

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

## *MEMOIRE*

En vue de l'obtention du diplôme de

### **MASTER**

En Génie des Procédés

OPTION : Polymères et Composites

Présenté par AMOURA Sid Ali et MANSER Abdelghani

### *Thème*

**Etude de la biodégradation de deux polymères biodégradables (PLA et PCL)  
et de leurs mélanges binaires en absence et en présence de la Cloisite 30B**

Soutenu le 23/06/2014

#### **JURY :**

<b>Président :</b>	<b>Amar BOUKERROU</b>	<b>Professeur</b>	<b>UAMB</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>Djamila AMMIMER</b>	<b>MAA</b>	<b>UAMB</b>
<b>Encadreur :</b>	<b>Abderrahmane HABI</b>	<b>MCA</b>	<b>UAMB</b>
<b>Co-promotrice :</b>	<b>Nabila ROUBA</b>	<b>MAA</b>	<b>UAMB</b>

**Promotion 2014**

## REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au laboratoire des matériaux organiques (LMO), au département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A. MIRA – Béjaïa.

Nous remercions tout d'abord dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre promoteur Mr A. HABI pour avoir accepté de nous accueillir au sein du laboratoire LMO et de nous avoir permis de préparer ce travail dans les meilleures conditions. Nous tenons à le remercier tout particulièrement pour la confiance qu'il nous a accordée et pour ses encouragements dans les moments de doute. Ses compétences scientifiques, son dynamisme et sa rigueur nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre co-promotrice Mme N. ROUBA pour tous ses efforts, son aide et ses précieux conseils.

Nous exprimons notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à Mr B.S. BOUAKAZ pour le soutien qu'il nous a témoigné tout au long de cette étude

Nous remercions vivement le Professeur Amar Boukerrou de nous avoir honorés en acceptant de présider le jury et d'avoir pris le temps de lire ce travail.

Nous remercions également Mme Djamila Ammimer pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de juger notre travail.

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à tous les membres du laboratoire (chimie organique) pour leurs aides et leurs orientations ; nous pensons plus particulièrement à Melle H. AMROUD, ainsi que l'ensemble des ingénieurs et techniciens du département de Génie des procédés en particulier Mme W.RABEHI.

Nous tenons à remercier tous les enseignants, qui ont assuré notre formation durant notre cycle universitaire.

Finalement, il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre reconnaissance envers nos familles respectives dont le soutien a été essentiel tout au long de nos études ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

# Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

Mon très cher père et ma très chère mère pour leurs sacrifices et leur affection. Je leur serai éternellement reconnaissant.

Mes très chères frères et sœurs

Mon camarade Abdelghani et toute sa famille.

Tous mes amis(es).

Mes camarades de la promotion, ainsi que tous ceux qui me connaissent.

Enfin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur.

Sid Ali

# Dédicaces

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

Mon très cher père (que dieu le guérisse) et ma très chère mère pour leurs sacrifices et leur affection. Je leur serai éternellement reconnaissant.

Mon frère adoré Mouloud pour son soutien, sa femme Rebiha et mes adorables petites nièces Imane et Chaima.

Mon frère et ami Nabil, sa femme Nadjet et leur adorable fille Marwa.

Mes très chers frères Kamel et Foufik.

Ma sœur aimée Rbiha, son époux Fatah et leurs enfants: Melissa, Hani, Lyhia et le petit Islame.

Ma très chère sœur et amie Saida et son mari Khoudir.

Ma très chère fiancée Dalila et toute sa famille.

Mon camarade Sid Ali et toute sa famille.

Tous mes amis(es) en particulier Rabeih et Massinissa.

Mes camarades de la promotion, ainsi que tous ceux qui me connaissent.

Enfin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur.

Abdelghani.

# Liste des abréviations

PLA : Polylactide.

PCL : Polycaprolactone.

PBAT : Polybutylène adipate-co-téréphtalate

D : dextrogyre

L : lévogyre

THF : Tétra-hydro-furane

POC : Par ouverture de cycle

Mn : Masse molaire

PVC : Polychlorure de vinyle

Tg : Température de transition vitreuse

Tf : Température de fusion

ISO : International Standards Organisation

ASTM : American Society for Testing and Materials

DIN : Deutsch Institut Normierung

FTIR: Infra Rouge à Transformée de Fourier

PHA: poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates)

PBSA : poly (butylene succinate-co-butylene adipate)

PHB : Poly (3-hydroxybutirate)

PHBV : Poly(3-hydroxybutyrate)-co-(3-hydroxyvalérate)

C/N : Rapport de la masse de carbone sur la masse d'azote.

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

PBS: Poly (butylene succinate)

DRX : diffraction des rayons X

# Liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production .....	5
<b>Figure I-2</b> : Structure moléculaire du polyacide lactique.....	5
<b>Figure I-3</b> : Structures chimiques possibles des monomères lactides .....	6
<b>Figure I-4</b> : Monomère de base de la PCL .....	8
<b>Figure I-5</b> : Synthèse de la polycaprolactone .....	8
<b>Figure I-6</b> : Différentes classes de nanocomposites suivant l'état de dispersion.....	12
<b>Figure I-7</b> : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ .....	14
<b>Figure I-8</b> : Schéma représentant la méthode de mélange en solution.....	15
<b>Figure I-9</b> : Schéma représentant la méthode de mélange à l'état fondu.....	15
<b>Figure II-1</b> : Hydrolyse du PLA dans un milieu alcalin.....	20
<b>Figure II-2</b> : Mécanisme proposé pour la métabolisation de PCL.....	21
<b>Figure II-3</b> : Mécanismes de rupture de chaîne pour les polyéthylènes contenant des groupements carbonyles photosensibles .....	23
<b>Figure III-1</b> : Structure de l'ion modificateur de la cloisite 30B.....	37
<b>Figure IV-1</b> : Diffractogrammes DRX de la PCL, PLA et leurs mélanges.....	43
<b>Figure IV-2</b> : Diffractogramme DRX de la Cloisite 30B.....	44
<b>Figure IV-3</b> : Diffractogrammes de DRX des nanocomposites binaires (PCL/C30B, PLA/C30B) et ternaires (PLA/PCL/C30B) .....	45
<b>Figure IV-4</b> : Spectres infrarouges de la PCL, PLA et leurs mélanges.....	46
<b>Figure IV-5</b> : Spectres infrarouges des nanocomposites binaires et ternaires .....	47
<b>Figure IV-6</b> : Spectres DRX du PLA (a), de la PCL (b) et des nanocomposites binaires PLA/C30b (c) et PCL/C30B (d).....	49

<b>Figure IV-7</b> : Diffractogrammes DRX des matériaux en fonction de la durée d'enfouissement .....	50
<b>Figure IV-8</b> : Spectres infrarouges de la PCL en fonction du temps d'enfouissement.....	50
<b>Figure IV-9</b> : Spectres infrarouges du PLA en fonction du temps.....	51
<b>Figure IV-10</b> : Spectres infrarouges du PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> en fonction du temps d'enfouissement .....	51
<b>Figure IV-11</b> : Spectres infrarouges de la PCL /C30B en fonction du temps d'enfouissement .....	52
<b>Figure IV-12</b> : Spectres infrarouges du PLA /C30B en fonction du temps d'enfouissement.	52
<b>Figure IV-13</b> : Spectres infrarouges du PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> /C30B en fonction du temps d'enfouissement .....	53
<b>Figure IV-14</b> : Evolution de la perte de masse de la PCL en fonction du temps .....	54
<b>Figure IV-15</b> : Evolution de la perte de masse du PLA en fonction du temps .....	55
<b>Figure IV-16</b> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps du mélange binaire PLA/PCL de composition 70/30.....	55
<b>Figure IV-17</b> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps du mélange binaire PCL/C30B .....	56
<b>Figure IV-18</b> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps du mélange binaire PLA/C30B .....	56
<b>Figure IV-19</b> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps du mélange ternaire PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> /C30B .....	57
<b>Figure IV-20</b> : Photos des boîtes pétri contenant les différents échantillons avant l'incubation .....	58
<b>Figure IV-21</b> : Photos des cultures des différentes formulations .....	60





# Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA.....	7
<b>Tableau I-2</b> : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL .....	9
<b>Tableau II-1</b> : Définitions relatives à la biodégradation des matériaux.....	17
<b>Tableau III-1</b> : Propriétés physiques de PLA 7001D.....	36
<b>Tableau III-2</b> : Propriétés physico-mécaniques de la polycaprolactone .....	37
<b>Tableau III-3</b> : Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B.....	37
<b>Tableau III-4</b> : Composition des différentes formulations .....	39
<b>Tableau III-5</b> : Composition du milieu de culture.....	40
<b>Tableau IV-1</b> : Perte de masse en fonction du temps .....	53
<b>Tableau-IV-2</b> : L'évolution des cultures Aspergillus Niger sur les différents films suivant la norme ASTM 1924-63 .....	59

# Sommaire

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## *Chapitre I : Généralités sur les nanobiocomposites*

I.1 Généralités sur les biopolymère .....	4
I.1.1 Bioplastiques provenant de ressources renouvelables .....	4
I.1.2 Bioplastiques issus de ressources fossiles .....	4
I.2 Polyacide lactique .....	5
I.2.1 Obtention du PLA .....	5
I.2.2 Propriétés du PLA .....	6
I.2.3 Applications .....	7
I.3 Polycaprolactone.....	8
I.3.1 Obtention de la PCL .....	8
I.3.2 Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) .....	9
I.3.3 Domaines d'application de la PCL .....	9
I.4 Amélioration des propriétés physiques et mécaniques des polymères .....	10
I.4.1 Mélanges polymères .....	10
I.4.2 Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques.....	10
I.4.2.1 Mélange à l'état fondu .....	10
I.4.2.2 Mélange en solution .....	11
I.4.2.3 Intérêt des mélanges de polymères .....	11
I.5 Les nanocomposites Polymères/Argiles .....	11
I.5.1 Morphologies des nanocomposites polymères/Montmorillonites .....	12
I.5.2 Nécessité du traitement organique des argiles .....	13
I.5.3 Elaboration des nanocomposites à renfort argileux .....	13
I.6 Conclusion .....	15

## *Chapitre II : Biodégradation*

II.1 Définitions .....	16
II.1.1 Dégradation .....	16

II.1.2 Biodégradation.....	17
II.1.3 Bio-assimilation.....	18
II.1.4 Compostage .....	19
II.2 Mécanismes de dépolymérisation.....	19
II.2.1 Hydrolyse chimique .....	19
II.2.2 Hydrolyse enzymatique .....	22
II.2.3 Photo-dégradation.....	22
II.3 Les paramètres qui influencent la biodégradation.....	23
II.3.1 La flore microbienne.....	23
II.3.2 Paramètres physico-chimique.....	25
II.3.2.1 La teneur relative en eau.....	25
II.3.2.2 Température.....	25
II.3.2.3 pH.....	26
II.3.2.4 Rapport C/N.....	26
II.3.3 Structure et propriétés du polymère.....	26
II.3.3.1 Taux de cristallinité .....	26
II.3.3.2 Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat.....	27
II.3.3.3 Composition du polymère .....	28
II.3.3.4 hydrophobie .....	29
II.4 Les méthodes d'estimation de la biodégradation d'un matériau polymère.....	29
II.4.1 Paramètres de mesure .....	29
II.4.1.1 Perte de masse .....	29
II.4.1.2 Développement microbien .....	30
II.4.1.3 Suivi des propriétés mécaniques et analyses physico-chimiques .....	31
II.4.1.3.1 Analyse par infrarouge .....	31
II.4.1.3.2 Chromatographie, suivi des sous-produits de dégradation .....	31
II.4.1.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC), suivi du poids moléculaire .....	32
II.4.1.3.4 Propriétés physiques et mécaniques.....	32
II.4.2 Respirométrie .....	33
II.4.2.1 Principe .....	33
II.4.2.1.1 Mesure de la consommation d'oxygène .....	33

II.4.2.1.2 Mesure de la production de dioxyde de carbone.....	33
II.4.2.2 Equipement pour la mesure du CO <sub>2</sub> .....	33
II.5 Les différents tests en laboratoire .....	34
II.5.1 Les tests en milieu compost .....	34
II.5.2 Les tests en milieu liquide .....	34
II.5.3 Les tests en milieu gélosé .....	35
II.6 Conclusion .....	35

### ***Chapitre III : Protocole expérimental***

III.1 Matériels utilisé .....	36
III.1.1. Polymères .....	36
III.1.2 nanocharge .....	37
III.1.3 Aspergillus Niger .....	38
III.2. Préparation des mélanges .....	38
III.3. Etude de la dégradation des matériaux élaborés .....	39
III.3.1 Inoculum.....	40
III.3.2 Enfouissement dans le sol .....	41
III.4 Techniques de caractérisation .....	41
III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	42
III.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	42
III.4.3 Perte de masse .....	42

### ***Chapitre IV : Résultats et discussion***

IV.1 Caractérisation des films polymères avec et sans la nanocharge .....	44
IV.1.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX) .....	44
IV.1.2 Etude par infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) .....	46
IV.2 Etude de la biodégradation des films élaborés .....	49
IV.2.1 Enfouissement dans le sol .....	49
IV.2.1.1 Evaluation de la biodégradation par DRX .....	49

IV.2.1.2 Evaluation de la biodégradation par IRTF .....	51
IV.2.1.3 Evaluation de la perte de masse des échantillons enfouissent dans le sol ..	53
IV.3 Test de biodégradation des échantillons en milieu de culture dans des boites	
pétri .....	57
IV.3.1 Evaluation des cultures d'Aspergillus Niger sur les différents échantillons ..	57
Conclusion Générale .....	61

## INTRODUCTION GENERALE

Pendant les soixante dernières années, les matériaux polymères synthétiques issus essentiellement de la pétrochimie ont été développés progressivement, avec une production mondiale d'environ 140 millions de tonnes par an. Durant cette période, les matériaux polymères ont envahi notre univers quotidien, on les retrouve dans de divers domaines à savoir, l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir...etc. Ce succès est dû principalement à leur faible coût, reproductibilité à grande vitesse, excellentes propriétés mécaniques et leur durabilité (grande résistance au vieillissement et aux attaques biologiques). Cependant, le développement et l'exploitation intense de la matière plastique pour des usages courants, se sont traduits par l'accumulation de déchets non biodégradables, à durée de vie très longue, dans l'environnement. Ceci a provoqué une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des eaux [1-3].

L'éveil récent des populations et des autorités aux problèmes liés à l'écologie a permis la mise en place de programmes de recherche afin de résoudre cette problématique. Ainsi, de nouveaux plastiques, appelés biodégradables qui sont subdivisés en deux catégories biopolymères issue de ressources naturelle et les petroplastiques issue de ressources pétrochimiques, qui sont actuellement en développement avec pour objectif de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. En effet, une attention considérable a été prêtée à cette classe de polymères, plus spécifiquement aux polyesters aliphatiques, tels que le polylactide (PLA), poly (3-hydroxybutyrate), poly (caprolactone) (PCL)... à cause de leur biodégradabilité aussi bien dans le corps humain que dans la nature [4-5].

Afin d'améliorer les propriétés de ces polymères, plusieurs auteurs ont élaborés des polymères avec l'incorporation de nano-charges pour obtenir des matériaux appelés nanocomposites. La nanocharge la plus utilisée est la montmorillonite. L'incorporation des nanocharges dans une matrice polymère améliore ses propriétés thermiques, mécaniques, barrières...[6-8].

Ces nouveaux matériaux « verts » présentent en général l'avantage de se dégrader de manière non toxique dans les conditions environnementales, ceci sans gaspiller les énergies fossiles. Ce phénomène connu sous le terme de « biodégradation » consiste en la dégradation

## INTRODUCTION GENERALE

résultant d'une activité biologique (présence de micro-organismes) menant à une modification de la structure chimique d'un matériau. Généralement, ce processus se termine par une phase de bioassimilation, laquelle consiste en une minéralisation des intermédiaires de dégradation par les micro-organismes et aboutit dans des conditions aérobies à la production des composés simples tels le dioxyde de carbone et l'eau ainsi qu'une nouvelle biomasse. Bien que le gaz carbonique soit avec le méthane l'un des gaz responsables de l'effet de serre, il est connu et établi qu'en moyenne, sur un siècle, la quantité de CO<sub>2</sub> libérée par la décomposition de la matière organique est pratiquement égale à la quantité de CO<sub>2</sub> fixée par les plantes[9].

Dans cette perspective, notre travail porte essentiellement sur l'élaboration et l'étude de la biodégradabilité du PLA et de la PCL et de leurs mélanges préparés à l'état fondu, sans et en présence de l'argile organiquement modifiée (C30B).

La biodégradation a été étudiée par plusieurs méthodes : enfouissement dans le sol, hydrolyse dans une solution tampon, milieu de culture.

Les techniques telles que la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées pour la caractérisation des différents échantillons élaborés. Des pesées ont été effectuées pour évaluer la perte de masse et la quantité d'eau absorbée par les différents matériaux. Des photos ont également été prises pour visualiser l'état des films après exposition dans un milieu de culture.

Le manuscrit présente principalement deux grandes parties :

La première partie est relative à la partie théorique, elle-même divisée en deux chapitres :

- ✚ Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré à la description des polymères et plus particulièrement la famille des nanobiocomposites.
- ✚ Le 2<sup>ème</sup> chapitre comporte les méthodes de biodégradation de ces derniers.

La deuxième partie est relative à la partie expérimentale. Elle est divisée en deux chapitres :

- ✚ Le 1<sup>er</sup> chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux ainsi que les techniques expérimentales que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude.

## INTRODUCTION GENERALE

✚ Le 2<sup>ème</sup> chapitre illustre tous les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale rappellera les principaux résultats obtenus à l'issue de cette étude.



La production ou l'utilisation des bioplastiques est considérée comme une activité souhaitée en comparaison avec la production de plastique à partir du pétrole (pétroplastiques), car elle repose moins sur des combustibles fossiles comme source de carbone et induit également moins d'effet de serre lors de la dégradation. De plus, ces polymères (biodégradables) réduisent considérablement le volume des déchets dans la nature, donc on peut dire qu'ils s'inscrivent dans le cadre du développement durable. Cependant, ces matériaux alternatifs aux polymères traditionnels doivent être modifiés pour élargir leurs domaines d'applications et pour qu'ils soient plus performants. Le renforcement par des nanocharges et la voie mélange peuvent être la solution aux limitations que connaissent les biopolymères. Dans ce chapitre, on donnera quelques aspects théoriques sur les nanobiocomposites où les différentes matrices biodégradables (PLA et PCL) et renfort (argile) seront abordés.

### **I.1 Généralités sur les biopolymères**

Un polymère biodégradable, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromolécules, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) [10,11]. Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables [12].

#### **I.1.1 Bioplastiques provenant de ressources renouvelables**

Ces bioplastiques sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables. Cette classe comprend l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le poly acide lactique (PLA), PHA, PHB [13].

#### **I.1.2 Bioplastiques issus de ressources fossiles**

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la polycaprolactone (PCL), PBAT [13].

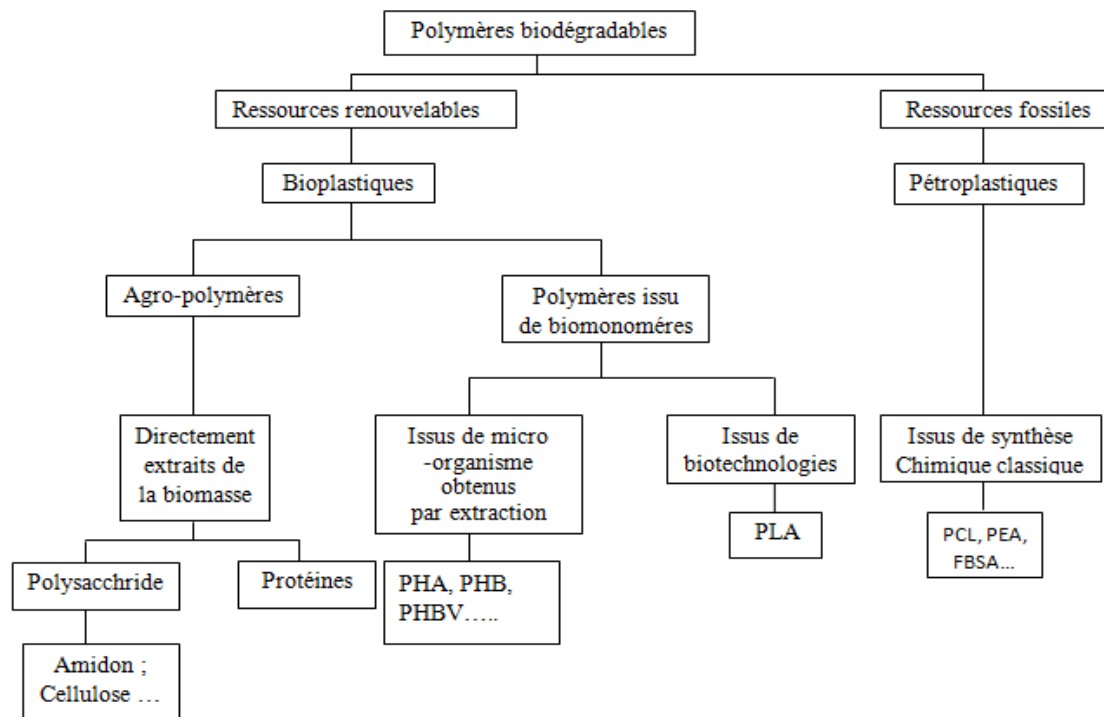


Figure I-1 : Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production [13].

## I.2 Polyacide lactique

Le PLA, est un polyester thermoplastique aliphatique dont la structure moléculaire est présentée schématiquement dans la figure ci-dessous :

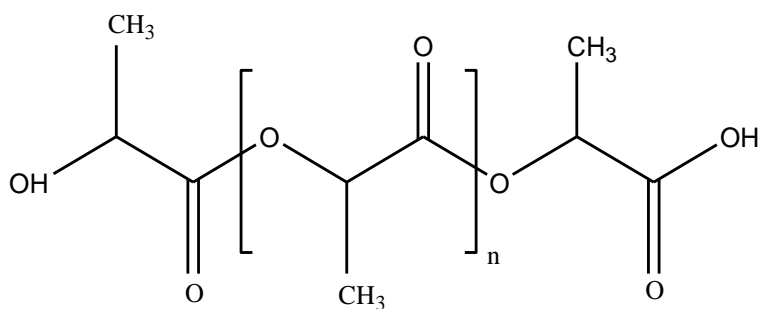


Figure I-2 : Structure moléculaire du polyacide lactique [14].

### I.2.1 Obtention du PLA

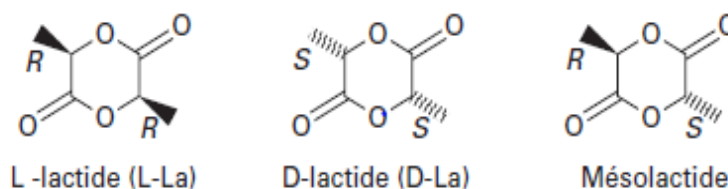
Le monomère de PLA peut être synthétisé par deux méthodes ; soit par voie biologique ou chimique. Cette dernière est la plus utilisée jusqu'à 1990. L'acide lactique préparé par cette méthode est un mélange *racémique* des *énantiomères D et L* [15].

Aujourd'hui, la méthode biologique est la plus utilisée puisque la plus grande quantité d'acide lactique produite dans le monde est obtenue par fermentation bactérienne. Cette dernière est basée sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, lesquels sont disponibles à partir du blé, sucre de betterave, sucre de la canne, pomme de terre et d'autres formes de biomasses. Durant le processus de la fermentation, des paramètres comme le pH, la température, la pression et dans certains cas l'agitation sont hermétiquement contrôlés dans le but d'avoir un rendement maximum en produit pur [15].

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

- La polycondensation *directe* qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères). Une difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation. [16]

L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, conduit à des polyesters de masses molaires élevées. La première étape de ce procédé consiste à produire à partir de l'acide lactique (**Figure I-3**) le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide [17].



**Figure I-3** : Structures chimiques possibles des monomères lactides [17].

### I.2.2 Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés suivantes

- Une rigidité importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Des propriétés barrières aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile.

- soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone, le chloroforme.
- le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation [18].

**Tableau I-1** : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA [14].

Propriétés	PLA
Densité	1.25
Température de fusion (°C)	152
Température de transition vitreuse (°C)	58
Cristallinité (%)	36-46
Module d'Young (MPa)	2050
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 Jour en compost (minéralisation en %)	100
Perméabilité à la vapeur de l'eau (g.m <sup>-2</sup> .jour <sup>-2</sup> ) à 25°C	172

### I.2.3 Applications

Les poly (acide-lactiques) sont aujourd'hui présents dans de nombreux domaines, mais ils ont tout d'abord été utilisés dans le milieu biomédical. En effet le caractère biocompatible, biodégradable et bioassimilable des PLA et PLGA se sont rapidement révélés intéressants pour la fabrication de prothèses, d'agrafes, de fils de suture ou tout simplement pour une utilisation en tant qu'excipients pharmaceutiques [14]. Le développement de la production d'acide lactique issu de ressources renouvelables, associé aux préoccupations environnementales, a ensuite favorisé l'utilisation de PLA dans d'autres domaines dont voici quelques exemples [15] :

- Gobelets jetables.
- Emballages alimentaires.
- Fenêtres transparentes d'emballage.
- Emballage films divers.
- Applications médicales.
- Applications électriques/électroniques.
- Fibres.

### I.3 Polycaprolactone

La polycaprolactone (PCL) est un polyester obtenu par polymérisation par ouverture de cycle (POC ou ROP) de la lactone correspondante : la caprolactone. La caprolactone est un ester cyclique à sept côtés ; c'est un liquide de couleur claire, de formule brute  $C_6H_{10}O_2$  (Figure I-4) [17].

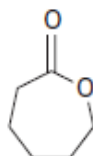


Figure I-4 : Monomère de base de la PCL.

#### I.3.1 Obtention de la PCL

La caprolactone est préparée par oxydation du cyclohexanone avec l'acide peracétique (réaction de Baeyer-Villiger) [19].

Trois types de mécanismes sont décrits dans la littérature : anionique qui donne de faibles masses molaires, cationique ( $M_n = 15$  à  $50 \cdot 10^3$  g/mol) et par coordination. Cette dernière est la plus utilisée. Les amorceurs utilisés sont alors le di-n-butyl zinc, les chlorures et octanoate d'étain, les alkylates et halogénures d'Al, Mg, Sn, Ti, Zr et Zn et les lanthanides. Le 2-éthylhexanoate d'étain, ou octanoate d'étain, est le plus largement utilisé. Généralement, la polymérisation a lieu sous argon à  $120^\circ\text{C}$  et conduit à des polymères ayant une faible polymolécularité et des masses molaires supérieures à  $50 \cdot 10^3$  g/mol [19]. Il est également possible d'obtenir la PCL par polymérisation radicalaire de 2-méthylène-1,3-dioxepane comme l'ont montré **Bailey et al** [20]. Ou par d'autres méthodes alternatives comme celle utilisant des radiations micro-onde décrite par **Song et al** [21]. Il faut noter que de nombreux copolymères d' $\epsilon$ -CL et d'AL ont été synthétisés, principalement des copolymères à blocs. Ces derniers permettent de combiner la bonne perméabilité de la PCL aux principes actifs (104 fois supérieure à celle du PLA) à la bonne dégradation hydrolytique des PLA [19].

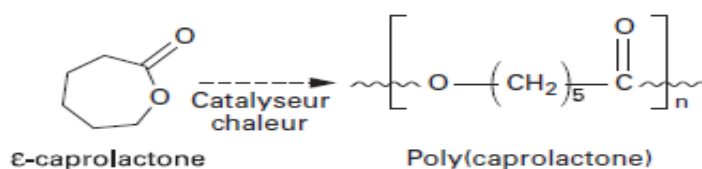


Figure I-5 : Synthèse de la polycaprolactone [17].

### I.3.2 Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la poly ( $\epsilon$ -caprolactone)

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL sont présentées dans le (Tableau I-2).

**Tableau I-2** : Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL [22].

Propriétés	PCL
Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,11
Température de transition vitreuse (°C)	-55, -60
Température de fusion (°C)	55-65
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité (%)	67-68
Module d'Young (MPa)	190
Résistance à la réptire (MPa)	26-42
Allongement à la rupture (%)	800-1100
Solubilité	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Soluble dans le chloroforme, dichlorométhane, toluène, benzène.</li> <li>▪ Peu soluble dans l'acétone, 2-butanone, acétate d'éthyle et insoluble dans les alcools, les huiles, et éther diéthylique.</li> </ul>

La température de fusion relativement peu élevée, limite l'utilisation de la PCL. Elle est alors souvent mélangée avec d'autres polymères ou modifiée. L'avantage principal de ce polyester réside dans sa « flexibilité ». La PCL possède également la propriété remarquable d'être miscible à de nombreux polymères (PVC, ABS,...) ce qui en fait un excellent agent de dispersion de charges [23]. La décomposition de ce polyester est plus longue que celle du PLA. La PCL est consommée lentement par des microorganismes au cours de la biodégradation [19].

### I.3.3 Domaines d'application de la PCL

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) est très couramment utilisée pour la plastification du PVC ou le revêtement de surface des polyuréthanes. Son caractère biodégradable lui permet de trouver des applications dans le domaine médical (utilisée sous forme d'implant permettant la

libération prolongée d'un centre actif sur une période d'un an, sous forme de fils de sutures PGA/PCL, sous forme de substitut de dure-mère en PLA et PCL), les emballages alimentaires souples (films), et dans la fabrication de sacs dégradables [24].

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) est utilisée en tant que thermoplastique, pour des semelles de chaussures, sa pigmentation aisée, et ses propriétés physicochimiques ( $T_g$  basse, semi-cristallinité, température de fusion modérée) qui la rendent attractive [19].

#### **I.4 Amélioration des propriétés physiques et mécaniques des polymères**

L'utilisation des biopolymères comme la polycaprolactone et le poly acide lactique ont un grand intérêt car ils sont biodégradables, mais leur utilisation seule à beaucoup d'inconvénients (limites) et pour cette raison il est nécessaire d'effectuer quelques modifications sur ces polymères. Celles-ci peuvent être menées par la voie de mélange ou par incorporation d'une charge argileuse.

##### **I.4.1 Mélanges polymères**

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficile à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés.

##### **I.4.2 Stratégies d'élaboration des mélanges polymériques**

La préparation des mélanges de deux ou plusieurs polymères peut être conduite généralement selon deux voies [25, 26] :

- Le mélange à l'état fondu.
- Le mélange en solution.

###### **I.4.2.1 Mélange à l'état fondu**

C'est une technique largement employée dans l'industrie afin d'obtenir des nouveaux matériaux plus performants [27]. Dans ce type de mélangeage (malaxage), la température de mélange doit être supérieure à la température de transition vitreuse (polymères amorphes) et/ou à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin pour que la dispersion soit efficace [28].

### **I.4.2.2 Mélange en solution**

Ce procédé exploite la capacité des différents constituants (polymères) d'être solubles dans un solvant commun [28]. La récupération de mélange est obtenue soit par évaporation du solvant, ou par précipitation dans un autre solvant appelé précipitant [25].

### **I.4.2.3 Intérêt des mélanges de polymères**

La recherche en matière de polymères est de plus en plus axée sur la préparation et la création de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont obtenus soit par [29] :

- Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouveaux procédés de polymérisation ;
- Copolymérisation d'au moins deux monomères, dont les propriétés du matériau obtenu dépendent de sa structure et de la composition des monomères ;
- Mélange de deux ou plusieurs polymères dont l'intérêt réside dans la synergie de leurs propriétés respectives.

Les propriétés susceptibles d'être atteintes par mélange de deux polymères ou plus sont multiples. A partir de produits existant, il est possible d'élargir la gamme de propriétés ou d'obtenir des matériaux avec des compromis de propriétés (résistance mécanique, résistance aux chocs, thermostabilité ...) avantageux pour l'application recherchée [30]. Ces mélanges conduisent également à des réductions de coût, car cette voie ne nécessite ni investissement dans de nouvelles unités de fabrication ni modification des lignes de production [31].

## **I.5 Les nanocomposites Polymères/Argiles**

Les nanocomposites à matrice polymère constituent une classe de matériaux émergente aux propriétés prometteuses. Celles-ci reposent sur la dispersion à l'échelle nanométrique des feuillettes d'argile au sein de la matrice [32].

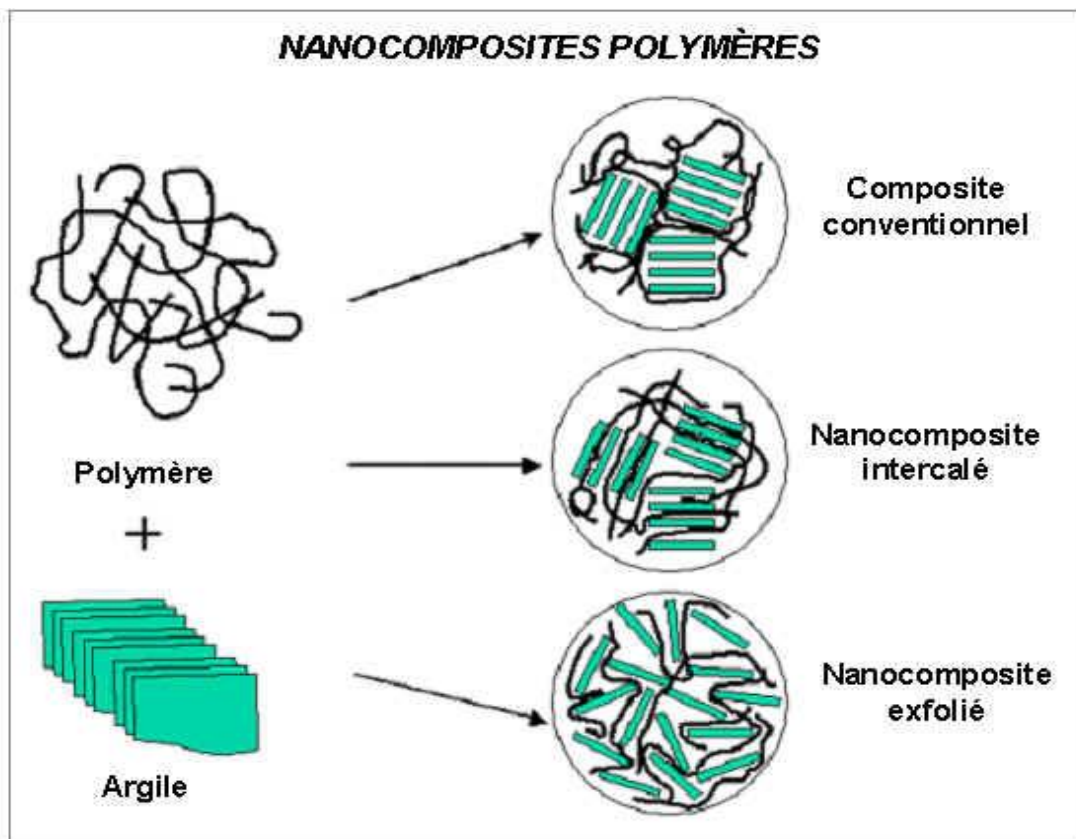
Un nanocomposite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Parmi les nanoparticules inorganiques, les renforts les plus utilisés sont les phyllosilicates à cause de leurs caractéristiques intrinsèques exceptionnelles : facteur de forme, surface spécifique etc, caractéristiques qui ont une influence capitale sur certaines propriétés des nanocomposites telles que les propriétés thermiques, mécaniques ou électriques [32].



### I.5.1 Morphologies des nanocomposites polymères/Montmorillonites

Selon la nature de l'argile utilisée (organiquement modifiée ou non) ou encore la matrice polymère, il est possible d'obtenir principalement trois types de structures différentes (**Figure I-6**) [33]:

- **Les composites conventionnels** (microcomposites), dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires, et des agrégats de silicates agglomérés de l'ordre du micron sont dispersés dans la matrice.
- **Les nanocomposites intercalés**, dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion de polymère, mais où les feuillets restent face à face à des distances inférieures à 30 Å.
- **Les nanocomposites exfoliés**, dans lesquels les feuillets sont individualisés et totalement dispersés dans la matrice.



**Figure I-6** : Différentes classes de nanocomposites suivant l'état de dispersion [34].

### **I.5.2 Nécessité du traitement organique des argiles**

Les aluminosilicates à feuillets habituellement utilisés dans la synthèse de nanocomposites présentent, à l'état naturel, un espace interfeuille ou galerie chargé négativement en raison des substitutions isomorphiques. Cet environnement, fortement hydraté, est habituellement trop hydrophile pour permettre l'intercalation de molécules organiques (polymères). Pour augmenter l'hydrophobicité de ces argiles, une simple réaction permet d'échanger les cations inorganiques hydrophiles par des cations organiques (ammoniums, phosphoniums...) à longues chaînes alkyles, beaucoup plus lipophiles [35].

Le principe est basé sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins : Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ...) par des cations organiques. L'échange de ces cations va avoir pour conséquence d'augmenter la distance séparant les feuillets, facilitant ainsi la pénétration des macromolécules. De plus, la présence des cations organiques crée une « phase organique » entre les feuillets et rend donc l'argile et la matrice polymère compatibles, les cations organiques jouant le rôle de surfactant [35].

Les surfactants les plus couramment utilisés lors de l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère sont les ions alkylammonium, facilement échangeables avec les cations compensateurs. La montmorillonite modifiée par des ions alkylammonium devient suffisamment organophile pour se disperser dans un solvant organique polaire tel que le chloroforme. De manière générale, les cations utilisés sont des amines aliphatiques primaires de formule générale CH<sub>3</sub> — (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> — NH<sub>2</sub> placées en milieu acide afin de protoner la fonction amine. Suivant sa longueur, la chaîne alkyle va adopter des conformations différentes, ce qui va modifier l'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile [35].

Deux paramètres jouent un rôle prépondérant dans la conformation adoptée par le surfactant : la capacité d'échange cationique, qui agit sur la densité de cations à la surface du feuillet, et la longueur de la chaîne alkyle, qui influe sur la distance séparant les feuillets [35].

### **I.5.3 Elaboration des nanocomposites à renfort argileux**

Plusieurs méthodes d'élaboration ont été utilisées avec succès pour obtenir des nanocomposites intercalés, exfoliés ou mixtes [16].

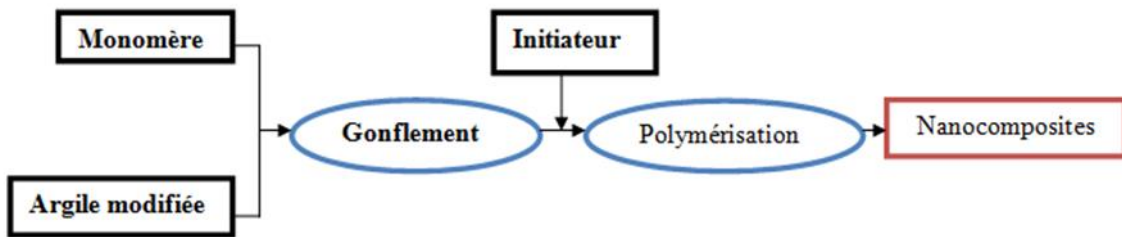
#### **a) Polymérisation in situ**

La polymérisation in situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère/argile à base de polyamide 6. Elle consiste à mélanger intimement

des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode est résumé dans la **figure I-7**.

Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajoutée pour amorcer la polymérisation. La difficulté est de maîtriser la polymérisation dans l'espace intermédiaire. La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère.

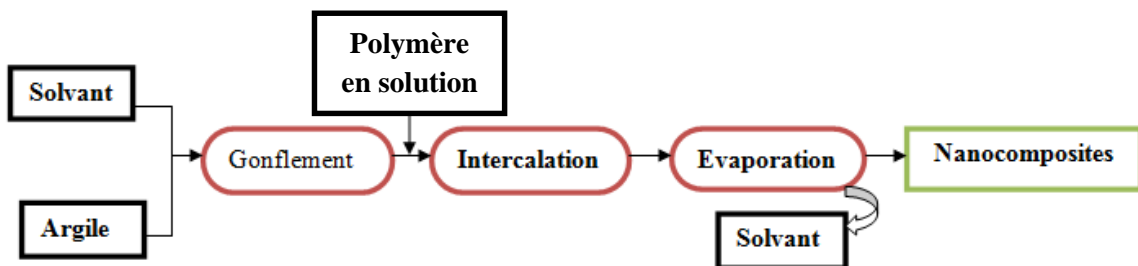
L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomère, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules plus polaires sont attirées entre les feuillets d'argile. Cela permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation [16].



**Figure I-7** : Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.

**b). Mélange en solution**

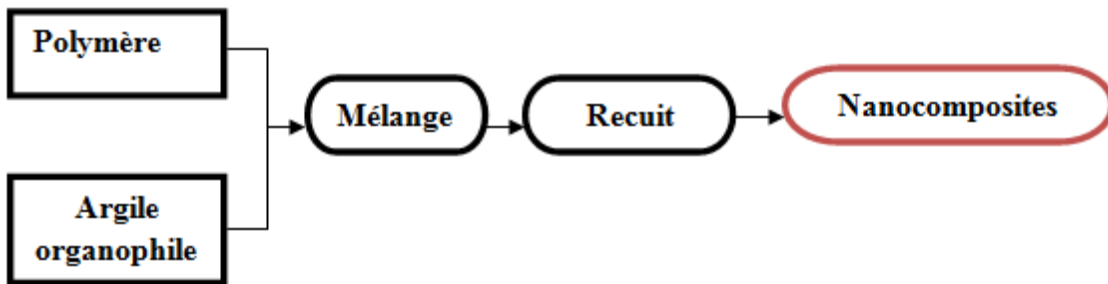
Dans la méthode mélange en solution, la charge et le polymère, sont dissous dans un solvant organique polaire dans lequel le polymère est soluble. L'entropie gagnée par la désorption des molécules de solvant permet aux chaînes de polymère de s'intercaler entre les couches d'argile. Le nanocomposite est ensuite obtenu par évaporation de solvant [16].



**Figure I-8:** Schéma représentant la méthode de mélange en solution.

**c). Mélange à l'état fondu**

Dans ce processus, le polymère thermoplastique est mécaniquement mélangé à de l'argile organophile à une température élevée. Les chaînes de polymère sont alors intercalées entre les différentes couches de silicate de l'argile. Cette méthode devient de plus en plus la plus utilisée puisque les nanocomposites thermoplastiques résultant peuvent être traités par des méthodes conventionnelles telles que le moulage d'extrusion et par injection [16].



**Figure I-9 :** Schéma représentant la méthode de mélange à l'état fondu.

**I.6 Conclusion**

Avec l'attention croissante du public aux problèmes environnementaux, la recherche de polymères biodégradables a pris une ampleur considérable ces dernières années. Polyacide lactique (PLA) et de polycaprolactone (PCL) sont les plus populaires qui ont trouvé de nombreuses applications, en particulier dans les applications biomédicales.

Ce deuxième chapitre définit tout d'abord la terminologie utilisée pour caractériser la biodégradation, puis il met à jour les connaissances concernant les mécanismes mis en jeu dans ce type de processus, et les méthodes utilisées pour le caractériser et le quantifier.

## II.1 Définitions

Le vaste domaine des polymères dit « biodégradables » véhicule un nombre important de termes et de dénominations qu'il est nécessaire de bien les expliquer. En effet, il existe plusieurs manières de caractériser la dégradation d'un polymère que ce soit en fonction de la nature de la dégradation qu'il subit (fragmentation, biodégradation ..... ) ou de la cause de cette dégradation (photo-dégradation).

### II.1.1 Dégradation

Le terme dégradation désigne de manière générale toutes les altérations d'origine chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir. Cependant, il est important de différencier les altérations que subit ce matériau au cours de son utilisation que l'on pourra assimiler à un phénomène de vieillissement non désiré, de celles qu'il subit lorsqu'il est traité en fin d'utilisation par stockage dans un milieu particulier (le compost par exemple) afin de le faire disparaître de manière définitive ou partielle. C'est pour ce dernier cas que nous emploierons le terme dégradation.

D'après le *Comité Européen de Normalisation (CEN)*, la notion de dégradation est décrite comme suit :

«La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau, ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes.» [36]

Le terme dégradation rassemble donc l'ensemble des phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine. Un « plastique dégradable » peut donc être défini comme suit :

«Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée» [36]

### II.1.2 Biodégradation

Il est important de réserver le terme bio à des processus de dégradation qui mettent en jeu des organismes vivants par l'intervention de différentes enzymes qui provoquent la dégradation. C'est ce point qui est mis en évidence dans les différentes définitions proposées par les organismes de recherches (**Tableau II-1**). D'après certaines de ces définitions, un matériau peut subir une biodégradation et être donc considéré comme biodégradable, sans pour autant avoir totalement disparu du milieu. C'est le cas pour les définitions *ISO* et *ASTM* (**Tableau II-1**).

**Tableau II-1** : Définitions relatives à la biodégradation des matériaux [36].

Origine	Définition
<i>DIN</i>	<p><b><i>Biodégradation</i></b></p> <p>La biodégradation est un processus dû à une activité biologique qui entraîne des modifications de la structure chimique du matériau, menant à des composés métaboliques naturels</p> <p><b><i>Plastique biodégradable</i></b></p> <p>Un matériau plastique est considéré comme biodégradable si tous les composés organiques qu'il contient subissent un processus de biodégradation complet .....</p>
<i>CEN</i>	<p><b><i>Biodégradation</i></b></p> <p>La biodégradation est un type de dégradation causée par une activité biologique, particulièrement les attaques enzymatiques, qui entraînent un changement significatif dans la structure chimique du matériau.</p> <p><b><i>Plastique biodégradable</i></b></p> <p>Un matériau dégradé pour lequel la dégradation résulte d'une action des micro-organismes et dont les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse.</p>

---

**ISO 472** *Plastique biodégradable*

Un matériau fabriqué pour subir une modification significative de sa structure chimique dans certaines conditions expérimentales qui a pour conséquence la perte de certaines propriétés [...]. Ce changement dans la structure chimique est dû à l'action des micro-organismes.

**ASTM** *Plastique biodégradable*

Un plastique dégradé dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries ou les champignons.....

---

C'est pour ces différentes raisons que de nouveaux termes ont été introduits pour estimer et caractériser sans ambiguïté l'assimilation d'un matériau par un écosystème donné sans qu'il y ait de conséquences néfastes pour celui-ci.

**II.1.3 Bio-assimilation**

La bio-assimilation est attribuée à la disparition totale du matériau du milieu dans lequel il est placé [3]. Idéalement, le matériau est minéralisé sous forme de dioxyde de carbone et d'eau d'une part et transformé sous forme de biomasse d'autre part. On ne considère plus ici le type de dégradation subie par le polymère mais sa capacité à être totalement transformé en composés assimilables dans un milieu particulier. On peut rapprocher cette notion de celle de « biodégradabilité ultime » d'un matériau dont on peut donner les définitions suivantes :

«Biodégradation ultime (biodégradation totale) : correspond à la minéralisation totale : le matériau est totalement dégradé par l'action des micro-organismes sous forme de dioxyde de carbone (dans des conditions aérobie) ou de méthane (dans des conditions anaérobie, d'eau, de sels minéraux et de nouveaux constituants cellulaires (biomasse))» [37]

- « Biodégradation ultime : la dégradation d'un composé organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et en biomasse, par les micro-organismes en présence d'oxygène. » [38]

**II.1.4 Compostage**

Le compostage vise à mélanger les matériaux en fin de vie avec divers déchets organiques au début ou à la fin d'un processus de compostage. Ce matériau est donc susceptible de subir une biodégradation dans ce type de milieu sans entraîner de quelconque toxicité ni de perte de qualité pour le compost. Ce dernier point est très important car l'intérêt de ce genre de procédé est d'éliminer un déchet gênant grâce à un processus naturel et d'obtenir un compost de qualité qui pourra être utilisé pour l'épandage sur diverses cultures. Si le compost obtenu est toxique pour les plantes ou de qualité médiocre, sa valeur marchande est nulle et il devient à son tour un déchet inutilisable qui engendre les mêmes problèmes liés au stockage des polymères synthétiques non biodégradables. L'utilisation de polymères dit biodégradables par compostage ne serait donc dans ce cas d'aucune utilité.

## II.2 Mécanismes de dépolymérisation

Les deux principaux mécanismes mis en jeu lors de la dépolymérisation d'un polymère sont l'oxydation et l'hydrolyse. L'oxydation est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil. L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exo-enzymes libérées par les micro-organismes du milieu. Les polyesters du fait de la présence des liaisons esters entre chaque monomère sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les polyoléfines ne semblent pas être sensibles à ce type de réaction mais les sous-produits de réaction résultant d'une exposition plus ou moins longue à un rayonnement UV pourraient être minéralisés dans une faible mesure [39].

### II.2.1 Hydrolyse chimique

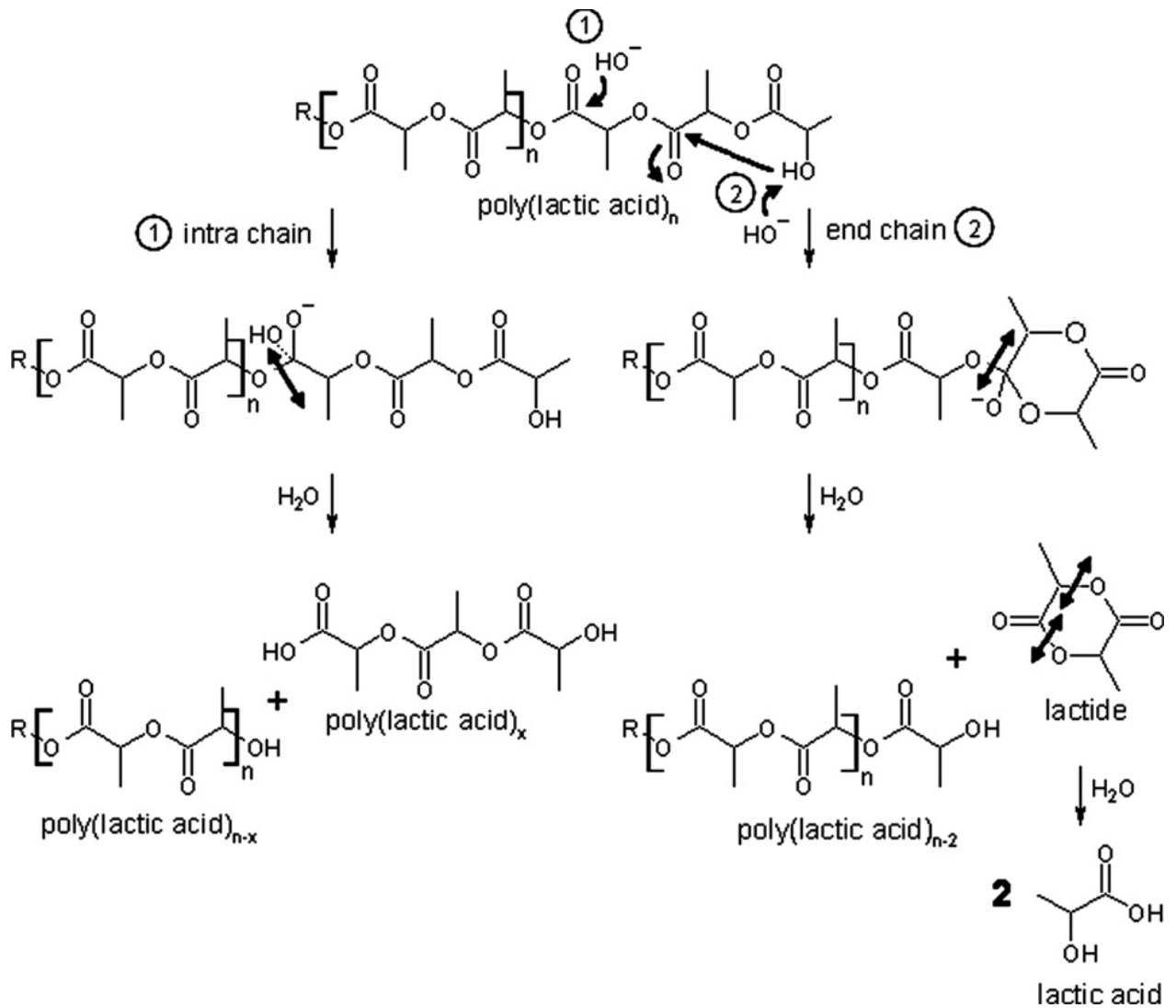
L'hydrolyse de manière générale est caractérisée par l'équation bilan suivante :



L'hydrolyse chimique peut avoir lieu en milieu basique ou être catalysée en milieu acide et provoque des ruptures de liaisons esters de manière aléatoire ou en bout de chaîne, cela dépend de la nature de l'hydrolyse et du type de polymère. L'hydrolyse basique du Poly(acide lactique) (PLA) intervient par rupture au hasard de la chaîne alors que l'hydrolyse acide se fera préférentiellement en fin de chaîne [40]. Dans le cas du PLA et des poly(a-esters) de manière générale, le mécanisme d'hydrolyse a été identifié [41, 42] et il est clairement désigné comme une étape prépondérante de la dégradation, le pourcentage de rupture de liaison esters déterminé par FTIR étant peu différent en présence ou en absence de micro-organismes [43]. L'hydrolyse

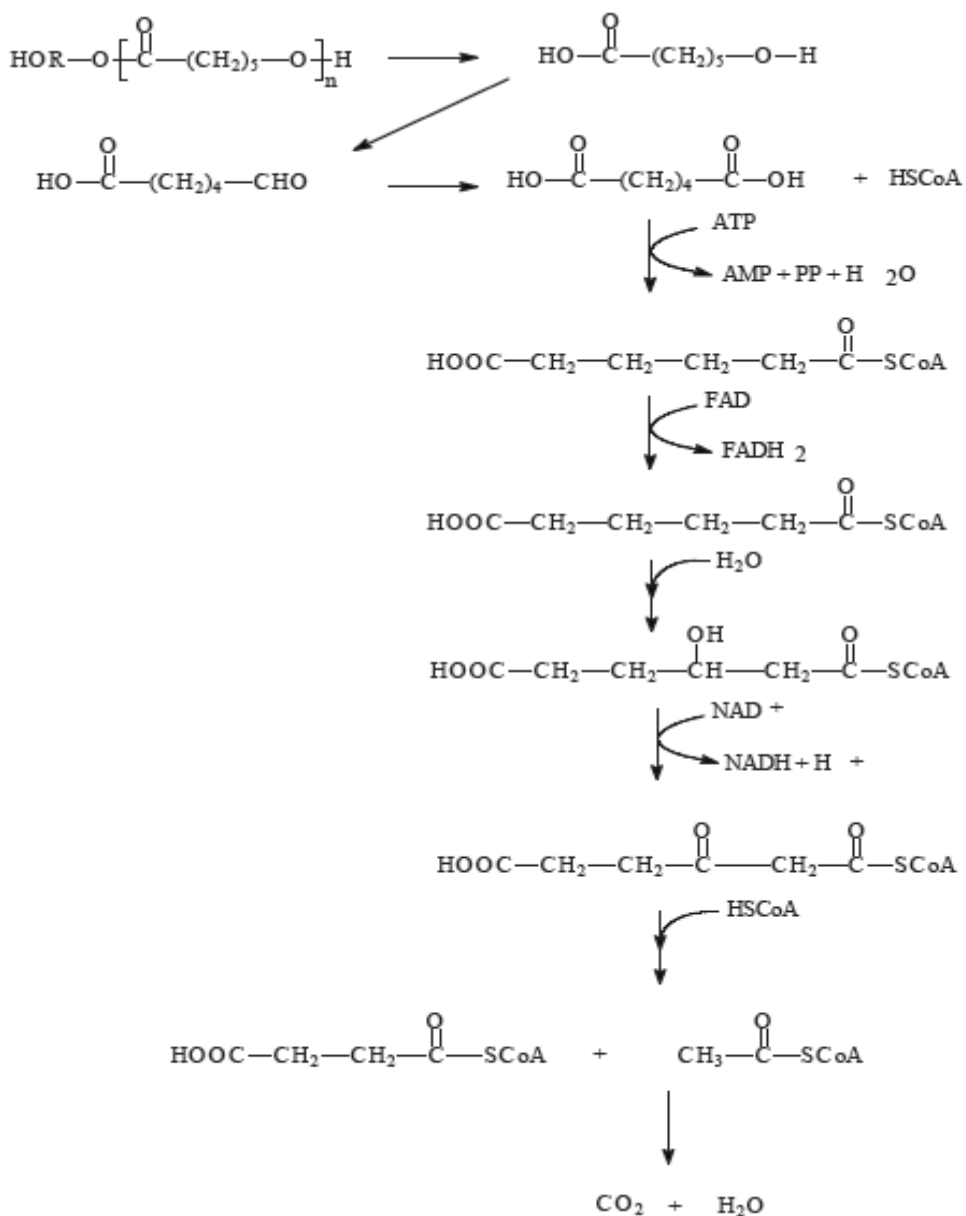


libère des oligomères de plus petites tailles qui peuvent catalyser l'hydrolyse et migrer dans le milieu extérieur où ils pourront à leur tour être dégradés par les micro-organismes.



**Figure II-1** : Hydrolyse du PLA dans un milieu alcalin [44].

Dans le cas des poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates) (PHA) ou du poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) qui sont des polymères plus hydrophobes, la participation de l'hydrolyse chimique à la dépolymérisation des longues chaînes semble être plus réduite [45].



**Figure II-2** : Mécanisme proposé pour la métabolisation de la PCL [19].

Globalement, la sensibilité d'un polymère à l'hydrolyse dépendra [40] :

- De ses propriétés physico-chimiques comme l'hydrophobicité, la masse molaire, ou la température de transition vitreuse ;
- Le taux de cristallinité ;
- Des sous-produits de dégradation (capacité à auto-catalyser la réaction).

### II.2.2 Hydrolyse enzymatique

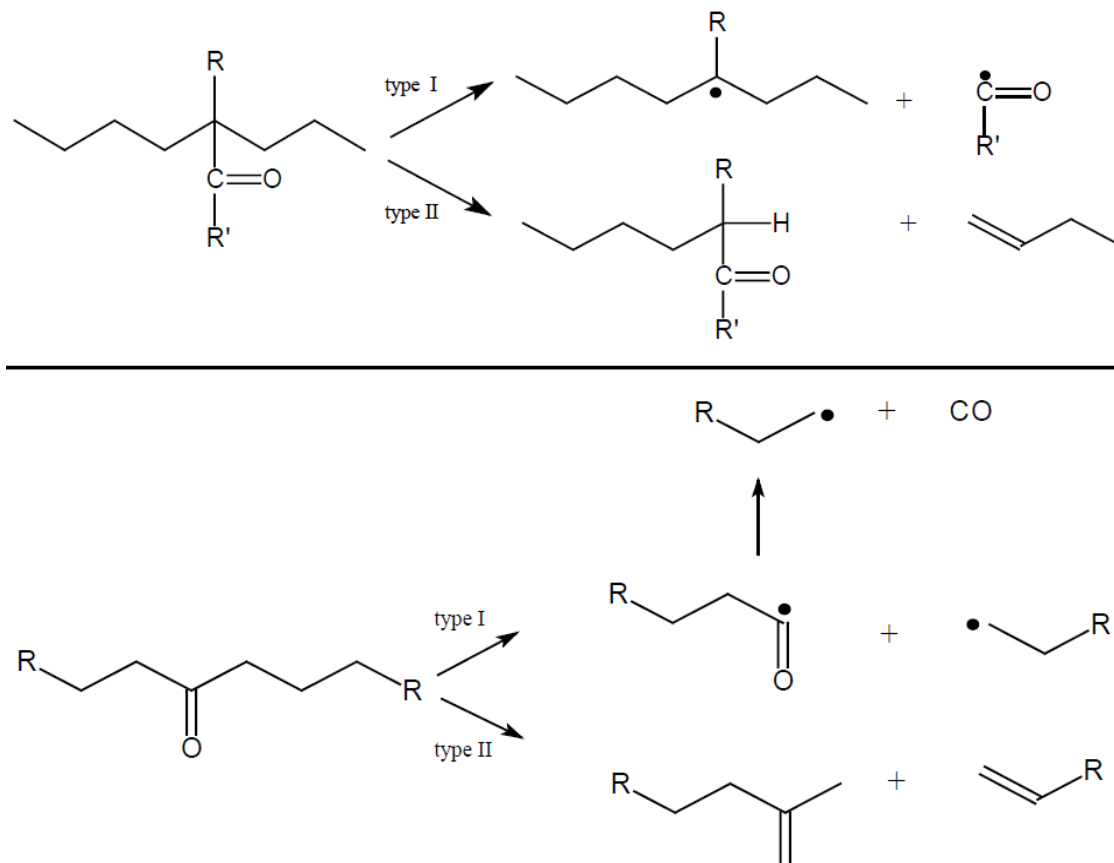
Il existe de très nombreux micro-organismes produisant les enzymes susceptibles d'hydrolyser des polyesters dans le sol, le compost ou d'autres milieux aquatiques. Certains micro-organismes produisent naturellement les enzymes hydrolysant le poly ( $\beta$ -hydroxyalcanoates), car c'est un polymère qu'ils accumulent naturellement comme réserve de carbone dans certaines conditions nutritives. Cependant, il a été mis en évidence divers types d'enzymes pouvant hydrolyser de la PCL, du PLA ou d'autres copolyesters comme le poly (butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) ou encore certains polyester-amide commerciaux comme le BAK produit par la société Bayer [46].

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de deux manières différentes [47, 48]. Dans le premier cas des endo-enzymes provoquent la rupture des liaisons esters au hasard 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. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affecte alors que l'on peut observer une perte de masse globale.

Ces premières ruptures de chaînes sont réalisées par des enzymes extracellulaires car les longues chaînes carbonées de polyesters ne sont pas solubles et trop importantes pour pénétrer dans la cellule. Ce ne sont que les sous-produits d'hydrolyse (enzymatique ou chimique) de tailles plus réduites et solubles qui sont incorporés dans la cellule pour être minéralisés sous forme de CO<sub>2</sub> (ou de méthane en absence d'oxygène) ou incorporés dans de la nouvelle biomasse.

### II.2.3 Photo-dégradation

Les polymères classiques comme le polyéthylène, le polypropylène ou encore le polystyrène sont connus pour être particulièrement résistants à toute sorte d'altération provoquée par leur environnement et notamment aux attaques enzymatiques ou aux réactions d'hydrolyse. Cependant il est possible d'augmenter leur sensibilité au rayonnement UV pour initier une première dégradation. Certains fabricants ont donc incorporé dans le squelette du polymère des groupements carboxyles par le biais d'une copolymérisation avec des cétones vinyliques ou du monoxyde de carbone [49]. Le rayonnement UV provoque la dégradation par rupture de la chaîne principale du polymère suivant la réaction de *Norrish* de type I ou II (**Figure II-3**).



**Figure II-3 :** Mécanismes de rupture de chaîne pour les polyéthylènes contenant des groupements carbonyles photosensibles [49].

## II.3 Les paramètres qui influencent la biodégradation

### II.3.1 La flore microbienne

Il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de suivre l'évolution des populations microbiennes aux cours d'un processus de compostage. Ceci est dû au fait que les micro-organismes qui sont responsables des divers types de réactions biochimiques sont très difficiles à isoler et par conséquent à dénombrer [22].

La température durant le compostage étant relativement élevée (jusqu'à 58°C suivant les normes) les micro-organismes actifs sont des micro-organismes thermophiles. Cependant l'analyse d'un prélèvement de milieu pour en analyser la composition biologique ne permet pas

de différencier les micro-organismes réellement responsables de la biodégradation du matériau de ceux qui subsistent dans le compost en se nourrissant des restes de matières carbonées naturellement présents dans ce milieu, ou encore des champignons qui sporulent dans le compost en attendant des conditions de croissance plus favorable. Néanmoins, la capacité d'une souche microbienne à dégrader un polymère particulier pourra être étudié en la mettant seule en présence du polymère en milieu gélosé [41, 50, 51].

Des travaux ont cependant montré l'influence de grandes classes de micro-organismes sur le biodégradation de quelques polymères biodégradables. Par l'utilisation de deux inoculums différents, l'un riche en champignons et actinomycètes et l'autre pas, on peut montrer le rôle prépondérant que jouent ces deux grandes classes de micro-organismes (les thermophiles en particulier) dans la biodégradation du poly ( $\epsilon$ -caprolactone) en milieu compost [52]. Constatation similaire pour Nishide et al [53], lors d'un test de dégradation par enfouissement, qui ont ajouté un fongicide dans le milieu et stoppé ainsi toute activité de dégradation du poly ( $\epsilon$ -caprolactone) mais également du PHB/HV. Au contraire, l'ajout d'un bactéricide (streptomycine) n'a pas affecté significativement le déroulement de la biodégradation.

En 2001, Tokiwa et al [54] ont testé la capacité d'échantillons microbiens issus de sol, d'eau ou de compost à dégrader quatre polyesters couramment considérés comme biodégradables (PCL, PHBV, PLA et Poly(buthylène succinate) par la méthode dite de la *zone claire* en boîte de Pétri. Ils ont pu observer que le nombre de micro-organismes capables de dégrader chaque polymère est inversement proportionnel à la température de fusion du polymère. En effet, pour la PCL et le PHBV dont les températures de fusion sont respectivement de 60°C et 113°C, les souches microbiennes pouvant les dégrader sont très largement répandues, alors qu'elles sont beaucoup moins nombreuses pour le PBS ou le PLA dont les températures de fusion sont de 175°C et 180°C. Ces observations sont valables lorsque le test de la *zone claire* s'est effectué à 30°C ou à 50°C.

De manière générale, on peut supposer que le processus de biodégradation d'un polyester biodégradable quel qu'il soit, n'est jamais le fait d'une seule et unique souche et d'une même espèce microbienne. L'assimilation totale de l'ensemble du carbone du matériau résulte de la synergie de plusieurs espèces qui cohabitent dans le compost et dont la participation à la biodégradation est régulée par les paramètres physico-chimiques du milieu comme le pH ou le rapport C/N. Ces paramètres sont susceptibles de varier en fonction des sous-produits de dégradation libérés par les micro-organismes eux-mêmes.

## **II.3.2 Paramètres physico-chimique du milieu**

### **II.3.2.1 La teneur relative en eau**

La teneur relative en eau est évidemment un facteur limitant de la croissance des micro-organismes et donc du taux de dégradation d'un polymère. C'est le taux d'humidité relative qui va faciliter ou non l'accessibilité des micro-organismes du milieu au substrat à dégrader. Dans le cas d'un test de biodégradation en milieu liquide sous agitation constante, le polymère à dégrader sera forcément en contact avec les micro-organismes alors que dans un milieu solide (à base de compost ou de sol) agité périodiquement par l'action de l'opérateur, le polymère est moins facilement accessible, phénomène a été mis en évidence en observant la biodégradation d'un polymère naturel facilement biodégradable comme l'amidon dans un milieu minéral liquide et un compost [29]. Dans les deux cas on obtient un taux de minéralisation équivalent mais pour le milieu liquide la phase plateau indiquant la disparition de l'amidon est atteinte au bout de seulement 8 jours, alors qu'il faut attendre le onzième jour dans le compost. D'autres auteurs ont observé l'influence du taux d'humidité d'un compost sur la disparition de film d'acétate de cellulose avec un degré de substitution de 1,7. Pour des taux d'humidité de 60, 50 et 40%, les films disparaissent respectivement au bout de 6, 16 et 30 jours. Une diminution du taux d'humidité réduit donc de manière drastique la biodégradabilité de film de d'acétate de cellulose [56].

### **II.3.2.2 Température**

Les températures élevées sont, en général, un facteur qui favorise l'ensemble des réactions abiotiques comme l'oxydation des films de polyéthylène [57]. Lorsque la température du milieu est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, l'absorption d'eau est favorisée du fait de la mobilité des chaînes favorisant ainsi l'hydrolyse chimique [43]. Cela a logiquement pour conséquence d'accélérer le rendement final du processus de biodégradation.

Cela est particulièrement vrai pour le PLA dont le taux de dégradation abiotique augmente avec la température [43]. Des tests de biodégradation effectués à 40°C, 50°C et 60 °C sur ce polymère montrent que l'on observe une diminution de la masse molaire mais pratiquement aucune perte de masse sur les échantillons placés à 40°C et 50°C en présence de micro-organismes. Au contraire, à 60°C, température supérieure à la température de transition vitreuse du matériau (environ 58°C), on constate une perte de masse significative. Cela peut s'expliquer

par le fait que les petits oligomère, libérés par l'hydrolyse due à l'absorption de l'eau dans le matériau, peuvent dans ce cas migrer vers le milieu extérieur du fait de l'état caoutchoutique du matériau. Les mêmes résultats ont été observés par d'autres auteurs dans des environnements biotiques pour des tests à 28, 40 et 55°C [58]. On observe des résultats similaires pour plusieurs types de polymères biodégradables [53, 59].

### II.3.2.3 pH

Pour garantir la survie de la flore microbienne dans le milieu, il est nécessaire de maintenir un pH proche de la neutralité. Les tests en milieu liquide sont donc effectués dans des solutions tamponnées. Il en est de même pour l'utilisation de milieux solides inertes qu'il est nécessaire de compléter avec un milieu minéral tamponné. Le compost étant un milieu complexe, aussi bien d'un point de vue organique que minéral, il est en général « naturellement » tamponné à un pH proche de 7 en fin de phase de maturation par les très nombreuses espèces chimiques qui le composent [60]. Il a été aussi montré que le PLA présente une meilleure dégradation hydrolytique dans un milieu tamponné à pH 7,4 plutôt qu'à 3,7 [42]. Ceci serait dû à une meilleure absorption de l'eau dans le cœur du matériau dans le cas du milieu tamponné à pH 7.4, ce qui favorise évidemment la rupture des liaisons ester par hydrolyse.

### II.3.2.4 Rapport C/N

La norme *ASTM D-5338-92* préconise un rapport C/N compris entre 10 et 40 pour le compost utilisé lors d'un test de biodégradation. Cependant, ce paramètre est très variable en fonction du type de déchets dont est composé le compost (déchets ménagers souvent très riches en matière azotée ou déchets agricoles « verts » comme des chutes de taille de haies ou des tontes d'herbes).

## II.3.3 Structure et propriétés du polymère

### II.3.3.1 Taux de cristallinité

L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradée. En effet, plusieurs auteurs ont observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier [61, 43]. Cela se traduit par une augmentation du taux de cristallinité du résidu non dégradé au cours du test de dégradation. Cela peut s'expliquer par le degré d'organisation élevé des chaînes de polymère dans les parties cristallines du matériau, qui limite leur accessibilité aux enzymes susceptibles de rompre les liaisons. La pénétration de l'eau dans le

matériau est également meilleure dans les parties amorphes, c'est en partie ce phénomène qui est à l'origine de processus très particulier de biodégradation d'un bloc de PLA [62].

### II.3.3.2 Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat

La taille, le format et la granulométrie de l'échantillon sont directement en rapport avec la *surface de contact spécifique micro-organismes/substrat*. On observe donc que le même matériau subira une biodégradation d'autant plus rapide que la surface de contact est importante. Ce phénomène facilement mis en évidence en comparant les vitesses de dégradation de plaques d'amidon extrudés entières ou broyées en milieu liquide, qui sont respectivement de 530 et 850 mg de carbone par jour [55].

Le cas du poly (acide lactique) et de ses copolymères avec le poly (acide glycolique) est néanmoins très particulier. La morphologie ou la taille de l'échantillon à dégrader conditionne directement le mode de dégradation subi. En effet, pour des plaques ou des films suffisamment épais dans des conditions hydrolytiques en milieu liquide [63], l'eau diffuse dans le cœur du matériau et l'hydrolyse des liaisons esters provoque la libération d'oligomères de petites tailles qui peuvent diffuser dans le milieu. Au bout de quelques temps on obtient des structures dites *hollow body* où le bloc de matériau a préservé sa forme générale mais le cœur a subi une dégradation très importante voire une perte de masse. Ce phénomène a également été observé pour la dégradation de plaques extrudées de PLA (0,66 mm) dans du compost [55]. Aucun dégagement de CO<sub>2</sub> synonyme de minéralisation n'a été observé au bout de 45 jours de test mais l'auteur a mis en évidence visuellement une différenciation cœur/peau qui a été confirmée par analyse DSC. Des tests de biodégradation dans le compost avec des films de PLA plus fins ont permis de mettre en évidence la minéralisation de ce matériau dans le compost [64]. Cependant, il est difficile voire impossible de déterminer le mode de dégradation du matériau, dans ce genre de test, car on ne peut toujours récupérer l'échantillon au cours de test. Ce processus particulier pourrait s'expliquer par le fait que la dégradation au cœur du matériau est autocatalysée par les groupements carbonyles qui apparaissent au fur et à mesure des ruptures de liaisons esters provoquées par l'absorption de l'eau. Au contraire, à la surface du matériau ces groupements carbonyles seraient rapidement neutralisés par le milieu liquide tamponné utilisé, empêchant ainsi tout phénomène de catalyse [42].

D'autres auteurs ont comparé la minéralisation de plusieurs polymères biodégradables (PBSA, PCL, PLLA, PBS) sous forme de poudre et de film d'épaisseurs différentes. Il apparaît



que pour les polymères facilement biodégradables comme le PBSA et la PCL, on ne note pas de différences importantes entre les profils de courbe de minéralisation, ni dans le taux de minéralisation. Par contre pour le PLLA (100% cristallin) et le PBS qui sont légèrement plus résistants, on observe un taux de minéralisation plus important dans le cas des poudres [65].

### II.3.3.3 Composition du polymère

Lors de la dégradation de copolymères comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) on peut observer une certaine sélectivité de la part des enzymes. Si l'augmentation de la proportion d'unité HB dans le polymère semble favoriser le taux de dégradation des copolymères PHBV dans le compost ou dans des conditions hydrolytiques [62, 66], il semble que les enzymes ont tout de même une préférence pour les unités HB car la concentration d'unité HV mesurée par IRTF-ATR à la surface d'un film augmente au cours de la biodégradation du matériau dans le compost [67]. L'ajout d'unité HV au poly (3-hydroxybutyrate) a cependant pour conséquence de faire diminuer le taux de cristallinité du matériau qui est un facteur influant de la biodégradation des matériaux comme expliqué plus haut.

Pour les co-polyesters de poly (D-acide lactique-co-L-acide lactique), il a été mis en évidence une préférence de la protéinase K pour l'hydrolyse des liaisons esters D-L, L-D et LL. En conséquence les auteurs ont observé des taux de dégradation décroissants pour le PLA<sub>40</sub> puis le PLA<sub>25</sub> et enfin le PLA<sub>10</sub>, contenant respectivement 40, 25 et 10% d'isomère L [68]. Cette enzyme n'est, par contre, pas capable de dégrader le poly (D-acide lactique). Au contraire, la copolymérisation de 50% d'unité D dans la chaîne carbonée permet de ramener la période de demi vie du PLA<sub>50</sub> à 10 semaines au lieu de 110 semaines pour le poly (L-acide lactique) dans le cas de test en milieu liquide tamponné visant à estimer la dégradation hydrolytique du PLA [69]. On a donc une influence différente de la proportion d'unité L dans le polymère suivant que l'on se place dans des conditions d'hydrolyse chimique ou biologique.

### II.3.3.4 hydrophobie

Il est couramment admis qu'un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de biofilm et l'adsorption des

micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles. Nous avons vu plus haut que l'absorption d'eau dans la matrice des poly ( $\alpha$ -hydroxyacides) est un processus important voire indispensable dans le processus de bio-assimilation de ce type de polymères biodégradables [69].

Cependant tous les polymères hydrosolubles ne sont pas biodégradables et l'eau n'a que très peu ou pas d'influence sur la biodégradation dans le compost de certains polymères biodégradables comme le PHBV [67].

## **II.4 Méthodes d'estimation de la biodégradation d'un matériau polymère**

Le but de ce paragraphe est de synthétiser les différentes méthodes et techniques qui sont utilisées pour caractériser et/ou quantifier la biodégradation d'un matériau.

### **II.4.1 Paramètres de mesure**

Il est possible de suivre la biodégradation d'un matériau en étudiant différents paramètres. Ces paramètres vont permettre d'apporter diverses indications sur le degré d'avancement de la dégradation. Le ou les paramètres utilisés pour estimer/observer la biodégradation d'un matériau conditionnent directement l'interprétation que l'on pourra tirer des résultats obtenus. En effet, tous ne permettent pas de conclure à une réelle bio-assimilation du polymère, mais témoignent d'une altération de l'intégrité physique du matériau ou d'une éventuelle modification des propriétés physico-chimiques et/ou mécaniques.

#### **II.4.1.1 Perte de masse**

La mesure de la biodégradabilité par perte de masse consiste à peser à un temps donné la masse de l'échantillon placé dans un milieu de biodégradation quelconque. Cette masse rapportée à la masse initiale de l'échantillon avant le test permet d'obtenir un pourcentage de perte de masse de l'échantillon. C'est sans doute la méthode la plus élémentaire pour avoir une première idée du comportement d'un polymère dans le compost. Elle peut être appliquée quel que soit le milieu (compost ou milieu minéral liquide), mais il y a des précautions à prendre pour obtenir des résultats corrects :

- Lors de la pesée de l'échantillon il est nécessaire de le soumettre à un nettoyage parfait pour ne pas fausser la mesure de la masse. Or dans le cas d'un développement microbien à la surface du film, il est parfois très difficile de s'assurer que la surface de celui-ci est totalement propre.

- L'échantillon est susceptible d'absorber de l'eau (PLA), il est donc nécessaire de bien le faire sécher avant la pesée

Il est important de noter que cette mesure reste valable tant que l'intégrité du matériau est conservée. Dans le cas contraire la perte de masse n'est plus du tout significative de l'état de dégradation du matériau testé. Dans le cas où les températures appliquées tout au long du test sont élevées (58°C pour la *norme européenne 14855*), il est assez courant, pour un film, d'observer une fragmentation totale en de multiples morceaux plus ou moins importants à cause d'une altération irréversible des propriétés mécaniques. Alors, la pesée d'un des fragments ne donne pas une estimation satisfaisante de la perte de masse de l'échantillon. Il est important de noter qu'une perte de masse n'est absolument pas une preuve valable d'une quelconque biodégradation de l'échantillon et donc encore moins de sa bio-assimilation car il se peut que la fragmentation de l'échantillon ne soit que la conséquence d'une altération due aux facteurs abiotiques du milieu.

#### **II.4.1.2 Développement microbien**

Le développement microbien est généralement utilisé pour déterminer la capacité d'une ou plusieurs souches données à dégrader un polymère particulier. Différentes méthodes sont utilisées pour mettre en évidence le développement microbien. La plus simple consiste à observer le développement d'une colonisation à la surface d'un film de polymère. Dans ce cas l'estimation du développement microbien ne sera que visuelle.

La méthode dite de la *zone claire* est également utilisée lorsque l'on pratique un test en boîte de Petri sur milieu gélose. Dans ce cas le polymère, qui est la seule source de carbone présente dans le milieu de culture, est ajouté à la gélose sous forme de poudre très fine, ce qui a pour conséquence de la rendre 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 [70].

Ce paramètre de mesure ne permet donc pas une estimation chiffrée de l'état de biodégradation du polymère testé mais peut néanmoins fournir une première information quant à la résistance du matériau aux attaques microbiennes, avant de mettre en œuvre des tests plus avancés. C'est également le moyen le plus efficace pour rechercher la présence dans un milieu naturel de souches microbiennes capables de dégrader un polymère donné.

#### **II.4.1.3 Suivi des propriétés mécaniques et analyses physico-chimiques**

Il est possible de suivre une ou plusieurs caractéristiques intrinsèques du matériau non dégradé comme la température de transition vitreuse, le taux de cristallinité ou encore mettre en évidence

l'apparition de sous-produits de dégradation spécifiques. Ces analyses peuvent permettre de rendre compte d'une altération de la structure chimique ou des propriétés mécaniques du matériau alors qu'aucune trace de biodégradation n'est visible, ou encore apporter des informations sur le type de mécanismes mis en jeu lors du processus de biodégradation.

#### **II.4.1.3.1 Analyse par infrarouge**

L'analyse infrarouge d'un polymère donne un spectre de pics caractéristiques du type de liaison mis en jeu. Par conséquent, si une de ces liaisons est rompue suite à une attaque microbienne ou à cause des conditions du milieu de dégradation, le spectre infrarouge du polymère sera modifié. Des travaux ont permis de mettre en évidence une variation significative du pic caractéristique de cette liaison au cours de la dégradation d'un PLA dans divers milieux de dégradation [43]. Cette variation a notamment pu être chiffrée grâce à l'utilisation des pics caractéristiques des liaisons C-H du polymère comme étalon interne, car elles ne sont pas affectées par le processus de biodégradation. Cet étalon interne permet de normaliser l'aire des pics liés à la liaison ester quel que soit la concentration de l'échantillon et permet donc de quantifier une éventuelle variation.

#### **II.4.1.3.2 Chromatographie, suivi des sous-produits de dégradation**

Au cours de la dépolymérisation d'un polymère, celui-ci libère des molécules qu'il est possible d'extraire sélectivement avec un solvant adéquate. On peut alors les identifier et suivre leur évolution dans le milieu par chromatographie **Braude et al** ont pu ainsi suivre par électrophorèse capillaire la dépolymérisation du PHB en milieu hydrolytique et mettre en évidence la formation d'acide crotonique par recombinaison des monomères d'acide hydroxybutirique [71]. **Lindstrom et al** ont déterminé quantitativement les sous-produits de dégradation du PBS et du PBA par Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, au cours de test en milieu hydrolytique [72].

Dans le cadre de la dégradation d'un co-polyester, ce type d'analyse peut mettre en évidence les unités qui sont préférentiellement hydrolysées par les micro-organismes ou lors d'attaques chimiques.

#### **II.4.1.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC), suivi du poids moléculaire**

Si le milieu utilisé le permet, il est possible de suivre l'évolution du poids moléculaire moyen du polymère résiduel non encore dégradé par chromatographie d'exclusion stérique. La

dépolymérisation du polymère n'entraîne pas nécessairement une diminution du poids moléculaire moyen, notamment dans le cas d'une dépolymérisation due en majeure partie à une attaque enzymatique où le mode d'attaque des enzymes aura une influence importante sur les résultats obtenus en SEC.

#### **II.4.1.3.4 Propriétés physiques et mécaniques**

Il se peut qu'un matériau placé dans un milieu de dégradation donné ne subisse que quelques ruptures de chaîne qui ne provoquent pas de perte de masse, de libération de monomère ou de minéralisation. Dans le cas de ces matériaux plus résistants, l'analyse des propriétés mécaniques et/ou physico-chimiques du matériau permet de mettre en évidence une altération qui n'est souvent que la conséquence des facteurs abiotiques du milieu tel que l'humidité ou la température. Ces altérations mécaniques peuvent également être une étape préliminaire et nécessaire avant qu'une éventuelle dépolymérisation n'ait lieu.

On peut mettre en évidence par DSC, lors de la dégradation de plaque de PLA, une différenciation cœur/peau dans l'état du matériau, après 45 jours d'exposition en milieu liquide, compost ou solide inerte [47].

Dans le cas du PHBV, les analyses DSC après 50 jours d'exposition dans le compost, montre que le taux de cristallinité du film restant ne varie pas ou peu, tout comme le poids moléculaire moyen. Les auteurs ont pu conclure que leur film de PHBV n'était dégradé que par un phénomène d'érosion à la surface et qu'aucune réaction de dépolymérisation n'avait lieu dans la matrice même du film [73].

## **II.4.2 Respirométrie**

### **II.4.2.1 Principe**

En conditions aérobie, le but des mesures dites de respirométrie est de quantifier la dégradation ultime du matériau, c'est-à-dire sa disparition complète du milieu par assimilation par les microorganismes présents. Cette mesure peut se faire en mesurant l'un ou l'autre des paramètres suivants :

- la quantité d'oxygène consommée par les micro-organismes du milieu pour minéraliser spécifiquement le polymère sous forme de dioxyde de carbone.
- la quantité de dioxyde de carbone libérée due à la minéralisation spécifique du matériau à tester par les micro-organismes du milieu.

#### **II.4.2.1.1 Mesure de la consommation d'oxygène**

Dans des conditions aérobies, les micro-organismes consomment de l'oxygène pour oxyder le carbone du polymère sous forme de dioxyde de carbone. On peut calculer la quantité théorique d'oxygène nécessaire pour oxyder l'ensemble du carbone présent dans le polymère. Grâce à une électrode spécifique, on peut connaître la quantité d'oxygène consommée par le milieu durant le test pour oxyder le matériau test. Le degré de biodégradation atteint par le polymère en fin de test sera donc donné par la quantité d'oxygène consommée rapportée à la quantité d'oxygène consommée si le polymère est complètement dégradé par les micro-organismes sous forme de CO<sub>2</sub>.

#### **II.4.2.1.2 Mesure de la production de dioxyde de carbone**

Il est également possible de mesurer directement le produit ultime de la biodégradation du polymère en condition aérobie. Le nombre de moles de dioxyde de carbone formées par la minéralisation du polymère est égal au nombre de moles de carbone constituant le polymère qui a été minéralisé. En divisant le nombre de moles de dioxyde de carbone formées durant un test par le nombre de moles de carbone présentes dans l'échantillon dégradé, on obtient le taux de minéralisation du polymère dans les conditions du test.

#### **II.4.2.2 Equipement pour la mesure du CO<sub>2</sub>**

Le matériel nécessaire à la mesure de l'oxygène est en général une électrode paramagnétique, plongée dans le milieu de dégradation. La mesure du CO<sub>2</sub> est la technique de mesure la plus largement répandue pour les tests de respirométrie. Par conséquent, de nombreux dispositifs pilote ont été développés pour la mise en place de test de biodégradation. Nous détaillerons dans ce paragraphe ces différents systèmes, destinés à la mesure du dioxyde de carbone produit par la biodégradation d'un polymère dans divers milieux de dégradation.

### **II.5 Les différents tests en laboratoire**

#### **II.5.1 Tests en milieu compost**

Le compostage aérobie est un procédé de dégradation contrôlée de matières fermentescibles en présence d'oxygène produisant du gaz carbonique, de la chaleur et un résidu organique stabilisé riche en composés humiques : le compost.

La phase de décomposition correspond à la dégradation des molécules les plus facilement biodégradables qui servent de substrats aux micro-organismes afin de coloniser le milieu. Ceux-ci vont se développer, et augmenter leur activité d'oxydation des molécules plus résistantes (cellulose, hémicellulose, lignines, tanins). Cette forte activité entraîne une rapide augmentation de la température jusqu'à 65°C. Pendant cette phase qui dure trois mois, les besoins en oxygène sont élevés et le dégagement de CO<sub>2</sub> intense.

La phase de maturation est une phase très lente qui correspond à la réduction des besoins en oxygène, à une baisse de la température jusqu'à 55°C (développement d'une flore microbienne mésophile) et à une diminution de l'humidité au sein de l'andain. D'un point de vue biochimique, c'est durant cette phase de 2 mois, que les substrats humiques sont élaborés. Le dégagement de CO<sub>2</sub> est plus faible.

### **II.5.2 Tests en milieu liquide**

Le premier test visant à estimer la biodégradation d'un matériau se déroule en milieu liquide, c'est le test de Sturm. Une solution ne contenant que des éléments minéraux sert de milieu de croissance à un inoculum biologique pouvant provenir d'un extrait de compost de sol ou de boues activées de station d'épuration. 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 disponible 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 débarrassé de CO<sub>2</sub>. Ce dernier est piégé dans une solution alcaline d'hydroxyde de baryum et dosé par titration de l'excès de BaOH qui n'a pas réagi.

### **II.5.3 Tests en milieu gélosé**

Pour les tests en boîte de Petri 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. Ces résultats doivent cependant être interprétés avec prudence car les conditions d'incubation, notamment la température sont susceptibles 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 incapables de se développer aux dépens du polymère s'il n'avait pas subi une première altération. Cette observation est particulièrement valable pour les polyesters sensibles à l'eau comme le PLA.

Ces tests en boîte de Petri 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.

## **II.6 Conclusion**

La biodégradabilité d'un matériau plastique ne peut être estimée par une seule méthode du fait de la complexité biologique impliquée dans le phénomène de biodégradation et le nombre de paramètres à prendre en compte. Cependant, les méthodes microbiologiques peuvent être complétées par les méthodes enzymatiques afin de pouvoir confirmer la biodégradabilité du polymère testé. Néanmoins, les tests menés dans un laboratoire ne peuvent pas exclure des tests dans des conditions similaires à celles de l'environnement.



Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et les différentes formulations élaborés, ainsi que les diverses techniques utilisées pour suivre la biodégradation et l'hydrolyse des mélanges polyacide lactique/polycaprolactone, des nanocomposites binaires (PLA/C30B, PCL/C30B) et ternaires (PLA/PCL/C30B).

### III.1 Matériels utilisés

#### III.1.1 Polymères

##### a). Polyacide lactique (PLA)

Afin de réaliser cette étude, un PLA de grade 7001D a été utilisé. Ce polymère est commercialisé par NatureWorks LLC sous le nom d'Ingeobiopolymer 7001D. Les propriétés du polyacide lactique de grade 7001D sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau III-1** : Propriétés physiques de PLA 7001D [74].

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

##### b). Poly (caprolactone) (PCL)

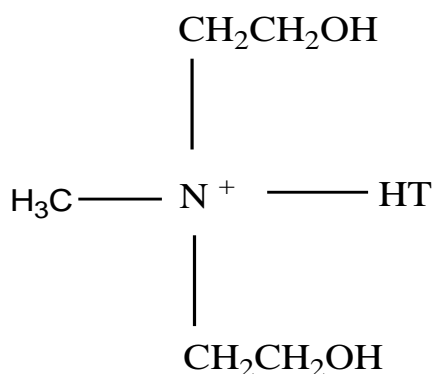
La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) utilisée dans cette étude est obtenue par polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone. Elle est commercialisée par la société Solvay Interlox sous le nom commercial de « capa 6800 ». Ces principales caractéristiques sont récapitulées dans le **tableau III-2**.

**Tableau III-2 :** Propriétés physico-mécaniques de la polycaprolactone [75].

<b>Forme physique</b>	Grains d'environ 3 mm de diamètre
<b>Masse moléculaire moyenne (g/mol)</b>	80000
<b>Point de fusion (°C)</b>	58 – 60
<b>Teneur en eau (%)</b>	< 1
<b>Indice de fluidité (g/10min) (2,16 Kg et T=190°C)</b>	7,3
<b>Densité</b>	1,11-1,46

### III.1.2 Nanocharge

La charge que nous avons utilisée est une argile modifiée par des ions Methyl Tallow, Bis-2-Hydroxyethyl (**Figure III-1**) et commercialisée par la société Southern Clay Product (Texas, USA) sous le nom de la Cloisite 30B.



**Figure III-1 :** Structure de l'ion modificateur de la cloisite 30B, où la chaîne T est une chaîne carbonée dite Tallow (T = 65% C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, 30% C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, 5% C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>).M=360,80g/mol.

Les caractéristiques principales de cette argile organophile sont représentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau III-3 :** Caractéristiques physico-chimiques de la Cloisite 30B [76].

<b>Nom commercial</b>	Cloisite 30B
<b>Fournisseur</b>	Southern Clay Products
<b>d<sub>001</sub> (Å)</b>	18,5
<b>C.E.C (meq/100g)</b>	90

<b>Facteur de forme</b>	600-1000
<b>Densité</b>	1,66-1,98
<b>Taux d'humidité (% en poids)</b>	< 2%
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	750
<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	MethylTallow, Bis-2-Hydroxyethyl Ammonium

### III.1.3 *Aspergillus Niger* (DSM 1957)

*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 telles que l'aspergillose (formation d'un bouchon mycélien entraînant bourdonnement et surdité).

### III.2 Préparation des mélanges

L'élaboration des différents matériaux, mélanges vierges et nanocomposites, a été effectuée à l'état fondu. Le mode opératoire est résumé ci-dessous:

- ❖ Les deux polymères (PLA et PCL) ont été séchés respectivement à 60°C et 40°C dans une étuve et ceci pendant 6 h [75]. La charge (C30B) a subi la même opération pendant 6 h sous une température de 60°C. Cette opération (étuvage) a pour but d'éliminer l'eau résiduelle adsorbée par ces matières.
- ❖ Par la suite, les polymères ainsi que les nanocharges sont introduits dans une extrudeuse bis-vis (5&15 Micro Compounder DSM Xplore Modèle 2005) tournant à une vitesse de 32 tr/min pendant 5 min, puis à 64 tr/min pendant 3 min [75]. La température de malaxage a été fixée à 180°C [76] pour le PLA ainsi que les mélanges PLA/PCL (avec ou sans charge) et à 120°C [77] pour la PCL (avec ou sans charge).
- ❖ Enfin, des films épais sont obtenus après injection de la matière fondue à la même température de mélangeage (180 ou 120 °C). La pression d'injection et la température du moule sont respectivement égales à 0.5 MPa et 20-30°C.

**Tableau III-4:** Composition des différentes formulations.

<b>Formulations</b>	<b>PLA/PCL/C30B</b>	<b>PLA (g)</b>	<b>PCL (g)</b>	<b>C30B (g)</b>
PLA	100 / 0 / 0	12	-	-
PCL	0 / 100 / 0	-	12	-
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub>	30 / 70 / 0	3,6	8,4	-
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub>	50 / 50 / 0	6	6	-
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub>	70 / 30 / 0	8,4	3,6	-
PLA/C30B	100 / 0 / 3pcr C30B	12	-	0,36
PCL/C30B	0 / 100 / 3pcr C30B	-	12	0,36
PLA <sub>30</sub> /PCL <sub>70</sub> /C30B	30 / 70 / 3pcr C30B	3,6	8,4	0,36
PLA <sub>50</sub> /PCL <sub>50</sub> /C30B	50 / 50 / 3pcr C30B	6	6	0,36
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> /C30B	70 / 30 / 3pcr C30B	8,4	3,6	0,36

### III.3. Etude de la dégradation des matériaux élaborés

La dégradation des films polymères et leurs nanocomposites a été suivie dans deux milieux différents à savoir, le sol (enfouissement), et en présence de l'*Aspergillus Niger* (inoculum). Avant la mise en place des différents systèmes d'études, les films polymères et nanocomposites (épais) précédemment obtenus ont été compressés pour avoir des films de faible épaisseur à l'aide d'une presse hydraulique fonctionnant sous les conditions suivantes :

- Pression : 50 bars
- Température des deux plateaux : 180°C
- Temps : 60 secondes

Les films ainsi obtenus sont découpés sous forme de rectangles (L x l), pesés et caractérisés par différentes techniques d'analyses (IRTF et DRX) avant d'être mis dans des milieux permettant leur dégradation.

### III.3.1 Test de biodégradation dans des boîtes pétri

Ce test consiste à la mise en contact des films polymères très mince, qui constitueront la seule source de carbone, avec un champignon d'*Aspergillus Niger* et un milieu de culture solide placés dans des boîtes pétri. Pour réussir cet essai, il est indispensable de passer par plusieurs étapes.

#### a). Préparation du milieu de culture (czapek-dox)

Le milieu de culture choisi est constitué de sels minéraux nutritifs, dont la composition pour 1000 ml d'eau distillée est comme suit :

**Tableau III-5** : Composition du milieu de culture [78].

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

Après la dissolution totale des cinq sels dans 500 ml d'eau distillée, de pH égale 6,8. Pour avoir un milieu solide, on a préparé une solution de 500 ml contenant 15 g d'agar qui a été mélangé avec la première solution. La suspension résultante est autoclavée à 120°C pendant 20 min pour éliminer toute activité microbienne susceptible de contaminer nos échantillons.

#### b). Incubation des boîtes pétri

Avant de commencer la manipulation, on a procédé au nettoyage du lieu d'expérience et à la stérilisation des films polymères par de l'eau javel et de l'éthanol, respectivement en présence de deux becs benzène (allumés pendant toute la durée d'expérience). Après cette étape, un volume suffisant du milieu nutritif est versé dans des boîtes pétri auxquelles nous avons mis un échantillon à une formulation. Cette manipulation s'est achevée par la déposition d'une quantité d'*Aspergillus Niger* sur la surface des films polymère et la fermeture des boîtes pétries. Les boîtes pitri ont été incubées à une température constante de 30°C ; à l'aide d'une étuve pendant 30jours.

### III.3.2 Enfouissement dans le sol

#### a). Provenance et préparation du sol

Le sol que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude est récupéré de la décharge sauvage de Boulimat (située à 18 km de la ville de Béjaïa et à 100 m de la mer). La raison pour laquelle on a choisi ce site repose sur le fait que la majorité des rejets plastiques (post-consommation) sont regroupés dans celui-ci. Le sol a été prélevé à des profondeurs d'environ 20 cm est débarrassé de toutes les impuretés (verres, plastiques, métaux et pierres) puis étalé à l'aire libre pendant une semaine. Par la suite une opération de tamisage est effectuée au moyen d'un tamis ayant des mailles de 2mm de diamètre.

#### b). Enfouissement des films polymères

Deux échantillons de chaque formulation sont enfouis dans deux boîtes en plastique transparentes sans couvercles de dimensions 25x 16 x 12 cm<sup>3</sup> remplies par le sol jusqu'à une hauteur de 8 cm.

### III.4 Techniques de caractérisation

La biodégradation et la dégradation de nos échantillons ont été mises en évidence par différentes techniques d'analyses (DRX, IRTF et perte de masse) mais aussi par un test visuel direct de leur surface.

#### III.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques utilisées pour caractériser les changements structuraux que peuvent subir les matrices polymères après n'importe laquelle type de dégradation. Cette technique permet l'enregistrement des pics cristallins et par conséquent, le calcul du taux de cristallinité.

Un appareil de type X Pert Pro Panalytical a été utilisé pour la caractérisation des matériaux (éprouvette) préparés. L'analyse est faite sous les conditions opératoires suivantes :

- ✚ La raie Cu-K est utilisée à une longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$  avec une source de rayons X de cuivre Cu alimentée par un courant de 40 kV et une intensité de 30 mA.
- ✚ Les diffractogrammes ont été enregistrés de 1 à 40° (2 $\theta$ ) avec un pas de 0.017.

### III.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert (équation 1):

$$A = \varepsilon * l * C$$

Avec :

$C$  ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) : concentration de l'espèce absorbante.

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

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

### III.4.3 Perte de masse

La perte de poids ( $P$ ) des différents échantillons a été mise en évidence par une simple mesure de la variation de la masse des films après une durée bien spécifique par rapport à l'état initial (équation 2).

$$P (\%) = \frac{M_0 - M(t)}{M_0} * 100$$

Avec ;

$M_0$  : est la masse des films initialement mesurée.

$M(t)$  : est la masse des films après une certaine durée de dégradation. Cette masse est mesurée après une opération de nettoyage et d'étuvages des différents échantillons.

## Chapitre IV : Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré aux différents résultats obtenus et à leurs discussions.

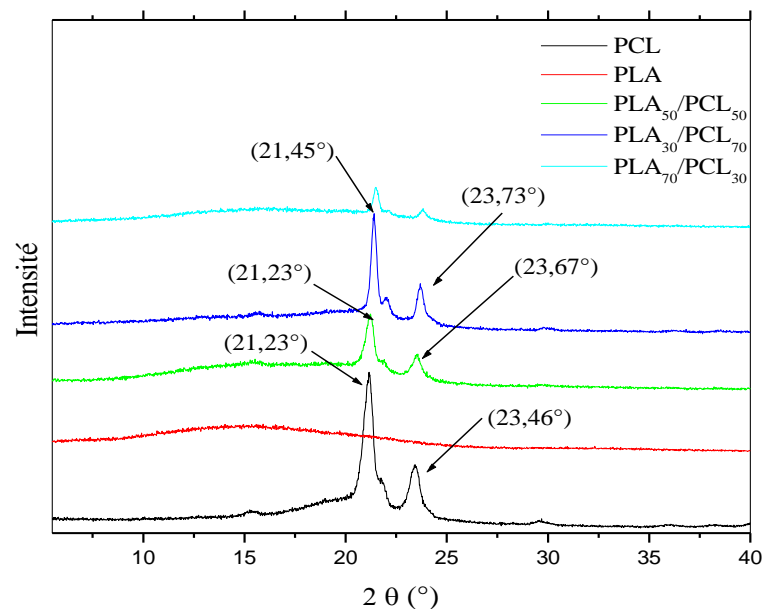
### IV.1 Caractérisation des films polymères avec et sans la nanocharge

#### IV.1.1 Etude par diffraction des rayons X (DRX)

Cette méthode est utilisée afin d'identifier les différents pics caractéristiques des polymères vierges, de leurs mélanges et de leurs homologues nanocomposites.

La **figure IV-1** représente les spectres de diffraction des Rayons-X (DRX) des polymères vierges (PLA, PCL) et de leurs mélanges (PLA/PCL).

Le diffractogramme DRX de la PCL montre l'existence de deux pics cristallins à  $2\theta$  égale à  $23,46^\circ$  et  $21,23^\circ$ , ce qui confirme le caractère semi-cristallin de ce polymère [79]. Cependant, le polyacide lactique est caractérisé par l'absence de pic dans le domaine  $[0-40^\circ]$ , qu'on peut attribuer au caractère amorphe de ce polymère [80]. Or, il est bien connu dans la littérature que le polyacide lactique semi-cristallin possède deux pics intenses aux alentours de  $17,1^\circ$  et  $19,5^\circ$  [80].

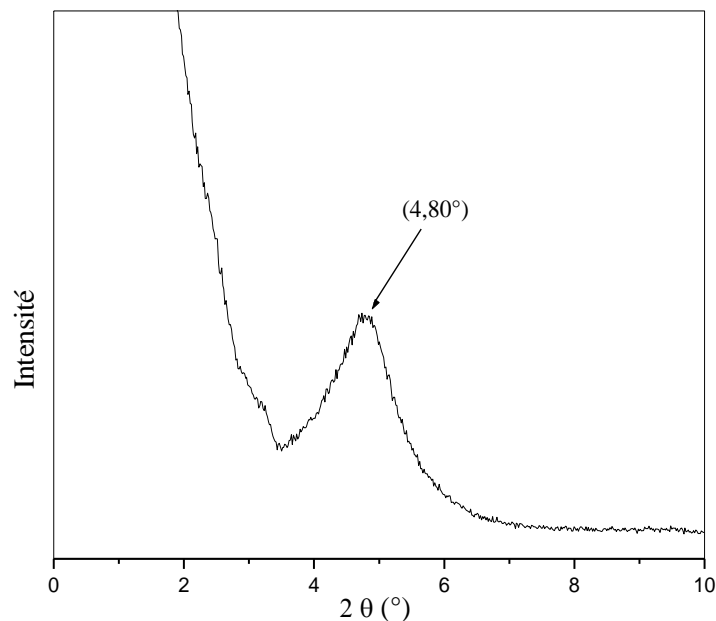


**Figure IV-1:** Diffractogrammes DRX de la PCL, du PLA et leurs mélanges.

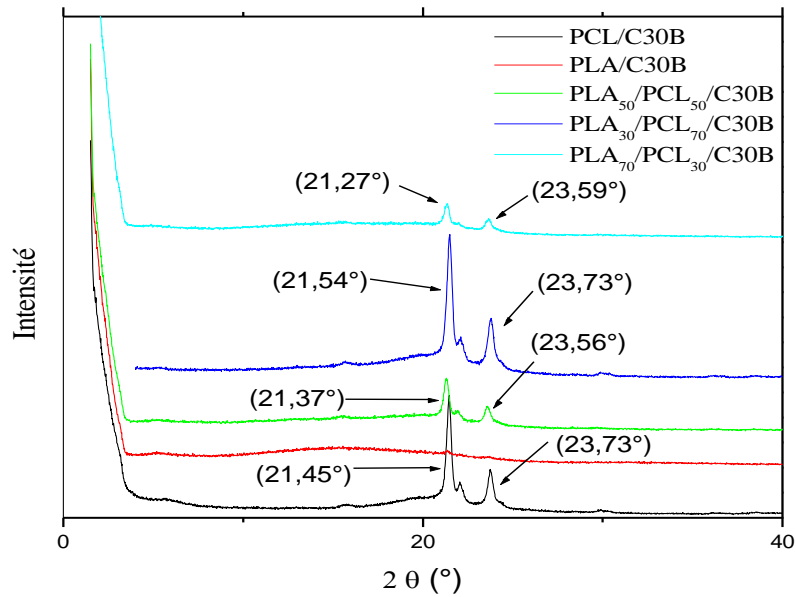


Le mélange des deux polymères à l'état fondu a donné naissance à des matériaux caractérisés par une partie amorphe propre au PLA et à une partie cristalline relative à la PCL (**Figure IV-1**). La position des pics cristallins (de la PCL) reste inchangée dans tous les mélanges PLA/PCL ce qui résulte de l'immiscibilité de ces deux polymères. Cependant, on peut noter à partir des diffractogrammes DRX des mélanges PLA/PCL (**Figure IV-1**), que l'intensité des pics varie en fonction de la composition de la PCL dans le mélange, qui peut affecter le taux de cristallinité. En effet, la PCL peut agir comme un promoteur de cristallisation du PLA comme l'ont rapporté plusieurs auteurs auparavant[81].

La Cloisite C30B est caractérisée par un pic de diffraction large aux alentours de  $2\theta = 4,80^\circ$  correspondant à une distance interfoliaire de 1,83 nm [80].



**Figure IV-2:** Diffractogramme DRX de la Cloisite 30B.



**Figure IV-3:** Diffractogrammes de DRX des nanocomposites binaires (PCL/C30B, PLA/C30B) et ternaires (PLA/PCL/C30B).

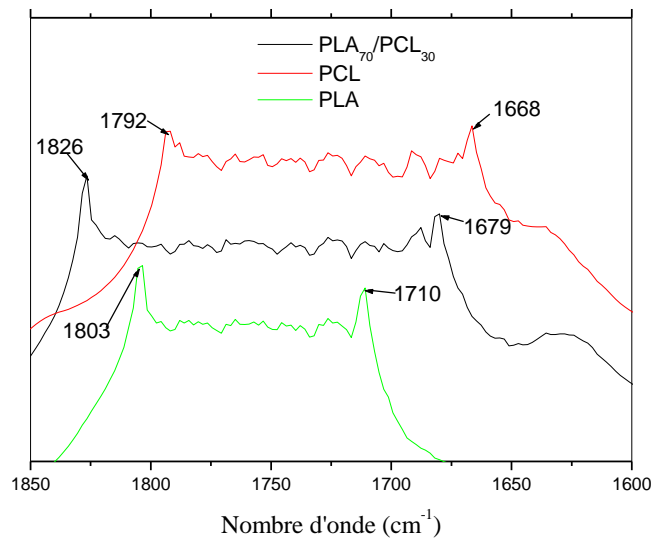
Sur la **figure IV-3** relative aux nanocomposites binaires (PLA/C30B et PCL/C30B), il'apparaît un pic dans le domaine  $2\theta=0-10^\circ$  de très faible intensité confirmant la présence des nano-feuillets d'argiles dans ces matériaux. Nous remarquons que ce pic caractéristique de la cloisite 30B disparaît dans les mélanges ternaires (PLA/PCL/C30B). Ces résultats peuvent être attribués à l'intercalation des chaînes des différents polymères entre les feuillets de la cloisite 30B pour les nanocomposites binaires PLA/C30B et PCL/C30B, et à une éventuelle exfoliation de ces derniers dans les mélanges ternaires (PLA/PCL/C30B).

#### IV.1.2 Etude par infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

Le spectre IR représenté dans la **figure IV-4** montre l'existence d'une bande située entre  $1792$  et  $1668\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) pour la PCL [79]. Sur la même figure, le spectre du polyacide lactique montre une bande localisée entre  $1803$  et  $1710\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements carbonyles (C=O) [82].

Les données enregistrées dans le cas des mélanges PLA/PCL vierges (**Figure IV-4**) sont caractérisées par une bande localisée entre  $1826$  et  $1679\text{cm}^{-1}$  relative à la vibration d'élongation de la liaison C=O [83]. On remarque dans le cas du mélange PLA/PCL (70/30) par exemple, qu'il y a un très faible élargissement ( $2\text{cm}^{-1}$ ) par rapport au spectre de la PCL,

même si la position de la bande a changé, traduisant l'existence de faibles interactions entre les deux polymères.



**Figure IV-4:** Spectres infrarouges de la PCL, PLA et leurs mélanges.

La figure ci-dessous (**Figure IV-5**) représente les spectres infrarouges des nanocomposites binaires (PLA/C30B et PCL/C30B) et des mélanges ternaires (PLA/PCL/C30B).

Pour les polymères et les mélanges chargés par l'argile organophile, on a constaté l'apparition de nouveaux pics.

Dans le cas du nanocomposite PLA/C30B, on remarque l'apparition de quelques pics dans la région des basses fréquences.

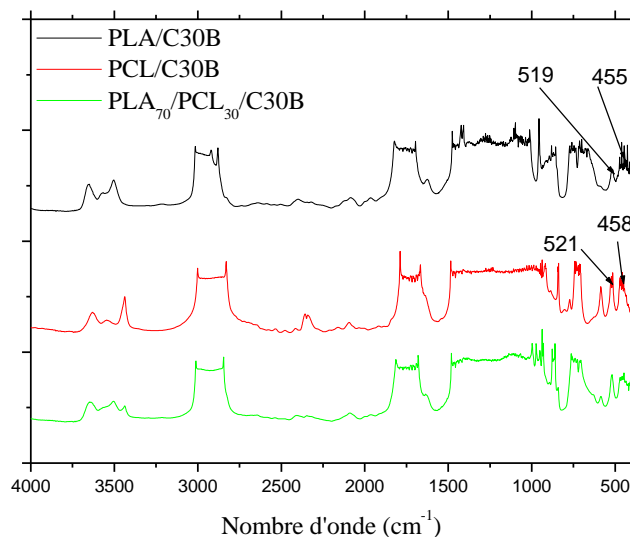
- La bande d'absorption située à  $455\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O des silicates.
- La bande d'absorption centrée à  $519\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation de la liaison Al-O des aluminates.

Sur le spectre de la PCL/C30B, apparaît aussi quelques bandes relatives aux silicates:

- L'apparition de la bande d'absorption située à  $458\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration de déformation de la liaison Si-O des silicates.

- La bande d'absorption centrée à  $521\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation de la liaison Al-O des aluminates.

Dans le cas du mélange ternaire PLA/PCL/C30B, les mêmes bandes ont été enregistrées justifiant ainsi la présence de la Cloisite 30B



**Figure IV-5:** Spectres infrarouges des nanocomposites binaires et ternaires.

## IV.2 Etude de la biodégradation des films élaborés

Pour mener cette étude de la biodégradation des différents matériaux élaborés, nous avons choisis deux types de tests : enfouissement dans un sol récupéré de la décharge de Boulimat (Béjaia) et dans l'inoculum en présence d'*Aspergillus Niger*.

### IV.2.1 Enfouissement dans le sol

Le suivi de la biodégradation des différents matériaux a été réalisé par IRTF, DRX, perte de masse et par une évaluation visuelle.

#### IV.2.1.1 Evaluation de la biodégradation par DRX

La **figure IV-6** représente les spectres DRX du PLA, de la PCL et de leur nanocomposites contenant 3 % de cloisite 30 B, en fonction de la durée d'enfouissement.

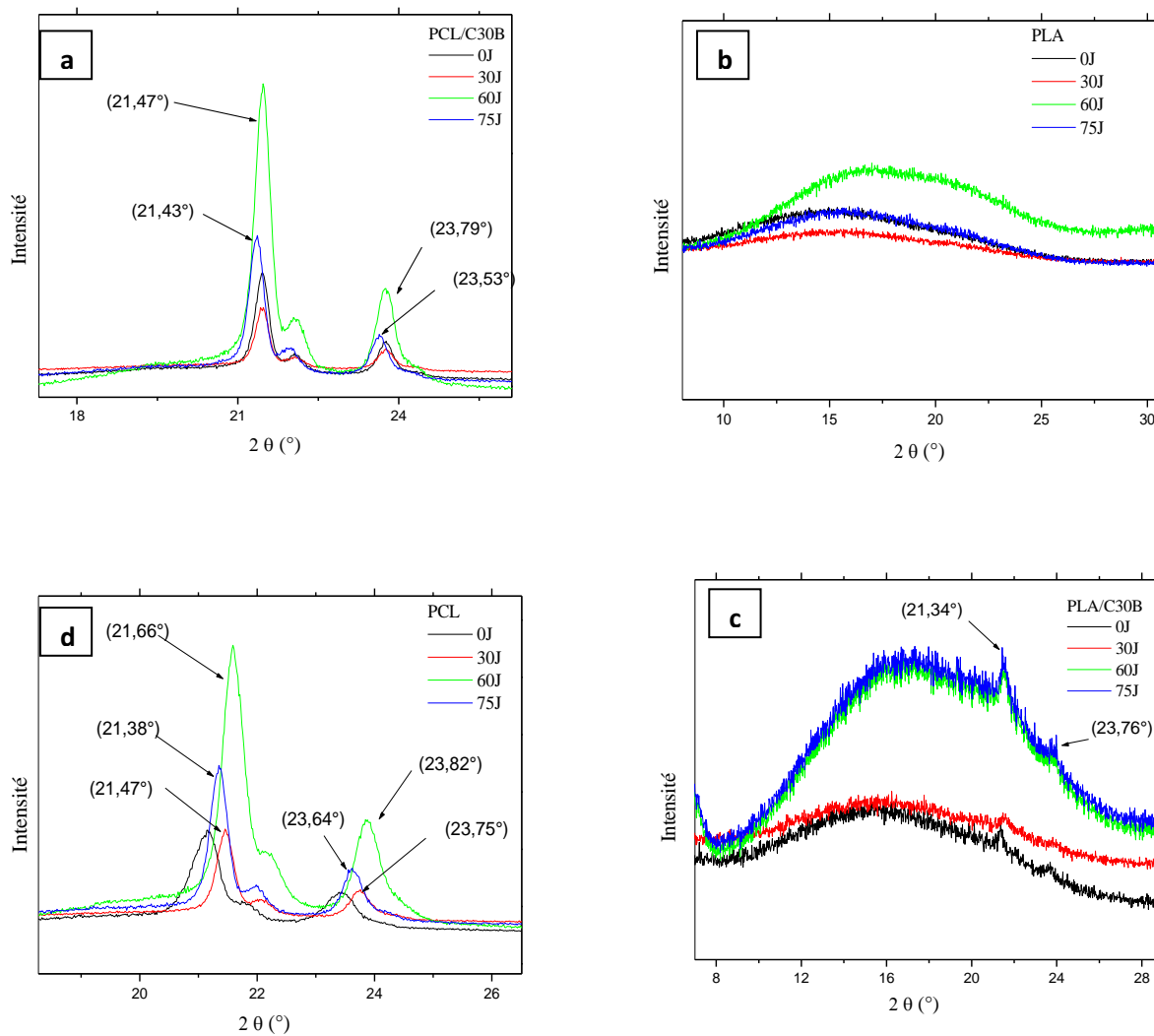
Les spectres DRX de la PCL montrent une augmentation considérable de l'intensité et un déplacement vers les angles les plus faibles des pics cristallins caractéristiques de la polycaprolactone après 30 et 60 jours d'enfouissement. Ce résultat peut être attribué à une éventuelle dégradation de la partie amorphe des différents matériaux et à la formation des petits segments de chaînes qui sont facilement cristallisables [84].

A partir d'une durée de 60 jours d'enfouissement, on constate une diminution de l'intensité des pics (75 jours), attribuée à la dégradation de la partie cristalline. En présence d'argile, on note une diminution de l'intensité des pics sans toutefois se déplacer. La présence de l'argile peut agir comme un accélérateur de cristallisation (effet de nucléation), comme l'ont montré plusieurs auteurs [85].

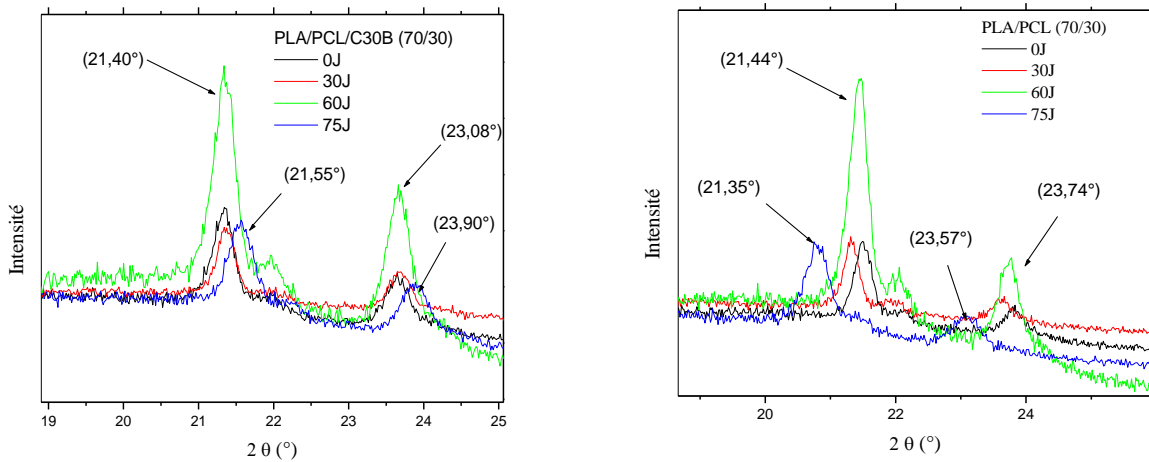
Concernant le PLA, on remarque une augmentation de l'intensité du spectre sous forme de patate jusqu'à 60 jours puis une diminution à 75 jours d'enfouissement, traduisant sa biodégradation.

Des résultats similaires ont été préalablement rapportés par **Li et al.** [42] qui ont étudié la dégradation du PLA dans un milieu tampon. Ils ont conclu que l'apparition des pics cristallins dans le PLA initialement amorphe et l'augmentation de leur intensité en fonction du temps d'immersion est due à la dégradation du polymère.

Concernant le mélange PLA/PCL (70/30) et son homologue nanocomposite contenant 3 % en poids de C30B (**figure IV-7**), on remarque également une augmentation de l'intensité des pics à 60 jours d'enfouissement avant que cette dernière ne commence à diminuer. On notera aussi un déplacement des pics dans les mélanges sans charge vers les angles les plus grands, contrairement au nanocomposite où le déplacement des pics est vers les angles les plus bas. Ces observations nous laissent supposer que les matériaux ont été dégradés par les microorganismes présents dans le sol.



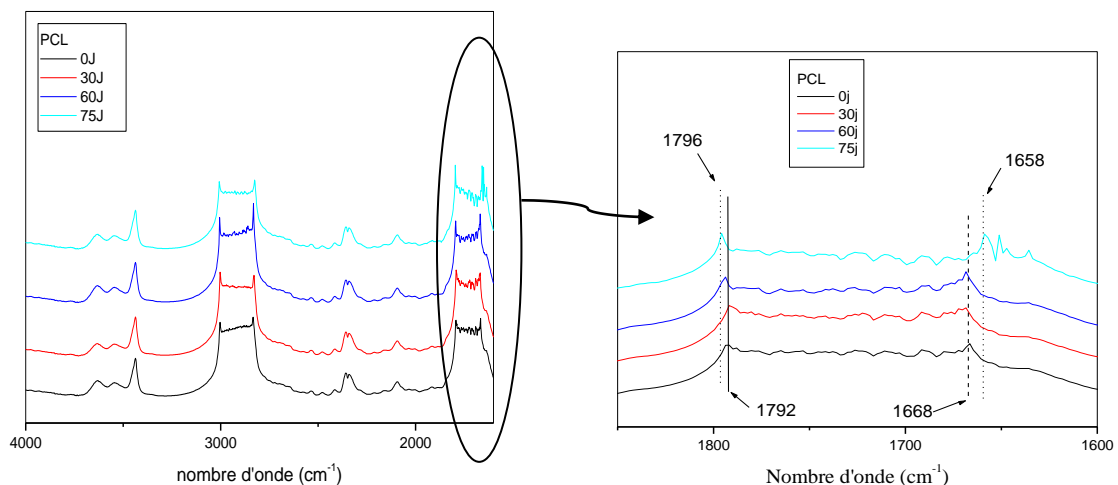
**Figure IV-6 :** Spectres DRX du PLA (a), de la PCL (b) et des nanocomposites binaires PLA/C30b (c) et PCL/C30B (d).



**Figure IV-7** : Diffractogrammes DRX des matériaux en fonction de la durée d'enfouissement.

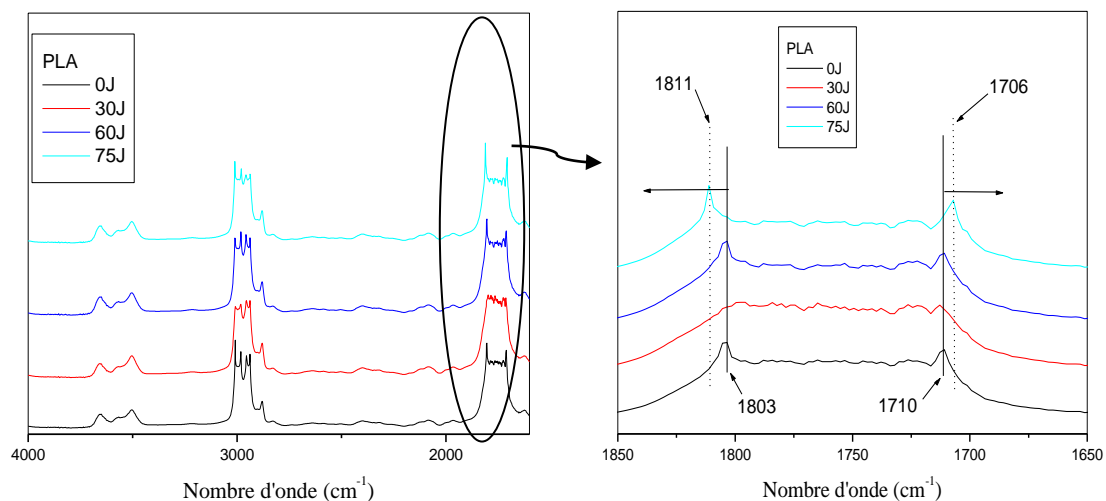
#### IV.2.1.2 Evaluation de la biodégradation par IRTF

La **figure IV-8** représente les spectres IR de la PCL entre 0 et 75 jours d'enfouissement. On remarque un élargissement de la bande des carbonyles située entre 1668 et 1792  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, après 75 jours d'enfouissement, cette dernière est située entre 1658 et 1796  $\text{cm}^{-1}$ , soit un élargissement de 14  $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat confirme la biodégradation de la PCL[86].



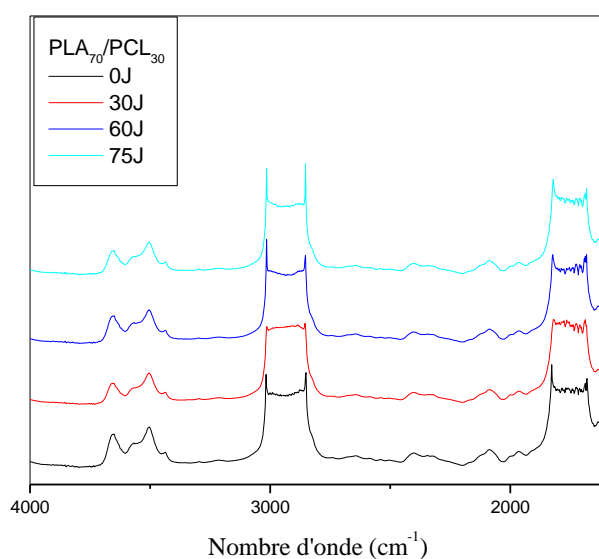
**Figure IV-8** : Spectres infrarouges de la PCL en fonction du temps d'enfouissement.

D'après la **figure IV-9**, représentant les spectres IR du PLA en fonction du temps d'enfouissement, on constate un élargissement de la bande des carbonyles localisée entre 1710 et 1803  $\text{cm}^{-1}$ . L'élargissement est plus important lorsque le temps d'enfouissement est de 75 jours, traduisant la biodégradation du PLA [87].



**Figure IV-9** : Spectres infrarouges du PLA en fonction du temps d'enfouissement.

Pour les mélanges PLA/PCL, on n'enregistre aucun changement dans la position des pics caractéristiques (**figure IV-10**).



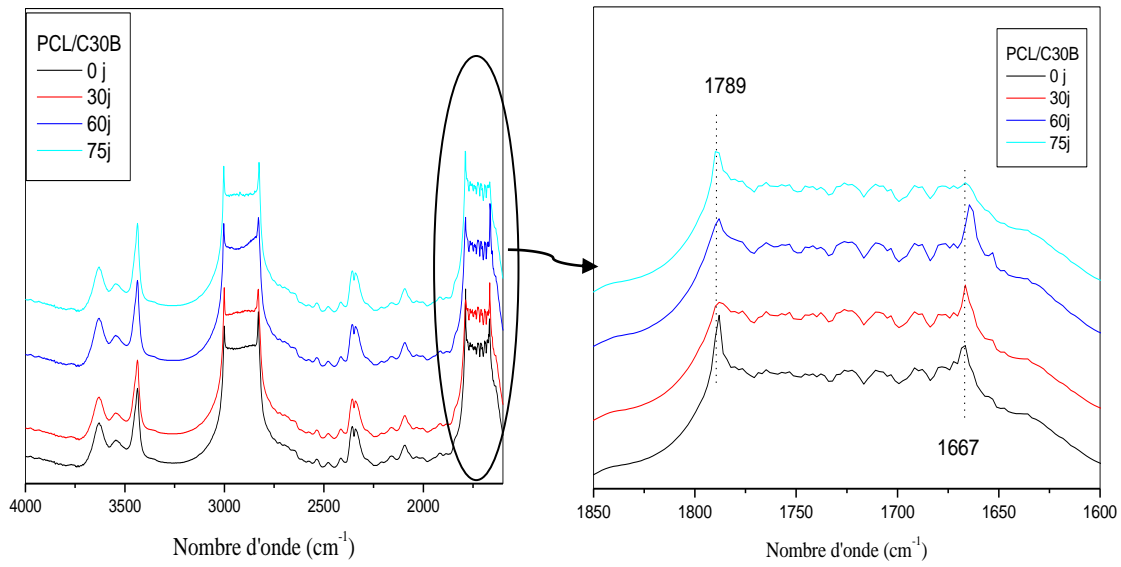
**Figure IV-10** : Spectres infrarouges du PLA<sub>70</sub>/PCL<sub>30</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



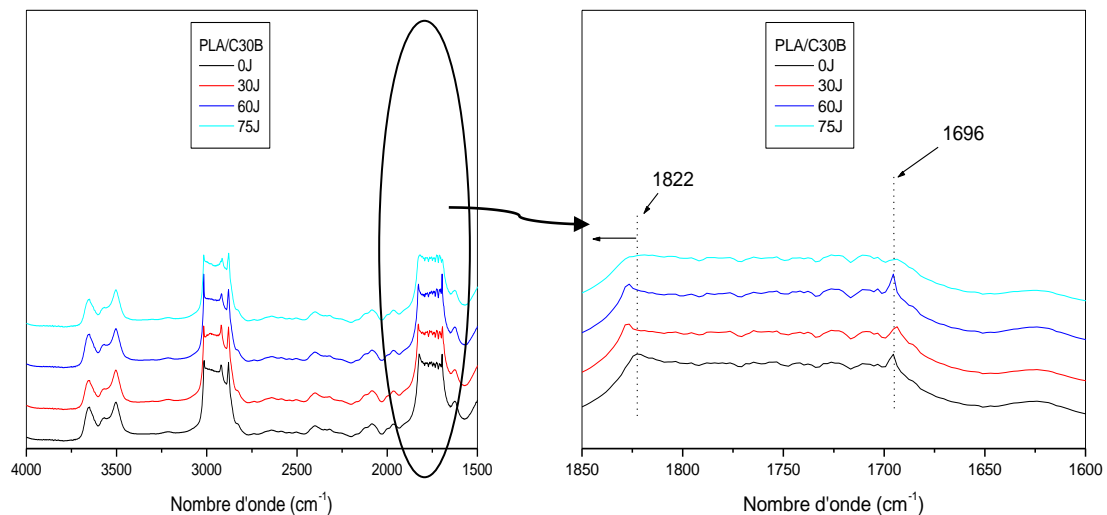
Après introduction de 3 % en poids de cloisite 30B dans les différents échantillons, les spectres IR de la PCL/C30B, montre un très faible élargissement de la bande des groupements carbonyles localisé entre 1667 et 1789  $\text{cm}^{-1}$  après 75 jours d'enfouissement.

Concernant le nanocomposite PLA/C30B, on observe un élargissement assez important de la bande des carbonyles située entre 1696 et 1822  $\text{cm}^{-1}$  traduisant sa biodégradation [87].

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX.

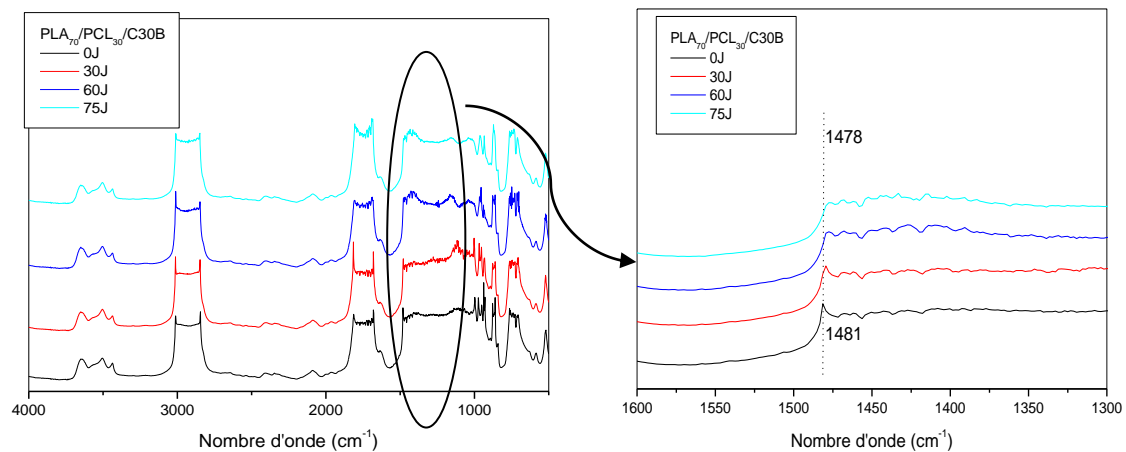


**Figure IV-11** : Spectres infrarouges du nanocomposite PCL /C30B en fonction du temps d'enfouissement.



**Figure IV-12** : Spectres infrarouges du nanocomposite PLA /C30B en fonction du temps d'enfouissement.

Enfin pour le mélange PLA<sub>70</sub>/PCL<sub>30</sub>/C30B, l'analyse IR a révélé un déplacement du pic localisé à 1481cm<sup>-1</sup> vers 1478cm<sup>-1</sup>, qui correspond à la vibration de déformation anti symétrique de CH<sub>3</sub>. Ces déplacements signifient que les échantillons avaient été dégradés [87].



**Figure IV-13 :** Spectres infrarouges de PLA<sub>70</sub>/PCL<sub>30</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.

#### IV.2.3 Evaluation de la perte de masse des échantillons enfouis dans le sol

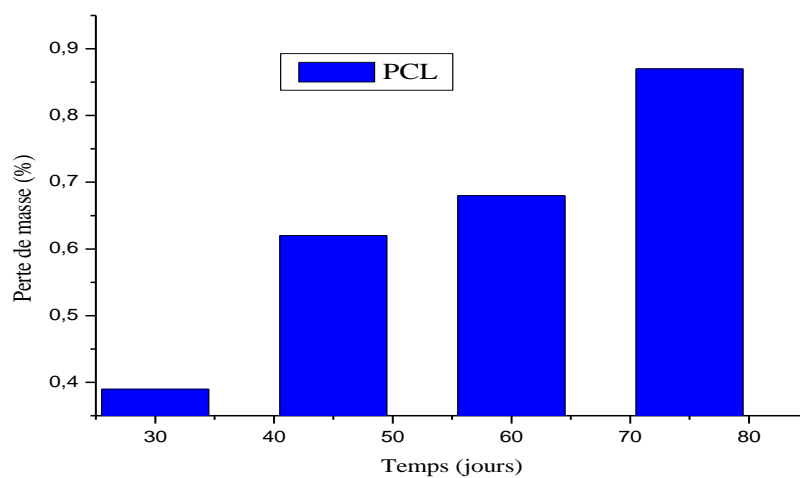
Afin de quantifier le processus de biodégradation des échantillons enfouis dans le sol d'une décharge, nous avons suivi la perte de masse en fonction du temps pour chaque formulation. Après 75 jours d'enfouissement, la pesée des échantillons prélevés montre une légère diminution de leurs masses, qui serait due à leur dégradation. Le tableau ci-dessous regroupe les pertes de masses des formulations en fonction du temps d'enfouissement.

**Tableau IV-1 :** perte de masse en fonction du temps.

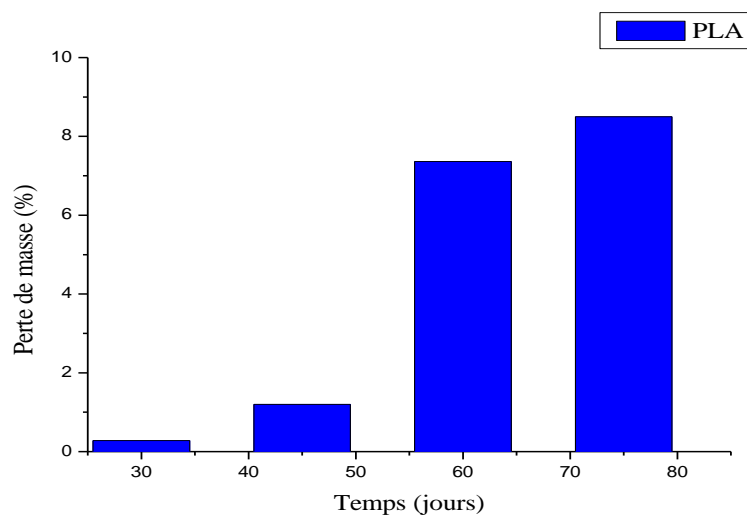
<b>Perte de masse des échantillons au cours du temps d'enfouissement</b>				
	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>
	<b>30 jours</b>	<b>45 jours</b>	<b>60 jours</b>	<b>75 jours</b>
PCL	0,39%	0,62%	0,68%	0,87%
PLA	0,28%	1,2%	7,36%	8,5%
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub>	0%	0,003%	0,088%	0,234%
PCL C30B	0,288%	0,412%	0,7%	0,823%
PLA C30B	0%	0,0001%	0,0001%	0,0007
PLA <sub>70</sub> /PCL <sub>30</sub> C30B	0%	0,197%	0,197%	0,437%

Les **figures IV-14aIV-19** illustrent la masse de chaque échantillon en fonction du temps d'enfouissement.

Pour la PCL (**figure IV-14**), on remarque que la perte de masse de l'échantillon augmente progressivement au cours du temps, contrairement au PLA (**figure IV-15**) où l'on note une très faible augmentation après seulement 30 jours d'enfouissement, avant de noter une augmentation notable après 45 jours. Ces observations confirment, une fois de plus, la biodégradation de la PCL et du PLA.

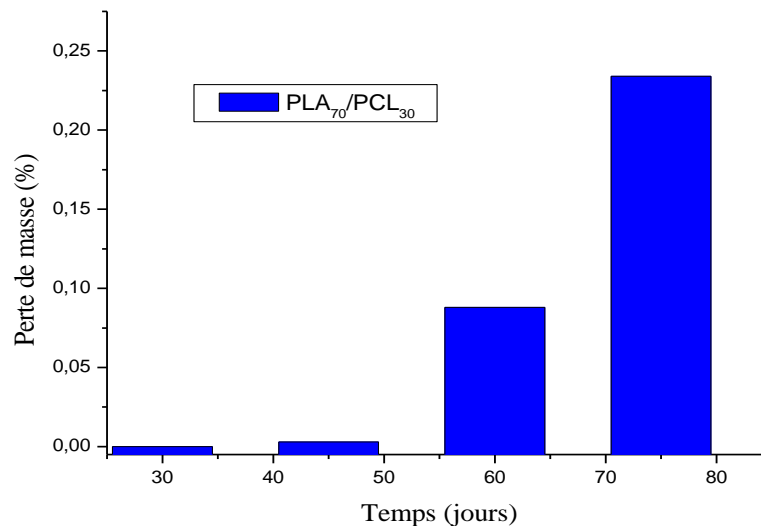


**Figure IV-14** : Evolution de la perte de masse de la PCL en fonction du temps.



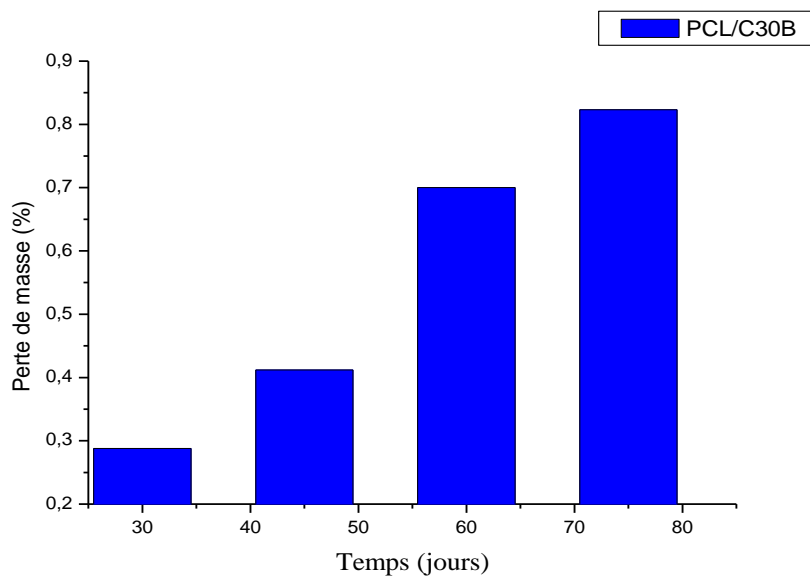
**Figure IV-15** : Evolution de la perte de masse du PLA en fonction du temps.

Quant au mélange PLA/PCL de composition 70/30 (**figure IV-16**), on remarque un comportement différent de celui observé pour les deux polymères PLA et PCL. En effet, on note une augmentation de la perte de masse de l'échantillon après 75 jours, mais avec un pourcentage très faible.

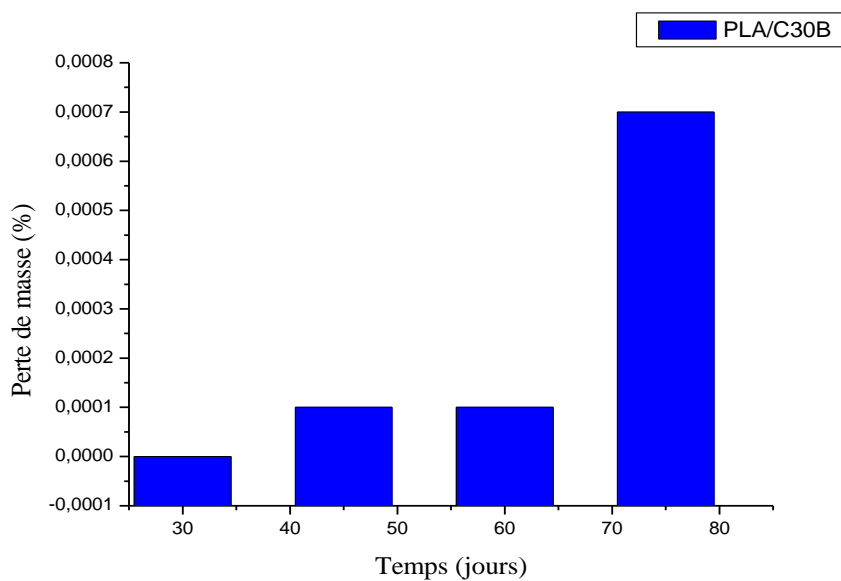


**Figure IV-16** : Evolution de la perte de masse en fonction du temps du mélange binaire PLA/PCL de composition 70/30.

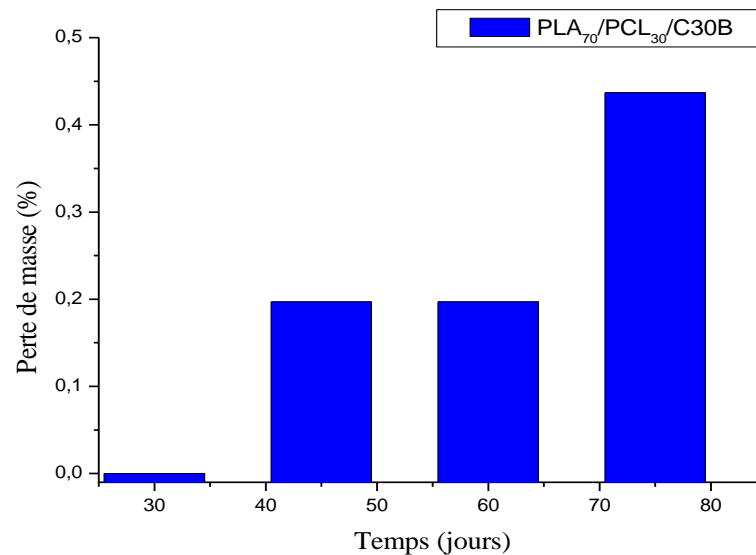
L'introduction de la nanocharge C30B n'a pas d'effet notable sur la variation de la perte de masse pour la PCL (**figure IV-17**), contrairement au PLA (**figure IV-18**) où l'augmentation de la perte de masse ne se produit qu'après 60 jours. Quand au mélange PLA/PCL de composition 70/30 (**figure IV-19**), on remarque une augmentation progressive de la perte de masse au cours du temps. Ces observations nous laissent penser que la C30B améliore la biodégradation du mélange PLA/PCL, retarde celle du PLA et n'a pas d'effet notable sur celle de la PCL.



**Figure IV-17** : Evolution de la perte de masse en fonction du temps du mélange binaire PCL/C30B.



**Figure IV-18** : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de mélange binaire PLA/C30B.



**Figure IV-19** : Evolution de la masse de la perte en fonction du temps de mélange ternaire PLA<sub>70</sub>/PCL<sub>30</sub>/C30B

#### IV. Test de biodégradation des échantillons en milieu de culture dans des boîtes pétri

##### IV.2. Evaluation des cultures d'Aspergillus Niger sur les différents échantillons

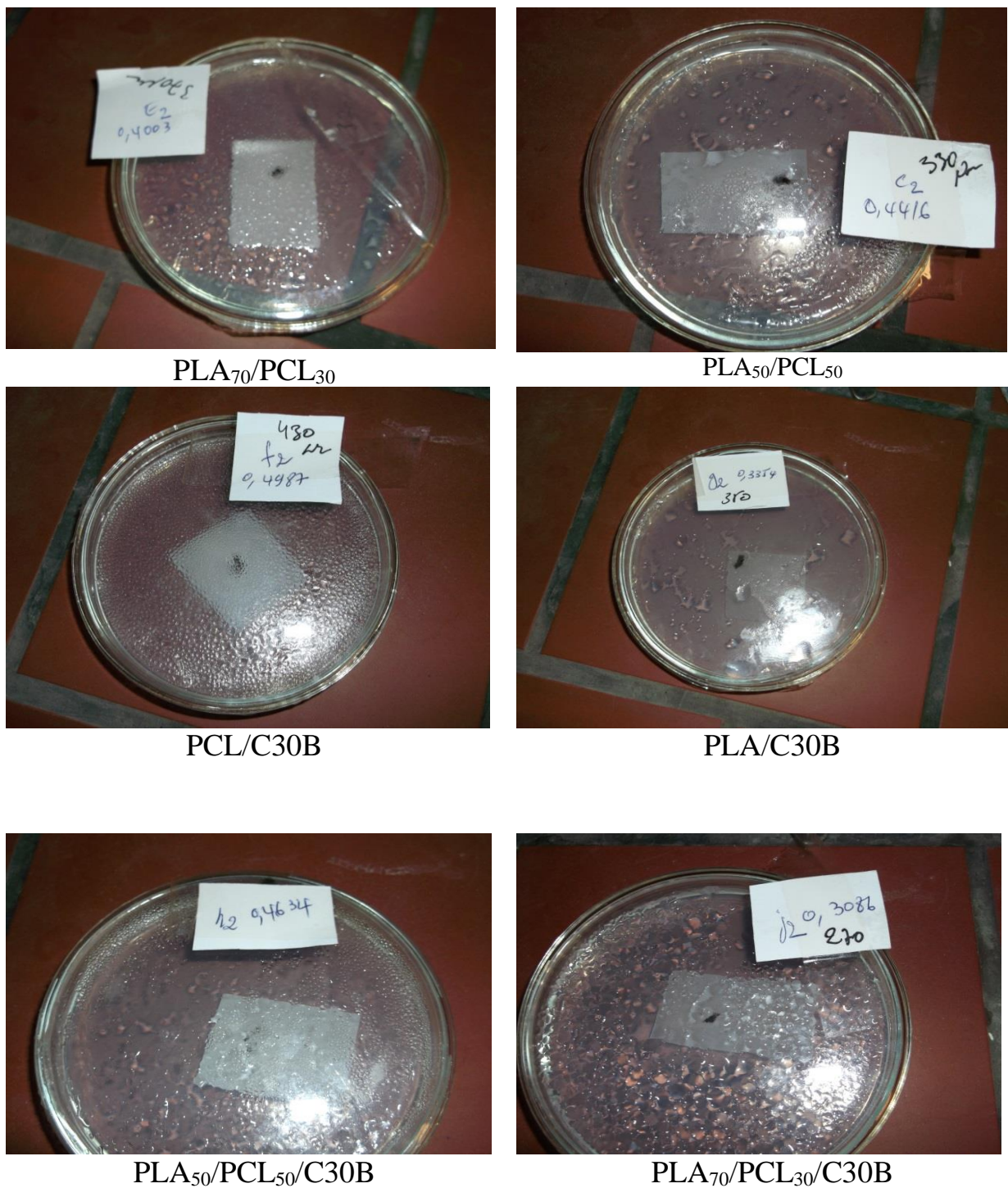
Dans le but de comparer la croissance de l'Aspergillus Niger sur les différents échantillons préparés, nous avons exposé les échantillons à une souche d'Aspergillus Niger dans des boîtes de pétri qui contiennent un milieu nutritif solide (sans glucose). Des photos ont été prises avant et après incubation à une température  $T = 30^{\circ}\text{C}$ . Les photos sont présentées dans les figures IV-20 et IV-21.



PCL vierge



PLA vierge



**Figure IV-20** : photos des boites de pétri contenant les différents échantillons avant incubation.

Durant les deux premières semaines d'incubation, les films PLA et PLA/C30B présente une meilleur susceptibilité à l'attaque par l'Aspergillus Niger par rapport aux autres échantillons. La croissance de l'Aspergillus Niger sur les films (PCL, PCL/C30B) (PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub>), les mélanges ternaires (PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub>/C30B) et (PLA<sub>70</sub>/PCL<sub>30</sub>/C30B) se fait



moins rapidement durant les deux premières semaines ; puis se poursuit graduellement jusqu'aux 28 jours.

L'ensemencement visuel effectué au bout de 30 jours sur les différents échantillons, exposés à une suspension d'*Aspergillus Niger*, la (**figure 21**) montre une croissance visible à l'œil nu, pour les échantillons (PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>), (PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>/C30B), les deux échantillons ont été contaminés, et par conséquent l'évolution visuelle n'est pas apparente.

Conformément à la norme *ASTM-D-924-63*, nous avons procédé à une évaluation visuelle du taux de croissance d'*Aspergillus Niger* sur les différents échantillons.

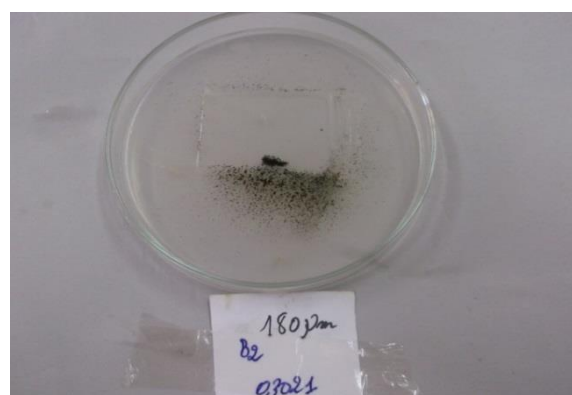
**Tableau-IV-2** : L'évolution des cultures *Aspergillus Niger* sur les différents films suivant la norme *ASTM-D- 1924-63*.

Formulation	PCL	PLA	50/50	70/30	PCL/C30B	PLA/C30B	PLA/PCL/C30B 50/50	PLA/PCL/C30B 70/30
Indice	2	1	1	1	2	2	2	2

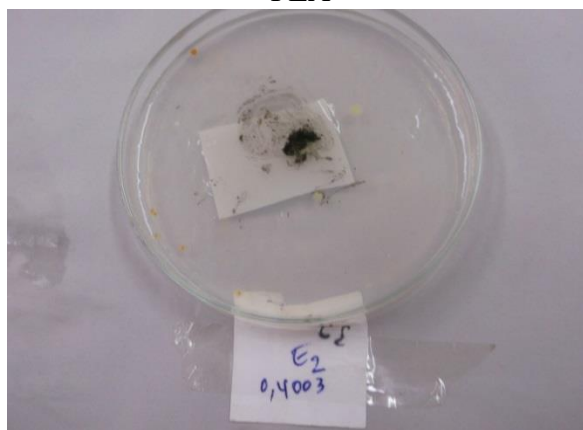
On 'a attribué le numéro 1 pour les échantillons ou le taux de croissance de l'*Aspergillus Niger* est moins de 10% par rapport à la surface du film et le numéro 2 pour un pourcentage de (10 à 30%).



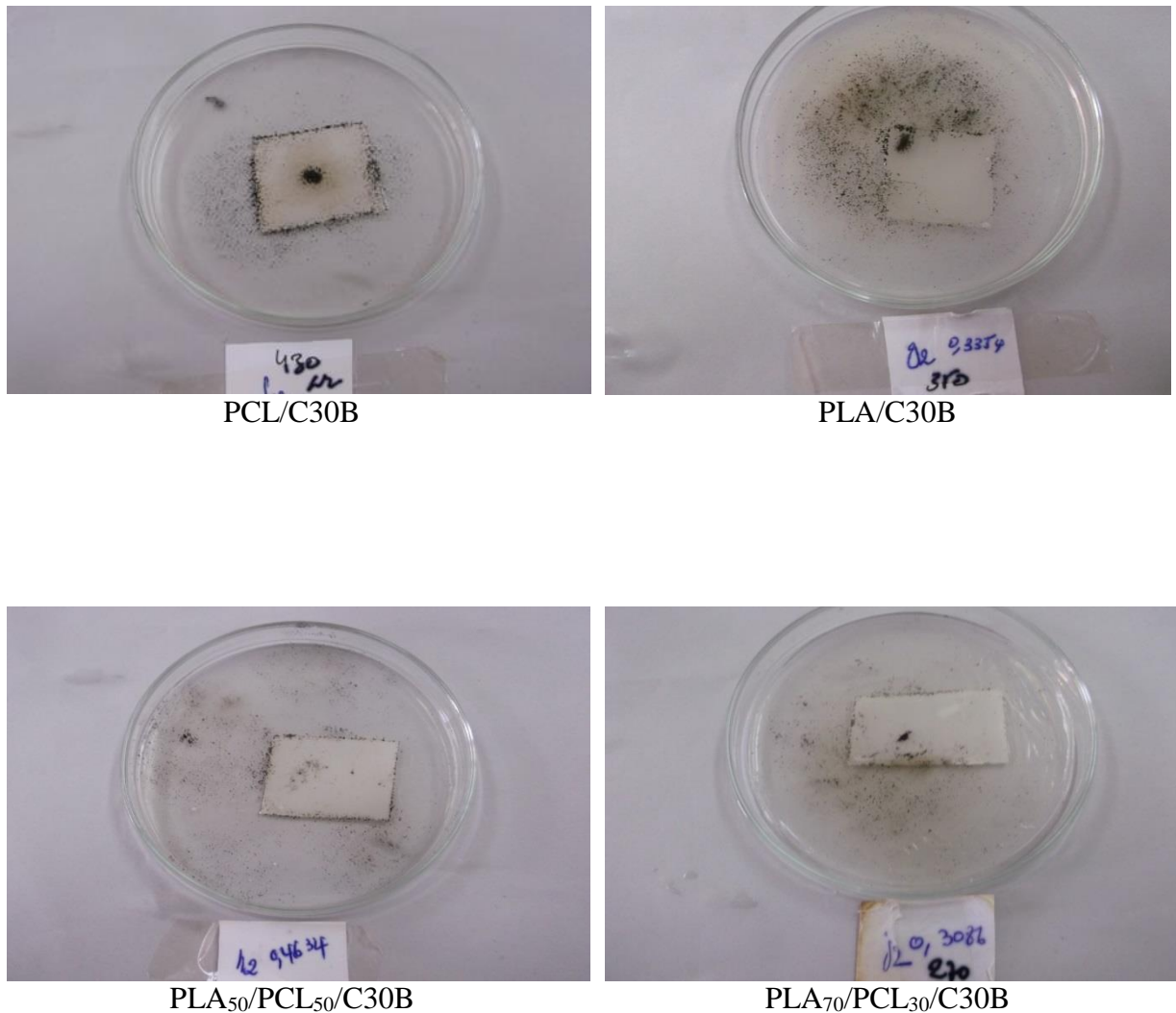
PCL



PLA

PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub>PLA<sub>70</sub>/PCL<sub>30</sub>





**Figure IV-21 :** Photos des cultures des différentes formulations.

Les photos montrent que pour un temps d'incubation de 30 jours et dans les mêmes conditions, l'indice a doublé pour le PLA et les mélanges PLA/PCL en présence de C30B. Quant à la PCL, la présence de la C30B n'a pas d'effet sur l'évolution de l'Aspergillus Niger dans le milieu ; l'indice 2 reste constant.

La cloisite 30B semble jouer un rôle catalytique dans la biodégradation par l'Aspergillus Niger de la matrice PLA et celle des mélanges.

## CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables, l'un issu de ressources renouvelables (PLA) et l'autre de ressources fossiles (PCL), ainsi que leurs mélanges de différentes compositions, en absence et en présence d'une Cloisite (C30B).

L'étude de la biodégradation a été effectuée dans deux milieux différents à savoir, le sol (enfouissement) et un milieu de culture (*Aspergillus Niger*).

La détermination et le suivi des structures de ces polymères en fonction du temps ont été effectués grâce à la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les résultats obtenus au bout de 75 jours montrent un début de dégradation des polymères et de leurs mélanges.

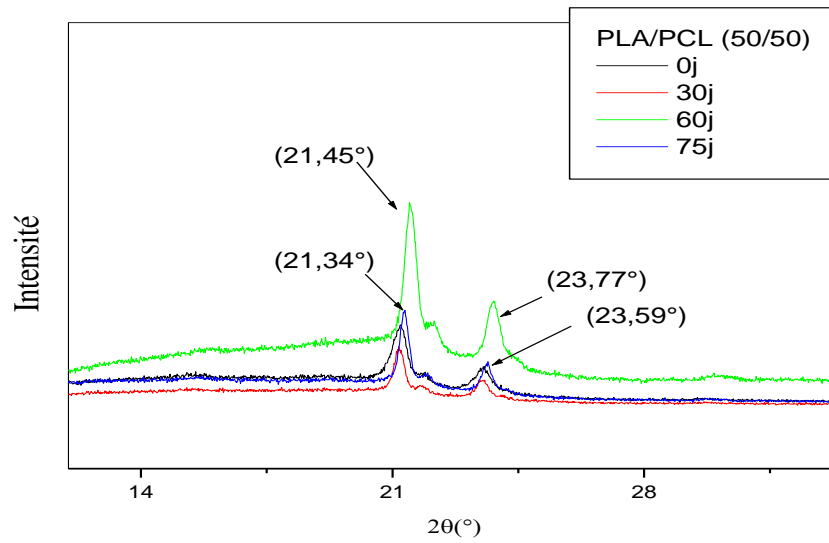
Les résultats obtenus par DRX montrent que la partie amorphe est la phase qui se dégrade la première. Les résultats d'IRTF montrent quelques décalages dans la position des pics et des élargissements des bandes d'absorption qui est due à la biodégradation des films.

La mesure de la perte de masse de chaque échantillon enfoui dans le sol qui augmente au cours du temps dans le cas des mélanges PLA/PCL est une indication de leur biodégradation. Les résultats obtenus nous laissent penser que la C30B améliore la biodégradation du mélange PLA/PCL, retarde celle du PLA et n'a pas d'effet notable sur celle de la PCL.

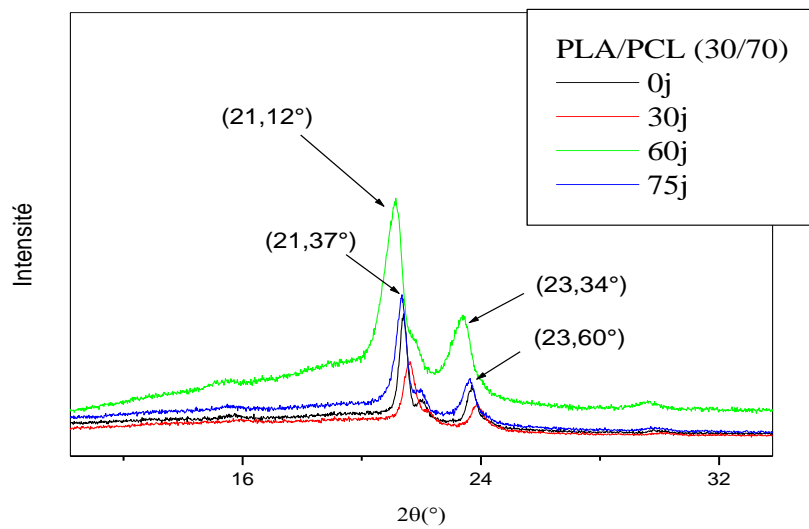
Dans le milieu de culture, la croissance de l'*Aspergillus Niger* dans le milieu montre que la biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PCL est accélérée en présence de la cloisite 30B.

Enfin nous proposons de poursuivre cette étude dans le temps et en utilisant d'autres méthodes comme là l'hydrolyse, la respirométrie, la viscosimétrie...

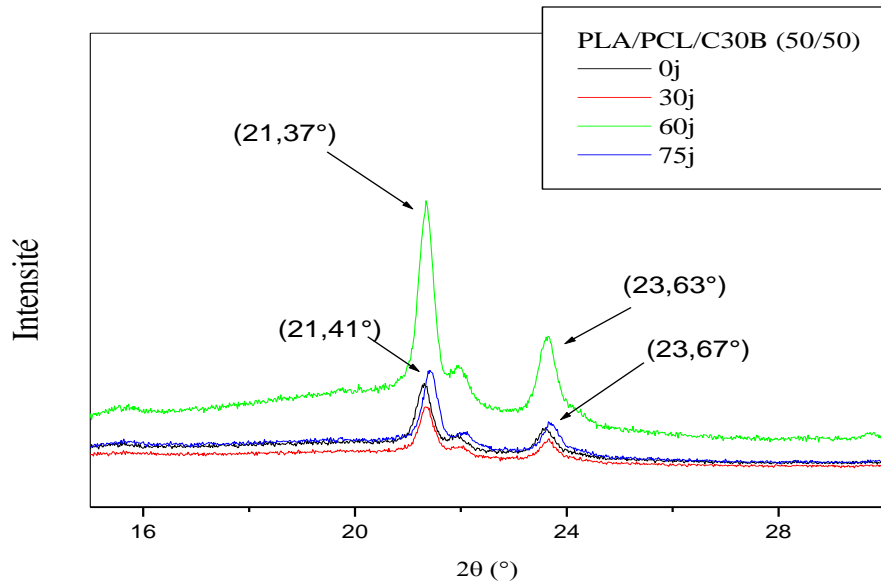
## ANNEXE



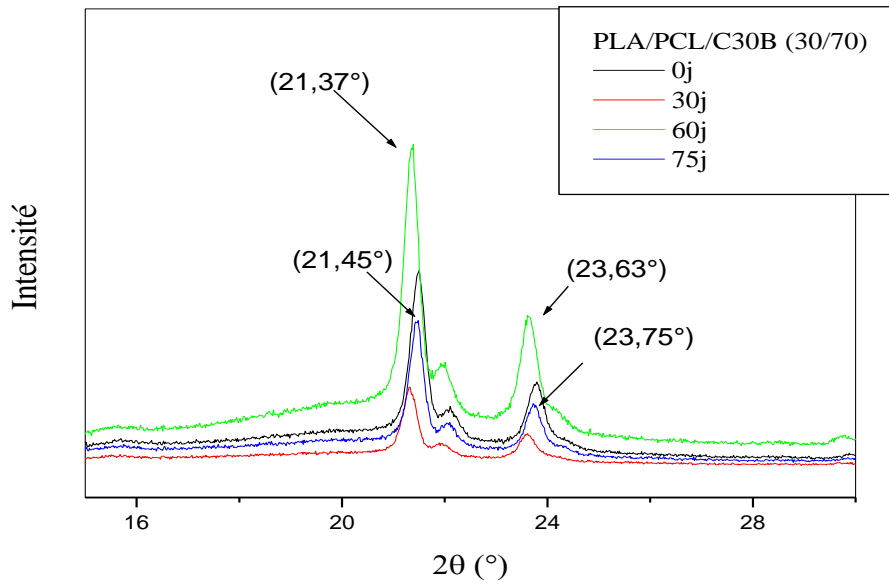
**Figure:** Diffractogrammes DRX de PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



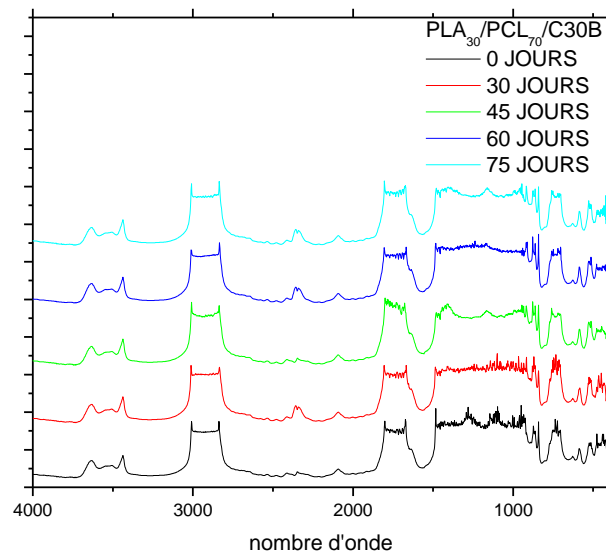
**Figure:** Diffractogrammes DRX de PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



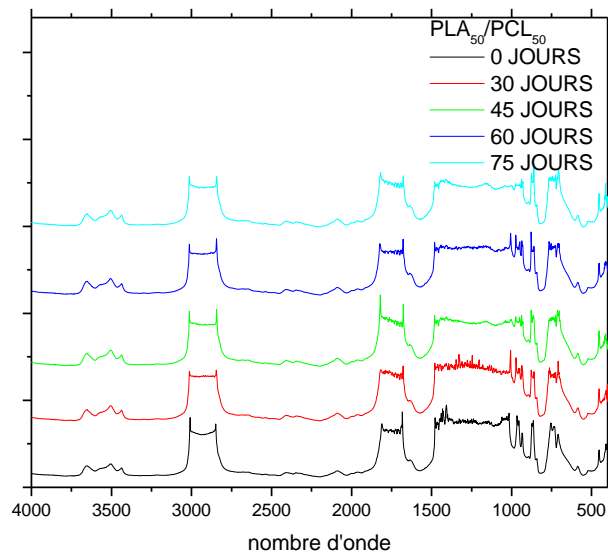
**Figure:** Diffractogrammes DRX de PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.



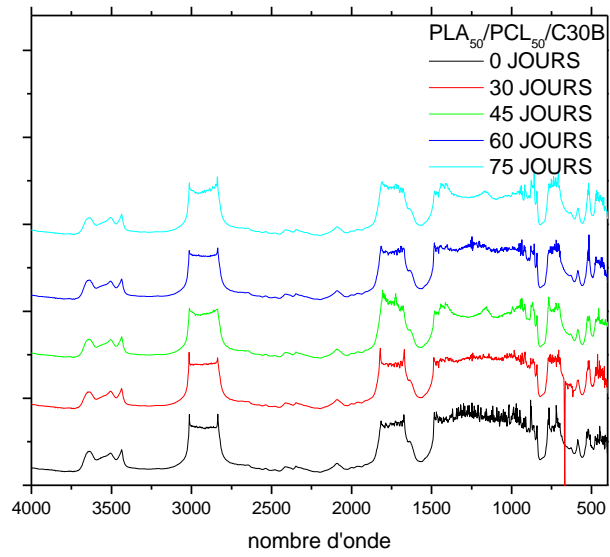
**Figure:** Diffractogrammes DRX de PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.



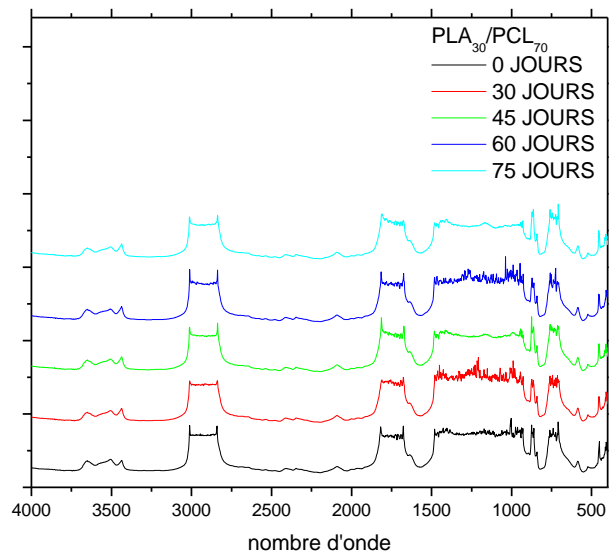
**Figure :** Spectres infrarouge du PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.



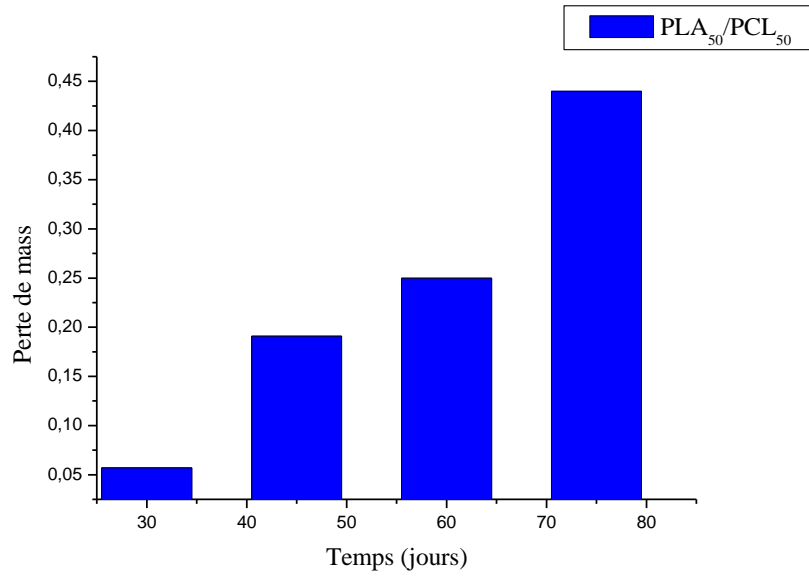
**Figure :** Spectres infrarouge du PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



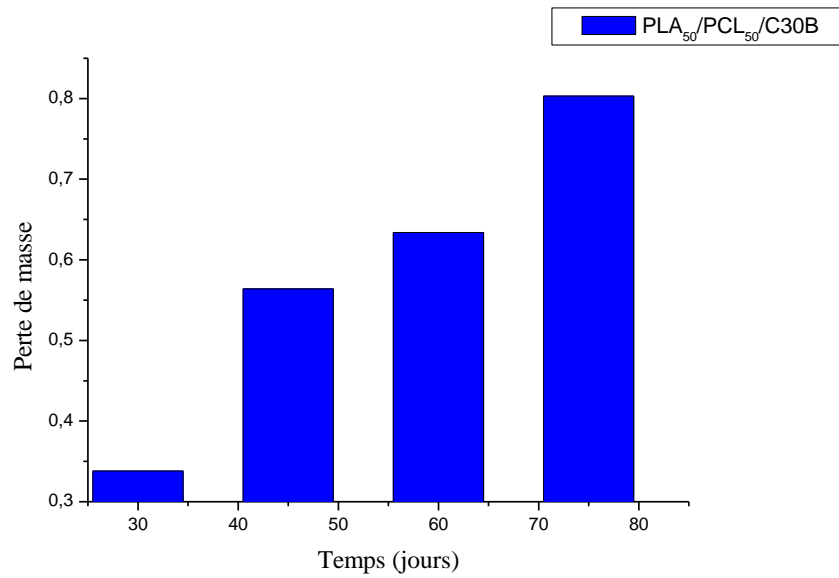
**Figure :** Spectres infrarouge du PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.



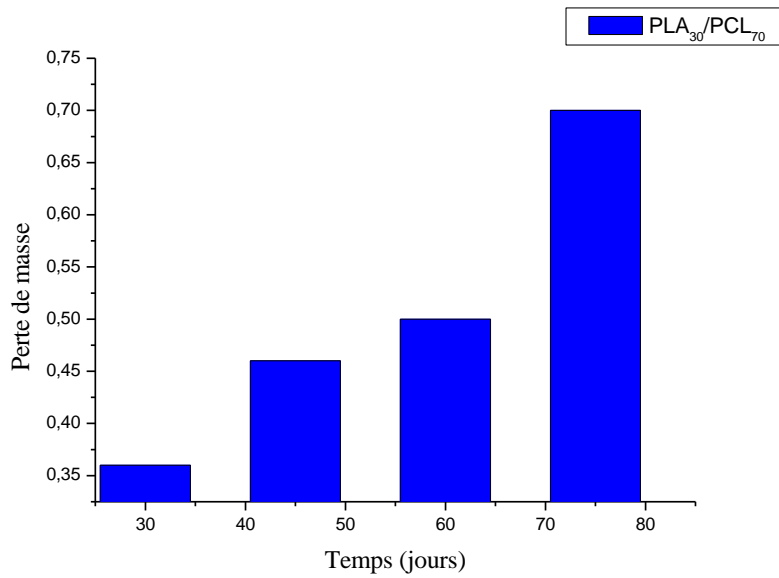
**Figure :** Spectres infrarouge du PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



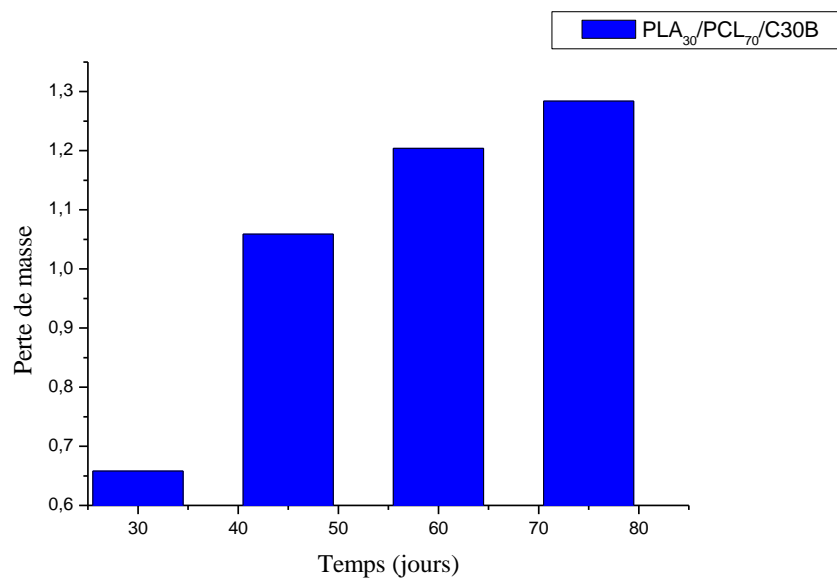
**Figure :** Perte de masse du mélange PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



**Figure:** Perte de masse du mélange PLA<sub>50</sub>/PCL<sub>50</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.



**Figure:** Perte de masse du mélange PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub> en fonction du temps d'enfouissement.



**Figure:** Perte de masse du mélange PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>/C30B en fonction du temps d'enfouissement.





PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>



PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>



PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>/C30B



PLA<sub>30</sub>/PCL<sub>70</sub>/C30B

**Figure** : photos des boites pétri contentent les différents échantillons.

- [1] **A.A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed**, *Biotechnology Advances*, 26, 246, **2008**.
- [2] **E. Rudnik**, *Compostable polymer materials*, First edition, Elsevier Ltd, **2008**.
- [3] **M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.L Morgat, J. Coudane, H. Garreau**, *Polymer International*, 51, 840, **2002**.
- [4] **Y. Doi**, *Microbial Polyester*; VCH Publisher: New York, **1990**.
- [5] **R.W. Lenz**, *Advances in Polymer Science*, 112, 1, **1994**.
- [6] **F.P. La Mantia, R. Arrigo, M. Morreale**, *European Polymer Journal*, 54, 11, **2014**.
- [7] **S. Sinha Ray, P. Maiti, M. Okamoto, K. Yamada, K. Ueda**, *Macromolecules*, 35, 3110, **2002**.
- [8] **N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara**, *Journal of Polymer Science*, 35, 389, **1997**.
- [9] **Z. Saadi**, Thèse de Doctorat, Université du MAINE, **2008**.
- [10] **L. Belard**, Thèse de Doctorat, Université de Reims, **2007**.
- [11] **V. Berthe**, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique, **2010**.
- [12] **M. Fontanille, Y. Gnanou**, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition DUNOD, Paris, **2002**.
- [13] **M.R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar**, *Progress in Polymer Science*, 38,1653, **2013**.
- [14] **A.P. Gupta, V. Kumar**, *European Polymer Journal*, 43, 4053, **2007**.
- [15] **L. Azouz**, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2011**.
- [16] **B.S. BOUAKAZ, S. ADRAR**, Master II, Université A. MIRA – BEJAIA, **2013**.
- [17] **D. WYART**, *Les polymères biodégradables*, Techniques de l'ingénieur, **AM 3579**.
- [18] **J. WERTZ**, « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », **2011**.
- [19] **B. Nottelet**, thèse doctorat, université Montpellier II, **2005**.
- [20] **W.J. Bailey, Z. Ni, S.R. Wu**, *Journal of Polymer Science*, 20, 3021, **1982**.
- [21] **Y. Song, L. Liu, X. Weng, R. Zhuo, J.H. Jeong**, *Journal of Biomaterials Science*, 14, 241, **2003**.
- [22] **A. Longieras**, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, **2005**.

- [23] **P. Lussis**, Mémoire de Licence, Université de Liège, **2006**.
- [24] **C. Bonduelle**, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, **2008**.
- [25] **M. Nobelen**, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, **2006**.
- [26] **M. Fontanille, J.P. Vairon**, Techniques de l'Ingénieur, A 3040-4, **1996**.
- [27] **D. Ramiro, G. Gabriel, G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozzi**, Polymer, 42, 7831, **2001**.
- [28] **M. Fontanille, Y. Gnanou**, Techniques de l'Ingénieur, A 3042, **2002**.
- [29] **R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie**, ACS Symposium Series, 395, 38, **1989**.
- [30] **B. F. Favis**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 619, **1991**.
- [31] **C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome**, Progress in Polymer Science, 23, 707, **1998**.
- [32] **L. ZAIDI**, thèse doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2012**.
- [33] **N. Célini**, Thèse de Doctorat, Université du Maine, **2004**.
- [34] **S.J. Ahmadi, Y.D. Huang, W. Li**, Journal of Materials Science, 39, 1919, **2004**.
- [35] **F. ASSASSI**, Mémoire de Magister, **2010**.
- [36] **U. Pagga, D.B. Beimborn, M. Yamamoto**, Journal of Environmental Polymer degradation, 4, 173, **1996**.
- [37] **A. Clamon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Sylvestre**, Advances in Polymer Science, 135, 207, **1998**.
- [38] **U. Pagga**, Polymer degradation and stability, 59, 371, **1998**.
- [39] **S. Bonhomme, A. Cuer, A.M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott**, Polymer degradation and stability, 81, 441. **2003**
- [40] **W. Amass, A. Amass, B. Tighe**, Polymer International, 47, 89, **1998**.

- [41] **A. Torres, S.M. Li, S. Roussos, M. Vert**, APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, 62, 2393, **1996**.
- [42] **S.M. Li, S. Mc Carthy**, Biomaterials, 20, 35, **1999**.
- [43] **M. Agarwal, K.W. Koelling, J.J. Chalmers**, Biotechnologies Progress, 14, 517, **1998**.
- [44] **N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo**, Chemosphere, 73, 429, **2008**.
- [45] **J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, J. Swings**, J.APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, 59, 3233, Oct. **1993**.
- [46] **A. Aamer, K. Satoshi, S. Noboru, R. Numbi, N. Toshiaki**, Appl Microbiol Biotechnol, 98, 3437, **2014**.
- [47] **R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, Y. Couturier**, International biodeterioration & biodegradation, 50, 25, **2002**.
- [48] **R.W. Lenz**, Advances in Polymer Science, 107, 1, **1993**.
- [49] **P.J. Hocking**, MACROMOL. CHEM. PHYS., C32, 35, **1992**.
- [50] **I. Kleeberg, C. Hertz, R.M. Kroppenstedt, R.J. Müller, W.D Deckwer**, Applied and Environmental Microbiology, 64, 1731, **1998**.
- [51] **L. Rowe, G.T. Howard**, International biodeterioration and biodegradation, 50, 33, **2002**.
- [52] **A. Othaki, N. Akakura, K. Nakasaki**, Polymer degradation and stability, 62, 279, **1998**.
- [53] **H. Nishide, K. Toyota, M. Kimura**, Soil Sci. Plant Nutr., 45, 963. **1999**.
- [54] **Y. Tokiwa, H. Pranamuda**, Biopolymers, 3, 85, **2001**.
- [55] **R. Gattin, C. Poulet, A. Copinet, Y. Couturier**, Biotechnology letters, 22, 1471. **2000**.
- [56] **J.D. Gu, D.T. Eberiel, S.P. McCarthy, R.A. Gross**, Journal of Environment Polymer Degradation, 1, 143, **1993**.
- [57] **I. Jakubowicz**, Polymer degradation and stability, 80, 39, **2003**.

- [58] **K.L.G. Ho, A.L. Pometto**, Journal of Environmental Polymer degradation, 7, 101, **1999**.
- [59] **E.J. Jung, P. K. Shin, H.K. Bae**, Journal of Microbiology and Biotechnology, 9, 464, **1999**.
- [60] **A. De Oliveira, J.B. Tanchette**, Rapport de projet tutoré, licence « agrotechniques végétales », université de Reims Champagne-Ardennes, **2004**.
- [61] **C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstadt, A.C. Albertsson, S. Karlsson**, Polymer, 41, 1297, **2000**.
- [62] **S.M. Li, M. Vert**, Biodegradation of aliphatic polyesters. In Degradable Polymers: Principles and Application, Scott G. and Gilead D. (eds), Chapman & Hall, 44-87, **1995**.
- [63] **I. Grizzi, H. Garreau, S.M. Li, M. Vert**, Biomaterials, 16, 305, **1995**.
- [64] **R.E. Farrel, T.J. Adamczyk, D.C. Broe, J.S. Lee, B.L. Briggs, R.A. Gross, S.P. McCarthy, S. Goodwin**, ACS Symposium Series, 786, 2001.
- [65] **H.S. Yang, J.S. Yoon, M.N. Kim**, Polymer Degradation and Stability, 87, 131, **2005**.
- [66] **J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, J. Swings**, Journal of Environmental Polymer degradation, 2, 177, **1994**.
- [67] **C. Eldsäter, S. Karlsson, A.C. Albertsson**, Polymer degradation and stability, 64, 177, **1999**.
- [68] **S.M. Li, A. Girard, H. Garreau, M. Vert**, Polymer degradation and stability, 71, 61, **2001**.
- [69] **M. Hakkarainen**, Advances in Polymer Science, 157, 113, **2002**.
- [70] **A. Manna, A.K. Paul**, Biodegradation, 11, 323, **2000**.
- [71] **C. Braud**, Journal of biomaterials science, 15, 423 **2004**.
- [72] **A. Lindström, A.C. Albertsson, M. Hakkarainen**, Polymer degradation and stability, 83, 487, **2004**.
- [73] **S. Luo, A.N. Netravali**, Polymer degradation and stability, 80, 59, **2003**.

- [74] Fiche technique: Ingeo Biopolymer 7001D de NatureWorks LLC, NW7001D\_051112V1
- [75] **S. Boufelgha**, Memoire de Magister, Université A-Mira de Bejaia, **2012**.
- [76] Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products, Inc.
- [77] Cloisite® 15A Typical Physical Properties Bulletin, Southern Clay Products, Inc
- [78] **R.T. Darby, A.M. Kaplan**, Applied microbiology, 16, 900, **1968**.
- [79] **M. Catauro, F. Bollino, M.C. Mozzati, C. Ferrara, P. Mustarelli**, Journal of Solid State Chemistry, 203, 92, **2013**.
- [80] **S.M. Lai, S.H. Wu, G.G. Lin, T.M. Don**, European Polymer Journal, 52, 193, **2014**.
- [81] **C.L. Simoes, J.C. Vianna, A.M. Cunha**, Applied Polymer Science, 112, 345, **2009**.
- [82] **M.H. Huang, S. Li, M. Vert**, Polymer, 45, 8675, **2004**.
- [83] **C.C. Eng, N.A. Ibrahim, N. Zainuddin, H. Ariffin, W.Z. Yunus, Y.Y. Then**, International journal of the institute of materials Malaysia, 1, 51, **2013**.
- [84] **R. Pantani, A. Sorrentino**, Polymer Degradation and Stability, 98, 1089, **2013**.
- [85] **T. Wu, T. Xie, G. Yang**, Applied Clay Science, 45, 105, **2009**.
- [86] **K. Fukushima, D. Tabuani, C. Abbate, M. Arena, P. Rizzarelli**, European Polymer Journal, 47, 139, **2011**.
- [87] **Y. Xuan Weng, Y. Juan Jin, Q. Yang Meng, L. Wang, M. Zhang, Y. Zhong Wang**, Polymer Testing, 32, 918, **2013**.
- [88] **N. Fukuda, H. Tsuji, Y. Ohnishi**, Polymer Degradation and Stability, 78, 119, **2002**.

## Résumé

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biodégradables, l'un issu de ressources renouvelables (PLA) et l'autre de ressources fossiles (PCL), ainsi que leurs mélanges de différentes compositions, en absence et en présence d'une Cloisite (C30B). L'étude de la biodégradation a été effectuée dans deux milieux différents à savoir, le sol (enfouissement) et un milieu de culture (*Aspergillus Niger*). La détermination et le suivi des structures de ces polymères en fonction du temps ont été effectués grâce à la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les résultats obtenus nous laissent penser que la C30B améliore la biodégradation du mélange PLA/PCL, retarde celle du PLA et n'a pas d'effet notable sur celle de la PCL. Dans le milieu de culture, la croissance de l'*Aspergillus Niger* dans le milieu montre que la biodégradation du PLA et des mélanges PLA/PCL est accélérée en présence de la cloisite 30B.

## Abstract

With in the frame work of this memory, we were interested in the development and the study of the biological breakdown of two biodegradable polymers, one resulting from renewable resources (PLA) and the other of fossil resources (PCL), like their mixtures of various compositions, in absence and in the presence of Cloisite (C30B).The study of the biodegradation was carried out in two different mediums with knowing, the ground (hiding) and a culture medium (*Aspergillus Niger*). The determination and the follow-up of the structures of these polymers according to time were carried out thanks to the diffraction of x-rays (DRX) and the infra-red spectroscopy with transform of Fourier (IRTF).The results obtained let to us think that the C30B improves the biodegradation of mixture PLA/PCL, delays that of the PLA and does not have a notable effect on that of PCL. In the culture medium, the growth of the *Aspergillus Niger* in the medium shows that the biodegradation breakdown of the PLA and mixtures PLA/PCL is accelerated in the presence of the cloisite 30B.