graphene

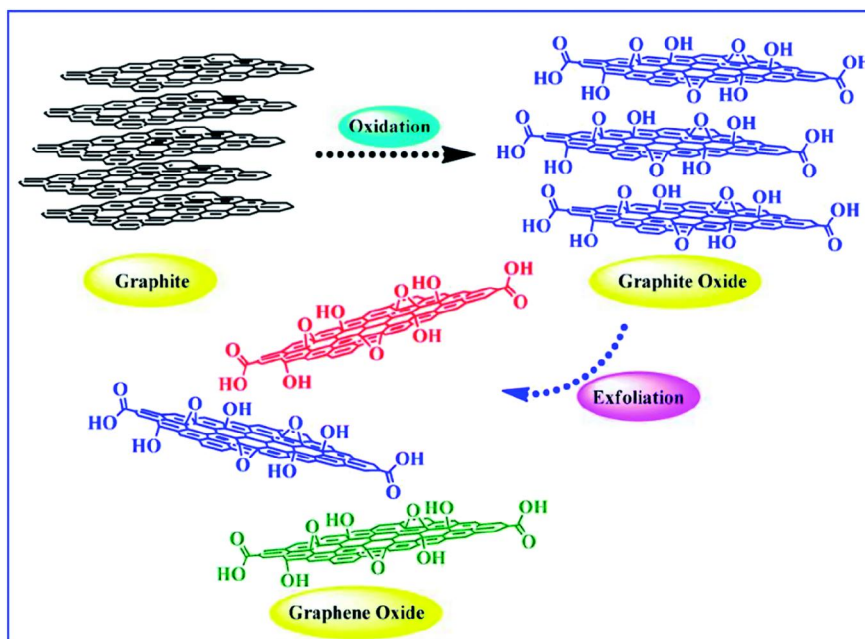
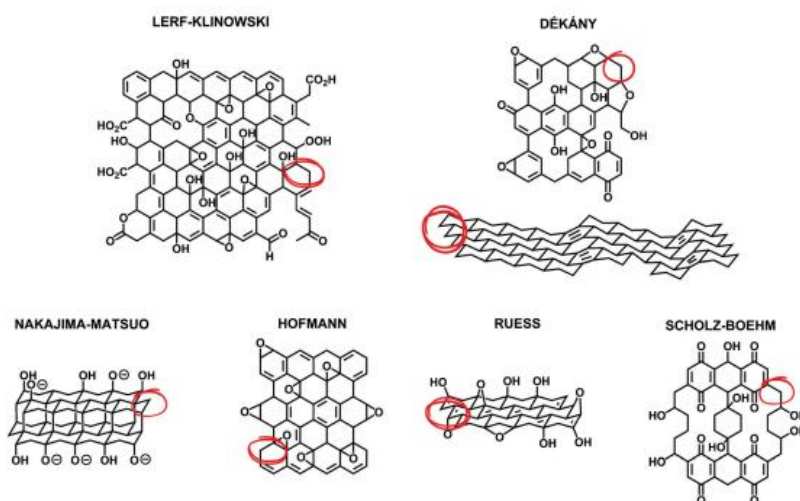


Figure I.13. Préparation d'oxyde de Graphene [101].

### I.5.3. Structure de l'oxyde de graphène.

Malgré les efforts considérables des pionniers B. Brodie, L. Staudenmaier et W.S. Hummers pour le développement de méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite, la nature exacte de la structure moléculaire de l'oxyde de Graphene demeure toujours inconnue. Au cours des dernières décennies, plusieurs débats ont eu lieu pour tenter d'établir sa structure avec précision. Cependant, encore aujourd'hui, les scientifiques ne sont pas toujours parvenus à un consensus et aucun modèle proposé ne parvient à expliquer tous les aspects de l'OG sans ambiguïté. Premièrement, la raison principale qui donne de la difficulté aux chercheurs à établir la structure avec précision est causée par la variabilité et la complexité du matériel. L'oxyde de graphène est de caractère amorphe et a une composition atomique non stœchiométrique. Le deuxième facteur limitant est le manque de précision dans les techniques d'analyse utilisées pour caractériser le produit. Troisièmement, le caractère fortement hygroscopique de l'oxyde de graphène déshydraté piège une fraction résiduelle d'eau dans sa structure et affecte la précision des analyses en surestimant la composition d'OG en hydrogène et oxygène. En dépit de ces difficultés, des efforts considérables ont été apportés pour élucider la structure avec un certain succès [102]. Parmi les modèles structuraux développés pour expliquer la nature de l'OG, on retrouve principalement les modèles dans la figure I.14 ci-dessous.



**Figure I.14.** Modèles proposés par la littérature pour la structure du OG [103].

## I.6. Nanocomposites à base du PLA

Les études sur les nanocomposites à base de polymères biodégradables et de différentes nanocharges telles que l'oxyde de titane et l'oxyde de graphène s'accompagnent généralement de l'amélioration des propriétés fonctionnelles des matrices, telles que les propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et de barrière, ainsi que de la photodégradation qui présentent un grand potentiel industriel de ces matériaux nanocomposites.

### I.6.1. Nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>

Zhuang et al [104] ont étudié l'effet du TiO<sub>2</sub> modifié par le  $\gamma$ -éthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPS) sur les propriétés morphologiques et thermiques du PLA, ainsi sa dégradation sous l'irradiation UV. Le nanocomposite a été préparé par la méthode de polymérisation in situ du PLA avec différents teneurs en TiO<sub>2</sub>. Ils ont constaté par analyse MEB que la dispersion du TiO<sub>2</sub> modifié dans la matrice PLA sera uniforme si le contenu des nanoparticules est faible dans la matrice. De plus, l'analyse thermique et mécanique par DSC, ATG et essai de traction a montré une certaine amélioration de ces propriétés par rapport au PLA pur. La dégradation par rayonnement UV et en solution indique que l'introduction de particules de TiO<sub>2</sub> modifiées augmente la dégradation de PLA avec l'augmentation de leur teneur dans le nanocomposite.

Zhu et al [105] ont utilisé le traitement direct par fusion pour préparer des films composites PLA/TiO<sub>2</sub> et ont étudié la dispersion du dioxyde de titane et son influence sur les propriétés finales du composite PLA/TiO<sub>2</sub>, l'effet de la charge TiO<sub>2</sub> et des procédures de traitement sur la morphologie des phases et sur les propriétés thermiques, mécaniques et de barrière des nanocomposites obtenus a été analysé. Ils ont indiqué qu'une dispersion homogène des particules peut être obtenue par cette méthode et qu'aucun agglomérat significatif n'est observé pour les films contenant jusqu'à 2% de TiO<sub>2</sub>. De plus, l'effet nucléant du TiO<sub>2</sub> a amélioré les propriétés thermiques du PLA en accélérant le taux de cristallisation des composites. De plus il a amélioré les propriétés barrières et mécaniques des composites. Les activités photocatalytiques des nanocomposites obtenus ont été étudiées par l'analyse de la dégradation de l'orange de méthyle. Les résultats ont confirmé que le comportement photocatalytique des films composites est influencé par les procédures de traitement et la distribution de TiO<sub>2</sub> dans la matrice

Buzarovska [106] a produit des nanocomposites en mélangeant du PLA avec du TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé par l'acide propanoïque en utilisant la méthode de coulée en solution. Les résultats de MEB ont montré que la morphologie du composite optimal a été obtenue dans les échantillons qui contiennent (moins de 2 % en poids) de nanoparticules. L'analyse thermique par DSC indique que la cristallinité est considérablement plus élevée dans les composites PLA contenant du TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé par rapport au PLA pur, et la T<sub>g</sub> augmente légèrement (jusqu'à 5 °C), contrairement aux composites PLA chargés par le TiO<sub>2</sub> non traité. De plus et en ce qui concerne la photodégradation, elle a constaté que la nanoparticule fonctionnalisée n'affecte pas la dégradation de la matrice.

Zhang et al [107] ont étudié les propriétés du système PLA/ TiO<sub>2</sub> basé sur une nouvelle extrudeuse à palettes et ont suggéré que la bonne dispersion des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> conduit à une meilleure stabilité thermique du PLA, comme le confirment les tests TGA. Ils ont également montré une amélioration remarquable concernant la ténacité, de la mouillabilité de la surface et de la résistance aux UV des nanocomposites.

Une tendance a été signalée par Segura Gonzalez et al [108] lors de la préparation des différents nanocomposites à base du PLA renforcés avec du TiO<sub>2</sub>, ils ont rapporté une amélioration des propriétés thermiques du PLA et des effets antibactériens du TiO<sub>2</sub> sur la souche E. coli (DH5α) préparée en deux étapes : coulage avec solvant, puis pressage à chaud. Les résultats de la DRX ont indiqué que le TiO<sub>2</sub> n'a pas affecté la structure du PLA. De même, les résultats de DSC ont révélé que les transitions thermiques n'ont pas varié, indépendamment de la taille ou de la teneur en TiO<sub>2</sub>. Cependant, les courbes TGA ont montré une légère augmentation de la température de dégradation des nanocomposites par rapport au PLA pur.

Dans une extrudeuse à double vis, Athanasoulia et Tarantili [109] ont étudié la cristallisation du PLA-TiO<sub>2</sub>. Les résultats de DSC montrent que la cristallisation à froid de la phase PLA a été diminuée par rapport à la phase PLA, ce qui est cohérent avec l'idée que l'ajout de TiO<sub>2</sub> faciliterait l'emballage des chaînes de PLA pour augmenter la cristallinité.

Dans une autre étude, Nur ain et al [110] ont préparé une série de nanocomposites contenant 2, 3.5, 5 et 7 % en poids d'une nanocharge qui a été préparée en solution et par la méthode de

thermocompression. Ils ont rapporté que l'incorporation de la nanocharge  $\text{TiO}_2$  dans la matrice PLA avait un impact positif sur le comportement de cristallisation et de fusion et améliorait ainsi les propriétés mécaniques du composite comme le montrent les résultats de la DMA. Cette recherche a été enregistrée les meilleures propriétés dans le cas où la nanocharge été utilisé par 2 % en masse.

Zorah et al [111] ont rapporté, dans leur étude des nanocomposites à base de PLA/ $\text{TiO}_2$ , que la morphologie du nanocomposite montrait une structure monophasée. Les propriétés thermiques ont montré que l'oxyde de titane avait pour effet d'améliorer la cristallinité, la stabilité thermique, ainsi que les propriétés mécaniques telles que le module et l'élasticité des nanocomposites.

Nur Ain et al [112] ont utilisé la technique de l'intercalation en solution et par la méthode de thermocompression pour la préparation des nanocomposites intercalés PLA plastifié/ $\text{TiO}_2$ . Les analyses thermomécaniques qui s'effectue à l'aide de DMA e DSC ont permis d'observer que la nanocharge  $\text{TiO}_2$  accélérer la cristallisation de la matrice PLA dans le nanocomposite par l'effet de nucléation. Ils ont conclu aussi que l'équilibre dans le travail du plastifiant et de la nanocharge résulte en une bonne rigidité et flexibilité qui ouvre des perspectives dans plusieurs domaines d'application.

### **I.6.2. Nanocomposites PLA/OG**

Wang et Qiu [113] ont préparé des nanocomposites à base de PLA et d'oxyde de Graphene avec différentes teneurs de charge. L'analyse par DSC montre que les températures maximales de cristallisation à l'état fondu non isotherme dans les nanocomposites étaient légèrement plus élevées que dans le PLLA vierge. Ces résultats sont similaires dans le cas des températures maximales de cristallisation à l'état fondu isotherme mais elle était maximale à 1 % en poids de charge OG. Ils constatent comme résultat que les cinétiques de cristallisation sont améliorées dans les nanocomposites, ce qui indique que OG peut jouer le rôle d'agent de nucléation pour la cristallisation du PLLA.

Sun et He [114] ont rapporté la préparation des nanocomposites à l'état fondu, à base du PLA et l'oxyde de Graphene , où OG été greffe par PDLA (OG-g-PDLA). Les échantillons ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, de calorimétrie différentielle à

balayage et de diffraction des rayons X, qui montrent que l'incorporation de nanofeuillets OG a conduit à une énergie d'activation de cristallisation basse et une cristallisation plus élevée dans les échantillons coulés en solution, en raison de l'effet de nucléation hétérogène des feuilles OG bien dispersées liées par covalence, d'autre part, ils ont observé que les échantillons cristallisés à froid, présentent une faible cristallisation en raison des feuilles de OG exfoliées qui réduisent la chaîne de mouvement.

Yoon et al [115] ont étudié l'effet du chargement de OG sur les propriétés thermomécaniques et chimiques de surface des nanocomposites poly(D,L acide lactique-co-glycolique) (PLGA)/OG. Ils ont obtenu que les propriétés mécaniques et thermomécaniques ont été améliorées, où le diamètre moyen des nanofibres nanocomposites (contenant 1 et 2 % en poids de OG) inférieur à celui du PLGA vierge et les modules de traction des nanocomposites PLGA/OG (1 % en poids) et PLGA/OG (2 % en poids) sont significativement plus élevés, presque 172,8 et 204,9 % que ceux du PLGA vierge. Ceci était dû à des interactions interfaciales plus fortes causées par une liaison chimique plus forte entre les nanofeuilles PLGA et OG causées par la dispersion des nanofeuillets OG et par des réactions chimiques de liaison hydrogène. Ils ont également révélé que la biocompatibilité a été améliorée.

Par l'utilisation de la méthode de mélange en solutions Huang et al [116] ont préparés le nanocomposite PLA/OG-ZnO. Ils ont été démontrés que la résistance à la traction augmente par rapport au film PLA non renforcé, aussi le module de stockage et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du film nanocomposite. De plus, les spectres UV-visible et les résultats des tests antibactériens montrent que les films nanocomposites préparés présentent une forte résistance aux ultraviolets et une capacité antimicrobienne à très faible charge de OG-ZnO. Ces résultats indiquent que ces nouveaux films nanocomposites ont des propriétés multiples (mécanique, mécanique dynamique, anti-UV et antibactérien) qui pourraient être un bon matériau pour les emballages antimicrobiens ou les zones anti-UV.

Zhao et al [117] ont étudié via le mélange en solution, des nanocomposites de PLA avec d'oxyde de Graphène. D'après les analyses microscopie optique polarisée des films obtenus ils ont montré que OG avait des effets de nucléation sur la cristallisation du PLA et conduisait à la

diminution de la taille des spherulites. De plus ils ont été trouvés des meilleures morphologies des films nanocomposites PLA/OG où le DSC et le IRTF confirment ces résultats a traversé la formation de liaisons hydrogène entre PLA et OG.

Sujan et al [118] se sont focalisés sur la mise en évidence de l'effet d'agent de réticulation à base de OG (OG-LA) sur la compatibilité avec la matrice PLA. Selon les résultats spectroscopiques et microscopiques ils ont été confirmés la réussite de modification de OG en OG-LA et son incorporation homogène en tant qu'agent de réticulation dans la matrice polymère. Concernant les propriétés mécaniques étaient améliorées où observent l'incorporation de 0,3% de OG-LA, augmente le module de compression, ce qui était neuf fois plus élevé que le PLA pur, ils ont été constatés que ces résultats peuvent être une bonne opportunité d'élargir l'application des polymères biodégradables dans différents domaines.

### **I.6.3. Nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> -OG**

Dong et al [119] ont présenté une technologie de filage électrostatique assisté par ultrasons pour préparer des films nanofibreux a base d'acide polylactique (PLA) et mélanges des nanocharges tel que l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> et d'oxyde de graphène (OG). Ils ont été étudiés la morphologie, les propriétés mécaniques, thermiques, les propriétés barrières et antibactériennes. Ils ont été montrés que l'ajout de TiO<sub>2</sub> et OG peut augmenter considérablement la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des films nanofibreux du PLA, et améliorer les propriétés de barrière à l'eau des nanofibres films de plus. Également Pour l'objectif spécifié de préserver le poivron vert dans cette étude ces résultats été montrés que les films nanofibreux PLA/TiO<sub>2</sub>/OG peuvent mieux maintenir la qualité sensorielle des poivrons verts, retarder leurs le taux de détérioration.

Eleftheriadou et al [120] ont été développé des nouveaux films nanocomposites d'oxyde de graphène (OG)-TiO<sub>2</sub> supportés par un polymère, à base de poly(acide L-lactique) comme photocatalyseurs pour objectif d'éliminer d'un mélange de neuf antibiotiques dans les eaux usées. Ils ont été montrés d'après l'analyse par FTIR, WAXD, ATG et DSC que le film composite PLLA-OG-TiO<sub>2</sub> à 50 % en poids a démontré une efficacité photocatalytique plus élevée et par conséquence une efficacité élevée dans la dégradation photocatalytique des antibiotiques dans diverses matrices, y compris l'eau pure et les eaux usées.

---

**References**

- [1] J. D. Gu, “Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 52, no. 2, 2003.
- [2] P. D. Holy Nadia Rabetafika, Michel Paquot, “Les polymères issus du végétal: Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique,” *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, vol. 10(3), 2006.
- [3] G. Richard A and B. K, “Biodegradable Polymers for the Environment,” *green Chem.*, vol. 297, no. 4, pp. 803–807, 2002, [Online]. Available: [www.fluorous.com/02primer.html](http://www.fluorous.com/02primer.html).
- [4] R. Chandra and R. Rustgi, “Biodegradable polymer,” 1998.
- [5] I. Vroman and L. Tighzert, “Biodegradable polymers,” *Materials*, vol. 2, no. 2, 2009.
- [6] G. E. Luckachan and C. K. S. Pillai, “Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives,” *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 3, Sep. 2011.
- [7] S. Grima, “Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : Etude et mise au point d’une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental, These Doctorat,” National Polytechnique, Toulouse, 2002.
- [8] D. WYART, “Les polymères biodégradables,” *Tech. L’INGÉNIEUR*, pp. 1–21, 2007.
- [9] L. Avérous and E. Pollet, “Biodegradable Polymers,” *Green Energy Technol.*, vol. 50, 2012.
- [10] S. Chanprateep, “Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates,” *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 110, no. 6. pp. 621–632, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jbiosc.2010.07.014.
- [11] B. Seddik Bouakaz, “Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables”, These de Doctorat, A. MIRA BEJAIA (ALGERIE), BRETAGNE SUD LORIENT (FRANCE), 2017.
- [12] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid),” *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no. 2, 2001.
- [13] J. J. Kolstad, E. T. H. Vink, B. De Wilde, and L. Debeer, “Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 7, Jul. 2012.
- [14] J. M. Onyari, F. Mulaa, J. Muia, and P. Shiundu, “Biodegradability of poly (lactic acid), preparation and characterization of PLA/gum Arabic blends,” *J. Polym. Environ.*, vol. 16, no. 3, Jul. 2008.
- [15] L. Avérous, “Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications,” in *Monomers*,



*Polymers and Composites from Renewable Resources*, 2008.

- [16] A. J. Amass, K. L. R. N'goala, B. J. Tighe, and F. Schué, "Polylactic acids produced from l-and dl-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects," *Polymer (Guildf)*., vol. 40, 1999.
- [17] N. Jarroux, "Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications," in *Techniques Ingénieur*, Techniques., 2012.
- [18] S.SolarskiM.FerreiraE.Devaux, "Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry rights and content," *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 25, 2005.
- [19] A. P. Gupta and V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique," *European Polymer Journal*, vol. 43, no. 10, Oct. 2007.
- [20] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 35, no. 3. Mar. 2010,
- [21] K. Masutani and Y. Kimura, "Chapter 1. PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer," in *PLA Synthesis and Polymerization*, 2014.
- [22] M. Okada, "Chemical syntheses of biodegradable polymers." [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/ppolysci](http://www.elsevier.com/locate/ppolysci).
- [23] H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. Van Natta, "Studies Of Polymerization And Ring Formation. X. The Reversible Polymerization Of Six-Membered Cyclic," *ournal Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 2, 1932.
- [24] R. O. MacRae, C. M. Pask, L. K. Burdsall, R. S. Blackburn, C. M. Rayner, and P. C. McGowan, "The Combined Synthesis and Coloration of Poly(lactic acid)," *Angew. Chemie*, vol. 123, no. 1, Jan. 2011.
- [25] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier B.V, Dec. 15, 2016.
- [26] M. S. Singhvi, S. S. Zinjarde, and D. V. Gokhale, "Polylactic acid: synthesis and biomedical applications," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 127, no. 6. Blackwell Publishing Ltd, Dec. 01, 2019.
- [27] L. De Vuyst and F. Leroy, "Bacteriocins from lactic acid bacteria: Production, purification, and food applications," in *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, vol. 13, no. 4, Sep. 2007.
- [28] T. Maharana, B. Mohanty, and Y. S. Negi, "Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 1. Jan. 2009.
- [29] H. Liu and J. Zhang, "Research progress in toughening modification of poly(lactic acid)," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 49, no. 15. Aug. 01, 2011.

- 
- [30] S. IL Moon, C. Woo Lee, M. Miyamoto, and Y. Kimura, "Melt Polycondensation of L-Lactic Acid with Sn(II) Catalysts Activated by Various Proton Acids: A Direct Manufacturing Route to High Molecular Weight Poly(L-lactic acid)," *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 38, 2000.
- [31] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, "Synthesis of poly(lactic acid): A review," *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, vol. 45, no. 4. 2005,
- [32] A. N. Vaidya, R. A. Pandey, S. Mudliar, M. S. Kumar, T. Chakrabarti, and S. Devotta, "Production and recovery of lactic acid for polylactide - An overview," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 35, no. 5, 2005,
- [33] Y. Hu, W. A. Daoud, K. K. L. Cheuk, and C. S. K. Lin, "Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: Focus on poly(lactic acid)," *Materials*, vol. 9, no. 3. MDPI AG, Feb. 26, 2016.
- [34] L. Xiao, B. Wang, G. Yang, and M. Gauthier, "Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications," in *Biomedical Science, Engineering and Technology*, InTech, 2012.
- [35] A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, B. H. Lunelli, A. L. Jardini, and R. M. Filho, "Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices - A review," *Biotechnology Advances*, vol. 30, no. 1., Jan. 2012.
- [36] J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, 1998.
- [37] L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 8., Aug. 2008.
- [38] M. N. Belgacem and A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. 2008.
- [39] H. Tsuji *et al.*, "Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides Hidet o Tsuji Influence of cryst al polymorphism on mechanical and barrier propert ies of poly(l-lact ic acid) Elucidat ion of Chiral Symmet ry Breaking in a Racemic Polymer Syst em wi," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, 2000.
- [40] P. Pan and Y. Inoue, "Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 34, no. 7. Jul. 2009.
- [41] A. J. Müller, M. Ávila, G. Saenz, and J. Salazar, "CHAPTER 3. Crystallization of PLA-based Materials," in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, 2014.
- [42] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, "Poly(lactic acid) fiber: An overview," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 32, no. 4, Apr. 2007.

- 
- [43] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, and X. Chen, "Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization," *Biotechnology Journal*, vol. 5, no. 11. Nov. 2010.
- [44] K. S. Anderson, K. M. Schreck, and M. A. Hillmyer, "Toughening polylactide," *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, 2008.
- [45] R. Siakeng, M. Jawaid, H. Ariffin, S. M. Sapuan, M. Asim, and N. Saba, "Natural fiber reinforced polylactic acid composites: A review," *Polym. Compos.*, vol. 40, no. 2, 2019, d.
- [46] K. Hamad, M. Kaseem, H. W. Yang, F. Deri, and Y. G. Ko, "Properties and medical applications of polylactic acid: A review," *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 5, 2015.
- [47] K. Nakamura, T. Tomita, N. Abe, and Y. Kamio, "Purification and characterization of an extracellular poly(L-lactic acid) depolymerase from a soil isolate, amycolatopsis sp. strain K104-1," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 67, no. 1, 2001.
- [48] T. Ahmed *et al.*, "Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 8 2018.
- [49] Y. Tokiwa and B. P. Calabia, "Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 72, no. 2, Sep. 2006.
- [50] Lee Tin Sin, A. R. Rahmat, and Wan Azian Wan Abdul, *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. 2012.
- [51] M. K. T. and M. R. K. Vijay Kumar Thakur, *Handbook of Composites from Renewable Materials: Nanocomposites: Advanced Applications*. 2017.
- [52] M. Jamshidian, E. A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, Sep. 2010.
- [53] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications," *Trends in Food Science and Technology*, vol. 18, no. 2. Feb. 2007.
- [54] E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials*. 2008.
- [55] F. Branda, "The Sol-Gel Route to Nanocomposites," in *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, 2011.
- [56] T. D. Fornes and D. R. Paul, "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories," *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 17, pp. 4993–5013, Aug. 2003.
- [57] B. Cantor, F. Dunne, I. Stone, Institute of Physics (Great Britain), and Oxford-Kobe Materials Seminar (3rd : 2000 : Kobe Institute), *Metal and ceramic matrix composites : an Oxford-Kobe materials text*. IOP Pub, 2004.
- [58] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," *Polymer*, vol. 49, no. 15. Elsevier BV, Jul. 07, 2008.

- [59] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, and W. Li, "Review Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites."
- [60] Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, and D. R. Paul, "Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, 2005.
- [61] N. Hamadneh, W. Khan, and W. S. Khan, "Polymer nanocomposites-synthesis techniques, classification and properties Design Optimization of Pin Fin Geometry Using Metaheuristic Optimization View project Thermal and Mechanical of Carbonized Fibers View project." [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/312327959>.
- [62] P. V. B. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH, 2003.
- [63] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, "A review on polymer-layered silicate nanocomposites," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 33, no. 12, Dec. 2008.
- [64] M. Kawasumi, "The Discovery of Polymer-Clay Hybrids," 2004.
- [65] S. HIBON, "Elaboration de formulations Polyuréthane / Nanocharges minérales : Influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux," L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2006.
- [66] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid," *J. Polym. Sci.*, vol. 31, 1993.
- [67] R. A. Vaia and E. P. Giannelis, "Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates," *Macromolecules*, vol. 30, no. 25, 1997.
- [68] K. Thamaphat, P. Limsuwan, and B. Ngotawornchai, "Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM," *Nat. Sci.*, vol. 42, 2008.
- [69] P. C. Ricci *et al.*, "Anatase-to-rutile phase transition in TiO<sub>2</sub> nanoparticles irradiated by visible light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 15, Apr. 2013.
- [70] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, and S. Zinya, "Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review," in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, InTech, 2018.
- [71] C. Tian, S. Huang, and Y. Yang, "Anatase TiO<sub>2</sub> white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process," *Dye. Pigment.*, vol. 96, no. 2, Feb. 2013.
- [72] M. Hussain, R. Ceccarelli, D. L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, and F. Geobaldo, "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, Feb. 2010.
- [73] M. Mattesini, J. S. De Almeida, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, B. Johansson, and R. Ahuja, "High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO<sub>2</sub> polymorph," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 21, Dec. 2004.

- [74] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 7, Jul. 2007.
- [75] g A. M. Alireza Khataee, *Titanium Dioxide Nanostructured Materials : Properties, Preparation and Applications*. 2012.
- [76] J. Winkler, *Titanium Dioxide : Production, Properties and Effective Usage 2nd Revised Edition*. Vincentz Network, 2013.
- [77] C. Pighini, "Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface," 2007. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00129329v2>.
- [78] U. Diebold, "Structure and properties of TiO<sub>2</sub> surfaces: A brief review," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 76, no. 5, Mar. 2003.
- [79] D. Rimeh, "Développement d'un procédé d'oxydation photoélectrocatalytique innovant utilisant des électrodes nanostructurées de Ti/TiO<sub>2</sub> pour le traitement des effluents contaminés par des résidus médicamenteux," Université du Québec, 2013.
- [80] M. Malekshahi Byranvand, A. Nemati Kharat, L. Fatholahi, and Z. Malekshahi Beiranvand, "A Review on Synthesis of Nano-TiO<sub>2</sub> via Different Methods," *J. Nanostructures*, vol. 3, no. 1, 2013.
- [81] T. Brock and M. G. P. Mischke, *European Coatings Handbook*, vol. 57, no. 3. 2010.
- [82] Ménana HADDOU, "Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, These doctorat," Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [83] C.-B. Souâd, "Recherche et Développement Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau," 2011.
- [84] N. H. Salah, "Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe," These de Doctora, Université De Grenoble, Université Mentouri De Constantine, 2012.
- [85] Y. Lan, Y. Lu, and Z. Ren, "Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications," *Nano Energy*, vol. 2, no. 5, Sep. 2013.
- [86] S. Helali, "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle ( UV-A / UV-B ) Sihem Helali To cite this v," Université Claude Bernard Lyon 1-France, 2012.
- [87] B. Dočekal and B. Vojtková, "Determination of trace impurities in titanium dioxide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 3 SPEC. ISS., 2007,
- [88] W. Li *et al.*, "Development of antimicrobial packaging film made from poly(lactic acid)

- incorporating titanium dioxide and silver nanoparticles,” *Molecules*, vol. 22, no. 7, 2017,
- [89] A. Crisbasan, “Etude de croissances de nanostructures de TiO<sub>2</sub> en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub>,” Université Bourgogne Franche-Comte, 2018.
- [90] L. Daragnes, “Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l’industrie cosmétique et ses dangers,” Université De Bordeaux France, 2018.
- [91] V. Chabot, D. Higgins, A. Yu, X. Xiao, Z. Chen, and J. Zhang, “A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment,” *Energy and Environmental Science*, vol. 7, no. 5. Royal Society of Chemistry, 2014.
- [92] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, and W. U. Khan, “A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques,” *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 32, no. 4. SAGE Publications Ltd, Oct. 01, 2016.
- [93] J. Keeling, “Graphite: properties, uses and South Australian resources Exploration Background and properties,” 2017.
- [94] S. You, S. M. Luzan, T. Szabó, and A. V. Talyzin, “Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 52, Feb. 2013,
- [95] H. Sun, Y. Yang, and Q. Huang, “Preparation and structural variation of graphite oxide and graphene oxide,” in *Integrated Ferroelectrics* , vol. 128, no. 1, 2011.
- [96] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, Jan. 2010.
- [97] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, Aug. 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [98] S. Shamaila, A. K. L. Sajjad, and A. Iqbal, “Modifications in development of graphene oxide synthetic routes,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 294. Elsevier B.V., Jun. 15, 2016.
- [99] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, and R. Xing, “High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method,” *Sci. Rep.*, vol. 6, Nov. 2016.
- [100] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, and C. H. Voon, “Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence,” in *Procedia Engineering*, vol. 184, 2017.
- [101] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, “Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review,” *RSC Advances*, vol. 10, no. 26. Royal Society of Chemistry, Apr. 17, 2020.
- [102] D. Chen, H. Feng, and J. Li, “Graphene oxide: Preparation, functionalization, and

- electrochemical applications,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 11, Nov. 14, 2012.
- [103] P. P. Brisebois and M. Sijaj, “Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, no. 5. Royal Society of Chemistry, 2020.
- [104] W. Zhuang, J. Liu, J. H. Zhang, B. X. Hu, and J. Shen, “Preparation, characterization, and properties of TiO<sub>2</sub>/PLA nanocomposites by in situ polymerization,” *Polym. Compos.*, vol. 30, no. 8, 2009.
- [105] Y. Zhu, G. G. Buonocore, M. Lavorgna, and L. Ambrosio, “Poly(lactic acid)/titanium dioxide nanocomposite films: Influence of processing procedure on dispersion of titanium dioxide and photocatalytic activity,” *Polym. Compos.*, vol. 32, no. 4 Apr. 2011.
- [106] A. Buzarovska, “PLA Nanocomposites with Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 3, Feb. 2013.
- [107] H. Zhang *et al.*, “Preparation, characterization and properties of PLA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites based on a novel vane extruder,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 6, 2015.
- [108] E. A. S. González, D. Olmos, M. ángel Lorente, I. Vélaz, and J. González-Benito, “Preparation and characterization of polymer composite materials based on PLA/TiO<sub>2</sub> for antibacterial packaging,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 12, Dec. 2018.
- [109] I. G. I. Athanasoulia and P. A. Tarantili, “Thermal transitions and stability of melt mixed TiO<sub>2</sub> /Poly(L-lactic acid) nanocomposites,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 4, Apr. 2019.
- [110] N. A. S. Sudin, “Thermomechanical Properties and Thermal Behavior of Poly(Lactic Acid) Composites Reinforced with TiO<sub>2</sub> Nanofiller,” *Solid State Phenom.*, vol. 317, 2021.
- [111] E. Zorah, Mohammed Mustapa, Izan RoshawatyDaud, Norlinda Nahida, J. H. Sudin, N. A.S. Majhool, A. A. Mahmoudi, “Improvement thermomechanical properties of polylactic acid via titania nanofillers reinforcement,” *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 70, no. 1, , 2020.
- [112] N. A. S. Sudin, I. R. Mustapa, N. Daud, and M. Zorah, “Thermomechanical, Crystallization and Melting Behavior of Plasticized Poly(Lactic Acid) Nanocomposites,” *Solid State Phenom.*, vol. 317, May 2021.
- [113] H. Wang and Z. Qiu, “Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites: Influences of graphene oxide loading and crystallization temperature,” *Thermochim. Acta*, vol. 527, Jan. 2012.
- [114] Y. Sun and C. He, “Synthesis and stereocomplex crystallization of poly(lactide)-graphene oxide nanocomposites,” *ACS Macro Lett.*, vol. 1, no. 6 Jun. 2012.
- [115] O. J. Yoon *et al.*, “Nanocomposite nanofibers of poly(d, l-lactic-co-glycolic acid) and graphene oxide nanosheets,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 12, Dec. 2011.

- [116] Y. Huang *et al.*, “Poly(lactic acid)/graphene oxide-ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 90, no. 9, Sep. 2015.
- [117] L. Zhao, X. Liu, R. Zhang, H. He, T. Jin, and J. Zhang, “Unique morphology in polylactide/graphene oxide nanocomposites,” *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 54, no. 1, Jan. 2015.
- [118] M. I. Sujan *et al.*, “Graphene oxide crosslinker for the enhancement of mechanical properties of polylactic acid,” *J. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 11, Jun. 2021.
- [119] X. Dong *et al.*, “Preparation of polylactic acid/TiO<sub>2</sub>/GO nano-fibrous films and their preservation effect on green peppers,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 177, Apr. 2021.
- [120] N. M. Eleftheriadou, A. Ofrydopoulou, M. Papageorgiou, and D. Lambropoulou, “Development of novel polymer supported nanocomposite GO/TiO<sub>2</sub> films, based on poly(L-lactic acid) for photocatalytic applications,” *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 7, Apr. 2020,



## **Chapitre II**

### **Etude Structurale Par Calcul Théorique**

## Chapitre II : Etude Structurale Par Calcul Théorique

### II.1. Introduction

L'utilisation des méthodes de chimie quantique offre la possibilité de déterminer la fonction d'onde des systèmes atomiques et moléculaires, et prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques. L'utilisation des méthodes théoriques pour l'acquisition des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les caractérisations et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « *modélisation moléculaire* ». Elle repose sur deux formalismes théoriques totalement différents :

- ✓ La mécanique quantique qui tient compte des électrons et s'appuie sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour décrire les interactions.
- ✓ La mécanique moléculaire où les atomes sont représentés par des sphères ayant une masse et possédant une charge et les liaisons sont décrites comme des ressorts

Grâce à ces approches, on est amené à avoir des informations à différentes échelles de complexité, accessibles ou non par voies expérimentales, allant du calcul de l'énergie d'une liaison et la détermination de la géométrie d'une molécule ou d'un solide, au calcul des propriétés dynamiques et thermodynamiques telles que la détermination de la vitesse d'écoulement d'un fluide, des isothermes et des enthalpies d'adsorption ainsi que des coefficients de diffusion d'un gaz dans un système donné, etc. La concordance entre les résultats de simulations et de l'expérience nous permet d'accéder à la compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique et aussi à l'échelle macroscopique.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les types de calculs théoriques dont nous nous sommes servis au cours de ce mémoire. Dans un premier temps, nous discuterons brièvement les bases sur lesquelles la modélisation moléculaire est fondée, puis, nous détaillons le principal programme qu'on va utiliser [1].

## II.2. Modélisation moléculaire

La modélisation d'une molécule consiste à préciser, à partir de calculs, le positionnement des atomes qui la constituent dans l'espace et de calculer l'énergie de la structure ainsi engendrée. Elle correspond à une structure de niveau énergétique le plus faible [2].

Le comportement des molécules peut être simulé de manière statique ou dynamique et inclut notamment la flexibilité des molécules en solution, les mécanismes réactionnels et interactions mises en jeu lors de la catalyse enzymatique, la prédiction de propriétés et de fonctionnalités à partir d'analogies de structure [3]

La modélisation moléculaire peut ainsi permettre de décrire le comportement électronique des atomes et des molécules pour expliquer leurs réactivités, comprendre les processus de repliement d'une protéine ou encore expliquer l'importance de certains acides aminés d'un site catalytique enzymatique.

Pour réaliser ce type d'étude, il est nécessaire de déterminer une expression de l'énergie d'interaction des atomes du système moléculaire en fonction de leurs positions relatives. Pour ce faire, les méthodes de modélisation moléculaire reposent entre autres sur deux approches différentes pour évaluer cette énergie d'interaction appelées [4] : Mécanique Quantique et Mécanique Moléculaire. La recherche des conformations stables d'une molécule consiste à déterminer la valeur minimale de cette énergie d'interaction correspondante au minimum global [54].

### II.2.1 Principes de modélisation moléculaire

La modélisation d'une molécule consiste à préciser, à partir de calculs, le positionnement des atomes qui la constituent dans l'espace et de calculer l'énergie de la structure ainsi engendrée. Elle correspond à une structure de niveau énergétique le plus faible.

Le comportement des molécules peut être simulé de manière statique ou dynamique et inclut notamment la flexibilité des molécules en solution, les mécanismes réactionnels et interactions mises en jeu lors de la catalyse enzymatique, la prédiction de propriétés et de fonctionnalités à partir d'analogies de structure [3]

## II.2.2. Les méthodes de la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire a pour objectif de prévoir la relation existante entre la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être classées comme suit [3]

- ✓ Les méthodes quantiques ;
- ✓ La mécanique moléculaire ;
- ✓ La dynamique moléculaire.

### II.2.2.1. Méthodes quantiques

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie des quanta, issue des travaux de Planck, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde-corpuscule, explicitée dans les travaux de Broglie (1923) conduit à la mécanique ondulatoire.

Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique.

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales [4].

### II.2.2.2. La mécanique moléculaire

Permet, à priori, d'obtenir des résultats de géométries et d'énergies moléculaires en se basant sur la mécanique classique de Newton. Cependant, seule la mécanique quantique permet la représentation correcte des systèmes atomiques au niveau microscopique.

La longueur d'onde thermique  $\lambda$  de De Broglie permet de déterminer si le système doit être considéré de manière quantique ou classique. La mécanique moléculaire peut être envisagée si l'onde thermique de De-Broglie associée au système possède une longueur d'onde inférieure à la plus petite distance interatomique.[4]

### II.2.2.3. La dynamique moléculaire

La mécanique moléculaire permet de calculer la position des atomes et des molécules dans leurs états énergétiques minimum à 0° K, c'est à dire sans la moindre vibration ni le moindre mouvement

La dynamique moléculaire tente à simuler le mouvement des atomes et des molécules au cours du temps pour une température supérieure à 0° K. Elle consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne et elle permet de simuler les mouvements intramoléculaires que l'on peut visualiser ensuite en temps réel. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum, ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie [2].

## II.3. Notions de chimie quantique

### a. L'équation de SCHRÖDINGER

Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de SCHRÖDINGER qui s'écrit pour les états stationnaires [5] :

$$\Psi H = \Psi E \quad (\text{II.1})$$

$\Psi$  : sont les Fonctions d'ondes de la molécule.

E: sont les valeurs propres de H

L'Hamiltonien H totale d'une molécule comportant  $N_e$  électrons de coordonnées  $\vec{r}_i$  et de masse  $m_e$  et charge e, et  $N_N$  noyaux de coordonnées  $\vec{R}_N$  et de nombre atomique  $Z_N$  et de masse  $m_N$ . Il est défini par la somme de cinq termes (cinétique des électrons, cinétique des noyaux, répulsion entre électrons, répulsion entre noyaux et le terme d'attraction électrons-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^{N_N} \frac{\Delta_N^2}{m_N} + \sum_{N' > N}^N \sum_{N'} \frac{Z_K Z_{N'} e^2}{\|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}\|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{\|\vec{R}_N - \vec{r}_i\|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (\text{II.2})$$

Où :  $\hbar$  est la constante de Plank avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$\Delta_i^2$  est le laplacien de l'électron  $i$

Les deux premiers termes de l'équation sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons  $T_e$  et des noyaux  $T_n$ ; les autres termes sont des termes d'interaction de Coulomb pour chaque paire de particules chargées : terme de répulsion noyau-noyau  $V_{nn}$ , terme d'attraction électron-noyau  $V_{en}$  et terme de répulsion électron-électron  $V_{ee}$ .

$$H = T_e + T_n + V_{nn} + V_{en} + V_{ee} \quad (\text{II.3})$$

### b. L'approximation de Born Oppenheimer

Le noyau est constitué des protons et de neutrons (la masse de proton est proche à celle de neutron), la masse du proton est 1836 supérieure à celle de l'électron. Par conséquent, on peut négliger en 1ère d'approximation l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons, c'est une approximation dite adiabatique de Born Oppenheimer, on peut écrire la fonction d'onde dans ce cas comme [6].

$$\Psi_n(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_N\}) = \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}, X\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.4})$$

Où  $\Psi_n(\{\vec{r}_i\})$  et  $X\{\vec{R}_N\}$  sont respectivement la fonction d'onde électronique et la fonction d'onde des noyaux figés. Si on remplace l'équation (I.2) dans (I.1) on montre que :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j < i} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} + \sum_{N' > N} \sum_{N'} \frac{Z_K Z_{N'} e^2}{\|\vec{R}_N - \vec{R}_{N'}\|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{N=1}^{N_N} \frac{Z_N e^2}{\|\vec{R}_N - \vec{r}_i\|} \right\} \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) = E_{el}(\vec{R}_N) \Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.5})$$

La fonction  $\Phi_{\vec{R}_N}(\{\vec{r}_i\})$  est une fonction propre de l'hamiltonien avec la valeur propre  $E_{el}(\vec{R}_N)$  pour les positions  $(\vec{R}_N)$  des noyaux figés. Born et Oppenheimer ont montré que le mouvement des noyaux est régi par l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_K \frac{\nabla_K^2}{m_N} + E_{el}(\vec{R}_N) X(\{\vec{R}_N\}) \right] = E_{nucl} X(\{\vec{R}_N\}) \quad (\text{II.6})$$

Où  $E_{el}(\vec{R}_N)$  est l'énergie électronique évaluée par l'équation (II.5) et  $E_{nucl}$ , est l'énergie des noyaux. Cependant, numériquement, pour décrire la fonction d'onde, nous avons besoin des points de l'ordre de  $M^N$  (où  $M$  est le nombre de décompositions de l'espace, et  $N$  est le nombre d'électron). Ainsi la description directe pour une telle fonction d'onde est pratiquement impossible, excepté par quelques méthodes statiques (méthodes de Monte Carlo quantique).

### c. L'approximation LCAO

La détermination analytique des orbitales est en général impossible. On applique alors le principe des variations pour chercher des orbitales approchées dont la forme mathématique est facilement manipulable. L'approximation la plus répandue consiste à considérer que les orbitales moléculaires peuvent en bonne approximation être simulées par des Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques des atomes constituant la molécule. Elle porte la dénomination CLOA en français, LCAO en anglais. C'est évidemment une approximation, mais les calculs montrent qu'elle est raisonnable et fournit des résultats qualitativement corrects [7].

On écrit une orbitale moléculaire (OM)  $\phi_i$  comme une somme d'orbitales atomiques (OA) pondérées par des coefficients numériques :

$$\phi_i = \sum_p C_{pi} X_p \quad (\text{II.7})$$

où les  $X_p$  sont les orbitales atomiques des deux atomes.

Les  $C_{pi}$  sont les coefficients LCAO. Ils sont tels que l'énergie électronique calculée est la plus basse possible.

### d. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer montre que la fonction d'onde des électrons doit satisfaire l'équation stationnaire de Schrödinger [107] (eq II.1) En remplaçant l'hamiltonien  $H_e$  par son expression, la relation (II.1) devient :

$$\left[ \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \right] \Psi = E \Psi \quad (\text{II.8})$$

Cette dernière équation peut être résolue pour une seule particule. Les interactions n'existent pas entre les électrons ( $U_{i\alpha}=0$ ), on peut décomposer, dans ces conditions, l'équation (II.8) en un système de plusieurs équations. Cependant, il faut trouver un moyen mathématique qui permet de tenir compte des interactions électroniques tout en conservant le système d'électrons indépendants. Dans ce but, Hartree a introduit un champ extérieur dont lequel chaque électron peut se mouvoir indépendamment des autres.

Ainsi, l'hamiltonien peut être mis sous la forme suivante :

$$H = \sum_{i=1}^n H_i \quad (\text{II.9})$$

Où l'hamiltonien correspondant à l'électron (i) vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (\text{II.10})$$

$\Omega_i(r_i)$  représente l'énergie potentielle d'un électron (i) soumis à l'action du champ moyen produit par tous les autres électrons et  $V(r_i)$  représente l'énergie potentielle de cet électron dans le champ moyen produit par tous les noyaux. Puisque l'hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interactions des électrons, la forme de la fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'onde de chacun des électrons. Par conséquent, l'énergie est la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \quad (\text{II.11})$$

$$E = \sum_i^n E_i \quad (\text{II.12})$$

### e. Méthodes semi-empiriques

Une méthode semi empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramétré par comparaison avec des composés références). En général, toutes ces méthodes sont très précises pour des familles de produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation.

Les méthodes semi empiriques ne considèrent que les électrons de la couche de valence ; les électrons des couches internes sont inclus dans le cœur nucléaire.

- Méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap): propose par Pople en 1965. Toutes les intégrales biélectroniques bicentrées sont retenues.
- Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap): proposée par Dewar en 1977.
- Méthode AM1 (Austin Model 1): proposée par Dewar en 1985. Elle corrige le terme de répulsion cœur – cœur.
- Méthode PM3 (Parametric Method 3) : proposée par Stewart en 1989. Elle utilise une procédure de paramétrisation automatique au cour des calculs [8].



**f. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT)**

La théorie de la densité fonctionnelle électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste à réduire un problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système.

L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique. La DFT est basée sur les deux théorèmes suivants [9]:

1. Il y a une correspondance exacte entre la densité électronique et le potentiel externe d'un système physique donnée ; le potentiel externe est déterminé grâce à une densité unique à une constante près. L'énergie de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe  $V_{ext}$  peut s'écrire :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F(\rho(r)) \tag{II.13}$$

$\rho(r)$  est la densité électronique,  $F(\rho(r))$  est une fonction universelle de  $\rho$  qui contient la contribution cinétique et coulombienne à l'énergie qui ne dépend pas du système. Il existe une relation unique à un constant près entre  $V_{ext}(r)$  et  $\rho(r)$ .  $F(\rho(r))$  est une fonctionnelle universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel extérieur qui agit sur le système.

Le terme  $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$  représente l'interaction noyau-électron.

2. La densité électronique qui minimise l'énergie du système est la densité exacte de l'état fondamental (Démontré par le principe variationnel). Il reste donc à déterminer  $F(\rho(r))$  avec :

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \tag{II.14}$$

Comme on ne connaît pas l'expression de  $T$  et  $V_{ee}$  pour un système d'électrons en interaction, Kohn et Sham ont proposé alors les séparations suivantes :

$$T[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \tag{II.15}$$

$T_s$  Energie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique que le système réel, qu'on sait calculer en introduisant une description orbitalaire.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i f_i \int \phi_i \left( \frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(r) dr \tag{II.16}$$

$f_i$  : Nombre d'occupations des orbitales, d'où  $\rho(r) = \sum_i f_i \int |\phi_i|^2$

D'autres parts,

$$V_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (\text{II.17})$$

$E_H$  Energie de Hartree qui représente l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution de charges classiques (qui ne prend pas en compte la distribution discrète des électrons). Elle s'écrit :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr \quad (\text{II.18})$$

Finalement,  $F[\rho(r)]$  se sépare en trois parties :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.19})$$

Où

$$Exc[\rho(r)] = \{V_{ee}[\rho(r)] - [E_H[\rho(r)]]\} + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)])$$

$E_{xc}$  est l'énergie d'échange-corrélation non prise en compte dans  $T_s$  et  $E_H$ , qui représente la seule inconnue de notre problème. Ce terme n'est pas facile à calculer, mais il a l'avantage d'être beaucoup plus petit que les autres termes. Cependant plusieurs approximations et para-métrisations sont proposées. L'équation de Schrödinger à résoudre devient alors :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r)\right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.20})$$

Avec  $V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + E_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)]$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.21})$$

$\phi_i$  sont les états à une seule particule.

$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$  Représente le potentiel de Hartree.

$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)}$  est le potentiel inconnu d'échange-corrélation.

Plusieurs formules sont proposées pour traiter le terme d'échange-corrélation, en s'appuyant sur certaines approximations (voir le paragraphe suivant).

## II.4. Mécanique moléculaire

L'expression « Mécanique Moléculaire » désigne actuellement une méthode de calcul qui permet, à priori, d'obtenir des résultats de géométries et d'énergies moléculaires en se basant sur la mécanique classique. La MM est apparue en 1930 [10], mais s'est développée à partir des années soixante, quand les ordinateurs furent plus accessibles et plus performants.

La MM est basée sur l'approximation de Born- Oppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux.

La mécanique moléculaire est une méthode non quantique, mais elle a un intérêt pour les grands systèmes ; comme dans le cas des systèmes biologiques qu'on ne peut aborder avec les méthodes quantiques. Dans ces méthodes, on associe une fonction énergie potentielle à chaque degré de liberté de la molécule : élongation des liaisons, variation des angles de valence, des dièdres (rotation autour d'une liaison). Ces fonctions sont empiriques. L'optimisation de tous les paramètres par minimisation de l'énergie fournit la géométrie d'équilibre des divers conformères et leurs énergies relatives. Pour les molécules possédant un grand nombre de conformères, il existe des procédures automatiques de recherche des minimums locaux d'énergie [11].

La mécanique moléculaire ressemble aux modèles de type « tiges et boules ». Un calcul MM aboutit à une disposition des noyaux telle que la somme de toutes les contributions énergétiques est minimisée ; ses résultats concernant surtout la géométrie et l'énergie du système. L'idée directrice de cette méthode est d'établir, par le choix des fonctions énergétiques et des paramètres qu'elles contiennent, un modèle mathématique, le « champ de force », qui représente aussi bien que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire [12].

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes :

$$E_p = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_n) \quad (\text{II.22})$$

Où  $\vec{r}_1$  représente le vecteur de la position de l'atome 1.

La mécanique moléculaire utilise les approximations suivantes :

- Chaque atome constitue une particule.
- L'atome est considéré comme une sphère rigide ayant un rayon et une charge déterminée.
- Les énergies sont calculées par des formules dérivées de la mécanique classique.

#### II.4.1. Champ de force

On appelle champ de force le modèle mathématique représentant l'énergie potentielle d'une molécule en mécanique moléculaire. Le champ de force exprime réellement à la moyenne les interactions électroniques entre les atomes [13]. Il permet d'accéder à l'hypersurface énergétique d'une molécule en établissant un lien entre les déformations structurales du système et son énergie

potentielle. Il désigne à la fois l'équation mathématique (fonction d'énergie potentielle) et les paramètres qui la composent [14].

La fonction d'énergie potentielle définit une énergie empirique, l'énergie totale étant décomposée en une somme de termes additifs représentant chacun des interactions inter atomiques. Elle est exprimée comme une somme de contributions de plusieurs types d'interactions. Elle peut se décomposer en terme d'interaction intramoléculaire et un terme d'interaction intermoléculaire.

Les interactions intramoléculaires ne dépendent que des coordonnées internes des molécules c'est-à-dire des liaisons, des angles de valence, et de torsions. En fait, pour affiner L'expression du terme potentielle est rendre plus fidèle la description du système, des termes de couplages entre différents atomes ont été introduits.

❖ Le potentiel intramoléculaire peut s'écrire de façon générale

$$V_{\text{intra}} = \sum_{\text{Liaison}} V_{\text{élongation}} + \sum_{\text{Angle}} V_{\text{courbure}} + \sum_{\text{Angle diédre}} V_{\text{torsion}} + \sum V_{\text{croisé}} \quad (\text{II.23})$$

Les interactions intermoléculaires prennent en compte les interactions qui n'interagissent pas par des *termes* de liaison, d'angle de courbure et d'angle de torsion. Le potentiel non liant s'exprime en deux termes : un terme de Van der Walls et un terme d'énergie électrostatique.

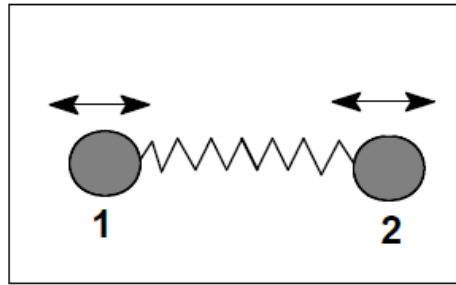
On a donc :

$$V_{\text{inter}} = \sum V_{\text{Van der Walls}} + \sum V_{\text{électrostatique}} \quad (\text{II.24})$$

L'expression "champ de force" recouvre l'ensemble des fonctions ainsi que les paramètres associés aux différents types d'atomes qu'elles contiennent. Les paramètres ne sont pas des constantes de force et sont caractéristiques d'un champ de force et non d'une molécule, ils vérifient donc le principe dit de "transférabilité" sur lequel repose l'intérêt de cette méthode. Le but est de construire un modèle mathématique qui décrive un ensemble de molécules. Ce modèle mathématique est établi pour représenter aussi précisément que possible les variations de l'énergie potentielle avec la géométrie moléculaire.

### **a. Energie d'élongation**

Les liaisons entre les atomes dans un édifice moléculaire ont souvent tendance à s'allonger ou à se contracter (figure II-1).



**Figure II.1.** Elongation entre deux atomes REF

Cette déformation est régie en première approximation par loi de "Hooke" d'élongation des ressorts. On peut ainsi lui associer une énergie d'élongation de la forme :

$$E(L) = 1/2[K_1 (L - L_0)^2] \quad (\text{II.25})$$

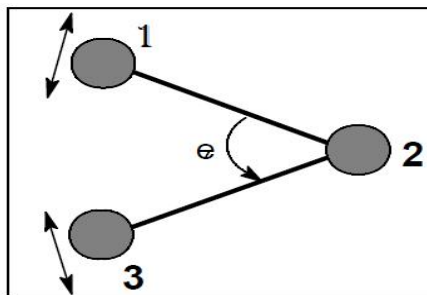
Où  $K_1$  est la constante d'élongation ou constante de Hooke

$L_0$  la longueur de la liaison de référence.

$L$  la longueur de la liaison dans le modèle.

### **b. Energie de flexion**

La fluctuation des atomes autour de leur position d'équilibre engendre une déformation des angles de valence (figure II.2).



**Figure II.2.** Déformation des angles de valence

Ce phénomène est régi par une énergie de flexion qui peut s'exprimer sous les mêmes formes que précédemment à savoir, pour la plus simple :

$$E(\theta) = 1/2[K_f(\theta - \theta_0)^2] \quad (\text{II.26})$$

$K_f$  : constante de flexion

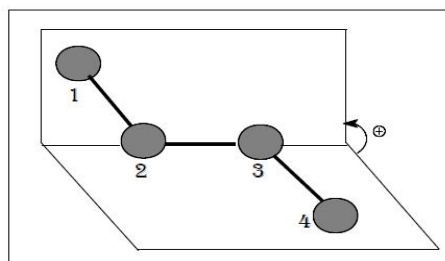
$\theta_0$  : angle de valence de référence

$\theta$  : angle de valence dans la molécule

Le couple  $\{ K_f, \theta_0 \}$  représente ici encore un sous-ensemble du champ de force.

### c. Energie de torsion

Elle concerne l'angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4. Elle rend notamment compte de la structure 3D de la molécule (figure II.3).



**Figure II.3.** Angle dièdre formé par les atomes 1-2-3-4

L'évaluation de cette énergie  $E(\phi)$  se fait par une fonction développée en série de Fourier. L'angle dièdre ( $\phi$ ) définit la torsion autour de la liaison 2-3.

$$E(\phi) = 1/2 [V_1(1+\cos \phi) + V_2 (1 - \cos 2 \phi) + V_3 (1+\cos 3 \phi)] \quad (\text{II.27})$$

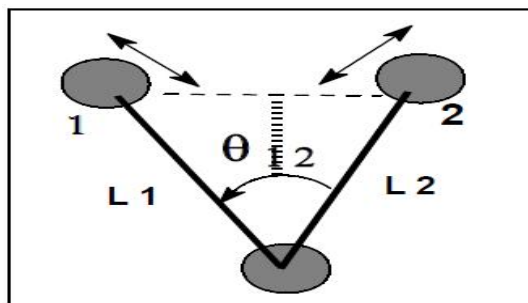
$V_1, V_2, V_3$  sont les constantes du potentiel de l'énergie de torsion.

### d. Adjonction de termes croisés

L'ensemble des termes énergétiques répertoriés jusqu'ici représente des mouvements simples des atomes dans la molécule. Pour tenir compte des effets de couplages entre deux mouvements non indépendants, il est d'usage de rajouter un ou plusieurs termes supplémentaires d'interaction [114]. Les plus couramment formulés sont :

Le terme d'élongation-flexion  $E(L, \theta)$  (figure II-4) qui s'exprime par

$$E(L, \theta) = K_{1f} (L - L_0)(\theta - \theta_0) \quad (\text{II.28})$$



**Figure II.4.** Couplage élongation-flexion

et le terme de flexion-torsion  $E(\phi, \theta)$  qui s'exprime par:

$$E(\phi, \theta) = K_{ft} (\theta - \theta_0)(\phi - \phi_0) \quad (\text{II.29})$$

### e. Energie de Van der Waals

Cette énergie concerne les atomes non liés entre eux et non liés à un atome commun [70]. Elle se compose de deux parties, l'une répulsive et l'autre attractive, et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$E(\text{vdw}) = \epsilon^* [-C_1 (r^*/r)^6 + C_2 \exp(-C_3 (r/r^*))] \quad (\text{II.30})$$

$\epsilon^*$  : paramètre d'énergie qui caractérise la profondeur du puits de potentiel a la distance

$r^*$  : somme des rayons de VdW des atomes interagissant.

$r$  : distance interatomique.

$C_1, C_2, C_3$  : constantes du champ de force.

On peut donc représenter cette énergie en fonction de la distance interatomique "r" de la manière suivante :

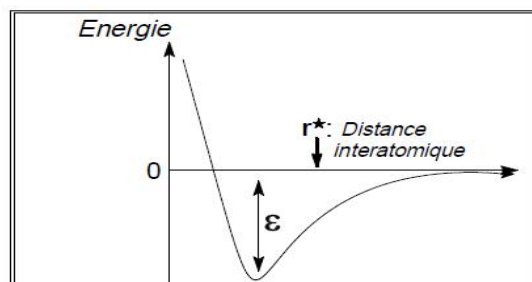


Figure II.5. Courbe d'énergie de Van der Waals

### f. Energie électrostatique

Les interactions électrostatiques peuvent, dans certains cas, prendre une importance considérable, en particulier dans le cas des molécules comportant deux ou plusieurs atomes.

Meyer et al. ont proposé d'introduire un terme électrostatique même pour les hydrocarbures. IL peut s'exprimer à partir des charges atomiques sous des moments dipolaires de chaque liaison.

❖ Dans le premier cas

$$E(e) = \sum q_1 q_2 / D \cdot d_{12} \quad (\text{II.31})$$

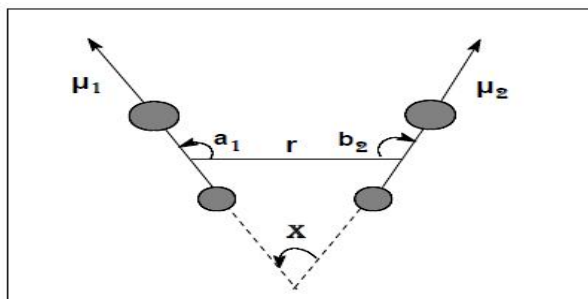
D constante diélectrique locale du milieu

$q_1 q_2$  charges partielles atomiques des atomes 1,2

$d_{12}$  distance interatomique.

❖ Dans le deuxième cas

$$E(e) = \mu_1 \mu_2 (\cos X - 3 \cos a_1 \cdot \cos b_2) / D \cdot r_{12}^3 \quad (\text{II.32})$$



**Figure II.6.** Interactions électrostatiques entre deux atomes

$r$ : distance entre les milieux des deux liaisons

$\mu_1, \mu_2$  : représentent respectivement les moments dipolaires des deux liaisons.

$X$ : l'angle entre les deux vecteurs moments.

$a_1, b_2$ : angles formés respectivement entre  $\mu_1$  et  $r$  et  $\mu_2$  et  $r$

#### II.4.2. Paramétrisation

Il est important de noter que les champs de forces constituent une approche purement empirique. Ils sont paramétrés de manière à ce que l'ensemble des différentes contributions permet de reproduire une série de résultats expérimentaux. Un champ doit donc toujours être considéré comme une entité indivisible et il est exclu de combiner les termes et/ou les paramètres de deux champs dans l'espoir d'obtenir un meilleur ensemble.

En outre, le paramétrage vise souvent à ce que le champ de forces puisse traiter de manière réaliste une catégorie particulière de composés. On peut ainsi trouver des champs destinés plus spécialement à la modélisation de petites molécules organiques et de macromolécule, de nucléotides ou encore de complexes organométallique [16].

Il est donc dans un premier temps important de vérifier si le champ choisi est adapté au système à étudier



### II.4.3. Différents champs de force en mécanique moléculaire

Différents champs de force sont proposés dans la littérature, ils se distinguent les uns des autres par les termes dans le développement de l'expression de l'énergie de la molécule.

Chacun a un domaine d'application spécifique de sorte que le choix d'un champ de force dépend des propriétés et de l'application du système que l'on veut étudier.

- Type de composé : carbohydrate, complexe métallique.
- Environnement : gaz, solution.
- Type d'interaction à étudier : liaison hydrogène, ...

De tels champs de force sont apparus en début des années 1970 et continuent à évaluer aujourd'hui.

#### *a. MM2/MM3/MM4*

MM2 est le premier champ de force développé [17]. Il a été conçu au début pour les molécules simples (alcane, alcène, alcyne non conjugués, amines...), mais ses versions améliorées MM3 (1989) et MM4 (1996) lui permet de traiter des molécules organiques de plus en plus complexes.

#### *b. OPLS*

Le programme OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), comme l'indique son nom, est conçu pour optimiser le potentiel qui permet la description des propriétés de solvatation. Il est écrit par W. L. Jorgensen et J. Tirado Rives [18].

#### *c. UFF*

Universal Force Field. A. K. Rappé, C. J. Casewit et collaborateurs ont essayé de concevoir un champ de force universel [19] capable de simuler des molécules contenant n'importe quelle combinaison d'atomes dans le tableau périodique.

#### *d. AMBER*

Assisted Model Building with Energy Refinement, a été écrit par Kollman [20]. Le champ est paramétré pour les protéines et les acides nucléiques (UCSF, 1994). Il a été utilisé pour les

polymères et pour d'autres petites molécules. Dans le cadre de ces travaux, nous utiliserons ce champ de force, puisque on va traiter les protéines.

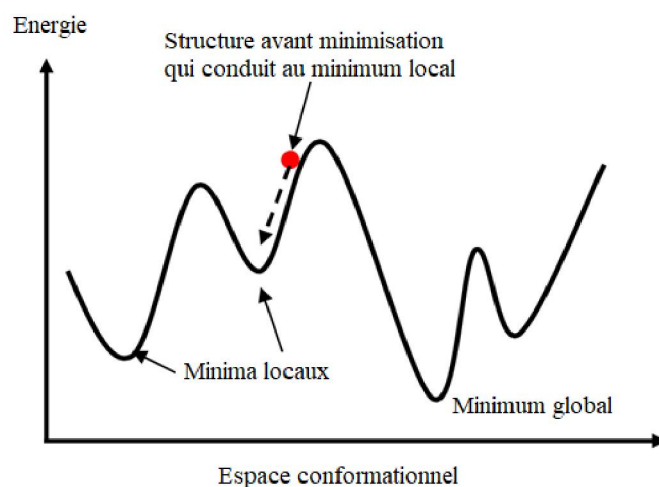
#### II.4.4. Minimisation d'énergie

La recherche de la structure de plus basse énergie est l'un des intérêts majeurs dans la mécanique moléculaire afin de déterminer la conformation la plus stable.

Le problème posé par la minimisation énergétique des molécules est lié à la recherche de minimums pour des fonctions d'un grand nombre de variables ( $3N$ , où  $N$  est le nombre d'atomes).

En effet, la fonction d'énergie totale pour une molécule ou un système présente de nombreux minima et maxima (locaux ou globaux). La découverte d'un minimum absolu n'est pas possible. L'objectif de la minimisation est de trouver les minima locaux qui s'approchent le plus possible du minimum global d'énergie (figure II.6).

Les méthodes de minimisation sont basées sur le calcul des dérivées de la fonction d'énergie et utilisent des processus itératifs à partir de l'énergie potentielle et du gradient, calcul pour un jeu de coordonnées, ces algorithmes génèrent un nouveau jeu de coordonnées correspondant à une énergie potentielle plus basse (Soldera, 2003 ; Lomas, 1986).



**Figure II-7.** Représentation des minima locaux et du minimum global

#### II.4.5. Méthode de la pente abrupte « Steepest descent »

Cette méthode consiste à rechercher la direction de plus grande pente selon laquelle la fonction  $E(X)$  représentant l'énergie décroît la plus fortement. La direction de recherche  $\vec{D}_k$  est donnée par l'opposé du signe du gradient de l'énergie [21] :

$$\vec{D}_k = -\nabla \vec{E}(r_k) \quad (\text{II.33})$$

Chaque direction calculée pour s'approcher du minimum d'énergie est orthogonale à la précédente.

Le nouveau vecteur coordonné  $\vec{r}_{k+1}$  est calculé en utilisant le vecteur coordonné  $\vec{r}_k$  de l'étape précédente, de  $\alpha_k$  ainsi que de la direction de recherche  $\vec{D}_k$  :

$$\vec{r}_{k+1} = \vec{r}_k + \alpha_k \vec{D}_k \quad (\text{II.34})$$

Cet algorithme a le mérite d'être rapide et peu coûteux en mémoire. Néanmoins, il rencontre des problèmes de convergence lors de l'approche d'un minimum où des oscillations de géométrie autour du minimum d'énergie peuvent alors apparaître[20-23].

#### II.4.6. Méthode du gradient conjugué

Le principe de cet algorithme est identique à celui de la méthode de la plus grande pente: le gradient de l'énergie potentielle constitue le critère de convergence (McCammon et Harvey, 1987 ; Jacoby et al, 1972). La différence essentielle entre ces deux méthodes réside dans le fait que la méthode du gradient conjugué tient compte à chaque pas non seulement du gradient calculé mais aussi des gradients précédents. Cette prise en compte conjuguée permet d'accélérer la convergence vers le minimum le plus proche. L'efficacité de cette méthode est particulièrement développée dans la proximité d'un minimum local. C'est pourquoi elle est généralement employée pour affiner la minimisation, ceci après quelques pas de la méthode de la plus grande pente [24].

### II.5. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation numérique permettant de modéliser l'évolution d'un système moléculaire au cours du temps. Elle repose généralement sur l'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique (ou loi de Newton) [23].

Pour cela, elle considère de manière classique l'atome comme une masse animée et donc possédant une vitesse résultant des forces appliquées sur cet atome.

Si l'on applique les équations de Newton de mécanique classique à un système composé de  $N$  atomes, à chaque instant  $t$  et sur chacun des atomes  $i$  du système, agit une force  $F_i$ ; dont l'expression est la suivante [25]:

$$\text{Ou, } \vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (\text{II.35})$$

$F_i$  : la force s'exerçant sur l'atome  $i$  de masse  $m_i$ ,

$a_i$  : l'accélération agissant sur l'atome  $i$ .

L'accélération agissant sur chaque atome dépend de sa masse et de la force qu'il va subir. Or la force  $F_i$  est le gradient de l'énergie potentielle de l'atome  $i$  :

$$\vec{F}_i = - \vec{\nabla} E = - \frac{\partial E}{\partial r} \vec{u}_r \quad (\text{II.36})$$

On peut calculer la vitesse et donc la position de chaque atome en connaissant son énergie. En intégrant numériquement les  $N$  équations à résoudre pour les  $N$  atomes du système à étudier[20].

### II.5.1. Techniques numériques de dynamique moléculaire

L'équation différentielle (Equation II.14) décrivant le mouvement de chacune des  $N$  particules d'un système est complexe. Sa résolution nécessite de faire appel à des méthodes de résolution numériques à l'aide des algorithmes. Parmi les algorithmes employés en dynamique moléculaire on trouve l'algorithme de Beeman (Beeman, 1976 ; Levitt et Meirovitch, 1983), la méthode de Gear (Gear, 1971 ; McCammon et Karplus, 1977 ; McCammon et Karplus, 1979), l'algorithme de Leapfrog et enfin l'algorithme de Verlet (Verlet, 1967) [26].

Dans les algorithmes d'intégration, les nouvelles positions et vitesses sont recalculées à partir des précédentes à chaque incrément de temps  $\Delta t$ . Ce dernier doit être extrêmement faible (1 fs = 10<sup>-15</sup> s) de manière à prendre en compte les vibrations atomiques les plus rapides (ex : liaison C-H) et obtenir des calculs stables.

**a. Algorithme de Verlet**

Cet algorithme prend en compte les positions et accélérations aux temps  $t - \Delta t$  et  $t$  pour calculer les positions au temps  $t + \Delta t$ .

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + a(t)\frac{\Delta t^2}{2} \quad (\text{II. 37})$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + a(t)\frac{\Delta t^2}{2} \quad (\text{II. 38})$$

En additionnant les deux équations, on obtient alors la position au temps  $t + \Delta t$ :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (\text{II. 39})$$

Le calcul des nouvelles positions dans l'algorithme de Verlet n'utilise pas les vitesses. Cette méthode de résolution numérique est extrêmement stable, qui ne nécessite pas d'importantes ressources de mémoire et procure un temps de calcul rapide[27].

**b. Algorithme de Verlet-leapfrog (algorithme saute-mouton)**

Le pas d'intégration dans cette méthode est divisé par deux afin d'être plus précis dans le calcul des nouvelles coordonnées. Les vitesses sont calculées au temps  $t + 1/2\Delta t$  et utilisées pour calculer les positions au temps  $t + \Delta t$ .

$$r\left(t + \frac{\Delta t}{2} - \frac{\Delta t}{2}\right) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2} \quad (\text{II. 40})$$

$$r(t + \Delta t) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2} + \frac{\Delta t}{2}\right) = r\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2} \quad (\text{II. 41})$$

On obtient alors l'expression de la position au temps  $t + \Delta t$  en soustrayant les deux équations (II.19 et II.20):

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (\text{II. 42})$$

Les valeurs des vitesses au temps  $t - \frac{\Delta t}{2}$  et des accélérations au temps  $t$  sont utilisées pour calculer les vitesses au temps  $t + \frac{\Delta t}{2}$  :

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + a(t)\Delta t \quad (\text{II. 43})$$

Cet algorithme présente les propriétés de réversibilité et de stabilité. De plus, par l'utilisation de pas d'intégration plus petits, il permet d'apporter de la précision dans le calcul des positions mais peut entraîner en contrepartie une perte de la corrélation entre les positions et les vitesses, donc des divergences dans le calcul [22,28].

### c. Simulations dans différents ensembles thermodynamiques

Différents systèmes (ou ensembles) thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, sont utilisés cours de la simulation de dynamique moléculaire. Le choix de l'ensemble dépend des conditions initiales que l'on veut imposer au système étudié.

Les systèmes les plus simples sont menés dans l'ensemble microcanonique NVE. Les ensembles NVT et NPT sont les plus utilisés pour modéliser des systèmes biologiques : les protéines globulaires, l'ADN, des complexes biologiques et les membranes biologiques (Adcock et al., 2006) [29].

### d. Ensemble canonique : Ensemble NVT

L'ensemble canonique (NVT) décrit un système fermé dont l'énergie du système n'est pas connue avec précision, mais le nombre total de particules (N), le volume total (V) et la température (T) du système sont fixes. Cet ensemble peut être utilisé pour décrire un système isolé en faible contact thermique avec un réservoir externe de chaleur appelé thermostat. Un échange de chaleur peut se produire entre le système et le réservoir, entraînant différentes valeurs d'énergie totale à différents états du système. Le système, cependant, ne peut pas échanger d'énergie avec d'autres objets que le thermostat. Les propriétés de phase peuvent être évaluées à l'aide de cet ensemble (Ungerer and Tavitian, 2006 ; Ungerer et al., 2007; Ebrahimi, 2014; Gibbs, 1902) [30].

### e. Ensemble isobare-isotherme : Ensemble NPT

L'ensemble canonique est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat. La pression interne  $P$  du système est spécifiée mais son volume n'est plus défini en raison des échanges avec le barostat. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire où le nombre d'atomes ( $N$ ), la pression ( $P$ ) et la température ( $T$ ) sont conservés.

Ce sont plutôt les ensembles NVT et NPT qui présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux. Dans notre étude, les deux ensembles utilisés sont NVT et NPT [25].

### f. Contrôle de la température et de la pression

L'une des difficultés des simulations par dynamique moléculaire est de maintenir la température  $T$  et/ou la pression  $P$  constantes en moyenne.

#### f.1. Contrôle de la température

Pour maintenir la température constante d'un système dans une simulation par dynamique moléculaire, le système étudié doit être couplé à un thermostat. Le principe de ce dernier consiste à modifier les vitesses du système au cours de la simulation pour que son énergie cinétique moyenne soit égale à l'énergie cinétique correspondant à la température cinétique cible  $T_0$  [31]. Pour cela, on définira la température cinétique à un instant  $t$  comme suit :

$$T_{(t)} = \frac{2E_{cin.}(t)}{k_b 3N} \quad (\text{II. 44})$$

Où,

$3N$  : le nombre de degrés de liberté d'un système de  $N$  particules sans contrainte. Ce nombre doit être ajusté si des contraintes sont appliquées,

$E_{cin}$  : l'énergie cinétique,

$K_b$  : la constante de Boltzmann.

La température thermodynamique est obtenue en moyennant la température instantanée. Plusieurs techniques sont proposées pour maintenir la température du système, Parmi elle, le thermostat d'Andersen, le thermostat de Berendsen, le thermostat de Nosé-Hoover, le thermostat de 53 Langevin ou la renormalisation stochastique des vitesses[31].

Le thermostat de Nosé-Hoover. C'est probablement le plus largement utilisé dans la littérature que ce soit pour des simulations en champs de forces ou des simulations ab initio car il permet d'atteindre une exploration correcte de l'ensemble canonique. Le thermostat d'Andersen permet ainsi de reproduire les fluctuations d'énergie cinétique correctes de l'ensemble canonique. Cependant, la dynamique obtenue est discontinue en temps ce qui empêche, entre autres choses, le calcul de fonctions de corrélation[31,32].

## f.2. Contrôle de la pression

Il existe plusieurs techniques pour le contrôle de la pression. Des méthodes similaires à celles utilisées pour contrôler la température d'un système peuvent être étendues au contrôle de la pression, parmi lesquelles le barostat Berendsen ou le système est couplé à un barostat. Cette méthode permet de jouer sur la taille de la boîte de simulation pour augmenter ou diminuer la pression à l'intérieur. Pour faire tendre la pression  $P$  vers une pression fixée  $P^*$ , les longueurs du système simulé sont multipliées par un facteur donné par l'équation suivante :

$$\mu' = \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta t}{\tau_p}(p^* - p)} \quad (\text{II. 45})$$

$P$  : la pression souhaitée,

$P^*$  : la pression du système,

$\tau_p$  : la constante de temps de couplage entre le système et le barostat,

$\mu'$  : le facteur du couplage.

Comme dans le cas de la température la méthode de Berendsen permet un couplage entre le système et un barostat. Le facteur de correction des positions et du volume est donné par l'équation suivante [33] :



$$\mu' = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\Gamma_p} (p - p_{south}) \right]^{1/3} \quad (\text{II. 46})$$

$P_{south}$  : la pression souhaitée,

$P$  : la pression du système,

$\Gamma_p$  : la constante de temps de couplage entre le système et le barostat,

$\mu'$  : le facteur de correction.

## II.6. Les principaux programmes utilisés

### ✓ ADF

ADF (Amsterdam Density Functional), est un programme de calcul de structure électronique basé sur les principes de base et utilisant la DFT. L'ADF a été développé pour la première fois au début des années 1970 par le groupe de Baerends de l'université d'Amsterdam et par le groupe de Ziegler de l'université de Calgary. De nos jours, de nombreux autres groupes académiques contribuent au logiciel. Parallèlement à la popularité croissante de la DFT dans les années 1990, l'ADF est devenu un progiciel de chimie informatique très utilisé dans la recherche industrielle et universitaire. L'ADF excelle dans les domaines de la spectroscopie, des métaux de transition et des éléments lourds [34].

Grace à l'ADF on peut déterminer :

- Les différentes propriétés moléculaires : spectres IR, Raman, UV et RMN ;
- Les effets sur les solvants et l'environnement via COSMO ;
- Les propriétés thermodynamiques des solvants et des solutions (solubilité, Log (P), ...) avec COSMO-RS.

### ✓ Gaussian

Il s'agit d'un logiciel de chimie numérique créé et publié à l'origine en 1970 par John Pople. Comparé au logiciel qui utilise des orbitales Slater, le nom vient de l'utilisation d'orbitales gaussiennes pour accélérer les calculs. Cela a favorisé le développement de la chimie computationnelle, en particulier des méthodes basées sur les ab-initio comme la méthode Hartree-Fock, qui est rapidement devenue un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé [35].

### ✓ **TURBOMOLE**

C'est un programme de chimie computationnelle ab-initio qui met en œuvre diverses méthodes de chimie quantique. Il a été développé en 2007 par le groupe du professeur Reinhart Ahlrichs de l'université de Karlsruhe [36]. Ce programme est l'un des outils utiles dans de nombreux domaines de recherche, notamment la catalyse homogène et hétérogène, la chimie organique et inorganique, la spectroscopie et la biochimie [37].

### ✓ **TmoleX**

TmoleX est un interface graphique facile à utiliser pour gérer rapidement les calculs TURBOMOLE. Alors que les suites de chimie quantique ont été développées traditionnellement pour une utilisation en ligne de commande ou script (destinées aux utilisateurs expérimentés), TmoleX permet d'optimiser la géométrie d'une molécule dans quelques minutes. C'est l'outil idéal pour une utilisation occasionnelle de TURBOMOLE [38].

### ✓ **COSMOtherm**

COSMOtherm est un outil universel de calcul des propriétés prédictives des liquides. Il associe de manière unique la chimie quantique et la thermodynamique. Il calcule le potentiel chimique de la majorité des molécules dans presque tous les liquides purs ou mélangés à une température variable. C'est la clé pour la prédiction d'une multitude de propriétés requises dans les applications industrielles ou la recherche universitaire, y compris la solubilité, Log(P), la pression de vapeur et des diagrammes de phase complets [39]. Contrairement à plusieurs autres méthodes disponibles, COSMOtherm est capable de prédire les propriétés en fonction de la concentration et de la température en appliquant des équations thermodynamiquement cohérentes [40].

### ✓ **Materials Studio**

Materials Studio est un logiciel de simulation et de modélisation de matériaux. Il est utilisé dans la recherche avancée sur divers matériaux, tels que les médicaments, les polymères, les nanotubes de carbone, les catalyseurs, les métaux, la céramique, etc., par des universités, des centres de recherche et des sociétés de haute technologie [41]. Il est utilisé pour :

- Trouver les sites d'adsorption les plus stables pour divers matériaux, y compris les zéolithes, les nanotubes de carbone, le gel de silice et le charbon actif [42] ;
- Prédire les propriétés électroniques, optiques et structurelles ;
- Prédire les propriétés des matériaux par des méthodes de mécanique quantique ;

- Calculer à grande vitesse d'une variété de propriétés moléculaires physiques et chimiques, par exemple pour un criblage rapide lors de la découverte d'un médicament ;
- Identifier des composés dotés de propriétés physicochimiques optimales [43] ;
- Construire et caractériser des modèles de chaînes isolées ou de polymères en vrac et prévoir leurs propriétés [44].

## II.7. Conclusion

En conclusion, on peut dire que La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, mécanique quantique *ab-initio* ou semi-empirique,) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou de leurs systèmes. Elle consiste également à construire des modèles des molécules ou d'ensembles de molécules, dans le but de mieux en comprendre la structure et les différentes propriétés physico-chimiques. Les méthodes de la modélisation moléculaire peuvent être réparties en trois catégories : Les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Les Méthodes de la mécanique quantique sont basées sur le calcul des orbitales moléculaires (OM), leur usage est limité aux petites molécules. Dans ces méthodes on trouve, les méthodes *ab initio*, la DFT et les méthodes semi-empiriques.

La mécanique moléculaire a un intérêt pour les molécules de grandes tailles, telles que les macromolécules biologiques (protéines, acides nucléiques), ou sur des systèmes comportant un grand nombre de molécules. Cette technique calcule l'énergie des atomes en se basant sur la mécanique newtonienne.

La dynamique moléculaire repose généralement sur l'utilisation de la relation fondamentale de la dynamique (ou loi de Newton). Elle permet de simuler l'évolution des systèmes moléculaires dans le temps.

---

**Références**

- [1] Berman H. M, Westbrook J, Feng Z, Gilliland G, Bhat T. N, Weissig H, et al. The ProteinData Bank. *Nucleic Acids Res*, 28,2000.
- [2] H. Dugas.,Principes de base en modélisation moléculaire, Aspects théoriques et pratiques, Chapitre 3 introductions aux méthodes de minimisation d'énergie, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal, 1996
- [3] A. R. Leach, *Molecular Modelling* 2nd edition, Glaxo welcome Reaserch and Development and the University of Southampton, 1996.
- [4] Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods 9780841235908, 9780841216952, Dokumen.Pub. (n.d.). <https://dokumen.pub/combined-quantum-mechanical-and-molecular-mechanical-methods-9780841235908-9780841216952.html> (accessed November 27, 2021).
- [5] *An Introduction to Molecular Orbitals*, Oxford University Press, Oxford, New York, 1993.
- [6] 10.1: The Born-Oppenheimer Approximation, Chemistry LibreTexts. (2013). [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Book%3A\\_Quantum\\_States\\_of\\_Atoms\\_and\\_Molecules\\_\(Zielinski\\_et\\_al\)/10%3A\\_Theories\\_of\\_Electronic\\_Molecular\\_Structure/10.01%3A\\_The\\_Born-Oppenheimer\\_Approximation](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Book%3A_Quantum_States_of_Atoms_and_Molecules_(Zielinski_et_al)/10%3A_Theories_of_Electronic_Molecular_Structure/10.01%3A_The_Born-Oppenheimer_Approximation) (accessed November 27, 2021).
- [7] T. Clark, M.G. Hicks, Models of necessity, *Beilstein J Org Chem*. 16 (2020).
- [8] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*, Cambridge university press, 2006.
- [9] D. Bagayoko, Understanding density functional theory (DFT) and completing it in practice, *AIP Advances*. 4 (2014) 127104.
- [10] K. Vanommeslaeghe, O. Guvench, *Molecular mechanics*, *Current Pharmaceutical Design*. 20 (2014).
- [11] N.L. Allinger, X. Zhou, J. Bergsma, *Molecular mechanics parameters*, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 312 1994.
- [12] N.L. Allinger, Y.H. Yuh, J.H. Lii, *Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons*. 1, *Journal of the American Chemical Society*. 111 1989.
- [13] S.C. Hoops, K.W. Anderson, K.M. Merz Jr, *Force field design for metalloproteins*, *Journal of the American Chemical Society*. 113 1991.
- [14] J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, D.A. Case, *Development and testing of a general amber force field*, *Journal of Computational Chemistry*. 25, 2004.
- [16] W.A. Pridemore, *A Methodological Addition to the Cross-National Empirical Literature on Social Structure and Homicide: A First Test of the Poverty-Homicide Thesis\**, *Criminology*. 46, 2008.

- [17] A.J. Hopfinger, R.A. Pearlstein, Molecular mechanics force-field parameterization procedures, *Journal of Computational Chemistry*. 5, 1984.
- [18] G. Velraj, K. Janaki, A.M. Musthafa, R. Palanivel, Spectroscopic and porosimetry studies to estimate the firing temperature of some archaeological pottery shreds from India, *Applied Clay Science*. 43, 2009.
- [19] W.L. Jorgensen, P. Schyman, Treatment of Halogen Bonding in the OPLS-AA Force Field: Application to Potent Anti-HIV Agents, *J. Chem. Theory Comput.* 8, 2012.
- [20] K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 1992.
- [21] A. Pérez, I. Marchán, D. Svozil, J. Spöner, T.E. Cheatham, C.A. Laughton, M. Orozco, Refinement of the AMBER Force Field for Nucleic Acids: Improving the Description of  $\alpha/\gamma$  Conformers, *Biophysical Journal*. 92 2007
- [23] A. Bouraoui, M. F. “ Design and molecular mechanics calculations of new iron chelates”, *J.Chem.Soc,1990. Perkin Trans 2*, 1990.
- [24] Baker, J. "Geometry optimization in Cartesian coordinates: Constrained optimization", *J. Comput. Chem.*, 13, 240, 1992.
- [25] D. Gruzman, A. Karton, and J.M. L. Martin, *J. Phys.Chem. A* 113,» 2009.
- [26] B.Delley in “Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry”*Theoretical and Computational Chemistry Vol. 2*, Ed. by J. M. Seminario and P. Politzer, Elsevier 1995.
- [27] Bakalarski, G.; Grochowski, P.; Kwiatkowski, J. S.; Lesyng, B.; Leszczynski, J. "Molecular and electrostatic properties of the N-methylated nucleic acid bases by density functional theory", *Chem. Phys.*, 204, 1996.
- [28] Andzelm, J .; Wimmer, E .; Salahub, D. R. "Approche fonctionnelle de la densité de spin à la chimie de la transition amas de métaux: implémentation orbitale de type gaussien ", dans *Le défi des électrons d et f: théorie et Calcul. Ser. 394* 1989.
- [29] W.F. Van Gunsteren, M. K.” Protein dynamics in solution and in a crystalline environment: a molecular dynamics study”. *Biochemistry*, 21 (10), 1982.
- [30] P. Haas, F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and R. Laskowski, *Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations*, *Physical Review*, B80, 2009.
- [31] P.T. Cummings, J.B. Gilmer, *Open-source molecular modeling software in chemical engineering*, *Current Opinion in Chemical Engineering*. 23 2019.
- [32] R.M. Hathout, A.A. Metwally, *Towards better modelling of drug-loading in solid lipid nanoparticles: Molecular dynamics, docking experiments and Gaussian Processes machine learning*, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 108, 2016.
- [33] S. Pirhadi, J. Sunseri, D.R. Koes, *Open source molecular modeling*, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 69, 2016.

- [34] T. Aissaoui, Y. Benguerba, I.M. AlNashef, Theoretical investigation on the microstructure of triethylene glycol based deep eutectic solvents: COSMO-RS and TURBOMOLE prediction, *Journal of Molecular Structure*. 1141, 2017.
- [35] E.C. Brace, A.S. Engelberth, Enhancing silymarin fractionation using the conductor-like screening model for real solvents, *Journal of Chromatography A*. 1487, 2017.
- [36] A. Klamt, F. Eckert, Prediction of vapor liquid equilibria using COSMOtherm, *Fluid Phase Equilibria*. 217, 2004.
- [37] M. Turchi, G. Lian, Q. Cai, I. Wood, J. Rabone, M. Noro, Multi-scale modelling of solute partition equilibria of micelle-water and microemulsion-water systems using molecular dynamics and COSMOtherm, in: A. Espuña, M. Graells, L. Puigjaner (Eds.), *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 2017.
- [38] Z.-W. Wang, B. Li, Q.-B. Lin, C.-Y. Hu, Two-phase molecular dynamics model to simulate the migration of additives from polypropylene material to food, *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 122, 2018.
- [39] M. Rezakazemi, T.A. Kurniawan, A.B. Albadarin, S. Shirazian, Molecular modeling investigation on mechanism of phenol removal from aqueous media by single- and multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Molecular Liquids*. 271, 2018.
- [40] S. Benabid, A.F.M. Streit, Y. Benguerba, G.L. Dotto, A. Erto, B. Ernst, Molecular modeling of anionic and cationic dyes adsorption on sludge derived activated carbon, *Journal of Molecular Liquids*. 289, 2019.
- [41] Z. Lei, D. Yang, Y. Zhang, P. Cui, Constructions of coal and char molecular models based on the molecular simulation technology, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 45, 2017.
- [42] D. Waterhouse, J. Lam, K.A. Betts, L. Yin, S. Gao, Y. Yuan, J. Hartman, S. Rao, S. Lubinga, D. Stenehjem, Real-world outcomes of immunotherapy-based regimens in first-line advanced non-small cell lung cancer, *Lung Cancer*. 156, (2021).

**Chapitre III : L'effet du TiO<sub>2</sub> modifié par l'acide stéarique sur les nanocomposites PLA : propriétés morphologiques et thermiques à l'échelle microscopique**

## Chapitre III : L'effet du TiO<sub>2</sub> modifié par l'acide stéarique sur les nanocomposites PLA : propriétés morphologiques et thermiques à l'échelle microscopique

Ce chapitre comporte deux parties : la première concerne la fonctionnalisation de dioxyde de titane par l'acide stéarique en solution. La réaction de fonctionnalisation a été mise en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La deuxième partie a pour objet de caractériser le nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>(AS) élaborés en solution et en suite par voie fondue dans un Brabender. Nous avons utilisé spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour confirmer les réactions entre le PLA et la nanocharge TiO<sub>2</sub> et mettre en évidence les éventuelles modifications structurales dans le PLA, la diffraction des rayons X (DRX) afin d'évaluer l'état de dispersion des nanocharges au sein de la matrice, les propriétés thermiques des nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>(AS) à différents taux de nanocharge fonctionnalisés sont déterminées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'utilisation des méthodes théoriques pour l'acquisition des modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les caractérisations et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « *modélisation moléculaire* ».

### III.1 Partie expérimentale

#### III.1.1. Matériaux

##### Polyacide lactique (PLA)

Le poly lactide (PLA) utilisé a été fourni par la société Nature Work et est porte le nom commercial 7000D. Le polymère possède une densité de l'ordre de 1,24 dont la structure chimique est donnée sur la figure III.1

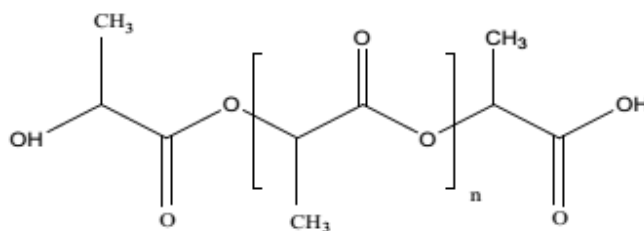


Figure III.1. Structure chimique du polyacide lactique PLA. [1]



Les propriétés essentielles du PLA telles qu'elles sont présentées sur la fiche technique sont détaillées dans le tableau III.1

**Tableau III.1.** Principales caractéristiques physiques du PLA [2].

Propriétés	Valeurs
Densité (23°C)	1.08-1.12
Température de transition vitreuse	52-58°C
Température de fusion	145-155°C

### Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) utilisé dans cette étude comme charge renforçant de type rutil, connu sous le nom Ti-Pure® R-90. Il fournit par DuPont™ Ti-Pure® avec une pureté d'environ 94 %, poids moléculaire (M<sub>w</sub>) d'environ 79,90 g/mol, et une taille des particules est de 420 nm. L'ensemble des propriétés physiques de dioxyde de titane sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.2.** Propriétés physiques du TiO<sub>2</sub> [3].

Propriétés	Valeurs
Densité wt%, min.	94
Gravité spécifique	4
Traitement organiques	Non
Absorption d'huile	15.2
pH	8.1
Taille médiane des particules, µm	0.41
Résistance à 30 °C (86 °F) (1 000 Ohms)	12

### Produits chimiques

Acide Stéarique (AS) fournit par Ricardo Molina International.

## III.2. Méthodologie expérimentale

### III.2.1. Préparation des nanocomposites à base de PLA et TiO<sub>2</sub>

La préparation des nanobiocomposites PLA/xTiO<sub>2</sub> a été effectuée en deux étapes. La première étape consiste à réaliser PLA/xTiO<sub>2</sub> en solution, dans laquelle une poudre de TiO<sub>2</sub> est fonctionnalisée par l'acide stéarique et agitée dans le toluène à 25 °C pendant 24 h, le rapport a été fixé à 2 g/10 ml (solution A). La solution résultante a été mélangée avec la solution (B) pendant 2h, ce dernier basé sur le PLA qui se dissout dans un dichlorométhane chaud en maintenant une agitation pendant 3h. Pour la deuxième étape, le matériau obtenu a été mélangé dans un Plastograph Brabender pendant 8 minutes et une vitesse de rotation de 50 tr/min.

## III.2. Techniques des caractérisations

### III.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthodologie d'analyse largement utilisée dans les laboratoires de recherche académique et industrielle, dont le but est de comprendre la structure de molécules individuelles et la composition des mélanges moléculaires. La spectroscopie IRTF utilise l'énergie des infrarouges moyens modulés pour analyser les échantillons. La lumière infrarouge est absorbée à des fréquences spécifiques directement liées aux énergies vibratoires de liaison d'atome à atome au sein de la molécule. Lorsque l'énergie vibratoire de liaison et l'énergie de la lumière infrarouge moyenne sont équivalentes, la liaison peut absorber cette énergie. Différentes liaisons vibrent à différentes énergies dans une molécule et elles absorbent donc différentes longueurs d'onde du rayonnement IR. La position (fréquence) et l'intensité de ces bandes d'absorption individuelles contribuent au spectre global, en créant une empreinte caractéristique de la molécule. Dans cette étude, la spectroscopie IRTF a été utilisée pour analyser la matrice PLA et les nanocharges TiO<sub>2</sub> à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 1000 (Bruker Optique, Allemagne). Chaque spectre a été obtenu après 32 balayages consécutifs avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup> dans la plage 4000–400 cm<sup>-1</sup>. [4]

### III.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'identifier les phases cristallines en présence dans le matériau et de déterminer leurs caractéristiques cristallographiques. Il est caractérisé par son réseau ainsi que par sa structure cristalline. Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  qui correspond à des énergies. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes. Dans cette étude, La diffraction des rayons X (XRD) des nanocomposites synthétisés a été réalisée à l'aide d'un DR-X PRO-MPD-Philips. Les longueurs d'onde des rayonnements Cu  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  ( $\lambda$ ) étaient respectivement de 1,54056 nm et 1,54439 nm. Les échantillons ont été caractérisés dans une plage d'angle de données comprise entre 5° et 80° avec une taille de pas de 0,016° au pas de 8°/min. La tension du générateur était de 45 kV et le courant du tube était de 40 mA.

### III.2.3. Analyse calorimétrique différentiel (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation...). Le principe de mesure est fondé sur la comparaison des phénomènes thermiques entre deux cellules : une cellule contenant l'échantillon et une cellule de référence. Pour chaque échantillon, trois mesures sont réalisées : une mesure avec la cellule de référence vide (blanc), une mesure avec un saphir dans la cellule de référence et une mesure avec l'échantillon considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme de DSC. Dans notre étude, Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un instrument de marque DSC/Q250 TA (Delaware, USA), sous 50 ml min<sup>-1</sup> débit d'azote. Les échantillons ont été analysés dans des gammes de 3 cycles de 30 à 190 °C. les essais sont réalisés sous les conditions suivantes :

Chauffage jusqu'à 190 °C à une vitesse de 20 °C. min<sup>-1</sup> suivi d'un traitement isotherme de 3 min. En suite un refroidissement à 20 °C avec une vitesse de refroidissement de 10 °C. min<sup>-1</sup> et enfin, un chauffage à nouveau à 190 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C min<sup>-1</sup>.

### III.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

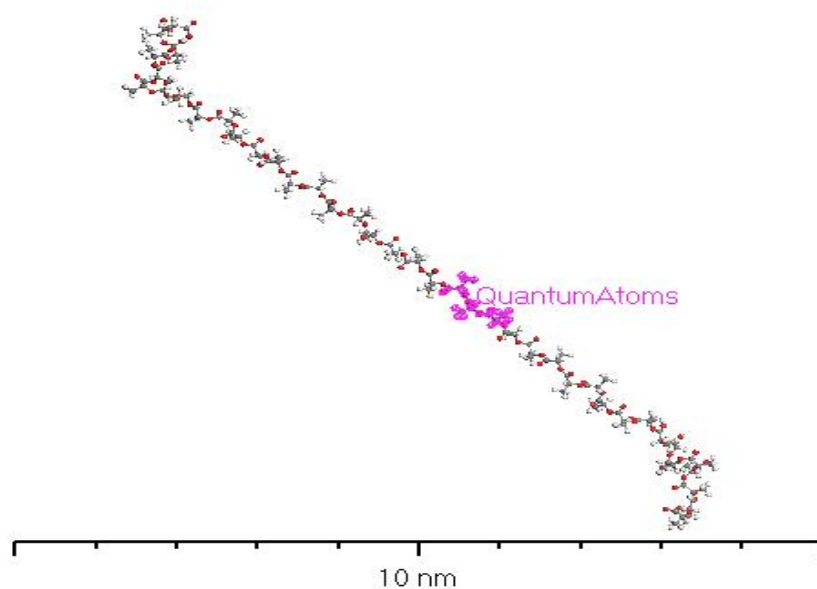
L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique de type (Mettler-Toledo, thermobalance Mettler système STARe) sous atmosphère d'azote. Les échantillons ont été étudiés sur une plage de température comprise entre 50°C et 700°C à une vitesse de chauffage de 10°Cmin<sup>-1</sup>.

### III.3. Détails calculs

#### a). Calculs de chimie quantique

Les calculs hybrides de mécanique quantique (QM)/moléculaire (MM) ont été effectués à l'aide du module QMERA [5] de Materials Studio® pour calculer les propriétés électroniques des PLA à longue chaîne. L'environnement ChemShell [6] a été utilisé pour effectuer les calculs QM/MM avec ce module. Puisque QMERA combine la précision de la mécanique quantique avec la vitesse d'un champ de force, des calculs précis sur de très grands systèmes peuvent être effectués avec un temps de calcul réduit. La région QM a été définie en utilisant DMol3 [7], et la région MM a été décrite en utilisant le moteur de champ de force GULP [8]. Dans tous les cas, des atomes de connexion d'hydrogène ont été utilisés pour couvrir la région QM, et un algorithme soustractif a été utilisé pour mesurer l'énergie totale du système (voir la figure 1), selon l'équation (3) :

$$E_{tot\ subtractive} = E_{QM\ (Quantum\ atoms)} + E_{MM\ (all\ atoms)} - E_{MM\ (Quantum\ atoms)} \quad (2)$$



**Figure III.2.** Schéma mécanique soustractif QM/MM utilisé pour les calculs DFT du PLA.

La polarisation de la région QM due à la région MM, qui n'est pas censée être pertinente dans le système considéré, est ignorée dans cette forme de schéma d'encastrement, connu sous le nom de mécanique soustractive. Dans cette approche, la méthode du champ de force a été utilisée pour gérer les interactions de van der Waals. Dans tous les cas, la fonction d'échange-corrélation BP [9] et un ensemble de bases DNP ont été utilisés pour décrire le champ QM. Le champ de force DREIDING [10] a été utilisé dans le domaine MM.

Pour l'étude DFT de l'acide stéarique et du cluster  $\text{TiO}_2$ , DMOL3 a été utilisé pour calculer les propriétés et la qualité de l'étude QM du PLA.

#### **b). Analyse AIM**

Les Atomes dans la Molécule (AIM) sont des techniques utiles pour le calcul des interactions intermoléculaires. L'objectif fondamental de l'AIM est d'utiliser la densité électronique  $\rho(r; X)$  des molécules comme outil pour étudier le caractère et la force de l'interaction de liaison dans les systèmes moléculaires. Le type de liaisons chimiques peut être déterminé au point critique lié (BCP) où  $\rho$  est minimal, sur la base du signe de la dérivée seconde  $\nabla^2 \rho(r)$  [11,12]. Ainsi, si la

valeur de  $\rho$  est grande et que la  $\nabla^2 \rho(r)$  est négative, l'existence de la connexion covalente (polaire) est démontrée.

Inversement, les valeurs positives, qui sont toutes deux une caractéristique de la liaison hydrogène, suggèrent toutes que l'énergie cinétique  $G(r)$  est plus grande que l'énergie potentielle  $V(r)$  [13]. Le rapport  $|V|/G$  montre qu'il existe à l'intérieur du système une rivalité entre sa capacité à regrouper les électrons,  $V(r)$  et sa capacité à les diluer par la mobilité électronique,  $G(r)$ . Le rapport  $|V|/G > 1$ , montre donc qu'un excès de charges électriques est utilisé pour créer l'interaction, alors que c'est l'inverse pour la valeur de  $|V|/G < 1$ .

La densité totale d'énergie  $H(r) = V(r) + G(r)$  a dans le premier cas une valeur négative et dans le second cas une valeur positive. Ainsi, selon ces différentes possibilités, la classification des interactions repose sur les valeurs de cet indicateur : (i) interactions pures avec des couches fermées,  $|V|/G < 1$  ; et (ii) interactions avec des couches fermées,  $1 < |V|/G < 2$  ; (iii) interactions avec couche partagée,  $|V|/G > 2$ . L'interaction de liaison hydrogène correspond aux deux premiers types, tandis que l'interaction covalente est du troisième type. En outre, les valeurs positives de  $\nabla^2 \rho(r)$  et de  $H$  impliquent une interaction électrostatique, alors que la liaison covalente est caractérisée par des valeurs négatives. Une  $\nabla^2 \rho(r)$  positive associée à des valeurs de  $H$  négatives peut être désignée comme une liaison partiellement covalente [14].

Les calculs AIM ont été effectués à l'aide du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF) [15,16]. L'approche DFT a été utilisée pour l'optimisation de la structure moléculaire. L'ensemble de base def-TZVP a été utilisé pour expliquer les conséquences d'un échange et une corrélation entre ces variables pour l'étude AIM [16,17], en utilisant le B3LYP (Becke 3-Parameter, Lee, Yang and Parr).

### c). Simulation des mélanges

Le module Blends du Material Studio a été utilisé pour étudier la miscibilité du mélange binaire PLA et  $\text{TiO}_2$ . Cette approche permet d'estimer la thermodynamique du mélange de différents matériaux directement à partir des structures chimiques. Par conséquent, elle ne nécessite que des structures moléculaires et un champ de force comme données d'entrée pour la simulation du mélange. [18].

La définition de la miscibilité dans les mélanges de différents matériaux peut être exprimée par des relations thermodynamiques. Cette approche peut être suivie par une théorie développée par Flory et Huggins, basée sur le calcul de l'énergie libre de mélange qui détermine l'état du mélange, et qui caractérise les composés comme étant soit miscibles, soit immiscibles, soit partiellement miscibles [19,20], selon l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_A}{n_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{n_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B \quad (3)$$

Dans laquelle  $\Delta G$  est l'énergie libre de mélange,  $K$  est la constante de Boltzman,  $T$  est la température absolue,  $\phi_A$  et  $\phi_B$  sont la fraction volumique des composants A et B,  $n_A$  et  $n_B$  et leurs nombres de moles respectifs et  $\chi$  est le paramètre de Flory Huggins.

Les deux premiers termes donnent l'entropie combinatoire du mélange, qui est toujours négative [1]. Le paramètre de Flory Huggins ( $\chi$ ) est défini comme suit [21] :

$$\chi = \frac{E_{mix}}{RT} \quad (4)$$

L'énergie de mélange,  $E_{mix}$ , est déterminée à l'aide de l'équation suivante pour représenter la différence d'énergie libre entre le mélange et la somme de l'énergie pure des deux composants (base et écran) [19,20].

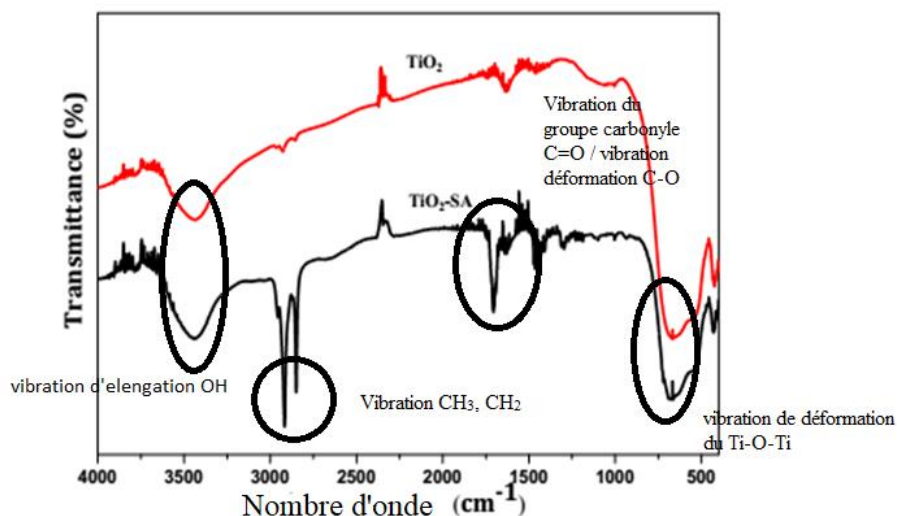
$$E_{mix} = \frac{1}{2} Z (E_{bs} + E_{sb} - E_{bb} - E_{ss}) \quad (5)$$

$E_{bb}$  et  $E_{ss}$  sont les énergies de liaison entre deux molécules de base et deux molécules d'écran dans les composants purs.  $E_{bs}$ , et  $E_{sb}$  sont les énergies de liaison entre les molécules de base et d'écran.  $Z$  est le nombre de coordination [20].

### III.4. Résultats et discussions

#### III.4.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Pour confirmer les interactions entre le dioxyde de titane et l'acide stéarique et mettre en évidence les éventuelles modifications structurales dans la nanocharge, le spectre IRTF de  $\text{TiO}_2(\text{AS})$  a été enregistré comme le montre la **Figure III.3**. Les spectres du  $\text{TiO}_2$ , AS et  $\text{TiO}_2(\text{AS})$  donnés sur la **Figure III.3** présentent une bande entre  $3618$  et  $3282\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle OH (Ti-OH) qui existe à la surface des nanocristaux de Ti-OH, et une autre bande entre  $500$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  est associée aux modes de vibration de déformation du Ti-O-Ti [22,23]. Après traitement du  $\text{TiO}_2$  avec de l'acide stéarique, de nouveaux pics sont observés à  $2845$ ,  $2916$ ,  $1700$ ,  $1466$ ,  $1311\text{ cm}^{-1}$  (échantillon  $\text{TiO}_2\text{-AS}$ ). Ils sont associés aux modes de vibration  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$  du groupe carbonyle et aux modes asymétrique et symétrique, respectivement [1].



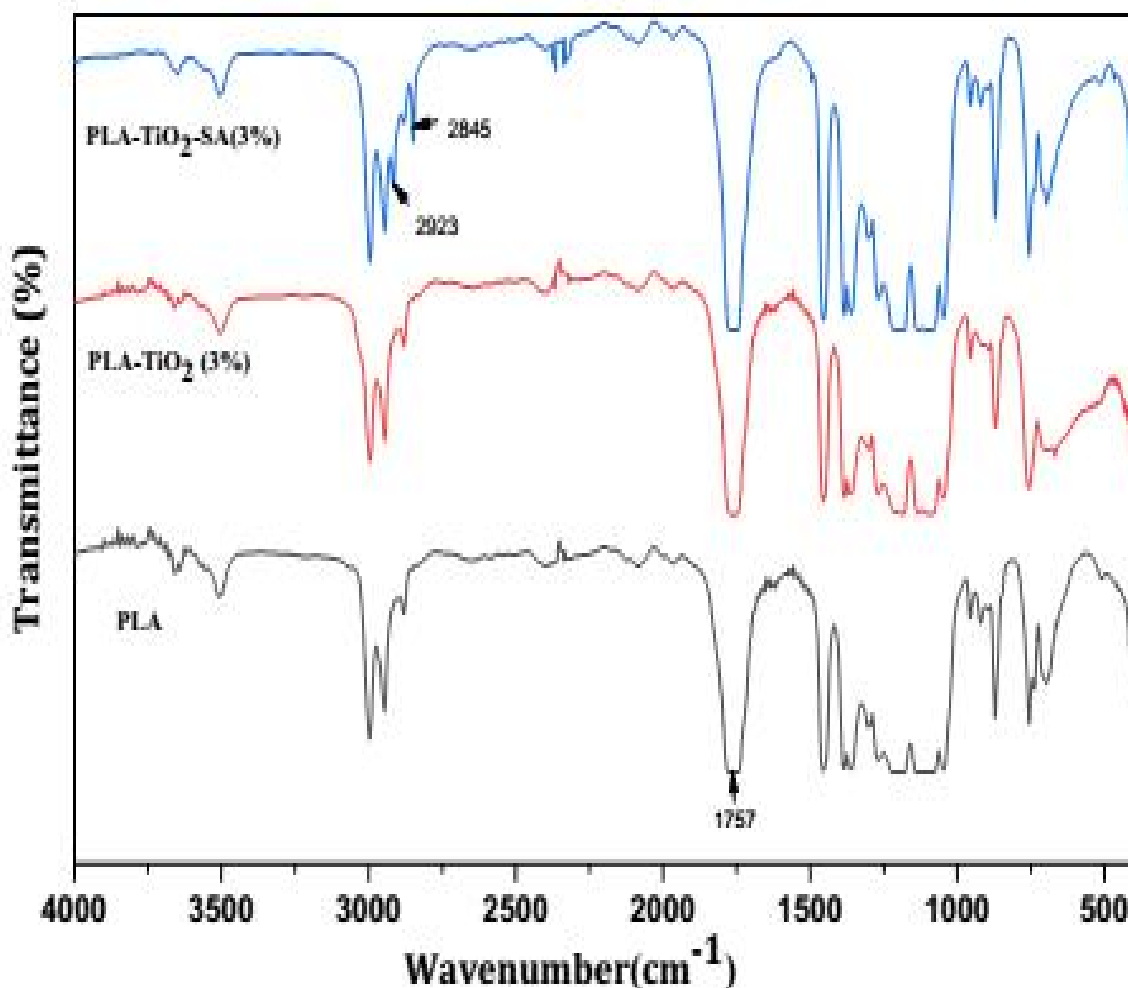
**Figure III.3.** Spectres IRTF du  $\text{TiO}_2$  et du SA modifié par le  $\text{TiO}_2$ .



### Nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>(AS)

Les nanocomposites PLA/ TiO<sub>2</sub>(AS), préparés en solution et par voie fondue, en incorporant 1, 3, 5, 10 % de nanocharge a été caractérisés afin de vérifier l'état de dispersion de TiO<sub>2</sub> dans la matrice sous l'effet de l'AS sur la dispersion et ainsi sur les propriétés de nanocomposites.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) joue un rôle essentiel dans l'analyse chimique. La **Figure III.4** illustre les spectres FTIR des échantillons de PLA pur, PLA-TiO<sub>2</sub> (3%), et PLA-TiO<sub>2</sub>-AS (3%). Les résultats obtenus ont permis de confirmer l'existence d'interactions interfaciales entre les phases organiques et inorganiques dans les systèmes étudiés. En détail, dans la **Figure III.4**, les pics vibrationnels à 1757, 1378, 1455 cm<sup>-1</sup> sont attribués à la vibration d'élongation des groupes carbonyles C=O du groupe ester et à la déformation d'étirement du CH<sub>3</sub> aliphatique symétrique et asymétrique, respectivement. Les pics à 2993,2941 cm<sup>-1</sup> caractérisent la vibration d'étirement du CH<sub>3</sub> aliphatique. Les bandes d'absorption entre 1242 et 1048 cm<sup>-1</sup> et le pic à 2878 cm<sup>-1</sup> caractérisent la vibration d'étirement de C-O et la déformation de valence de O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, respectivement [2]. De plus, la **figure III.4** montre les vibrations de CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub> à 2923 et 2845 cm<sup>-1</sup> dans les spectres FTIR de PLA-TiO<sub>2</sub>-AS. Cela suggère la présence du groupe aliphatique à longue chaîne de l'acide stéarique [21].



**Figure III.4.** Spectres FTIR de PLA pur, PLA-TiO<sub>2</sub>(3%) et PLA-TiO<sub>2</sub>-AS (3%).

#### III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les **Figures III.5** et **Figures III.6** représentent les courbes DRX du TiO<sub>2</sub> pur, du PLA pur et des nanocomposites avec TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé. Pour les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, des pics DRX sont observés à des valeurs  $2\theta$  approximativement de 27.3, 36.8, 41.2, 53.7, et 56.54° correspondant aux plans du réseau (110), (101), (200), (211), et (220) de leur structure cristalline de forme rutile. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature [22,23]. Cependant, avec le PLA pur, aucun pic cristallin autre que de larges bandes doubles entre  $2\theta = 8^\circ$  et  $37^\circ$  n'a été observé, confirmant la structure amorphe de la matrice. Comme le montrent les diagrammes DRX, les pics caractéristiques du dioxyde de titane dans les hybrides PLA sont très bien conservés et indiquent que la structure cristalline du TiO<sub>2</sub> ne change pas dans la matrice

polymère. De même, on trouve des modèles de PLA amorphe en DRX double bosse qui ne sont pas affectés par l'oxyde de titane incorporé [1]. Après l'ajout des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisées par AS, un nouveau pic de haute intensité est observé à  $16,83^\circ$ . Ceci suggère que le  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisé joue un rôle d'agent de nucléation, affectant la mobilité de la chaîne de PLA et accélérant la cristallisation. Ces résultats sont confirmés par l'analyse DSC.

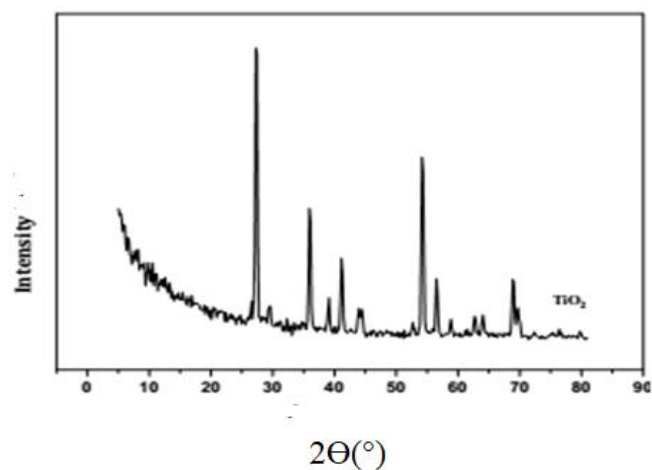


Figure III.5. Spectres DRX du dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$

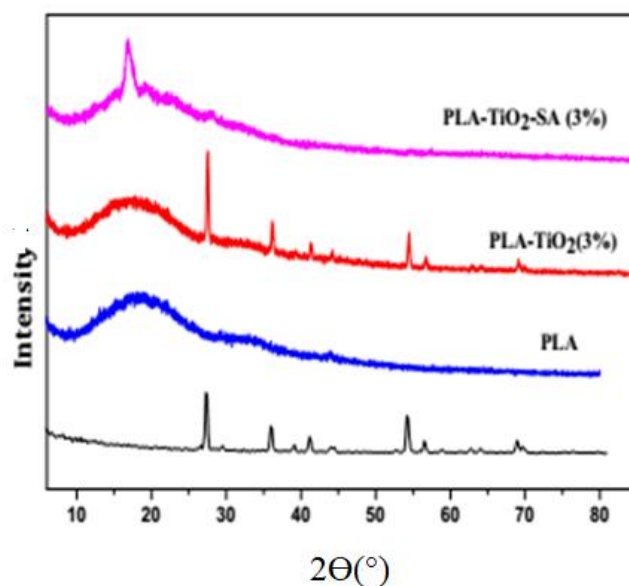
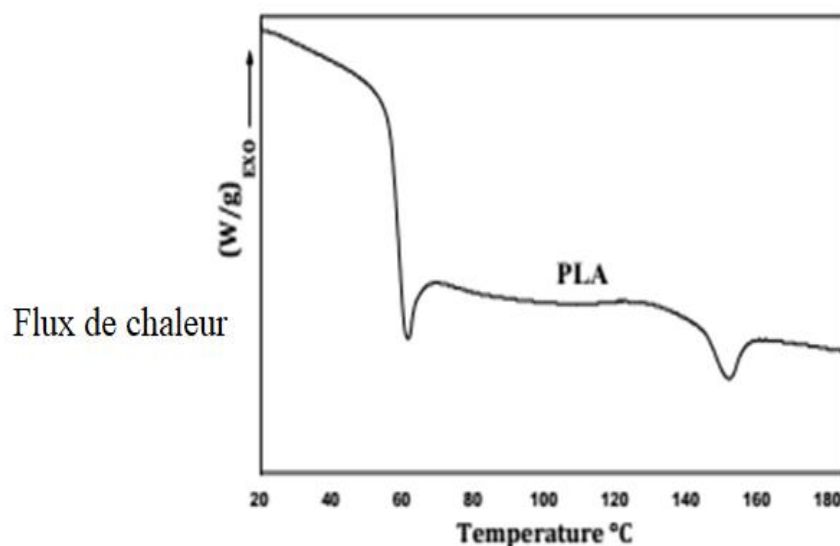


Figure III.6. Spectres DRX du PLA pur et du PLA- $\text{TiO}_2$ -AS (3%)

### III.4.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La **figure III.7** montre le thermogramme DSC dans lequel les transitions thermiques du PLA pur sont visibles. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) a été observée à 58°C, un pic exothermique est apparu lors du second cycle de chauffage, comme on peut le voir sur la **figure III.7**, associé au processus de cristallisation à froid du PLA a été observé à ( $T_{cc}$ ) à 129°C, selon des recherches similaires, ce pic est causé par le réarrangement des chaînes macromoléculaires dans les régions amorphes précédemment éteintes, qui récupèrent la mobilité et se solidifient lorsqu'elles sont chauffées [22-24], et, un pic endothermique associé à la température de fusion est apparu à ( $T_f$ ) 150°C [25], le degré de cristallinité ( $X_c$ ) montre que ce PLA est presque amorphe ( $X_c=0.19\%$ ).

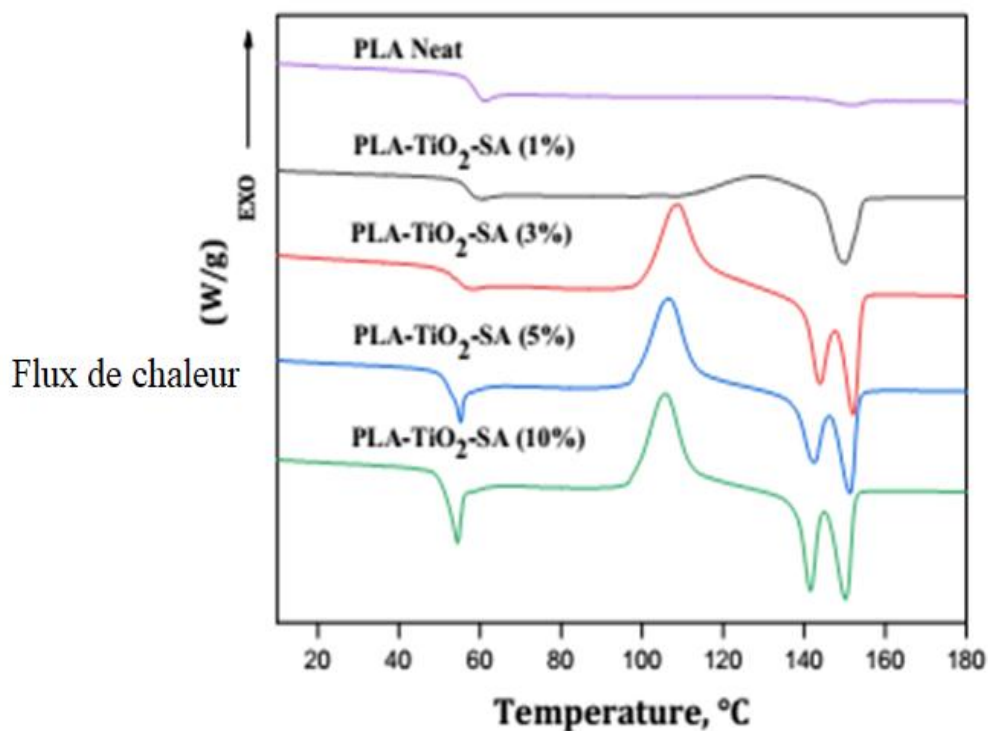


**Figure III.7.** Thermogramme DSC du PLA pur.

D'après le **Tableau III.5** et les thermogrammes DSC, la **Figure III.8** montre que l'incorporation de nanoparticules de  $TiO_2$ -AS diminué légèrement les températures de transition vitreuse du PLA de 58 °C à 52 °C par rapport au PLA pur. Ceci est dû à l'effet plastifiant du AS qui augmente le volume libre induit par sa longue chaîne [26]. D'autre part, la  $T_{cc}$  a diminué de 129°C à 105°C. Deux pics de fusion pour les nanocomposites ont été observés entre 141°C et 152°C en fonction

de la teneur en  $\text{TiO}_2$  traité et au-dessus de 3%. Le modèle de fusion-recristallisation suggère que les cristaux sont fondus ensemble, et que les petits cristaux irréguliers sont recristallisés pendant la phase de chauffage [21,27]. Le même résultat a été observé par Nomai et al [28].

Le  $\text{TiO}_2$  traité au AS amélioré ce processus en augmentant la cristallinité des nanocomposites de PLA. Le  $X_c$  le plus élevé est observé avec le système PLA/ $\text{TiO}_2$ -AS (5%) et est égal à 7.18%. Ceci est dû au fait que la cristallisation devient plus facile car le  $\text{TiO}_2$  agit comme un agent de nucléation et accélère la formation des cristaux. Une amélioration similaire de la cinétique de cristallisation par l'ajout de nanoparticules a été observée précédemment, notamment dans les travaux d'Athanasoulia et al et de Nomai et al [29,30]. Le **Tableau III.5** liste les différentes propriétés thermiques et la cristallinité de tous les échantillons étudiés.



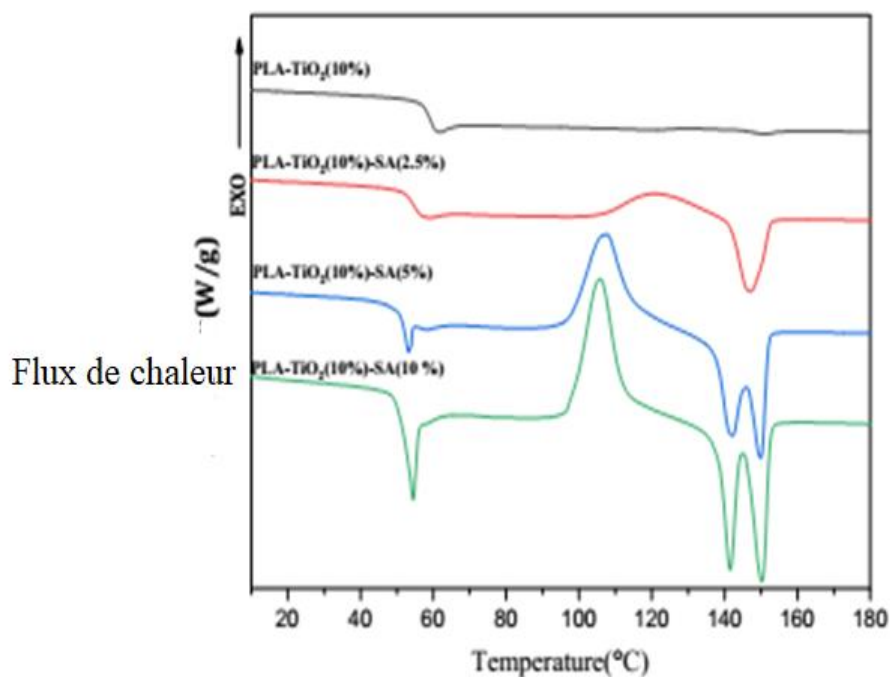
**Figure III.8.** Thermogrammes DSC du PLA pur et des nanocomposites PLA/ $\text{TiO}_2$ -AS (X%).

**Tableau III.3.** Propriétés thermiques et cristallinité du PLA pur et des nanocomposites PLA-TiO<sub>2</sub>-AS(X%).

Echantillons	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)		ΔH <sub>cc</sub> J/g	ΔH <sub>f</sub> J/g	X <sub>c</sub> %
			T <sub>f1</sub>	T <sub>f2</sub>			
PLA	58	129	-	150	0.35	0.53	0.19
PLA/TiO <sub>2</sub> (1%)-AS (1%)	56	128	-	150	12.68	11.70	0.59
PLA/TiO <sub>2</sub> (3%)-AS (3%)	53	108	143	152	26.38	30.20	1.99
PLA/TiO <sub>2</sub> (5%)-AS (5%)	52	106	142	151	26.67	24.93	7.18
PLA/TiO <sub>2</sub> (10%)-AS (10%)	52	105	141	150	24.96	26.47	4.49

ΔH<sub>cc</sub> : enthalpie de cristallisation à froid ; ΔH<sub>f</sub> : enthalpie de fusion.

D'après le **tableau III.6** et la **figure III.9**, on peut voir que l'incorporation de TiO<sub>2</sub> non traité n'a aucun effet sur les propriétés thermiques du PLA. Ce résultat a été confirmé par les résultats de la DRX, qui ont montré que la morphologie de la matrice PLA n'était pas affectée par l'ajout de la nanoparticule de TiO<sub>2</sub>. Cela est dû à leur forte tension superficielle, Luo et al et Zhang et al. [31,32] ont également constaté que l'ajout de nano-TiO<sub>2</sub> au PLA n'a pas modifié les transitions thermiques du matériau et n'a pas entraîné de changement significatif de la T<sub>g</sub>. De même, selon Wang et al [2], les diagrammes DRX des nanocomposites ne montrent aucun changement de structure après l'inclusion de TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymère. D'un autre côté, la **figure III.9** montre que la fonctionnalisation par SA affecte le comportement de cristallisation du système dans lequel la T<sub>g</sub> a diminué de 58 à 52°C dans le système avec 10% de AS. En parallèle, une diminution graduelle de la T<sub>cc</sub> a été observée dans laquelle la T<sub>cc</sub> a diminué de 130°C dans le PLA-TiO<sub>2</sub>(10%) à 107°C dans le PLA-TiO<sub>2</sub>(10%)-AS(10%). Ceci signifie que l'effet plastifiant est seulement dû à l'addition de AS. D'autre part, une légère augmentation de la cristallinité du nanocomposite a été observée. De ces observations, nous pouvons déduire que le AS agit comme un agent compatibilisant du TiO<sub>2</sub> pour améliorer sa solubilité dans le PLA et leur effet de nucléation.



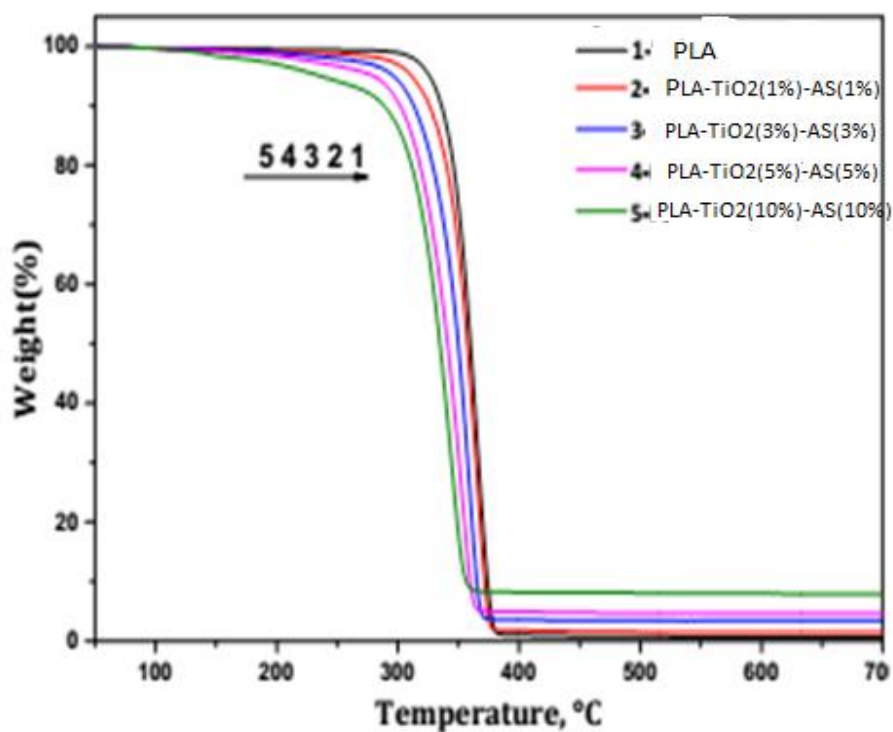
**Figure III.9.** Thermogrammes DSC des nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>(10%) -AS(X%).

**Tableau III.4.** Propriétés thermiques et cristallinité du PLA pur et des nanocomposites PLATiO<sub>2</sub>(10%) -AS(x%).

Echantillons	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)		ΔH <sub>cc</sub> J/g	ΔH <sub>f</sub> J/g	X <sub>c</sub> %
			T <sub>f1</sub>	T <sub>f2</sub>			
PLA	58	129	-	150	0.35	0.53	0.19
PLA/TiO <sub>2</sub> (10%)	56	130	-	150	0.45	0.34	0.13
PLA/TiO <sub>2</sub> (10%) -AS (2.5%)	54	120	-	147	9.71	10	0.3
PLA/TiO <sub>2</sub> (10%) -AS (5%)	52	107	141	149	22.26	23.55	1.54
PLA/TiO <sub>2</sub> (10%) -AS (10%)	52	105	141	150	24.96	26.47	4.49

#### III.4.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La caractérisation ATG a été utilisée pour examiner l'effet de l'inclusion des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur les propriétés thermiques du polymère PLA. La perte de masse a été mesurée en fonction de la température ou du temps pendant que l'échantillon était soumis à un chauffage par un système à température contrôlée sous atmosphère d'azote. Les thermogrammes de température (ATG) du PLA pur et du PLA- $\text{TiO}_2$ (X%) -AS sont présentés dans la **Figure III.10**, dans la gamme de température étudiée de 50 à 700°C. A une température de 300°C, le polymère PLA brut commence à perdre de la masse. La dégradation maximale du polymère se produit à 367°C et se termine à 394°C. L'ajout de la nanoparticule fonctionnalisée ( $\text{TiO}_2$ ) -AS diminué la stabilité thermique du PLA, qui diminue encore plus en augmentant la teneur en ( $\text{TiO}_2$ ) -AS. Les températures de dégradation initiale et finale diminuent de manière monotonicque avec la teneur en  $\text{TiO}_2$ . Pour le PLATiO<sub>2</sub>(10%) -AS, les températures de dégradation initiale, maximale ( $T_{\text{max}}$ ) et finale ont diminué à 249, 347 et 371°C, respectivement. Le **Tableau III.7** contient une liste complète des différentes valeurs de température de dégradation pour tous les échantillons.



**Figure III.10.** Thermogrammes ATG du PLA pur et des nanocomposites PLA- $\text{TiO}_2$ (x%) -AS(x%).



**Tableau III.5.** Données ATG du PLA pur et des nanocomposites PLA-TiO<sub>2</sub>(x%) -AS(x%).

Echantillons	T <sub>initiale</sub> °C	T <sub>f</sub> °C	T <sub>max</sub> °C	T <sub>5%</sub> °C
PLA pur	300	394	367	325
PLA/TiO <sub>2</sub> (1%)-AS(1%)	295	392	365	313
PLA/TiO <sub>2</sub> (3%)-AS (3%)	293	398	360	297
PLA/TiO <sub>2</sub> (5%)-AS (5%)	257	382	354	280
PLA/TiO <sub>2</sub> (10%)-AS (10%)	249	371	347	233

### III.4.5. Résultats de la simulation

Les orbitales moléculaires frontières, qui peuvent être utilisées pour étudier la réactivité chimique et la stabilité cinétique, sont les orbitales moléculaires essentielles d'une molécule. Les orbitales moléculaires frontières sont l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO). L'absorption électronique, ou la transition du sol au premier état excité, s'explique principalement par l'excitation d'un électron de l'HOMO à la LUMO. La stabilité cinétique du système augmente à mesure que la distance HOMO-LUMO s'accroît. Par conséquent, il faut plus d'énergie pour faire passer les électrons de l'état fondamental HOMO à l'état excité LUMO. Pour chaque composé, le **tableau III.8** répertorie les énergies orbitales mesurées, avec l'écart HOMO-LUMO ( $E_{\text{gap}}$ ), ainsi que d'autres descripteurs chimiques (potentiel chimique ( $\mu$ ), dureté globale ( $\eta$ ) et indice d'électrophile ( $\omega$ )) pour les composants purs PLA, AS et TiO<sub>2</sub>.

**Tableau III.6.** Réactivité globale de la DFT

	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	E <sub>gap</sub> (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\omega$ (eV)
PLA	-6.036	-2.553	3.483	-4.2945	1.7415	5.295
AS	-6.354	-0.942	5.412	-3.648	2.706	2.459
TiO <sub>2</sub>	-3.732	-3.026	0.706	-3.379	0.353	16.172

L'écart HOMO-LUMO et la dureté les plus élevés ont été calculés pour AS, soit 5,412 et 2,706 **Tableau III.8**, respectivement. Ce résultat montre que AS est la molécule la plus stable dans ce

mélange ternaire. Le TiO<sub>2</sub> s'est avéré être le plus réactif en raison de son gap et de sa dureté les plus faibles. Parr et al [33,34] ont développé l'indice global d'électrophile ( $\omega$ ) basé sur les propriétés thermodynamiques et calcule le déplacement bénéfique de l'énergie lorsqu'un système chimique atteint la saturation en ajoutant des électrons. La perte d'énergie est causée par le flux d'électrons du donneur (HOMO) vers l'accepteur (LUMO) dans les molécules. Ce paramètre est également essentiel pour déterminer la réactivité chimique d'un système et est connu sous le nom de :

$$\partial = \mu^2/2\eta$$

Dans laquelle  $\mu$  et  $\eta$  sont définis comme  $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO}) / 2$

$$\eta = (E_{HOMO} - E_{LUMO}) / 2$$

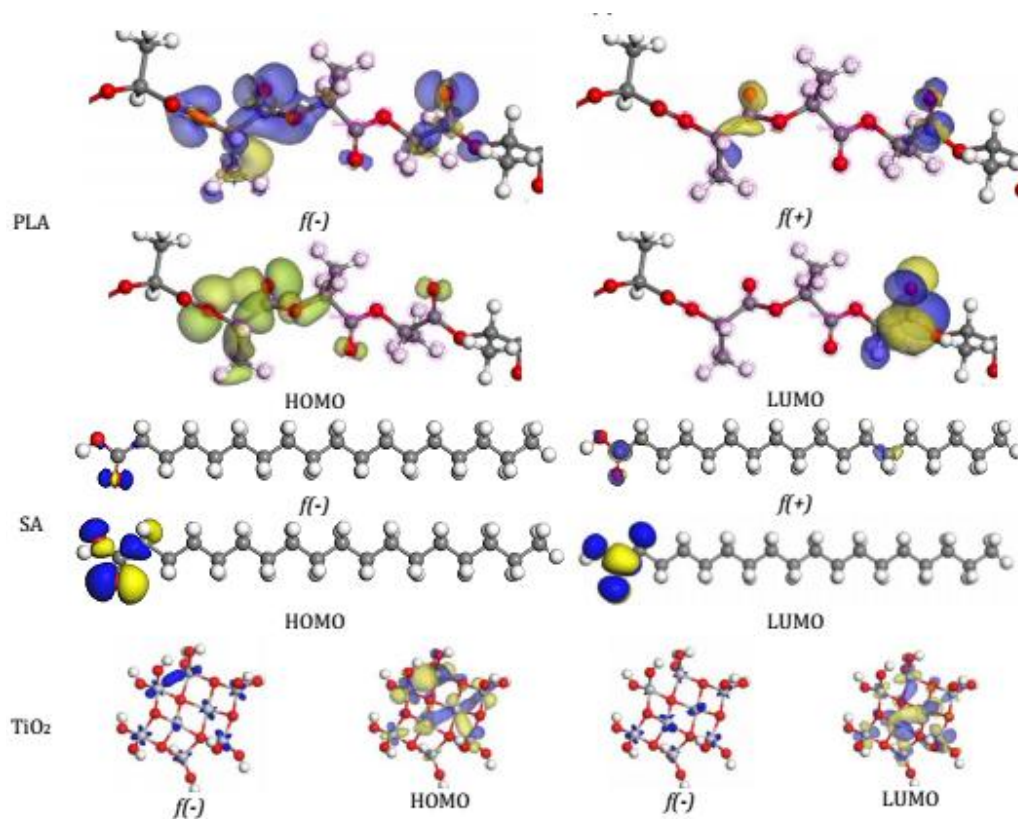
Dans un certain site k de la molécule, la fonction de Fukui,  $f(r)$ , peut être calculée en utilisant le module DMol<sub>3</sub>, par l'expression mathématique Maxwell, décrite comme une dérivée de la densité électronique d'une molécule,  $\rho(r)$  pour la quantité (nombre) d'électrons (N) à un potentiel électronique constant,  $V(r)$  [35] :

$$f(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}$$

Les deux définitions de Fukui pour les atomes cationiques et anioniques peuvent être dérivées comme suit avec une approximation par différence finie pour la fonction de Fukui  $f(r)$  [36] :

$$f^+(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}^+ = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r)$$

$$f^-(r) = \left( \frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{V(r)}^- = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r)$$



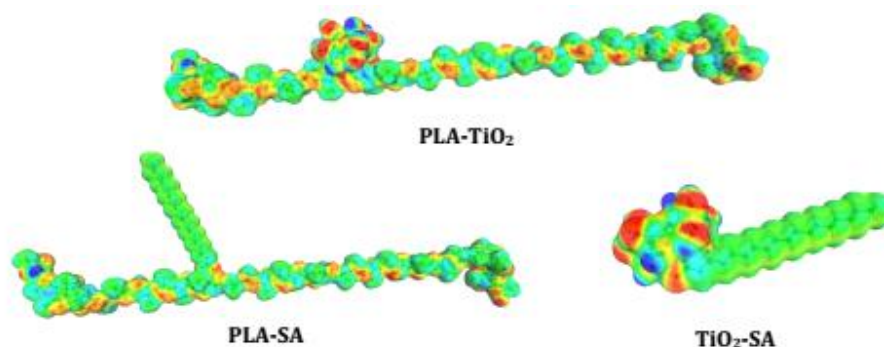
**Figure III.11.** Réactivité globale DFT

Ceci indique la haute réactivité du groupe fonctionnel "C=O" du PLA. Pour le AS, le HOMO (f(-)) est situé sur le =O du groupe acide. Le LUMO (f(+)) était concentré sur le carbone lié à l'oxygène (double liaison). Pour le TiO<sub>2</sub>, il a été trouvé que l'HOMO (f(-)) et le LUMO (f(+)) étaient situés sur l'atome de Ti. Ces résultats confirment les résultats du DRX, qui ont montré que la matrice PLA n'est pas affectée par l'ajout de la nanoparticule de TiO<sub>2</sub>, en raison de leur forte tension de surface. La fonctionnalisation du TiO<sub>2</sub> avec l'acide stéarique augmente la dispersion du TiO<sub>2</sub> dans la matrice. Ceci est clairement montré dans la **figure IV.9**, en raison de l'activité du donneur d'acide stéarique vers le TiO<sub>2</sub> et le PLA. Wang et al. [37] ont déclaré que les hybrides de PLA sont reflétés par les modèles DRX des nanocomposites, suggérant qu'aucun changement de structure cristalline ne se produit après l'inclusion de TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymère. De même, les diagrammes DRX de la bosse amorphe du PLA sont également observés et ne sont pas affectés par la présence des oxydes incorporés.

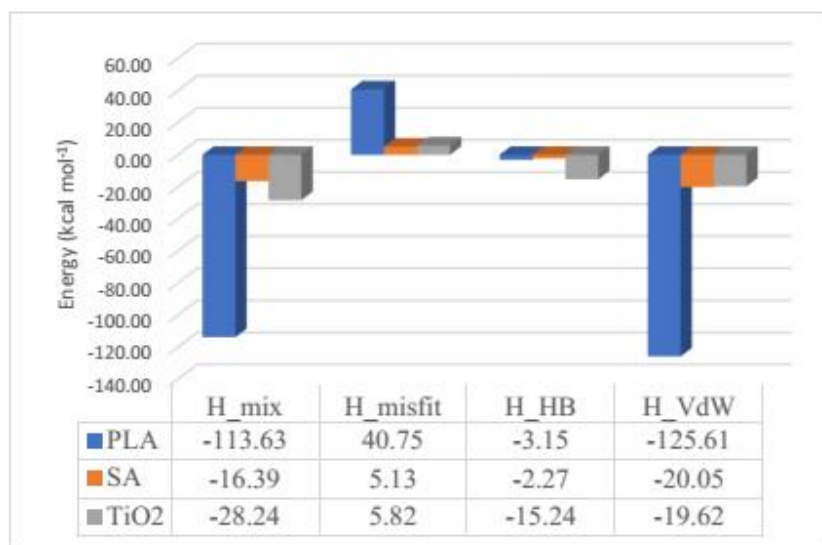
La **figure III.12** montre la distribution de charge du système binaire en interaction, PLA-TiO<sub>2</sub>, et PLA-AS. On note que la surface verte correspond aux régions non polaires du complexe, la rouge à la région de l'accepteur de liaison hydrogène (HBA), et enfin, la région bleue à la région du donneur de liaison hydrogène (HBD).

**Figure III.12** Distribution de charge des systèmes d'interaction binaires PLA-TiO<sub>2</sub> et PLA-AS

**Figure III.13** montre que la grande contribution de l'énergie d'interaction dans le mélange des trois molécules est de type Van der Waals (H\_VdW=-125.61, -20.05, et -19.62 kcal mol<sup>-1</sup> pour PLA, AS, et TiO<sub>2</sub>, respectivement). Les contributions des enthalpies électrostatiques (H misfit) et de liaison hydrogène (H HB) se sont avérées moins significatives.



**Figure III.12** Energies d'interaction du système ternaire PLA-AS-TiO<sub>2</sub>



**Figure III.13.** Energies d'interaction du système ternaire PLA-AS-TiO<sub>2</sub>

L'enthalpie de mélange la plus élevée ( $H_{mix}$ ) a été trouvée pour le PLA avec  $-113,63 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Les régions d'interaction pour le PLA et le AS étaient situés sur le groupe fonctionnel C=O, tandis que l'atome d'interaction du  $\text{TiO}_2$  était le Ti.

#### III.4.5.1. Étude des mélanges

Le **tableau III.9** résume le mélange des deux systèmes d'interaction, à savoir PLA- $\text{TiO}_2$  et PLA-AS. Les résultats indiquent à nouveau une énergie de mélange plus faible entre AS et PLA ( $10,34 \text{ kcal mol}^{-1}$  à  $483,15\text{K}$  avec  $\chi = 10,77$ ) par rapport à PLA- $\text{TiO}_2$  ( $11,75 \text{ kcal mol}^{-1}$  à  $483,15\text{K}$  avec  $\chi = 12,24$ ). Le paramètre de Florry-Huggins,  $\chi$ , montre qu'il est légèrement plus facile de mélanger AS et PLA que  $\text{TiO}_2$  et PLA. Le nombre de coordination calculé Z pour le PLA- $\text{TiO}_2$  et le PLA-AS montre que 8 molécules de  $\text{TiO}_2$  ou de AS entourent le PLA. Ce nombre de coordination montre une équivalence dans la distribution du  $\text{TiO}_2$  et du AS autour du polymère PLA. Ceci permet de déduire que le AS agit comme un agent compatibilisant du  $\text{TiO}_2$  pour améliorer sa solubilité dans le PLA. Ce résultat peut également être déduit de l'énergie de mélange de  $1.57 \text{ kcal mol}^{-1}$  (mesurée à  $483.15$ ) avec  $\chi = 1.64$ , montrant la plus grande solubilité du  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisé avec le AS.

**Tableau III.7.** Mélange des deux systèmes en interaction PLA-TiO<sub>2</sub> et PLA-AS en utilisant le module de mélange : Les énergies sont en kcal mol<sup>-1</sup>

Base (b)	PLA	PLA	AS*
Screen (s)	AS*	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
$\chi$ (483.15K)	10.77	12.24	1.64
E <sub>mix</sub> (483.15K)	10.34	11.75	1.57
E <sub>bb avg</sub> (483.15K)	-6.44	-6.44	-2.39
E <sub>bs avg</sub> (483.15K)	-2.48	-1.49	-1.34
E <sub>ss avg</sub> (483.15K)	-2.39	-0.87	-0.87
E <sub>bb avg</sub>	-2.19	-2.19	-1.59
E <sub>bs avg</sub>	-1.71	-1.17	-1.04
E <sub>ss avg</sub>	-1.59	-0.71	-0.71
Z <sub>bb</sub>	5.38	5.38	5.46
Z <sub>bs</sub>	7.49	7.55	5.82
Z <sub>sb</sub>	3.38	3.16	5.15
Z <sub>ss</sub>	5.46	5.53	5.53

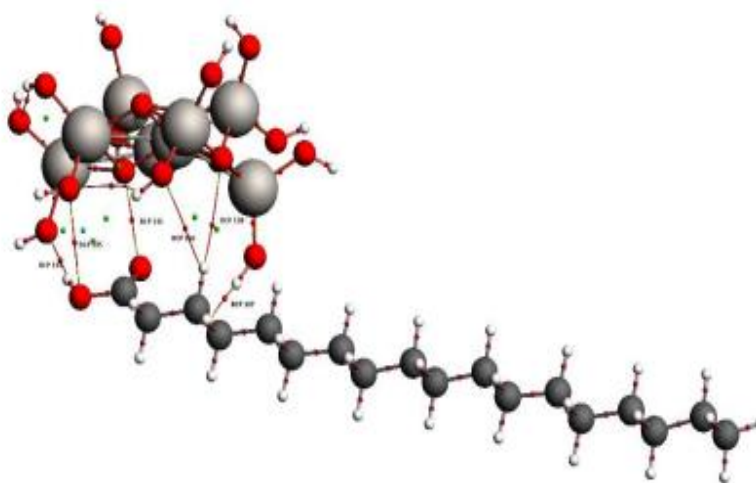
### III.4.5.2. Etude AIM

Un graphique moléculaire du complexe TiO<sub>2</sub>/AS optimisé est présenté dans la **Figure IV.14**, tandis que dans le **tableau IV.10**, les paramètres topologiques au BCP des contacts d'interaction dans le complexe TiO<sub>2</sub>/AS sont listés. D'après les résultats du **tableau IV.10**, les valeurs calculées de  $\rho_c$  dans les BCP sont dans la gamme [2.66E-3, 1.86E-2] a.u., qui sont des valeurs assez basses, et  $2\rho(r)$  sont positifs, ce qui indique l'occurrence de l'interaction des liaisons hydrogène dans le cas de O5. .O40, O23... .H94, O8. .H85 et O26. .O39 et O11. .H85. Les résultats sont résumés dans le tableau S.1 et le tableau S.2 dans les informations complémentaires. D'autre part, les valeurs positives de  $2\rho(r)$  et HC indiquent la faible interaction moléculaire (électrostatique) entre les atomes des PCA (voir **Figure III.12**). La valeur  $E_{HB} < 0$  est caractéristique d'une faible liaison hydrogène [27]. On en conclut que l'interaction entre TiO<sub>2</sub> et AS est de nature physique (pas de liaison covalente). Il existe une délocalisation des électrons entre les groupes O=C-OH et OH-Ti et entre eux dans de tels systèmes. La géométrie du squelette qui

constitue l'espace entre le donneur et l'accepteur de liaison H change en raison de la délocalisation des électrons. Ces énergies de liaison hydrogène ont montré que la liaison EHB (O=H..O) était trop forte. La liaison résultante a été classée comme une liaison hydrogène moyenne, indiquant que le TiO<sub>2</sub> est bien fonctionnalisé et dispersé dans la matrice PLA.

**Tableau III.8.** Paramètres topologiques au BCP des contacts d'interaction dans le complexe TiO<sub>2</sub>/AS.

BCP	$\rho(r) * 10^{-3}$	$\nabla^2\rho(r) * 10^{-3}$	$G(r) * 10^{-2}$	$V(r) * 10^{-3}$	$E_{HB}(eV) * 10^{-3}$	$Hc = G + V * 10^{-3}$	$G/ V $
131	11.6	52.1	10.4	-7.77	-3.89	2.63	1.34
134	5.36	19.0	3.63	-2.52	-1.26	1.11	1.44
138	3.21	10.6	1.96	-1.28	-0.641	0.681	1.53
145	9.33	38.6	7.66	-5.61	-2.81	2.05	1.37
156	2.66	8.90	1.63	-1.04	-0.518	0.595	1.57
157	18.6	55.9	13.1	-12.2	-6.09	0.903	1.07



**Figure III.14.** Graphique moléculaire du complexe optimisé TiO<sub>2</sub>/AS

### CONCLUSION

L'acide stéarique a des effets multiples tels que l'augmentation de l'effet de nucléation du  $\text{TiO}_2$ , l'effet plastifiant ainsi que l'amélioration de la compatibilité entre le PLA et le  $\text{TiO}_2$ , ce qui améliore la dispersion de la nanocharge dans la matrice. D'après ces résultats, nous pouvons dire que la bonne fonctionnalisation du  $\text{TiO}_2$  affecte ses propriétés photocatalytiques et antibactériennes sur le nanocomposite pour produire un matériau antimicrobien à base de PLA avec de meilleures propriétés pour une utilisation dans des applications intéressantes telles que les emballages alimentaires et médicaux où les propriétés du  $\text{TiO}_2$  fonctionnalisé par l'acide stéarique peuvent être efficacement exploitées.



---

**Références**

- [1] R. Hagen, U.I. Gmbh, Polyactic Acid, Elsevier B.V., (2012).
- [2] R. Rebelo, M. Fernandes, R. Fangueiro, Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review, *Procedia Eng.* 200 (2017)
- [3] M.E. Hassan, J. Bai, D.Q. Dou, Biopolymers; Definition, classification and applications, *Egypt. J. Chem.* 62 (2019)
- [4] A. Zerriouh, A. Deghiche, W. Bououden, D. Cavallo, F. Rainone, A. Erto, N. Haddaoui, A computational and experimental investigation of TEOS-treated graphene oxide-PVA interaction : Molecular dynamics simulation and COSMO-RS insights Molecular dynamic Simulation, *J. Mol. Liq.* 382 (2023)
- [5] For more information visit:  
[Http//accelrys.com/products/materialsstudio/modules/qmra.html](http://accelrys.com/products/materialsstudio/modules/qmra.html), (n.d.).
- [6] P. Sherwood, A.H. De Vries, M.F. Guest, G. Schreckenbach, C.R.A. Catlow, S.A. French, A.A. Sokol, S.T. Bromley, W. Thiel, A.J. Turner, S. Billeter, F. Terstegen, S. Thiel, J. Kendrick, S.C. Rogers, J. Casci, M. Watson, F. King, QUASI : A general purpose implementation of the QM / MM approach and its application to problems in catalysis, 632 (2003)
- [7] A. You, M.A.Y. Be, I. In, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules,
- [8] J.D. Gale, GULP : Capabilities and prospects, 220 (2005)
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, (1996).
- [10] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A.G. Iii, DREIDING : A Generic Force Field for Molecular Simulations, 91101 (1990) .
- [11] K.A. Kurnia, F. Lima, A.F.M. Cláudio, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, Hydrogen-bond acidity of ionic liquids: an extended scale, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) c.
- [12] B.A. Shainyan, N.N. Chipanina, T.N. Aksamentova, L.P. Oznobikhina, G.N. Rosentsveig, I.B. Rosentsveig, Intramolecular hydrogen bonds in the sulfonamide derivatives of

- oxamide, dithiooxamide, and biuret. FT-IR and DFT study, AIM and NBO analysis, *Tetrahedron*. 66 (2010).
- [13] S.J. Grabowski, J.M. Ugalde, Bond paths show preferable interactions: Ab initio and QTAIM studies on the X-H $\cdots\pi$  hydrogen bond, *J. Phys. Chem. A*. 114 (2010)
- [14] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, Behavior of ylides containing N, O, and C atoms as hydrogen bond acceptors, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000)
- [15] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. van Gisbergen, J.G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.* 22 (2001)
- [16] W. Bououden, Y. Benguerba, A.S. Darwish, A. Attoui, T. Lemaoui, M. Balsamo, A. Erto, I.M. Alnashef, Surface Adsorption of Crizotinib on Carbon and Boron Nitride Nanotubes as Anti-Cancer Drug Carriers: COSMO-RS and DFT Molecular Insights, *J. Mol. Liq.* 338 (2021).
- [17] L. Chen, D. Süß, I. Sukuba, M. Schauerl, M. Probst, T. Maihom, A. Kaiser, Performance of DFT functionals for properties of small molecules containing beryllium, tungsten and hydrogen, *Nucl. Mater. Energy*. 22 (2020).
- [18] M. Bichara Abderaman, A Molecular Dynamics Study on the Miscibility of Polyglycolide with Different Polymers, *Int. J. Mater. Sci. Appl.* 7 (2018).
- [19] M. MacHáčková, J. Tokarský, P. Čapková, A simple molecular modeling method for the characterization of polymeric drug carriers, *Eur. J. Pharm. Sci.* 48 (2013).
- [21] A. Kashirina, Y. Yao, Y. Liu, J. Leng, Biopolymers as bone substitutes: A review, *Biomater. Sci.* 7 (2019).
- [22] N.A. Pattanashetti, G.B. Heggannavar, M.Y. Kariduraganavar, Smart Biopolymers and their Biomedical Applications, *Procedia Manuf.* 12 (2017).
- [23] K.K. Sadasivuni, P. Saha, J. Adhikari, K. Deshmukh, M.B. Ahamed, J.J. Cabibihan, Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review, *Polym. Compos.* 41 (2020).
- [24] B. Yang, D. Wang, F. Chen, L.F. Su, J. Bin Miao, P. Chen, J.S. Qian, R. Xia, J.W. Liu,

- Melting and Crystallization Behaviors of Poly(Lactic Acid) Modified with Graphene Acting as a Nucleating Agent, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 58 (2019).
- [25] S. Mallick, Z. Ahmad, F. Touati, J. Bhadra, R.A. Shakoor, N.J. Al-Thani, PLA-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Thermal, morphological, structural, and humidity sensing properties, *Ceram. Int.* 44 (2018).
- [26] J. Shojaeiarani, D.S. Bajwa, N.M. Stark, S.G. Bajwa, Rheological properties of cellulose nanocrystals engineered polylactic acid nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 161 (2019).
- [27] M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, M.R. Kamal, M.C. Heuzey, Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications, *Int. J. Biol. Macromol.* 125 (2019).
- [28] S.E. Fenni, O. Monticelli, L. Conzatti, R. Doufnoune, P. Stagnaro, N. Haddaoui, D. Cavallo, Correlating the morphology of poly(L-lactide)/poly(butylenes succinate)/graphene oxide blends nanocomposites with their crystallization behavior, *Express Polym. Lett.* 12 (2018).
- [29] T. Bai, B. Zhu, H. Liu, Y. Wang, G. Song, C. Liu, C. Shen, Biodegradable poly(lactic acid) nanocomposites reinforced and toughened by carbon nanotubes/clay hybrids, *Int. J. Biol. Macromol.* 151 (2020)
- [30] W. Li, L. Li, H. Zhang, M. Yuan, Y. Qin, Evaluation of PLA nanocomposite films on physicochemical and microbiological properties of refrigerated cottage cheese, *J. Food Process. Preserv.* 42 (2018).
- [31] A.M. Siti Najihah, Z. Mohamad, Tensile Properties and Morphology of Polylactic Acid (PLA)/Ethylene Vinyl Acetate (EVA), *Appl. Mech. Mater.* 735 (2015).
- [32] C. Zengwen, H. Pan, Y. chen, J. Bian, L. Han, H. Zhang, L. Dong, Y. Yang, Transform poly (lactic acid) packaging film from brittleness to toughness using traditional industrial equipments, *Polymer (Guildf).* 180 (2019)
- [33] N.F. Zaaba, M. Jaafar, A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation, *Polym. Eng. Sci.* 60 (2020).
- [34] Y. Luo, Y. Cao, G. Guo, Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the photodegradation of poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018).

- [35] A. Tajdari, A. Babaei, A. Goudarzi, R. Partovi, Preparation and study on the optical, mechanical, and antibacterial properties of polylactic acid/ZnO/TiO<sub>2</sub> shared nanocomposites, *J. Plast. Film Sheeting*. 36 (2020).
- [36] A. Buzarovska, PLA Nanocomposites with Functionalized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 52 (2013).
- [37] H. Zhang, J. Huang, L. Yang, R. Chen, W. Zou, X. Lin, J. Qu, Preparation, characterization and properties of PLA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites based on a novel vane extruder, *RSC Adv.* 5 (2015).

## **Chapitre IV**

**Investigation théorique sur l'effet du traitement  
surfactive d'oxyde de graphène quantum dots par  
l'acide stéarique sur les propriétés du PLA : DFT,  
aperçu COSMO-RS**

---

## Chapitre IV investigation théoriques sur l'effet du traitement surfacique d'oxyde de graphène quantum dots par l'acide stéarique sur les propriétés du PLA : DFT, aperçu COSMO-RS

### IV.1 Introduction

Le poly lactide (PLA), un polymère biodégradable et biosourcé, a suscité un grand intérêt dans le domaine des applications biomédicales, des matériaux d'emballage alimentaire, de l'assainissement de l'environnement, des fibres et des textiles, en raison de son caractère renouvelable, de sa biocompatibilité, de sa résistance mécanique élevée et de sa température de fusion élevée [1–4]. Cependant, les diverses applications du PLA sont encore limitées en raison de ses inconvénients potentiels tels que sa fragilité inhérente, son faible degré de cristallisation et sa mauvaise stabilité thermique [5,6]. Par conséquent, certaines stratégies ont été proposées pour améliorer les applications pratiques du PLA, notamment la copolymérisation chimique, la plastification et le mélange de polymères [7–10]. Par exemple, le mélange physique avec des particules à l'échelle nanométrique, telles que le silicate stratifié, la nano-argile [11,12], la nanofibre de cellulose [13,14] ou le Graphène [15] est également une stratégie efficace pour améliorer les propriétés physiques du PLA. Ces stratégies à l'échelle nanométrique permettent le développement significatif de matériaux de nouvelle génération pour des applications structurelles.

En tant que nouveau matériau à base de carbone, l'oxyde de graphène (OG) ont également fait l'objet d'une grande attention dans la littérature en raison de leurs propriétés spécifiques, telles qu'une conductivité mécanique, thermique et protonique élevée et une surface spécifique ; elles sont donc considérées comme un nanomatériau essentiel pour renforcer les revêtements polymères [16–20]. Le procédé Hummer est sans aucun doute l'une des procédures les plus connues pour la préparation de OG par oxydation du graphite.

Dans ce chapitre, la présente étude vise à investiguer l'effet du choix de l'agent de comptabilisation et de leur réactivité par des calculs DFT ainsi que le choix du milieu réactif (solvant) en utilisant COSMO-RS comme calculateur. Les mécanismes d'interaction, les interactions intermoléculaires et les propriétés électroniques du PLA avec OG et AS ont été étudiés en analysant la structure optimisée et les énergies d'interaction. Les performances d'adsorption du OG traité et non traité

sur la matrice ont également été démontrées en étudiant leurs traces de densité d'états (DOS) et les orbitales HOMO-LUMO (c'est-à-dire les orbitales moléculaires occupées supérieures et inoccupées inférieures). L'étude COSMO-RS a été réalisée pour comprendre le mécanisme de solubilisation des complexes en phase aqueuse, ce qui est fondamental pour évaluer le choix du bon solvant.

## IV.2 Méthode de calcul

### a. Implémentation du calcul moléculaire DFT

Le module DMol3 [21], intégré dans Material Studio Software 7.0, a été utilisé pour effectuer des calculs théoriques. L'étude a été réalisée sur le PLA, OG et l'acide stéarique pour promouvoir la réactivité des produits à l'échelle moléculaire

Pour l'estimation de la fonction d'échange-corrélation et de la densité d'états (DOS) [22], qui fournit des détails sur l'effet de la fonctionnalisation du OG par l'acide stéarique sur les propriétés du nanocomposite, l'Approximation des Gradients Généralisée (GGA) [23], avec le PBE fonctionnel (Perdew- Burke-Ernzerhof)[24], a été utilisé. Les effets de dispersion (DFT-D) développés par Grimme [21,25,26] ont également été utilisés dans les calculs DFT. La fonction d polarisée (DNP) a été utilisée pour une double base numérique électronique [27]. Le potentiel chimique ( $\mu$ )[25,28], la dureté globale ( $\eta$ ) [29] et l'indice d'électrophile ( $\omega$ ) [30], qui donnent des indications utiles sur la réactivité de la molécule et peuvent être utilisés pour visualiser et tester ses propriétés et sa stabilité, ont été calculés à la fois en phase pure et en phase solvant (aqueuse) en utilisant les équations suivantes [25,31] :

$$\Delta E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (\text{IV.1})$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (\text{IV.2})$$

$$\mu = \frac{E_{LUMO} + E_{HOMO}}{2} \quad (\text{IV.3})$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{IV.4})$$

Où  $E_{HOMO}$  et  $E_{LUMO}$  représentent respectivement l'énergie des orbitales HOMO et LUMO.

L'équation suivante a été utilisée pour mesurer l'énergie d'adsorption des systèmes étudiés :

$$E_{ads} = E_{PLA/GO-AS} - (E_{PLA} + E_{GO-AS}) \quad (\text{IV.5})$$

Où,  $E_{(PLA/GO-AS)}$  est l'énergie de la structure optimisée du nanocomposite ;  $E_{PLA}$  et  $E_{GO-AS}$  sont les énergies de la structure optimisée du PLA pure et de la OG fonctionnalisé par l'acide stéarique, respectivement.

#### **b. Implémentation de COSMO-RS**

Le modèle de criblage de type conducteur pour les solvants réels (COSMO-RS) a été utilisé pour explorer le mécanisme de solubilisation de la phase aqueuse des complexes[32]. Ainsi que de reproduire l'environnement réel de la réaction, les trois solvants : chloroforme, tétrachlorure de carbone et le chlorure de méthylène avec une constante diélectrique comme milieu de solvation de 4.806, 2.238, 9.08 respectivement ont été utilisés pour calculer les profils de sigma du PLA, OG et de l'acide stéarique [25].

### **IV.3 Résultats et discussion**

#### **a) Descriptif moléculaire quantique**

Les orbitales moléculaires frontières (OMF) ont été calculées pour le PLA, OG et l'acide stéarique afin de quantifier l'influence des interactions de OG modifié par l'acide stéarique sur les caractéristiques de la charge électronique du PLA.

Les deux orbitales spécifiques HOMO et LUMO [33] sont les principaux facteurs de description des propriétés électroniques de chaque système analysé. En particulier, les électrons de l'orbitale HOMO sont plus susceptibles de participer à la formation de complexes. De même, la théorie de l'orbitale frontière prédit qu'un site de surface avec l'orbitale inoccupée la plus basse est un site électrophile favorable.



**Tableau IV-1.** Descripteurs moléculaires quantiques calculés pour les structures PLA, OG, AS, et son complexe.

System	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{gap}}$ (eV)	$\mu$ (eV)	$\eta$ (eV)	$\omega$ (eV)
PLA	-6,236	-1,474	4,762	-3,855	2,381	3,120
OG	-4,312	-4,185	0,127	-4,2485	0,0635	142,124
AS	-5,735	-0,443	5,292	-3,089	2,646	1,803
PLA/OG	-4,304	-4,141	0,163	-4,2225	0,0815	109,383
OG-AS	-4,393	-4,231	0,162	-4,312	0,081	114,773
PLA/OG-AS	-4,349	-4,172	0,177	-4,2605	0,0885	102,552

La **Figure IV.1** illustre la Réactivité globale DFT du PLA, OG et l'acide stéarique avec deux couleurs (taches jaune et bleue), qui ne signifient pas la charge mais plutôt la phase de la fonction d'onde pour la molécule titre [21]. D'après la figure 1, on peut observer que pour le OG, les HOMO sont localisés à l'extrémité de la nano-feuillette, et la plupart d'entre eux aux atomes C et O qui est terminé par des atomes H. Cela signifie que le GOG peut très vraisemblablement subir une attaque électrophile au niveau de son site O [34]. Au contraire, les LUMO sont situés au niveau de la paire C=C le long de la surface. Dans le cas des PLA, les HOMO et LUMO sont situés au niveau de la fonction C=O et concernant l'acide stéarique HOMO est situé à l'atome O qui est terminé par des atomes H et LUMO est situé à l'atome de carbone C de la fonction C=O.

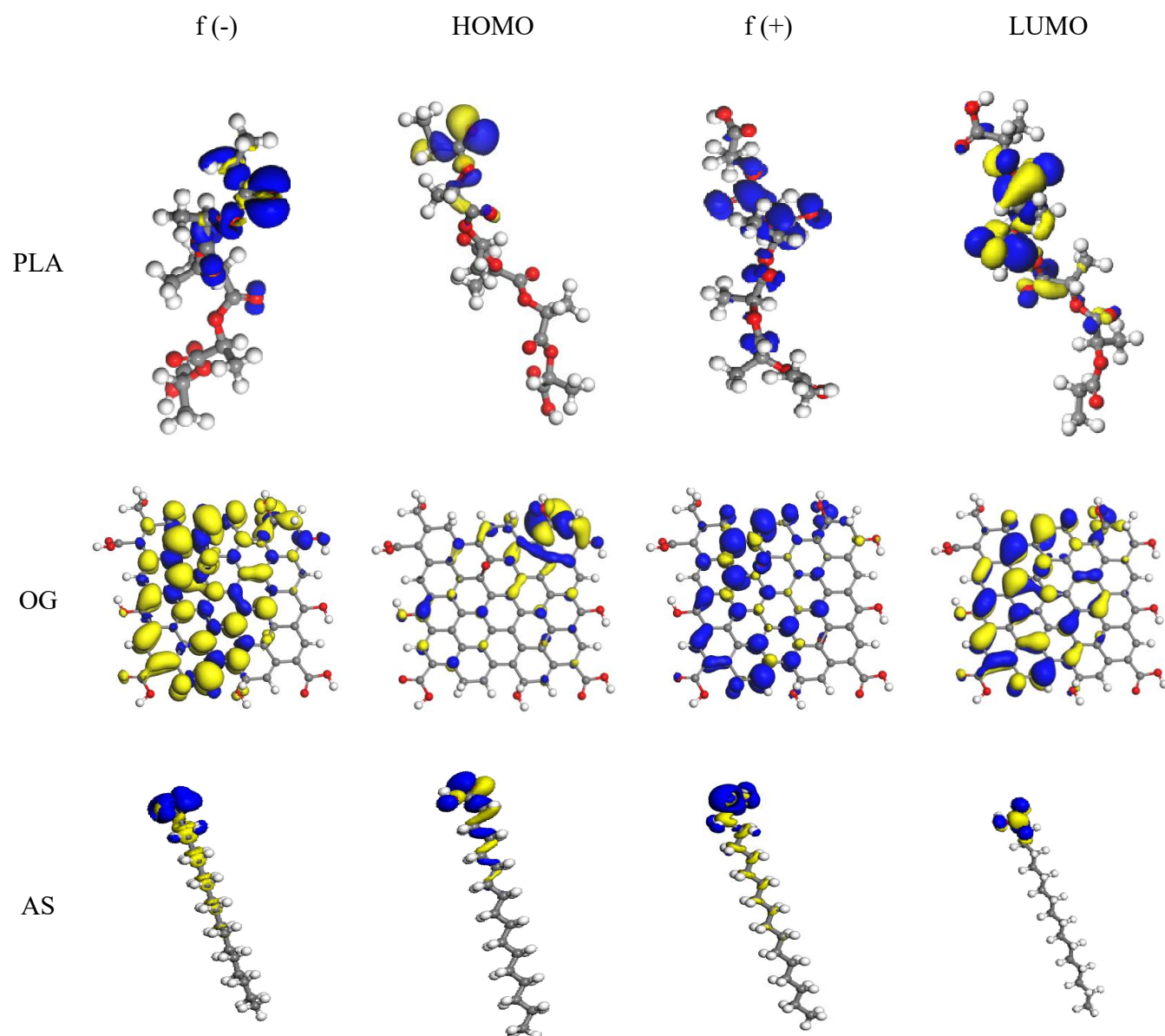
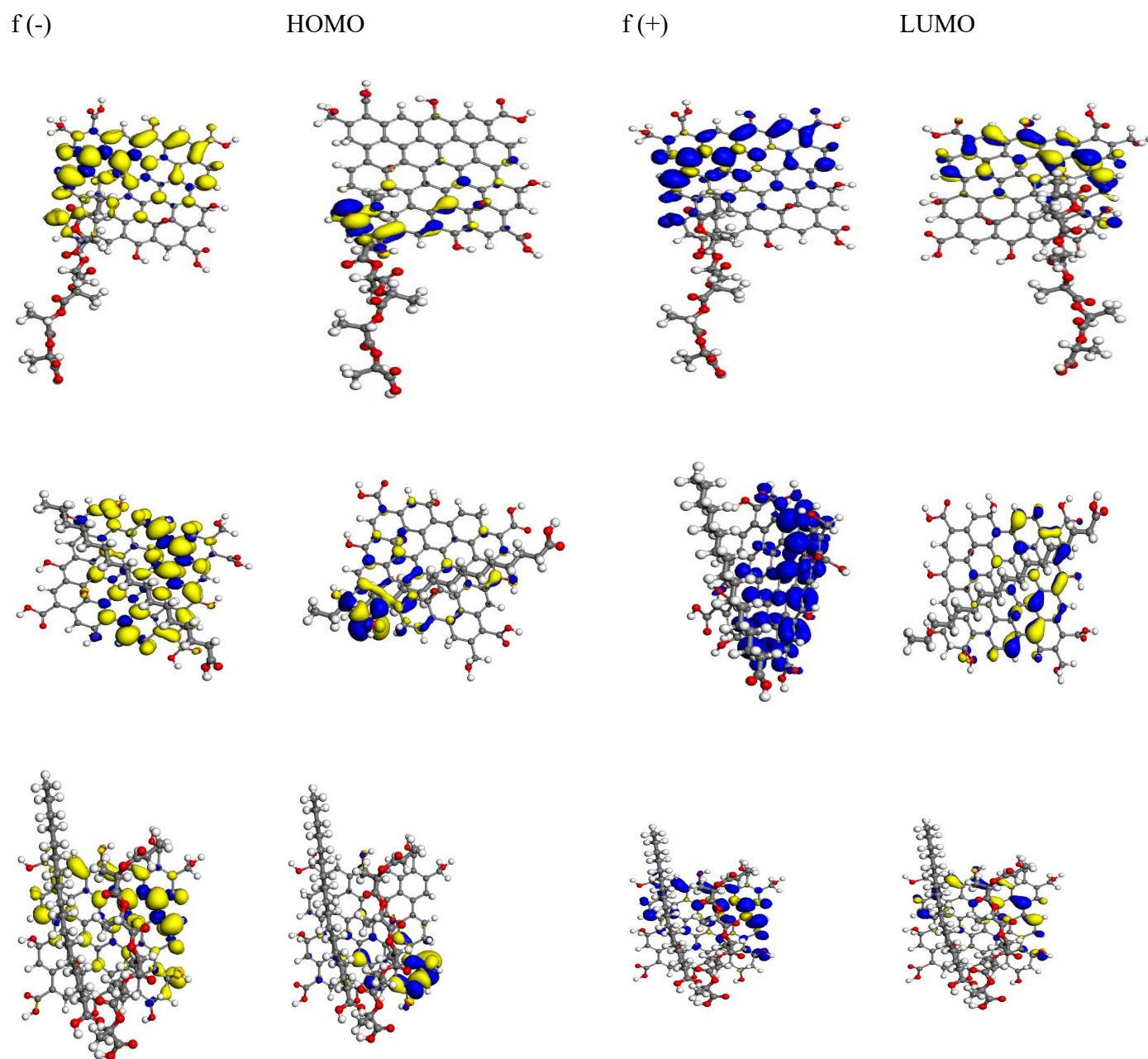


Figure IV.1. Réactivité globale DFT du PLA, OG et l'acide stéarique

**Figure IV.2** présente la réactivité globale DFT du complexe PLA/OG, OG-AS et de PLA/OG-AS pour exprimer l'effet de l'acide stéarique sur les paramètres chimique. Pour PLA/OG HOMO et LUMO sont principalement situés à la surface de la nano-feuillète de OG par contre l' HOMO du complexe OG-SA est concentré dans la fonction C=O du OG qui se trouve à l'extimité qui est influencé par la polarité créée par la fonction de COOH de l'acide stéarique et LUMO est situé au

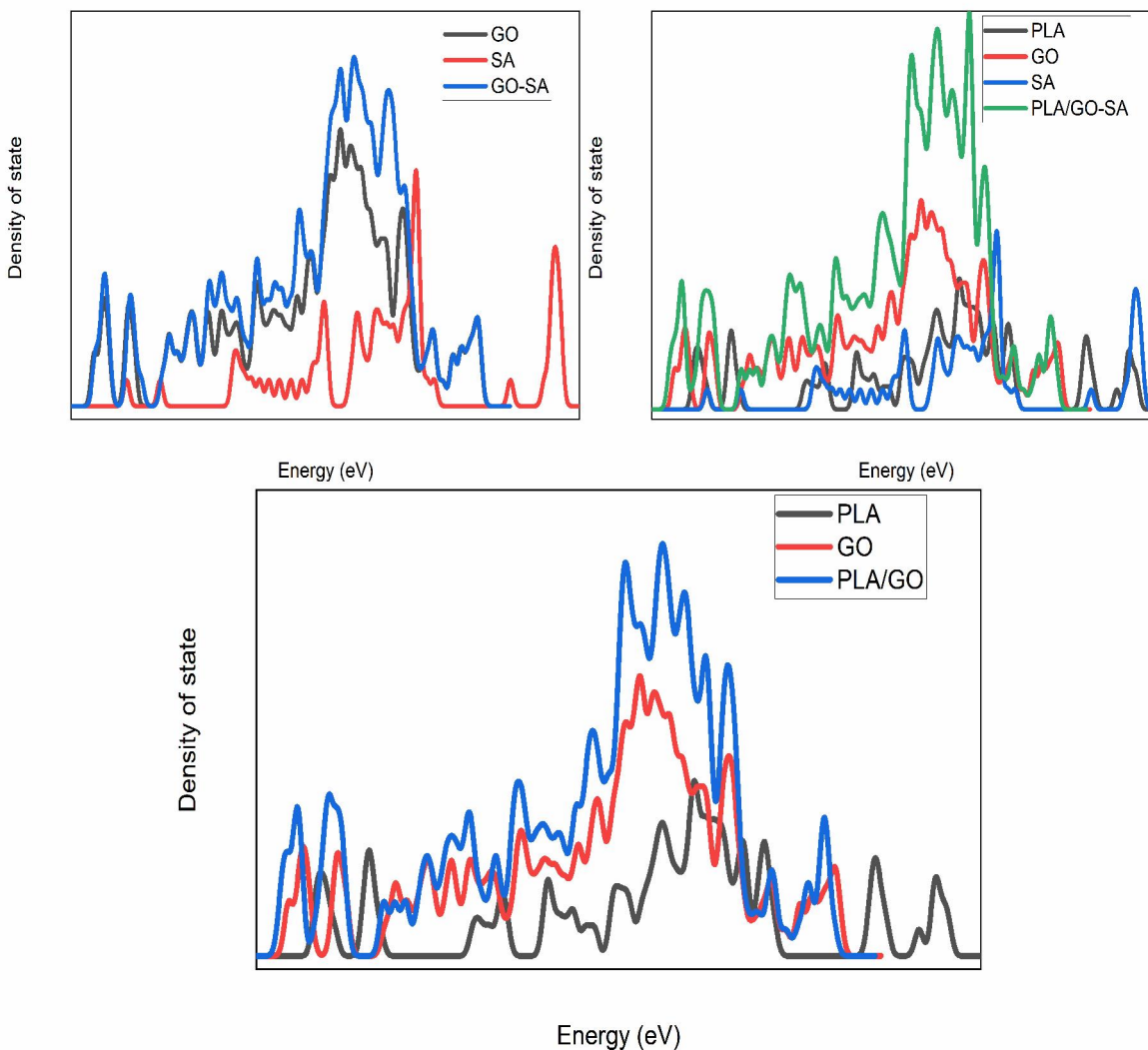
atome C=C qui sont proche de la chaine aliphatique de AS se sont est due des interaction électrostatique entre le AS et le OG ce qui confirme les résultats obtenue dans le complexe PLA/OG-AS.



**Figure IV.2** La réactivité globale DFT du complexe PLA/OG, OG-AS et de PLA/OG-AS

**b) Densité d'états (DOS)**

Les complexes hybrides à base de PLA ont été soumis à des calculs de densité d'état (DOS) afin d'étudier l'effet de l'acide stéarique sur les propriétés du PLA/OG. Les résultats pour le PLA, le AS et le OG et leurs complexes sont présentés dans la Figure IV.3. Le PLA et l'AS sont prédits comme étant des isolants avec des écarts d'énergie HOMO-LUMO correspondants de 4.762 et 5.292 eV, en outre, les tracés DOS de OG montrent qu'il n'y a pas de gap entre les orbitales HOMO et LUMO comme sa valeur est de 0.127 eV ce qu'il prédit comme étant un conducteur à cause de la présence de suite de liaison conjugué qui se classer dans les matériaux conducteur.



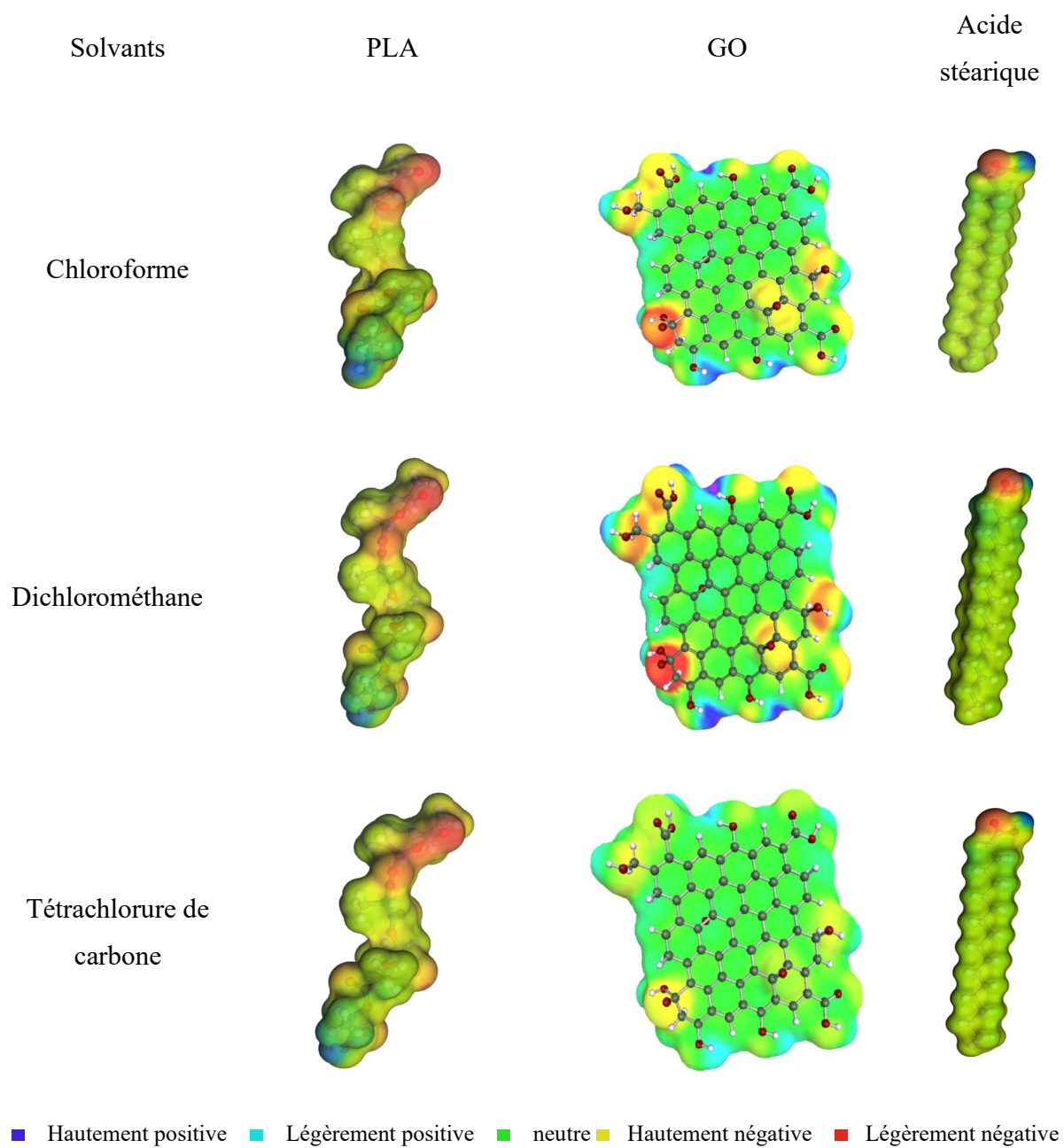
**Figure IV.3** DOS de PLA, OG, AS et leur complexe

Par contre les valeurs d'écart du complexe PLA/OG, OG-SA et PLA/OG-SA sont de 0.163, 0.162 et 0.177 eV, respectivement. Par conséquent, les graphiques montrent que l'adsorption de la molécule OG change de manière significative la conductivité électrique du PLA. L'incorporation d'acide stéarique traité au OG dans le PLA modifie les propriétés électroniques baissant sa valeur de 4.762 jusqu'à 0.177 se qui rendre plus conducteur qu'isolant aussi se reflète dans les propriétés DOS. L'interaction entre l'acide stéarique traité au OG et le PLA modifie les niveaux d'énergie du polymère et la distribution de la densité électrique, ce qui affecte les propriétés de transport électronique et bien sur la résistance mécanique du composite.

### c) Etude COSMO-RS

Pour étudier les polarités du Bio-nanocomposites à base de PLA et pour simuler l'environnement idéale et l'effet du solvant sur la réactivité du PLA/OG traité à l'acide stéarique entre le chloroforme, le dichlorométhane et le tétrachlorure de carbone, un calcul quantique a été effectué à l'aide du module Dmol3 avec l'activation de l'option de calcul COSMO pour générer des fichiers COSMO utilisés pour obtenir les valeurs des profils  $\sigma$ . Cette dernière est définie comme une fonction de distribution qui fournit la surface relative ayant une polarité pour la molécule étudiée [35] est étudié par l'étude COSMO-RS. Celle-ci permet d'avoir un impact sur la solubilité, le traitement, la morphologie et les propriétés du composite, ainsi que de simplifier le choix du solvant, de minimiser le temps et le coût de l'expérience et de nous donner des informations importantes pour choisir le bon milieu selon les résultats obtenus par COSMO-RS.

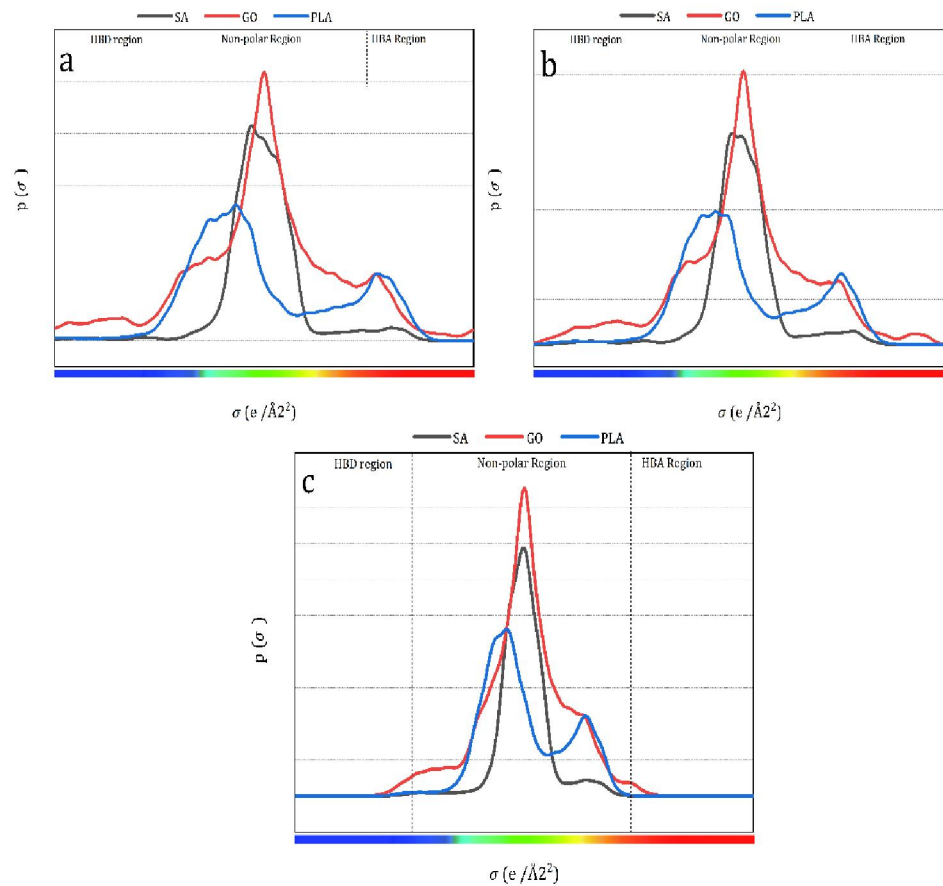
La **Figure IV.4** présente les surfaces COSMO pour le PLA, le OG et l'acide stéarique dans les trois solvants. Les segments verts désignent les parties « neutres » non polaires des molécules. Les segments rouges désignent les parties « accepteurs d'hydrogène » chargées négativement de la molécule. À l'inverse, les segments bleus désignent les parties « donneuses d'hydrogène » chargées positivement de la molécule [36,37].



**Figure. IV.4** Surfaces COSMO pour PLA, OG et AS dans les solvants : a) Chloroforme, b) dichlorométhane et c) Tétrachlorure de carbone

Les courbes de profil sigma de PLA, l'oxyde de graphène et l'acide stéarique ont été divisées en trois zones : HBD (bonde H donneur), non polaire, et HBA (bonde H accepte). La délocalisation de la charge étant liée à la production de liaisons hydrogène, un profil étroit implique une moindre polarité. Un nombre absolu plus élevé implique que le produit chimique est hautement HBD ou HBA.

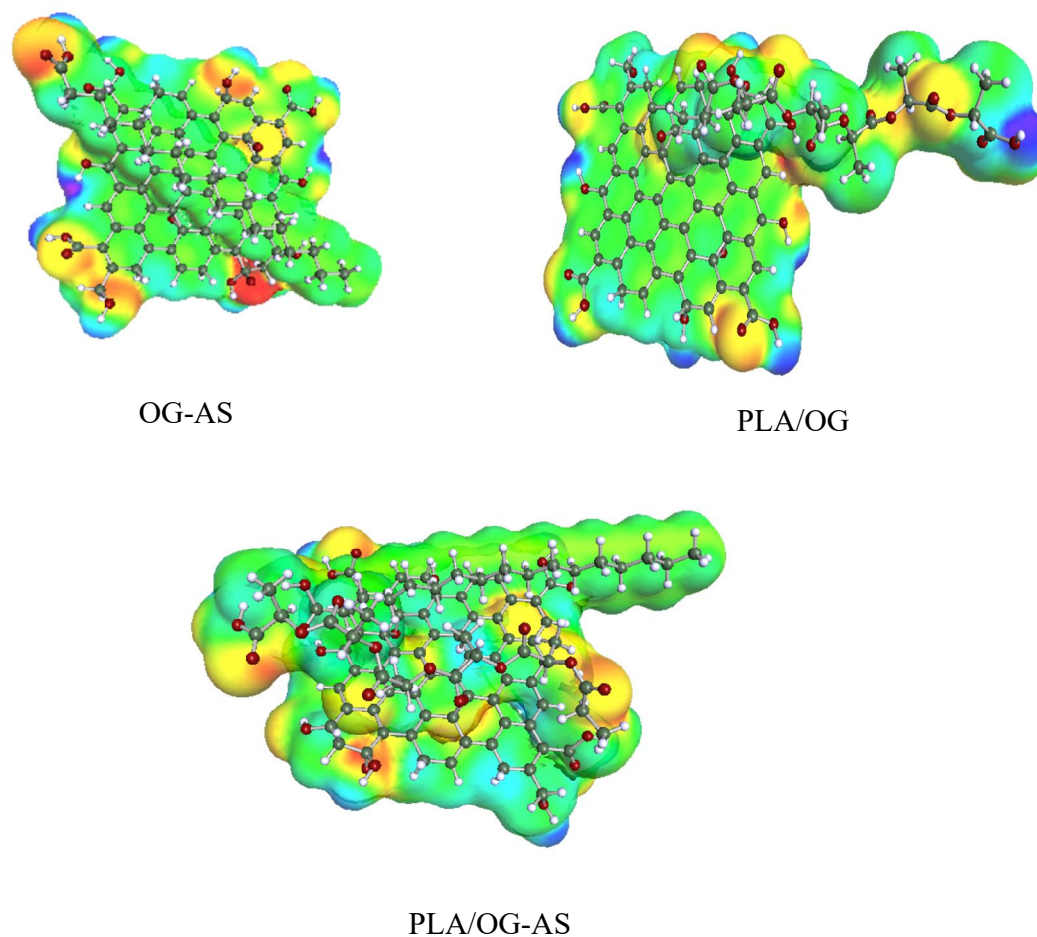
Le domaine HBA des trois molécules est indiqué par des pics positifs dans les profils sigma dans la plage  $[0,0075, 0,025] \text{ e.Å}^{-2}$ . Les pics larges impliquent que les atomes O ont une forte électronégativité, ce qui attire un atome H dans le domaine HBA. Le HBD correspond aux pics négatifs dans la plage  $[-0,025, -0,008] \text{ e.Å}^{-2}$ . Leur largeur met en évidence l'électropositivité des atomes H. Les pics non polaires (entre  $-0,008$  et  $+0,008 \text{ e.Å}^{-2}$ ) reflètent les groupes non chargés comme  $\text{CH}_2$ .



**Figure IV.5. Profils Sigma du PLA, OG et AS dans les solvants : a) dichlorométhane, b) Chloroforme et c) tetrachlorure de carbone**

D'après la figure IV.5 le PLA, OG et l'acide stéarique, sont plus soluble dans le dichlorométhane par rapport au chloroforme et tétrachlorure de carbone pour le alors le dichlorométhane est considéré comme un bon solvant pour le composite que les autre solvant. Cela signifie que le composite est plus soluble et stable dans le dichlorométhane, et peut être plus facilement traité et formulé en utilisant ce solvant. En revanche, le tétrachlorure de carbone est un moins bon solvant pour le composite, il risque de ne pas dissoudre le composite aussi bien et peut donner lieu à des films de moindre qualité et de mauvais dispersion OG traité dans la matrice.





**Clés :**

Colleurs :   ■ Hautement positive   ■ Légèrement positive   ■ neutre

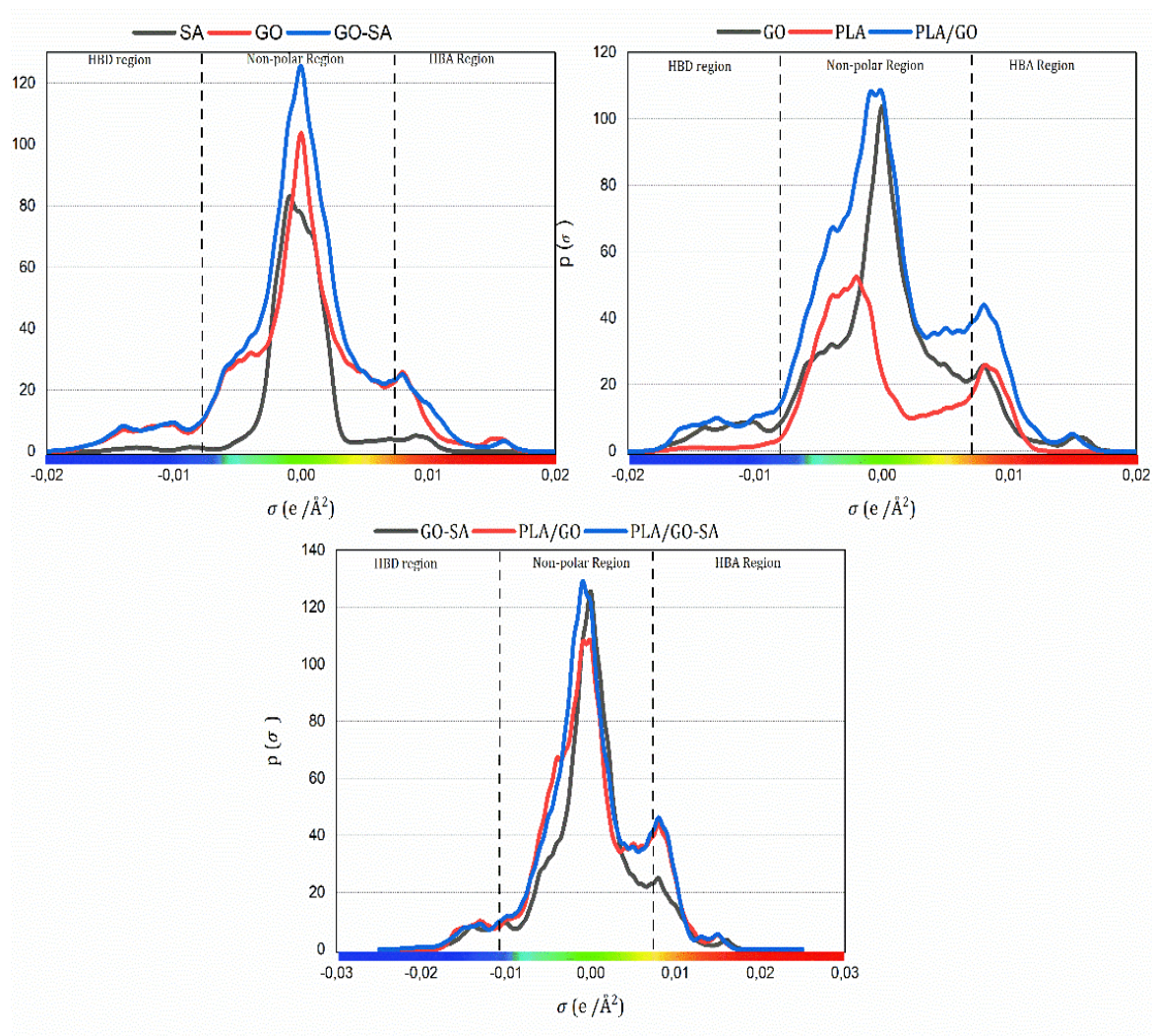
                  ■ Hautement négative   ■ Légèrement négative

Atomes :   ● Carbon   ● hydrogène   ● oxygène

**Figure.IV.6** Surfaces COSMO pour PLA, OG et AS dans dichlorométhane

L'ajout d'acide stéarique (AS) au composite PLA/OG affecte la surface COSMO du composite, car le SA peut s'adsorber sur la surface du OG et changer sa distribution de potentiel électrostatique. Ce changement de la surface COSMO peut affecter le comportement de solvation du composite dans le solvant dichlorométhane, ainsi que ses interactions avec d'autres matériaux.

En général, l'ajout de AS peut augmenter l'hydrophobie du composite, ce qui peut conduire à une diminution de l'énergie de solvation et à une énergie libre de Gibbs de solvation plus négative dans les solvants non polaires, comme la montre la Figure VI.7 Cet effet est dû à l'adsorption de AS sur la surface de OG, qui peut protéger les groupes fonctionnels polaires sur la surface et améliorer leur affinité avec le PLA.



**Figure IV.7.** Profils Sigma du complexe OG-AS, PLA/OG et PLA/OG-AS dans le solvant de dichlorométhane

La figure IV.5 et IV.6 présente le surface et le profile sigma des complexes PLA/OG, OG-AS et PLA/OG-AS dans le solvant dichlorométhane pour obtenir des informations sur la façon dont

l'acide stéarique affecte la réactivité des complexes PLA/OG. La région HBD a une forte attraction pour la combinaison PLA/OG, tandis que la région HBA a une affinité significative pour OG-SA. En conséquence des résultats du  $\sigma$ -profil, on peut déterminer que l'AS augmenté l'affinité du OG dans le milieu, ce qui explique pourquoi l'AS a été choisi comme intermédiaire entre le PLA et le OG.

### IV.3 Conclusion

COSMO est un modèle de solvant qui prend en compte les effets de la solvation sur la structure électronique des complexe PLA/OG-AS, et il est utilisé pour prédire la thermodynamique des réactions chimiques en solution pour déterminer les meilleures conditions du milieu réactif. La DFT est une méthode fondée sur les premiers principes qui permet de calculer la structure électronique et les propriétés des matériaux avec une grande précision pour expliquer exacte le rôle de l'agent de fonctionnalisation tel que l'acide stéarique sur les propriétés chimique du PLA/OG.

## Références

- [1] B. Tyler, D. Gullotti, A. Mangraviti, T. Utsuki, H. Brem, Poly(lactic acid) (PLA) controlled delivery carriers for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016).
- [2] M. Murariu, P. Dubois, PLA composites: From production to properties, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016)
- [3] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016).
- [4] J.K. Oh, Poly(lactide) (PLA)-based amphiphilic block copolymers: Synthesis, self-assembly, and biomedical applications, *Soft Matter.* 7 (2011).
- [5] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016).
- [6] V. DeStefano, S. Khan, A. Tabada, Applications of PLA in modern medicine, *Eng. Regen.* 1 (2020)
- [7] Y. Cheng, S. Deng, P. Chen, R. Ruan, Poly(lactic acid) (PLA) synthesis and modifications: A review, *Front. Chem. China.* 4 (2009)
- [8] M. Barczewski, O. Mysiukiewicz, J. Szulc, A. Kloziński, Poly(lactic acid) green composites filled with linseed cake as an agricultural waste filler. Influence of oil content within the filler on the rheological behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2019).
- [9] I. Navarro-Baena, V. Sessini, F. Dominici, L. Torre, J.M. Kenny, L. Peponi, Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior, *Polym. Degrad. Stab.* 132 (2016).
- [10] M.P. Arrieta, M.D. Samper, M. Aldas, J. López, On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications, *Materials (Basel).* 10 (2017).

- 
- [11] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005).
- [12] S. Sinha Ray, Polylactide-based bionanocomposites: A promising class of hybrid materials, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012).
- [13] S. Yang, S. Bai, Q. Wang, Sustainable packaging biocomposites from polylactic acid and wheat straw: Enhanced physical performance by solid state shear milling process, *Compos. Sci. Technol.* 158 (2018).
- [14] M. Jonoobi, J. Harun, A.P. Mathew, K. Oksman, Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010).
- [15] R. Scaffaro, L. Botta, A. Maio, G. Gallo, PLA graphene nanoplatelets nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent, *Compos. Part B Eng.* 109 (2017)
- [16] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, VOL. 4 ▪ NO. 8 ▪ 4806–4814 ▪ 2010.pdf, *ACS Nano.* 4 (2010).
- [17] J. Azevedo, C. Costa-Coquelard, P. Jegou, T. Yu, J.J. Benattar, Highly ordered monolayer, multilayer, and hybrid films of graphene oxide obtained by the bubble deposition method, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011).
- [18] M. El Achaby, F.-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. el Kacem Qaiss, M. Bousmina, O. Fassi-Fehri, Mechanical, thermal, and rheological properties of graphene-based polypropylene nanocomposites prepared by melt mixing, *Polym. Compos.* 33 (2012).
- [19] Z. Luo, Y. Lu, L.A. Somers, A.T.C. Johnson, High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009)
- [20] M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, Controlled synthesis of

- large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films, *Chem. - A Eur. J.* 15 (2009).
- [21] W. Bououden, Y. Benguerba, A.S. Darwish, A. Attoui, T. Lemaoui, M. Balsamo, A. Erto, I.M. Alnashef, Surface adsorption of Crizotinib on carbon and boron nitride nanotubes as Anti-Cancer drug Carriers: COSMO-RS and DFT molecular insights, *J. Mol. Liq.* 338 (2021).
- [22] L. Chen, D. Süß, I. Sukuba, M. Schauerl, M. Probst, T. Maihom, A. Kaiser, Performance of DFT functionals for properties of small molecules containing beryllium, tungsten and hydrogen, *Nucl. Mater. Energy.* 22 (2020).
- [23] M. Sheikhi, S. Shahab, R. Alnajjar, M. Ahmadianarog, Adsorption Properties of the New Anti-Cancer Drug Alectinib on CNT(6,6-6) Nanotube: Geometry Optimization, Molecular Structure, Spectroscopic (NMR, UV/Vis, Excited State), FMO, MEP and HOMO–LUMO Investigations, *J. Clust. Sci.* 30 (2019).
- [24] J.M. Smith, S.P. Jones, L.D. White, *Rapid Communication, Gastroenterology.* 72 (1977).
- [25] A. Deghiche, N. Haddaoui, A. Zerriouh, S.E. Fenni, D. Cavallo, A. Erto, Y. Benguerba, Effect of the stearic acid-modified TiO<sub>2</sub> on PLA nanocomposites: Morphological and thermal properties at the microscopic scale, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021).
- [26] V.A. Basiuk, L.V. Henao-Holguín, Effects of orbital cutoff in DMol3 DFT calculations: A case study of meso-tetraphenylporphine-C60 complex, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10 (2013).
- [27] A. Allouche, Software News and Updates Gabedit — A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares, *J. Comput. Chem.* 32 (2012).
- [28] R.G. Pearson, Chemical hardness and the electronic chemical potential, *Inorganica Chim. Acta.* 198–200 (1992).
- [29] Z. Demircioğlu, Ç.A. Kaştaş, O. Büyükgüngör, Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential,

- electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol, *J. Mol. Struct.* 1091 (2015).
- [30] N.R. Sheela, S. Muthu, S. Sampathkrishnan, Molecular orbital studies (hardness, chemical potential and electrophilicity), vibrational investigation and theoretical NBO analysis of 4-4'-(1H-1,2,4-triazol-1-yl methylene) dibenzonitrile based on abinitio and DFT methods, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 120 (2014).
- [31] S. Alareeqi, D. Bahamon, R.P. Nogueira, L.F. Vega, Understanding the relationship between the structural properties of three corrosion inhibitors and their surface protectiveness ability in different environments, *Appl. Surf. Sci.* 542 (2021).
- [32] A. Klamt, G. Schüürmann, COSMO: A new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.* (1993).
- [33] M. Khodam Hazrati, N. L. Hadipour, A DFT study on the functionalization of C60 fullerene with 1,2-benzoquinone, *Comput. Theor. Chem.* 1098 (2016).
- [34] H. Xu, L. Li, G. Fan, X. Chu, DFT study of nanotubes as the drug delivery vehicles of Efavirenz, *Comput. Theor. Chem.* 1131 (2018).
- [35] O.E. Babiker, M. Shuhaimi, M.I.A. Mutalib, Molecular simulation for piperazinium based ILS: Effects of alkyl chain, concentration and anions on Henry's constants, *Appl. Mech. Mater.* 625 (2014).
- [36] S. Benabid, A.F.M. Streit, Y. Benguerba, G.L. Dotto, A. Erto, B. Ernst, Molecular modeling of anionic and cationic dyes adsorption on sludge derived activated carbon, *J. Mol. Liq.* 289 (2019)
- [37] T. Aissaoui, Y. Benguerba, I.M. AlNashef, Theoretical investigation on the microstructure of triethylene glycol based deep eutectic solvents: COSMO-RS and TURBOMOLE prediction, *J. Mol. Struct.* 1141 (2017)

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**



### CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de préserver notre environnement et la planète contre la pollution et plus spécialement des déchets plastiques issus de l'industrie d'emballages, notre étude s'est focalisée sur l'utilisation des matières biosourcées. En effet, notre étude s'est portée sur l'effet de l'incorporation des nanocharges sur les performances d'une matrice biodégradable (PLA).

Cette étude se divise en deux parties principales : l'une basée sur la fonctionnalisation de dioxyde de titane par l'acide stéarique qui est considérée comme un processus pour préparer des nanocomposite PLA/TiO<sub>2</sub> et réaliser une bonne exfoliation de la nanocharge au sien du polymère ainsi que une étude théorique de ce nanocomposite a été effectué. Et l'autre partie, une étude théorique sur le nanocomposite PLA/OG fonctionnalisé par l'acide stéarique basée sur les principes de la modélisation

Les conclusions auxquelles nous avons abouti d'après la préparation des nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> en solution et en fusion sont les suivantes :

- ✓ Les réponses d'analyses de IRTF ont confirmé la modification structurelle de dioxyde de titane par l'acide stéarique, des interactions moléculaires pourrait se former entre les deux. Concernant la phases organique et inorganique, des interactions interfaciales observé dans les systèmes étudiés.
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X, corroborée par le IRTF, indique que le PLA présentait un état amorphe dans lequel la cristallinité s'améliorait avec la teneur en nanoparticules de TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé.
- ✓ Les résultats d'étude thermique par le DSC ont montré que les températures de transition thermique diminuaient tandis que la vitesse de cristallisation augmentait de manière monotone en augmentant la présence de TiO<sub>2</sub>. Ceci a été attribué à l'effet de nucléation exercé par TiO<sub>2</sub>.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

L'évaluation de l'influence du taux de l'agent de fonctionnalisation AS sur les propriétés thermiques par DSC, montre une diminution des transitions thermiques en parallèle d'augmentation dans la cristallisation, ceci indique que l'AS est le responsable major et unique sur l'effet plastifiant.

- ✓ L'ATG a permis de conclure que le processus de la dégradation sera favorisé, par la diminution de la stabilité thermique de la matrice proportionnellement à la teneur en  $\text{TiO}_2$ .

La présence de synergisme entre dioxyde de titane et sa fonctionnalisation par l'acide stéarique sur les propriétés de la matrice PLA ont confirmé par les méthodes de modélisation.

- ✓ L'étude DFT a indiqué que les AS jouent le rôle de donneur d'électrons avec le PLA et le  $\text{TiO}_2$ , ce qui augmente la diffusion de la nanoparticule traitée dans la matrice.
- ✓ L'étude des mélanges a permis de déterminer le paramètre Florry-Huggins,  $\chi$ , qui a montré qu'il est légèrement plus facile de mélanger AS et PLA que  $\text{TiO}_2$  et PLA. Cela signifie que AS a agi comme agent compatibilisant du  $\text{TiO}_2$  pour améliorer sa solubilité dans le PLA, confirmant son rôle positif.
- ✓ Les résultats de l'AIM ont conclu que l'interaction entre  $\text{TiO}_2$  et AS est de nature physique (pas de liaison covalente). Ces énergies de liaison hydrogène ont démontré que EHB (O–HO) était assez fort et ont vérifié la bonne fonctionnalisation de  $\text{TiO}_2$  et sa dispersion efficace dans la matrice PLA. L'acide stéarique a de multiples effets tels que l'augmentation de l'effet de nucléation du  $\text{TiO}_2$ , l'effet plastifiant ainsi que l'amélioration de la compatibilité entre le PLA et le  $\text{TiO}_2$ , ce qui améliore la dispersion de la nanocharge dans la matrice.

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

D'après l'étude théorique du nanocomposite PLA/OG on a conclu que :

- ✓ L'étude DFT a indiqué qu'il existe des interactions électrostatiques entre AS et OG ce qui confirme l'effet du AS sur les paramètres chimique de complexe
- ✓ Les calculs des densités d'états DOS ont ainsi montré que les propriétés électroniques du PLA considérablement augmente sous l'effet du traitement de OG par l'acide stéarique
- ✓ Les calculs des paramètres d'énergie de solvation ont ainsi démontré que PLA, OG et l'acide stéarique, sont plus soluble dans le dichlorométhane par rapport au chloroforme et tétrachlorure de carbone. Par conséquent, peuvent être considérés que l'AS augmenté l'affinité du OG dans ce milieu, ce qui explique pourquoi l'AS a été choisi comme intermédiaire entre le PLA et le OG.

### PERSPECTIVES

Le travail rapporté dans cette thèse a conduit à plusieurs résultats intéressants. Cependant, de nombreux points doivent encore être étudiés à l'avenir : En effet nous prévoyons de continuer nos investigations pour :

- ✓ Caractériser les nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé AS par la microscopie électronique à transmission (MET) pour mettre en évidence le type de dispersion obtenue (intercalée ou exfoliée).
- ✓ Réalisation expérimentale de nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé AS/oxyde de graphène
- ✓ Réalisation expérimentale de nanocomposites PLA/OG fonctionnalisé AS/ pour comparer les résultats avec celles de l'étude expérimentale
- ✓ Effectuer des tests bactériologiques sur les films des nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> fonctionnalisé AS/oxyde de graphène pour un autre objectif de recherche tel que : préservation des produits alimentaire.

# **ANEXXES**

## Annexes

**Tableau S.1. Numérotation des atomes qui composent les complexes TiO<sub>2</sub>/SA obtenus par analyse AIM**

---

Number	Atom	Number	Atom
1	Ti	48	C
2	O	49	C
3	Ti	50	C
4	O	51	C
5	O	52	C
6	Ti	53	C
7	O	54	C
8	O	55	C
9	Ti	56	C
10	O	57	C
11	O	58	C
12	O	59	H
13	O	60	H
14	O	61	H
15	H	62	H
16	H	63	H
17	H	64	H
18	H	65	H
19	Ti	66	H
20	Ti	67	H
21	Ti	68	H
22	Ti	69	H
23	O	70	H
24	O	71	H
25	O	72	H
26	O	73	H
27	O	74	H
28	O	75	H
29	O	76	H
30	O	77	H
31	H	78	H
32	H	79	H
33	H	80	H
34	H	81	H
35	H	82	H
36	H	83	H
37	H	84	H
38	H	85	H
39	O	86	H
40	O	87	H
41	C	88	H
42	C	89	H
43	C	90	H

---

44	C	91	H
45	C	92	H
46	C	93	H
47	C	94	H

---

**Tableau S.2. Le point critique de liaison (BCP) pour les complexes TiO<sub>2</sub>/SA**

<b>BCP</b>	<b>Atom1 TiO<sub>2</sub></b>	<b>Atom2 SA</b>
131	5	40
134	23	94
138	8	85
145	26	39
156	11	85
175	36	86



## Résumé

La thèse porte sur l'étude de la morphologie et des différentes propriétés thermiques, mécaniques et la dégradation des nanobiocomposites à base de poly acide lactique (PLA). La première étape consacré à la fonctionnalisation de la nanocharge oxyde de titane par l'acide stéarique et à la mise en œuvre de nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> préparés en solution et en suite en fusion. Au travers des différentes techniques utilisées, les résultats révèlent que les nanobiocomposites PLA/TiO<sub>2</sub> élaborés se caractérisent par une morphologie exfoliée. L'ensemble des échantillons élaborés indiquent une meilleure dispersion de dioxyde de titane fonctionnalisé par conséquent, l'amélioration à la fois des propriétés morphologiques et thermiques des nanobiocomposites à base de TiO<sub>2</sub>. Ensuite, dans deuxième étape de travail, on traite l'effet des groupements fonctionnels d'oxyde de graphène GO synthétisé par la méthode de modifie de Hummer sur l'évaluation des différentes propriétés des nanocomposites PLA/TiO<sub>2</sub>

*Mots clés : polylactique (PLA). dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>, Acide stéarique, oxyde de graphène, Nanocomposites, DFT, COSMO-RS*

## Abstract

The thesis deals with the study of the morphology and the different thermal and mechanical properties and degradation of poly lactic acid (PLA) based nanobiocomposites. the first step devoted to the functionalization of the titanium oxide nanofiller by stearic acid and to the implementation of PLA/TiO<sub>2</sub> nanobiocomposites prepared in solution and then in melt. Through the different techniques used, the results reveal that the PLA/TiO<sub>2</sub> nanobiocomposites elaborated are characterized by an exfoliated morphology. All the elaborated samples indicate a better dispersion of functionalized titanium dioxide and consequently, the improvement of both morphological and thermal properties of TiO<sub>2</sub>-based nanobiocomposites. Then, in the second stage of work, the effect of functional groups of graphene oxide GO synthesized by the method of Hummer's modification on the evaluation of the different properties of PLA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites is treated.

Key words: polylactic acid (PLA). Titanium dioxide. Stearic acid. Graphene oxide, Nanocomposites, DFT, COSMO-RS

## ملخص

تركز الأطروحة على دراسة التشكل والخصائص الحرارية والميكانيكية المختلفة وتدهور المركبات الحيوية النانوية على أساس poly(lactic acid) (PLA). تم تخصيص الخطوة الأولى لتفعيل مادة نانوفيلر أكسيد التيتانيوم بواسطة حامض دهني ولتنفيذ المركبات الحيوية النانوية PLA / TiO<sub>2</sub> المحضرة في محلول ثم في الاندماج. من خلال التقنيات المختلفة المستخدمة ، كشفت النتائج أن المركبات الحيوية النانوية PLA / TiO<sub>2</sub> المتقنة تتميز بتشكيل مختلط مقشر مقشر. تشير جميع العينات المنتجة إلى تشتت أفضل لأكسيد التيتانيوم الوظيفي ، وبالتالي تحسين كل من الخصائص المورفولوجية والحرارية للمركبات الحيوية النانوية القائمة على TiO<sub>2</sub>

بعد ذلك ، في المرحلة الثانية من العمل ، نتعامل مع تأثير المجموعات الوظيفية لأكسيد الجرافين المصنع بواسطة طريقة تعديل هامر على تقييم الخصائص المختلفة للمركبات النانوية PLA/TiO<sub>2</sub>

الكلمات المفتاحية: . عديد حمض اللبنيك. أكسيد التيتانيوم. حامض دهني. أكسيد الجرافين. مركبات النانو ، DFT ، COSMO-