



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. MESTOUR Malika
M^{elle}. LARICHE Naima

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

**Préparation et caractérisation des films bionanocomposites
polyhydroxyalcanoates /Oxyde de Zinc (PHA/ZnO)**

Soutenu le : 21/06/2018

Devant le jury:

Mr. L. BOUHADJAR	Président (M.C.B)	UNIV -Tiaret
M^{me} H. SEHIL	Examineur (M.A.A)	UNIV -Tiaret
M^{me} . H. BALEH	Encadreur (M.A.A)	UNIV -Tiaret

Remerciements

Ce travail de mémoire a été effectué au sein du laboratoire de chimie de la faculté des sciences de la matière de l'université Ibn-Khaldoun-Tiaret

Nos remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données pour accomplir ce travail.

On tient à remercier vivement mon encadreur de mémoire M^{me} : H.Baleh qui a dirigé ce travail, pour son aide continue, sa disponibilité et ses précieux conseils afin de réaliser ce mémoire.

On tient à exprimer notre reconnaissance à l'ensemble du jury de ce mémoire pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail :

Mr : L.Bouhadjar (MCB) et M^{me} : H.Sehil (MAA);

Tous travaillent à université ibn-khaldoun-tiaret

Notre profonde pensée va aussi au chef de département, M^{me} L.Bennabi pour son aide si précieuse.

Nos sincères remerciements vont aussi à tous les autres membres de laboratoire chimie : Monsieur : A.Larbi ; A.Hadidi .

Egalement On tient à remercier énormément M^{rs} : H. Chadli ; B.Dahou ; A.Kadari ; A.Bouazize pour leur aide durant ce travail , leurs conseils précieux et leurs qualités humaines exceptionnelles.

On tient à remercier très chaleureusement M^{me} :D.Imessoudene de l'EPSP de ain d'heb qui nous a beaucoup aidé à mener à bien les expériences de l'activité anti bactérienne.

Je dédie ce travail :

A mes parents qui ont toujours été les étoiles de mon ciel et ont illuminé mon chemin depuis ma naissance, je ne les remercierai jamais assez.

A ma mère qui ma donné la vie, et ma donné tout son amour et qui 'a toujours encouragé dans mes études.

A mon père, celui qui m'a appris à être ambitieuse et aller au bout de mes rêves.

A mon frère et à mes sœurs qui m'ont soutenu tout au long de l'accomplissement de ce travail. Surtout ma grande sœur Amina qui m'avait ramené la matière première.

A mon mari qui ma aidé de à l'accomplissement de ce mémoire.

A tous mes amis, Surtout ma chère Naïma

Malika



Dédicace

Ce travail est dédié à :

Mes chères parents.

Mes chères frères : « Mohamed, Youcef »

Et à ma chère sœur : « Ikram »

À la femme mon oncle : « Nacira »

Ma tante : « Keltoum »

Ma cousine : « Rachida »

Mes chères amies : « Malika », « Ferial »

*Toutes mes amies qui sont toujours avec moi, ils me supportent infiniment à tous
moment.*

Et à tous ceux qui me sont chères.

*Je prie mon grand Dieu de me faciliter le chemin pour que je puisse contribuer, par
un travail sincère et utile à l'humanité.*

Naima LARICHE

Sommaire

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Liste d'abréviation	IV
Introduction générale	01

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

I. Introduction.....	03
II. Définition	03
III. Classification des polymères organiques.....	03
a. Selon leur origine	03
b. Selon leur la méthode de synthèse.....	04
c. Selon leur l'architecture	06
d. Selon structure chimique	07
e. selon le comportement thermique	07
IV. Applications des polymères	08
V. Polymères biodégradables.....	09
VI. Définition.....	10
VII. Classification des polymères biodégradable	11
a. Polymères d'origine naturelle	11
b. polymères d'origine bactérienne ou bio polyesters	11
c. polymères d'origine fossile	11
d. polymères composites.....	12
VIII. Utilisation de polymère biodégradable	12
IX. Conclusion.....	14

Références bibliographiques Chapitre I

Chapitre II : PHA et PHBV

I. Introduction	15
II. Définition	15
III. Synthèse	16
IV. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	17

Sommaire

1. Introduction.....	17
2. Définition	18
3. Caractéristique de PHBV	19
4. Propriétés	19
a. Propriétés thermique	19
b. Propriétés mécaniques	20
c. Propriétés cristallisation	20
d. Propriétés barrière.....	21
5. Avantages.....	21
6. Inconvénients	22
7. Application de PHBV	22
V. Conclusion.....	23

Références bibliographiques Chapitre II

Chapitre III : Nanocomposites (PHBV/ZnO)

1. Introduction.....	24
II. Définition.....	24
III. Propriétés des nanocomposites.....	24
a. Propriétés thermiques.....	24
b. Propriétés barrière.....	25
c. Propriétés antibactériennes.....	25
IV. Applications des nanocomposites.....	26
V. Nanocomposites à base de ZnO	26
a. L'oxyde de Zinc.....	26
b. Structure de ZnO	26
VI. Propriétés d'oxyde de zinc(ZnO).....	27
a. Propriétés catalytiques.....	27
b. Propriétés chimiques.....	27
c. Propriétés optiques.....	28

Sommaire

d. Propriétés électriques	28
e. Propriétés piézoélectriques.....	28
f. Propriétés magnétiques.....	29
VII. Applications de l'oxyde de zinc.....	29
➤ Utilisation de poudres de ZnO	29
VIII. Nanocomposites à base de PHBV.....	30
IX. Conclusion.....	32

Références bibliographiques Chapitre III

Chapitre IV: Matériaux et méthodes expérimentaux

L'objectif de ce travail.....	33
Matériaux et méthodes expérimentaux	
I. Produits utilisées.....	34
1. Poly (3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV).....	34
2. Oxyde de Zinc (ZnO).....	34
3. Chloroforme	35
II. Mode opératoire.....	35
III. Techniques de caractérisation.....	36
1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF).....	36
2. Détermination des masses molaires moyennes.....	37
3. Les tests Bactéricides	39
a. Evaluation quantitative de l'activité antibactérienne.....	39
b. Protocole expérimentale.....	39
c. Mode opératoire	39

Sommaire

i. Préparation de l'inoculum	39
ii. Diffusion sur milieu gélosé	40

Références bibliographiques Chapitre IV

Chapitre V: Résultats et discussions

I. Caractérisation de PHBV et de ses bionanocomposites PHBV/ZnO 3%et 5%	41
1. Analyse de la structure chimique de PHBV par IRTF.....	41
❖ Spectre de ZnO par IRTF	41
❖ Discussion.....	41
❖ Spectre de PHBV pure par IRTF.....	42
❖ Discussions.....	42
❖ Spectre de ses bionanocomposites PHBV/3ZnO.....	43
❖ Spectre de ses bionanocomposites PHBV/5ZnO	43
❖ Spectre de PHBV et de ses bionanocomposites PHBV/ZnO 3 % et 5%	44
❖ Discussions	44
2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique	45
➤ PHBV pure	45
➤ PHBV/ZnO (3%)	46
➤ PHBV/ZnO (5%).....	47
➤ Discussions.....	47
3. Résultats de l'activité antibactérienne	48
A. <i>Staphylococcus aureus</i>	48
B. <i>Echerichia coli</i>	49
C. <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	51
• Discussions.....	52

Références bibliographiques Chapitre V

Sommaire

Conclusion générale.....53

Référence bibliographie de conclusion générale

Annexe.....55

Liste des figures

Figure 01 :	Schéma d'une réaction de polycondensation	04
Figure 02 :	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	06
Figure 03 :	Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le Carbone graphite	06
Figure 04 :	Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel	07
Figure 05 :	Prédictions pour les capacités mondiales du marché des bioplastique. Source: Européen Bioplastiques, Nova-Institute (2016)	10
Figure 06 :	Classification des polymères biodégradables	12
Figure 07 :	Biodegradation (Compostage)	13
Figure 08 :	Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates	15
Figure 09 :	Cycle de vie des PHA	16
Figure 10 :	Clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule	16
Figure 11 :	Aspect des PHA après purification	17
Figure 12 :	Structure chimique du PHBV	18
Figure 13 :	Aspect physique du PHBV	18
Figure 14 :	Aspect oxyde de zinc	26
Figure 15 :	Structure cristallin de ZnO-structure wurtzite	27
Figure 16 :	Nanocomposite PHBV/ZnO	31
Figure 17 :	Préparation des nanocomposites par solution casting (solvant)	36
Figure 18 :	L'appareil de FTIR-8400	36
Figure 19 :	L'appareil de mesures viscométriques	37
Figure 20 :	Viscosimétrie capillaire de Hubbelohde Nr-0	38
Figure 21 :	spectre IR d'oxyde de zinc (ZnO).	41
Figure 22 :	Spectres IRTF du PHBV vierge	42
Figure 23 :	Spectre IRTF du PHBV et de PHBV/3ZnO	43
Figure 24 :	Spectre IRTF du PHBV et de PHBV/5ZnO	43
Figure 25 :	Spectre IRTF du ZnO, PHBV et de PHBV/ZnO 3et 5 %.	44
Figure 26 :	Variation de la viscosité du PHBV	45
Figure 27 :	Variation de la viscosité du PHBV/ZnO (3%).	46
Figure 28 :	Variation de la viscosité du PHBV/ZnO (5%).	47
Figure 29 :	Antibiogramme pour Staphylococcus aureus	48

Liste des figures

Figure 30 :	Effets sur <i>Staphylococcus aureus</i>	48
Figure 31 :	Antibiogramme pour <i>Echerichia coli</i>	49
Figure 32 :	Effets sur <i>Echerichia coli</i>	50
Figure 33 :	La souche référence d' <i>Echerichia coli</i>	50
Figure 34 :	Antibiogramme pour <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	51
Figure 35 :	Effets sur <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	51

Annexe

Liste des tableaux

Tableau 01:	Les domaines d'application des polymères	08
Tableau 02:	Regroupe les caractéristiques physicochimiques du PHBV	19
Tableau 03:	Paramètres thermiques du PHBV	19
Tableau 04 :	Résumé des propriétés mécaniques du composite PHBV	20
Tableau 05 :	Propriétés de PHBV	34
Tableau 06 :	propriétés d'oxyde de zinc (ZnO)	34
Tableau 07 :	propriétés de chloroforme	35
Tableau 08 :	Résultats des mesures de la viscosité du PHBV pure	45
Tableau 09 :	Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/ZnO (3%)	46
Tableau 10 :	Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/ZnO (5%)	47
Tableau 11 :	résultat d'antibiogramme au <i>Staphylococcus aureus</i>	48
Tableau 12 :	Résultat d'antibiogramme au <i>Staphylococcus aureus</i> après 24h et 48h	49
Tableau 13 :	résultat d'antibiogramme à l' <i>Echerichia coli</i>	49
Tableau 14 :	Résultat d'antibiogramme à l' <i>Echerichia coli</i> après 24h et 48h	50
Tableau 15 :	résultat d'antibiogramme au <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	51
Tableau 16 :	Résultat d'antibiogramme à <i>Pseudomonas aeruginosa</i> après 24h et 48h.	52

Liste d'abréviation

PHBV : poly (hydroxybutyraté) hydroxyvalérate)

PHA : polyhydroxyalcanoates

PHB : polyhydroxybutyrates

PHV : polyhydroxyvalerates

PCL : Polycaprolactones

PVA : Poly (alcool vinylique)

PET : poly (éthylène téréphtalate)

ZnO : oxyde de zinc.

DTG : Différentiel thermogravimétric.

MEB : Microscopie électronique à balayage

DSC : Différentiel scanning calorimetry

ATD : Analyse thermique différentielle

IR : infra rouge

ATG : Analyse thermogravimétrique

DRX : Diffraction des rayons X

IR : Spectroscopie infrarouge

CO₂ : dioxyde de carbone

H₂O : L'eau

R1, R2 : La longueur des groupes alkyles

PP : polypropylène

H : déformation des échantillons

HR : basse température

Tg : température de transition vitreuse

Tf : température de fusion

Xcr: degré de cristallinité

E: module d'Young

σ: résistance à la traction

Liste d'abréviation

ε: allongement à la rupture

WVTR: taux de transmission de la vapeur d'eau.

OTR: taux de transmission

C° : Celsius.

MPa : mega-pascal.

GPa : giga-pascal.

kDa : kiloDalton.

RAF : fraction amorphe rigide.

ICI : Imperial Chemical Industries.

Ag : argent.

Cu : cuivre.

Au : or.

TiO₂ : dioxyde de titane.

MgO : oxyde de magnésium.

UV : ultraviolet

eV : électron volt

Zn²⁺ : ion de zinc

O²⁻ : ion d'oxygène.

H₂S : sulfure d'hydrogène.

H₂ : hydrogène.

CH₄ : méthane.

λ : longueur d'onde.

meV : million électronvolt .

DMS : Semi-conducteurs magnétiques dilués.

Mg : magnésium

Co: cobalt.

CN: cyanure

Liste d'abréviation

COOR: alkyle carboxylique.

η : Viscosité intrinsèque.

η_r : Viscosité relative.

η_s : Viscosité spécifique.

M : Masse molaire viscosimétrique

AX : Amoxiciline

GEN : Gentamicine

CZ : Cefazolin

AMP : Ampicilline

t_0 : temps initiales

mm : millimètre

L : litre

g : gramme

OMS : organisation mondiale société

H_c : Enthalpie de cristallisation.

T_c : Température de cristallisation.

H_f : Enthalpie de fusion

Liste d'abréviation

*Introduction
générale*

Introduction générale

Les nombreux développements réalisés dans le domaine des matériaux composites au cours de ces dernières décennies ont permis d'élargir la gamme d'applications des matières plastiques au sein de divers secteurs industriels, tels que l'emballage, l'aérospatial, la construction, le textile ou encore l'industrie automobile [1].

Les emballages de la vie courante sont souvent constitués de polymères ou de matériaux composites et représentent 40% de la demande en plastique du marché européen. Les emballages flexibles permettent de réduire significativement le poids et le volume de l'emballage et sont utilisés majoritairement pour les produits alimentaires. Les polymères utilisés sont choisis sur base de leur résistance mécanique et de leurs propriétés de barrière (consistant à empêcher les gaz, les liquides ou la lumière de traverser l'emballage). Pour améliorer les propriétés globales d'un emballage, différents matériaux sont superposés en couches ou mélangés pour former des matériaux composites [2]. Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multi-phase où au moins l'une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters d'hydroxyacides, qui sont accumulés dans les cellules bactériennes sous la forme de granules intracellulaires. Le membre de Famille PHA, copolymère poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) [P (HB-co-HV)] est l'un des copolymères PHA les mieux caractérisés en raison de sa haute potentiel commercial. L'incorporation d'unités 3-hydroxyvalérate (3-HV) dans la structure des PHA réduit la dureté, la cristallinité et le point de fusion du matériau comparé à l'homopolymère de 3-hydroxybutyrate (3-HB). Par conséquent, le copolymère P (HB-co-HV) possède de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure aptitude au traitement.

Durant ce travail, des nanocomposites biodégradables ont été préparés en solution en ajoutant des nanoparticules d'oxyde de zinc au polyester poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

L'oxyde de zinc est une poudre blanche qui est beaucoup utilisée dans de nombreuses applications. Il est généralement utilisé pour l'amélioration des propriétés thermiques, barrières, antibactériennes... de certains polymères. Ce travail qui porte sur la préparation et

Introduction générale

la caractérisation de films bionanocomposites polyhydroxy alkanoates/oxyde de zinc (PHA/ZnO) destinés pour les emballages alimentaires est structuré selon cinq chapitres :

Chapitre I : c'est une étude bibliographique. Nous présentons des généralités sur les polymères et polymères biodégradables, leurs propriétés concernent leurs classes, les types et les applications.

Chapitre II : Il donne un aperçu sur les polyhydroxyalkanoates (PHA) et le PHBV leur synthèse, leurs propriétés, et leurs applications.

Chapitre III : Il relève certaines propriétés de l'oxyde de zinc, ainsi que ses applications ; il traite aussi les nanocomposites à base de PHBV.

Chapitre IV : Il donne les différentes méthodes et les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des nanocomposites et leurs caractérisation.

Chapitre V : Il présente les résultats et discussions.

Référence bibliographique introduction générale

[1] : Trystan Domenech these doctorat l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris 2012.

[2] : Jehan WAEYTENS, Simone NAPOLITANO et Thomas DONEUX J , CHIMIE
NOUVELLE 2016

Chapitre I

Les polymères et biopolymères

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

I. Introduction :

Une multitude de produits et d'objets plastiques sont apparus sur le marché au cours du dernier demi-siècle. Tantôt loués, voire prestigieux, tantôt méprisés, voire maudits, ils sollicitent finalement les cinq sens du consommateur. Ils se sont introduits dans tous les domaines d'activités. Ils sont utilisés dans les appareils électroménagers, les matériaux de construction (revêtements, peinture), les emballages, les pneumatiques, les articles de loisirs le textile, les produits pharmaceutiques, les prothèses, dans l'automobile, l'aéronautique, l'aéronavale, les équipements électriques, les produits cosmétiques, ainsi que dans les petits objets usuels de la maison. Les objets plastiques sont plus légers que les métaux et se prêtent à une grande variété de formes. [1].

II. Définition :

Un polymère est un matériau constitué de macromolécules. Le terme macromolécule désigne une molécule de très grande taille formée par l'enchaînement d'un très grand nombre d'unités moléculaires de base appelées motifs constitutifs. Souvent, les termes polymère et macromolécule sont utilisés indifféremment.

Un monomère désigne les molécules à partir desquelles le polymère a été synthétisé. Si A est le monomère [2] :



III. Classification des polymères organiques :

a. Selon leur origine :

On peut les classer en trois catégories [3] :

- **Les polymères naturels :**

Sont issus des règnes végétaux ou animal, leur importance est considérable mais ils ne sarrant que succinctement d'écrits dans la première partie de cet ouvrage, on peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon ...), celle des protéines (laine, soie), le caoutchouc naturel, etc.

- **Les polymères modifiés :**

Sont obtenus par modification chimique de polymère naturel, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose ...) ont toujours connu une certaine importance économique.

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

- **Les polymères synthétiques :**

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés dans la suite de cet ouvrage.

- b. Selon leur la méthode de synthèse :**

Les polymères synthétisés sont préparés à partir de molécules de faible masse moléculaire (monomères) par deux grands procédés : la polycondensation (ou polymérisation par étapes) et la polymérisation en chaîne. La plupart des procédés industriels découlent de ces deux méthodes de synthèse [4]

- **Polycondensation (ou polymérisation par étapes) :**

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats. Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels. En polycondensation, la structure moléculaire se fait au départ de monomères di-ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de Condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation. Les réactions de polycondensation se schématisent selon le mécanisme illustré par la figure [1]

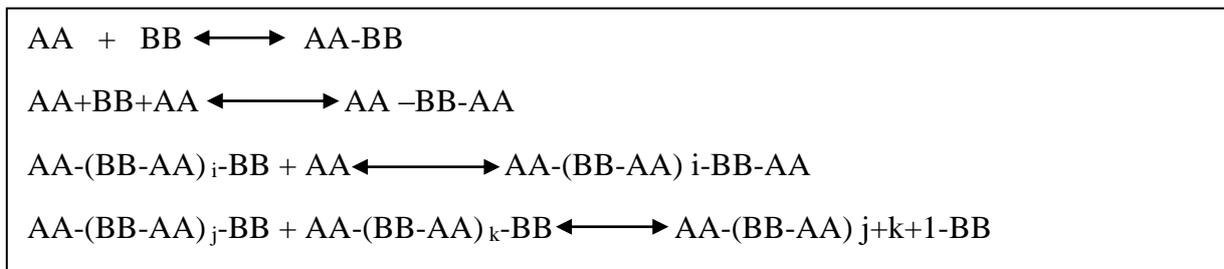


Figure 1: Schéma d'une réaction de polycondensation [5].

Chaque groupement réactionnel de fin de chaîne conserve sa réactivité et l'édification des molécules de polycondensat se poursuit durant toute la durée de la réaction.

- **Polymérisation en chaîne :**

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

- ✓ un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- ✓ un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique
- ✓ un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique [6].

▪ Polymérisation radicalaire :

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne et fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit a tactique il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

➤ La première phase est la phase d'Amorçage:

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme: Où M^* : est le monomère activé ou centre actif.

➤ La deuxième phase est la phase de propagation :

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère et activé à d'autre monomères. Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation:

➤ La troisième phase est la phase de terminaison:

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.



▪ Polymérisation anionique:

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple: $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \dots$

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

▪ Polymérisation cationique:

Le centre actif est un carbanion, le groupement R a tendance à être accepteur d'électron, exemple : CN, COOR,... [7]

c. Selon leur architecture :

Les polymères peuvent être classés en trois catégories :

• Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels) :

Pour les quels chaque chaîne mono moléculaire est constitué d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomère, de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomère bivalents et une macromolécule linéaire [8].

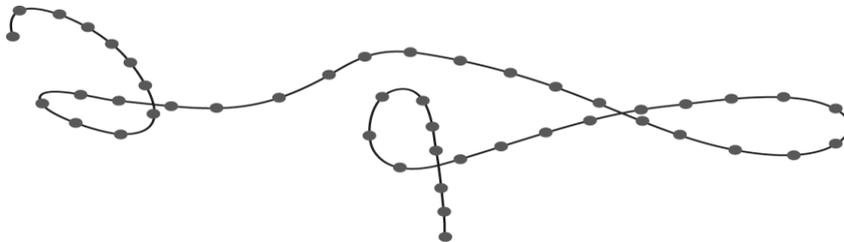


Figure 2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [9].

• Celle des polymères bidimensionnels :

Dans le certains peuvent être produit par la nature (carbone, graphite, kératine) dans le domaine des polymères synthétique ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de fait bidimensionnelle l'épaisseur comparable à celle des molécules simples:

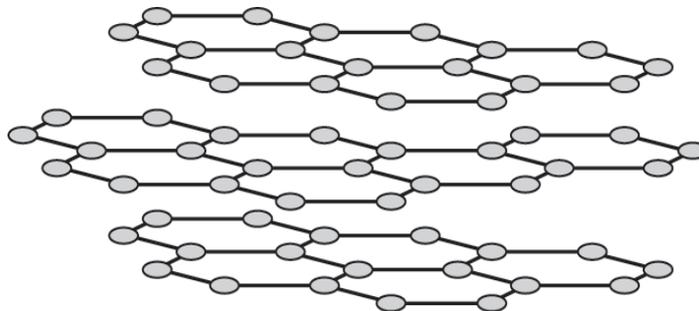


Figure 3 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le Carbone graphite [10].

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

- **Celle des polymères tridimensionnels :**

Naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieur à deux, ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel).

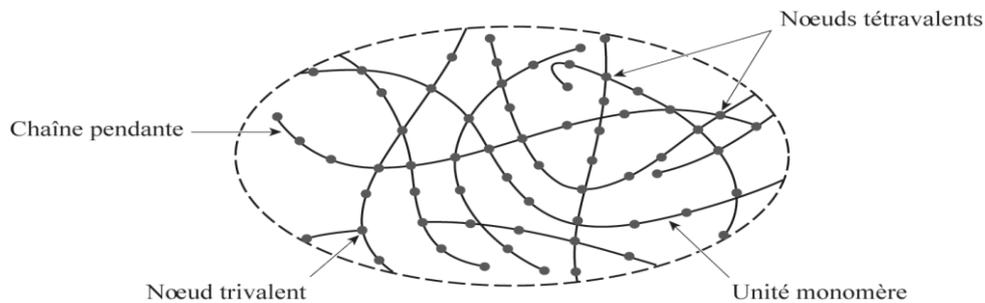


Figure 4 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [11].

- d. Selon structure chimique :**

Une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- **Les homopolymères:**

sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.[12] Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

- **Les copolymères:**

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

- e. Selon le comportement thermique:**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types [13]:

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

- **Les thermoplastiques :**

Par chauffage, ils ramollissent suffisamment pour être moules et mis en forme sans modification de leur structure chimique, et ceci de manière réversible c'est le cas des chaînes linéaire ou ramifiées.

- **Les thermodurcissables :**

Une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Lors du chauffage, la polymérisation inachevée se produit jusqu'à formation d'un réseau tridimensionnel très dense.

- **Les élastomères :**

Polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). C'est le cas des polymères tridimensionnels en réseau tache (point de réticulation par nombreux : ordre de grandeur 1 point de réticulation par 1000 motifs) [14].

IV. Applications des polymères :

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX^{ème} siècle. ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie. (Voir Tableau 1). [15,16].

Tableau 1: Les domaines d'application des polymères.

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers.	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolation, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

Industrie au tomobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

V. Polymères biodégradables :

Suite à la pollution engendrée par le traitement de nos déchets plastiques, la Production de matériaux biodégradables est privilégiée face aux matériaux polluants [17].

La capacité de la production mondiale de ce type de matériaux n'a pas cessé d'augmenter, pour passer de 20 000 tonnes en 1995 à 226 000 tonnes en 2009, avec une Prévision de 776000 tonnes en 2016. L'un des polymères les plus utilisé est l'acide Poly lactique dont la production devrait atteindre 298 000 tonnes en 2016 [18].



Figure 05 : Prédiction des capacités mondiales du marché des bioplastiques. Source: Européen Bioplastiques, Nova-Institute (2016) [19].

VI. Définition :

Des normes européennes permettent de déterminer si un matériau peut être considéré ou non comme biodégradable. Pour être considéré comme biodégradable, les matières plastiques doivent répondre à quatre critères: [20]

- Etre un composé d'au minimum 50% de matière organique et avoir des concentrations en métaux lourds limitées.
- Se fragmenter, la masse de fragments de taille supérieure à 2mm ne doit pas excéder 10% après 12 semaines.
- Atteindre un taux de biodégradabilité d'au moins 90% en 6 mois. Ce seuil est déterminé à partir d'essais normalisés par des normes définies.
- Ne pas être toxique après dégradation. Les fragments et molécules reléguées au cours de la dégradation ne doivent pas jouer sur la qualité du compost.

Affirmer qu'un matériau est biodégradable ou non, dépend des conditions dans lesquelles la biodégradabilité a été déterminée. Certains matériaux sont qualifiés de « Composables », Pour cela ils doivent répondre à des caractéristiques précises. Le terme « compostable » n'est pas défini dans le dictionnaire français, il n'existe que dans les normes techniques officielles internationales. Les essais de compostabilité sont réalisés en compost à 58°C pendant au maximum 6 mois. En plus des trois essais avec le polymère, un test est réalisé en parallèle avec de la cellulose. Pour que l'essai soit valide, la cellulose doit atteindre un taux de biodégradation d'au moins 70% en 45 jours. Le matériau est considéré comme biodégradable s'il atteint 90% ou plus de la valeur de la cellulose lorsque celle-ci a atteint son plateau.

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

Attention, les abus de langage sont courants, un polymère « compostable » peut être dit biodégradable en compost à 58°C, mais les matériaux biodégradables ne sont pas tous « compostables ».

VII. Classification des polymères biodégradable :

Il existe plusieurs types de polymères biodégradables, que l'on peut classer de différentes manières en fonction de leur origine [21] :

- Les polymères d'origine naturelle
- les polymères d'origine fossile
- Les polymères composites

- **Polymères d'origine naturelle :**

Ce sont des biopolymères issus du milieu végétal, formes par des êtres vivants (animaux, végétaux, micro-organismes), dont la synthèse est catalysée par une enzyme. Cette famille est constituée de trois différentes familles de biopolymères:

- Les polysaccharides
- La cellulose
- L'amidon
- La chitine et le chitosane
- Les protéines

- **Polymères d'origine bactérienne ou bio polyesters :**

Les bactéries utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters. Ici on distingue principalement :

- Les polyhydroxyalcanoates (PHA)
- Les polyhydroxybutyrates (PHB) et polyhydroxyvalerates (PHV):
- Les Polymères biosynthétiques

- **Polymères d'origine fossile :**

Les polymères synthétiques issus de la pétrochimie comme les polyoléfines ne sont pas biodégradables. Par contre, les polymères comme les esters ou les amides, renfermant des liaisons hydrolysables, sont susceptibles d'être biodégradables sous certaines conditions. Cette catégorie regroupe les polymères suivants :

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

- Les Polycaprolactones (PCL)
- Le Poly (alcool vinylique) (PVA)
- Le poly (éthylène téréphtalate) modifié (PET)
- Les polyoléfines bio(oxy) dégradables

- **Polymères composites :**

Les matériaux composites sont des assemblages solides et hétérogènes, obtenus par assemblages d'au moins deux matériaux non miscibles, dont les qualités respectives se complètent pour former un produit aux performances globales améliorées [22].

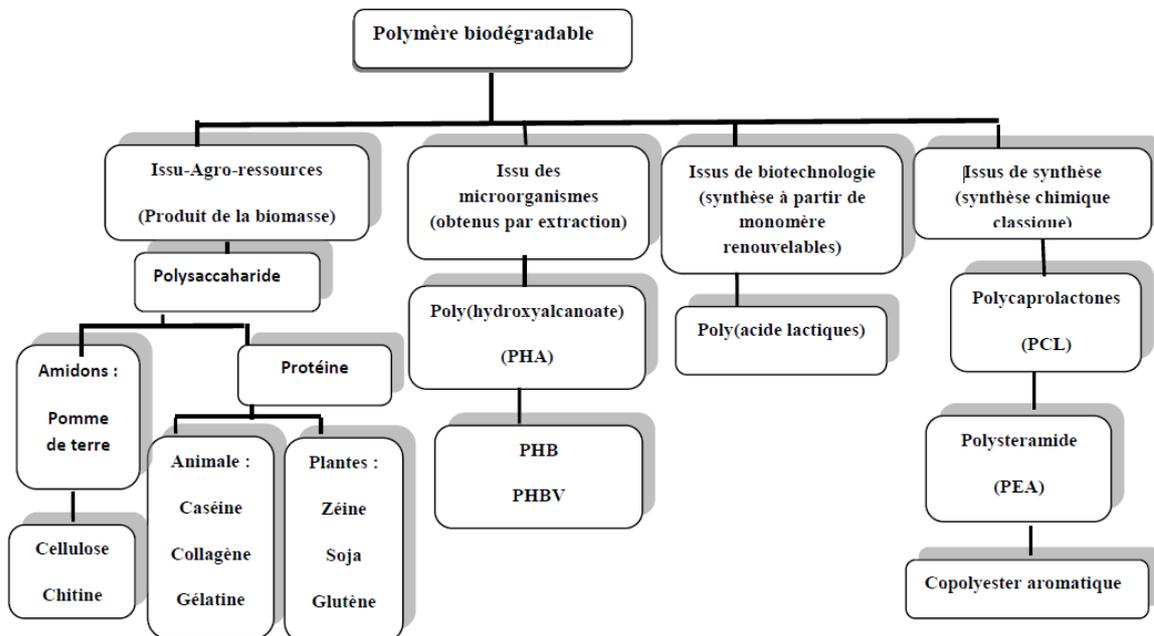


Figure 06: Classification des polymères biodégradables [23].

VIII. Utilisation de polymère biodégradable :

Les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines aussi variés que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée comme le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...) et les outils biomédicaux il contient de l'acide poly (glycolique) (PGA) et l'acide poly (lactique-co-glycolique) (PLGA) ou les nanotechnologies [24], ils peuvent être classés en plusieurs catégories :

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

- Les polymères issus d'agro-ressources (produit de la biomasse) : cellulose, chitine, amidon.
- Les polymères issus de microorganismes (obtenus par extraction) : PHB, PHBV.
- Les polymères issus biotechnologies (synthèses à partir de monomère renouvelables) : PLA.
- Les polymères issus de synthèses (synthèses chimiques classiques) : PCL, PTMC.

Quant aux polymères bio sources non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile.

L'impact environnemental d'un polymère ne doit en effet pas être considéré qu'en regard de sa biodégradabilité mais en prenant également en compte sa recyclabilité [25].

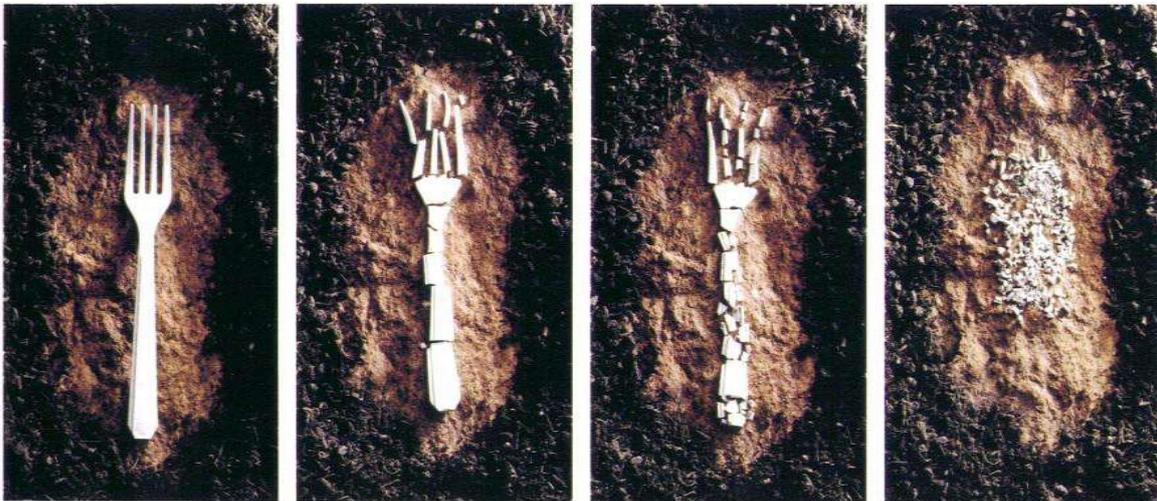


Figure 07: Biodegradation (Compostage) [26]

Chapitre I : Les polymères et biopolymères

IX. Conclusion :

Ce chapitre est réservé à une étude bibliographique sur les polymères et biopolymères, les différentes classes, les méthodes de polymérisation et les propriétés (physique, mécanique, thermique) des polymères et le domaine d'application des polymères et biopolymères. Les polymères biodégradables sont des voies pour limiter la pollution de l'environnement et la variété de leurs composants les rend faciles à être utilisés dans tous les domaines.

Référence bibliographique Chapitre I

- [1] : Abdoulaye SEYNI, thèse de doctorat, 2011.
- [2] : S.BACH, F.BUET, G.VOLET Livre de CAPES de science physique 684-829, 2008.
- [3] : Michel fontanille, yves Gnanou, livre de chimie et physico-chimie des polymères, 546, 6-8 , 2010.
- [4] : Mr. BENSAID Mohamed Ouassini, Thèse de Doctorat, universite d'oran des sciences et de la technologie mohamed boudiaf, 2015.
- [5]: J. P. Mercier and E. Maréchal, Traité des matériaux, 13: Chimie des polymères, Presses Polytechniques, universitaires Romandes, 1993.
- [6]: J.L.Halary,F.Lauprêtre, Ed Belin, 40,2007.
- [7] : M. Medkour, Polymères: synthèse macromoléculaire; offices des publications universitaires (1982).
- [8] : Michel fontalline ,yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères 3^{eme} édition, 2013.
- [9] : S. Jouenne, Thèse de Doctorat en chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [10] : J.M. O'Reilly, R.A. Mosher, Macromolecules 14, 602, 1981
- [11] : Pascal frajman , Jean-Marc urbain Livre de chimie organique et polymères 374 , 474 2007.
- [12] : Abdoulaye SEYNI ; thèse de Doctorat en Génie des Procédés et Environnement, université de Toulouse, 2008.
- [13] : J.Martin et al, Traité des matériaux, Tome 14 , 2001.
- [14]: P Gajman, J.M Urbain Livre Chimie Organique et Polymères 375-474 2007.
- [15] : Groupe CTT-Division Geosynthetiques (Sageos), ST- Hyacinthe; Solmax international, varenes (Quebec), Canada ;
- [16]:A.Mohamed Nadia ;W.Sabaa European Polymer Journal, 35, 1999.
- [17]: Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R. & Davies, G. B. H.. Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci, 364, 2127–2139 , 2009.
- [18]: Wyart, D . Tech. Ing. ABC Plast, 2012.
- [19]: Pérez-Rivero C. et Hernandez-Raquet G. Innovations Agronomiques 58, 99-112, 2017,
- [20]: Copinet, A. in L'Eco-conception, une nouvelle économie industrielle, 106,2008.
- [21] :Revue réalités industrielles , 50 - 55,2008

Référence bibliographique Chapitre I

[22]: LIONEL SAMBHA'A, Thèse de Doctorat en Chimie Des Matériaux HAL archives-ouvertes, 177, 18 -26, 2011.

[23]: Schwach E., Avérous L., J. Macromol. Sci. Part C, Polym. Rev, 4: 231 -274, 2004.

[24]: B C Benicewisz , P. K. Hopper, bioactive comput .polymer, 6, 64, 1991

[25]: Fadi KHALIL, Thèse de Doctorat , Biochimie archives-ouvertes, 13, 198 2015.

[26] : M. Koller, A. Salerno, A. Muhr, R. Essl, H. Angerer, A. Reiterer, E. Rechberger, K. Malli, G. Braunegg, Portorož, Slovenia, Graz University of Technology, Austria Institute of Biotechnology and Biochemical Engineering 2012,

Chapitre II

PHA et PHBV

Chapitre II : PHA et PHBV

I. Introduction :

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters d'hydroxyacides, qui sont accumulés dans les cellules bactériennes sous la forme de granules intracellulaires. Les bactéries utilisent PHA comme matériaux de stockage de carbone, d'énergie et de réduction de puissance. En raison de leurs propriétés mécaniques, PHA ont attiré beaucoup d'attention comme alternative biodégradable aux plastiques pétrochimiques traditionnels. Le membre de famille PHA, copolymère poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) [P (HB-co-HV)] est l'un des copolymères PHA les mieux caractérisés en raison de son haut potentiel commercial. L'incorporation d'unités 3-hydroxyvalérate (3-HV) dans PHA la structure réduit la dureté, la cristallinité et le point de fusion du matériau comparé à l'homopolymère de 3-hydroxybutyrate (3-HB), poly (3-hydroxybutyrate) (PHB). Par conséquent, le copolymère P (HB-co-HV) possède de meilleures propriétés mécaniques et aptitude au traitement [1].

II. Définition :

Les Polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polymères thermoplastiques naturels produits par de nombreux microorganismes. Leur structure chimique générale est donnée sur la Figure 08.

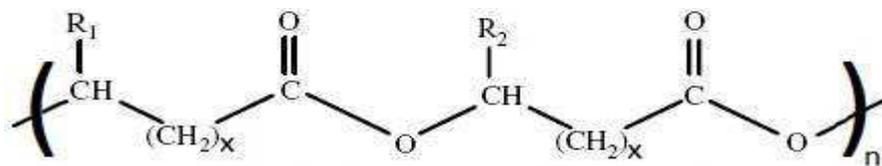


Figure 08 : Représentation de la structure générale des polyhydroxyalcanoates

La longueur des groupes alkyles (R1 et R2) peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaînes courtes (scl) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues pour plus de 14 atomes de carbone. Les valeurs pour x varient de 1 à 4 selon les PHA et le degré de polymérisation n peut être compris entre 100 et 30 000 [2].

III. Synthèse :

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters aliphatiques biodégradables, d'origine bactérienne. Ils sont produits par une grande variété de bactéries (*Ralstonia*, *Pseudomonas*, ...) en tant que réserve énergétique intracellulaire. Actuellement, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capable de produire des PHA [3].

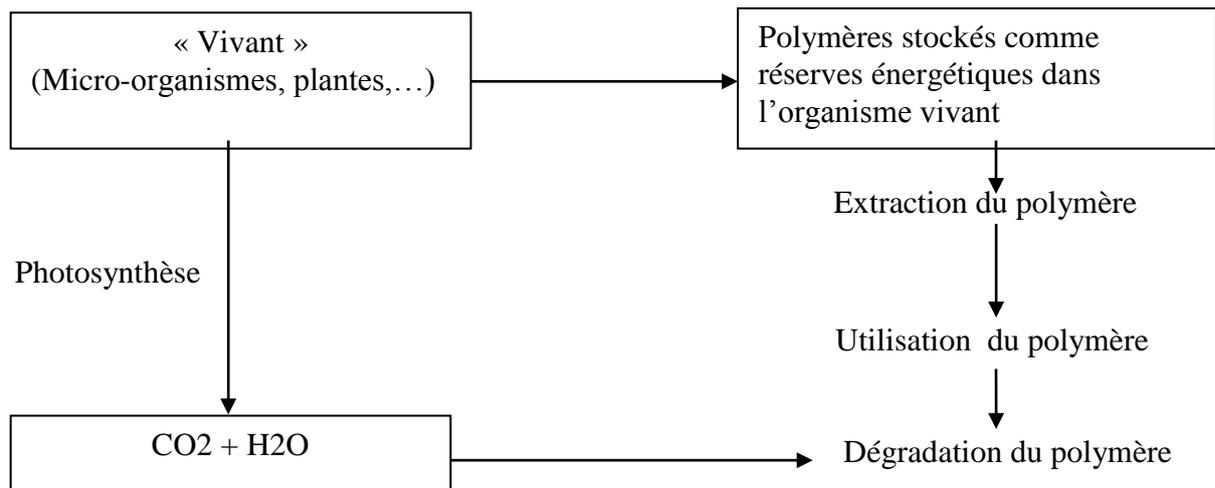


Figure 09 : cycle de vie des PHA

La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [4]. La fermentation bactérienne est la première étape. Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acide gras, déchets issus de mélasse de betterave et de canne à sucre... [5]) et/ou de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure 10). Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées

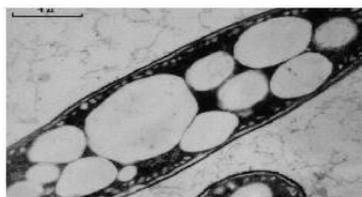


Figure 10: clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [6].

Chapitre II : PHA et PHBV

La deuxième étape concerne l'extraction des PHA du cytoplasme de la cellule. Cette phase a pour objectif de provoquer la lyse des parois cellulaires et de libérer les PHA. Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère et la plus conventionnelle est l'extraction chimique du PHA des cellules par des solvants organiques. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans des solvants polaires mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. L'élimination des débris cellulaires s'effectue par filtration et les PHA bruts sont obtenus par évaporation du solvant. [7] ont résumé les autres méthodes d'extraction par voie mécanique, enzymatique ou encore thermique. La dernière étape concerne la purification du polymère. En effet, une fois le polymère extrait, il est nécessaire de le purifier afin d'éliminer les différents résidus cellulaires. La principale méthode utilisée consiste à précipiter le polymère dans un solvant, tel que le méthanol [8], [9] Plusieurs cycles de solubilisation/précipitation sont souvent nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée [10].

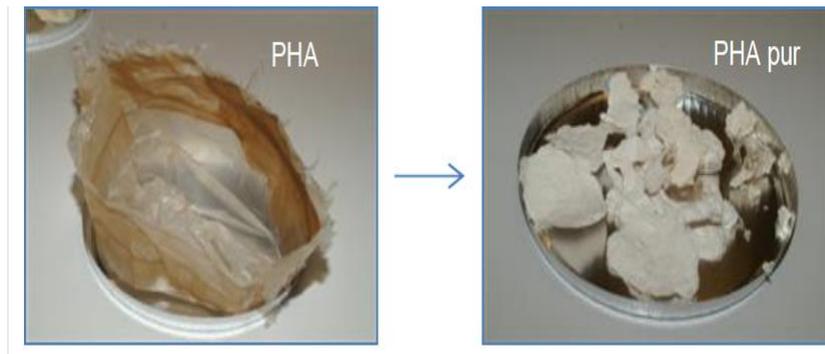


Figure 11: aspect des PHA après purification [11].

Enfin, on peut noter que quelques PHA peuvent être obtenus par synthèse chimique classique à partir de lactones substituées [11].

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

1. Introduction :

Récemment, le polyester poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) a suscité beaucoup d'attention dans le domaine des matériaux biomédicaux et respectueux de l'environnement en raison de sa bonne biocompatibilité, de sa biodégradabilité ainsi que de ses propriétés thermoplastiques. [12]. L'introduction de nanoparticules est utile pour améliorer

Chapitre II : PHA et PHBV

les propriétés physiques et les propriétés de traitement du PHBV en augmentant la densité de nucléation et en diminuant la taille de la sphéricité.

2. Définition :

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), il a été commercialisé sous le nom commercial Biopol. Les monomères de l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque, sont reliés par des liaisons ester ; l'épine dorsale du polymère est constitué d'atomes de carbone et d'oxygène.

Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3- hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et d'acide 3- hydroxypentanoïque engendre une augmentation : de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, de la température et la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite. Le P (3HB-co-3HV) est considéré comme le meilleur candidat pour la Production de matériau biodégradable plastique que P (3HB) [13]. La structure du PHBV est montrée sur la figure 12 suivante :

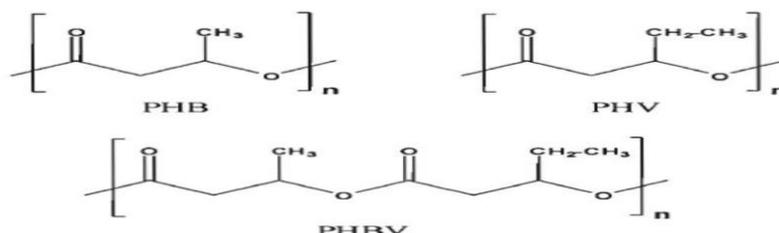


Figure 12 : Structure chimique du PHBV [14].



Figure 13 : Aspect physique du PHBV.

Le PHBV utilisé dans cette étude est de grade Y1000P produit par la société Tianan Biologic Material (Chine) sous le nom commercial Enmat®. PHBV Y1000P.

Chapitre II : PHA et PHBV

3. Caractéristique de PHBV :

Tableau 2 : Regroupe les caractéristiques physicochimiques du PHBV [15].

Formule brute	$(C_9H_{14}O_4)_n$
Structure chimique	
Forme physique	Grains de couleur brune
Masse moléculaire moyen	200.000 g.mol ⁻¹
Point de fusion	165-170°C

4. Propriétés :

PHBV a montré une application efficace pour l'hygiène personnelle jetable en tant que seuls polymères structuraux ou partie de composites dégradables.

a. Propriétés thermique :

Tableau 3 : Paramètres thermiques du PHBV [16].

Propriété Polymère	T _g [°C]	T _c [°C]	H _c [J.g ⁻¹]	T _f [°C]	H _f [J.g ⁻¹]	X _{DSC} [%]	X _{DRX} [%]
PHBV	1.81	43.28	36.13	174.61	89.12	61.04	53.03

T_{cc} est la température de cristallisation à froid.

Déterminé à partir des paramètres d'enthalpie DSC.

Déterminé à partir des spectres DRX

Ces facteurs sont responsables de la fragilité du PHBV [17].

Chapitre II : PHA et PHBV

b. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des copolymères dépendent de la composition des motifs monomères et peuvent différer d'un polymère thermoplastique cristallin dur (par exemple, PHB) à des polymères élastomères, tels que le poly (3-hydroxyoctanoate) (PHO). Le rapport amélioré de l'acide 3-hydroxybutanoïque à l'acide 3-hydroxyvalérique conduit à une perméabilité à l'eau, un point de fusion, une résistance à la traction et une température de transition vitreuse (T_g) améliorés, mais une résistance aux chocs réduite. Les caractères physico-chimiques des PHA produits à partir de différentes sources de carbone sont rapportés. Le copolymère de PHBV, n'est pas dur et rigide si comparé au PHB, donc il peut être appliqué dans l'emballage. En outre, il possède un point de fusion inférieures et donc une large fenêtre de traitement en fusion. En fait, en augmentant la fraction d'hydroxyvalérate (HV), le copolymère devient plus dur (résistance au choc accrue) et plus flexible (module de Young réduit), avec une résistance à la traction réduite.

Avec faible résidu 3HHx sont identifiés comme l'un des membres les plus utiles (si on le compare à PHB) en raison de ses propriétés mécaniques appropriées pour l'application en tant que films flexibles⁸⁵. Une enquête sur. A montré la production de poly (hydroxy-6-acétylthiohexanoateco-4-acétylthiobutanoate) produit par *P. putida* KT2442 sur un mélange d'acide 6-acétylthiohexanoïque. PHAs ont une bonne stabilité thermique (jusqu'à 200°C), avec des propriétés mécaniques améliorées et un bon traitement aptitude. mcl-PHA avec T_g diminué est souple et élastique, ce qui le rend approprié pour les applications biomédicales [18].

Tableau 4 : Résumé des propriétés mécaniques du composite PHBV [19]

Propriétés Polymère	Densité pour les disques non poreux (g / cm ³)	Porosité	Densité pour l'échafaudage poreux (g / cm ³)	Résistance à la compression (MPa)
PHBV	1.07677 ± 0.0229	0.22547±0.0265	79.1%	0.167 ± 0.03

c. Propriétés cristallisation :

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de monomère HV. La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est à

Chapitre II : PHA et PHBV

dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [20].

Le stockage est une autre condition menant à la fragilisation dans le matériel PHBV après la cristallisation initiale de la masse fondue. Cette fragilisation provoque la réorganisation des cristaux lamellaires formés lors de la cristallisation initiale, qui contraint étroitement les chaînes amorphes entre les cristaux. Le recuit du polymère après la cristallisation initiale produira un meilleur polymère avec des propriétés mécaniques améliorées et une diminution de la fragilisation [20].

d. Propriétés barrière :

Des études sur la perméabilité du PHBV ont été effectuées. Dans l'étude De Idris Zembouai qui porte sur l'étude des propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène des mélanges de PHBV ; PLA et argiles, il a été prouvé que l'ajout de l'argile dans le blend PHBV/PLA améliore significativement les Propriétés Barrières [21].

Un autre article de R. Crétois, indique L'amélioration des propriétés barrière au gaz et à l'eau du copolymère PHBV lorsqu'il est mélangé à nano-argile Cloisites 30B (C30B) [22].

Le Mélanger du poly (acide lactique) (PLA) avec poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) augmente les propriétés barrière aux gaz comparés avec PLA seul ; comme il a été démontré par Majdi Boufarguine[23].

5. Les avantages :

Dans les derniers moments le PHBV, les avantages suivants : [24]

- Absorbabilité
- biocompatibilité
- biodégradabilité et thermo plasticité
- Imperméabilité
- activité antibactérienne

Chapitre II : PHA et PHBV

6. Les inconvénients :

Du PHBV, étant biodégradables, biocompatibles et renouvelables, constituent une bonne alternative aux polymères synthétiques non biodégradables à base de pétrole. Mais il a les inconvénients suivants, [25]

- Coûteux
- Stabilité thermique faible
- Fragile
- Propriétés mécaniques primitives
- Difficulté de traitement

7. Application de PHBV :

PHBV pourrait être appliqué pour l'emballage des films, des bouteilles moulées par soufflage et comme revêtement sur papier. En outre, les applications médicales PHBV (potentiel en chirurgie reconstructive) résultent de sa lente dégradation hydrolytique et de sa biocompatibilité. mcl-PHA sont applicables dans des revêtements et des implants médicaux temporaires, par ex. échafaudage pour la régénération des axones nerveux et des artères. Les copolymères PHA amphiphiles ont des applications importantes dans l'administration de médicaments, l'ingénierie tissulaire et le domaine cardiovasculaire, par exemple, les ajouts artériels, les greffes vasculaires, les endoprothèses cardiaques, les valves cardiaques, les implants, les patchs péricardiques, les microparticules et les pansements. Concentration dans le sang humain. Donc, il est non-toxique pour l'implantation dans les organes de mammifères. PHBV a montré une application efficace pour l'hygiène personnelle jetable en tant que seuls polymères structurels ou une partie de composites dégradables. Les PHA montrent des propriétés comparables à celles des polymères pétrochimiques, de sorte qu'ils peuvent être utilisés à la place de ceux-ci dans les matériaux composites [26].

Chapitre II : PHA et PHBV

V. Conclusion :

La première partie de ce chapitre donne un aperçu sur les modes d'obtention des polyhydroxyalcanoates. Ces polymères présentent l'avantage d'être à la fois biosourcés, biodégradables et biocompatibles.

Le PHBV est un polyester aliphatique de la famille des PHA. Il a été rapporté que les unités HV réduisent la cristallinité, la température de fusion et la rigidité mais augmentent la résistance à la traction et les résistances aux chocs ce qui élargi son application.

Référence bibliographie de Chapitre II

- [1]: Witholt B, Kessel B, *Curr Opin Biotechnol* , 10 , 3, 279-85 1999.
- [2]: Rob AJ Verlinden, David J Hill, Melvin A Kenward, Craig D Williams, Zofia Piotrowska-Seget, and Iza K Radecka , *AMB Express* ,1; 2011
- [3] : E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 3, 403–419, 2003
- [4]: I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, *J Polymer*, 47, 13, 4676 – 4682, 2006.
- [5]: A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, *Composites Part a: Applied Science and Manufacturing*, 39, 9, 1471–1478, 2008.
- [6]: Ivan Chodak, Elsevier, *polymer testing* 30,5, 457-594, 2011.
- [7]: S. Chardron, S. Bruzaud, B. Lignot, A. Elain, and O. Sire, *Polymer Testing*, 29, 8, 966–971, 2010.
- [8]: K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, *Progress in Polymer Science*, Vol25, Issue10, 1503–1555, 2000.
- [9]: R. W. Lenz and R. H. Marchessault, *Biomacromolecules*, Vol6, Issue1, 1–8, 2005.
- [10]: A. M. Gumel, M. S. M. Anuar, and Y. Chisti, *J Polym Environ*, 21, 2, 580– 605, 2013.
- [11]: R. D. Ashby, D. K. Y. Solaiman, and T. A. Foglia, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 28, 3, 147–153, 2002.
- [12]: H. X. Xiang, S. H. Chen, Y. H. Cheng, Z. Zhou, M. F. Zhu , *Progress in Natural Science: Materials International* 26, 1, 58-64, 2016
- [13] : Chikh. A, Kassa. A, mémoire de master, université de Béjaia, 2013.
- [14] : Challal. N, Alouache. F, mémoire de master, université de Béjaia, 2016.
- [15]: OUARET Mourad, IKHLEF Meziane, mémoire de master, 30- 93, 2017
- [16] : H. X. Xiang, S. H. Chen, Y. H. Cheng, Z. Zhou, M. F. Zhu *Express Polymer Letters* Vol.7, No.9 (2013) 778–786, 2013.
- [17]: J. Li, M. F. Lai, J. J. Liu J, *Appelied polymer*, vol92, Issue4 15, 2514-2521, 2004.
- [18]: K. Khosravi-Darania and D. Z. Buccib, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **29** , 2, 275–285 , 2015.
- [19]: Isabelle Vroman and Lan Tighzert J , *Materials*, 2, 307-344, 2009
- [20]: I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman, *J Biomacromolecules*, Vol6, 580–586, 2005.
- [21]: Idris Zembouai, Mustapha Kaci, Stéphane Bruzaud , Aida Benhamida Yves-Marie Corre, Yves Grohens , *Polymer Testing* 32, 842–851, 2013

Référence bibliographie de Chapitre II

- [22]: R. Crétois, N.Follain, E.Dargent, J.Soulestin, S.Bourbigot, S. Marais, L.Lebrun, J of Membrane Science, 467, 56–66, 2014
- [23]: Majdi Boufarguine, Alain Guinault, Guillaume Miquelard-Garnier, Cyrille Sollogoub Macromol. Mater. Eng, 298, 1065–1073, 2013
- [24]: H. X. Xiang, S. H. Chen, Y. H. Cheng, Z. Zhou, M. F. Zhu J Progress in Natural Science: Materials International 26, 58-64, 2016.
- [25]: Srikanth Pilla , Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications. John Wiley & Sons. pp. 373–396., 2012
- [26]: K. Khosravi-Darania and D. Z. Buccib, J Chem. Biochem. Eng, 29, 2, 275–285, 2015.

Chapitre III
Nanocomposite (PHBV/ZnO)

I. Introduction :

Les nanocomposites constituent de nouveaux enjeux dans la recherche Scientifique et promettent de très nombreuses applications. Ils ont pour but de contrôler les structures fondamentales et le comportement de la matière à l'échelle de l'atome et de la molécule. En effet, bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts nanométriques ont montré certaines limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau.
- une augmentation de la conductivité thermique et des propriétés optiques qui n'expliquent pas les approches classiques des mélanges de composants [1].

II. Définition :

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux matériaux et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [2,3]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie [4].

Le terme nanocomposite veut dire généralement une solide combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique (une dimension inférieure à 100 nm) de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques [5].

III. Propriétés des nanocomposites :

a. Propriétés thermiques :

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermiques et la tenue au feu.

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante. De manière générale, la température de

dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée [6-7], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

b. Propriétés barrière :

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al [8,9].

c. Propriétés antibactériennes :

L'ajout de composés antimicrobiens aux matériaux d'emballage alimentaire a récemment porté une attention considérable [10]. Les Systèmes antimicrobiens de nanocomposites sont plus efficaces d'autant plus que la taille des nanoparticules est petite. Les nanomatériaux de charges métallique (Ag, Cu, Au), et d'oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, MgO), et les nanotubes de carbone sont les matériaux les plus fréquemment employés pour développer l'action antimicrobienne. Bien que l'argent soit traditionnellement utilisé comme agent antimicrobien dans les emballages alimentaires, les nanoparticules de ZnO devraient fournir une solution d'emballage alimentaire plus abordable et plus sûre à l'avenir. À cet égard, l'action antibactérienne des nanocomposites PHBV a été évaluée contre deux bactéries pathogènes: *E. coli* (Gram négatif) et *S. aureus* (Gram positif) dans l'étude de Ana M. Díez-Pascual il a été trouvé que le taux de survie des deux bactéries diminue fortement en augmentant La concentration de ZnO, et la meilleure activité antibactérienne est trouvée pour le nanocomposite avec un pourcentage de 5,0% en poids. L'activité antibactérienne des nanocomposites était plus efficace pour *E.coli* que pour *Staphylococcus aureus* [11].

IV. Les applications des nanocomposites :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement. Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le conditionnement (packaging) ou la tenue au feu. La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [12]. Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).

V. Nanocomposites à base de ZnO :

a. L'oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc est un composé inorganique ; utilisé dans de nombreuses applications de par ses propriétés remarquables. Entre autres, on le trouve dans l'industrie du plastique en tant qu'agent de durabilité et de protection aux rayonnements ultraviolets (UV) (largeur de bande interdite : 3,37 eV [13]) ainsi qu'à la chaleur. Sa couleur blanche fait qu'il est aussi employé comme pigment dans les peintures. Sa propriété d'absorption dans le domaine de l'ultraviolet, permet de conserver de la coloration de peintures. De plus, tout comme l'oxyde de titane, il est employé dans les crèmes solaires comme agent d'absorbance aux UV. Du point de vue des propriétés électriques, le ZnO possède une résistivité variant avec le champ électrique soumis (varistance). Les varistances sont employées par exemple, dans les systèmes de parafoudre. En effet, une varistance est un matériau qui lors d'une surtension, compense le gain de tension par une diminution de sa résistance pour permettre la libération des charges accumulées (court-circuit). Ainsi, la tension diminue pour retrouver sa valeur initiale [14].



Figure 14 : Aspect oxyde de zinc

b. Structure de ZnO :

Le ZnO de structure hexagonale compacte peut être décrit par l'alternance de deux Réseaux de type hexagonale compact l'un de Zn^{2+} et l'autre de O^{2-} (figure 15).les paramètres de la maille primitive du ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont donnés par $a=3.25 \text{ \AA}$ et $c=5.2 \text{ \AA}$ [15].

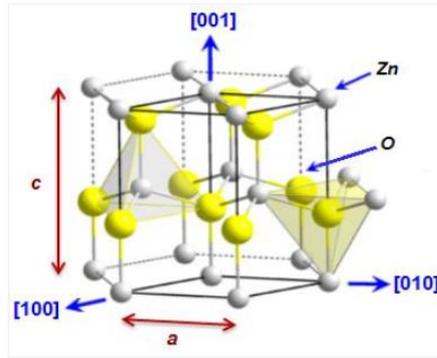


Figure15 : structure cristallin de ZnO – Structure wurtzite [16].

VI. Propriétés d'oxyde de zinc(ZnO) :

a. Propriétés catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...)[17].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [18,19]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [20], ou encore l'oxydation des phénols [21]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [22].

Des travaux plus récents indiquent de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques[23].

b. Propriétés chimiques :

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées [24].

c. Propriétés optiques :

Le ZnO est un semi-conducteur à grand gap (3.3eV à 300 K) lorsqu'il est préparé dans les conditions classiques, ce qui lui permet d'être transparent au spectre solaire dans le domaine du visible. Dans le cas d'un dopage élevé, le gap peut augmenter jusqu'à 3.9eV [25]. Cette caractéristique est nécessaire pour que le matériau soit transparent. En effet, avec un gap supérieur à 3eV, l'énergie du spectre du visible $h\nu$ ($1,65 < h\nu < 3,26\text{eV}$) est insuffisante pour être absorbée par un mécanisme de transition électronique, de la bande de valence à la bande de conduction. Dans cette gamme de longueurs d'onde, le matériau possède un indice de réfraction d'environ 2,0 qui varie en fonction de la longueur d'onde [26]. Avec une excitation lumineuse, d'une énergie au moins égale à celle de sa bande interdite, l'oxyde de zinc est capable d'émettre des photons. Ce phénomène de luminescence varie selon les caractéristiques du ZnO. Ainsi, le rayonnement émis peut aller du proche UV ($\lambda = 350\text{nm}$) au visible ($\lambda = 550\text{nm}$, rayonnement vert) [27]. L'exciton, dont l'énergie de liaison est égale à 60meV, se manifeste par un pic d'absorption à une énergie proche de celle du gap.

d. Propriétés électriques :

D'une manière générale, l'oxyde de zinc non dopé est considéré comme un semi-conducteur de type n. Il est possible de modifier la résistivité électrique de l'oxyde de zinc par dopage, en introduisant des atomes de zinc en excès en position interstitielles, ou en créant des lacunes d'oxygène. Ces interstiels de zinc et ces lacunes d'oxygène aussi créés, se comportent comme des donneurs d'électrons, et conduisent à une diminution de la résistivité électrique du matériau [28].

e. Propriétés piézoélectriques :

ZnO est un matériau piézoélectrique: sous l'effet d'une contrainte mécanique le cristal se polarise et inversement, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. En effet, les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro symétriques qui entraînent un décalage du centre de charge lors de la déformation du matériau. Ce déséquilibre fait apparaître un moment dipolaire et une polarisation spontanée suivant l'axe 'c' qui crée une différence de potentiel entre les faces du cristal. Inversement, lorsqu'on applique un champ électrique externe, les ions sont déplacés par des forces électrostatiques jusqu'à la déformation mécanique du cristal.

Ainsi, le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus important de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75) [29].

f. Propriétés magnétiques :

Les couches minces du ZnO dopé avec des métaux de transition, sont actuellement très étudiées dans le cadre des recherches sur les propriétés magnétiques des matériaux appelés "Semi-conducteurs magnétiques dilués"(DMS) [30]. En particulier, le but est d'obtenir un DMS ferromagnétique avec une température de Curie supérieure à l'ambiante. Les principaux dopants susceptibles d'améliorer les propriétés magnétiques du ZnO sont les métaux de transitions. Il a été montré que la plupart des métaux de transition peuvent être insérés dans la matrice du ZnO avec des teneurs importantes (5% à 40 % suivant l'ion inséré) [31]. Par exemple, l'incorporation du cobalt (Co) dans la matrice du ZnO par ablation laser, a montré un couplage ferromagnétique faible avec une température de Curie proche de l'ambiante alors que pour des couches dopées magnésium (Mg) un couplage antiferromagnétique fort a été mis en évidence [32].

VII. Applications de l'oxyde de zinc :

➤ Utilisation de poudres de ZnO :

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [33]. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [34]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

VIII. Nanocomposites à base de PHBV :

Dans une étude qui porte sur les emballages alimentaires des nanocomposites biodégradables ont été préparés en solution en ajoutant des nanoparticules au polyester poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). La morphologie, les propriétés thermiques, mécaniques, antibactériennes, barrières, et les propriétés de migration des nanocomposites ont été analysés. Les nanoparticules ont été uniformément dispersées dans le PHBV sans agent de couplage. Elles ont agi effectivement comme agents de nucléation et ont augmenté la température de cristallisation et le taux de cristallinité de la matrice tout en diminuant la taille de cristallite.

Une graduelle augmentation de la stabilité thermique a été trouvée avec l'augmentation de la charge de ZnO. Les nanocomposites présentaient une absorption d'eau réduite et une perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau supérieures à celles du biopolymère pur. À une concentration optimale de 4,0% en poids de ZnO, la résistance à la traction et la module de Young's ont montré un maximum qui coïncide avec la cristallinité la plus élevée et les meilleures propriétés barrière. Les films PHBV / ZnO ont montré des activités antibactériennes contre les bactéries pathogènes humaines, et l'effet sur *Escherichia coli* était plus fort que sur *Staphylococcus aureus*. [35]

Une autre étude qui a portée sur l'influence des fibres de lin sur les propriétés du PHB et du PHBV a montré une amélioration des propriétés mécaniques. La même étude qui a porté sur la biodégradation de ces échantillons a démontré que leurs propriétés mécaniques se sont dégradées avec le temps [36].

L'étude de Wen Yu a, Chin-Hung Lan, Shao-Jie Wang, Peng-Fei Fang, Yi-Ming Sun, qui a porté sur la fabrication de fibres de nanocomposites PHBV/ZnO par électrospinning a montré que la dispersion des nanoparticules de ZnO dans la matrice PHBV a été attribuée à l'interaction des liaisons hydrogène entre les groupements OH sur la surface du ZnO et le groupement C=O dans le PHBV [37].

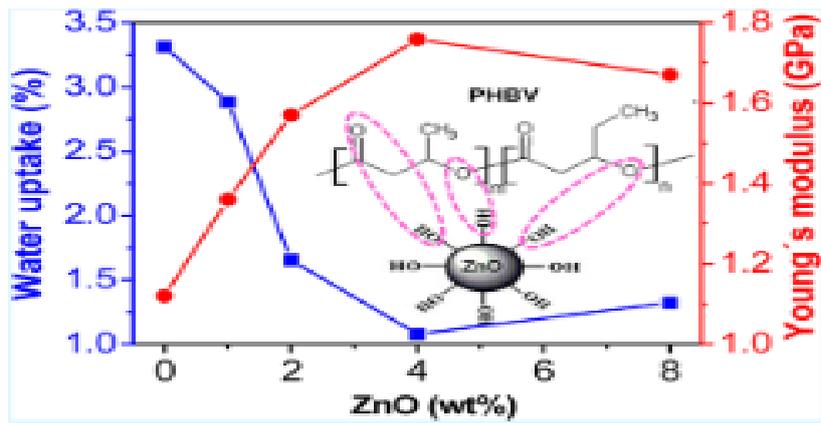


Figure 16 : nanocomposite PHBV/ZnO [35]

IX. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons revu les nanocomposites qui ont suscité un grand intérêt spécialement les nanocomposites PHBV/ZnO dans le milieu industriel, ils présentent une amélioration remarquable des leurs propriétés de ces amélioration peuvent comprendre l'activité antibactérienne et une diminution de la perméabilité aux gaz, augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. Les propriétés du ZnO ont été revues telles que les propriétés cristallographiques, optiques, électriques, catalytiques et chimiques. Cet oxyde métallique très conducteur, bon absorbant aux UV.

Référence bibliographique de Chapitre III

- [1]: A.Illaik, thèse de doctorat, Université de Blaise pascal. 2008.
- [2]: Kelly A., Concise Encyclopedia of Composite Materials, New York, 1994.
- [3]: Callister W.D. ,Materials Science and engineering an introduction, chapter 16, Wiley, 2003.
- [4]: Sanchez C.,Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, N. J.Chem., 18, 1007-1047, 1994.
- [5]: P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, «Nanocomposite , Wiley,527-2003.
- [6]: Zhu, Z.K.; Yang, y.;Yin, J.; Wang, X.Y.; Ke, Y.C.; Qi, Z.NJ. Appl. Polym. Sci; 73, 2063-2068, 1999.
- [7]: Yang, y.; Zhu, Z.K.; Yin, J.; Wang, X.Y.; Qi, Z.E Polymer; 40, p. 4407-4414, 1999.
- [8]: Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem.; 31, 2493-2498, 1993.
- [9]: Yano, K.; Usuki, A.; Okada, J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem. ; 35, 2289-2294, 1997.
- [10]: Laycock, B.; Halley, P.; Pratt, S.; Werker, A.; Lant, Prog. Polym. Sci.,38, 536–583, 2013.
- [11]: Tam, K. H.; Djurišić, A. B.; Chan, C. M. N.; Xi, Y. Y.; Tse, C.W.; Leung, Y. H.; Chan, W. K.; Leung, F. C. C.; Au, D. W. T, 516, 6167–6174, 2008.
- [12]: Hay, J.NandShaw,S.J.“A review of Nanocomposites 2000.
- [13]: D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C., Phys. Rev. 2340–2344, 1999.
- [14]: V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, P. S. Sokolov and A. N. Baranov, The Journal of Phy-sical Chemistry A115 , 17, 4354–4358, 2011.
- [15]: International Center of Diffraction Data, Powder Diffraction File, JCPDS File NO ° 36-1451.

Référence bibliographique de Chapitre III

- [16]: Y.Q. Fu, J.K. Luo, X.Y. Du, A.J. Flewitt, Y. Li, G.H. Mark, A.J. Walton, W.I. Milne, *Sensors and Actuators* , 143, 606–619,2010.
- [17]: I. B. Kobiakov, *Sol. Stat. Commun.*, 35, 305,1980.
- [18]: G. C. Bond, *Oxford Chemistry Series*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [19]: J. M. Davidson, C. H. Laurie and K. Sohail, *Ind. Eng. Chem. Res*, 34, 2981, 1995.
- [20]: G. Gordillo and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci. and Tech* , 70, 2230, 1997.
- [21]: T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem*, 57, 2850, 1953.
- [22]: M. C. Markham, M. C. Hannan, S. W. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 820, 1954.
- [23]: H. Yoshiki, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 428. 1995.
- [24]: J. Kumar Behera , *National institute of technology India* , 2010.
- [25]: D. Raviendra, J. Sharma.. *J. Appl. Phys*, 58,28, 38-44. 1985.
- [26]: W. L. Bond.*Journal of Applied Physics*,36,1674–1677, 1965.
- [27]: P.A. Rodnyi and I. V. Khodyuk. *Optics and Spectroscopy* 111, 776–785. 2011.
- [28]: J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres,*Nanotechnology*,17 , 4995. 2006.
- [29]: S. J. Chen, Y. C. Liu and al., *Journal of Crystal Growth* 285, 24 , 2005.
- [30]: M.M. Rahman, A.J. Saleh Ahammad, J. Jin, S.J. Ahn, J. Lee, *Sensors(Basel, Switzerland)* 10 , 4855–4886, 2010.
- [31]: X.L. Zhu, I. Yuri, X. Gan, I. Suzuki, G.X. Li.*Biosensors and Bioelectronics* 22, 1600–1604, 2007.
- [32]: Singh, S.P, Arya, S.K, Pandey, P., Malhotra, B.D., Saha, S., Sreenivas, K., Gupta, V.,. *Applied Physics Letters*, 91, 63901-63903, 2007.
- [33]: Abdellah MOUSTAGHFIR thèse doctorat 2004 .
- [34]: K. Mukae, *Ceramic Bulletin* ,66 , 1329, 1987.

Référence bibliographique de Chapitre III

[35]: Ana M. Díez-Pascual, and Angel L. Díez-Vicente; American Chemical Society; , 9822–9834 ,2014.

[36]: N.M. Barkoulaa,, S.K. Garkhaila,, T. Peijs; Industrial Crops and Products 31 34–42, 2010.

[37] : Wen Yu , Chin-Hung Lan , Shao-Jie Wang , Peng-Fei Fang , Yi-Ming Sun ; J. homepage Polymer 51 , 2403-2409 , 2010.

Chapitre IV
Partie expérimentale

L'objectif

L'objectif de ce travail :

Ce travail porte sur la préparation de bionanocomposites destinés pour les emballages alimentaires. Tout d'abord, les produits utilisés pour cela ont été présentés. Ensuite des films bionanocomposites ont été préparés à partir du Poly (3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV) et d'oxyde de zinc (ZnO) avec les pourcentages massiques de 3% et 5% en ZnO. La méthode utilisée est la voie solvant (casting), en utilisant le chloroforme.

Les différents échantillons élaborés ont été caractérisés par quelques techniques : IRTF, la détermination de la masse viscosimétrique et l'étude de l'activité antibactérienne.

Le protocole expérimental exécuté est le suivant :

- ❖ La préparation des films de PHBV pure et avec dopage par 3% et 5% en ZnO.
- ❖ Le ZnO et les films ont été analysés par spectroscopie infrarouge.
- ❖ La masse molaire viscosimétrique a été déterminée pour tous les échantillons.
- ❖ L'activité antibactérienne des films de nanocomposites et du PHBV pure a été étudiée sur trois souches bactériennes (*Escherichia Coli* ; *Staphylococcus Aureus* et *Pseudomonas aerogenosa*)

Matériaux et méthodes expérimentaux

I. Produits utilisés :

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

Le PHBV utilisé est de grade ENMAT Y1000P produit par Tianan Biologic Material (Chine). Ce grade se présente sous forme de granulés bruns et renferme des additifs comme des stabilisants thermiques et des agents nucléants [1].

Le PHBV Y1000P contient 8 % en mol d'unité hydroxyvalérate (HV). Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau:

Tableau 05: Propriétés du PHBV

Propriétés	Valeurs
Cristallinité	50%
Point de fusion	165-170°C
Température de transition vitreuse(Tg)	1-5°C
Densité	1,25 g/cm ³
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	200

2. Oxyde de Zinc (ZnO):

Cet oxyde est quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche.

Le tableau suivant illustre quelques propriétés générales de ZnO :

Tableau 06 : propriétés d'oxyde de zinc (ZnO)

Densité	5.61 Kg/dm ³
Point de fusion	1975°C
Enthalpie de formation	83,17 K cal/mole
Solubilité dans H ₂ O à 29°C	0,00016 g/100 ml

3. Chloroforme :

Il s'agit d'un liquide clair et incolore à l'odeur étherée principalement vendu à forte concentration ($\geq 99\%$) additionné d'un agent antioxydant comme l'éthanol, le méthanol ou l'amylène (2-méthylbut-2-ène).

Le chloroforme est un composé très volatil qui peut s'auto-oxyder suite à une exposition à la lumière ou à l'air

Afin d'obtenir et des films homogènes de nanocomposites à base de PHBV, qui répondent à la norme utilisée, par voie solvant (casting), on a utilisé le chloroforme comme solvant.

Le tableau suivant illustre quelques propriétés de chloroforme :

Tableau 07: propriétés de chloroforme.

Formule chimique	CHCl ₃
Masse molaire (g/cm³)	119,38
Masse volumique (kg/l)	1,48
Densité (g/cm³)	1,478-1,489
Température de fusion (T_f) °C	59-62

II. Mode opératoire:

➤ Préparation des films bionanocomposites PHBV/ZnO :

Tout d'abord, 6 g de granulés de PHBV ont été pris et mélangés à 100 ml de chloroforme dans un erlenmeyer. (On utilise le réfrigérant pour que le solvant ne s'évapore pas). L'erlenmeyer est maintenu sous chauffage avec un agitateur magnétique. Le mélange a été agité jusqu'à dissolution complète du PHBV à 60 ° C pendant 3h. Finalement, la solution obtenue est mise dans des boîtes de pétrie couvertes. Celles –ci sont laissées sous la hotte pour que le solvant s'évapore lentement à la température ambiante pendant 24 h. Les films de PHBV résultants ont été rangés et mis au réfrigérateur pour les conserver et éviter toutes réactions de photo-oxydation.

En ce qui concerne le dopage du PHBV par l'oxyde de zinc (ZnO) 3% et 5% en poids, le ZnO est agité dans le chloroforme pendant 15 minutes ensuite 6 g de PHBV ont été ajouté. Le mélange est maintenu sous chauffage avec de l'agitation en continu pour une durée 3 h. La solution obtenue est versée dans les boîtes de pétrie couvertes. Ces dernières sont séchées et conservées dans les mêmes conditions que le PHBV vierge.



Figure 17 : préparation des bionanocomposites par solution casting (solvant) et des films préparés

III. Techniques de caractérisation :

Trois méthodes ont été utilisées pour caractériser les films de PHBV pure et les films de bionanocomposites à 3% et 5% de en poids de ZnO. La spectroscopie infrarouge (IR-TF), la viscosimétrie et les testes antibactériens.

1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF) :

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge permet de distinguer les bandes caractéristiques des principales fonctions chimiques des échantillons.

Il a été utilisé le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier(FTIR-8400) de marque SHIMADZU (Kyoto. Japon) , piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des films de 0.01-1mm d'épaisseur.



Figure 18 : l'appareil de FTIR-8400

2. Détermination des masses molaires moyennes :

L'application la plus importante de la viscosimétrie en chimie macromoléculaire est incontestablement la détermination des masses moléculaires des polymères. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la masse molaire viscosimétrique $[M]$ d'un échantillon sont, en effet, reliées par la loi de MARK (1938) et HOUWINK (1940) et par l'intermédiaire de deux constantes a et K [2]-[3].

- **Viscosimétrie :**

Dans l'industrie, la viscosimétrie est utilisée afin d'évaluer la longueur moyenne des chaînes de cellulose par la détermination de leur degré de polymérisation. La viscosité est intimement liée à l'intensité des forces de cohésion entre les molécules. Les dimensions des chaînes de polymère dans une solution diluée affectent les propriétés rhéologiques de la solution.

La viscosimétrie des solutions de polymère diluées est une méthode importante pour la caractérisation des polymères du fait de l'instrumentation simple et peu coûteuse. Les mesures viscosimétriques classiques sont réalisées à l'aide d'un viscosimètre capillaire (Figure 19).



Figure 19: l'appareil de mesures viscosimétriques.

- **Viscosimètres à capillaire :**

Il existe plusieurs modèles de viscosimètre capillaire : viscosimètre d'Ostwald, viscosimètre type Ubbelohde, viscosimètre AFNOR, etc. [4]



Figure 20: viscosimétrie capillaire de Hubbelohde Nr-0

- **Principe général :**

L'utilisation d'un viscosimètre capillaire n'a de sens que pour les liquides newtoniens, c'est à dire dont la viscosité est constante à température constante, quelle que soit la vitesse de cisaillement. Le régime d'écoulement doit être laminaire. Le rayon R du tube capillaire doit être choisi en fonction de la viscosité η du liquide étudié. La durée d'écoulement doit être supérieure à 100 s ; dans le cas contraire, l'écoulement n'est plus laminaire. Il faut changer de tube capillaire et donc choisir un autre viscosimètre.

La mesure du temps d'écoulement t permet de déterminer la viscosité spécifique (η_{sp}) ou la viscosité relative (η_{rel}) [5]:

- **La viscosité relative :**

$$\eta_{rel} = t / t_0$$

- **La viscosité spécifique :**

La viscosité spécifique est la viscosité relative moins un [6].

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

- **Détermination de la masse viscosimétrique :**

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ des étalons est fonction de la masse molaire. Elle peut être déterminée expérimentalement ou calculée à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada [7-8] :

$$[\eta] = K \cdot M^a$$

Avec :

$[\eta]$: viscosité intrinsèque.

K et **a**: coefficients caractéristiques, variant avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution. Dans notre Cas PHBV/Chloroforme elles sont :

$$a = 0,78.$$

$$k = 1,18.10^{-4}.$$

La masse molaire est obtenue à partir de l'équation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$M = (\eta/K)^{1/a}$$

Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre capillaire de type –Nr 285400164 produit par la société SCHOOTT en Allemagne, dans un bain marie, à une température de 30° C en utilisant le chloroforme comme solvant.

3. Les tests Bactéricides :

Les tests microbiologiques ont été réalisés dans le service bactériologique de l'EPSP de Ain Deheb situé à Sougueur dans la wilaya de Tiaret.

a. Evaluation quantitative de l'activité antibactérienne :

La méthode qui a été utilisé pour évaluer l'activité antibactérienne des films bionanocomposites PHBV/ZnO) est la méthode de diffusion en milieu gélosé en utilisant les films en forme de disque de 6mm de diamètre. [9-11].

b. Protocole expérimentale :

L'évolution qualitative de l'activité antimicrobienne des échantillons, consiste à estimer l'inhibition de la croissance des microorganismes, en contact de différents produits, et ceci par la méthode de diffusion sur plaques de gélose (diffusion sur milieu gélose).

c. Mode opératoire

i. Préparation de l'inoculum :

Pour cette étude trois souches bactériennes ont été choisi : *Staphylococcus aureus*, *Echerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*.

La méthode de préparation de l'inoculum est celle préconisé par l'OMS qui consiste à préparer, à partir d'une culture de 18 heures sur le milieu d'isolement, une suspension bactérienne en solution saline d'eau physiologique stérile (0,9% Na Cl) dont l'opacité est équivalente à 0,5 Mac Farland ou une DO (densité optique) de 0,080 à 0,100 lu à une

Chapitre IV: Matériaux et méthodes expérimentaux

longueur d'onde de 625 nm et 10^5 CFC (Unités formant colonies)/ml et 10^6 CFU/ml pour chacune des souches testées.

L'inoculum doit être ajusté en ajoutant, soit de la culture s'il est trop faible, ou bien de l'eau physiologique s'il est trop fort.

L'ensemencement doit se faire dans les 15 mn qui suivent la préparation de l'inoculum.

ii. Diffusion sur milieu gélosé :

La méthode de diffusion sur milieu gélosé a été réalisée sur le milieu Mueller Hinton (MH) pour *Staphylococcus aureus*, *Echerichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*.

On fait fondre le milieu dans un bain marie à 95°C , puis on verse simultanément et aseptiquement dans une boîte de pétri à raison de 4mm d'épaisseur. Après refroidissement à température ambiante, la gélose est séchée, on ensemence à l'aide d'un écouvillon stérile qu'on fait tromper dans la suspension, et qu'on essore sur les parois du tube afin de décharger au maximum, On frotte l'écouvillon sur la totalité de la surface gélosée, sèche, de haut en bas, en stries serrées, On répète l'opération deux fois, en tournant la boîte de 60°C à chaque fois sans oublier de faire pivoter l'écouvillon sur lui-même. On finit l'ensemencement en passant l'écouvillon sur la périphérie de la gélose.

N.B :

Dans le cas où l'on ensemence plusieurs boîtes de pétrie, il faut recharger l'écouvillon à chaque fois.

On prélève les films de 6mm de diamètre à l'aide d'une pince stérile, On dépose les disques sur la surface gélosée sèche des boîtes de pétri.

Pour les références on utilise des disques d'antibiotiques sur une boîte de 90mm de diamètre. Les disques d'antibiotiques doivent être espacés de 24mm, centre à centre. On teste la liste des antibiotiques indiqués dans les tableaux selon la bactérie isolée.

Pour les témoins on utilise des disques d'antibiotiques stériles.

En ce qui concerne les films formulés, on dépose au centre des boîtes à l'aide d'une pince stérile. Puis on laisse les boîtes durant 20minutes à la température ambiante pour permettre la diffusion des produits. Toutes les boîtes sont ensuite mises dans l'étuve à 37°C pendant 24 heures.

Chapitre IV: Matériaux et méthodes expérimentaux

N.B :

La durée d'incubation peut être prolongée dans certains cas pour les antibiotiques : Amoxiciline (AX), Gentamicine (GEN), Cefazoline (CZ) et Ampicilline (AMP)

c-lecture :

On mesure avec précision les diamètres des zones d'inhibition à l'aide d'une règle, à l'extérieur de la boîte fermée. Puis on compare les résultats des antibiotiques aux valeurs critiques figurant dans les tableaux. On classe la bactérie dans l'une des catégories : Sensible, Intermédiaire ou résistante.

Référence bibliographique de chapitre IV

[1] : EN ISO 20200, determination of the degree of disintegration of plastic materials under Simulated composting conditions in a laboratory-scale test (2004).

[2]: M R.Kasai, J.of Appl.Polym.Sci., 86,2189-2193, 2002.

[3]: T.Roder et a, polymer, 42,6765-6773, 2001.

[4]: Gillet Steve, D.Sc. Livre 90-103

[5]: Dupont, A.-L., and Mortha, G. J. Chromatogr. A 1026, 129–141, 2004

[6]: IWao.Teraka, Livre Polymer Solution 978-0-471-38929-3, 213-215, 200).

[7]: Wyatt, P.JLight scattering and the absolute characterization of macromolecules.Anal. Chim. Acta 272, 1–40, 1993.

[8]: Zimm, B.H, J. Chem. Phys. 16, 1093–1099, 1948.

[9]: Rahal K, Belouni R, Benslimani A, Tali- Maamar H, Missoum MF. K, Boudouane M, Aboun A, Standarisation de l’antibiogramme en médecine humaine à l’échelle nationale, 4^{eme} édition, 2005.Algérie

[10]: Bauer, Kirby, Sherris and Turk. J Clinical Pathology.45-493, 1966.

[11]: performace standards for antimicrobial disk susceptibility tests. CLCI .29, 3, 2009.

Chapitre V
Résultats et discussions

Chapitre V: Résultats et Discussions

Ce chapitre est dédié à la caractérisation du PHBV et des nanocomposites PHBV/ZnO. La technique employée pour suivre les changements dans la structure chimique du PHBV pure et du PHBV dopé par ZnO est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La masse molaire viscosimétrique a été déterminée en utilisant un viscosimètre capillaire. Des tests antibactériens ont été effectués sur trois souches.

I. Caractérisation du PHBV et des nanocomposites PHBV/ZnO 3% et 5% :

1. Analyse de la structure chimique de PHBV par IRTF :

Dans les spectres IR du polymère, des bandes d'absorbance ont été observées dans la région de $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Pour simplifier l'interprétation de ces spectres vibrationnels complexes, les assignations vibrationnelles ont été faites pour les groupes CH_3 , CH_2 et CO

❖ Spectre de ZnO en IRTF :

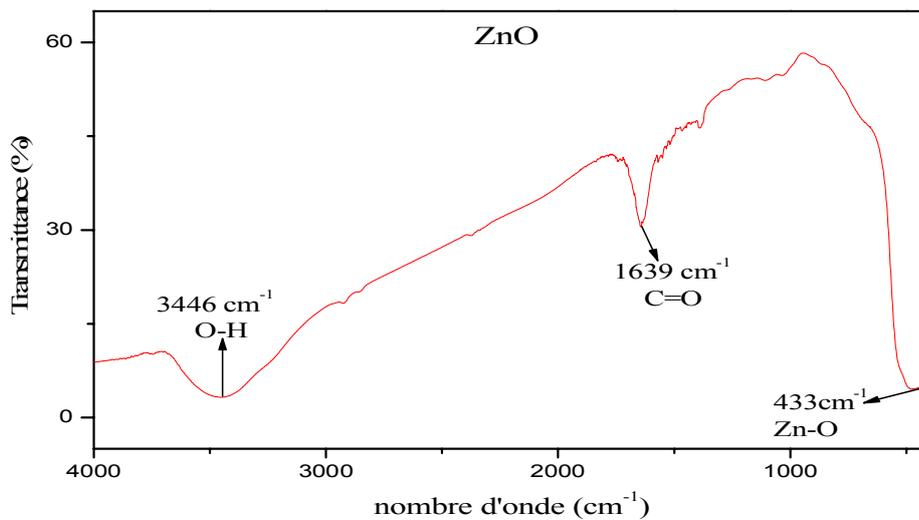


Figure 21 : Spectre IRTF d'oxyde de zinc (ZnO).

Discussions :

On a enregistré sur tous les spectres la présence d'un pic, plus prononcé, localisé au nombre d'onde 433 cm^{-1} , ce pic est attribué à la liaison Zn-O. On a enregistré également des modes de vibrations au nombre d'onde 1639 cm^{-1} attribué à l'élongation asymétrique et symétrique

de la liaison C=O. La troisième liaison est localisée au nombre d'onde égal à 3446 cm^{-1} attribué à l'élongation de la liaison O-H de la molécule d'eau en surface de ZnO.

❖ Spectre de PHBV pure par IRTF :

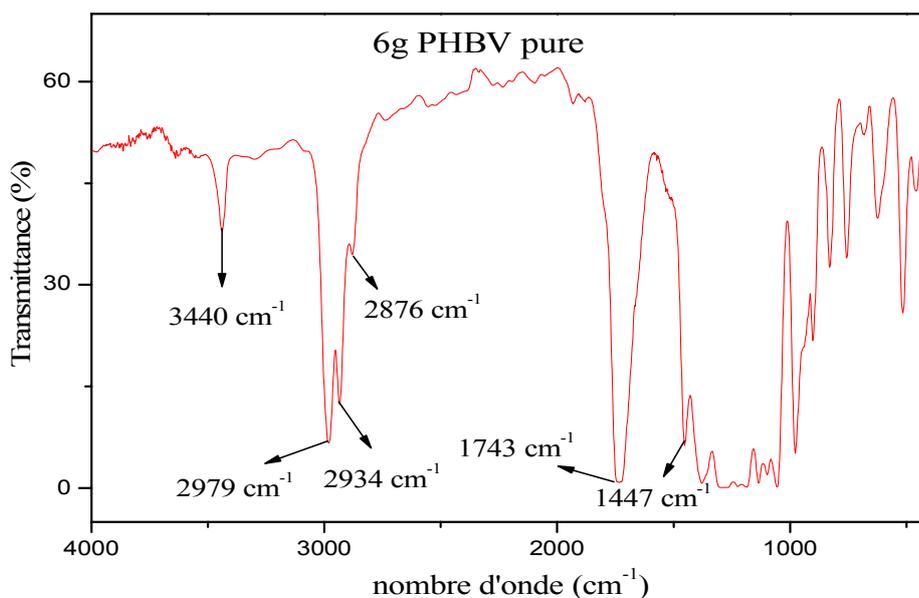


Figure 22 : Spectres IRTF du PHBV vierge.

Discussions :

La figure 23 illustre le spectre IRTF du PHBV pur. L'analyse de ce spectre révèle la présence des pics caractéristiques. On cite notamment, un pic assez étroit situé à 3440 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison OH. Une série de bandes avec des pics centrés à 2979, 2934 et 2876 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation asymétrique du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3 . Une bande intense centrée à 1743 cm^{-1} attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters [1]. Le pic à 1447 cm^{-1} est attribué aux variations de déformation asymétrique dans le plan du CH_3 . Ces résultats correspondent à ceux trouvés dans la littérature [2-3].

La position des vibrations d'étirement C = O dépend de la force de la liaison C-H --- C = O entre le groupe C = O et un ou deux groupes CH_2 de la matrice [1].

Chapitre V: Résultats et Discussions

Une série de pics caractéristiques d'élongation des liaisons C-C est donnée par les bandes de translation localisées entre 800 et 1000 cm^{-1} .

❖ Spectre de ses bionanocomposites PHBV/3ZnO :

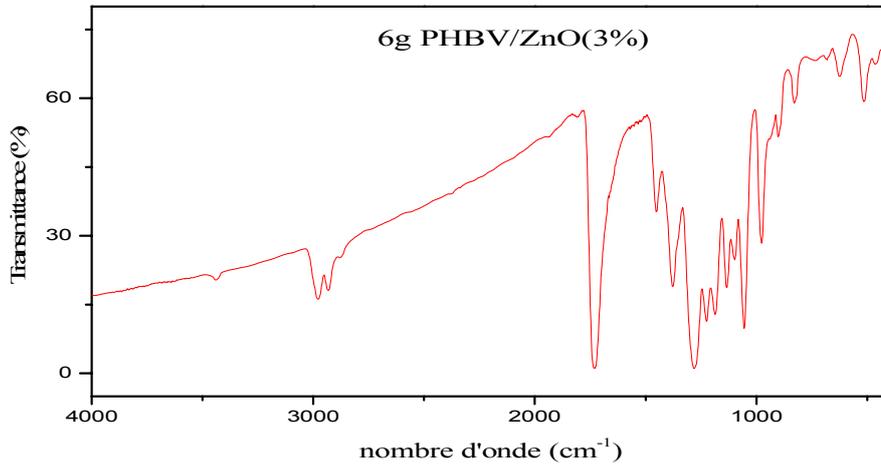


Figure 23: Spectre IRTF du PHBV et de PHBV/3ZnO.

❖ Spectre de ses bionanocomposites PHBV/5ZnO :

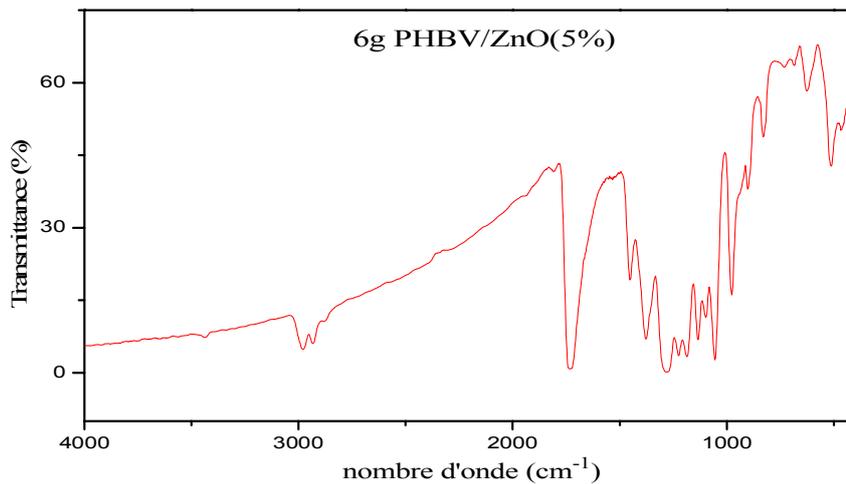


Figure 24: Spectre IRTF du PHBV et de PHBV/5ZnO.

❖ Spectre de PHBV et de ses bionanocomposites PHBV/ZnO 3 % et 5% :

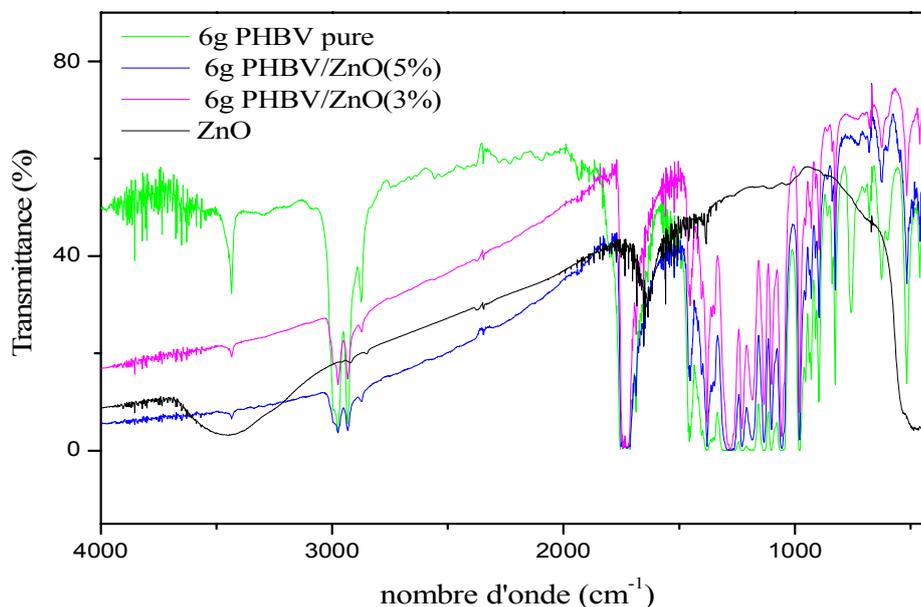


Figure 25: Spectre IRTF du ZnO, PHBV et de PHBV/ZnO 3 et 5 %.

Discussions :

Les différences observées entre ces quatre spectres permettent de valider la présence des fonctions esters. On observe bien une diminution des pics attribués aux groupements alcools des monomères pour le PHBV dopé par ZnO par rapport au PHBV pure, ainsi qu'une diminution de la largeur du pic du groupement carbonyle du PHBV avec l'ajout du ZnO, cela peut s'expliquer par la formation de bandes d'hydrogènes entre les groupements carbonyles du PHBV et les groupements hydroxyles en surface de ZnO. Cet effet peut aussi expliquer le rétrécissement de la bande d'absorption du OH en surface de ZnO pure en comparant avec les nanocomposites.

Chapitre V: Résultats et Discussions

2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique :

Les résultats de la viscosité obtenus pour le PHBV et les nanocomposites PHBV/ZnO sont donnés dans les tableaux 08, 09,10, respectivement.

➤ PHBV pure :

Tableau 08: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV pure.

C (g/L)	t ₀	t(s)	η_r	η_{sp}	η_r/C	Ln η_r/C
0,00022	346,9	684	1,97	0,97	8962,49	9,1
0,00020	346,9	687	1,98	0,98	9901,98	9,20
0,00018	346,9	702	2.02	1,02	11222,22	9,32
0,00016	346,9	683	1,96	0,96	12250	9,41
0,00014	346,9	646	1,86	0,86	13301,48	9,49

La figure ci-dessous montre la courbe Ln η_r/C en fonction de la concentration C (Ln $\eta_r/C = f(C)$), qui permet de déterminer la viscosité intrinsèque.

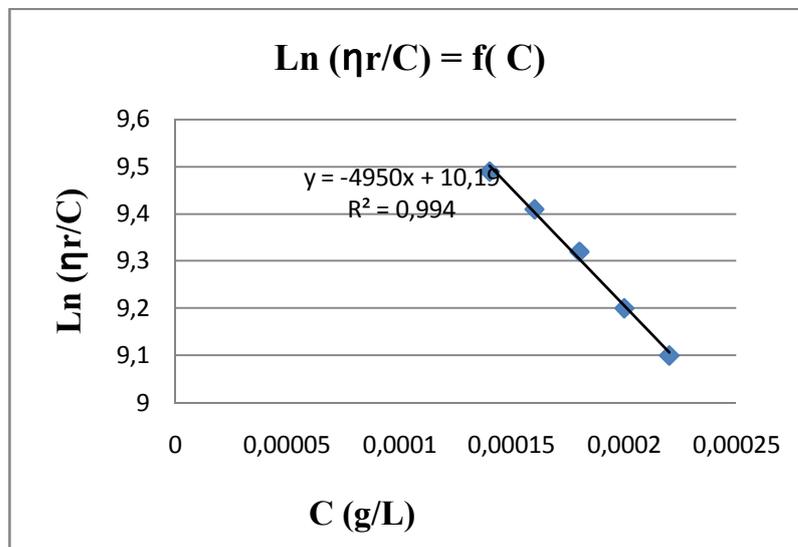


Figure 26 : Variation de la viscosité du PHBV.

- Viscosité intrinsèque (η) = 10,195 ml/g
- Masse molaire viscosimétrique (M) = 2083179,462 g/mole

Chapitre V: Résultats et Discussions

➤ PHBV/ZnO (3%) :

Tableau 09: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/ZnO (3%).

C (g/L)	t ₀	t(s)	□ _r	□ _{sp}	□ _r /C	Ln □ _r /C
0,00022	346,9	667	1,92	0,92	8727,27	9,07
0,00020	346,9	656	1,89	0,89	9450	9,15
0,00018	346,9	666	1,91	0,92	10665,89	9,27
0,00016	346,9	649	1,87	0,87	11687,5	9,36
0,00014	346,9	622	1,79	0,79	12807,31	9,45

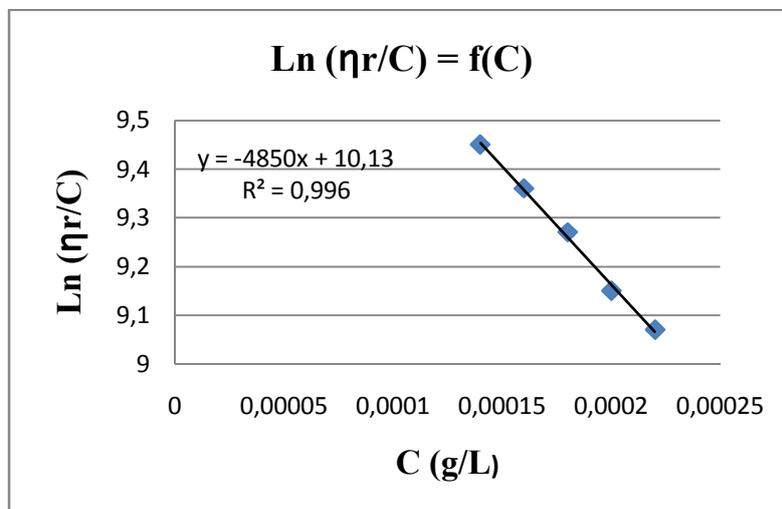


Figure 27: Variation de la viscosité du PHBV/ZnO (3%).

- Viscosité intrinsèque (□) = 10,133 ml/g
- Masse molaire viscosimétrique (M) = 2066977,386 g/mole

Chapitre V: Résultats et Discussions

➤ **PHBV/ZnO (5%) :**

Tableau 10: Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/ZnO (5%).

C (g/L)	t ₀	t(s)	□ _r	□ _{sp}	□ _{r/C}	Ln □ _{r/C}
0,00022	346,9	837	2,41	1,41	10954,54	9,30
0,00020	346,9	797	2,30	1,30	11500	9,35
0,00018	346,9	741	2,14	1,14	11888,88	9,38
0,00016	346,9	698	2,01	1,01	12575,67	9,44
0,00014	346,9	650	1,87	0,87	13357,14	9,49

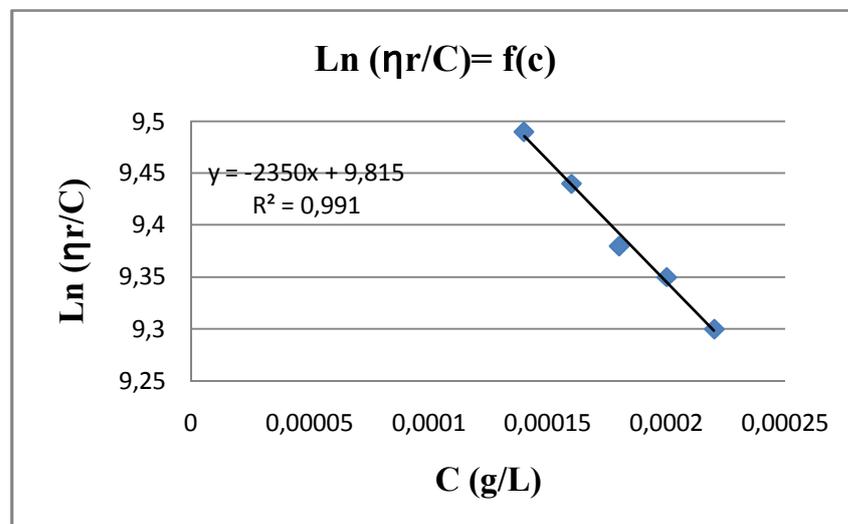


Figure 28: Variation de la viscosité du PHBV/ZnO (5%).

- Viscosité intrinsèque (□) = 9,815 ml/g
- Masse molaire viscosimétrique (M) = 1984315,02 g/mole

Discussions :

D'après les tableaux et les figures dessus, la viscosité intrinsèque du PHBV et du nanocomposite PHBV dopée par ZnO 3% et 5% sont 10,195 ml/g, 10,133 ml/g et 9,815 ml/g respectivement. Les masses molaires viscosimétrique sont : 2083179,462 g/mole, 2066977,386 g/mole et 1984315,02 g/mole respectivement.

On a remarqué la décroissance de la viscosité intrinsèque du PHBV et de ses bionanocomposites en fonction du taux de charge, ce qui provoque une réduction de la

Chapitre V: Résultats et Discussions

massemolaireviscosimétrique de ces composés. Cela peut être expliqué par l'effet de dégradation de la charge sur le polymère ; ce résultat a été trouvé parWenYu[4].

3. Résultats de l'activité antibactérienne :

A. *Staphylococcus aureus*



Figure 29: Antibiogramme pour *Staphylococcus aureus*.

Tableau 11: résultat d'antibiogramme pour *Staphylococcus aureus*.

Antibiotiques	Amoxiciline (AX)	Gentamicine (GEN)	Cefazolin (CZ)	Ampicilline (AMP)
Diamètre inhibition (mm)	6	26	30	6



Figure 30 : Effets sur *Staphylococcus aureus*.

Chapitre V: Résultats et Discussions

Tableau 12: Résultat d'antibiogramme au *Staphylococcus aureus* après 24h et 48h.

Les échantillons	PHBV Pure	PHBV/ZnO 3%	PHBV/ZnO 5%
Diamètre inhibition (mm) de 24h	7	7	9
Diamètre inhibition (mm) de 48h	10	15	49

B. Echerichia coli



Figure 31: Antibiogramme pour *Echerichia coli*.

Tableau 13: résultat d'antibiogramme pour l'*Echerichia coli*.

Antibiotiques	Amoxiciline (AX)	Gentamicine (GEN)	Cefazolin (CZ)	Ampicilline (AMP)
Diamètre inhibition (mm)	6	26	6	6

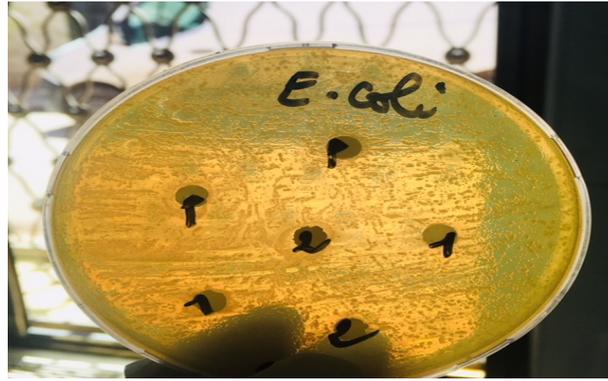


Figure 32: Effets sur *Echerichia coli*.



Figure 33 : La souche référence d'*Echerichia coli*.

Tableau 14: Résultat d'antibiogramme pour l'*Echerichia coli* après 24h et 48h.

Les échantillons	PHBV Pure	PHBV/ZnO 3%	PHBV/ZnO 5%
Diamètre inhibition (mm) de 24h	11	11.5	13
Diamètre inhibition (mm) de 48h	11	12	14

Chapitre V: Résultats et Discussions

C. *Pseudomonas aeruginosa* :

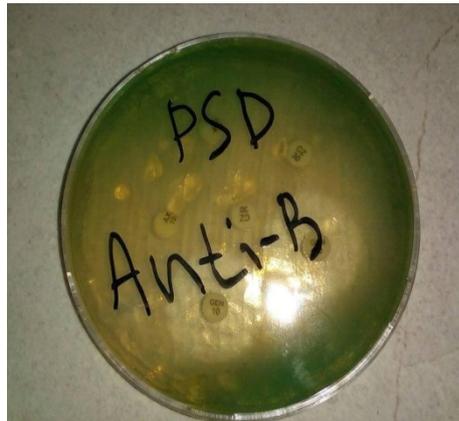


Figure 34: Antibiogramme pour *Pseudomonas aeruginosa*.

Tableau 15: résultat d'antibiogramme pour *Pseudomonas aeruginosa*.

Antibiotiques	Amoxiciline (AX)	Gentamicine (GEN)	Cefazolin (CZ)	Ampicilline (AMP)
Diamètre inhibition (mm)	6	8.5	6	6



Figure 35: Effets sur *Pseudomonas aeruginosa*.

Chapitre V: Résultats et Discussions

Tableau 16: Résultat d'antibiogramme à *Pseudomonas aeruginosa* après 24h et 48h.

Les échantillons	PHBV Pure	PHBV/ZnO 3%	PHBV/ZnO 5%
Diamètre inhibition (mm) de 24h	6	6	6
Diamètre inhibition (mm) de 48h	6	6	6

Discussions :

Les films préparés ont montré une activité antibactérienne contre certaines bactéries pathogènes humaines. On remarque une résistance de *Pseudomonas aeruginosa* aux échantillons et même aux antibiotiques. Il apparaît un meilleur diamètre d'inhibition pour la gentamycine (8,5mm). Un effet bactériostatique a été observé sur *E. coli* car la taille des colonies est beaucoup plus petite dans les boîtes contenant les échantillons que dans la boîte témoin. Les diamètres d'inhibition sont de 11,12 et 14 mm après 48h d'incubation pour le PHBV pure, PHBV/ZnO 3%, PHBV/ZnO 5% respectivement. Le *Staphylococcus aureus* est trouvé trop sensible à l'échantillon PHBV/ZnO 5% avec un diamètre d'inhibition de 49mm. Des résultats un peu différents ont été trouvés par Ana M. Diez Pascuala où l'effet antibactérien sur *E. Coli* est plus important que sur *Staphylococcus aureus*, cela peut s'expliquer par le choix des souches (qualité, résistance ...) ou au polymère qui n'est pas du même grade.

Ces résultats montrent les effets antibactériens très intéressants pour les films alimentaires préparés.

Référence bibliographie de chapitre v

[1]: Rounak Naphade ,Jyoti Jog, Fibers and Polymers,13, 6, 692-697, 2012

[2]: Y. XUANWENG, « biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition », Polymer Testing. P: 29, 579-587, 2010.

[3]:R.Naphade and J.Jog, Electrospining of PHBV/ZnO Membranes Membranes : Structure and properties, Fibers and Polymers, Vol. 13, No. 6, P: 692-697, 2012.

[4]: Wen Yu, Chin-Hung Lan, Shao-Jie Wang, Peng-Fei Fang, Yi-Ming Sun, Polymer 51 2403-2409, 2010

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'emballage alimentaire sert à préserver la qualité des aliments et les stocker. Actuellement il est aussi utilisé pour prolonger la durée de vie de l'aliment en lui évitant une contamination aux micro-organismes et aux contaminants chimiques. L'oxygène, l'humidité, la lumière peuvent aussi altérer les produits emballés s'ils arrivent à pénétrer à travers l'emballage. C'est pour cela qu'un emballage moderne doit agir comme une barrière contre la perméabilité de la vapeur d'eau, l'oxygène, le dioxyde de carbone et d'autres composés volatils et empêcher la contamination microbienne des aliments.

Le PHBV est un polyester semi cristallin très connu pour ses propriétés barrière. Des études ont montrés que l'insertion de nanoparticules d'oxydes de zinc au PHBV aide encore à améliorer ses propriétés barrières à l'oxygène ; la vapeur d'eau ; au CO₂ et à d'autres substances volatiles. Dans plusieurs études (Ana M. Díez-Pascual)[1], [2], les propriétés antibactériennes de ces nanocomposites ont été plus intéressantes que celles du PHBV pure.

Notre travail a porté sur une recherche bibliographique sur les polymères biodégradables ; le PHBV ; les nanocomposites, et les bionanocomposites PHBV/ZnO.

Des nanocomposites biodégradables à base de PHBV renforcés par des nanoparticules de ZnO uniformément dispersées ont été préparés avec succès en solution sans avoir besoin de tensioactifs ou d'agents de couplage. La structure de ces nanocomposites a été étudiée par spectroscopie infrarouge. La masse molaire viscosimétrique a aussi été déterminée pour le PHBV pure et les nanocomposites, celle-ci a diminué en fonction de l'augmentation du taux de charge. Ces résultats montrent que la charge accélère la dégradation du polymère. Des testes antibactériens ont été effectués sur trois souches de bactéries : *Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus* et *pseudomonasaerogenosa* dans un milieu Muller Hinton. Après incubation, les résultats montrent une résistance de *pseudomonasaerogenosa* à tous les échantillons, un effet bactériostatique des échantillons vis-à-vis de *E. colie*, et un effet bactéricide des échantillons sur *Staphylococcus aureus*, avec un diamètre d'inhibition de 49mm pour l'échantillon contenant 5% de ZnO.

Conclusion générale

Les résultats de ce travail montrent que des films alimentaires actifs ont bien été préparés en solution. D'autres techniques de caractérisation devront être étudiées pour pouvoir caractériser les échantillons préparés afin de compléter ce travail (MEB, ATG, DSC, étude de propriétés barrières...etc).

Référence bibliographie de conclusion générale

[1] : Ana M. Díez-Pascual, Angel L. Díez-Vicente, ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 9822–9834, 2014.

[2] : Ana M. Díez-Pascual, Food Packaging, 185–221, 2017.

Annexe

Techniques de caractérisation :

a. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques peuvent se caractériser par des variations de masse des échantillons lorsque ces échantillons sont soumis à des conditions d'environnements diverses, tel qu'un changement de température. La thermogravimétrie est ainsi basée sur la mesure de la masse d'un échantillon au cours d'un chauffage à vitesse constante. Cette technique est principalement utilisée dans l'étude de la dégradation des matériaux. On utilise une thermo balance pour réaliser ces mesures. Les échantillons sont placés dans une coupelle elle-même placée sur le portoir de la thermo balance le tout dans un four. Si la vitesse de chauffe est le principal paramètre pouvant être contrôlé, on peut contrôler l'atmosphère et travailler sous azote pour éviter les dégradations oxydatives.

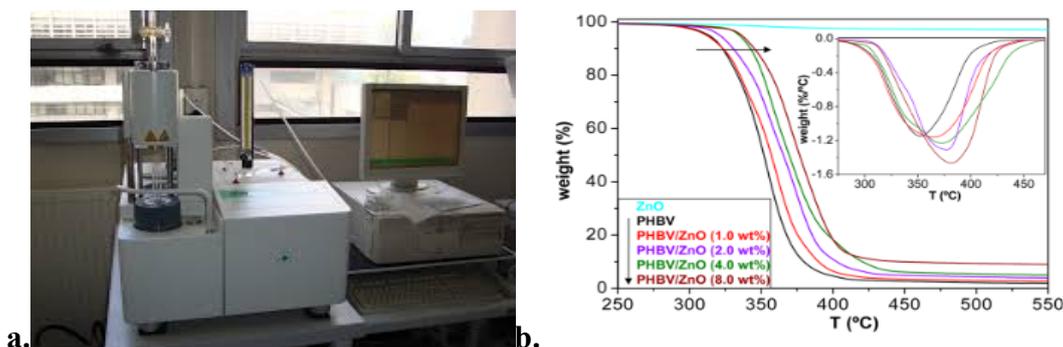


Figure 01 :Appareil de l'analyse thermogravimétrique (a) ; spectres de l'ATG (b)

b. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie qui permet d'obtenir des images topographiques de l'ordre du nanomètre, grâce à un faisceau d'électrons focalisé par des lentilles électromagnétiques et balayant la surface d'un échantillon. Cependant, les échantillons doivent être secs et métallisés, afin de les rendre conducteurs ; cette méthode permet de réaliser des études morphologiques en surface des échantillons. Sa haute résolution permet de caractériser des matériaux nanométriques.

Annexe

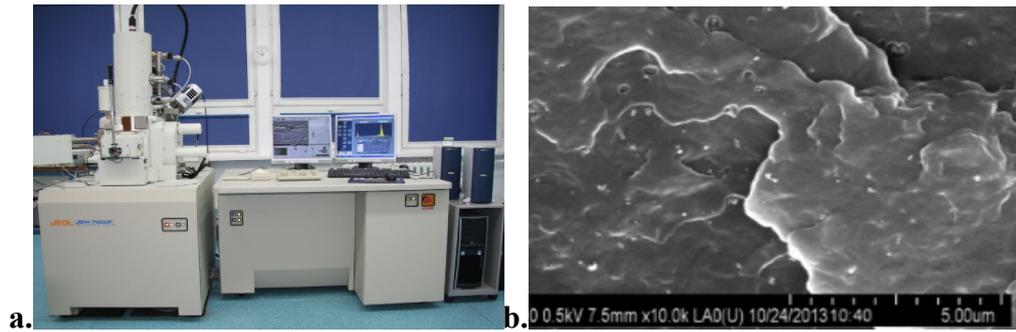


Figure 02 :Microscope électronique à balayage (a) ; micrographie du nanocomposites PHBV/ZnO (b)

c. Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry, DSC):

L'analyse thermique est un terme utilisé pour couvrir un groupe de techniques dans lesquelles une propriété physique d'une substance et / ou de son (ses) produit (s) de réaction est mesurée (s) en fonction de la température. Cette expérience se limite au domaine de l'analyse thermique différentielle (ATD) et plus particulièrement, à son développement quantitatif, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les courbes DTA / DSC reflètent les changements dans l'énergie du système étudié- les changements qui peuvent être d'origine physique ou chimique. DSC mesure la chaleur nécessaire pour maintenir la même température dans l'échantillon par rapport à un matériau de référence approprié dans un four. Les changements d'enthalpie dus à l'échange d'état de l'échantillon sont déterminés. Le DTA diffère du DSC en ce que la différence de température est déterminée, plutôt que les différences d'enthalpie entre l'échantillon et le matériau de référence.

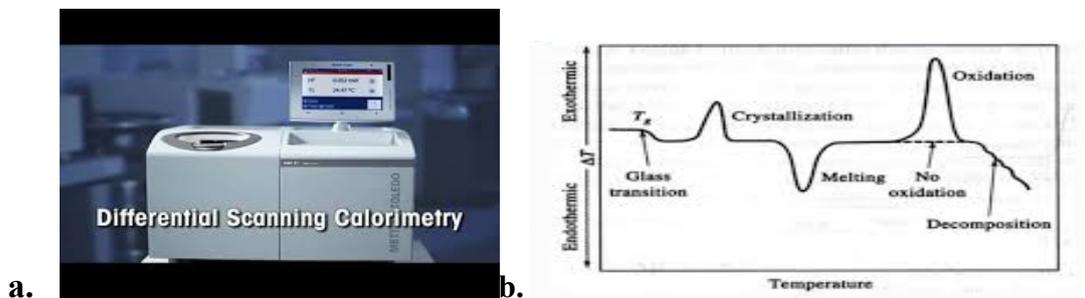


Figure 03 :Appareil de la calorimétrie Differentielle à balayage (a) et le diagramme de la DSC (b).

d. Diffraction des rayons X (DRX):

Les expériences de diffraction aux rayons X (XRD) et de diffusion impliquent de placer l'échantillon sur le trajet d'un faisceau de rayons X monochromatisé de faible divergence. Les rayons X diffusés par les atomes régulièrement placés interfèrent les uns avec les autres, donnant de forts signaux de diffraction dans des directions particulières. Les directions des faisceaux diffractés sont liées à la pente et aux dimensions de la cellule unitaire du réseau cristallin, et l'intensité de la diffraction dépend de la disposition des atomes dans la cellule unitaire.

Des diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) ont été recueillis avec un diffractomètre Bruker D8 Advance en utilisant un tube de Cu comme source de rayons X ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), avec une tension et une intensité déterminée. Les résultats ont été analysés avec le logiciel de montage Topas 2.1 à Bragg Brentano géométrie dans la plage angulaire 2θ , avec incrément angulaire de et temps d'accumulation.

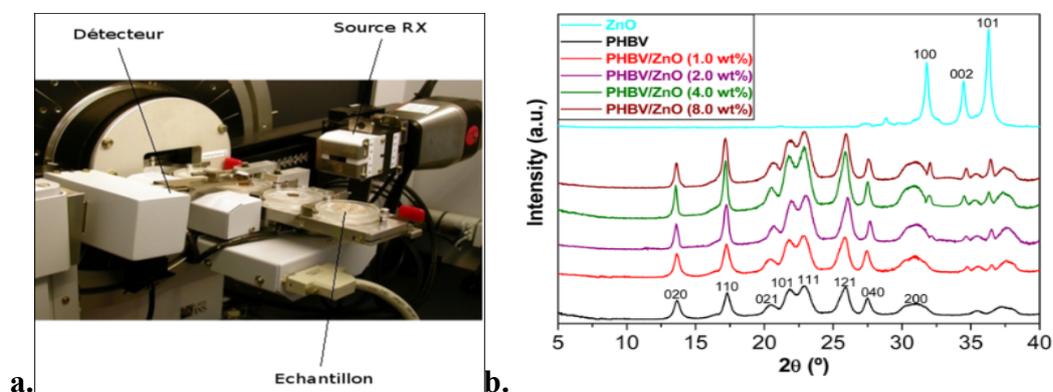


Figure04 :Appareil dediffraction des rayons X (a) et le diagramme de diffraction (b).

Type des bactéries :

a. *Escherichia coli* :

Escherichia coli (E. coli) est une bactérie que l'on trouve couramment dans le tube digestif de l'être humain et des organismes à sang chaud. La plupart des souches sont inoffensives.

Annexe

Certaines en revanche peuvent provoquer une intoxication alimentaire grave pouvant provoquer une maladie grave d'origine alimentaire.

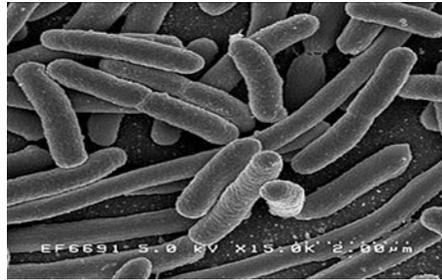


Figure 05 :*Escherichia coli*.

b. Staphylococcus aureus:

S. aureus est une coque à coloration de Gram positive. Il mesure de 0,5 à 1 μm de diamètre, ne sporule pas, est immobile, aéro-anaérobie facultatif et possède une catalase et une coagulase. *S. aureus*, espèce type du genre *Staphylococcus*, parfois appelée staphylocoque doré, produit de nombreuses toxines, produites par certains qui sont responsables d'épidémies liées à cette bactérie.

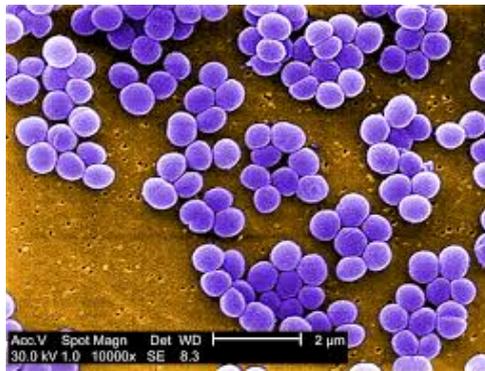


Figure 06 :*Staphylococcus aureus*

c. Pseudomonas aeruginosa :

Pseudomonas aeruginosa (*P.a*) est un bacille à Gram négatif ubiquitaire, présent notamment dans le sol et dans les milieux aquatiques, non sporulant de forme droite ou légèrement courbée. Il mesure de 1 à 5 μm de long et de 0,5 à 1 μm de large. Bien que ce pathogène, ayant un métabolisme oxydatif, non fermentaire, aérobie stricte, plusieurs isolats ont montré

Annexe

une capacité à croître en milieu anaérobie. P.a est une bactérie mobile grâce à la présence d'un flagelle monotriche polaire. Cette bactérie est catalase positive et oxydase positive. Elle possède une versatilité nutritionnelle remarquable pouvant utiliser une variété de sucres simples et complexes, d'alcools et d'acides aminés comme seule source de carbone. P.a est une bactérie mésophile capable de se multiplier à l'intérieur d'un large spectre de température allant de 4 à 45°C. La température optimale de croissance se situe entre 30 et 37°C. La morphologie de P.a, de même que pour tout le genre *Pseudomonas*, est facilement distinctive grâce à la production de la pyocyanine, un pigment bleu-vert diffusible dans le milieu extracellulaire, d'où le nom de bacille pyocyanique.

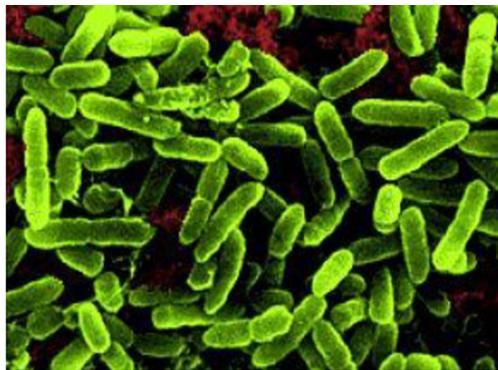


Figure 07: *Pseudomonas aeruginosa* vue au microscope électronique.

Gélose Mueller-Hinton :

Se définit comme une matière permettant de tester l'action des antibiotiques sur les bactéries, Elle doit être coulée en boîte de pétri de façon à obtenir une épaisseur de 4 mm. Il existe un bouillon équivalent.

Milieu de Mueller Hinton :

C'est le milieu de référence pour les antibiogrammes et sa composition est définie par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé).

Préparation : Les proportions ci-dessous sont calculées pour 1000 ml d'eau distillée.

- * Infusion de 300 grammes de viande de bœuf déshydratée.
- * Hydrolysate acide de caséine : 17,5 g.
- * Amidon de maïs : 1,5 g.
- * Agar agar : 10 à 15 g.
- * pH final du milieu : 7,4.

Annexe

Porter le tout à ébullition et verser le milieu dans les tubes avant qu'il ne se solidifie.

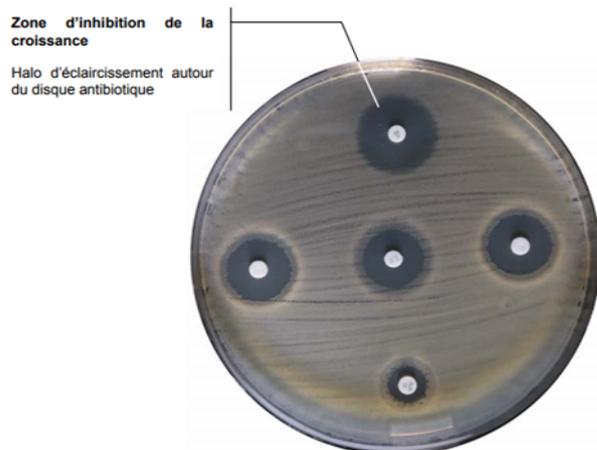


Figure 08:Gélose Mueller-Hinton.

Antibiotique :

Est un disque papier imprégné charge d'antibiotique formation d'un gradient de concentration autour du disque.



Figure 09 :Les antibiotiques.

Résumé

الملخص :

يتركز هذا العمل على تطوير مركب النانو (poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)/أكسيد الزنك لتغليف المواد الغذائية. تم تحضير أغشية PHBV صافي ومركب النانو PHBV المحقونة بـ 3% و 5% من وزن أكسيد الزنك في محلول باستخدام الكلوروفورم كمذيب. ثم قمنا بتحليل هذه الأغشية بواسطة FTIR. تم تحديد كتلة اللزوجة من أجل PHBV الصافي و مركبات النانو للتحقق من تأثير الشحنة على تدهور البوليمر. وأظهرت النتائج أن الشحنة تسرع من تدهور الـ PHBV ، كما أجريت اختبارات مضادة للجراثيم للأغشية على 3 سلالات بكتيرية *Escherichia coli* ، *Staphylococcus aureus* و *Pseudomonas aerogenosa* أظهرت النتائج أن المركب النانو ذو الشحنة الزنكية 5% له فعالية مضادة للبكتيريا ضد *Staphylococcus aureus* بقطر تثبيط يبلغ 49 مم.

الجملة المفتاحية : PHBV، مركب النانو، أكسيد الزنك، كتلة اللزوجة .

Résumé :

Ce travail porte sur l'élaboration de nanocomposites poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) / Oxyde de zinc destinés pour les emballages alimentaires. Les films de PHBV pure et de nanocomposites PHBV chargés en oxyde de zinc à 3 et 5 % en masse ont été préparés en solution en utilisant le chloroforme comme solvant. Ensuite ces films ont été caractérisés par IRTF. La masse viscosimétrique a été déterminée pour le PHBV pure et les nanocomposites afin d'étudier l'effet de la charge sur la dégradation du polymère. Les résultats ont montré que la charge accélère la dégradation du PHBV. Des tests antibactériens des films ont été aussi effectués sur 3 souches bactériennes *Escherichia Coli*, *Staphylococcus aureus*, *pseudomonas aerogenosa*. Les résultats montrent que le nanocomposite avec 5% de charge en ZnO possède une meilleure activité antibactérienne vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* avec un diamètre d'inhibition de 49 mm.

Mots clés : PHBV, ZnO, nanobiocomposites, biodégradation, l'activité anti bactérienne.

Abstract:

This work focuses on the development of nanocomposites poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) / zinc oxide for food packaging. Pure PHBV films and PHBV nanocomposites loaded with 3% and 5% by weight of zinc oxide were prepared in solution using chloroform as solvent. Then these films were characterized by FTIR. The viscosimetric mass was determined for pure PHBV and nanocomposites to investigate the effect of the charge on polymer degradation. The results showed that the nanofiller accelerate the degradation of the PHBV. Antibacterial tests of the films were also carried out on 3 bacterial strains *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aerogenosa*. The results show that the nanocomposite with 5% ZnO charge has a better antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* with a inhibition diameter of 49 mm.

Keywords: PHBV, ZnO, nanobiocomposites, biodegradation, activity antibacterial.