

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique*



*Université de Ghardaïa*

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des procédés

N° d'ordre :

N° de série :

**Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

## **MASTER**

**Domaine :***Sciences et Technologies*

**Filière :***Génie des procédés*

**Spécialité :***Génie chimique*

**Par : BELALEM Wafa et BEN NADIR Khadra**

## **Thème**

***Synthèse et caractérisation d'un film de poly(éthylène succinate) biodégradable.***

**Soutenu publiquement le : 24/09/2020**

**Devant le jury :**

<b>Kerroumia MOULAI</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Président</b>
<b>Khaled MANSOURI</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Examineur</b>
<b>Ilias BABA ARBI</b>	<b>M.A.A</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Examineur</b>
<b>Yasmina KHANE</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Encadreur</b>
<b>Imane RAACHE</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Univ. Ghardaïa</b>	<b>Co-Encadreur</b>

**Année universitaire 2019/2020**



## *Remerciement*

*En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude. Ce travail de Master est une expérience dans l'activité de recherche. Il n'aurait pas été aussi fructueux sans l'aide de plusieurs personnes. Je remercie tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à réaliser ce travail.*

*Il m'est difficile d'estimer en peu de mots mon estime à l'égard de Mme. Yasmine KHAN et Mme. Iman RAACHE pour avoir accepté de nous encadrer, Merci pour le temps que vous nous avez consacré. Elles sont toujours à l'écoute et très disponibles tout au long de la réalisation de ce mémoire, merci pour votre patience et vos explications éclairées, et vos encouragements.*

*Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire microbiologie et de génie des procédés de l'université de Ghardaïa.*

*Nous remercions les plus sincères à tous nos professeurs pour leurs expériences et leurs conseils qui nous ont guidés tout au long de notre parcours à fin d'obtenir notre niveau.*

*Enfin j'exprime, mon profond respect et mes remerciements à tous les membres du jury et à tous les rapporteurs pour leur attention consacrée à l'égard de mon travail.*



# Dédicace

*En duo, nous avons réalisé ce modeste travail, mais son aboutissement n'a lieu que grâce aux aides morales et matérielles de tous ceux qui nous ont soutenu, c'est pour cela que je le dédie à tous ceux qui sont chers à mon égard et à tous mes remerciements pour leur soutien et aides précieuses :*

*A mes chers parents en premier lieu, aux quels je ne pourrais leurs rendre assez;*

*A mes Cher frères Ahmad, mbarek, Larbi, monir que 'adore;*

*Ames chers surs, Rokaia, Laïla, Yamina et surtout ma princesse Bouchra, que j'aime énormément et que je remercie pour leur soutien*

*A tout mes amis et amies sans exception, trop nombreux pour être cité et surtout masouda, baya, Khadija, Halima , Asia pour avoir transformé les mauvais moments en bon souvenirs et les bons moments en souvenirs inoubliables;*

*A Mon Amie et binôme Wafa que je remercie pour son soutien et son amitié*

*Je n'oublie pas pour autant tous ceux qui sont absents sur cette feuille mais toujours présents dans Mon cur.*



# Dédicace

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant qui m'a aidé dans toute ma carrière et qui m'a donné des êtres chers dans ma vie J'aimerais leur dédier ce modeste travail.*

*À ma mère : Au paradis de ma vie, et la source de mon soutien et de ma joie ; que j'ai sacrifié et fatigué Ce qui m'a donné sa vie et ses jours et tout son temps ne m'a pas laissé un moment qui m'a encouragé et fait confiance à mes capacités Quoi que je fasse pour toi Je ne pourrai pas retourner une goutte dans la mer de ta générosité merci dans tout la langue du monde Je vous souhaite bonne santé et bonheur.*

*À mon frère : Mohamed Malgré votre jeune âge ; Vous êtes toujours avec moi pour m'encourager et aide moi Tu es mon héros, je te souhaite plein succès dans tes études.*

*À ma grande mère : Vos prières C'était et c'est toujours une force et une motivation pour moi Merci; merci d'être toujours avec moi Je te souhaite bonne santé et bonheur.*

*À tous mes amis sur tous : Izdihar ; Sara ; Marwa ; Zahra ; Yamina*

*Je ne t'oublierai pas, j'ai passé les plus beaux jours avec toi et les plus beaux souvenirs sont restés parmi nous.*

*À ma collègue de travail : Khadra Je voudrais vous remercier pour tous vos efforts nous étions toujours ensemble pour surmonter toutes les difficultés J'étais très content de travailler avec toi.*

*Merci à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu Votre soutien comptait beaucoup pour moi Et je ne l'oublierai jamais.*

LOVE

Wafa



## Liste des abréviations

**PESu** : poly(éthylène succinate)

**PEG** : Polyéthylène glycol

**DBO** : Demande biologique en oxygène

**DCO** : Demande chimique en oxygène

**ThOD** : La demande d'oxygène théorique.

**DRX**: Diffraction des rayons X.

**CHL**: Chloroforme

**AS**: Acide succinique.

**AA** : Acide acétique

**ISO** : Organisation internationale de normalisation

**FTIR** : Infra Rouge à Transformée de Fourier

**RMN** : Résonance magnétique nucléaire.

**RMN<sup>1</sup>H**: Résonance magnétique nucléaire de proton.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**UV-Vis** : Spectroscopie ultraviolet-visible

**UV** : Ultraviolet

**DA**: Degré d'acétylation

**DD** :Degré de déacétylation

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1:</b> les Formulations utiliser pour fabriquer chaque film.....	37
<b>Tableau III.1 :</b> les résultats de solubilité de la PESu dans différents solvants usuels.....	49
<b>Tableau III.2:</b> Attribution des spectres FTIR de a) l'acide succinique, b) du ethylene glycol.....	51
<b>Tableau III.3:</b> Attribution des spectres FTIR du PES (él.: élongation, déf : déformation) .....	51
<b>Tableau III.4:</b> Attribution de déplacements chimiques Des signaux en RMN1H de la PESu.....	53

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Quelques exemples de représentations de monomères et de polymères synthétiques les plus utilisés.....	6
<b>Figure I.2:</b> Formation d'un polymère.....	7
<b>Figure I.3:</b> Polymère linéaire.....	9
<b>Figure I.4:</b> Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).....	9
<b>Figure I.5 :</b> polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Architectures dendritiques.....	10
<b>Figure I.7 :</b> Représentation schématique d'un polymère semi-cristall .....	11
<b>Figure I.8 :</b> Production de polymère de différentes sources.....	12
<b>Figure I.9:</b> Cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de Krebs.....	15
<b>Figure I.10:</b> Synthèse de l'acide succinique à partir du Furfural en passant par l'acide fumarique.....	16
<b>Figure I.11:</b> Synthèse du PESu par polycondensation du diméthylsuccinate et d'éthylène glycol en deux étapes a) Etape de transestérification b) Etape de polycondensation.....	18
<b>Figure I.12:</b> Les deux Mécanismes essentielles de la biodégradation.....	20
<b>Figure I.13:</b> Structure du chitosane.....	21
<b>Figure I.14:</b> Structure du poly(acide lactique) (PLA).....	21
<b>Figure I.15 :</b> Structure des polyesters poly(éthylène adipate) (PEA) et poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL).....	22
<b>Figure I.16 :</b> Exemple de structure d'un poly(amide-6,6) (PA-6,6).....	22
<b>Figure I.17:</b> Classification des polymères biodégradables.....	23
<b>Figure II.1:</b> Bilan général de la réaction de formation du polyester de type poly(éthylène succinate).....	34

<b>Figure II.2 :</b> montage a reflux et distillation sous pression réduite utiliser pour la synthèse de poly(éthylène succinate).....	35
<b>Figure II.3 :</b> teste de solubilité de polymère dans des solvants disponible au laboratoire.....	36
<b>Figure II.4:</b> synthèse de film sur un plaque chauffant.....	37
<b>Figure II.5:</b> Préparation des suspensions microbiennes.....	42
<b>Figure III.1:</b> Synthèse du PESu par polycondensation de l'acide adipique et de l'éthylène glycol en deux étapes a) Etape d'estérification b) Etape de polycondensation.....	48
<b>Figure III.2 :</b> Spectres FTIR des monomères a) 1,2-Ethanediol b) acide succinique et c) du PES.....	50
<b>Figure III.3 :</b> Spectre RMN 1H du PESu.....	52
<b>Figure III.4 :</b> Diffractogramme DRX du PESu.....	53
<b>Figure III.5:</b> Représentation schématique du mécanisme de formation des films (d'après Peroval, 2002).....	54
<b>Figure III.6:</b> les films de PESu.....	54
<b>Figure III.7 :</b> image MEB de la surface des PESu a) avec glycérol b) avec PEG.....	55
<b>Figure III.8 :</b> photos d'évolution des champignons <i>Aspergillus Niger</i> sur les différents films de PESu (P1 et P2) dans un milieu solide pauvre (sans glucose) dans des boîtes pétri à 30°C.....	57
<b>Figure III.9 :</b> photos d'évolution des bactéries <i>Bacillus Subtilis</i> sur les différents films de PESu (P1 et P2) dans un milieu solide pauvre (sans glucose) dans des boîtes pétri à 37°C...59	59
<b>Figure III.10:</b> Courbe de croissance d'une population de champignons <i>A. Niger</i> cultivé seuls et en présence des films PESu dans un milieu liquide pauvre (sans glucose) à 30°C.....	61
<b>Figure III.11:</b> Variation de pourcentage de perte de masse des films.....	61
<b>Figure III.12:</b> comparaison des spectre IR avan et apres biodégradation.....	62

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figure

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALES:</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : BILAN BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>4</b>
<b>I-1)-NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES POLYMÈRES:</b> .....	<b>5</b>
I-1-1 )- LES POLYMERES : .....	5
I-1-1-1 )- Définition de polymère : .....	5
I-1-1-2 )- Classification des polymères organiques : .....	7
I-1-1-3)- préparation des polymères: .....	11
I-1-1-4 )- Production de polymère de différentes sources : .....	12
I-1-2)-LA POLYMERISATION DES ESTERS: .....	13
I-1-2-1)-Définition: .....	13
I-1-2-2)-Polyesters aliphatiques d'origine bactérienne: .....	13
I-1-2-3)-Polyesters aliphatiques de synthèse: .....	14
I-1-3)-LE POLYESTER ETUDIE POLY(ETHYLENE SUCCINATE): .....	14
I-1-3- 1)- Monomères utilisés: .....	14
I-1-3-2)- Principales voies de synthèses du PESu:.....	17
<b>I-2)- GENERALITES SUR LES POLYMERES BIODEGRADABLES:</b> .....	<b>18</b>
I-2-1)- DEFINITIONS DE LA BIODEGRADABILITE: .....	19
I-2-1-1)- Définition de la biodégradabilité:.....	19
I-2-1-2)- La dégradation des polymères biodégradables ou dits «biodégradables »:.....	19
I-2-2)- LES POLYMERES BIODEGRADABLES:.....	20
I-2-2-1)- Bioplastiques provenant de ressources renouvelables: .....	20
I-2-2-2)- Polymères biodégradables issus de la pétrochimie: .....	21
I-2-3)- ACTEURS ET FACTEURS DE LA BIODEGRADATION : .....	23
I-2-3-1)- Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation : .....	23
I-2-3-2 )- Microbiologie du milieu de biodégradation : .....	24
I-2-3-3)-Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation : .....	24
I-2-4)-METHODES DE BIODEGRADATION: .....	25
I-2-4-1)-Méthodes Microbiologiques en milieu gélosé:.....	25
I-2-4-2)-Méthode respirométrique: .....	26

I-2-5)-GRANDEURS PERMETTANT UNE EVALUATION DE LA BIODEGRADATION: .....	28
I-2-5-1)-Le changement d'aspect du matériau :.....	28
I-2-5-2)-Des changements de morphologie et de poids du polymère: .....	28
I-2-5-3)-L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques : .....	29
I-2-5-4)-La distribution des masses molaires : .....	29
I-2-5-5)-La consommation en oxygène :.....	29
I-2-5-6)-L'émission de CO <sub>2</sub> : .....	29
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>30</b>
<b>II-1)-SYNTHESE ET CARACTERISATION DES POLYMERES :.....</b>	<b>31</b>
II-1-1)-MATERIAUX ET PRODUITS UTILISES: .....	31
II-1-1-1)-L'éthylène glycol : .....	31
II-1-1-2)-L'acide succinique:.....	31
II-1-1-3)-Acétate de zinc dehydrate: .....	32
II-1-1-4)-Agent de plastification: .....	32
II-1-1-5)-Glycérol : .....	32
II-1-1-6)-Les solvants:.....	33
II-1-2)- METHODE:.....	34
II-1-2-1)- Synthèse de Poly ( Ethylène succinate):.....	34
II-1-2-2)- Tests de solubilité :.....	36
<b>II-2)-SYNTHESE DES FILMS PAR 'CASTING' : .....</b>	<b>36</b>
<b>II-3)- METHODES D'ANALYSES:.....</b>	<b>38</b>
II-3-1)-ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER ( FTIR):.....	38
II-3-2)-ANALYSE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE:.....	38
II-3-3)-MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB): OBSERVATION ET ANALYSE D'EPAISSEUR: .....	39
II-3-4)-DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX):.....	39
<b>II-4)-ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION DES FILMS POLYMERES ELABORES:39</b>	
II-4-1)-LES SOUCHES BACTERIENNES : .....	40
II-4-1-1)-Les Bactéries : <i>Bacillus subtilis</i> :.....	40
II-4-1-2)-Le champignon: <i>Aspergillus Niger</i> : .....	40
II-4-2)-PROTOCOLE EXPERIMENTALE: .....	40
II-4-2-1)-Préparation de milieu d'essai et l'inoculum: .....	41
II-4-2-2)-Préparation des suspensions microbiennes:.....	42

II-4-2-3)-Ajustements de la charge microbienne: .....	42
II-4-2-4)-Evaluation de la biodégradation des films dans un milieu biotique: .....	42
II-4-3)-CARACTERISATION DES FILMS APRES BIODEGRADATIONS: .....	44
II-4-3-1)-Mesure de la perte de masse: .....	44
II-4-3-2)-Évaluation du changement structural avec La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier : .....	45
II-4-3-3)-Examen de la surface : .....	45
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>46</b>
<b>III-1)-ETUDE ET CARACTERISATION DE POLYMERES SYNTHETISES ET DES FILMS PREPARES : .....</b>	<b>47</b>
III-1-1)- LES ETAPES DE SYNTHESE DE POLY ( ETHYLENE SUCCINATE): .....	47
III-1-2)- CARACTERISATION DE POLY(ETHYLENE SUCCINATE) SYNTHETISE: .....	49
III-1-2-1)-Test de solubilité : .....	49
III-1-2-2)-Analyse par spectroscopie FTIR: .....	49
III-1-2-3)-Analyse par RMN <sup>1</sup> H: .....	52
III-1-2-4)-Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX): .....	53
III-1-3)-CARACTERISATION DE LA SOLUTION FILMOGENE ET L'ASPECT DES FILMS:.....	53
III-1-3-1)-Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB):.....	55
<b>III-2)-RESULTATS DE LA BIODEGRADATION: .....</b>	<b>56</b>
III-2-1)-TEST DE BIODEGRADATION DES ECHANTILLONS : .....	56
III-2-1-1)-Evaluation des cultures sur les différents échantillons (Les essais de croissance dans le milieu solide):.....	56
III-2-1-2)-Les essais de croissance dans le milieu liquide:.....	59
III-2-1-3)-Evaluation de la perte de masse des échantillons incubé dans le milieu soide avec A.Niger: .....	61
III-2-2)-CARACTERISATION DES FILMS APRES BIODEGRADATIONS:.....	62
III-2-2-1)-Evaluation de la biodégradation par FTIR:.....	62
<b>CONCLUSION GENERALE: .....</b>	<b>63</b>

## Introduction générales

---

### Introduction générales:

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre qu'il y a une augmentation continue de la production des polymères synthétiques issus essentiellement de la pétrochimie depuis les soixante dernières années. Cette augmentation considérable est accompagnée d'une quantité toujours croissante des déchets, qu'il a provoqués de sérieux problèmes écologiques et de pollution de l'environnement. Dans le cadre de résoudre cette problématique que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux mieux adaptés aux exigences de l'époque et plus respectueux de l'environnement. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques biodégradable.

Les polymères et plus spécifiquement les matériaux plastiques se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'agriculture, l'emballage le bâtiment, la cosmétique et aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique et aéronautique.[1]

Les matériaux polymères utilisés dans la société actuelle offrent de nombreux avantages comme la légèreté, le coût, la facilité de mise œuvre et la fonctionnalité.[9] .mais après plusieurs décennies d'exploitation intensive des matériaux polymères dans le secteur de l'emballage et des plastiques, ils sont accusés d'être l'un des plus grosses sources de pollution des sols et des milieux maritimes, source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges à cause de leurs effets nocifs se retrouvent lors de leur synthèse nécessitant l'utilisation de solvants nocifs pour la santé, mais aussi en fin de vie. La plupart des déchets de plastiques se dégradent lentement dans les conditions naturelles et peut aller jusqu'à plusieurs centaines d'années et l'incinération pose aussi un problème au vu des gaz à effet de serre que cela produit. [2].

L'aggravation des problèmes de pollutions dus aux déchets de polymère a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus

## Introduction générales

---

respectueux de l'environnement et il a encouragé la recherche et la plasturgie pour tournés vers le développement de polymères et « biopolymères » biodégradables. [3]

Ce phénomène connu sous le terme de « biodégradation » consiste en la dégradation résultant d'une activité biologique principalement par les micro-organismes ou l'action enzymatique menant à une modification de la structure chimique d'un matériau et une diminution de leur masse molaire.

D'une manière générale, ces nouveaux polymère « verts » se décomposera sous forme d'eau, de dioxyde de carbone ou de méthane dans des conditions bien spécifiques (aérobie ou anaérobie) et donnera lieu à la création d'une nouvelle biomasse. Cette facette du matériau présente en général l'avantage de se dégrader de manière non toxique dans les conditions environnementales, qui confère une réelle solution en termes de gestion des déchets. [4]

Les univers de la recherche et de la plasturgie se sont de plus en plus tournés vers la production des polymères biodégradables, mais le remplacement total du plastique synthétique par les polymères biodégradables est presque impossible puisque nombre d'entre eux sont encore issus de la pétrochimie, pour l'utilisations dans des applications spécifiques. Cependant, cette solution ne résout pas forcément le problème de la dépendance au pétrole. C'est pourquoi il existe un regain d'intérêt envers les polymères biodégradables d'origines naturelles ou synthétiques issus de ressources renouvelables qui apparaissent comme des candidats raisonnables pour offrir une alternative aux polymères issus de la pétrochimie et qui permet aussi de préserver la ressource pétrolière. les polymères biodégradables sont divisés en trois grands groupes: les polymères biodégradables obtenus par synthèse chimique, les polymères biodégradables produits par fermentation de microorganismes et les polymères biodégradables issus de produits naturels chimiquement modifiés [5,6].

Parmi la classe des polymères biodégradables synthétiques, la famille des polyesters est devenue majeure et représentative de la révolution écologique qui a eu lieu dans le domaine de la chimie des matériaux [5] et qui ont l'avenir le plus prometteur pour le remplacement des polyoléfinés. La famille des polyesters comprend tous les polymères qui possèdent un

## Introduction générales

---

squelette carboné composé de fonctions esters. Parmi eux, on peut notamment citer, polylactide (PLA), poly (3-hydroxybutyrate), poly (caprolactone) (PCL), Le poly (butylène succinate) (PBS) .....

La synthèse de ces polyesters s'effectue selon deux voies principales :

La polycondensation (polymérisation par étapes) et la polymérisation par ouverture de cycle (polymérisation en chaîne). La synthèse directe par polycondensation de diacides carboxyliques aliphatiques et de monomères diols à des températures supérieures à 250°C sous pression réduite [6] très attrayante largement utilisée dans l'industrie. [7,8]

Les polyesters aliphatiques tels que le poly (3-caprolactone) ou la poly (butylène succinate) sont complètement biodégradables, mais leurs propriétés physiques et/ou mécaniques ne sont pas suffisantes pour leur utilisation ultérieure.

Les principaux objectifs de ce travail de mémoire visent à élaborer des nouveaux films plastique a partir d'une polyester synthétisé poly(éthylène succinate) avec l'utilisation de différents plastifiant, traite uniquement de la fin de vie des films et étudier leur dégradation biotique et abiotique pour une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu lors du processus de dégradation, et préciser les relations qui existent entre les évolutions moléculaires liées au vieillissement et le scénario de fin de vie.

Cette étude est divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre se concentrera sur les différents types des polymères biodégradables et la conception de la biodégradabilité
- Le deuxième est dévolu à la synthèse et la caractérisation de polymère et les films plastique ainsi que la stratégie du travail et les protocoles expérimentaux des tests de dégradation des films. .
- Enfin, le chapitre 3 illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale rappellera les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude.

# **Chapitre I : bilan bibliographie**

## **Les polyméries et la biodégradabilité**

**I-1)-NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES POLYMÈRES:****Généralités :**

Les matériaux plastiques tiennent une place importante dans notre vie quotidienne, mais son utilisation croissante représente un facteur principal de la pollution de l'environnement. Les impacts négatifs des déchets plastiques ont été les raisons principales pour développer des nouveaux matériaux alternatifs de types de plastiques biodégradables. La production ou l'utilisation des matières plastiques biodégradables est considérée comme une solution plus durable en comparaison avec la production de plastique à partir du pétrole (pétro-plastiques), car elle repose moins sur des combustibles fossiles comme source de carbone et induit également moins d'effet de serre lors de la dégradation. L'utilisation croissante de ces polymères biodégradables permettra à long terme de réduire la consommation de polymères d'origine pétrochimique [10].

**I-1-1 )- les polymères :**

Les polymères sont davantage présents dans la vie quotidienne depuis la découverte des hydrocarbures. Les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans toutes les industries et connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. Ces substances peuvent être naturelles comme le caoutchouc naturel, le coton, les protéines, ou synthétique comme les fibres synthétiques et cellophanes. [11].

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ils sont les constituants de base des plastiques, qui leur confèrent l'essentiel de leurs propriétés physicochimiques[12].

**I-1-1-1 )- Définition de polymère :**

Le nom de polymère est dérivé du mot grec 'poly et meros' signifiant respectivement plusieurs parties (poly : plusieurs et mères : particules). Les polymères sont de grosses molécules fabriquées à partir de molécules plus petites, la jonction d'un grand nombre d'unités chimiques répétitives que l'on nomme monomères.[13,14].

La notion de polymère a été définie pour la première fois par Staudiger dans les années 1920, il peut être défini comme un système formé par un ensemble de macromolécules. Une macromolécule est une « grande » molécule d'origine naturelle ou synthétique, contenant généralement des atomes de C, H, O, N... en grand nombre. [12].

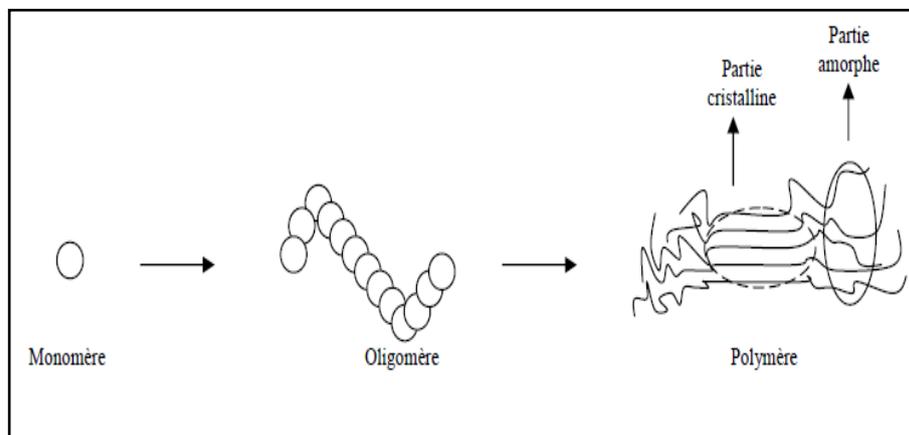
Dans le cas des polymères de synthèse, l'assemblage de molécules simples (les monomères) est obtenu par le processus de polymérisation, qui consiste à préparer la macromolécule en établissant des liaisons covalentes entre les monomères à l'aide d'une réaction chimique. Étant donné le nombre important de monomères qui se succèdent pour un polymère (de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités), il est impossible de donner une structure précise et définie du polymère. À la place, on peut représenter en indiquant uniquement la structure chimique du motif de répétition et le nombre de motifs [figure 1]. [12].

Monomère	Polymère	Nom IUPAC	Nom courant	Abréviation
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\cdot\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n\cdot$	polyméthylène	polyéthylène	PE
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\cdot\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right)_n\cdot$	poly(1-méthyléthylène)	polypropylène	PP
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\cdot\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n\cdot$	polychloroéthylène	Polychlorure de vinyle	PVC
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\cdot\left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\right)_n\cdot$	poly(1-phényléthylène)	polystyrène	PS

**Figure I.1:** Quelques exemples de représentations de monomères et de polymères synthétiques les plus utilisés [12]

Le nombre moyen de ces unités dans les macromolécules est le degré de polymérisation, si ce degré est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le polymère est dit oligomère [14].

Les monomères sont composés d'un petit nombre d'atomes légers, parmi les quels, on trouve toujours le carbone et l'hydrogène, souvent l'oxygène, l'azote, et parfois le chlore et certains autres éléments. [14].



**Figure I.2:** Formation d'un polymère [14].

### I-1-1-2 )- Classification des polymères organiques :

#### ✓ Selon leur origine :

- **les polymères naturels** sont issus des règnes végétal ou animal. Leur importance est considérable. On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.

- **les polymères artificiels** sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ;

- **les polymères synthétiques**, totalement issus du génie de l'Homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. [15].

#### ✓ Selon leur domaine d'application :

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- **les polymères de grande diffusion:** (encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le

polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable ;

- **les polymères techniques:** ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille ;
- **les polymères spéciaux:** (ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc [15,12].

✓ **Selon leur structure chimique:**

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères. [16].

• **Les homopolymères:** sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

• **Les copolymères:** sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé. [16].

✓ **Selon leur architecture (dimensionnalité):**

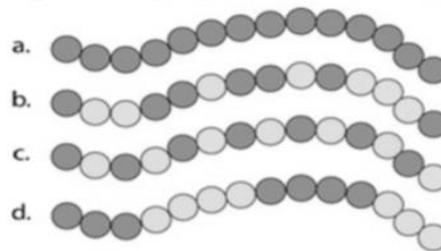
Selon Tomalia [17], Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

• **Polymère linéaire :**

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou

ponts hydrogène ou des liaisons de Vander Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. [18],19].

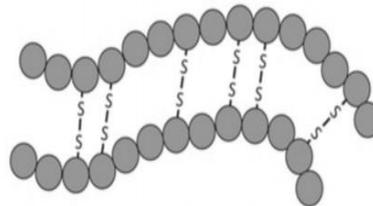
a.homopolymère, b. copolymère statistique, c.copolymère alterné, d.copolymère séquencé



**Figure I.3:** Polymère linéaire [87]

#### • Polymère ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires..[18,19].



**Figure I.4:** Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [87]

#### Polymère réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. [18],19].

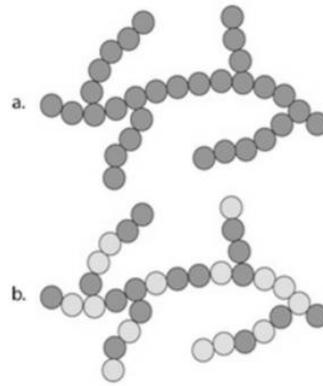


Figure I.5 : polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes. [87]

• **Polymère dendritique :**

Constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. Il est synthétisé à partir de monomères multifonctionnels [19].

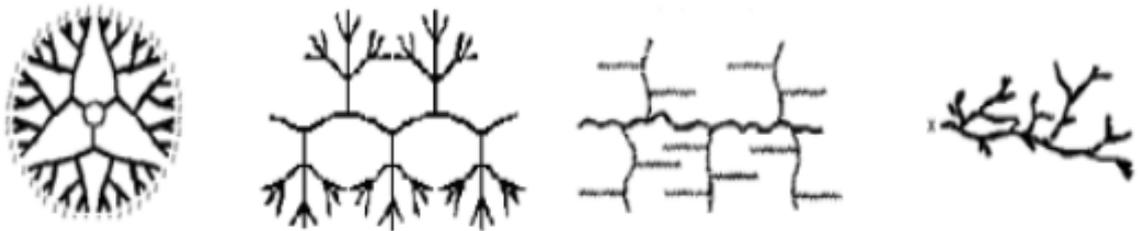


Figure I.6 : Architectures dendritiques [19].

✓ **Selon le comportement physique :**

On peut les classer en quatre types d'état :

**L'état amorphe:** en théorie équivalente à un liquide, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini et sans ordre moléculaire à grande distance.

**L'état amorphe orienté:** où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.

**L'état cristallin:** caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif.

**L'état semi cristallin:** les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau (associé à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes). [18]

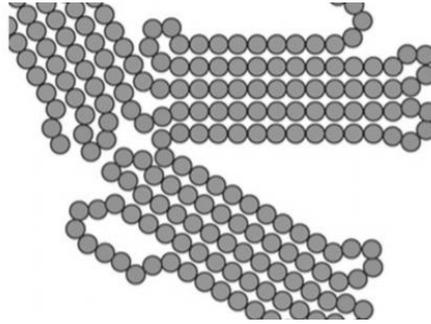


Figure I.7 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristall [18]

### I-1-1-3)- préparation des polymères:

Leur synthèse met en jeu des réactions de **polymérisation** qui consistent à associer des **motifs de répétition** par des **liaisons covalentes**. On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères:

- \*la polyaddition "Par réaction de polymérisation en chaîne".
- \*la polycondensation" Par réaction de polymérisation par étapes"

#### ✓ **Polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition :**

Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté  $M_n^*$ )[20]. On peut la schématiser par :



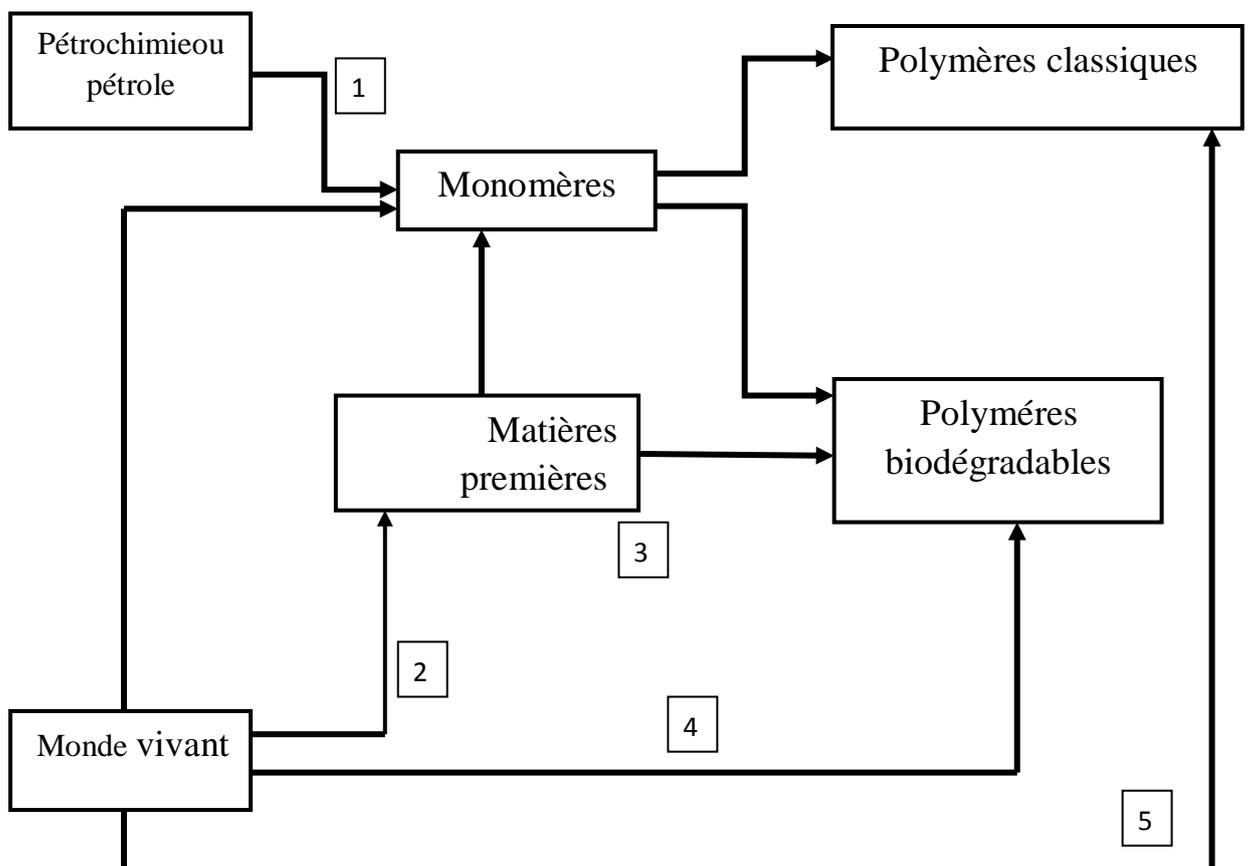
Cette voie de synthèse représente à elle seule plus de 90 % de la production mondiale des matières plastiques. La majorité des polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène, le polystyrène, le polyméthacrylate de méthyle, le polychlorure de vinyle, le poly (acétate de vinyle) et le polyacrylonitrile sont produits par polymérisation en chaîne.

#### ✓ **polymérisation par étape connue aussi sous le nom de polycondensation:**

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernée ,par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable.

Elle représente moins de 10 % de la production mondiale des matières plastiques. Les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée : matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée, etc. La plupart des polymères techniques comme les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polycarbonates, polyimides et polysiloxanes, les polymères cristaux liquides, les polysulfones, et la plupart des thermodurcissables (époxydes, phénolformaldéhyde) sont produits par polycondensation. [20]

#### I-1-1-4 )- Production de polymère de différentes sources :



**Figure I.8 :** Production de polymère de différentes sources [21]

**Filière 1 :** Les ressources pétrolières traitées par les procédés classiques de la chimie conduisent à l'obtention de monomères qui, suivant leur nature, peuvent conduire à des polymères classiques peu dégradables ou à des polymères biodégradables.

**Filière 2 :** plantes peuvent être cultivées pour donner des matières naturelles de base comme l'amidon .

**Filière 3** : Une attaque biochimique de ces matières peut conduire à l'obtention d'un monomère qui pourra ensuite être polymérisé par des méthodes conventionnelles. Mais ces matières premières peuvent, dans certains cas, être directement transformées en polymère par une bactérie. Ce sont les polymères d'origine bactérienne.

**Filière 4** : appelé polymère biosynthétique .Certaines plantes, modifiées génétiquement, peuvent donner naissance directement à un polymère qu'il suffit d'extraire .

**Filière 5** : Certains polymères biodégradables, obtenus directement à partir du monde vivant , sont appelés polymères d'origine naturelle (cellulose, lignine...)[21]

### **I-1-2)-La polymérisation des esters:**

#### **I-1-2-1)-Définition:**

Les polyesters font partie des polymères synthétiques les plus répandus dans notre vie courante : textile, plastiques, emballages. Ils sont des polymères de condensation résultant de l'action de diacides carboxyliques sur des diols. Parmi ces polyesters nous retrouvons les polyesters aliphatiques qui sont des polymères synthétiques en particulier le poly (lactide) (PLA), le poly (glycolide) (PGL), la poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) et leurs copolymères. Ces polymères ont fait et font toujours l'objet de très nombreuses études.

Ces dernières années, ces polymères ont trouvé de nouvelles applications comme substituts à certains « plastiques » de commodité, qui génèrent à l'heure actuelle un volume important de déchets, et apparaissent comme une solution prometteuse pour faire face aux problèmes liés à l'environnement.

Les polyesters aliphatiques appartiennent à une famille de polymères qui comprend à la fois des composés d'origine naturelle produits par voie bactérienne, les poly( $\beta$ -hydroxyacides), et des composés synthétiques obtenus soit par polycondensation d'hydroxyacides ou de diacides et diols, soit par ouverture d'hétérocycles de type lactone.[22].

#### **I-1-2-2)-Polyesters aliphatiques d'origine bactérienne:**

Ces polymères sont produits par une fermentation bactérienne contrôlée impliquant des organismes présents dans la nature. Cette famille comprend entre autres l'homopolymère PHB, ainsi que ses copolymères avec d'autres  $\beta$ -hydroxyacides dont la composition peut

être ajustée (0-95% de 3-hydroxybutyrate) par contrôle de la source carbonée fournie aux microorganismes. [23].

D'un point de vue industriel, des copolymères PHB-*co*-PHV sont proposés sous la marque Biopol™ par Metabolix pour des applications dans le domaine de l'emballage, des fibres, des adhésifs... [7].

### **I-1-2-3)-Polyesters aliphatiques de synthèse:**

Comme on l'a évoqué plus haut, les polyesters de synthèse peuvent être obtenus soit par polycondensation d'hydroxyacides ou de diacides et diols, soit par ouverture d'hétérocycles de type lactone.

Concernant les premiers, on se référera à la revue rédigée par Edlund et Albertsson [24] qui présente l'ensemble des composés polyesters obtenus par polycondensation de diacides ainsi que leurs applications en tant que polymères dégradables ou non et leurs copolymères poly(ester-amides), imides et uréthanes. A titre d'exemple, on citera seulement les homo- et copolyesters d'éthylène glycol ou 1,4-butanediol et d'acide succinique ou adipique qui sont biodégradables. C'est le cas des poly(butylène succinate-*co*-butylène adipate), commercialisés sous le nom Bionolle™, et utilisés sous forme de pots pour plantes vertes[25].

### **I-1-3)-Le polyester étudié poly(éthylène succinate):**

#### **I-1-3- 1)- Monomères utilisés:**

Le poly(éthylène succinate), ou PESu, est un polymère produit actuellement majoritairement à partir de monomères pétro-sources mais qui présente l'avantage d'être potentiellement 100% biosourcé. Ce polyester est synthétisé à partir de deux monomères, l'acide succinique et l'éthylène glycol.

#### **✓ Acide succinique:**

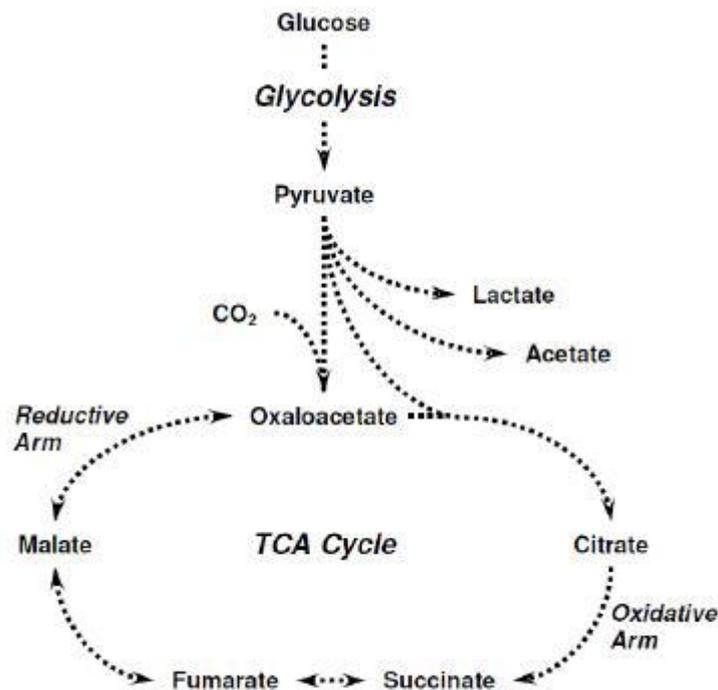
L'acide succinique, connu également sous le nom d'acide butane-1,4-dioïque ou ambre jaune, apparait comme une véritable plateforme chimique, permettant de synthétiser de nombreux monomères utilisés dans une grande variété de dérivés.

**\*Voie pétrochimique:** Différentes méthodes permettent de produire l'acide succinique à partir de différentes fractions de Naphta (C2, C4, C5 et C6) mais les plus utilisées sont les

méthodes à partir de l'anhydride maléique, l'acide maléique ou l'acide fumarique, composés issus de la fraction C4 [26].

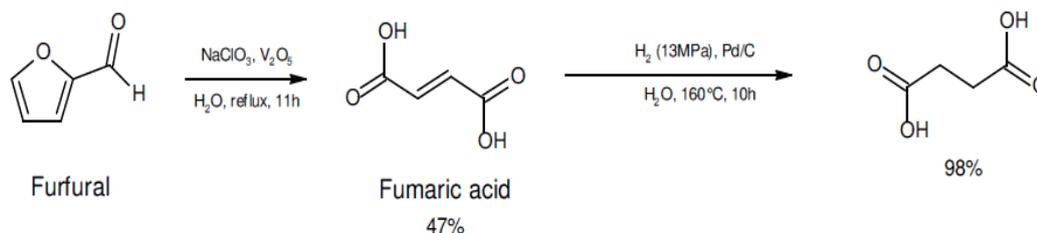
**\*Acide succinique biosourcé:** Lors de la dernière décennie, de nombreux auteurs ont mis l'accent sur l'importance de la synthèse d'acide succinique issu de ressources renouvelables afin de diminuer la dépendance aux ressources fossiles et par conséquent réduire le prix de ce produit [30,75,76].

L'acide succinique est un métabolite issu du cycle de Krebs (appelé également cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de l'acide citrique) et un des produits finaux de la fermentation du métabolisme anaérobique. Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est nécessaire aux microorganismes pour produire l'acide succinique, constituant un avantage important de cette méthode. Le glucose est en général utilisé comme substrat principal du cycle de Krebs et produit le pyruvate après glycolyse, qui à son tour est carboxylé avec le dioxyde de carbone pour produire l'oxaloacétate. Ce dernier est ensuite transformé en différents intermédiaires tels que le citrate, le succinate, le fumarate ou le malate avant d'être restitué [28].comme le montre la Figure 9.



**Figure I.9:** Cycle des acides tricarboxyliques ou cycle de Krebs [29]

L'acide succinique issu de ressources renouvelables pourrait également être synthétisé à partir de furfural, comme l'ont décrit Tachibana *et al.* [30]. La Figure I.10 décrit la synthèse de l'acide succinique, suite à l'oxydation du furfural en acide fumarique puis à l'hydrogénation des liaisons insaturées de l'acide fumarique.

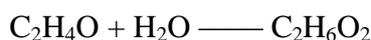


**Figure I.10:** Synthèse de l'acide succinique à partir du Furfural en passant par l'acide fumarique [30]

### ✓ L'éthylène glycol:

Est le second monomère nécessaire à la synthèse du PESu, qui peut être obtenu de différentes façons. L'éthylène glycol dont le nom officiel est 1,2-éthane-diol, est le plus simple des diols, composés possédant deux fonctions alcool. C'est un produit organique employé en synthèse de polyesters, en tant que réfrigérant des véhicules à moteur et dégivrant pour le transport aérien. C'est un liquide inodore, incolore, sucré, mais attention : il est toxique, et son ingestion peut être mortelle.[31].

Charles Adolphe Wurtz fut le premier à le préparer, notamment par hydrolyse de l'oxyde d'éthylène :



Sa production industrielle, si elle débuta en 1925, ne se développa véritablement qu'à partir de 1937 avec la mise au point de procédés de plus en plus efficace de production de l'oxyde d'éthylène.

C'est un grand produit industriel : plus de 10 millions de tonnes sont fabriquées annuellement, dont près des deux tiers utilisés pour l'obtention de polyesters, principalement le polyéthylène téréphtalate (PET) qui est transformé en fibres textiles (par exemple, Dacron®, Tergal®, etc.) et matières plastiques pour la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses et eaux minérales. [32]

**I-1-3-2)- Principales voies de synthèses du PESu:**

Carothers fut le premier en 1930 à travailler sur la synthèse de polyesters aliphatiques à base d'acide succinique [33]. En éliminant l'eau grâce à un procédé de distillation continu, les polymères obtenus possédaient des masses significativement plus élevées que ceux qui avaient pu être synthétisés auparavant. Cependant, les masses molaires n'excédant pas 5000 g/mol, les matériaux étaient cassants. En 1946, Flory a proposé une synthèse améliorée des polyesters aliphatiques à partir de chlorure de diacide [34].

**✓ Polycondensation directe en voie fondue:**

La polymérisation directe en voie fondue est la méthode la plus répandue car elle est simple, conduisant à la formation de PESu à partir de l'acide succinique et de l'éthylène glycol et permettant d'obtenir des masses molaires élevées. La synthèse du PESu par cette méthode a lieu en deux étapes.

La première étape correspond à une réaction d'estérification et la seconde étape, la polycondensation ou trans-estérification

**✓ Polycondensation directe en voie solvant:**

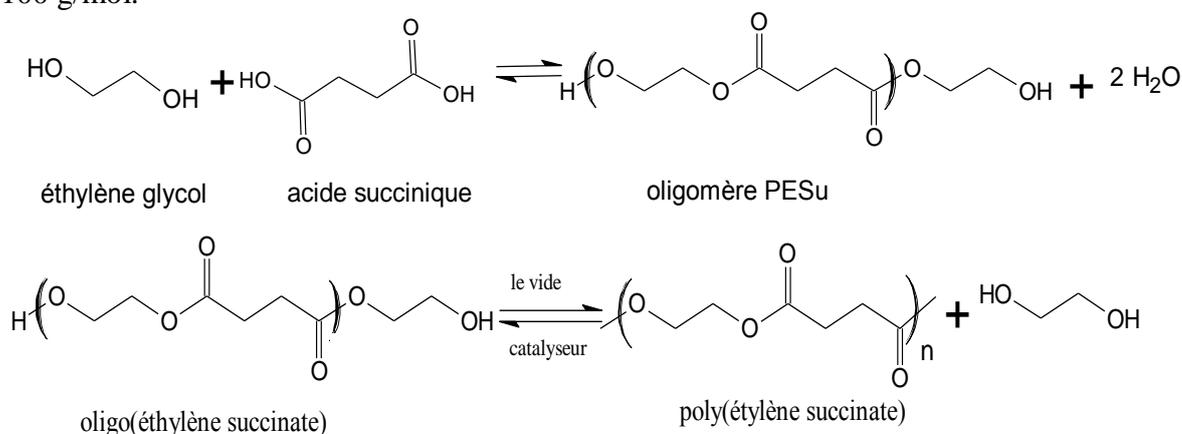
La polymérisation en solution a lieu après dissolution des monomères dans un solvant tel que le xylène ou le décahydronaphtalène (décaline). Ishii *et al.* [36] ont réalisé la synthèse du PBSu par cette méthode.

**✓ Polycondensation par transestérification:**

La polymérisation par transestérification est une méthode utilisée dans la synthèse du poly(éthylène téréphtalate) (PET). Par cette voie de synthèse, le PESu est synthétisé en masse à partir de l'éthylène glycol et de l'acide succinique, en quantités stœchiométriques ou avec un léger excès de l'acide succinique n'excédant pas 10%. Comme dans le cas de la polymérisation directe en masse, cette synthèse a lieu en deux étapes et en présence d'un catalyseur tel que le titanate de tetrabutyle ou d'isopropyle. [35]

La première étape est une réaction de transestérification conduisant à la formation de méthanol. La seconde étape est également une réaction de transestérification, généralement appelée polycondensation, qui conduit à la polymérisation des oligomères en polymère. L'avantage de cette polymérisation par transestérification est l'utilisation de diester, plus

facilement purifiés que leurs équivalents diacides carboxyliques. Par cette méthode, Tserkiet *al.* [37] ont pu synthétiser un PESu avec des masses molaires  $M_n$  de 59 500 et  $M_w$  de 104 100 g/mol.



**Figure I.11:** Synthèse du PESu par polycondensation du acide succinique et d'éthylène glycol en deux étapes: a) Etape de transestérification b) Etape de polycondensation.

#### ✓ Polycondensation directe et allongement de chaînes:

La synthèse de PESu par polycondensation peut être suivie d'une extension de chaînes, qui peut s'avérer être une méthode efficace pour obtenir un PESu de haute masse molaire. Dans le cas d'une polycondensation directe en masse, de nombreux paramètres doivent être optimisés pour réussir à obtenir un polymère avec une masse molaire importante, alors que la méthode d'allongement de chaînes permet d'obtenir de hautes masses molaires à partir de PESu de masses molaires moyennes.

### I-2)- Généralités sur les polymères biodégradables:

Ces dernières années, le développement progressif des matériaux polymères non biodégradables a provoqué une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des eaux. Ceci a encouragé le développement et l'utilisation des polymères biodégradables pour objectif de préserver l'environnement. Ces nouveaux matériaux « verts » présentent en général l'avantage de se dégrader de manière non toxique dans les conditions environnementales et sans gaspiller les énergies fossiles.

**I-2-1)- Définitions de la biodégradabilité:****I-2-1-1)- Définition de la biodégradabilité:**

Un produit est dit biodégradable si après usage il peut être décomposé (digéré) naturellement par des organismes vivants. La biodégradation se traduit chimiquement par un processus de simplification progressive de la structure chimique d'un composé organique avec la minéralisation du carbone (sous forme de dioxyde de carbone) et l'obtention de métabolites de plus faible poids moléculaire dès lors disponibles pour la synthèse de constituants cellulaires (croissance du vivant).[21]

**I-2-1-2)- La dégradation des polymères biodégradables ou dits «biodégradables »:**

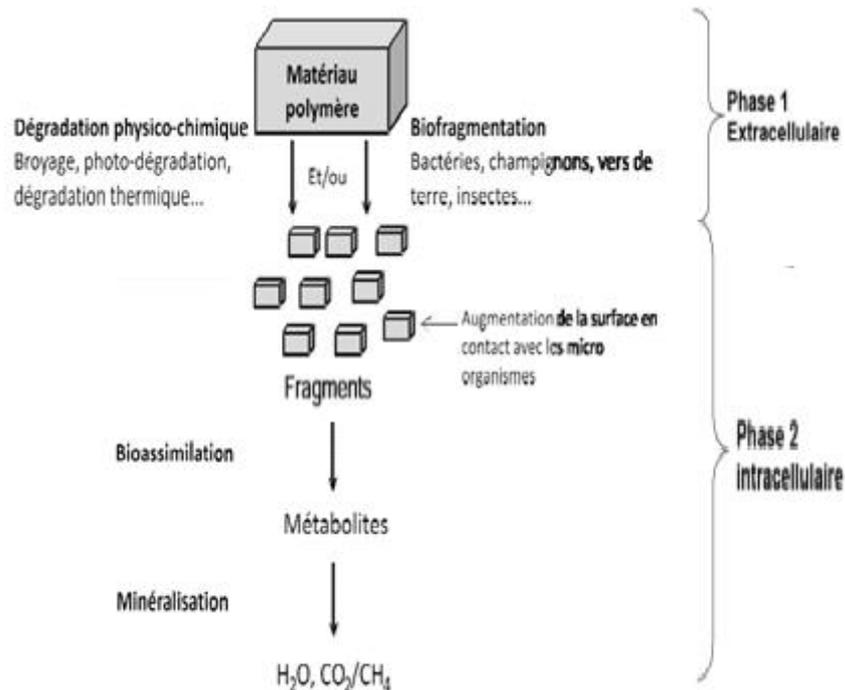
Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN) et American Society for Testing and Material (société américaine pour les essais et les matériaux), les notions de «dégradation » et de« matériau dégradable » sont décrites comme suit [4,38]: « La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement important dans la structure chimiques du matériau; ce changement est classiquement caractérisé par une perte des certaines propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation qui peuvent déterminer par des essais normalisés appropriés.

La dégradation est affectée sous des conditions environnementales et se déroule en une ou plusieurs étapes. La biodégradation se décompose en trois étapes successives et/ou concomitantes [4]:

**\*La fragmentation** qui regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques (des phénomènes biotiques et abiotiques) concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier.

**\*la bioassimilation** définie comme le phénomène par lequel la (micro) faune et/ou la (micro) flore, constituants élémentaires de la biomasse, utilise(nt) un matériau comme nutriment. Les molécules ou les fragments de molécules sont incorporés par les voies métaboliques des micro-organismes.

\***La minéralisation** au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement.



**Figure I.12:** Les deux Mécanismes essentielles de la biodégradation [4].

### I-2-2)- Les polymères biodégradables:

Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être regroupés selon divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux principales possibilités de production des matériaux biodégradables : les polymères biodégradables d'origine fossile (pétrochimique) et celle issus de ressources renouvelables. [12]

#### I-2-2-1)- Bioplastiques provenant de ressources renouvelables:

Les ressources renouvelables sont amenées à subir des opérations physiques ou chimiques permettant pour isoler des chaînes macromoléculaires, ou bien de nouveaux monomères d'un caractère biodégradable.

### ✓ Les polymères naturels:

Les polymères naturels sont synthétisés naturellement par les êtres vivants [39] (végétaux, animaux et micro-organismes). Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques. Parmi les polymères naturels, la famille la plus connue est celle des polysaccharides comme l'amidon, le chitosane et la cellulose. [40]

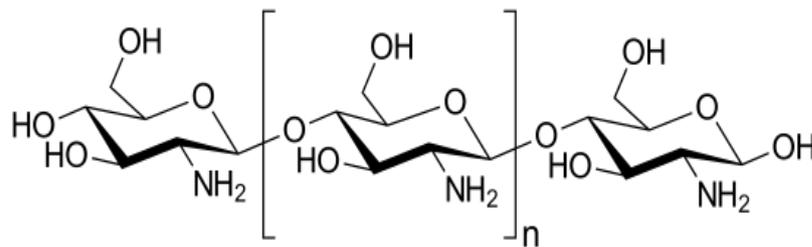


Figure I.13: Structure du chitosane [40]

### ✓ Les biopolymères:

Les biopolymères ou 'bioplastiques' sont entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables (amidon, sucres), soit via une voie chimique ou biotechnologique et ils sont biodégradables. Cette classe comprend les exemples la plus importante est le poly(acide lactique) (PLA) et les polyhydroxyalkanoates (PHA) (polymères microbiens).[39,4]

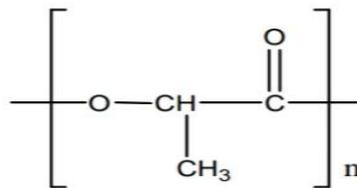


Figure I.14: Structure du poly(acide lactique) (PLA).[4]

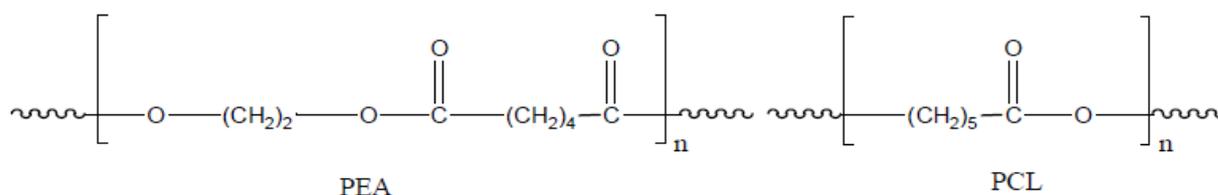
### I-2-2-2)- Polymères biodégradables issus de la pétrochimie:

Ces polymères sont réalisés à partir de matières premières issues de la pétrochimie (des ressources pétrolières). mais ont. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité.[4]

Parmi ces polymères, on peut citer la

### ✓ Les polyesters:

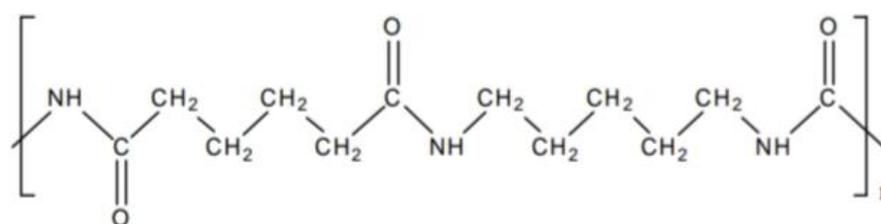
C'est de loin les polymères qui sont qualifiés de biodégradables. Ils se dégradent souvent par hydrolyse chimique ou enzymatique. Des matériaux obtenus à partir de polymères biodégradables de synthèse, notamment de polymères aliphatiques et Les polyesters aromatiques.[41]



**Figure I.15 :** Structure des polyesters poly(éthylène adipate) (PEA) et poly(ε-caprolactone) (PCL).[4]

### ✓ Les polyamides (PA):

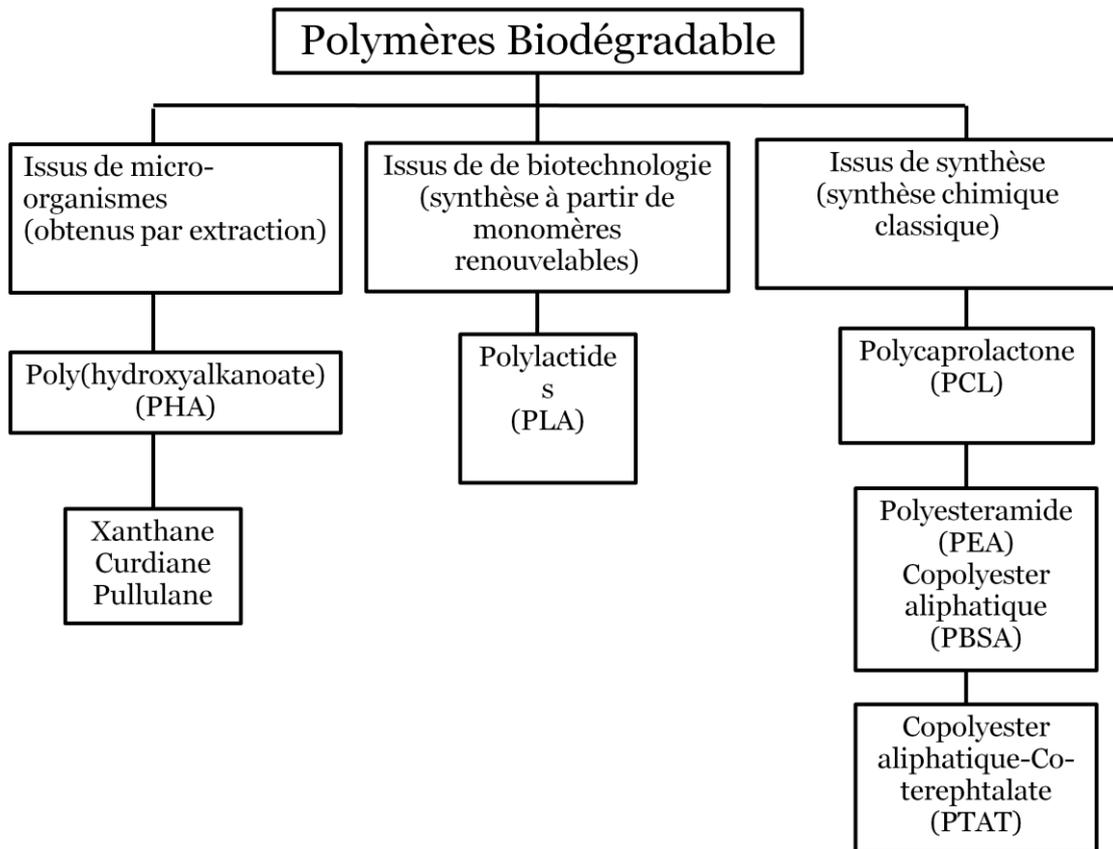
Les PA résultent de la polycondensation d'un diacide sur une diamine ou d'un amino acide sur lui-même. Les PA possèdent des liaisons potentiellement hydrolysables par attaque enzymatique, au niveau de la liaison amide, notamment avec des enzymes de type peroxidases et protéases.[41,42]



**Figure I.16 :** Exemple de structure d'un poly(amide-6,6) (PA-6,6).[4]

### ✓ Les polyoléfines :

Les polyoléfines sont des polymères et des co-polymères d'hydrocarbures éthyléniques. Le poly(alcool vinylique) (PVA) est le seul polymère vinylique de haute masse molaire biodégradable [77,78]. La biodégradabilité de ce polymère est liée à la présence des groupes hydroxyle le long de la chaîne principale qui le rendent soluble dans l'eau. [21]:



**Figure I.17:** Classification des polymères biodégradables. [21]

### **I-2-3)- Acteurs et facteurs de la biodégradation :**

La biodégradation correspond à la destruction d'un produit par des agents biologiques. Étant donné que la biodégradabilité peut s'effectuer n'importe où (sol, eau, milieu de compostage ou de décharge).

#### **I-2-3-1)- Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation :**

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des micro organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé .

Trois paramètre entrent en ligne de compte:

- 1- la température qui favorise l'activité microbienne. [43,44]
- 2-la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer et l'humidité .[45]
- 3-le pH du milieu. [46]
- 4- la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments[47].

**I-2-3-2 )- Microbiologie du milieu de biodégradation :**

La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes. L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques ( les micro-organismes et Les enzymes) capables de procéder à une attaque biologique. Ces agents, champignons et bactéries particulièrement, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères. [48]

**I-2-3-3)-Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation :**

les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sa biodégradabilité parce que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des micro-organismes.[48,49,50].

**✓ Effet de la composition chimique:**

Les polymères naturels, comme les protéines, la cellulose, l'amidon, etc., sont généralement dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation [52].

Le rapport sites hydrophobes/sites hydrophiles des polymères synthétiques affecte fortement leur biodégradabilité [61], le développement de biofilm et l'absorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles [4].Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères.

**✓ Effet de la morphologie:**

Une des principales différences entre protéines et polymères synthétiques concerne leurs unités constitutives. En effet, contrairement aux polymères, les protéines ne possèdent pas d'unités se répétant régulièrement le long des chaînes polypeptidiques. Cette irrégularité rend les chaînes macromoléculaires protéiques moins cristallisables et fortes probablement biodégradables. Au contraire, les polymères synthétiques sont formés généralement d'unités de répétition courtes d'où une régularité favorisant la cristallisation et rendant les groupes hydrolysables moins accessibles aux enzymes [51,52].

**✓ Effet des radiations et des traitements chimiques:**

Une photolyse sous UV et l'irradiation par rayonnement  $\gamma$  d'un polymère génèrent la formation de radicaux et/ou d'ions qui conduisent souvent à la rupture des chaînes [53].Une

oxydation se produit car l'exposition à la lumière est rarement effectuée en absence de dioxygène. Généralement, ces modifications au sein du polymère le rendent susceptible à la dégradation. La formation de groupements carbonyle et ester est responsable de la dégradation [4].

✓ **Effet de la masse molaire:**

Les micro-organismes peuvent produire deux types d'enzymes : des exo et des endo-enzymes. Les exo-enzymes hydrolysent spécifiquement les liaisons ester situées en bout de chaîne, libérant ainsi des monomères ; la masse molaire moyenne du polymère varie lentement avec une perte de masse globale. Les endo-enzymes provoquent la rupture statistique des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible ; cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel. La dégradation du polymère par des exo-enzymes est plus affectée par la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [50,4].

**I-2-4)-Méthodes de biodégradation [54]:**

**I-2-4-1)-Méthodes Microbiologiques en milieu gélosé:**

Ce sont des méthodes qui se basent sur le développement microbien pour déterminer la capacité des microorganismes (Bactéries ou Champignons) à dégrader un polymère particulier. Pour se faire les tests en milieu gélosé, le polymère employé peut se présenter sous la forme d'un film ou d'une éprouvette d'épaisseur réduite, ou encore sous forme de poudre intégrée ou non à la gélose [55], la croissance de ces microorganismes est mise en évidence en utilisant le polymère comme source de carbone. Ces méthodes sont dites qualitatives.

✓ **Méthode des zones claires:**

C'est une méthode utilisée pour les tests réalisés sur un milieu gélosé. Le polymère constitue la seule source de carbone dans le milieu de culture et il peut être déposé à la surface sous forme de film [57] ou ajouté à la gélose [56] sous forme de poudre, ce qui rend dans ce cas la gélose opaque. Après inoculation et incubation, le développement d'une souche microbienne capable de dépolymériser le polymère créera l'apparition d'une zone claire dans la gélose [4]. avec le surnageant d'une boue active ou d'un sol, la croissance des souches ayant le pouvoir de dégrader le polymère provoquera l'apparition de zones claires.

**✓ Méthode d'envahissement:**

L'envahissement des polymères par les microorganismes permet de mettre en évidence la sensibilité des matériaux étudiés à l'attaque microbienne. Le film plastique est déposé à la surface d'un milieu gélosé après étalement de la suspension microbienne (concentration de  $10^7$  microorganismes/ml de milieu [58]). L'estimation de la biodégradabilité basée sur la méthode d'envahissement est fondée sur l'observation directe du matériau envahie par les microorganismes.

Que ce soient les zones claires ou l'envahissement, ces méthodes sont seulement d'ordre qualitatif mais facile à mettre en œuvre. Elles constituent un test rapide qui permet l'orientation des formulations polymériques vers du biodégradable et la sélection des souches biodégradant les matériaux.

**I-2-4-2)-Méthode respirométrique:**

La biodégradation a été menée dans trois milieux différents le milieu liquide, le milieu solide et le milieu compost.

**✓ Tests en milieu solide:**

La méthode utilisée pour le milieu solide et celle citée en littérature (le test sur milieu gélosé). Cet examen consiste à tester le polymère en boîte de Pétri sur milieu gélosé, le polymère employé peut se présenter sous la forme d'un film ou d'une éprouvette d'épaisseur réduite, ou encore sous forme de poudre intégrée ou non à la gélose. Dans le cas d'un film, l'estimation des attaques microbiennes se fera visuellement par estimation du développement microbien au microscope sur et à proximité du film. Il est également possible et recommandé de pousser l'investigation par l'analyse des propriétés physico-chimiques et mécaniques du film afin d'appuyer les conclusions avec des valeurs. De ce fait on évaluera le taux de biodégradation par perte de masses viscosimétriques qui à notre connaissance ce procédé n'a pas été étudié auparavant. Ces résultats doivent cependant être interprétés avec prudence car les conditions d'incubation, notamment la température est susceptible d'être responsable d'une modification des propriétés intrinsèques du matériau. Pour une poudre, l'utilisation de la méthode de la zone claire, permet de mettre en évidence facilement un développement microbien. Dans ce cas, la méthode de conditionnement du polymère dans la gélose est également à prendre en considération. Par exemple, si la poudre est intégrée à la gélose avant la stérilisation des boîtes, cette étape peut provoquer des ruptures de chaînes qui vont libérer des substrats disponibles pour les micro-organismes, alors que ceux-ci pourraient être

capables de se développer au dépend du polymère s'il n'avait pas subi une première altération. [59]. Ces tests en boîte de Pétri permettent notamment de rechercher les souches microbiennes capables de dégrader un polymère particulier et donc par la suite de comprendre les mécanismes de biodégradation mis en jeu.

✓ **Tests en milieu liquide:**

Le test le plus fréquemment utilisé pour évaluer la biodégradation d'un matériau en milieu liquide, est le test de Stürm. Le principe de ce test consiste en la mise en contact d'un matériau « test » avec un inoculum biologique pouvant provenir d'un extrait de compost, de sol ou de boues activées (composées essentiellement de micro-organismes floculants, sont mélangées avec de l'oxygène dissous et de l'eau usée) de station d'épuration. Cette méthode est utilisée en parallèle avec le milieu solide afin de confirmer la biodégradation. Cependant, il est également possible d'inoculer le milieu avec une seule souche microbienne ou un mélange de plusieurs souches sélectionnées. La seule source de carbone est le matériau, soluble ou non, que l'on place dans le réacteur sous la forme de film ou de poudre. Le milieu ainsi préparé est placé sous agitation constante et alimenté par un flux gazeux exempt de CO<sub>2</sub>. La production de CO<sub>2</sub> est mesurée et est exprimée en pourcentage par rapport à la quantité totale théorique de CO<sub>2</sub> (pourcentage théorique de CO<sub>2</sub>) [61,62].

Donc, Dans les deux milieux le résultat sera que visuel, le changement du milieu au fur et à mesure sera un indicateur du début de la biodégradation est la mesure de l'absorbance confirmera l'évolution de ce phénomène.[59]

✓ **Tests en milieu compost:**

On trouve dans la littérature [60,63] plusieurs types de tests de biodégradation de polymères en milieu compost ; ils s'appuient tous sur le même principe, à savoir la mesure du taux de minéralisation du polymère. La différence entre eux est basée sur la quantité de compost utilisée pour le test. Le compost est placé dans un équipement de laboratoire qui permet de contrôler et d'enregistrer l'humidité, l'aération et la température. Le CO<sub>2</sub> produit est mesuré et exprimé en pourcentage de CO<sub>2</sub> total théorique. Les tests en compost peuvent aller de 45 jours à 6 mois.

✓ **Tests de terrain:**

L'échantillon est exposé directement dans un milieu naturel : enfouissement dans le sol, immersion dans un lac ou un fleuve, traitement en station de compostage, ... Les essais de terrain représentent les conditions environnementales idéales et permettent d'estimer la

vitesse réelle de biodégradation ; cependant leur mise en oeuvre demeure problématique car le milieu de dégradation (composition chimique et microbienne, température, pH, ...) est peu maîtrisable et le suivi de la dégradation s'avère difficile. Dans la plupart des cas, il est ainsi seulement possible d'évaluer la biodégradabilité par la mesure de la perte de masse ou l'évolution des propriétés thermo-mécaniques. Les résultats sont par ailleurs peu reproductibles et peuvent fortement varier en fonction de la situation géographique et des saisons.

#### **I-2-5)-Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation:**

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus. Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans des conditions expérimentales définies [64] :

##### **I-2-5-1)-Le changement d'aspect du matériau :**

Ceci consiste à regarder la colonisation microbienne à la surface du polymère et à étudier les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,...) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optique, électronique ou à force atomique.

##### **I-2-5-2)-Des changements de morphologie et de poids du polymère:**

La mesure de la biodégradabilité par perte de poids consiste à peser la masse de l'échantillon avant et après son incubation. Pour avoir des résultats satisfaisants, il est nécessaire de soumettre le polymère à un nettoyage parfait pour ne pas fausser la mesure de la masse. Le polymère est susceptible d'absorber de l'eau, il est donc nécessaire de le sécher avant la pesée [65]. Il est important de noter que cette mesure reste valable tant que l'intégrité du matériau est conservée.

Une comparaison de la structure de surface d'un film plastique avant et après le test donne une information sur la dégradation de la morphologie liée à l'action des microorganismes. Le microscope électronique à balayage permet de confirmer le développement des colonies microbiennes provoquant ainsi une dégradation importante au niveau de la surface [66].

**I-2-5-3)-L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques :**

La variation des propriétés thermiques ( $T_g$ ,  $T_f$ ,...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc.... Ces méthodes permettent d'évaluer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.

**I-2-5-4)-La distribution des masses molaires :**

Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation.

**I-2-5-5)-La consommation en oxygène :**

C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Les microorganismes aérobies consomment de l'oxygène pour oxyder le carbone du polymère sous forme de dioxyde de carbone. La mesure de la quantité d'oxygène consommée permet d'évaluer le pourcentage de minéralisation. Cette quantité peut être mesurée par une électrode à oxygène en l'introduisant dans le milieu de culture ou par un respiromètre [54]. Dans le premier cas, le pourcentage de minéralisation (DTM) est calculé en utilisant la formule.

$$DTM = \frac{\text{Net BOD}}{\text{Total ThOD}} \times 100$$

**BOD :** La différence entre quantité d'oxygène consommé dans le flacon contenant le matériau et le blanc.

**Total ThOD :** La demande d'oxygène théorique.

**I-2-5-6)-L'émission de CO<sub>2</sub> :**

Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO<sub>2</sub> est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie.

Les mesures respirométriques permettent de quantifier, en condition aérobie, la dégradation du matériau plastique jusqu'à sa disparition complète du milieu, grâce à son assimilation par des microorganismes et le dioxyde de carbone issu de la biodégradation du polymère est utilisé pour le calcul du pourcentage de la minéralisation. [54,64]

# **Chapitre II : Matériaux et technique expérimentale**

Ce chapitre est consacré à la description différents matériaux et produits chimiques expérimentales utilisés, détaillent les méthodes et techniques expérimentales employés tout au long de la mémoire pour la production, la caractérisation de polymère et des films élaborés et suivie ça dégradation avec différents méthodes.

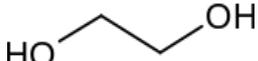
## II-1)-Synthèse et caractérisation des polymères :

### II-1-1)-Matériaux et produits utilisés:

Tous les réactifs ont été utilisés comme reçu sans purification supplémentaire.

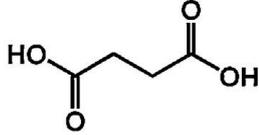
#### II-1-1-1)-L'éthylène glycol :

Glycol ou encore éthane-1,2-diol est le plus simple composé chimique de la famille des glycols (c'est le plus simple des diols). Liquide incolore, visqueux, hygroscopique, inodore.

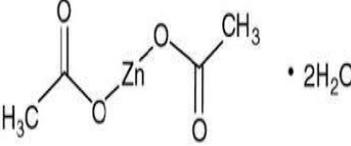
Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et Références
formule brute $C_2H_6O_2$ formule semi-développée $HO-CH_2-CH_2-OH$		Masse molaire : 20,0026g/mol Densité : 1,283 Point de fusion : -12,69 °C Référence : Fluka

#### II-1-1-2)-L'acide succinique:

L'acide succinique est un acide dicarboxylique de formule  $C_4H_6O_4$  retrouvé chez tous les êtres vivants (plantes, animaux et microorganismes). cette molécule est aussi intéressante car elle est très utilisée dans l'industrie. En effet, l'acide succinique sert d'intermédiaire dans de nombreuses applications du fait de ses propriétés physico-chimiques.

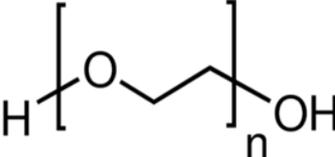
Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et Références
formule brute $C_4H_6O_4$ formule semi-développée $  \begin{array}{c}  \text{OH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\  \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\  \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O}  \end{array}  $		Aspect: blanc inodore sous sa forme cristalline Masse molaire: 118,09 g/mol Masse volumique : 1.56 Température de fusion : 185 °C Température d'ébullition : 235 °C Solubilité : 100g/100ml à 100°C 7.69g/100 ml à 25°C

**II-1-1-3)-Acétate de zinc dehydrate:**

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et Références
formule brute $C_4H_6O_4Zn (H_2O)$		Masse molaire : 213.51g/mol Référence : Fluka Densité : 1.84 PH= 6.0 Point de fusion : 237°C Solution dans l'eau : 430 g/l (20°C)

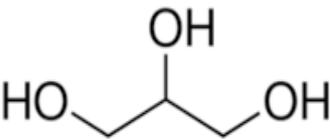
**II-1-1-4)-Agent de plastification:**

**polyéthylène glycol 400** : est utilisé comme plastifiant,

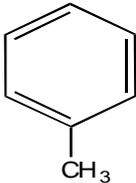
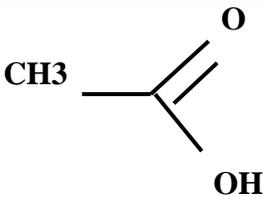
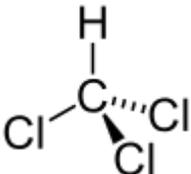
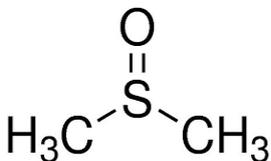
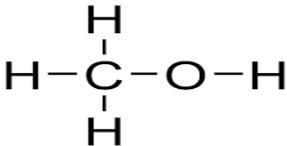
Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et Références
$H(OCH_2CH_2)_nOH$		Aldrich (Canada). Masse moléculaire moyenne en nombre: $M_n = 400$ Da.

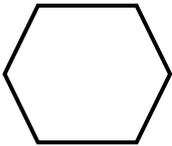
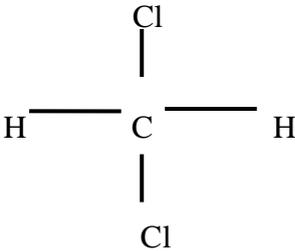
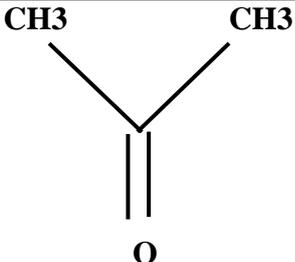
**II-1-1-5)-Glycérol :**

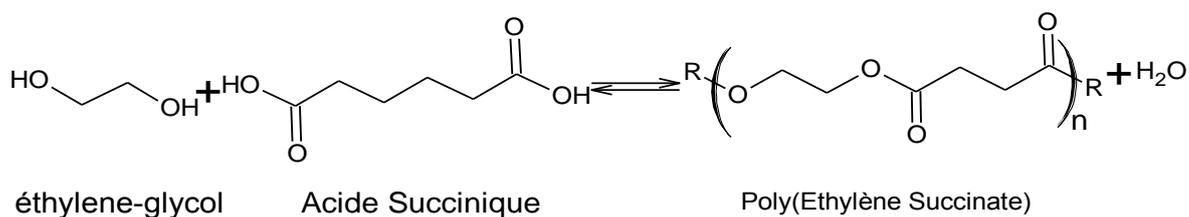
(1,2,3-Propanetriol) est utilisé comme plastifiant, en plus de l'eau. C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et Références
$C_3H_8O_3$		VWR, PROLABO Mn : 92.09 g/mol Densité:1.25 g/mL (at 25°C) P.éb : 182°C P.f : 20°C Point d'éclair. 160°C

## II-1-1-6)-Les solvants:

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et Références
Toluène $C_7H_8$		Sigma-Aldrich Masse molaire : 92,14 g/mol Densité : 0.865 Point d'ébullition : 110,6°C
Acide acétique $C_2H_4O_2$		Sigma-Aldrich Masse molaire : 60.05 g/mol Densité : 1.05 Point d'ébullition : 117-118°C
Chloroforme $CHCl_3$		Flucka, Chemica, Masse molaire : 100,21 Densité : 0,684 g/mole Point d'ébullition : 97-99°C
DMSO		Janssen (Chemica), Densité 0,786 Point d'ébullition : 55,6-56,6°C
Méthanol : $CH_3OH$		Fluka, Chemika masse molaire : 84,93 g/mole densité : 1,325 Point d'ébullition : 40°C

Hexane $C_6H_{14}$	$CH_3-CH_2-CH_3$	Sigma-Aldrich Masse molaire : 86.18 g/mol Densité : 0.66 Point d'ébullition : 68-69 °C
Cyclohexane $C_6H_{12}$		Sigma-Aldrich Masse molaire : 84.16 g/mol Densité : 0.78 Point d'ébullition : 80-81 °C
Dichlorométhane $CH_2Cl_2$		Sigma-Aldrich Masse molaire : 84.93 g/mol Densité : 1.33 Point d'ébullition : 40 °C
Acétone $C_3H_6O$		Sigma-Aldrich Masse molaire : 58.08 g/mol Densité : 0.79 Point d'ébullition : 56.2 °C

**II-1-2)- Méthode:****II-1-2-1)- Synthèse de Poly ( Ethylène succinate):****Figure II.1:** Bilan général de la réaction de formation du polyester de type poly(éthylène succinate).**✓ Mode opératoire:**

Le polymère de PESu a été synthétisé par technique de l'estérification directe entre l'éthylène-glycol et l'acide succinique a été accompli efficacement et rapidement dans un réacteur en verre de 250 ml, muni d'une agitation mécanique (ancres) et surmonté

d'un système reflux/réfrigérant, plongé dans un bain d'huile., une moles d'acide succinique est dissoute dans deux mole d'éthylène-glycol on ajoute 0.025 mole d'acétate de Zinc di-hydraté comme catalyseur, le mélange est chauffé à reflux (220°) pendant 4 heures .

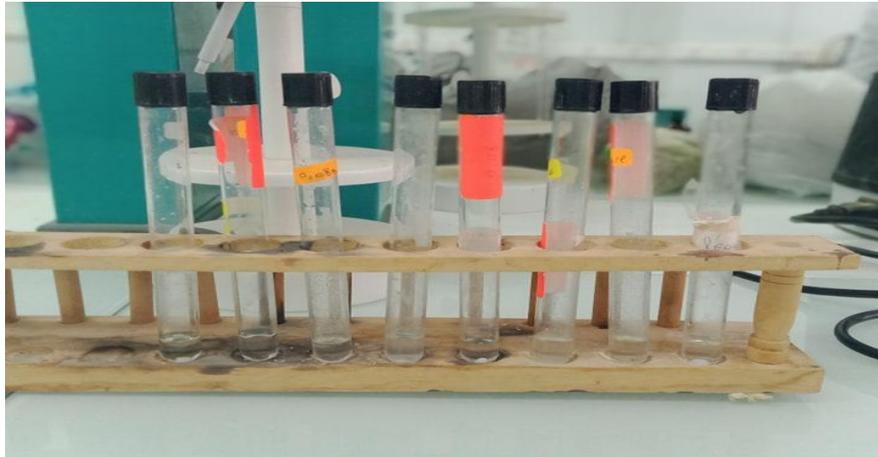
A la fin de réaction et après élimination de l'excès d'éthylène-glycol par distillation sous vide, les produits ont été refroidis à la température ambiante, puis le liquide visqueux a été purifié par précipitation dans le méthanol après solubilisation dans le THF pour éliminer les oligomères et les monomères non transformés. Les produits sont ensuite filtrés et séchés sous vide, pour obtenu un produit d'aspect poudreux et de couleur blanche.



**Figure II.2 :** montage a reflux et distillation sous pression réduite utiliser pour la synthèse de poly(éthylène succinate)

**II-1-2-2)- Tests de solubilité :**

La solubilité de chaque polymère préparé a été testée dans différents solvants disponibles au laboratoire. On prépare 8 tubes à essais pour chaque solvant et on ajoute  $m = 0.03g$  de poly(éthylène succinate)



**Figure II.3 :** teste de solubilité de polymère dans des solvants disponibles au laboratoire.

**II-2)-Synthèse des films par ‘casting’ :**

Pour la ‘casting’ ou le mélange en solution, on s’est basé sur la méthode d’Olabarrieta et al. [69] pour synthétiser les films. À cette étape, les du PESu comme composantes de base ont été effectués pour préparer les solutions à différentes compositions par la méthode de coulage (casting).

Le film est préparé en solution ou le poudre de polymère sont introduite dans le chloroforme. On s’est référé à des travaux antécédents pour le choix du chloroforme pour le PESu [70].

En effet, le PESu sont bien solubles dans ce solvants et largement utilisé. Pour la préparation des films de poly(éthylène succinate) on utilise deux plastifiant : le glycérol et polyéthylène glycol 4000.

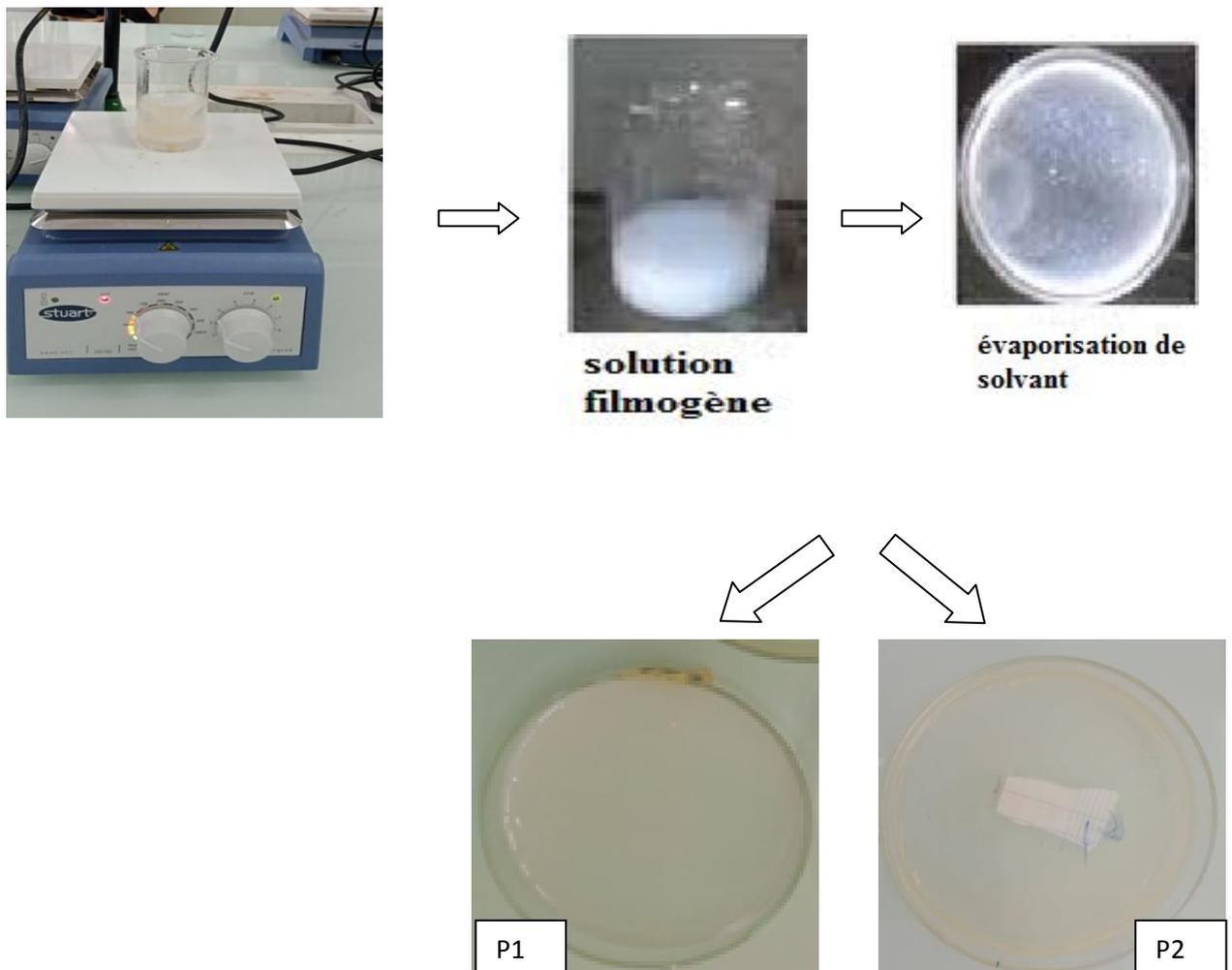
En effet, 0.2g de PESu sont dissous dans 20 ml de chloroforme. Cette étape de solubilisation est difficile, même avec des masses réduites. Cela nécessite de travailler à chaud à l’aide d’un agitateur magnétique préalablement programmé à une température de 60°C jusqu’à ce qu’une solution homogène soit obtenue. On rajoute le plastifiant qui est le

PEG. Ensuite, en versant la solution finale dans des boîtes de pétri avec une épaisseur contrôlée en laissant les solvants s'évaporer à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. Pour le deuxième film de PESu, nous avons remplacé le polyéthylène glycol par le glycérol comme plastifiant et suivie les mêmes conditions que celles appliquées au film précédent.

**Tableau II.1:** les Formulations utilisé pour fabriquer chaque film.

	<b>PESu</b>	<b>Chloroforme</b>	<b>Glycerol</b>	<b>PEG</b>
<b>Film 01:</b>	m = 0.2g	V=20ml	V=1ml	
<b>Film 02:</b>	m = 0.2g	V=20ml		m = 0.05g

P1 : film PESu plastifié avec glycérol et P2 : film PESu plastifié avec PEG



**Figure II.4:** synthèse de film sur un plaque chauffant.

**II-3)- Méthodes d'analyses:****II-3-1)-Analyse par spectroscopie infrarouge A Transformée De Fourier ( FTIR):**

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à une fréquence de vibration est associée.

Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\ \mu\text{m}$ ) (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires[11].

Les spectres des polymères sont effectués à partir d'échantillons solides réduits en poudre, mélangés au KBr (2 mg de produit pour 150 mg de KBr puis compactés sous forme de pastille ( $\Phi = 8\text{mm}$ , épaisseur=0,5mm) sur un appareil de marque Bruker Alpha FT-IR Spectrometer (equipped with ALPHA's Platinum ATR single reflection diamond ATR module) au laboratoire de la chimie des polymères de l'université de Senia [11].

**II-3-2)-Analyse par résonance magnétique nucléaire:**

La spectrophotométrie de R.M.N. (résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. C'est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques des polymères.

Cette technique permet de donner :

- Une bonne connaissance de la microstructure.
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation ...) qui peuvent gouverner la polymérisation d'une part et d'autre part permette l'établissement de relations fiables microstructures.

La résonance magnétique nucléaire du proton  $\text{RMN}^1\text{H}$  est une technique qui fournit des informations sur la disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule.

La résonance magnétique nucléaire du carbone  $^{13}\text{C}$  RMN $^{13}\text{C}$  est analogue à la RMN du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule.

Les spectres RMN ont été réalisés au laboratoire de la chimie des polymères de l'université d'Esenia à température ambiante sur l'appareil spectromètre Bruker opérant à 300MHz.

Les échantillons sont préparés par dissolution d'une masse comprise entre 1 et 10 mg d'échantillon sec dans un volume d'1 ml de solvant deutéré approprié. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) [11].

### **II-3-3)-Microscopie électronique à balayage (MEB): Observation et analyse d'épaisseur:**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie. Elle permet l'obtention d'images en haute résolution de la surface d'un échantillon avec l'utilisation de principe des interactions électrons-matière. Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Un MEB de type COXAM a été utilisé pour étudier la morphologie de nos échantillons, à une tension d'accélération de 50 kV [11].

### **II-3-4)-Diffraction de Rayons X (DRX):**

La méthode de diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus intéressantes pour caractériser les structures cristallines et particulièrement les polymères semi cristallins. Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité ; et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains [71].

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type Philips (PW 1710) Diffractometer, en utilisant la raie  $K\alpha_1$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés à  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ .

### **II-4)-Étude de la biodégradation des films polymères élaborés:**

Avant d'étudier la biodégradation des polymères, l'objectif préliminaire a été de trouver des champignons représentatifs des milieux naturels de biodégradation (compost, sol,...) et de préférence non pathogènes pour l'homme.

**II-4-1)-Les souches bactériennes :**

La biodégradation a été évaluée sur deux microorganismes.

**II-4-1-1)-Les Bactéries : *Bacillus subtilis* :**

Le genre *Bacillus* est très hétérogène. Les espèces du genre *Bacillus* sont des bacillus rectilignes (ou pratiquement rectilignes), à extrémités carrées ou arrondies. Les *Bacillus* sont des germes de l'environnement dont l'habitat principal est le sol où ils joueraient un rôle dans les cycles du carbone et de l'azote. La résistance des spores et la diversité physiologique des formes végétatives en font des bactéries très ubiquistes que l'on peut isoler du sol, de l'eau de mer, de l'eau douce ou de denrées alimentaires. Les souches sélectionnées sont non pathogènes pour l'homme[4].

Il a été isolé à partir le sol agriculteur et a été authentifiés par biologiste de laboratoire de microbiologie de l'université de biologie de Sidi Bel Abbés (167,168). Elles sont entretenues par repiquage sur gélose nutritive favorable à leur croissance pendant 24 h, à l'obscurité et à 37 °C.

**II-4-1-2)-Le champignon: *Aspergillus Niger* :**

*Aspergillus Niger* est fréquemment rencontré dans les céréales, les fruits et les légumes moisiss, le fourrage, les produits laitiers... Ce champignon est utilisé dans l'industrie alimentaire pour la production d'enzymes alimentaires (amylases, cellulase, lactases, pectinases,..) et d'acides organiques (citrique et gluconique).

Les *Aspergillus* ont une croissance rapide. Poudreux ou duveteux, leur couleur varie du blanc au noir en passant par le brun et le vert. Les spores se forment dans des têtes aspergillaires et sont de couleur noire. De classe 1, l'*Aspergillus Niger* est peu pathogène mais peut provoquer certaines affections. Il a été isolé à partir d'une confiture noircie. Il est cultivé sur le milieu nutritif PDA (Potato Dextrose Agar) pendant 15 jours, à 25 °C et à l'obscurité.[4].

**II-4-2)-Protocole expérimentale:**

Remarque: Toute la manipulation microbiologique est réalisée dans des conditions stériles pour éviter toutes contaminations avec des bactéries extérieures qui fausseraient les résultats.

**II-4-2-1)-Préparation de milieu d'essai et l'inoculum:**

La biodégradation des polymères ont été étudiée en milieu solide et liquide pauvre (sans autre source de carbone que le polymère) synthétique qui favorise la multiplication des champignons et les bactéries puisque on veut tester nos polymères sur ce type de souche et plus particulièrement *Aspergillus Niger* et *Bacillus Subtilis*.

**✓ Solution sels minéraux pour champignons:**

Pour 1 litre, sont mélangés :

NaNO<sub>3</sub> 2,0 g

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,7 g

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,3 g

MgSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0,5 g

NaCl 0,5 g

FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0,01 g

Eau distillée 1000 mL

Le pH de la solution est ajusté entre 6.0 et 6.5 avec une solution de NaOH 0.01 mol/L.

**✓ Solution sels minéraux pour bactérie:**

Pour 1 litre, sont mélangés :

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1,0 g

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,7 g

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,7 g

MgSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0,7 g

NaCl 0,005 g

FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0,002 g

MnSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0.001 g

Eau distillée 1000 mL

Le pH de la solution est ajusté à 7 avec une solution de NaOH 0.01 mol/L.

Chaque masse est pesée soigneusement puis dissoute sous agitation magnétique dans l'eau distillée. Le milieu de culture a été séparé en deux parties égales, à l'une on a ajouté 7g d'Agar Agar puis portée à ébullition pour constituer le milieu solide. L'autre moitié formera le milieu liquide. Le milieu solide et le milieu liquide ont été autoclaves pendant 20mn à 120C°

sous 2 bars pour éliminer toute activité microbienne susceptible de contaminer nos échantillons.

#### II-4-2-2)-Préparation des suspensions microbiennes:

La suspension microbienne a été préparée dans 9ml d'eau distillée à partir d'un morceau de confiture noircie et des colonies à partir des souches repiquées (*Bacillus Subtilis* ATCC 6633), pour réaliser une suspension de chaque souche.

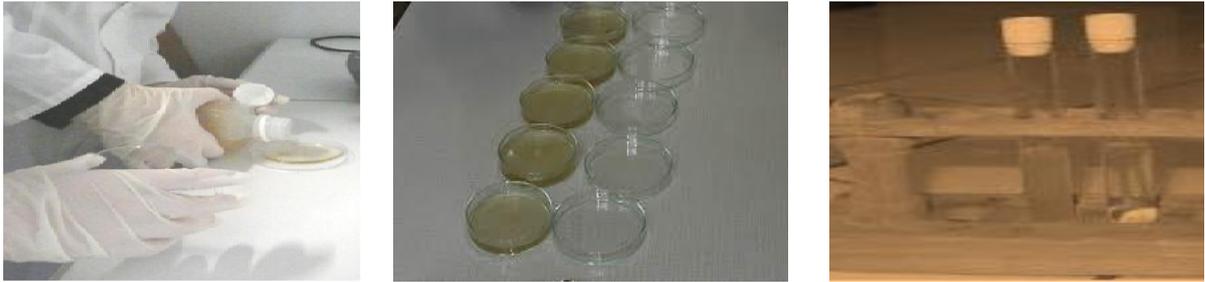


Figure II.5: Préparation des suspensions microbiennes.

#### II-4-2-3)-Ajustements de la charge microbienne:

La densité optique (DO) est ajustée à l'aide d'un spectrophotomètre (JENWAY 6715 UV/Vis. Spectrophotomètre) dans une longueur d'onde de 620 nm avec un intervalle compris entre [0.08- 0.1], ce qui correspond à la densité cellulaire approximative de la solution standard de McFarland N ° 0.5 ( $10^8$  UFC / ml)[72]

#### II-4-2-4)-Evaluation de la biodégradation des films dans un milieu biotique:

Après stérilisation et la désinfection des échantillons et de laisser sécher au dessiccateur pendant 48 heures. L'évaluation de biodégradation a été réalisée avec *Aspergillus Niger* et *Bacillus Subtilis* selon la méthode d'envahissement microbien (essai de croissance dans le milieu solide) en présence d'un milieu nutritif incomplet (exempt de source de carbone) et méthode basée sur la mesure de la croissance cellulaire (dans le milieu liquide) [73]

#### ✓ Test de la biodégradation microbienne selon la méthode d'envahissement microbien dans le milieu solide :

Dans cette technique, La suspension bactérienne de densité équivalente au standard 0,5 de Mac Farland ( $10^8$  unités formant colonie par millilitre (UFC/mL)) est préparée. 20 mL de milieu solide sont coulés par boîte de Pétri. 02 mL d'inoculum sont déposés sur chaque boîte.

A la surface de chaque boîte, le polymère stérile est déposé sur la surface ((à raison d'une éprouvette par boîte). Un témoin négatif sans polymère est réalisé. Les boîtes sont laissées 1 heure à température ambiante puis retournées et incubées à 37°C pour bactérie et 30 °C pour champignon pendant au moins 4 semaines.

Après l'incubation on va comparer visuellement entre les résultats obtenus avec la poudre de chaque polymère exposée à l'attaque biologique et la poudre de chaque polymère conservée dans des conditions identiques et prendre des photographies en couleurs pour conserver une trace de l'examen visuel [55,74].

Les résultats obtenus avec les films exposés à l'attaque biologique sont comparés à ceux obtenus avec des films stériles conservés dans des conditions identiques.

### ✓ **Étude cinétique de la biodégradation des films par mesure de la croissance microbienne dans le milieu liquide:**

Cette méthode permet de contrôler l'avancement de la biodégradation des films au cours du temps. Elle évalue la croissance des microorganismes, qui sont soumises à une masse donnée de film, sur plusieurs heures.

Cette méthode permet de tester la biodégradation des polymères au cours du temps. Elle évalue la croissance des bactéries et champignon, qui sont soumises à une masse donnée en chaque polymère. Les tests de biodégradabilité s'effectuent dans des erlenmeyers. Pour les essais bactériens et fongiques, On prépare une suspension bactérienne d'*Aspergillus Niger* et *Bacillus Subtilis* dans un tube contenant 5ml d'eau physiologique. La suspension obtenue est standardisée de manière à ce que sa concentration soit comprise entre  $10^8$  et  $5.10^8$  UFC.ml<sup>-1</sup>. Pour cela, l'absorbance est mesurée au spectrophotomètre (UV-VIS-1202 SHIMADZU) à 600 nm, ajustée au standard 0.7 de Mac Farland .les polymères sous forme des films ont étéensemencé directement avec les colonies (*Aspergillus Niger* et *Bacillus Subtilis*) environ 25 ml de bouillon bactérien ou fongique placé dans des erlenmeyers stériles.

Un 25 ml de chaque inoculum est déposé dans des erlenmeyers sans polymère (témoin de croissance).

L'essai est poursuivi pendant au moins trois semaines d'incubation. Les erlenmeyers ont été incubé sous 30C° pour champignon et 37°C pour bactérie. Après incubation,Le

développement de la biomasse est évalué à intervalles réguliers . A partir de chaque erlenmeyer, on prélève 0.5 mL de suspension et on mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 600 nm à différents temps. Les résultats de biodégradation des polymères synthétisés sont présentés sous forme de courbes de croissance cellulaire et exprimé en fonction du nombre de bactéries (nombre exprimé en unité formant colonie par millilitre UFC/ml) sachant que la relation entre la densité optique et le nombre de bactéries est:

Suspension de bactéries présentant une densité optique (DO) de 0.08 à 620 nm (mesuré par un spectrophotomètre UV-vis), ce qui correspond à la densité cellulaire approximative de la solution standard de McFarland N ° 0.5 ( $10^8$  UFC / ml)

### II-4-3)-Caractérisation des films après biodégradations:

L'effet des microorganismes sur les propriétés physico-chimique des films a été évalué avec différents méthodes :

#### II-4-3-1)-Mesure de la perte de masse:

Sachant que la dégradation des films plastique peut s'exprimer par une variation notable de leurs masses, il est possible de suivre le phénomène de biodégradation par le calcul de la perte de masse Pour réaliser ce test, Les films ont été pesés puis mis en contact avec une solution contenant des bactéries B.S, à une température de 37°C, pendant une durée de 4 semaine d'incubation. A la fin du test, les les films ont été alors prélevés du milieu d'incubation et rincés à l'eau distillée, séchés avec papier absorbant puis à l'étuve pendant 4 heures (40°C), pesés de nouveau à l'aide d'une balance analytique de précision ( $\Delta m=0.1$  mg ) pour mesurer la perte de masse pour chaque film.

Le pourcentage de perte de masse a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%$$

Dans laquelle :

$m_0$ :est la masse des films avant la biodégradation.

$m$  :est la masse des films après la biodégradation.

**II-4-3-2)-Évaluation du changement structural avec La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier :**

FTIR est l'une des techniques utilisées. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, et caractériser les changements structuraux que peuvent subir les matrices polymères après n'importe laquelle type de dégradation (comparer entre les spectres IR avant et après la biodégradation).

**II-4-3-3)-Examen de la surface :**

Le changement de la morphologie et la surface des films a été examiné à l'aide de la microscopie électronique à balayage après l'exposition aux microorganismes.

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

On a présenté dans ce chapitre les résultats de la caractérisation en premier pour donner une idée plus claire sur les propriétés de polymère synthétisé et les films élaboré qui aidera dans la compréhension des résultats obtenus dans les tests de biodégradation et à leurs discussions.

### **III-1)-Etude et caractérisation de polymère synthétisés et des films préparés :**

#### **III-1-1)- les étapes de synthèse de Poly ( Ethylène succinate):**

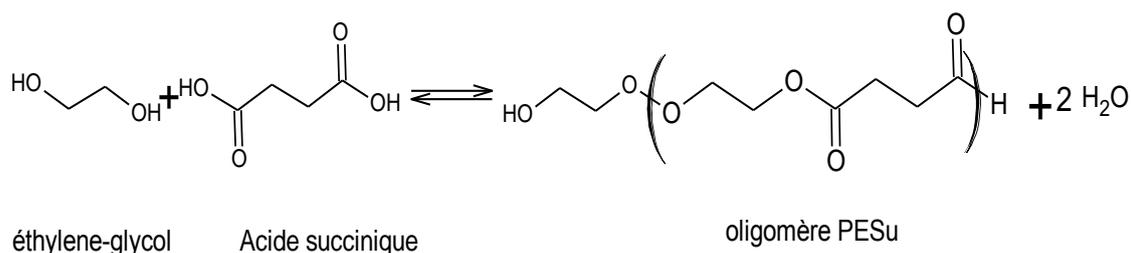
**Poly ( Ethylène succinate)** est un polyester aliphatique biodégradable avec des propriétés similaires à celles des polyoléfines.[80]

il existe deux voies principales pour la synthèse de PESu: la trans-estérification du procédé (à partir de diesters succinate) et le procédé d'estérification directe à partir du diacide. L'estérification directe de l'acide succinique avec le éthane-1,2-diol est le moyen le plus courant pour produire du PESu avec une masses molaires élevées. Cette méthode comprend un processus en deux étapes.

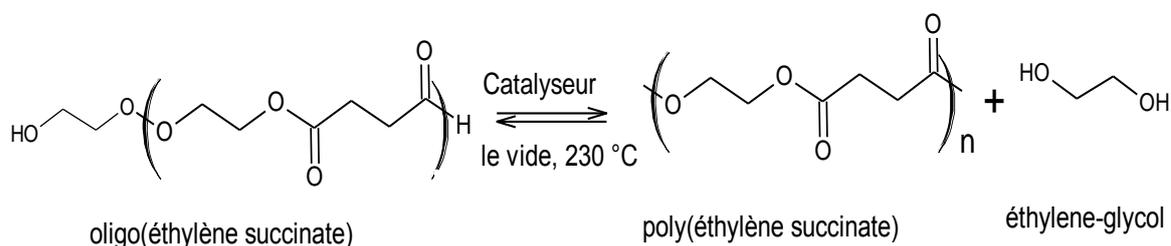
La première étape correspond à une réaction d'estérification, un excès du diol est estérifié avec le diacide à une température comprise entre 150 et 200°C à pression atmosphérique ou sous vide léger pour former des oligomères du PESu avec élimination de l'eau.

La seconde étape, la polycondensation ou Trans-estérification de ces oligomères à lieu en présence d'un catalyseur (titane) et sous un vide important pour former un polymère de masse molaire élevée. afin d'éliminer le éthane-1,2-diol formé du mélange réactionnel et l'excès de l'acide succinique utilisé à une température plus élevée que précédemment, de l'ordre de 220 à 240°C. Les deux étapes de cette synthèse sont réalisées sous azote de façon à éviter les réactions d'oxydation.[35]

a)- réaction d'estérification



b)- Trans-estérification



**Figure III.1:** Synthèse du PESu par polycondensation de l'acide adipique et de l'éthylène glycol en deux étapes a) Etape d'estérification b) Etape de polycondensation.

Plusieurs paramètres sont déterminants pour obtenir un PESu de haute masse molaire. Au cours de l'étape d'estérification, l'eau formée doit être éliminée du système pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des oligomères de PESu. L'estérification dépend également de la température choisie puisque la vitesse de réaction augmente avec la température, mais celle-ci doit être optimisée afin de ne pas conduire à la formation de sous-produits tels que le tétrahydrofurane, obtenu par cyclisation de l'éthylène glycol. Lors de l'étape de polycondensation, le vide doit être assez important pour pouvoir éliminer l'éthylène glycol et l'eau formés du système. Enfin, un catalyseur présentant une bonne réactivité doit être choisi pour obtenir un PESu de masse molaire élevée et diminuer le temps de réaction.

**III-1-2)- Caractérisation de poly(éthylène succinate) synthétisé:****III-1-2-1)-Test de solubilité :****Tableau III.1 :** les résultats de solubilité de la PESu dans différents solvants usuels

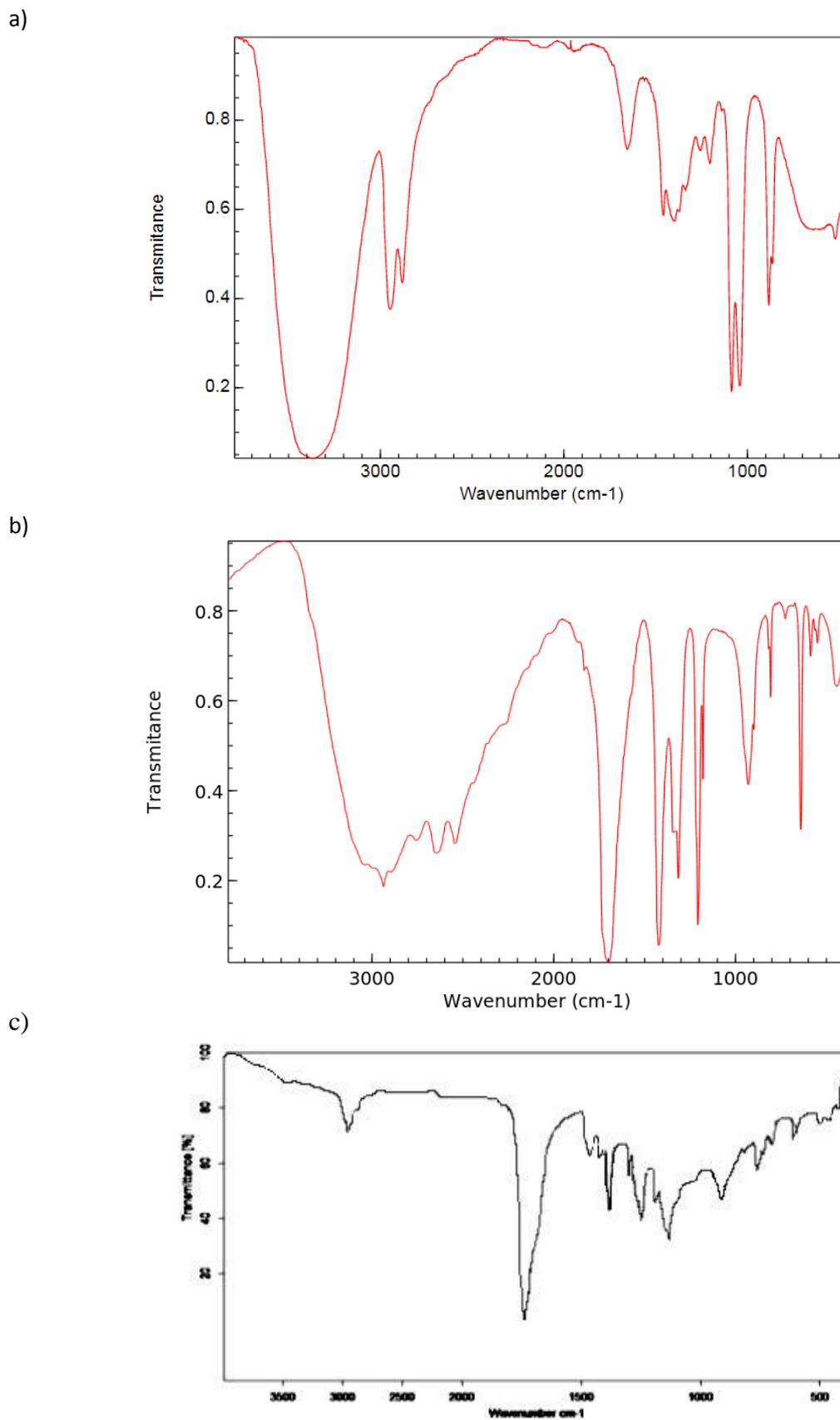
N°	Solvant	à froid	à chaude
01	Hexane	insoluble	insoluble
02	Chloroforme	Soluble	Soluble
03	Toluène	insoluble	insoluble
04	Méthanol	insoluble	insoluble
05	Cyclohexane	insoluble	insoluble
06	Dichlorométhane	Soluble	Soluble
07	THF	soluble	Soluble
08	DMSO	soluble	Soluble
09	H <sub>2</sub> O	insoluble	insoluble

Les résultats montrent que :

- Le Poly(éthylène succinate) préparé est soluble dans quelques solvants organiques (le THF est un solvant apolaire aprotique , le chloroforme et DMSO sont des solvants polaires).
- Le PESu est un polymère insoluble dans l'eau ce qui confère un caractère hydrophobe.

**III-1-2-2)-Analyse par spectroscopie FTIR:**

La spectroscopie IR-TF peut nous renseigner sur la miscibilité des polymères. Elle permet de caractériser les groupements fonctionnels dans les polymères purs en identifiant leurs bandes d'absorption pour confirmer la formation du PESu.



**Figure III.2 :** Spectres FTIR des monomères a) 1,2-Ethanediol b) acide succinique et c) du PESu.

Spectres (a) et (b) . [81] (NIST,2020)

**Tableau III.2:** Attribution des spectres FTIR de a) l'acide succinique, b) du éthylène glycol .

a)

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3600-3000	él. OH
2938	déf.asym CH <sub>2</sub> -OH
2868	déf.dym. CH <sub>2</sub> -OH
1376	déf.plan OH
1049	él. C-O
944	Torsion CH <sub>2</sub> -OH

b)

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2930	él.CH <sub>2</sub>
2750	él. OH
2640	
2540	
1680	él.C=O
1410	déf.CH <sub>2</sub> -CO
1308	déf.OH
1198	él. C-O
909-893	déf.hors du plan OH

**Tableau III.3:** Attribution des spectres FTIR du PES (él. : élongation, déf : déformation).

Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3000-2800	él.CH <sub>2</sub>
1712	él.C=O
1473	déf.O-CH <sub>2</sub>
1447	cis.CH <sub>2</sub>
1424	déf.asym.CH <sub>2</sub>
1388	déf.sym. CH <sub>2</sub>
1152	él. asym.C-O-C
1045	él.sym.C-O-C

L'analyse du spectre FTIR présenté dans la Figure III.2 montre les différences observées entre ces trois spectres permettent de valider la formation de fonction esters:

on observe bien une disparition de pics attribués aux groupements hydroxyles des monomères (3600-3000 Cm<sup>-1</sup> pour l'alcool et 2750, 2640, 2540, et 1308 Cm<sup>-1</sup> pour l'acide ainsi que le décalage du pic attribué au groupement carbonyle du monomère acide (1680 cm<sup>-1</sup> pour l'acide) et on voit la présence d'une forte bande d'absorption de vibration a 1733.71cm<sup>-1</sup>

caractérisant de groupe C=O ( $\nu$  C=O ) de la fonction ester aliphatique. De plus, plusieurs pics liés aux fonctions esters apparaissent également:

un pic à  $1179,46 \text{ cm}^{-1}$  attribué à une forte bande de déformation asymétrique du groupement ( $\delta$  C-O-C) ainsi qu'un massif aux alentours de  $1400 \text{ cm}^{-1}$  attribué à l'agitation de la fonction  $\text{CH}_2$ , rattachée aux fonctions esters, du motif alcool.

La bande à  $1365.41 \text{ cm}^{-1}$  confirment l'existence de la fonction acide finale portée par les chaînes des polymères. la présence de deux bandes d'élongation ( $\nu$   $\text{CH}_2$ ) asy à  $3001.60 \text{ cm}^{-1}$  et ( $\nu$   $\text{CH}_2$ ) sy à  $2900.33 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des groupes méthylènes de la poly(éthylène succinate).

### III-1-2-3)-Analyse par RMN $^1\text{H}$ :

Le produit a été caractérisé par RMN $^1\text{H}$  (300 MHz) dans le  $\text{CDCl}_3$ , il a donné le spectre représenté dans la figure III.3 , Les déplacements chimiques des différents protons sont rassemblés dans le tableau III.4

Le spectre RMN $^1\text{H}$  du PESu représenté dans la Figure III.3 met bien en évidence les déplacements chimiques des groupements méthylènes associés aux unités acides  $\delta = 4.2 \text{ ppm}$  ( $d_{\text{Hb}}$ ) et alcool  $\delta = 2.8 \text{ ppm}$  ( $d_{\text{Hc}}$ ).

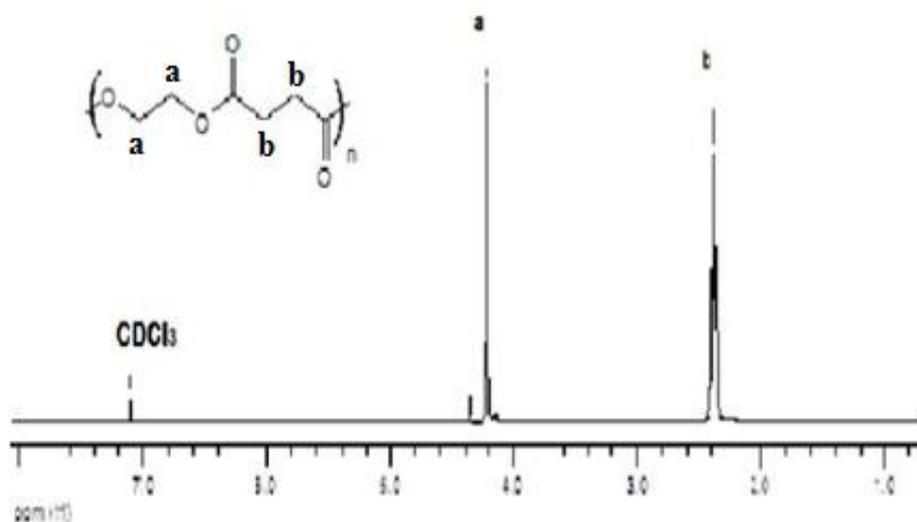


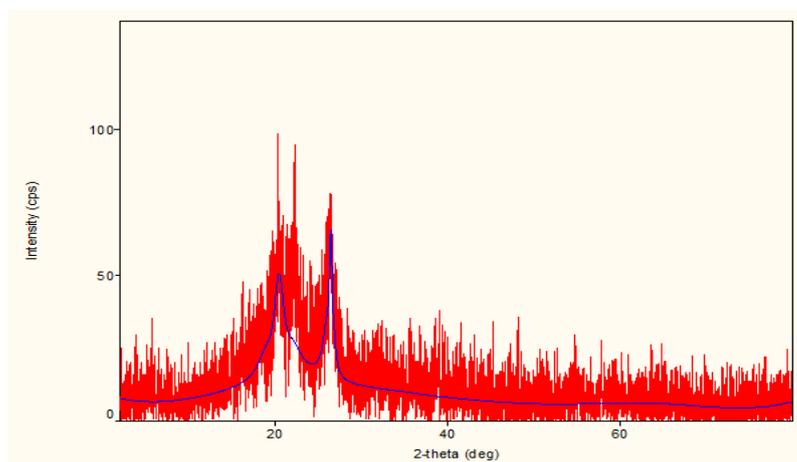
Figure III.3 : Spectre RMN $^1\text{H}$  du PESu

**Tableau III.4:** Attribution de déplacements chimiques Des signaux en RMN<sup>1</sup>H de la PESu

RMN <sup>1</sup> H	
Attribution	$\delta$ ppm / TMS
<sup>a</sup> CH	4.2
<sup>b</sup> CH	2.8

### III-1-2-4)-Caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX):

On a observe la caractéristique des crktes cristallines de PESu à la valeur  $2\theta$  de 20.38 - 26.42. Les propriétés morphologies ont été déterminées par DRX aux grands angles. Le diffractogramme présentées sur la Figure III.4

**Figure III.4 :** Diffractogramme DRX du PESu

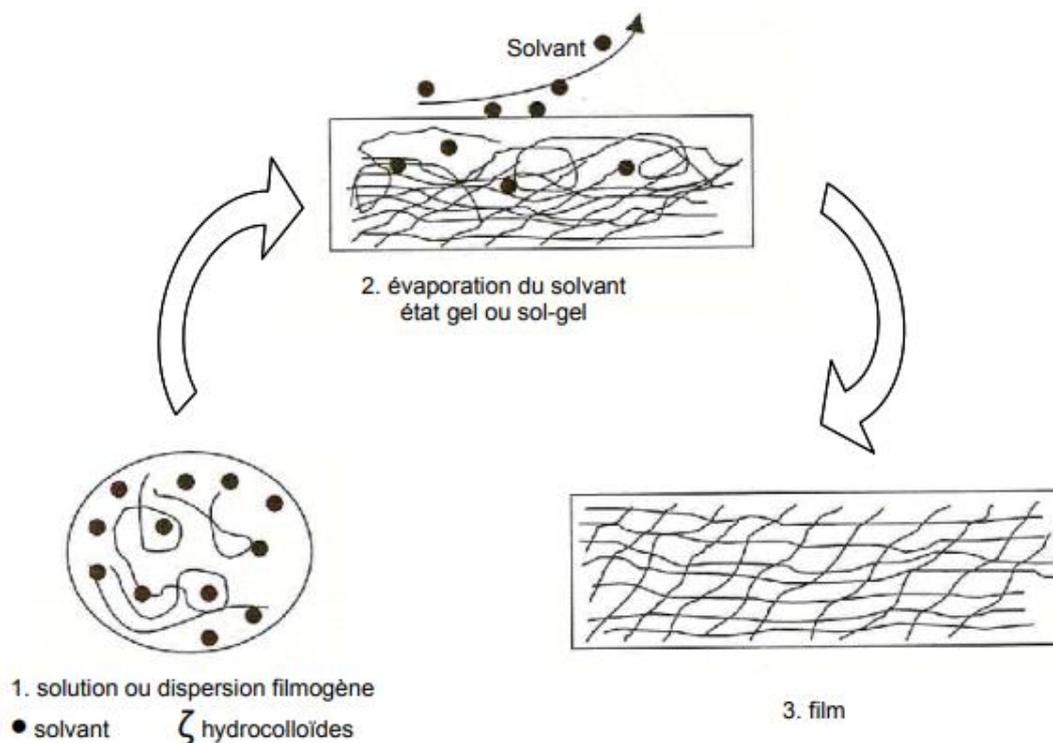
La figure montre le diagramme de diffraction des rayons X enregistré de 0° à 80 ° en  $2\theta$  du PESu à température ambiante. Ce diagramme est dépourvu deux pics à à la valeur  $2\theta = 20.38$  et  $26.42$  qui confirme que le PESu est semi-cristallin.

### III-1-3)-Caractérisation de la solution filmogène et l'Aspect des films:

Les films à base de PESu ont été préparés par moulage par coulée (casting), la technique la plus utilisée à l'échelle du laboratoire, en utilisant différentes plastifiants.

Parmi les plastifiants étudiés dans cette étude, le glycérol et le polyéthylène glycol 400 (PEG4000) ont donné aux films une structure flexible. Les plastifiants ont été choisis en fonction de leur nature chimique et de leur polarité, afin qu'ils puissent bien s'intégrer au système filmogène.

L'élaboration des films à base des polymères est réalisée par étalement d'une solution filmogène et évaporation de la phase aqueuse. La solubilisation des polymères dans le système filmogène est obtenue sous contrôle de la température. Le rapprochement des molécules peut se produire pendant la gélification, ou par la précipitation ou la coalescence du polymère lors de l'évaporation du solvant.



**Figure III.5:** Représentation schématique du mécanisme de formation des films (d'après Peroval, 2002). [82]

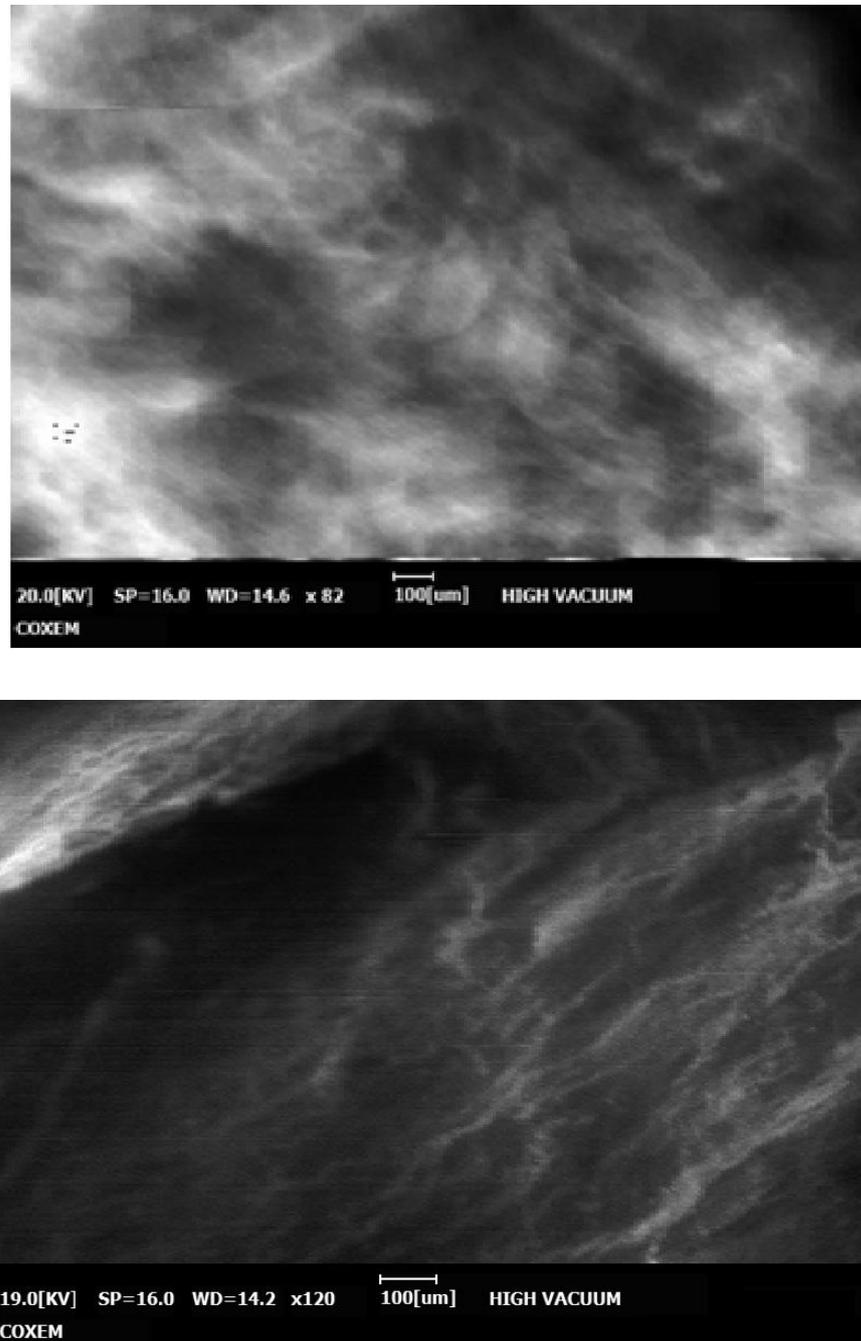
Les films obtenus sont apparemment lisses, translucides, brillants et d'une teinte légèrement blanchâtre.



**Figure III.6:** les films de PESu

**III-1-3-1)-Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB):**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electronic Microscopy) constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie. Les micrographies MEB (figure III.7) des films de PESu ont démontré une surface homogène.



**Figure III.7 :** Image MEB de la surface des PESu a) avec glycérol b) avec PEG

**III-2)-Résultats de la biodégradation:**

Le suivie de la biodégradation des différents matériaux a été réalisé par une évaluation visuelle, évolution de croissance des microorganismes, FTIR , perte de masse et MEB.

**III-2-1)-Test de biodégradation des échantillons :**

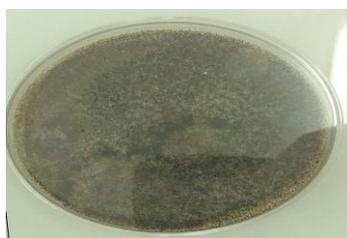
La biodégradation des films PESu a été étudiée en utilisant comme inoculum un champignon (*Aspergillus Niger*) et une bactérie (*Bacillus Subtilis*,) dans un milieu de culture solide pour suivie l'envahissement en boîte de Pétri et dans un milieu de culture liquide pour suivre la croissance des microorganismes au cours de temps de biodégradation

**III-2-1-1)-Evaluation des cultures sur les différents échantillons (Les essais de croissance dans le milieu solide):**

Dans le but de comparer la croissance des microorganismes sur les différents films préparés, nous avons exposé les films à une souche d'*Aspergillus Niger* dans des boites de pétri qui contiennent un milieu nutritif solide (sans glucose). Des photos ont été prises avant et après incubation à une température  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . Nous avons suivie les mêmes étapes avec la bactérie *B. Subtilis*, à une température  $T = 37^{\circ}\text{C}$ . Les photos sont présentées dans les figures.

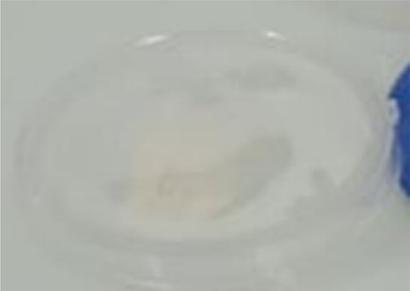
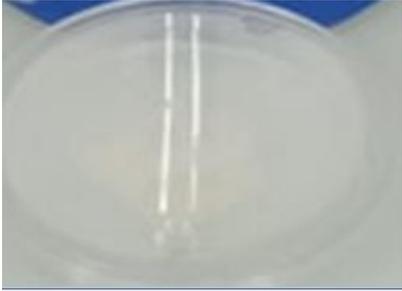
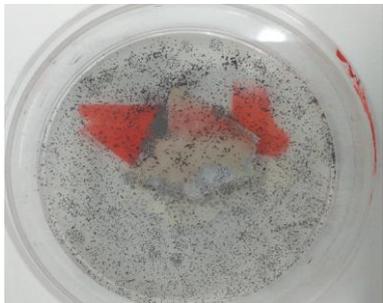
Après inoculation et incubation de notre film avec une suspension des champignons *A. Niger* dans un milieu solide pauvre (sans glucose) et à  $30^{\circ}\text{C}$ , l'examen visuel effectué au bout de 28 jours et présenter dans la figure 1 montre une zone d'hydrolyse clair très apparente entourant le produits déposé sur le milieu d'essai après 48 heures d'incubation pour confirmer qu'il ya eu un début de biodégradation avec les deux films parce que Durant de dépolymériser le polymère créera l'apparition d'une zone claire dans la gélose. [83]

Dans les 3 premiers jours, nous avons observé un faible développement des champignons visible à l'oeil nu et des gouttelettes d'eau déposées sur les films, donc on peut dire qu'il y a une faible croissance seulement par rapport au témoin stérile. Puis, la croissance de *A. Niger* se poursuit graduellement jusqu'aux 28 jours avec un envahissement du film.

*A. Niger*

Sans polymère (témoin)



	P1: film PESu réalisés avec glycerol	P2: film PESu réalisés avec PEG
<b>a)-Avant incubation:</b>		
		
<b>b)-Après incubation avec les polymères:</b>		
<b>1 semaine</b>		
<b>2 semaine</b>		
<b>3 semaine</b>		

**Figure III.8** : photos d'évolution des champignons *Aspergillus Niger* sur les différents films de PESu (P1 et P2) dans un milieu solide pauvre (sans glucose) dans des boites pétri à 30°C

Pour la biodégradation de P1 et P2 (P1 : film PESu plastifié avec glycerol et P2 : film PESu plastifié avec PEG ) après l'incubation avec la bactérie B. Subtilis (figure III.9), on remarque une zone d'hydrolyse clair entourant le film déposé sur la surface de milieu d'essai après 60 heures d' incubation pour confirmer qu' il ya eu un début de biodégradation avec les deux films et après une semaine, nous avons observé un faible croissance des bactéries visible à l'oeil nu qui se poursuit graduellement jusqu'aux 28 jours, donc on peut dire qu'il y a une Biodégradation mais avec un pourcentage très faible par rapport la biodégradation avec les champignons A.Niger.

Les photos montrent que pour un temps d'incubation de 28 jours et dans les mêmes conditions, il y a une différence dans le taux de biodégradation entre les deux films, Le p 1 présente une meilleure susceptibilité à l'attaque par les deux microorganismes par rapport au p2. Ces observations nous laissent penser que Le type de plastifiants a un effet notable sur la variation de taux de biodégradation Les microorganismes ont été cultivés dans un milieu pauvre en présence de film polymère PESu comme unique source de carbone et d'énergie, qu'il semble jouer un rôle des substances nutritives pour la croissance de l'Aspergillus Niger et basilus subtilis. Donc les films ont montré une très bonne affinité à ces deux souches.



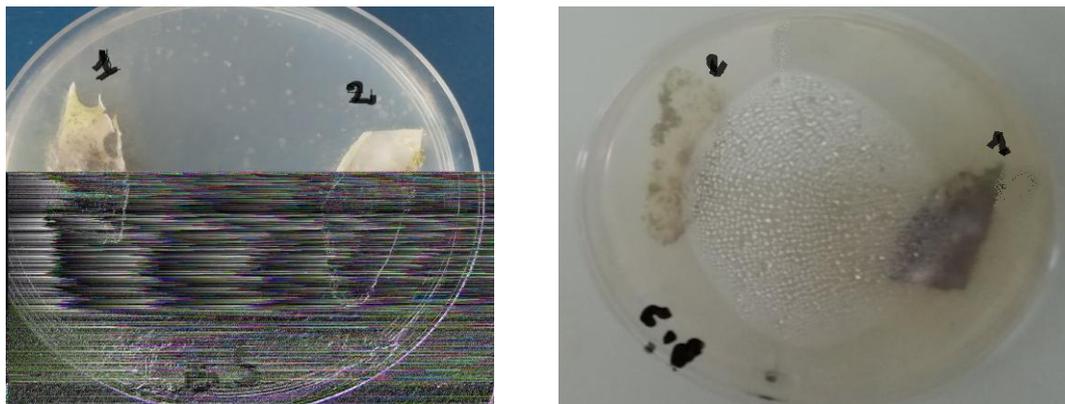
Bacillus Subtilis



Sans polymère (témoin)



Avant incubation



Après incubation

**Figure III.9 :** photos d'évolution des bactéries *Bacillus Subtilis* sur les différents films de PESu (P1 et P2) dans un milieu solide pauvre (sans glucose) dans des boites pétri à 37°C.

### III-2-1-2)-Les essais de croissance dans le milieu liquide:

Chaque film de PESu (p1 et p2) a étéensemencé par *Aspergillus Niger* dans le milieu liquide, maintenu sous agitation rigoureuse et constante, à 30C° et le milieu gélosé a été incubé sous 30C°.

Les courbes de croissance ci-dessous (figure III.10) représentent l'évolution de la concentration de champignon '*Aspergillus Niger*' cultivé seuls (blanc) ou en présence de polymère (nombre de cellules/mL) en fonction du temps d'incubation dans un milieu liquide pauvre (exempt de source de carbone) à 30°C.

L'évolution des micro-organismes avec chaque polymère a été suivie en même temps avec le blanc (sans polymère) pour s'assurer que la présence des polymères affecte les phénomènes de croissance. Les images obtenues au bout de 24 jours montrent un début de dégradation des polymères, nous avons observé le développement d'une colonisation à la surface de solution et de trouble dans les erlenmayer incubé avec polymère.

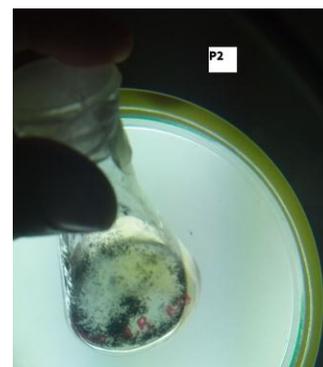
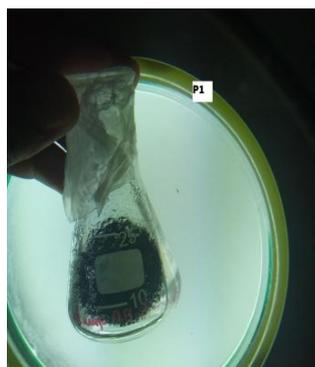
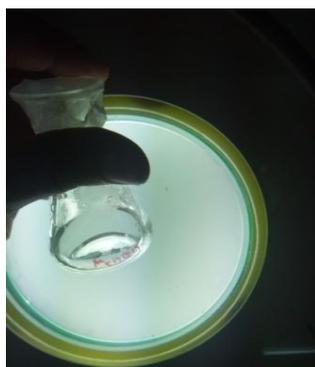
Ces courbes de croissance montrent que la concentration en micro-organismes n'évolue pas durant les 3 premiers jours, c'est le temps d'adaptation des micro-organismes aux nouvelles conditions de culture pour synthétiser les enzymes adaptées au nouveau substrat, c'est la phase de latence.[84]

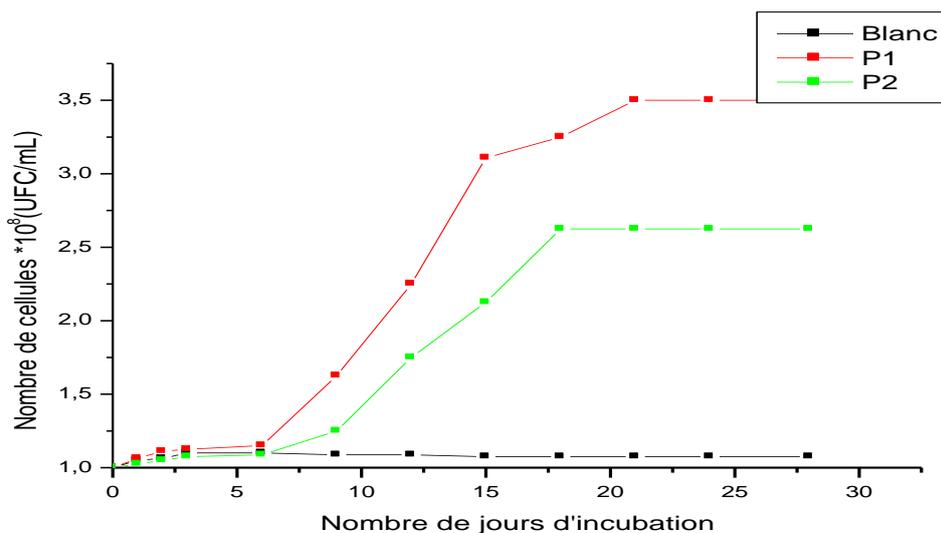
Après 3 jours, et jusqu'à la fin du test, la croissance se poursuit graduellement en présence du polymère contraire de celle de témoin.

Après une phase de latence, l'*Aspergillus niger* commence à métaboliser les deux polymères et les croissances sont significatives, les résultats obtenus nous laissent penser que les polymères ont constitué des nutriments. Le champignon utilise le PESu plastifié avec glycérol (P1) comme source de carbone après 6 jours (fin de la phase de latence) et le PESu plastifié avec PEG (P2) après 9 jours, donc la phase de latence qui précède le métabolisme de l'*Aspergillus niger* en présence du P1 plus courte que celle en présence du P2. D'après les graphes, Le champignon devient très active au-delà de 12 jours pour les deux polymères, la biodégradation cesse le taux maximum avec P1 après 21 jours et avec P2 après 18 jours et la croissance ralentit en fin de métabolisation et semble atteindre un plateau.

Les graphes montrent qu'entre les 2 et 3 semaines, le nombre de cellules de l'*Aspergillus niger* par unité de volume a doublé pour le P1 et la biodégradation de ce polymère est accélérée par rapport le P2, la biodégradation de P2 se fait moins rapidement durant cette période. Les résultats obtenus nous laissent penser que le type de plastifiant est l'un des facteurs clefs de la dégradation des films et jouer un rôle important pour améliorer la biodégradation. L'addition d'un plastifiant entraîne une diminution des forces intermoléculaires et une augmentation de l'espace libre et de la mobilité des chaînes. Ils modifient les propriétés fonctionnelles des films avec en général une diminution de la résistance, de la rigidité et des propriétés barrière, et une augmentation de la flexibilité et de l'élongation maximale. [85]

D'après la littérature, les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sur la variation de taux de croissance et la métabolisation partielle ou totale du polymère par les micro-organismes donc il a un effet notable pour favoriser sa biodégradabilité [50,86].

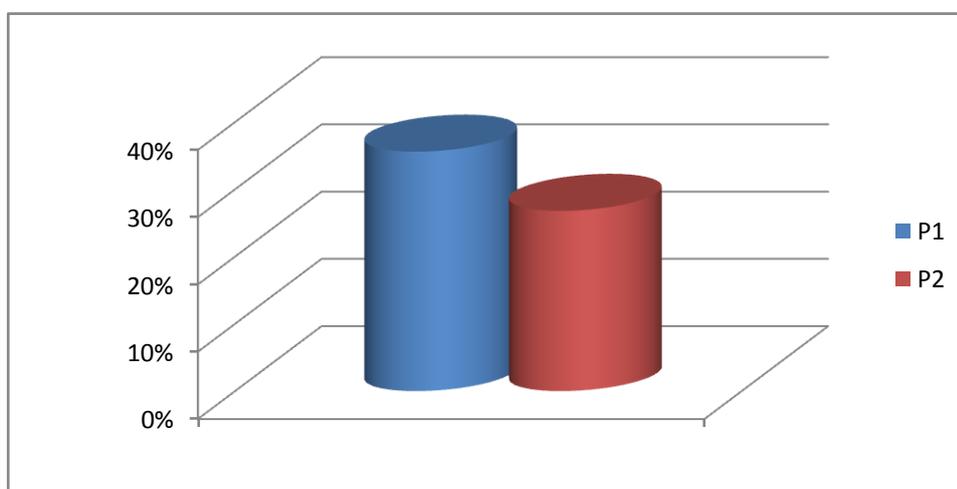




**Figure III.10:** Courbe de croissance d'une population de champignons *A. Niger* cultivé seuls et en présence des films PESu dans un milieu liquide pauvre (sans glucose) à 30°C

### III-2-1-3)-Evaluation de la perte de masse des échantillons incubé dans le milieu solide avec *A.Niger*:

Après 4 semaines d'incubation dans le milieu solide avec *Aspergillus Niger*, la perte de masse est mesurée pour les deux films PESu, la pesée des échantillons prélevés montre une légère diminution de leurs masses, qui serait due à leur dégradation. Le tableau ci-dessous regroupe les pertes de masses pour chaque film. Cependant, le pourcentage de perte de masse de p1 et p2 atteignent 35,6 % et 26,8 % respectivement (figure III.11). Ces résultats confirment les résultats trouvés précédemment.



**Figure III.11:** Variation de pourcentage de perte de masse des films

### III-2-2)-Caractérisation des films après biodégradations:

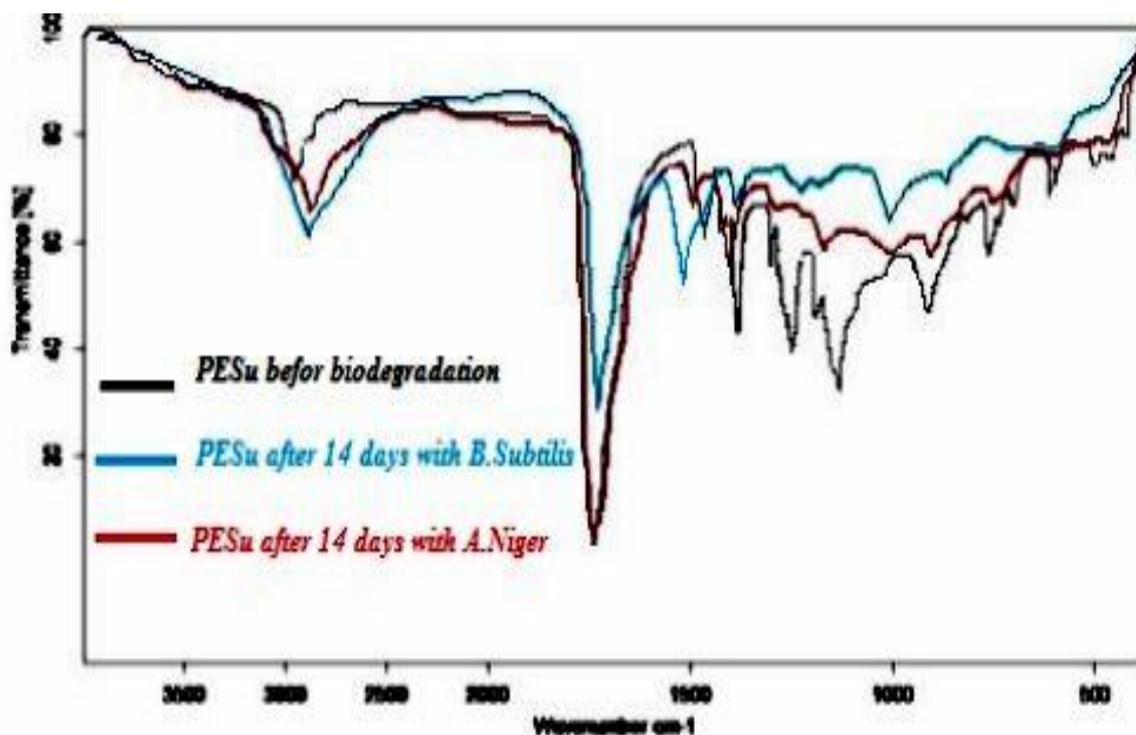
En plus des tests de biodégradation, on peut suivre le changement des propriétés physico-chimiques des polymères à la fin de la dégradation fongique avec la :

#### III-2-2-1)-Evaluation de la biodégradation par FTIR:

Spectroscopie Infrarouge (comparer entre les spectres IR avant et après la biodégradation).

La figure III.12 représente les spectres IR de la PESu après 2 semaines incubation.

On remarque un élargissement de la bande des carbonyles située entre 1668 et 1792  $\text{cm}^{-1}$ . L'apparition à 1600  $\text{cm}^{-1}$  d'une nouvelle bande d'absorption correspond aux extrémités de chaînes acides carboxyliques engendrées par une hydrolyse enzymatique. La formation d'ions carboxylate en extrémités des chaînes serait due aux micro-organismes consommant de PESu et les oligomères de surface . Ce résultat confirme la biodégradation des film de PESu.



## Conclusion générale

---

### Conclusion générale:

L'étude de la biodégradation des plastiques et des polymères synthétiques comme les films de polyester est largement exploré pour éviter la pollution de l'environnement avec les matières plastiques abandonnées dans la nature. Donc, la finalité de ce travail visait l'obtention des films polymères biodégradables.

Dans ce travail il s'agit de résoudre ce problème et d'étudier l'effet des boues et des eaux usées de la station de traitement sur la biodégradation des films de polyéthylène préalablement photo-oxydés enfouis dans le sol naturel. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que :

cette étude est portée sur la synthèse de poly(éthylène succinate) par réaction de polyestérification du l'éthylène glycol et les diacides (acide succinique). La réaction a été exécutée en masse en présence d'un catalyseur afin de minimiser les réactions parasites.

Le résultat de structure obtenue a été confirmé par analyses spectroscopiques (RMN<sup>1</sup>H, DRX, FTIR).

Ensuite, nous avons préparé des films de PESu avec la méthode de casting et on a utilisé deux plastifiants (glycérol et PEG) pour vérifier l'influence de type de plastifiant sur la biodégradation des films polymère et MEB confirment la morphologie de la surface.

Afin d'atteindre l'objectif fixé par notre étude, à savoir la démonstration de la biodégradabilité de nos films : P1, P2. Et d'orienter leurs utilisations ultérieures, différentes souches isolées à partir du sol nous ont permis de juger de l'efficacité dans la biodégradation, en comparaison avec la littérature, les méthodes utilisées ont donné de bons résultats.

Le test de croissance des souches testées (*champignon A. Niger* et bactérie *Bacillus Subtilis*) en milieu pauvre a permis d'évaluer la capacité de microorganismes à utiliser les films comme source de carbone.

## Conclusion générale

---

A la fin de cette étude, L'avancement de la biodégradation des films de durant les expériences a été contrôlé en utilisant la spectroscopie IR et la perte de masse et les résultats obtenus ont montré que le film PESu réalisé avec glycérol est plus susceptible à la biodégradation que le film de PESu réalisé avec le PEG et les résultats obtenus mis en évidence l'influence de type de plastifiants utilisé pour réaliser les films dans le taux de biodégradation mais son rôle n'a pas identifié précisément dans la mesure.

## Référence bibliographique

- [1] D. RUTOT, P.DUBOIS, ,(2004) « Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain », Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materai Nova, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20, 7000 Mons. Chimie nouvelle - N ° 86.
- [2] H.KACZMAREK; D. OLDAK, A. PODGORSKI. (2003) Photochemical properties of polyethylene modified by low- molecular organic compounds. Polym. J. Vol 35 No 8 634-639.
- [3]ADEME,2012 Plastique biodégradable,fiches technique.
- [4]Z.SAADI, (2008) Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères, THÈSE de doctorat, UNIVERSITÉ DU MAINE - U.F.R. Sciences et Techniques..
- [5]L. T. SIN, A.R. RAHMAT, and W. RAHMAN, 2012 “Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications, William Andrew,” Inc., London.
- [6] S.-Y. SUNG et al.,2013 “Antimicrobial agents for food packaging applications,” Trends Food Sci. Technol., vol. 33, no. 2, pp. 110–123.
- [7] M. VERT, (2005) Aliphatic Polyesters: Great Degradable Polymers That Cannot Do Everything, Biomacromolecules, 6 , pp 538–546.
- [8] W. H. CAROTHERS, G. L. DOROUGH, (1930) Ethylene succinates, J. Am. Chem. Soc., 52, 711.
- [9]M.GARIN,(2014) Etude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. THÈSE de doctorat université de Bretagne-sud
- [10] S.LEFAUX ,(2005)«Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives », thèse doctorat, Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques.
- [11]Y.KHANE, ,(2016) Effets antibactériens des poly(ester-amide)s biodégradables, doctorat, université djillali liabes,sidi bel abbes.
- [12] J. HUMBERT. , 2008 Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage ,DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE.P 18,19.

- [13] A. MIRAN, F. A. Bovey, L. W. Jelinsky, (2003) Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers, 857-901.
- [14] A. RAM, (1997) Fundamentals of polymère engineering, Ed. Plenum Press, New York..
- [15] Michel fantanille yves gnanou 3<sup>e</sup>édition dunod .livre chimie et physico-chimie,paris 2002,2005,2010,2013 ISBN 978-2-10-058915-9.P 6.
- [16] S. Jouenne, (2005) Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimique des polymères; Université Pierre et Marie Curie,
- [17] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet, 2001. « Dendrimers and other Dendritic Polymers » ; Ed. Wiley, New York,
- [18] H.Kausch et col. 2001 "Matériaux Polymères". propriétés mécaniques et physiques, traité des matériaux .presses polytechnique et Universitaires Romande Lausanne vol.
- [19] P.J. Flory. , (1953) Principles of Polymer Chemistry; Ithaca, NY: Cornell University Press
- [20] E. MARECHAL, (1996) polycondensation et polyaddition, Techniques de l'ingénieur, traiter Plastiques et composites, A M 3 042
- [21] E. AURELIE, Fournier Teddy, (2007) Polymères et biodégradabilité, état des lieux et perspectives, Responsable Luc VINCENT Master MQM,
- [22] S. PONSART, (2001) Synthesis of 3H and fluorescence-labelled poly (DL-Lactic acid), Université de Montpellier I Sciences chimiques et biologiques pour la santé.
- [23] A.J. Domb, (1997) Polymeric Biomaterials, Second Edition, Revised and Expanded (ed. Dumitriu,S.) 91-121 (Marcel Dekker, INC, New York)
- [24] M. CARREGA et Coll, (2000) Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris.
- [25] N. BENJAMIN, (2005) Synthèse et caractérisation de nouveaux polyester biodégradable et hydrosolubles à fonctions cationiques ou am-photerés matériaux, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc
- [26] Xu, J.; Guo, B.-H., Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications Plastics from Bacteria, Chen, G.G.-Q., Editor. 2010, Springer Berlin / Heidelberg. p. 347-388

- [27] Zeikus, J.G.; Jain, M.K.; Elankovan, P., *Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999. 51(5): p. 545-552.
- [28] F.FREYERMOUTH,2014 *Etude et modification des propriétés du poly(butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable*, thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [29]C.ANDERSSON,Biobased,2009 *production of succinic acid by Escherichia coli fermentation*, in Department of Chemical Engineering and Geoscience. PhD Thesis, , Luleå University of Technology Luleå.
- [30]Y.TACHIBANA;T.MASUDA;M.FUNABASHI;M.KUNIOKA., 2006 *Chemical Synthesis of Fully BiomassBased Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio*. *Biomacromolecules*, 2010. 11(10): p. 2760-2765. thèse de doctorat,.
- [31] site: <http://www.societechimiquedefrance.fr/ethylene-glycol.html>
- [32] H. Yue, Y. Zhao et al., (2012) *Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications*, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 4218-4244
- [33] Carothers, W.H.; Arvin, G.A., *Studies on polymerization and ring formation II. Polyesters*. *Journ. Am. Chem. Soc.*, 1929. 51: p. 10.
- [34] Flory, P.J.; Leutner, F.S., *Method of preparing linear polyesters*, 2,589,687
- [35]G.MATTHIEU, (2012) *Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly(butylène succinate)s linéaire et branché*, thèse de doctorat, Université de reims Champagne-Ardenne.
- [36] M .ISHII, M. OKAZAKI, Y. SHIBASAKI, M. UEDA, T. TERANISHI, (2001) *Convenient Synthesis of Aliphatic Polyesters by Distannoxane-Catalyzed Polycondensation*. *Biomacromolecules*, 2(4): p. 1267-1270.
- [37] V. TSERKI, P. MATZINOS, E. PAVLIDOU, D. VACHLIOTIS, C. Panayiotou, (2006) *Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)*. *Polym. Degrad. Stab*, 91(2): p. 367-376.
- [38] F. BEN DHIEB,2014 *Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane*, Maîtrise en génie chimique, Québec, Canada.
- [39] R.CHANDRA and R. RUSTGI, (1998)*Biodegradable polymers*. *Progress in Polymer Science*, 23(7): p. 1273-1335.

- [40] MULLER, R.J., I. KLEEBERG, and W.D. , 2001 Deckwer, Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *Journal of Biotechnology*. 86(2): p. 87-95.
- [41] Kim, D.Y. and Y.H. Rhee, 2003 Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 61(4): p. 300-308.
- [42] Gubitz, G.M. and A.C. Paulo, 2003. New substrates for reliable enzymes: enzymatic modification of polymers. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(6): p. 577-582.
- [43] E. POLLET, L. AVEREUS. Production, Chemistry and Properties of polyhydroxyalkanoates » LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.
- [44] L. AVEREUS, E. POLLET , (2012) « Environmental Silicate Nano-Biocomposites », L. Avérous, E. Pollet (eds), Springer, P: 13-39
- [45] S. BRUZAUD, A. BOURMAUD, (2007) Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites, *Polymer Testing*, P: 652–659
- [46] A. LONGIERAS, (2005) « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost ». Université de Reims Champagne Ardenne .
- [47] T. KESHAVARZ, Ipsita Roy, (2010). « Polyhydroxyalkanoates : bioplastics with a green agenda » *journal of Current Opinion in Microbiology*
- [48] EL D. BOUDALI, 2015 Etude de la biodégradation de nanobiocomposite PHBV/ZnO dans un milieu compost, Université A. MIRA – BEJAIA..
- [49] C. ELDSATER et al., (2000) The biodegradation of amorphous and crystalline regions in filmblown poly(epsilon-caprolactone). *Polymer*, 41(4): p. 1297-1304.
- [50] S.K. Saha, and H. Tsuji, (2006) Effects of molecular weight and small amounts of D-lactide units on hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid)s. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8): p. 1665-1673.
- [51] S.K. Saha and H. Tsuji, (2006) Hydrolytic degradation of amorphous films of L-lactide copolymers with glycolide and D-lactide. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(4): p. 357-368
- [52] R. Chandra, and R. Rustgi, (1998) Biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science*, 23(7): p. 1273-1335.

- [53] A. COPINET et al., (2004) Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*, 55(5): p. 763-773
- [54] F. JBILOU, P. DEGRAEVE, & I. SEBTI, Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables.
- [55] ISO, Plastiques - Evaluation de l'action des micro-organismes. Organisation internationale de normalisation, 1997. Norme internationale ISO 846.
- [56] Y. TOKIWA, P. CALABIA, (2004) Degradation of microbial polyesters, *Biotechnology letters*, vol. 26, p. 1181-1189.
- [57] A. CALMON-DECRIAUD, V. BELLON, F. SILVESTRE, (1998) Standard Methods for Testing Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials. Review and Perspectives, *Advances in Polymer Science*, vol. 135, p. 208-226.
- [58] A. JARERAT, Y. TOKIWA, (2003) Poly(L-lactide) degradation by *Saccharothrix Waywayandensis*, *Biotechnology Letters*, vol. 25, , p. 401-404.
- [59] L. BENNABI, (2008) Synthèse et caractérisation de polyesteramide par réaction de couplage entre polyester et une bisoxazoline « Phénylebisoxazoline », thèse de magister, université Djillali Liabes, SBA
- [60] ISO, Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Organisation internationale de normalization 1999. Norme internationale ISO 14855.
- [61] ISO, Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré. Organisation internationale de normalisation, 2004. Norme internationale ISO 14852.
- [62] A. CALMON, et al., 2000 An automated test for measuring polymer biodegradation. *Chemosphere*,. 41(5): p. 645-651.
- [63] AFNOR, ,2000 Emballage: Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Association Française de Normalisation. NF EN 13432.
- [64] A.M. CLARINVAL, and F. Montfort Windels, 2003 Les polymères biodégradables. CRIF Centre de recherche collective des secteurs,.
- [65] M. AGARWAL, W. KOELLING, J. CHALMERS, (1998) Characterization of the degradation of Polylactic Acid Polymer in a solid Substrate Environment», *Biotechnol. Prog.*, vol. 14, p. 517-526.
- [66] Y. TOKIWA, P. CALABIA, (2004) Degradation of microbial polyesters», *Biotechnology letters*, vol. 26, p. 1181-1189.

- [67] S.DJELLALI, 2014 Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, doctorat en science, UNIVERSITE SETIF1.
- [68] Je Kyun Lee, Chang Dae Han. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer* 40 ; 6277–6296. 1999.
- [69] I. Olabarrieta, D. Forsström, U.W. Gedde et M.S. Hedenqvist .2001 Transport properties of chitosan and whey blended with poly( $\epsilon$ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry. *Polym.*,42, 4401-4408.
- [70] Zihua Gan, Hideki Abe, and Yoshiharu Doi, 2000 Biodegradable Poly(ethylene succinate) (PES). 1. Crystal Growth Kinetics and Morphology, *Biomacromolecules*, 1, 4, 704–712
- [71] M.ABDELHAK , (2014) « Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène », mémoire mestre, Université Ferhat Abbas-Setif.
- [72] NCCLS, Villanova, PA. NCCLS (2001). Development of in vitro susceptibility testing criteria and quality control parameters, 2nd ed. NCCLS document M23-A2
- [73] Y.KHANE, L.BELARBI, B.MOUFFOK and M.BELHADJ, (2018), Synthesis, characterization and antibacterial property of poly (ester-amide), *Research Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 22 (5) May.
- [74] M.ITAVAARA, S. KARJOMAA, and J.F. SELIN, , 2002 Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere*. 46(6): p. 879-885
- [75]I.BECHTHOLD, K.BRETZ, S.KABASCI, R.KOPITZKY, A.SPRINGER, 2008 Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources. *Chem. Eng. Technol.* 31(5): p. 647-654.
- [76]A.CUKALOVIC, CV.STEVENS, 2008 Feasibility of production methods for succinic acid derivatives: a marriage of renewable resources and chemical technology. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2(6): p. 505-529
- [77]J.HOFFMANN, et al., Assessing biodegradability of plastics based on poly(vinyl alcohol) and protein wastes. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. 79(3): p. 511- 519.
- [78]M.SHIMAO, Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001. 12(3): p. 242-247.
- [79]E.A, BALDWIN, M.O,Nisperos-carriedo and R.A, Baker.1995. Use of edible coating to preserve quality of gightly (and slightly) processed products.*Food science and Nutrition*, 35(6) 509-523.

- [80]N. JACQUEL et al., « Synthesis and properties of poly (butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts », *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, vol. 49, n° 24, 2011, p. 5301-5312
- [81] NIST Mass Spectrometry Data Center, William E. Wallace, director, "Infrared Spectra" dans le WebBook de Chimie NIST, Base de Données Standard de Référence NIST Numéro 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (récupérée 19 Juillet 2020).
- [82] Claudine Péroval, Frédéric Debeaufort, Denis Despré, A. Voilley Edible Arabinoxylan-Based Films. 1. Effects of Lipid Type on Water Vapor Permeability, Film Structure, and Other Physical Characteristics, July 2002 *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50(14):3977-83. DOI: 10.1021/jf0116449
- [83]A. MANNA, A.K. PAUL, *Biodegradation*, 11, 323, 2000.
- [84]J.P.GUIRAUD, IV. Cinétique du développement microbien. *Microbiologie alimentaire*, 1998: p. 53-65.
- [85]G. WYPYCH. *Handbook of plasticizers*. Toronto: ChemTec Publishing, 687, 2004.
- [86]C.ELDSATER et al., (2000) The biodegradation of amorphous and crystalline regions in filmblown poly(epsilon-caprolactone). *Polymer*, 2000. 41(4): p. 1297-1304.
- [87] S. HAMRI,(2013) Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques, doctorat en science, l'Université Abou Bekr BelkaïddeTlemcen

## Résumé :

l'objectif principal de ce travail a consisté à l'élaboration des films à base de poly(éthylène succinate) synthétisé et l'évaluation de l'influence de type de plastifiants sur le biodégradation de ces films.

Le poly(éthylène succinate) (PESu) a été synthétisé par la polycondensation d'éthylène-glycol et de l'acide succinique. Les films ont été réalisés par casting avec l'utilisation de deux différents plastifiants (le glycérol et le polyéthylène glycol (PEG)) et les films préparés sont homogènes, opaques, minces et lisses, sans défauts visuels. Les caractéristiques physico-chimiques de PESu synthétisé sont déterminées par différentes techniques (Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR, résonance magnétique nucléaire de proton RMN<sup>1</sup>H et diffraction des Rayons X (DRX) et la morphologie de surface des films a été Analysee par microscopie électronique à balayage (MEB).

La biodégradation des différents films a été estimée dans un milieu minéral pauvre solide et liquide, en utilisant le champignon (*Aspergillus Niger*) et la bactérie (*subtilis de basilus*). Nous avons également évalué le taux de biodégradation de chaque film avec la spectroscopie IR et perte de masse des films avant et après biodégradation. Les tests montrent que le film PESu réalisé avec glycérol est plus susceptible à la biodégradation que le film de PESu réalisé avec le PEG et les résultats obtenus nous laissent penser que le plastifiant utilisé lors de la préparation des films polymère influence dans la biodégradation mais son rôle n'a pas identifié précisément dans la mesure.

**Mots clés – poly(éthylène succinate), plastifiants, films, glycérol, polyéthylène glycol, biodégradation.**

## Abstract :

The main objective of this work was the development of films based on synthesized poly(ethylene succinate) and the evaluation of the influence of type of plasticizers on the biodegradation of these films.

Poly(ethylene succinate)(PESu) was synthesized by the polycondensation of ethylene glycol and succinic acid. The films were made by casting with the use of two different plasticizers (glycerol and polyethylene glycol (PEG)) and the prepared films are

homogeneous, opaque, thin and smooth, without visual defects. The physico-chemical characteristics of synthesized PESu are determined by different techniques (Fourier Transform Infrared FTIR, Proton Nuclear Magnetic Resonance RMN<sup>1</sup>H and X-Ray Diffraction (XRD)) and the surface morphology of the films has been analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM).

The biodegradation of the different films was estimated in a poor solid and liquid mineral medium, using the fungus (*Aspergillus Niger*) and the bacterium (*Basilus subtilis*). We also evaluated the biodegradation rate of each film with IR spectroscopy and mass loss of the films before and after biodegradation. The tests show that the PESu film made with glycerol is more susceptible to biodegradation than the PESu film made with PEG and the results obtained lead us to believe that the plasticizer used in the preparation of polymer films influences biodegradation but its role has not been precisely identified in the measurement.

**Key words - poly(ethylene succinate), plasticizers, films, glycerol, polyethylene glycol, biodegradation.**

#### المخلص :

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تركيب افلام بالاعتماد على بولي ايثيلين السكسينات ( PESu ) المصنع و تقييم تأثير الملدنات على التحلل البيولوجي لهذه الافلام.

تم تصنيع بولي ايثيلين السكسينات من خلال التكتيف المتعدد لاثيل الجليكول و حمض السيكسينيك AS. الافلام تصنع عن طريق الصب باستخدام نوعين مختلفين من الملدنات (الجليسيرول و بولي ايثيلين الجليكول PEG) كما ان الافلام المصنعة متجانسة و غير شفافة و رقيقة و ناعمة و خالية من العيوب البصرية. يتم تحديد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لبولي ايثيلين السكسينات PESu بواسطة تقنيات مختلفة تحويل فورييه بالاشعة تحت الحمراء (FTIR) - مطياف الرنين المغناطيسي النووي البروتيني (RMN<sup>1</sup>H) - حيود الاشعة السينية (DRX) و تم تحليل الشكل الخارجي (السطحي) للافلام بواسطة المجهر الالكتروني الماسح (MEB).

و قد قدر التحلل البيولوجي (الحيوي) لمختلف الافلام في وسط معدني قليل الصلابة و سائل باستخدام الفطريات (*Aspergillus Niger*) و البكتيريا (*subtilis de basilus*) كما قمنا ايضا بقيم معدل التحلل الحيوي لكل فيلم باستخدام التحليل الطيفي بالاشعة تحت الحمراء و الكتلة المفقودة قبل و بعد التحلل. و تبين الاختبارات ان الفيلم الذي صنع بواسطة جليسيرول اكثر عرضة للتحلل مقارنة بالفيلم المصنع بواسطة بولي ايثيلين الجليكول. و النتائج التي تم الحصول عليها تشير الى ان الملدنات المستخدمة في صناعة الافلام تآثر على التحلل الحيوي لكن لم يحدد ذلك بدقة.

الكلمات المفتاحية - بولي ايثيلين سكسينات - الملدنات - افلام - جليسيرول - بولي ايثيلين جليكول - التحلل البيولوجي (الحيوي).