

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

*En vue de l'obtention du diplôme de Master*

*En Génie des Procédés*

*Option : Génie chimique*

### *Thème*

*Etude de la biodégradation de nanobiocomposite  
PHBV/ZnO dans un milieu compost*

**Préparé par :**

BOUDALI El Djouher

SELLAM Ourida

**Encadrés par :**

Pr. : KACI Mustapha

Dr.: IGGUI Kahina

*Promotion 2015*

## *REMERCIEMENTS*

Nous commençons tout d'abord par remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir accordé et l'abnégation nécessaire à l'accomplissement de ce travail, tâche qui ne fut pas de tout de repos.

Nous remercions notre promoteur M<sup>r</sup> KACI Mustapha pour sa disponibilité et pour nous avoir guidées afin de voir ce travail aller à sa fin.

Nous exprimons nos vifs remerciement à M<sup>elle</sup> IGUI Kahina, M<sup>elle</sup> BALEH Hinane et M<sup>r</sup> ZEMBOUAI Idriss pour avoir mis à notre disposition tous les outils et moyens nécessaires et surtout leurs aide ,leurs précieux conseils qui nous ont permis de progresser au quotidien.

Nous adressons nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepter de corriger et de juger notre travail.

Nous tenons aussi à remercier tous les techniciens des laboratoires d'analyses.

Nos remerciements s'adressent ensuite à toutes personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail en créant une certaine ambiance qui nous a fait oubliées la fatigue et renouvèle le souffle à chaque fois.

## *Dédicaces*

*J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'œuvre de mon mémoire aux  
personne qui mon sont chère*

*A la mémoire de mon grand père ;*

*A mes parents qui ont sacrifiés pour moi, pour tous leurs  
soutien qu'ils m'ont toujours témoigné et leur dévouement pour  
que je réussis dans mes études et ma vie, je ne les remercierai  
jamais assez ;*

*A mes chères sœurs, Manel et Mounia ;*

*A mon cher frère, Nassim ;*

*A ma belle famille et mon cher mari qui était toujours là pour moi ;*

*A ma chère grand-mère que dieu lui donne une lange vie ;*

*A mes grands parents et tous mes cousins (es) ;*

*Aux petites adorable Katia, mazigh, lyna et missi ;*

*A mon amie et binôme Ourida et sa famille;*

*Tous mes amis (es) sans exception.*

***EL DJOUHER***

## *Dédicaces*

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

*A la mémoire de mes grands parents et oncle Idir, que je prie dieu qu'il les accueille dans son vaste paradis.*

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

*A mon cher frère Lounes que j'adore ;*

*Ames chers sœurs, surtout ma princesse Yasmine , que j'aime énormément et que je remercie pour leur soutien ;*

*A mes joies de vivre Baya et Ilyés;*

*A tout mes oncles et tantes ;*

*A mes beaux frères ;*

*A tout mes cousins et cousines ;*

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

*A mon amie et binôme Hamida que je remercie pour son soutien et son amitié ;*

*A mes camarades de l'association RAJ que je salue de fond de cœur et à tous mes collègues de domaine associatif que j'adore ;*

*A M<sup>r</sup> Boucherguine Adel qui m'a beaucoup aidé et soutenu ;*

*A tous ceux qui me connaissent et m'aiment.*

**OURIDA**

## Liste d'abréviations

PHA : Poly(hydroxyalcanoates).

PLA : Poly(acide lactique) ou polylactide.

PLLA: Poly(L-lactide).

PDLA: Poly(d-lactide).

Pcl: Polycaprolactone.

PEA: Polyesteramide.

PGA: Poly(acide glycolique).

HV: Hydroxyvalérate.

PP : Poly propylène.

DRX : Diffraction par des rayons X.

E : Module de Young.

IS : Indice de scission.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

M : Masse molaire viscosimétrique.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PCL : Poly( $\epsilon$ -caprolactone).

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PHO: Poly3-hydroxyoctanoates.

PHB: Poly3-hydroxybutyrate.

PHV : Poly3-hydroxyvalérate.

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

PHBV/3ZnO : Nanobiocomposite à trois pourcent de charge (en masse) en oxyde de Zinc (ZnO).

$T_g$  : Température de transition vitreuse.

$T_f$  : Température de fusion.

$M_0$  : Masse molaire viscosimétrique des échantillons élaborés.

$M_t$  : Masse molaire viscosimétrique à un temps  $t$ .

UV : Ultra violet.

$\eta$  : Viscosité intrinsèque.

$\eta_r$  : Viscosité relative.

$\eta_s$  : Viscosité spécifique.

ASTM: American society for testing and materials.

$d$ : Distance inter-foliaires.

$\theta$  : Demi-angle de déviation.

$n$ : Ordre de diffraction (nombre entier).

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.

## Liste des figures

**Figure 1:** Structure chimique du PHBV.

**Figure 2 :** Structure cristallographique du ZnO (Wurtzite).

**Figure 3:** Mode d'action d'une enzyme.

**Figure 4:** Mécanisme général de biodégradation.

**Figure 5:** Schéma de l'incorporation de polymères biodégradables dans un compost

**Figure 6:** Exemple d'évolution de température pendant le compostage d'un fumier de bovins (Godden, 1995).

**Figure 7:** Evolution globale de la température et du pH lors des différentes phases du compostage.

**Figure 8:** Bactéries.

**Figure 9:** Champignons.

**Figure 10:** Actinomycètes.

**Figure 11 :** Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

**Figure 12:** Spectromètre à transformé de Fourier IRTF.

**Figure 13:** Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

**Figure 14:** Spectre IRTF de ZnO.

**Figure 15 :** Spectre IRTF du PHBV vierge.

**Figure 16:** Spectres IRTF du PHBV avant et après extrusion.

**Figure 17:** Spectre IRTF du PHBV et de PHBV/3ZnO.

**Figure 18:** Spectre IRTF du PHBV et du PHBV/3ZnO enregistré dans la région 2700-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure 19 :** Micrographie en MEB du nanobiocomposite PHBV/3ZnO.

**Figure 20:** Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de zinc.

**Figure 21:** Spectre de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

**Figure 22:** Spectre de diffraction des rayons X du PHBV vierge et nanobiocomposite PHBV/3ZnO.

**Figure 23:** Variation de la viscosité du PHBV avant compostage.

**Figure 24:** Variation de la viscosité du PHBV/3ZnO avant compostage.

**Figure 25:** Spectre IRTF du PHBV avant et après compostage.

**Figure 26:** Spectre de diffraction des rayons X aux grands angles du PHBV après compostage.

**Figure 27:** Spectre de diffraction des rayons X aux grands angles du PHBV/3ZnO après compostage.

**Figure 28:** Variation de la viscosité du PHBV après compostage.

**Figure 29:** Variation de la viscosité du PHBV/3ZnO après compostage.

**Figure 30 :** L'aspect de compost.

**Figure 31 :** L'aspect des échantillons.

**Figure 32:** Evolution du pH durant les 45 premiers jours d'incubation.

**Figure 33 :** Suivi des masses des fragments prélevés.

**Figure 34:** Evolution de la température du milieu durant les 45 premiers jours de compostage.

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** Propriétés du PHBV.

**Tableau 2 :** Quelques propriétés générales de ZnO.

**Tableau 3:** Caractéristiques de chloroforme.

**Tableau 4 :** Composition du milieu de compostage (selon ISO 20200).

**Tableau 5:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV avant compostage.

**Tableau 6:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3ZnO avant compostage.

**Tableau 7:** Résultats de mesures du taux de cristallinité du PHBV et PHBV/3ZnO avant et après compostage.

**Tableau 8:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV après compostage.

**Tableau 9:** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3ZnO après compostage.

**Tableau 10:** Comparaison entre la masse molaire avant et après compostage.

# Sommaire

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

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les polymères .....	3
I.1.1. Définition d'un polymère.....	3
I.1.2. Classification des polymères.....	3
I.1.2.1. Les agro-polymères.....	3
I.1.2.2. Les biopolymères .....	4
a. Matériaux issus de la pétrochimie .....	4
b. Matériaux synthétiques .....	5
c. Matériaux d'origine bactérienne.....	5
I.1.2.2.1. Propriétés des biopolymères .....	6
a) La biodégradabilité.....	6
b) Compostabilité .....	7
c) La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères .....	7
d) Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	7
e) Propriétés chimiques .....	8
I.1.2.2.2. Domaine d'application des biopolymères.....	8
1. En médecine et pharmacie.....	9
2. En agriculture .....	9
3. En emballage .....	10
I.1.2.2.3. Les polyhydroxyalcanoates.....	10
I.1.2.2.3.1. Cas particulier du PHBV .....	11
I.1.2.2.3.2. Biosynthèse du PHBV .....	13
I.1.2.2.3.3. Synthèse chimique du PHBV.....	13
I.1.2.2.3.4. Propriétés du PHBV .....	14
I.1.2.2.3.5. Application de PHBV .....	14
I.2. Généralités sur les nanobiocomposites .....	15
I.2.1. Définition d'un nanobiocomposites .....	16
I.2.2. Constituants d'un nanobiocomposite.....	16
I.2.2.1. Matrice .....	16
I.2.2.2. Nanocharge .....	16

I.2.2.2.1. L'oxyde métallique .....	17
I.2.2.2.1.a. L'oxyde de zinc (ZnO).....	17
a.1. Caractéristiques de ZnO .....	17
a.2. Propriétés et applications de l'oxyde de zinc .....	18

## **Chapitre II: Biodégradation de nanobiocomposite PHBV/ 3ZnO**

II.1. Généralités sur la biodégradation .....	19
II.1.1. Définition de la biodégradation .....	19
II.1.2. Type de dégradation des biopolymères .....	19
II.1.2.2. Le vieillissement photochimique.....	19
II.1.2.3. Le vieillissement hydrolytique .....	19
II.1.2.4. Dégradation par combustion.....	20
II.1.2.5. Biodégradation.....	20
II.1.3. Les facteurs clés influençant la cinétique de biodégradation .....	21
II.1.3.1. Microbiologie du milieu .....	21
a) Les micro-organismes .....	21
b) Les enzymes.....	21
II.1.3.2. Facteur physiques .....	22
•L'aération.....	22
•L'humidité.....	22
•La dimension des particules.....	22
•La température .....	22
II.1.3.3. Facteurs chimiques .....	23
•Le PH .....	23
•La forme du carbone .....	23
•Le rapport C/N .....	23
•Le rapport C/P.....	24
II.1.4. Mécanisme de dégradation biologique .....	24
A : Fragmentation.....	24
B : Hydrolyse enzymatique .....	24
C : Bio-assimilation.....	25
II.1.5. Méthodes de mesure de la biodégradation .....	26
II.1.5.1. Mesure sur l'environnement du matériau .....	26

II.1.5.1.a. Mesure du dégagement de CO <sub>2</sub> .....	26
II.1.5.1.b. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO).....	26
II.1.6. Résultats de biodégradation obtenue sur des matières plastiques biodégradables .....	27
II.1.7. Mesure sur le matériau : compostage des matières plastiques biodégradables .....	27
II.2. Biodégradation en condition de compostage.....	27
II.2.1. Compostage .....	27
a. Historique .....	27
b. Définition .....	28
II.2.2. Types du compost.....	28
II.2.2.1. Le compost jeune.....	28
II.2.2.2. Le compost mûr .....	29
II.2.3. Le processus de compostage.....	29
II.2.4. Les phases du processus de compostage .....	30
•La phase mésophile : (A) .....	30
•La phase thermophile : (B) .....	30
•La phase de refroidissement : (C) .....	30
•La phase de maturation : (D) .....	31
II.2.4. Processus de dégradation.....	31
❖ Fermentation.....	32
• Phase mésophile .....	32
• Phase thermophile .....	32
• Phase de refroidissement.....	33
❖ Maturation .....	33
a. Les acteurs biologiques .....	33
•Bactéries.....	33
•Champignon.....	34
•Actinomycètes.....	34

### **Chapitre III: Matériaux et méthodes expérimentaux**

III.1. Matériaux utilisées .....	36
III.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV) .....	36
III.1.2. Oxyde de Zinc (ZnO) .....	37
III.1.3. Chloroforme .....	37

III.2. Préparation de nanobiocomposite PHBV/3ZnO .....	37
III.2.1. Préparation des films .....	38
III.2.2. Préparations des haltères .....	38
III.3. Evaluation de la biodégradation de nanobiocomposite PHBV/3ZnO en condition de compostage.....	39
III.3.1. Principe.....	39
III.3.2. Composition de la matière de compostage.....	40
III.3.3. Réacteurs de compostage .....	40
III.3.4. Préparation des matériaux .....	41
III.3.5. Mode opératoire .....	41
•Début de l'essai .....	41
•Période d'incubation thermophile.....	41
III.3.6. Suivi du processus de compostage .....	41
•Suivi de l'odeur.....	42
•Suivi de l'aspect visuel .....	42
III.3.7. Analyse chimique .....	42
•Mesure de PH.....	42
•Suivi de la température du milieu réactionnel .....	42
•Suivi de la masse et de l'aspect visuel des fragments de la matière plastique.....	42
III.4. Techniques de caractérisation .....	43
III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	43
III.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	44
III.4.3. Détermination de la masse viscosimétrique .....	45
III.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
III.4.5. Suivi de l'opération de compostage .....	46

## **Chapitre IV: Caractérisation des nanobiocomposites élaborés**

IV.1. Caractérisation de PHBV et de ses nanobiocomposites PHBV/3ZnO avant compostage .....	47
IV.1.1. Analyse de la structure chimique de nanobiocomposites PHB/3ZnO par IRTF	
❖ Spectre IRTF du PHBV pur extrudé .....	48
❖ Spectre du PHBV pur avant et après extrusion .....	49
❖ Spectres IRTF du PHBV et nanobiocomposite PHBV/3ZnO.....	50

IV.1.2. Caractérisation de l'état de dispersion des nanobiocomposites .....	52
IV.1.2.1. Etude de la morphologie (MEB) .....	52
IV.1.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	52
IV.1.3. Evolution de la masse molaire viscosimétrique .....	55

## **Chapitre V : Caractérisation des nanobiocomposites après compostage**

V.1. Caractérisation de PHBV et de ses nanobiocomposites après compostage .....	59
V.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF du PHBV vierge après compostage .....	59
V.1.2. Analyse de la structure par DRX.....	60
V.1.2.1. Calculs du taux de cristallinité .....	61
V.1.3. Evolution de la masse molaire viscosimétrique .....	62
IV.1.3.1. Calcul de pourcentage de décomposition de nanobiocomposite après 45 jours de compostage.....	64
V.1.4. Suivi de l'opération de compostage .....	64
V.1.4.1. Suivi de l'aspect .....	64
• Aspect du milieu.....	64
• Aspect des échantillons .....	65
V.1.4.2. Suivi de l'odeur .....	66
V.1.4.3. Suivi du pH du milieu .....	67
V.1.4.4. Suivi de la masse des échantillons .....	68
V.1.4.5. Suivi de la température du milieu .....	69



## Introduction générale

La consommation mondiale de matières plastiques a pris un essor considérable depuis les années 1950, répondant à une forte demande industrielle dans les domaines, notamment des emballages, l'automobile, le bâtiment, l'électronique, le biomédical, etc. Les matériaux polymères offrent de nombreux avantages comme la légèreté, le coût, la facilité de mise œuvre et la fonctionnalité. Mais, ils constituent aussi une source de déchets polluants responsables de la dégradation environnementale.

Des polymères biosourcés et biodégradables tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA) peuvent constituer des matériaux de substitution aux plastiques conventionnels d'origine fossile d'autant plus qu'ils présentent aussi certaines propriétés comparables aux polymères de grande diffusion tels que le polystyrène (PS) et le polyéthylène téréphtalate (PET).

La durabilité de ces biopolymères dans des environnements particuliers mérite d'être étudiée compte tenu du manque de données en littérature scientifique. En effet, des études de biodégradation de ces biopolymères restent l'enjeu de nombreux chercheurs pour comprendre les mécanismes chimiques mis en jeu et la cinétique de biodégradation. Le thème est encore plus intéressant lorsque des charges sont incorporées dans la matrice biopolymère [1]. C'est l'objectif principal de notre travail qui consiste à étudier la biodégradation de nanocomposites PHBV/ZnO incorporé au taux de 3% en masse dans le compost. Le suivi du processus de biodégradation des échantillons bionanocomposites sera évalué par plusieurs techniques (spectroscopie IRTF, DRX, mesures des masses, etc.) et les résultats obtenus discutés par rapport à la matrice PHBV.

Le mémoire est composé de quatre chapitres répartis comme suit: Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique dans laquelle on rappelle dans un premier temps des généralités sur les polymères biodégradables, suivie d'une autre partie consacrée aux nanobiocomposites. Enfin une présentation particulièrement du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) avec ses propriétés et applications est rapportée [2]. Le deuxième chapitre présente le mode de compostage utilisé selon la norme ISO 20200 et les différents processus de dégradation de PHBV.

Le troisième chapitre présente le protocole expérimental décrivant le mode d'élaboration des différents films et leur compostage selon la norme ISO 20200 ainsi que des

différentes techniques de caractérisation physico-chimique seront présentées (DRX, IRTF, température, pH etc.). Les deux derniers chapitres traitent l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons présenter quelques généralités sur les biopolymères et les nanobiocomposites en soulignant leur intérêt scientifique et technologique.

La nanotechnologie se place aujourd'hui au diapason du développement technologique du XXI<sup>ème</sup> siècle comme l'avait prédit Richard Feynman en 1959. Le développement des nanocomposites à matrice polymérique constitue un domaine de recherche multidisciplinaire en pleine émergence. Les nanocomposites sont une classe de matériaux polymères renforcés avec de faibles quantités (de 1 à 5% en masse) de particules organiques et inorganiques possédant au moins une dimension de taille nanométrique [3,4].

L'introduction de cette nanocharge dans la matrice polymère, si elle est dispersée d'une manière homogène, permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optiques et barrières améliorées [5].

### I.1. Généralités sur les polymères

#### I.1.1. Définition d'un polymère

L'enchaînement de motifs simples, appelés monomères, identiques ou non, constitue un polymère. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation (dp) [6].

#### I.1.2. Classification des biopolymères

Selon l'origine des matières premières, la composition chimique, les voies de synthèse, l'importance économique et les applications, il existe plusieurs classifications de polymères.

##### I.1.2.1. Les agro-polymères

Les agro-polymères sont des polymères extraits de la biomasse et sont fabriqués à partir de polymères naturels d'origine végétale ou animale. La pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacés) sont des exemples d'agro-polymères les plus importants.

Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des plantes oléagineuses (tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), ou de tissus animaux (collagène, gélatine) ou de produits animaux (caséine) [6].

### **I.1.2.2. Les biopolymères biodégradables**

Les polymères biodégradables sont actuellement en plein essor de par leurs nombreuses applications à haute valeur ajoutée, telles que les matériaux à usage médical (sutures, broches, prothèses chirurgicales...) ou pharmaceutique (matrice à libération de principe actif...). D'autres applications sont également envisagées pour ces polymères biodégradables dans des secteurs industriels afin de remplacer les polymères de grande diffusion (polyéthylène, polychlorure de vinyle...) dont les effets néfastes sur l'écologie sont clairement établis [7].

Les biopolymères biodégradables issus généralement de matières premières d'origine naturelle [8] sont assimilés par des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues [9]. Le phénomène de dégradation et décomposition des matières organiques par l'action des micro-organismes, suite à une activité biologique est appelée la biodégradation. Les enzymes secrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible. Cette dernière est caractérisée par une modification chimique qui se traduit par une conversion de la matière biodégradable en produits métabolites finaux, tous biodégradable, sous forme de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et une nouvelle biomasse ou résidu. A l'échelle physique, la biodégradation d'un matériau se manifeste par une fragmentation avec une perte des propriétés mécaniques [10].

La production de ce type de polymères se fait selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse. On distingue :

#### **a. Matériaux issus de la pétrochimie :**

Ce sont des polymères d'origine fossile (issus de pétrole) et les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agit de développer des polymères combinant les bonnes propriétés d'usage des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradée par des micro-organismes [6].

On peut obtenir plusieurs polymères à partir de ressources fossiles, notamment le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le carbonate de polyester (PEC), des polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [11].

La poly( $\epsilon$ -caprolactone) ou PCL est l'un des polyesters aliphatiques pétrochimiques les plus connus. On peut l'obtenir par polymérisation d'ouverture de cycle de la lactone correspondante, l' $\epsilon$ -caprolactone, catalysée par un catalyseur à base d'étain, plus précisément, l'octane d'étain. Sa dégradation s'opère par clivage de la fonction ester par hydrolyse ou scission enzymatique [6].

#### **b. Matériaux synthétiques :**

On les appelle polymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leurs mode de fabrication, et ils sont aussi obtenus par voie fermentaire. En effet, ce mode consiste en une polycondensation (avec chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le poly(Acide Lactique) ou PLA provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique.

Les biopolymères peuvent être mélangés entre eux (copolymères) dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques et mécaniques [6].

#### **C. Matériaux d'origine bactérienne :**

Ces polymères sont issus de fermentation bactérienne. Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymère qui s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon [6].

Parmi ces polymères, les plus connus sont les polyhydroxyalkanoates (PHAs). Ils sont des polyesters synthésés par certaines bactéries, constitués d'unités répétitives de divers hydroxyacides ou de leurs mélanges qui sont produits directement par fermentation d'une source de carbone par le microorganisme [12].

Le PHB qui a été découvert en 1920 par un microbiologiste français Maurice Lemoigne, représente l'un des PHAs les plus utilisés. L'imperméabilité, la résistance à la chaleur et les propriétés biodégradables en font de ce dernier un thermoplastique idéal. Ce polyester a été le premier à être commercialisé. Il a attiré l'attention de plusieurs chercheurs [13]. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à plus grande échelle.

Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [14].

### I.1.2.2.1. Propriétés des biopolymères biodégradables

A part leur structure chimique, les biopolymères biodégradables présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des biens spécifiques en industrie plastique. Compte tenu de la situation catastrophique de l'environnement, la biodégradabilité des matériaux plastiques reste une préoccupation majeure de la société dans son ensemble.

#### a) La biodégradabilité

On utilisera la notion de « **biodégradabilité** » pour définir la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en produits métabolites finaux :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et/ou  $\text{CH}_4$ , chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse [15] [16].

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du  $\text{CO}_2$  et de l' $\text{H}_2\text{O}$  [17].

À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [18].

La biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l' $\text{O}_2$  comme les cytochromoxidases qui sont des enzymes actives dans la chaîne respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases).

Quant à l'hydrolyse biologique, les protéases catalysent l'hydrolyse des protéines en acides aminés. Les polysaccharides par exemple les amidons, sont dégradés enzymatiquement pour libérer des sucres [19].

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications

notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables [20].

### **b) Compostabilité**

Le compostage est un processus naturel de dégradation ou de décomposition de la matière organique par les micro-organismes dans des conditions bien définies. Les matières premières organiques, telles que les résidus de culture, les déchets animaux, les restes alimentaires, certains déchets urbains et les déchets industriels appropriés, peuvent être appliquées aux sols en tant que fertilisants, une fois le processus de compostage terminé. Le compost est une source importante de matière organique.

La matière organique du sol joue un rôle important dans la durabilité de la fertilité, et donc pour une production agricole durable [21].

La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement. Un « compost » valorisable en agriculture et en horticulture pourrait être alors obtenu [22].

### **c) La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères**

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée.

Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides en leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport [23].

### **d) Biocompatibilité et biorésorbabilité**

La biocompatibilité d'un matériau est sa capacité d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il

est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle. En plus de la biocompatibilité, les biopolymères sont des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant.

Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques.

En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'application où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important [17].

#### **e) Propriétés chimiques**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications [20].

#### **I.1.2.2.2. Domaine d'application des biopolymères**

Les biopolymères commencent à pénétrer avec succès certains marchés. Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport à leurs propriétés sont: la médecine, l'agriculture et les emballages.

**❖ En médecine et pharmacie**

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine.

Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [24]. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [25].

**❖ En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [25].

Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent.

Les géotextiles utilisés pour contrôler l'érosion et améliorer le comportement mécanique et hydraulique des sols représentent également une application des biopolymères. On peut citer par exemple les textiles pour filtrations et drainages et les géogrilles. En horticulture, les pots de transplantation, les ficelles, les clips, les agrafes, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes et de

pesticides, les sacs d'engrais, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences sont des applications citées des biopolymères.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines.

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction. En effet, la dégradation trop rapide d'un film de paillage pourrait entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [26].

#### ❖ **En emballage**

Les biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage, c'est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [26].

#### **I.1.2.2.3. Les polyhydroxyalcanoates**

Les PHA sont une famille de polyesters aliphatiques biodégradables. La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [27]. La fermentation bactérienne est la première étape.

Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acides gras, déchets issus de mélasse, de betterave et de canne de sucre...) [28] 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 carbones disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules. Selon le substrat de carbone et le métabolisme

des micro-organismes, différents (homo) polymère, et (co) polymères, pourraient être obtenus.

Le biopolymère principal de la famille des PHA est l'homopolymère de polyhydroxybutyrate (PHB), mais également de copolymères tels que le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) (PHBHx), le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyoctanoate) (PHBO), et le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyoctadecanoate) (PHBOd). En outre, les PHAs sont biodégradables et conviennent par exemple, à l'emballage à court terme. Ils sont également biocompatibles et peuvent être mis en contact avec les tissus vivants. Les PHAs peuvent être dégradés par la dégradation abiotique, par une hydrolyse simple de la liaison ester sans exiger la présence d'enzymes et par dégradation biotique durant laquelle les enzymes dégradent les produits résiduels jusqu'à la minéralisation finale [29].

Cette famille est répartie sur la classe des courtes longueurs de chaînes (sCL-PHA) et dans la classe des moyennes longueurs de chaînes (mCL-PHA) basée sur le nombre de carbone dans les unités de répétition. La nomenclature des PHAs peut encore évoluer pendant que de nouvelles structures continuent à être découvertes [30].

Un grand nombre d'homopolymères et de copolymères de PHAs ont été produits, dans la plupart des cas à l'échelle de laboratoire. Quelques uns d'entre eux ont attiré l'intérêt des industriels et sont aujourd'hui commercialisés ; c'est le cas de (PHBV).

#### I.1.2.2.3.1. Cas particulier du PHBV

Le PHBV a été synthétisé pour la première fois en 1983 par la société « Imperial Chemical Industries (ICI) » et commercialisé sous le nom Biopol. La figure 1 illustre la structure chimique du PHBV :

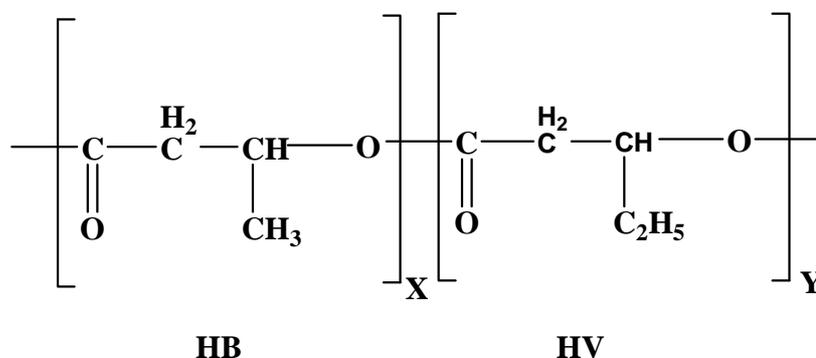


Figure 1 : Structure chimique du PHBV [30].

Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ces deux monomères. L'acide 3-hydroxybutyrate fournit la rigidité tandis 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, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la perméabilité à l'eau et la résistance à la traction. Cependant, la résistance aux chocs est réduite [30]. Le PHBV est considéré comme le meilleur candidat pour la production de matériau biodégradable plastique que le PHB, car il est plus souple, plus fort et plus facile à traiter [31]. C'est également un thermoplastique dont la température de fusion se situe entre 145 et 155°C. Il est insoluble dans l'eau et possède une cristallinité supérieure à 50%. Le PHBV est assez résistant thermiquement et peut supporter des températures de plus de 100°C. Il se dégrade par compostage.

De plus, il est également considéré comme biocompatible au contact des tissus vivants et peut être utilisé pour des applications biomédicales (encapsulation des médicaments, ingénierie tissulaire, la maille chirurgicale, pièces cardiovasculaires...). Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline avec une température de fusion élevé par rapport aux autres polymères biodégradables [32].

De manière globale, les PHA sont sensibles aux conditions de traitements thermomécaniques. Lors de l'extrusion, on peut obtenir une diminution rapide de la viscosité et de la masse molaire en augmentant le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour. Ils présentent une sensibilité aux traitements thermiques et thermomécaniques relativement importants, qui varient en fonction de l'architecture macromoléculaire [33].

Lors de sa mise en œuvre, l'homopolymère présente une fenêtre de mise en œuvre étroite entre fusion et dégradation. Cette fenêtre est plus large pour le copolymère PHBV, d'où son développement. Pour ce dernier, les propriétés varient en fonction de la teneur en HV: une augmentation de cette teneur induit une augmentation de la résistance aux chocs et une diminution de  $T_f$  et  $T_g$ , de la cristallinité, de la perméabilité à l'eau et à la résistance à la traction [32].

En ce qui concerne la biodégradabilité, la cinétique de dégradation enzymatique est variable en fonction de la cristallinité, de la structure et de l'histoire thermomécaniques du

matériau. Les copolyesters bactériens sont plus facilement biodégradables que leurs équivalents obtenus par synthèses chimiques [34].

#### **I.1.2.2.3.2. Biosynthèse du PHBV**

Le PHBV est un copolyester, obtenu par copolymérisation entre le polyhydroxybutyrate et le polyhydroxyvalérate. Sa biosynthèse débute avec la condensation de deux molécules de l'acétyloenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétouthiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. Le PHA synthèse polymères alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R(-)-3-hydroxyvaleryl-CoA pour obtenir le copolymère, PHBV (3HB-co-3HV).

Le PHBV est beaucoup moins cassant que le PHB grâce à ces unités hydroxyvalérates, ses propriétés peuvent être très variables suivant la proportion de chacun des monomères. Sa rigidité est supérieure à celle du PHB, mais ses coûts de production sont également supérieurs [35].

#### **I.1.2.2.3.3. Synthèse chimique du PHBV**

La majorité de PHA peut être chimiquement synthétisés à partir des lactones substituées appropriées. La polymérisation par ouverture de cycle des lactones est généralement effectuée avec du Zinc ou de l'aluminium comme catalyseur avec de l'eau comme Co-catalyseur. Plusieurs itinéraires alternatifs ont été également étudiés, par exemple le PHBV peut être produit par la polymérisation du butyrolactone et du valerolactone favorisée par un catalyseur oligomère d'aluminoxane. Plus récemment, Plusieurs études ont démontré la possibilité de produire les PHA par la polymérisation par ouverture de cycle des lactones catalysée par des enzymes comme voie d'élaboration plus environnementale que la précédente. Concernant la stéréochimie, les PHA synthétique peuvent être presque identique aux biopolymères bactériens correspondants et ceci fait que ces matériaux ont un excellent comportement de biodégradation [36].

En raison de la spécificité de la synthèse des PHA, l'itinéraire de la biosynthèse ne permet pas beaucoup de contrôle de la composition et de la structure dans des copolyesters de PHA. En revanche, la synthèse chimique peut permettre un meilleur contrôle de la structure et de la composition finale des polysters. Cependant, la biodiversité de PHA mène à des poids moléculaires beaucoup plus élevés en comparaison avec ceux réalisés suivant des méthodes chimiques. Ainsi, bien qu'académiquement intéressant, dû coût élevés des lactones monomères les homologues synthétiques des PHA bactérien sont peu susceptible d'être

concurrentiels avec les PHA produit par fermentation. D'ailleurs, puisque la biosynthèse de PHA est conduite par de micro-organismes développés dans un soluté contenant des ressources renouvelables telles que l'amidon, le glucose, les acides gras, et même les nutriments en eaux usées résiduaire à 30-37 °C et à pression atmosphérique, c'est évidemment une méthode de production plus favorable à l'environnement et plus viable économiquement [36].

#### **I.1.2.2.3.4. Propriétés du PHBV**

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courant en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc...ont une couleur plaisante et une surface brillante [2]

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme source de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectriques, une thermoplasticité rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux demeure un inconvénient majeur [37].

#### **I.1.2.2.3.5. Application de PHBV**

La fabrication des PHA est assez complexe. En effet, les différentes opérations unitaires ne sont pas encore optimisées car le procédé fonctionne toujours en mode discontinu. Les quantités produites sont donc limitées.

Par conséquent, les PHA sont les biopolymères les plus chers du marché (8 à 15 euro/kg). Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour divers applications. On effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé, thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner.

Le PHBV est biocompatible, c'est-à-dire qu'il peut s'introduire dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il est aussi biorésorbable, c'est-à-dire que le cors humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Le PHBV

possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicaments) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (Breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositif de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes.

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymères un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques [38].

Cependant, pour certaines applications les propriétés du PHBV sont insuffisantes pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature. L'approche la plus répandue reste l'incorporation de nanoparticules au sein de la matrice PHBV.

## **I.2. Généralités sur les nanobiocomposites**

Les nanocomposites font partie de la famille des composites classiques, à savoir, une combinaison de renforts avec une matrice polymère. La différence réside au niveau de la taille du renfort qui est à l'échelle nanométrique ( $10^{-9}$ m), soit 100 à 100.000 fois plus petite que les charges des matériaux conventionnels. La raison de ce choix réside dans le fait que cette nanocharge est bon marché et combine plusieurs avantages en termes de structure cristallographique inorganique, une taille nanométrique, un grand facteur de forme, une grande capacité d'échange cationique tout en présentant des groupement de surfaces (groupements hydroxyles) qui favorisent la compatibilisation avec des matrices polymère et ainsi se prêtent à la dispersion via les procédés classiques de mise en œuvre des polymères comme l'extrusion ou l'injection[39]. Il existe différents types de charges et différentes catégorie de matrice. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanobiocomposites [40].

Les nanobiocomposites s'inscrivent, par rapport aux nanocomposites «classique» à base de matrices polymères non dégradables, comme une nouvelle étape technologique basée sur l'éco-conception de matériaux à forte valeur ajoutée. Il s'agit d'incorporer des nanocharges au sein d'une matrice biopolymère afin de concevoir des matériaux hybrides

organiques/inorganiques présentant des propriétés améliorées (mécaniques, barrières, stabilité, thermique, transparence,...) [41].

### **I.2.1. Définition d'un nanobiocomposite**

L'association de matériaux différents par leur nature chimique et leurs propriétés forme un matériau composite, dans le but d'améliorer ses performances en termes de facilité de mise en œuvre, de résistance physique, mécanique et chimique. On appelle la matrice, la phase continue qui est souvent un polymère thermdurcissable ou thermoplastique. Elle a pour rôle de lier les renforts, d'assurer leur protection contre les attaques chimiques, et le bon transfert des contraintes sur ces renforts.

Le terme de renfort désigne la phase discontinue qui apporte les propriétés mécaniques aux composites, le terme de charge alors plutôt réservé aux composés n'ayant pas d'interaction moléculaire fortes avec la matrice. [40]. Le composite devient biocomposite quand l'un de ses composants est de source bio (en opposition aux produits pétrochimiques).

### **I.2.2. Constituants d'un nanobiocomposite**

#### **I.2.2.1. Matrice**

Des polymères, des métaux, des céramiques sont fréquemment utilisés comme matrice. L'ajout d'un renfort est utile pour améliorer les caractéristiques mécaniques. La matrice a pour rôle de transférer des sollicitations mécaniques aux renforts. Elle protège le renfort vis-à-vis des agressions extérieures. La matrice doit donc être déformable et posséder une bonne compatibilité avec le renfort. Compte tenu de ces contraintes, les matrices utilisées sont souvent des polymères, modifiés par différents adjuvants et additifs : greffe de tête polaire, agents de moulage, stabilisants, antioxydants, pigments, etc. [42].

#### **I.2.2.2. Nanocharge**

Il existe deux grandes familles de nanocharges, organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques et magnétiques [42].

Concernant les nanocharges inorganiques, on peut citer des exemples comme les argiles, les silices, les oxydes métalliques.

### I.2.2.2.1. L'oxyde métallique

Dans cette catégorie on peut citer l'oxyde de zinc (ZnO) utilisée pour élaborer le nanobiocomposite à base de PHBV.

#### I.2.2.2.1.a. L'oxyde de zinc (ZnO)

Le ZnO est un composé inorganique commercialisé sous forme de poudre blanche largement utilisé comme additif dans de nombreux matériaux (céramiques, verre, ciment, adhésifs...) [43].

Le ZnO connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type Würtzite [44, 45] dans laquelle les ions d'oxygène  $O^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact et où, les ions  $Zn^{2+}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène. La figure 2 représente la maille primitive de la structure hexagonale Würtzite ZnO dont les paramètres de maille sont  $a = 3,2498 \text{ \AA}$  et  $c = 5,2066 \text{ \AA}$  [46]. La structure est décrite par deux réseaux de type hexagonal compact; l'un de  $Zn^{2+}$  et l'autre de  $O^{2-}$  décalés d'un vecteur  $\mu \rightarrow = 0,379 c$ , qui correspond à la translation existante entre les deux sous-réseaux. Il en résulte une structure avec un empilement de tétraèdres ZnO [4] imbriqués les uns dans les autres [47].

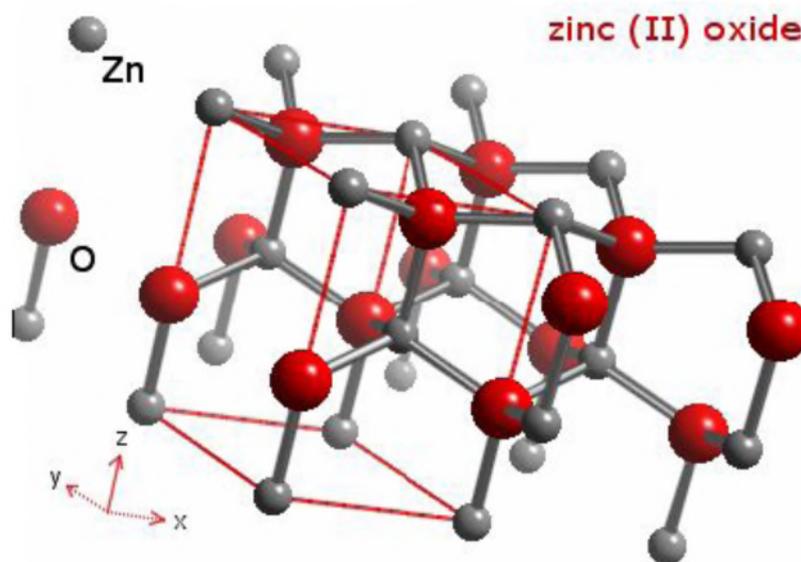


Figure 2 : Structure cristallologique du ZnO (Würtzite) [47].

#### a.1. Caractéristiques de l'oxyde de Zinc (ZnO)

Le ZnO se présente sous forme d'une poudre blanche inodore, composée de particules relativement fines possédant un indice de brillance et un indice de réfraction très élevés.

Il est insoluble dans l'eau, les solvants et les huiles de paraffine neutre. Le ZnO est en revanche hautement soluble dans les substances acides et alcalines fortes. Les propriétés chimiques de ZnO empêchent la croissance des divers types de moisissures [48].

## **a.2. Propriétés et applications du ZnO**

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.

Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée de 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, ce qui explique son utilisation dans la fabrication des produits cosmétiques surtout ceux destinés à la protection contre le soleil, du fait de leur capacité à absorber les rayons UV. Le ZnO 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 [49]. 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 [50]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [49].

## **Chapitre II**

### **Biodégradation de nanobiocomposite PHBV/3ZnO**

#### **II.1. Généralités sur la biodégradation**

##### **II.1.1. Définition de la biodégradation**

La dégradation est un processus irréversible conduisant à des changements de structure d'un matériau caractérisés par une perte des propriétés (structure, résistance mécanique...) et/ou une fragmentation.

La biodégradation est décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matière organique par l'action de micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Elle est caractérisée par une fragmentation chimique et d'une conversion de la matière biodégradable sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et de biomasse.

##### **II.1.2. Type de dégradation des biopolymères**

###### **II.1.2.1. Le vieillissement thermo-mécanique**

Le vieillissement thermo-mécanique correspond au vieillissement subi durant sa mise en forme à l'état fondu. Les conditions extérieures de ce vieillissement comprennent l'exposition à des températures élevées, des déformations par cisaillement durant le procédé et la présence d'oxygène au voisinage des zones d'alimentation et des filières. La dégradation ainsi induite correspond à une thermo-oxydation. [51]

###### **II.1.2.2. Le vieillissement photochimique**

Le vieillissement photochimique est une dégradation prédominée par les processus d'oxydation. Ce phénomène est superficiel et se distribue dans l'épaisseur des échantillons, ce qui traduira par des gradients de dégradation.

###### **II.1.2.3. Le vieillissement hydrolytique**

Le vieillissement chimique par hydrolyse se caractérise par une dégradation du polymère en milieu aqueux (liquide ou gazeux). Comme dans le cas des autres types de dégradation, l'hydrolyse a tendance à agir dans les zones amorphes, plus perméables aux molécules d'eau. [51]

#### II.1.2.4. Dégradation par combustion

La combustion est une réaction chimique fortement exothermique et qui a lieu lors de l'incinération.

De manière générale, la combustion d'un polymère se déroule en 5 étapes [52] : l'échauffement du polymère, sa dégradation qui produit des radicaux en phase gazeuse, l'inflammation de ces derniers en présence d'oxygène suivi d'une propagation de la flamme et enfin l'extinction qui ne peut avoir lieu que quand un des 3 constituants du triangle du feu vient à manquer (combustible, comburant, chaleur) [52].

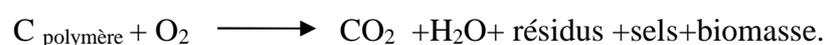
#### II.1.2.5. Biodégradation

Dans un premier temps, il convient de définir le terme biodégradation. Au sens de la NF U52-001 « Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture – Films de paillage – Afnor 2005 » [53], la définition de la biodégradation est la suivante :

La biodégradation d'un matériau résulte d'un ensemble de phénomènes physiques, chimiques et biologiques successifs et/ou concomitants aboutissant dans tous les cas à sa bio-assimilation : c'est-à-dire une réorganisation de la biomasse, un dégagement de CO<sub>2</sub> (et/ou de CH<sub>4</sub>), d'H<sub>2</sub>O, d'énergie (sous forme de chaleur), d'une éventuelle production de nouvelles molécules organiques et de possibles résidus minéraux. Il en découle qu'un matériau est biodégradable s'il peut subir une bio-assimilation.

Parmi les facteurs biologiques influençant le milieu de dégradation, on retrouve les microorganismes et les enzymes. On distingue de nombreuses classes d'enzymes qui donnent lieu à différents mécanismes catalytiques. Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont l'hydrolyse et l'oxydation biologique. L'hydrolyse biologique utilise des enzymes de type dépolymérase en général. Les produits de dégradation sont de même taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Pour des substances organiques telles que les polymères, une hydrolyse équivaut à la coupure de chaîne macromoléculaire pour former des oligomères et des monomères de plus faible masse moléculaire. L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées « oxydoréductases ». Cette oxydation permet également à ces enzymes de dégrader la matière. Elle est possible en condition aérobie qui assure un accès au système au dioxygène de l'air.

Le processus de biodégradation peut se traduire à cette équation générale qui traduit une dépolymérisation du matériau :



**II.1.3. Les facteurs clés influençant la cinétique de biodégradation****II.1.3.1. Microbiologie du milieu**

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont l'hydrolyse et l'oxydation biologique :

**a) Les micro-organismes**

Un micro-organisme est un être vivant de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer deux groupes principaux : les procaryotes (bactéries, cyanophycées) et les eucaryotes, qui possèdent un noyau isolé du cytoplasme (algues, les champignons...).

Les champignons sont non chlorophylliens, donc incapables de photosynthèse, et doivent trouver leur carbone dans les composés organiques. Les bactéries sont des êtres unicellulaires, aérobies ou anaérobies. Elles peuvent se développer à une température comprise entre  $-12^{\circ}\text{C}$  et  $+112^{\circ}\text{C}$ , dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12. Avec les champignons, les bactéries jouent un rôle important comme agents de décomposition et sont d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant.

Dans certaines conditions expérimentales, les PHA sont moins résistants aux attaques microbiennes dans l'environnement que d'autres polymères microbiens. [54]

**b) Les enzymes**

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Une chaîne peptidique est formée et se replie pour donner un édifice tridimensionnel spécifique pour chaque enzyme, dans lequel se trouve le site actif. Le substrat vient s'insérer dans le site actif (figure 3) et est maintenu dans une certaine position par l'intermédiaire de liaisons non covalentes. L'activité des microorganismes entraîne une variation des conditions du milieu. Le processus de dégradation dépend de certains facteurs environnant :

**II.1.3.2. Facteur physiques**

- **L'aération**

Ce facteur est essentiel puisque le compostage est un processus aérobie. L'air doit occuper au moins 50% du volume de tas. L'anaérobiose lorsque le taux d'oxygène dans le tas est inférieur à 10% ; elle prédomine au-dessous de 5% d'O<sub>2</sub> (air = 21% d'O<sub>2</sub>).

- **L'humidité**

Les microorganismes peuvent assimiler les matières organiques en présence d'eau. Si la teneur en humidité tombe en dessous d'un seuil critique, l'activité microbienne diminuera et les microorganismes seront en phase dormante. Dans le cas contraire, un taux d'humidité trop élevé provoquera un manque d'aération et une lixiviation des nutriments. Comme pour un substrat de culture, l'aération et l'humidité de compost sont liées : un excès d'eau diminue la quantité d'air disponible dans le volume de compost. Un système d'aération plus efficace sera alors nécessaire. La chaleur libérée par la fermentation provoque l'évaporation d'une grande quantité d'eau. L'arrosage de la masse en fermentation permet le cas échéant de maintenir un taux d'humidité de 50 à 70 % de la masse totale du compost.

- **La dimension des particules**

Outre son rôle sur la porosité à l'air et la rétention en eau du milieu, l'un des effets de la dilacération préalable (broyage) est d'augmenter la surface de contact entre les déchets et la microflore. Une réduction de la taille des particules entraîne donc un accroissement du taux de décomposition mais aussi une circulation d'air très faible (risque d'anaérobiose).

- **La température**

Par leur respiration les micro-organismes dégagent une chaleur telle que les températures atteintes (80°C et même plus de 90°C dans un tas bien isolé) peuvent devenir létales pour les cellules. L'optimisation du processus consiste donc à veiller à ne pas dépasser une température de 70°C [10].

**II.1.3.3. Facteurs chimiques**

- **Le pH**

Généralement, les matières à composter présentent un pH compris entre 5 et 7, c'est-à-dire dans les limites acceptables. Le pH s'abaisse pendant les premiers jours et remonte pour devenir neutre ou légèrement alcalin.

Certaines normes recommandent cependant l'adjonction d'un tampon ou d'une base faible (calcaires ou dolomie broyés, marne, craie phosphatée...), d'autres s'y refusent car cela peut provoquer un ralentissement du processus. Sans adjonction de tampon, le pH final du compost est aux alentours de huit.

- **La forme du carbone**

Elle influence beaucoup sur la vitesse de décomposition du compost. Certaines molécules, telles que les glucides simples, l'amidon, les hémicelluloses, les protéines et les acides aminés, sont aisément dégradables. La cellulose, polymère à plus haut poids moléculaire, est plus résistante. La lignine et les autres polymères aromatiques, extrêmement solides, seront dégradés plus tardivement, plus lentement et de façon incomplète (conduisant à la formation d'humus).

- **Le rapport C/N**

Ce rapport carbone sur azote est un indicateur qui permet de juger du degré d'évolution de la matière organique, c'est-à-dire de son aptitude à se décomposer plus ou moins rapidement dans le sol. Pour que le compostage se fasse dans des conditions optimales, le rapport Carbone/Azote doit être situé entre 20 et 30. En effet, si le mélange à composter est trop pauvre en azote, il ne chauffera pas (pas de dégradation). Si la proportion d'azote est trop élevée, le compost peut surchauffer et tuer les micro-organismes présents. Il faudra donc veiller à équilibrer les apports.

Utilisé seul, ce critère de qualité a ses limites : deux produits ayant le même C/N peuvent avoir des actions différentes sur l'évolution de la teneur en micro-organismes du sol. Le C/N doit donc être considéré comme un indicateur partiel de qualité à compléter par d'autres informations.

- **Le rapport C/P**

Le phosphore est essentiel aux réactions des micro-organismes (adénosine servant de bases énergétiques aux cellules). Il entre aussi dans la composition de nombreuses autres macromolécules.

Un rapport C/P de la matière à composter voisin à celui de la microflore (75 à 150) conduit à une dégradation plus rapide de la matière organique et à une plus grande production de l'humus. Le rapport C/N/P optimal est donc de l'ordre de 100/ (4 à 5)/1 [10].

#### II.1.4. Mécanisme de dégradation biologique

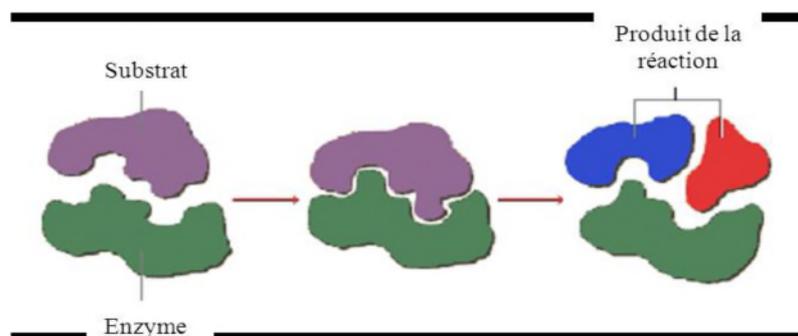
##### A : Fragmentation

La première étape concerne la fragmentation du matériau et peut être considérée comme élément déclencheur de la chaîne globale de dégradation. La détérioration mécanique et physico-chimique est généralement provoquée par des agents érosifs plus ou moins sévères (broyage ou ressac, irradiation UV, eau, vent...). Cette première étape, primordiale, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

Parallèlement, la fragmentation peut être provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes ...), on parle alors d'hydrolyse enzymatique.

##### B : Hydrolyse enzymatique

Les champignons, les bactéries ou les algues de notre environnement disposent d'un important arsenal exo-enzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques qu'ils sont incapables de bio-assimiler de manière directe du fait de leur masse molaire élevée. Réduire ce polymère en éléments beaucoup plus petits (faibles masses molaires) avant d'envisager de le consommer est nécessaire (Figure 3).



**Figure 3** : Mode d'action d'une enzyme [10].

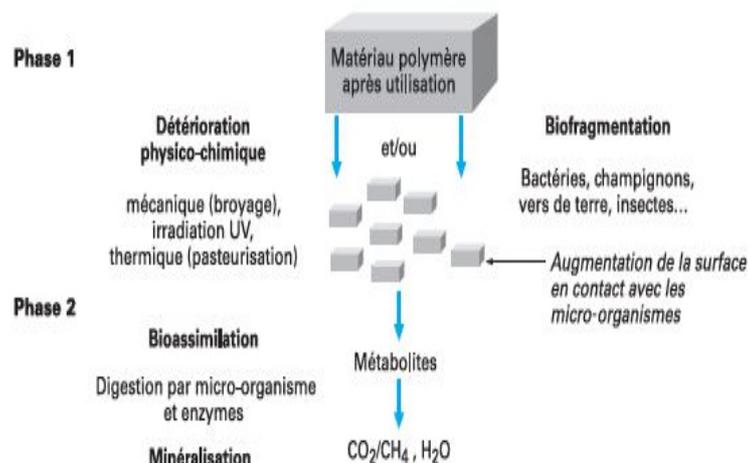
De plus, un certain nombre de ces actions exo-enzymatiques catalyse en fait des hydrolyses : c'est le cas, par exemple de l'action des amylases, des protéases, des nucléases, des cellulases, estérases, et autres hydrolases.

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de plusieurs manières. Dans le premier cas, des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères. Dans ce cas, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale.

### C : Bio-assimilation

C'est la dernière étape du processus de biodégradation. Les macromolécules ont été hydrolysées en molécules suffisamment petites pour pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques pour servir d'une part de matériaux constructeurs (maintien et réorganisation de la biomasse = anabolisme) et de sources d'énergie (catabolisme=minéralisation). Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bio-assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), d'eau et d'une nouvelle biomasse. La minéralisation peut être considérée comme le stade ultime de la bio-assimilation.

Pour résumer, la chronologie des différents mécanismes de biodégradation peut être schématisée de la façon suivante :



**Figure 4 :** Mécanisme général de biodégradation [10].

**II.1.5. Méthodes de mesure de la biodégradation**

La biodégradabilité d'un matériau plastique ne peut être estimée par une seule méthode du fait de la complexité biologique impliquée dans le phénomène de biodégradation et le nombre de paramètres à prendre en compte. C'est pourquoi plusieurs essais de biodégradation sont effectués dans des conditions variables afin de pouvoir qualifier la biodégradabilité ou la compostabilité d'un polymère.

**II.1.5.1. Mesure sur l'environnement du matériau**

Plusieurs méthodes microbiologiques permettent d'évaluer la biodégradabilité des matériaux plastiques telle que les méthodes respirométriques. La partie bibliographique fait état de cette dernière.

**II.1.5.1.a. Mesure du dégagement de CO<sub>2</sub>**

Le polymère ajouté, de concentration connue, représente l'unique source de carbone présente dans le milieu réactionnel. Ce milieu est aéré par un débit d'air contrôlé exempt de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Le CO<sub>2</sub> est piégé par de l'hydroxyde de baryum ou du sodium et titré afin d'en déterminer la quantité produite lors de la dégradation du matériau.

**II.1.5.1.b. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO)**

Le test de Demande Biologique en Oxygène (DBO) est un test normalisé de biodégradation des matériaux plastiques réalisé selon la norme ISO 14851 : 1999 [55] sur une durée de 28 jours. Il consiste à placer les matériaux plastiques dans des fioles fermées contenant un certain volume d'air libre et un milieu d'essai aqueux riche en micro-organismes (bactéries) et à suivre la DBO de ces micro-organismes au cours du temps. Si les micro-organismes en présence sont capables de biodégrader le matériau plastique testé, ils vont pouvoir l'utiliser comme source de nourriture et ainsi se développer. Cette activité de développement va engendrer une consommation d'oxygène plus importante. La DBO des micro-organismes est ainsi indirectement représentative de la quantité de plastique biodégradée. Le tracé de la courbe de DBO en fonction du temps donne la cinétique de biodégradation et permet le calcul du taux de biodégradation (Dt, en %) des produits testés en fonction du temps d'incubation.

**II.1.6. Résultats de biodégradation obtenus sur des matières plastiques biodégradables**

Un matériau est dit biodégradable lorsque celui-ci peut être décomposé par des organismes vivants (micro-organismes cités dans la partie précédente).

La dégradation du matériau peut s'effectuer sous différentes conditions parmi lesquelles on retrouve le compostage. Le matériau ne doit alors pas rendre le compost final toxique ou inapte à une utilisation agricole.

**II.1.7. Mesure sur le matériau : compostage des matières plastiques biodégradables**

D'autres méthodes utilisent des caractères propres au matériau tels que son état de surface, sa masse ou sa morphologie. C'est principalement ce que l'on veut observer lors d'un essai de compostage en laboratoire, respectant la norme ISO 20200 [56].

La mesure de la biodégradabilité par perte de poids consiste à peser la masse de l'échantillon avant et après son incubation. Afin d'obtenir des résultats satisfaisants, il est nécessaire de soumettre le polymère à un nettoyage parfait pour ne pas fausser la mesure de la masse par la matière organique fixée à la surface de l'échantillon testé. De plus celui-ci est susceptible d'absorber de l'eau, il est donc nécessaire de le sécher avant la pesée. La différence de masse entre l'état initial et l'état final permet d'aboutir au degré de désintégration du matériau et d'évaluer sa compostabilité.

Le matériau testé doit atteindre un certain pourcentage de dégradation durant une période d'incubation bien définie pour pouvoir être qualifié de compostable.

Cette étude va permettre de faire la liaison entre deux types de biodégradations en se basant sur les degrés de biodégradation obtenus ainsi que sur les conditions d'essai. Une première recherche bibliographique permet de faire état des résultats de biodégradation déjà obtenus dans la littérature scientifique et des propriétés des matériaux étudiés.

**II.2. Biodégradation en condition de compostage****II.2.1. Compostage****a. Historique**

Le compostage n'est pas une technique récente mais très ancienne pratiquée dès l'Antiquité. Depuis des millénaires, les Chinois ont rassemblé et composté toutes les matières organiques du jardin, des champs, de la maison y compris les matières fécales. Au Proche-Orient par exemple, une aire de dépôt des déchets urbains était aménagée devant les portes de Jérusalem: certains déchets étaient brûlés et les autres compostés.

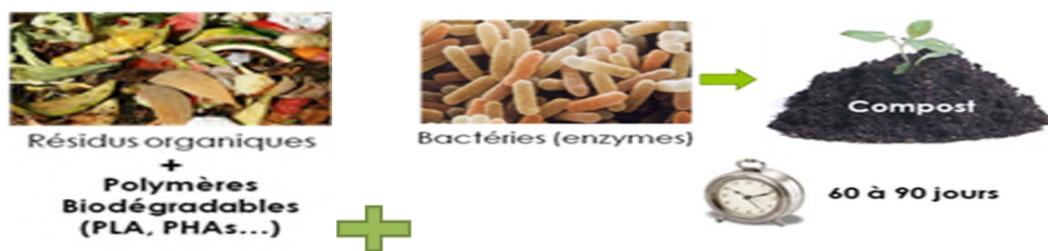
Aussi le mot 'compost' vient du latin 'Compositus' qui signifie 'composé de plusieurs choses' [57].

### b. Définition

Le compostage, consiste en une dégradation microbienne accélérée de matières organiques putrescibles pour les transformer en un produit stable appelé compost.

Ce dernier, de couleur brun foncé et riche en sels minéraux, est obtenu suite à de nombreuses réactions biologiques et biochimiques. Ce processus s'effectue normalement en milieu contrôlé (température, aération et humidité). [58].

Les avantages de compost permettent de réduire les risques pour les cultures, d'augmenter les rendements des productions et de limiter l'utilisation des engrais minéraux. On comprend bien alors les enjeux du compostage des matériaux, à la fois écologiques et économiques. [59]



**Figure 5 :** Schéma de l'incorporation de polymères biodégradables dans un compost [60].

## II.2.2. Types du compost

### II.2.2.1. Le compost jeune

Le compost jeune se fait en quelques semaines et/ou mois et de nombreux vers de terre se multiplient. La matière organique est peu décomposée, mais il ne doit pas avoir de mauvaises odeurs. Il doit avoir l'odeur de l'humus et sa structure est gumeuse et non compactée.

Il est peu utilisable par les racines car il y a des substances inhibitrices.

Par contre, il nourrit au maximum le sol grâce aux microorganismes (hormones, vitamines, auxines...) et par sa décomposition, il libère les substances utiles pour les plantes d'une manière intensive.

Il est préférable de ne pas l'enterrer (sauf pour les cucurbitacées et les solanées) et il faut éviter d'en mettre trop, surtout pour les sols à faible activité biologique.

Celui-ci agit plus à long terme et permet d'améliorer la structure du sol. Il peut être mis avant l'hiver [58].

### **II.2.2.2. Le compost mûr**

Le compost mûr se fait donc en plusieurs mois et jusqu'à 2 ans et les vers de terre se raréfient. Toute la matière organique est pratiquement décomposée et le compost a de plus en plus l'aspect d'un terreau.

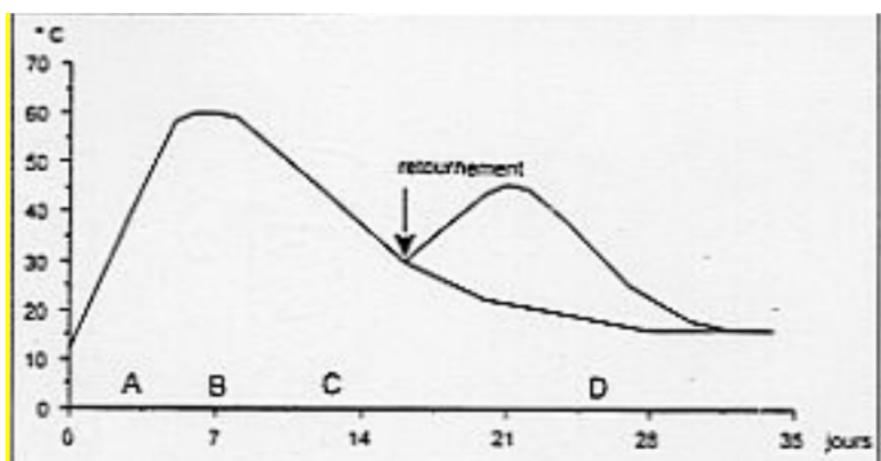
Les plantes l'utilisent plus facilement directement car il contient moins de substances inhibitrices. Il convient plus aux cultures moins exigeantes comme les salades, carottes, navets, oignons, pois...

Il peut être mis en plus grande quantité dans le sol sur une période plus longue. Il est utilisé aussi pour les semis, les repiquages, les rempotages, en mélanges avec d'autres amendements et en couverture comme une peau pour des terres plus fragilisées : il peut être tamisé aussi. Le tas de compost a en général une forme allongée, la section transversale est triangulaire avec une hauteur de 1m à 1,60m sur 1,80m de large à la base. Cette forme bien particulière permet une meilleure maturation du compost [58].

### **II.2.3. Le processus de compostage**

Le processus de compostage peut être décomposé en 4 phases. Plusieurs paramètres (température, PH, taux d'oxygène...) présentent des variations au cours du compostage.

L'évolution de la température, qui exprime l'activité de la succession de populations microbiennes liées aux modifications du milieu, est la manifestation la plus perceptible de la dynamique du compostage. [57] Elle permet de distinguer quatre phases (figure 6).



**Figure 6 :** Exemple d'évolution de température pendant le compostage d'un fumier de bovins (Godden, 1995).

A : phase mésophile

C : phase de refroidissement

B : phase thermophile

D : phase de maturation

#### II.2.4. Les phases du processus de compostage

- **La phase mésophile : (A)**

C'est la phase initiale de compostage. Les matières premières sont envahies par les micro-organismes mésophiles indigènes (bactéries et champignons essentiellement) ; leur activité engendre une montée en température (de 10-15°C à 30-40°C) un dégagement important de CO<sub>2</sub> (d'où la diminution du rapport C/N) ainsi qu'une acidification. La dégradation de la cellulose durant cette phase est responsable de plus de 75% de la perte de poids sec. [10]

- **La phase thermophile : (B)**

Elle est atteinte au centre du tas, à des températures élevées (de l'ordre de 60 à 70°C) pour les composts agricoles, auxquelles ne résistent que des microorganismes thermotolérants ou thermophiles (arrêt de l'activité des champignons développement des actinomycètes et des bactéries thermophiles).

Les pertes en azote, minéralisées sous forme ammoniacale (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) qui peut être volatilisé sous forme d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) dans certaines conditions, ainsi que l'évaporation d'eau, sont plus importantes au cours de cette phase [10].

La libération de CO<sub>2</sub> peut entraîner, à la fin des phases thermophiles, jusqu'à 50% de perte en poids sec. Les hautes températures caractérisant la phase thermophile ne concernent que le centre du tas [57]. Les matières présentes en bordure du tas doivent être reprises par un ou deux retournements.

Après un retournement on observe la succession des 3 phases (mésophile, thermophile, et refroidissement) (ITAB, 2001d); les températures atteintes en phase thermophile sont cependant de moins en moins élevées au fur et à mesure des retournements. Cette technique permet de s'assurer que tous les éléments du tas subissent les différentes phases de compostage afin que le produit final soit homogène et entièrement assaini [57].

- **La phase de refroidissement : (C)**

C'est la phase intermédiaire entre la phase thermophile et la phase de maturation. Elle prend fin avec le retour à la température ambiante. Le milieu est colonisé de nouveau par des

micro-organismes mésophiles. Ils dégradent les polymères restés intacts en phase thermophile et incorporent l'azote dans des molécules complexes [57].

- **La phase de maturation : (D)**

Cette phase présente peu d'activités micro biologiques (recolonisation par des champignons) mais est adaptée à la colonisation par la macro-faune, en particulier les lombrics lorsque ceux-ci sont présents dans l'environnement du tas. Les matières organiques sont stabilisées et humifiées par rapport aux matières premières mises à composter. Les trois premières phases sont relativement rapides par rapport à la phase de maturation.

Leur durée ainsi que l'amplitude des variations dépendent cependant des matériaux de départ et des conditions techniques dans lesquelles s'effectue le compostage. Les dates des retournements ne peuvent donc être fixées selon un calendrier précis, mais sont déterminées par la baisse de la température. La phase de maturation se prolonge a priori jusqu'à l'épandage du compost. Il est impossible de définir une période de maturation puisque celle-ci dépend de la composition des matières premières. Il est cependant possible de distinguer les composts des déchets ligno cellulosiques (les fumiers) qui peuvent être utilisés au bout de 6 semaines (la phase de maturation est alors très courte, voire inexistante), des composts de déchets ligneux (les déchets verts par exemple) qui ne sont utilisés en général qu'au bout de 6 mois [57].

Ces quatre phases peuvent se résumer par la formule suivante:

**Matières organiques + Microorganismes + O<sub>2</sub> → Compost + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + Chaleur [57].**

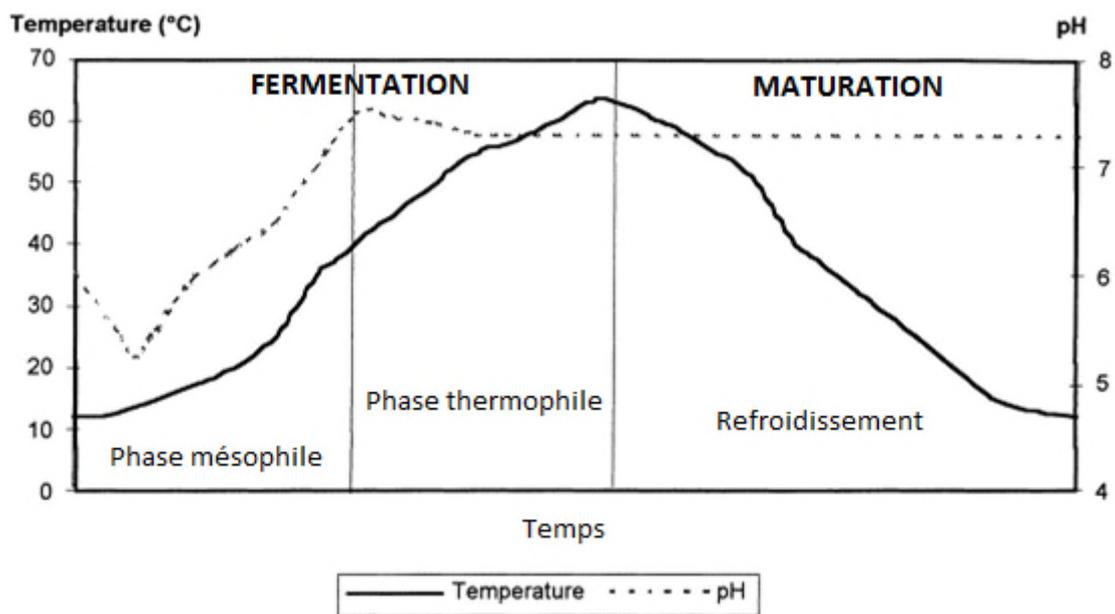
#### **II.2.4. Processus de dégradation**

Dans des conditions optimales, le processus de compostage se divise en deux phases (figure 7) : une phase de fermentation et une phase de maturation du compost. En ce qui concerne la première phase, elle se divise en deux sous-phases : une phase mésophile et une phase thermophile.

Il s'agit essentiellement de la décomposition de la matière organique fraîche à haute température (50 à 70°C) sous l'action de bactéries (mésophiles ou thermophiles). Pour la deuxième phase, le compost frais va être transformé en un compost mûr, riche en humus. Cette dernière opération se déroule à température plus basse, d'environ 35 à 45 °C [57].

Au début du processus de compostage, le milieu est à température ambiante et légèrement acide. Les sources de carbone les plus facilement solubles et dégradables (monosaccharides, amidon, lipides) sont les premiers composants à être assimilés par les

micro-organismes. La dégradation de ces composants forme des acides organiques ce qui entraîne une baisse du pH. Ensuite, les micro-organismes s'attaquent aux protéines ce qui augmente le pH. Une fois que l'ensemble des sources carbonées et facilement dégradables ait été consommé, les composants plus résistants tels que la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et éventuellement les plastiques biodégradables ajoutés au compost sont dégradés et partiellement transformés en humus.



**Figure 7 :** Evolution globale de la température et du pH lors des différentes phases du compostage [10].

#### ❖ Fermentation

##### • Phase mésophile :

Des bactéries mésophiles, dont la température de croissance se situe entre 30 et 45°C, vont attaquer rapidement les matières organiques les plus dégradables.

Ce phénomène va entraîner une multiplication du nombre des micro-organismes qui à son tour va provoquer une élévation de la température, un dégagement important de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau. Une fois la température de 45°C atteinte, les bactéries thermophiles vont prendre le relai [58].

##### • Phase thermophile

La température optimum de ces bactéries thermophiles se situe aux alentours de 60 °C. Elles continuent à attaquer préférentiellement la matière fraîche riche en azote et plus

dégradable. La matière organique est oxydée par des micro-organismes aérobies qui consomment de l'oxygène et libère de la chaleur. En supposant que les pertes thermiques soient nulles, on assiste alors à une élévation de la température pouvant atteindre 80°C.

La consommation importante en oxygène par les micro-organismes aérobies entraîne un appauvrissement du milieu qui tend vers un état anaérobie. Des germes anaérobies apparaissent et sont responsables d'un abaissement de la température (de par leur caractère moins thermogène) ainsi que de l'apparition de composés volatils tels que le méthane, l'ammoniac, ... Il est donc nécessaire d'alimenter le milieu en oxygène. Ceci permet de maintenir la température élevée qui permettra de détruire les éléments pathogènes, d'éviter les odeurs et d'accélérer la décomposition [58].

- **Phase de refroidissement**

La matière est alors faiblement dégradée, ce qui limite fortement la consommation en oxygène. La température du milieu diminue et atteint les 20–30°C avant maturation [58].

- ❖ **Maturation**

Cette dernière phase du compostage se caractérise par une absence quasi-totale de quantité de matière utilisable par les microflore et une prédominance de la biosynthèse de composés humiques. Les micro-organismes thermophiles disparaissent et laissent place à des espèces plus communes et de nouvelles espèces mésophiles. Lors de cette étape de mûrissement, la température décroît jusqu'à qu'elle se stabilise à la température ambiante. Ainsi l'opération de compostage atteint son stade final, c'est-à-dire la formation d'un humus [10].

- a. **Les acteurs biologiques**

- **Bactéries :**

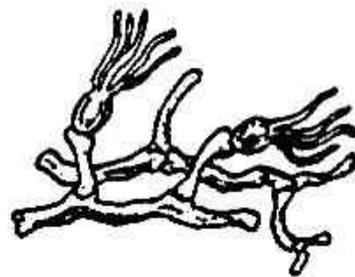
Les bactéries (figure 8) sont les micro-organismes les plus importants dans le processus de compostage. Elles sont à l'origine de la synthèse d'enzymes (amylase, hydrolase, ...) destinées à casser chimiquement les matières organiques. Elles se manifestent lors des différentes étapes du processus en s'adaptant aux variations de températures : des bactéries mésophiles prédominent à basse température avant que des bactéries thermophiles apparaissent à des températures plus élevées [10].



**Figure 8 :** Bactéries [10].

- **Champignon :**

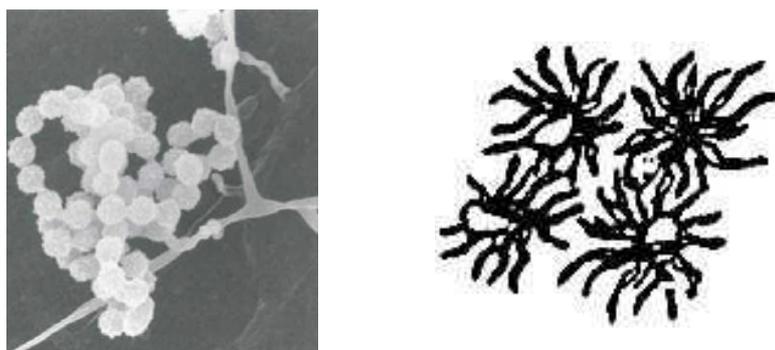
Les champignons (figure 9) permettent d'assimiler les composés organiques complexes et d'éliminer les débris permettant aux bactéries de poursuivre leur travail de dégradation. Ils apparaissent essentiellement lors des phases mésophile et thermophile du processus [10].



**Figure 9 :** Champignons [10].

- **Actinomycètes :**

Les actinomycètes (figure 10) sont des bactéries filamenteuses qui jouent un rôle important dans la dégradation des matières organiques complexes telles que la cellulose, la lignine, la chitine et les protéines. Elles apparaissent durant la phase thermophile ou pendant le refroidissement [10].



**Figure 10** : Actinomycètes [10].

## Chapitre III

### Matériaux et méthodes expérimentaux

Dans ce chapitre, nous décrivons le protocole expérimental que nous avons suivi au cours de notre travail. Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés pour la préparation de différentes formulations de nanobiocomposite à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec un oxyde métallique, l'oxyde de Zinc (ZnO) incorporé à un taux massique de 3%.

Ensuite, on détaillera le procédé de mise en œuvre des films par voie solvant(Casting) et leurs mise en forme à l'aide d'une extrudeuse, les altères formés sont découpés suivant la norme IS 20200, on fait des prélèvements le 10<sup>ème</sup>, 18<sup>ème</sup>, 23<sup>ème</sup>, 45 jours on suivra leurs dégradations suivant la même norme. Enfin on les caractérise par des différentes techniques (IRTF, DRX, MEB, masse molaire viscosimétrique).

#### III.1. Matériaux utilisées

##### III.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate) (PHBV)

La matrice utilisée est le PHBV Y1000P contenant 3% en mole de 3HV commercialisée par la société Tianan Biopolymer « Chine », dont les différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Propriété	Valeur
Cristallinité	50%
Point de fusion	170-176°C
Température de transition vitreuse(Tg)	6°C
Densité	1,25 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau à 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlométhane
Limite d'élasticité	39 MPa
Module de Young	2,8-3,5 GPa
Allongement à la rupture	2%

**Tableau 1** : Propriétés du PHBV [56].

### III.1.2. Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc ZnO sous forme de poudre est utilisé comme charge à 3% en masse.

Le tableau suivant illustre quelques propriétés générales de ZnO :

Densité	5,61 kg/dm <sup>3</sup>
Point de fusion	1975 °C
Enthalpie de formation	83,17 k cal/mole
Solubilité dans H <sub>2</sub> O à 29 °C	0,00016 g/100 ml

**Tableau 2:** Quelques propriétés générales de ZnO.

### III.1.3. Chloroforme

Afin d'obtenir des altères et des films homogènes de nanocomposites à base de PHBV et de nanocharge, qui répondent à la norme utilisée, par voie solvant (casting), on a utilisé le chloroforme comme solvant. Ce dernier a les caractéristiques données dans le tableau suivant :

<b>Formule chimique</b>	CHCl <sub>3</sub>
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	119.38
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.478
<b>Température d'ébullition (°C)</b>	61.2

**Tableau 3:** Caractéristiques de chloroforme.

## III.2. Préparation de nanobiocomposites PHBV/3ZnO

Nos matériaux d'études sont élaborés par la succession de deux voies de préparation, la première est la voie solvant « casting » qui s'agit de dissoudre des granulés de polymère de PHBV et de la nanocharge ZnO dans de chloroforme pour préparer des films de nanobiocomposite, suivie de la voie fondu qui de son coté s'agit de fondre les films de nanobiocomposite élaborés pour permettre d'avoir des fragments de nanobiocomposite à la taille voulue.

Durant toute notre étude, La formulation du nanobiocomposite PHBV chargé avec 3% de ZnO en masse est codée par PHBV/3ZnO.

**III.2.1. Préparation des films**

Les films sont préparés en solution. Le polymère ainsi que la nanocharge, sont préalablement étuvés pendant 24h à une température respectivement de 60°C et de 80°C.

Pour élaborer le film de PHBV pur, 2g de PHBV sont dissous dans 40ml de Chloroforme mis dans un erlenmeyer, pour garantir une bonne dissolution du PHBV, un travail à chaud est nécessaire. L'erlenmeyer est maintenu sous chauffage avec l'agitation en continu à l'aide d'un bain marie à environ 60°C pendant 3h. La solution obtenue est versée dans des boîtes à pétrie couvertes et laissées sous la hôte pour permettre l'évaporation du solvant et cela pour une journée. Dans du papier Aluminium, les films de PHBV, une fois formés, ont été rangés et mis au réfrigérateur pour les conserver et éviter toutes réactions de photo-oxydation.

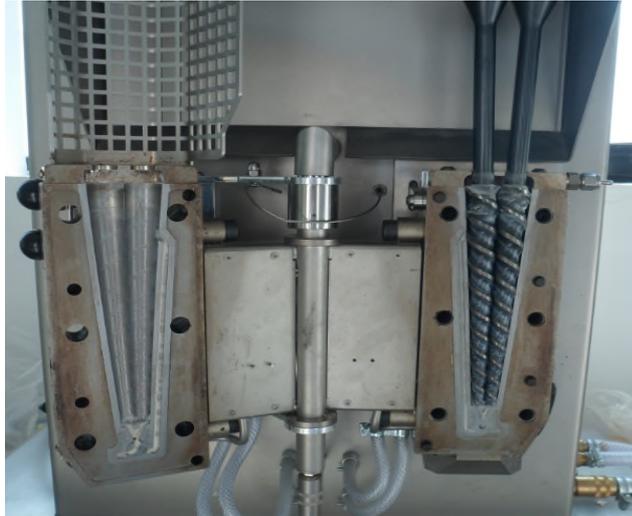
En ce qui concerne les formulations PHBV/3ZnO, le ZnO est agité à froid dans du chloroforme pendant 20 minutes. Le mélange est maintenu sous chauffage à l'aide d'un bain marie avec de l'agitation en continu pour une durée de 4h, pour assurer la bonne dispersion de la nanocharge dans notre matrice polymère. La solution obtenue est versée dans des boîtes à pétrie couvertes laissées sous la hôte pour une journée pour permettre l'évaporation de chloroforme. Les films nanobiocomposites obtenus sont conditionnés de la même manière que ceux qui sont vierges.

**III.2.2. Préparations des haltères**

Dans cette étape, on broie les films de nanobiocomposites obtenus puis on les met dans l'étuve pour une durée de 24h à une température de 60°C environ.

L'extrusion est faite à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore (version 1.0 modèle 2005) utilisée pour fondre des polymères et même des mélanges de faibles quantités en voie fondue. Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés et les charges et de deux vis marchant en deux modes (rotatif ou co-rotatif) à noyau conique.

La manipulation a été effectuée pendant 3 minutes avec une vitesse de rotation de 20 (tr/mn) en mode co-rotatif de vis pour chaque formulation, la température est fixée à environ 180°C. On récupère la matière dans un piston de la presse d'injection appelée (Xplore powered by DSM) qu'avec on a formulé des haltères à l'aide de moule sous une pression de 7 bar.



**Figure 11** : Représentation de l'extrudeuse bi-vis.

Une fois formés, les altères et les extrudats sont conservés dans des sachets hermétiques. Et en ce qui concerne la caractérisation de notre nanobiocomposite en IRTF, on a opté à dissoudre quelques extrudats dans de chloroforme après les avoir coupé en petits morceaux en suivant le même procédé comme dans le cas de préparation des premiers films.

### **III.3. Evaluation de la biodégradation de nanobiocomposite PHBV/3ZnO en condition de compostage**

L'objectif de notre étude est d'évaluer la biodégradation des nanobiocomposites (PHBV/3ZnO) en conditions de compostage et de les suivre en laboratoire ; en contrôlant quelques aspects principaux.

#### **III.3.1. Principe**

La méthode de calcul de degrés de désintégration des matériaux d'essai en laboratoire, dans des conditions simulant un processus de compostage aérobie intensif [55].

La composition de milieu d'essai est décrite dans la norme ISO 20200. Elle regroupe plusieurs composants permettant de recréer un milieu naturel.

Des fragments de notre matériau plastique d'essai sont dispersés au sein du matériau de compostage. Le degré de désintégration est évalué à l'issue d'un cycle de compostage, en passant le compost obtenu au tamis afin de récupérer les résidus non désintégrés. La perte de masse de l'échantillon d'essai sert à calculer le degré de désintégration.

**III.3.2. Composition de la matière de compostage**

La composition de la matière de compostage utilisée dans notre étude dictée par la norme ISO 20200 dont cette dernière nous a indiqué les proportions de chaque élément constituant ce milieu.

<b>Matériau</b>	<b>Masse sèche</b>
Sciure de bois	40
Aliment pour lapins	30
Compost mûr	10
Amidon de maïs	10
Saccharose	5
Huile de maïs	4
Urée	1
Total	100

**Tableau 4** : Composition du milieu de compostage (selon ISO 20200) [56].

Ajoutant de l'eau déionisée à ces déchets solides synthétiques pour avoir une teneur finale en eau de 55%. On effectue cette opération juste avant le début de l'essai [56].

**III.3.3. Réacteurs de compostage**

Le réacteur est une boîte en PP (polypropylène) ayant les dimensions : 17,7cm x 12,3cm x 8,5cm. La boîte doit avoir un couvercle assurant une certaine étanchéité afin d'éviter une évaporation excessive et un trou percé de chaque côté, cela pour garantir un échange gazeux et d'assurer des conditions aérobies pendant toute la phase de compostage [55].

La masse de matière de compostage introduite dans chaque réacteur a été réduite afin de respecter un ratio volume de compost / volume de l'air.

Nous avons placé les réacteurs dans une étuve maintenue à une température  $(58 \pm 2)^\circ\text{C}$  permettant d'optimiser le processus de compostage.

**III.3.4. Préparation des matériaux**

La norme nous recommande un dimensionnement des échantillons en fonction de leurs épaisseur. Dans notre essai, on a utilisé des fragment rectangulaires de 25mm de longueur et de 10mm de largeur.

On a préparé une quantité de matériau dans chaque réacteur dans le but d'avoir un taux massique dicté par la norme ISO 20200. On a préparé 5 réacteurs, deux parmi eux contiennent des fragments de PHBV pur, deux autres pour de (PHBV/3ZnO) et le cinquième ne contient que le compost (réacteur blanc).

**III.3.5. Mode opératoire****• Début de l'essai :**

On a procédé à sécher les fragments de notre nanobiocomposites dans une étuve à 60°C .On met 500g de déchets synthétiques humides dans chaque bioréacteur en veillant à ne pas comprimer le mélange puis on y incorpore les fragments de notre polymère (à part le blanc).en plaçant ces derniers d'une manière à cœur et de répartir de façon homogène au sein de compost.

**• Période d'incubation thermophile :**

On a transcrit la masse des réacteurs (couvercle exclu), on les cloot et on les met dans une étuve à circulation d'air,maintenue à température constante de 58°C pendant une période de 45 jours.

Des conditions environnementales convenables sont nécessairement maintenues pour assurer le bon déroulement de notre processus de compostage.pour se faire, on suit les étapes de mélange et d'ajout d'eau préconisées par la norme.

**III.3.6. Suivi du processus de compostage :**

Pendant l'essai,il doit se produire un compostage . Le processus de ce dernier nécessite le contrôle régulier de l'humidité, comme le dicte la norme utilisée, en ajoutant d'eau afin de maintenir son taux constant, de l'odeur et de l'aspect visuel de compost.Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu en ce temps du compostage, on a besoin de mesurer le pH, la température et la masse des matériaux testés. Et pour décortiquer ces phénomènes on a opté à prélever un échantillon dans les (10,18,23,30,45) jours.

ces derniers seront pesés et soumis à des caractérisations par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et de la masse molaire vicosimétrique.

- **Suivi de l'odeur**

Lors de l'essai de compostage, on est censé détecter une odeur acide dans les premiers jours, qui doit virer progressivement à une odeur d'ammoniac entre le cinquième et le dixième jour, odeur qui dure environ dix jours. Enfin, on ne doit plus détecter d'odeur particulière ou simplement une odeur de terre.

- **Suivi de l'aspect visuel**

L'aspect de la matière de compostage change au cours de deux premières semaines. D'abord, la couleur est légèrement jaune du fait de la concentration de la sciure de bois qui est viré au marron en une dizaine de jours.

### **III.3.7. Analyse chimique**

- **Mesure de pH**

On prélève de la matière de compostage, de chaque bioréacteur destiné à l'étude de processus de biodégradation, qu'on dilue dans de l'eau de robinet déionisée et sans chlore. Après 2 mn d'agitation de mélange, on plonge l'électrode de pH mètre de « type Inolab » dans la solution agitée pour qu'on puisse tirer le pH de ce dernier après une minute. La masse retirée de chaque bioréacteur sera prise en compte lors du suivi de la masse des réacteurs[55].

- **Suivi de la température du milieu réactionnel :**

On mesure quotidiennement la température du milieu de compostage dans chaque bioréacteur à l'aide d'un thermomètre.

- **Suivi de la masse et de l'aspect visuel des fragments de la matière plastique**

On opte à extraire du compost des fragments de la matière plastique pour suivre leurs masses en évitant toute dégradation mécanique. On met ces fragments dans une étuve pour supprimer l'humidité durant une journée sous une température de 60°C environ.

### III.4. Techniques de caractérisation

#### III.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'analyse par infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui relève la nature des liaisons entre atomes dans une molécule.

Les composés organiques ont, en effet, la particularité de posséder des liaisons interatomiques qui entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes caractéristiques. Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée.

L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonction alcool, acide, méthyles, méthylène...) de toutes les composantes présentes dans les produits analysés et de les corrélérer à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée.

La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même (C-H, C-O, C-C...) mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge.

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

$$A_i = \epsilon_i \cdot L \cdot C_i$$

Cette loi exprime la relation de proportionnalité existante entre l'absorbance  $A_i$  (déterminée grâce à la hauteur ou à l'aire du pic) et les trois paramètres que sont l'absorptivité  $\epsilon_i$  de la solution absorbant la lumière, l'épaisseur  $L$  de la cellule de mesure et la concentration  $C_i$  de l'espèce chimique analysée.

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle SHIMADZU IRAffinity-1, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et dans la région  $4000$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) préparée sous une pression de l'ordre de  $90 \text{ KN}$  d'un mélange constitué de  $\text{KBr}$  et de l'échantillon [58].



**Figure 12 :** Spectromètre à transformé de Fourier IRTF.

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

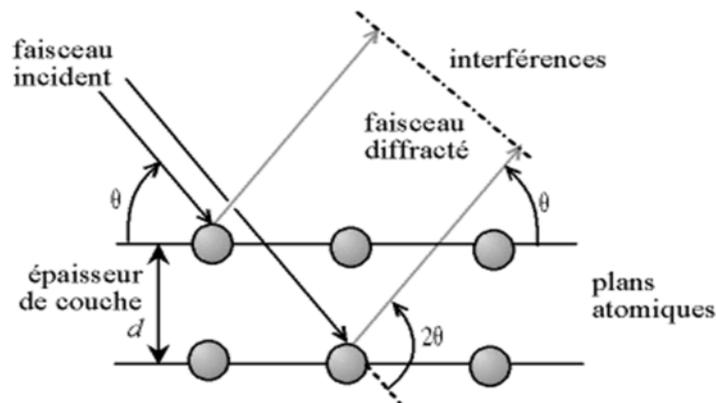
La diffractométrie de rayon X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Les rayons X, ce sont des rayons électromagnétiques, provoquent dans les atomes un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau, ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh [59].

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives.

La diffraction des rayons X est une technique de choix pour élucider la structure cristalline de composés organiques. Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée selon des angles  $\theta$  bien définis, dont les valeurs sont directement reliées aux distances  $d$  entre plans atomiques par la formule de Bragg :

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



**Figure 13 :** Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Avec :

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement incident.

n : ordre de réflexion (nombre entier).

$\theta$  : angle d'incidence des Rayons X.

d : est la distance entre deux plans cristallographiques.

Cette méthode est largement utilisée pour analyser les différents échantillons qui se présentent sous forme de poudre ou des films [60].

### **III.4.3. Détermination de la masse viscosimétrique**

Dans le cas des solutions macromoléculaires, le volume réellement occupé par une chaîne lors de l'écoulement est très supérieur au volume propre de cette chaîne. Il en résulte que les viscosités de ces solutions sont élevées et que leur mesure renseigne sur la masse molaire des macromolécules, masse molaire et viscosité en solution étant liées par la relation générale de Mark-Houwink-Sakurada [61] :

$$\eta = K * M^\alpha$$

Avec :

$\eta$  : viscosité intrinsèque.

K et M : coefficients caractéristiques, variant avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution. Dans notre cas PHBV/chloroforme elles sont :

$$\alpha=0.78.$$

$$K=1.18 * 10^{-4}.$$

M : Masse molaire viscosimétrique.

Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre capillaire, de type –Nr 285400542 produit par la société SCHOOTT en Allemagne, d'une constante viscosimétrique  $K = 0.02786 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ , dans un bain marie, à une température de 30°C avec utilisation du chloroforme comme solvant.

### **III.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle de microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus) [62].

**III.4.5. Suivi de l'opération de compostage**

La norme préconise un contrôle régulier de l'humidité (ajout d'eau afin de maintenir un taux d'humidité constant), de l'odeur et de l'aspect visuel de la matière.

Un contrôle du pH et de la masse des matériaux testés est demandé au début et à la fin de l'essai. Pour aller plus loin et afin de mieux comprendre les phénomènes mise en jeu lors du compostage, on réalise le prélèvement d'un échantillon au bout de 10, 18, 23, 30 et 45<sup>ème</sup> jour. Il sera pesé et soumis à des observations de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de la diffraction des rayons X (DRX) et de la masse molaire viscosimétrique.

## Chapitre IV

## Caractérisation des nanobiocomposites élaborés

## IV.1. Caractérisation de PHBV et de ses nanobiocomposites PHBV/3ZnO avant compostage

## IV.1. Analyse de la structure chimique de nanobiocomposites PHBV/3ZnO par IRTF

La modification de la structure chimique se manifeste par l'apparition, la disparition ou encore le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IRTF, ça c'est l'aspect qualitatif, quantitativement, un accroissement de l'intensité des pics peut être observé traduisant une augmentation de la concentration de l'espèce concernée.

Avant de discuter les changements de structure, on présente les spectres de l'oxyde de zinc, du PHBV vierge et de ses nanobiocomposites, afin de mettre en avant les groupements fonctionnels qui les composent.

## ❖ Spectre de ZnO en IRTF

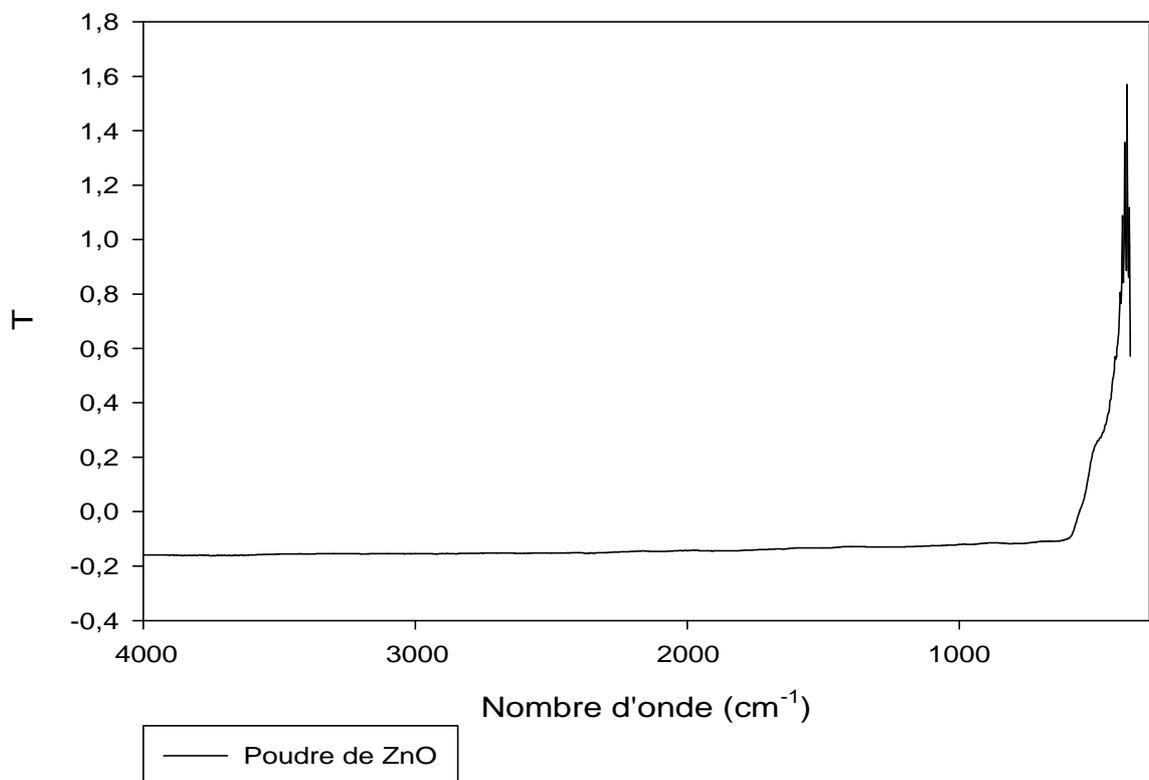
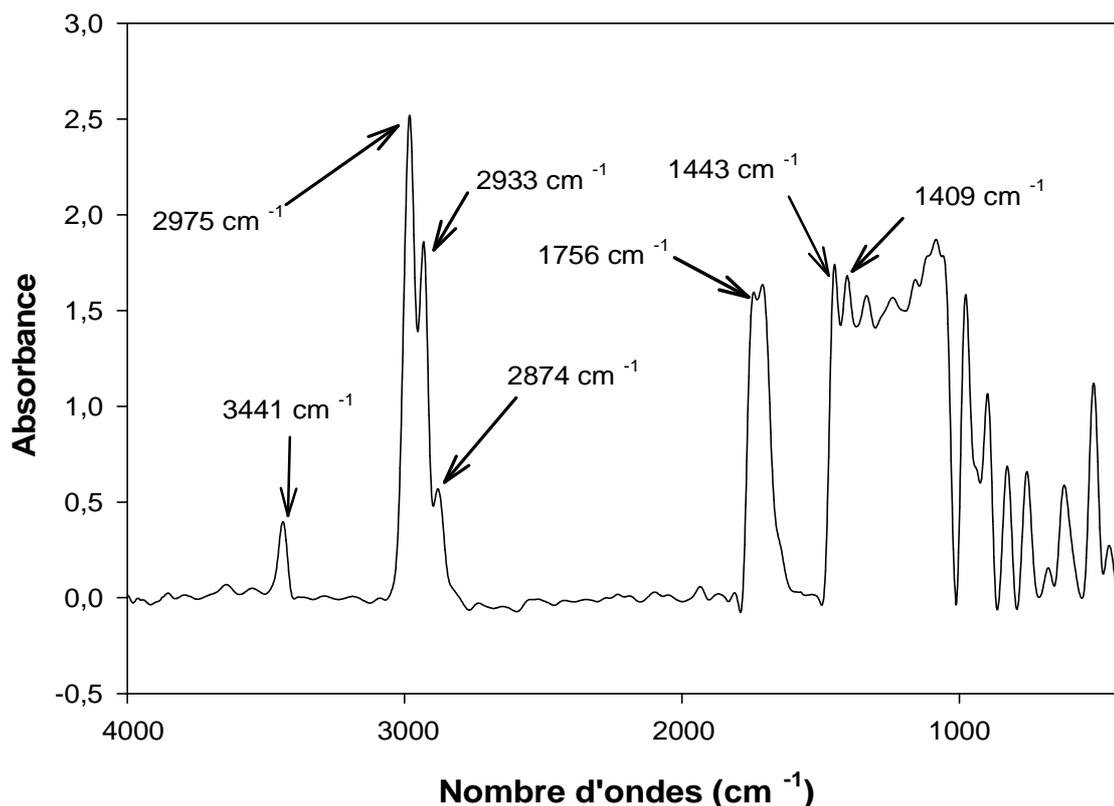


Figure 14 : Spectres IRTF de ZnO.

La figure 14 illustre le spectre IRTF du ZnO, l'analyse de ce spectre révèle la présence d'un pic caractéristique de l'oxyde de zinc situé à  $382,7\text{ cm}^{-1}$  correspond à la prolongation de Zn—O [63].

#### ❖ Spectre IRTF du PHBV pur extrudé

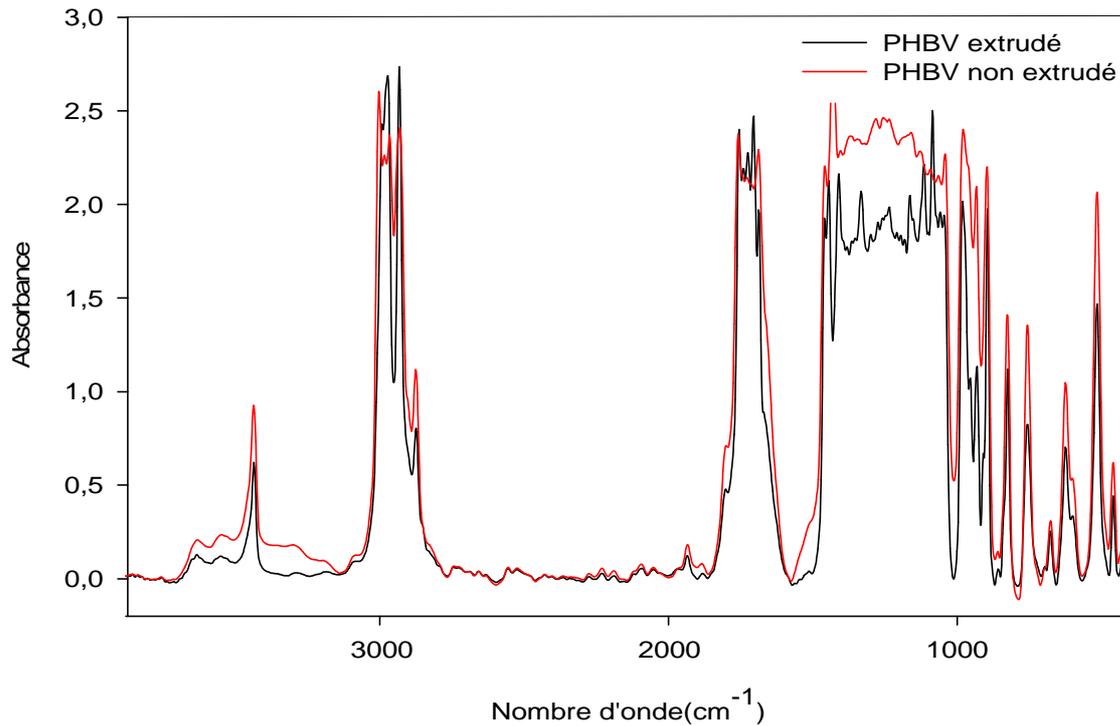


**Figure 15 :** Spectres IRTF du PHBV vierge.

La figure 15 illustre le spectre IRTF du PHBV vierge avant de l'introduire dans le compost. L'analyse de ce spectre révèle la présence des pics caractéristiques. On cite notamment, un pic assez étroit situé à  $3441\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison -OH. Une série de bandes avec des pics centrés à  $2975$ ,  $2933$  et  $2874\text{ cm}^{-1}$  sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH<sub>3</sub>, d'élongation asymétrique du groupement CH<sub>2</sub> et de l'élongation symétrique du CH<sub>3</sub>. Une bande intense centrée à  $1756\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters. Le pic à  $1443\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux variations de déformation dans le plan asymétrique du CH<sub>3</sub>. L'élongation du groupement C=O des esters est caractérisée par le pic  $1409\text{ cm}^{-1}$ .

Une série de pics caractéristiques de variations d'élongation des liaisons C-C sont caractérisés par les bandes d'absorption localisées entre 800 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Ces résultats correspondent à ceux trouvés dans la littérature [64-65].

#### ❖ Spectre du PHBV pur avant et après extrusion

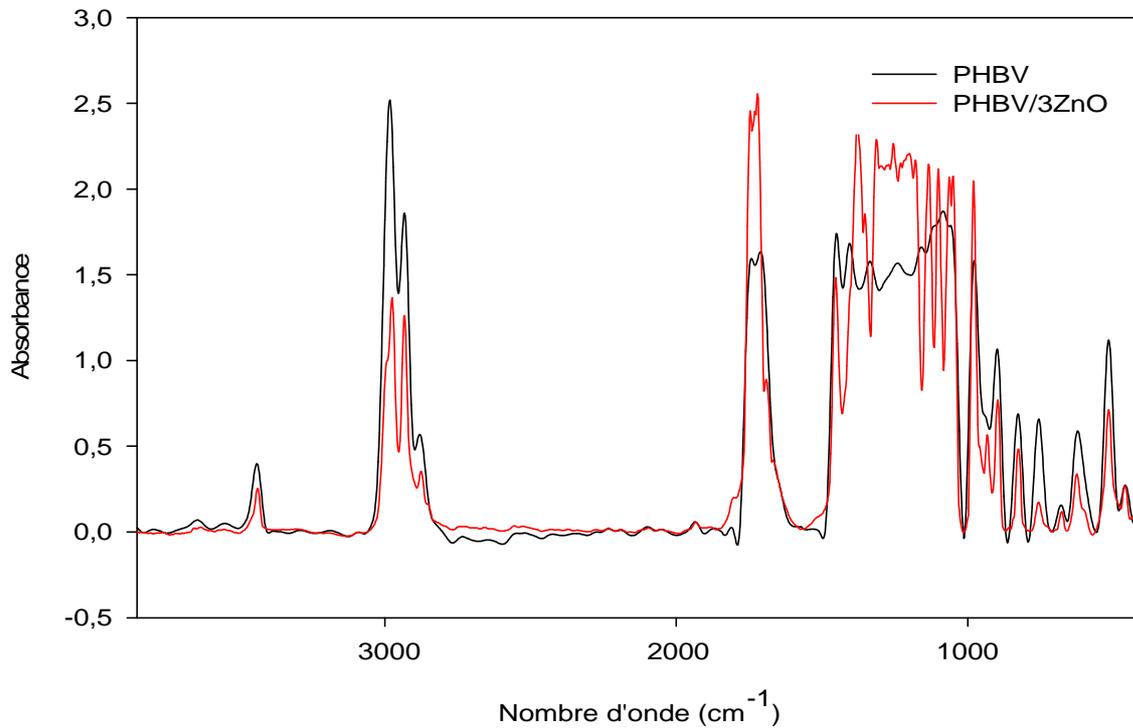


**Figure 16 :** Spectres IRTF du PHBV avant et après extrusion.

On constate l'apparition des mêmes pics caractéristiques avec une légère différence d'intensité prouve que le PHBV n'a pas subi de dégradation après extrusion.

La différence de l'intensité des pics remarquée entre les spectres s'explique par la différence d'épaisseur des films analysés.

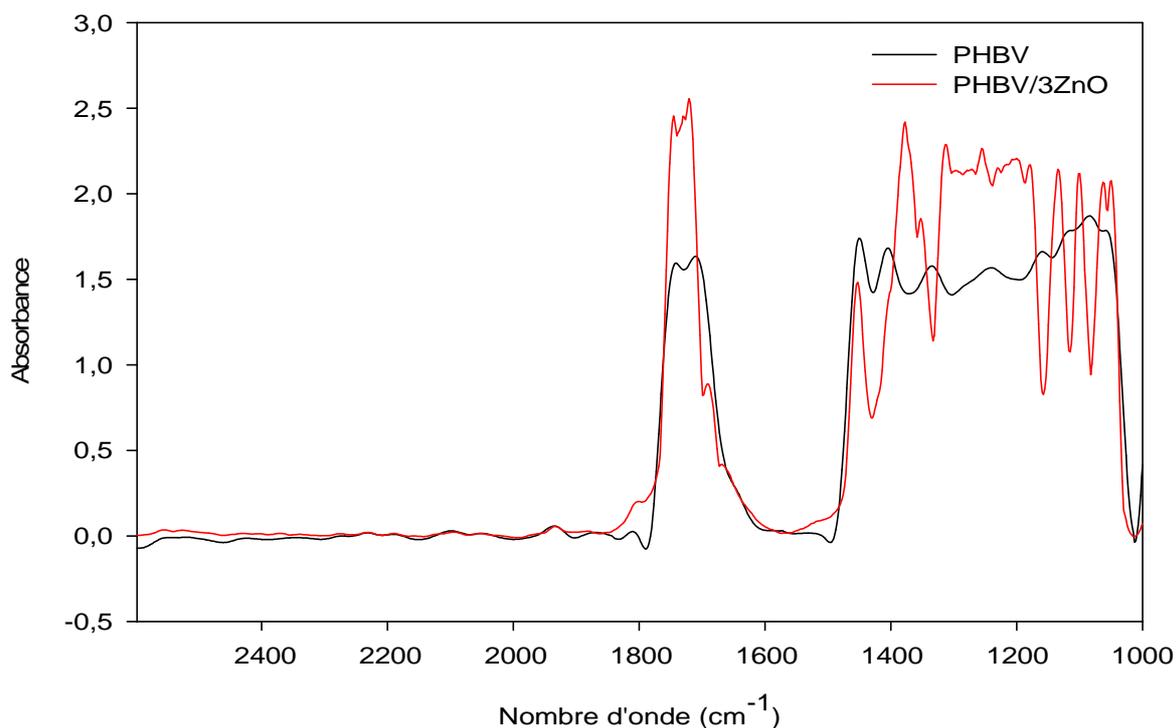
## ❖ Spectres IRTF du PHBV et nanobiocomposite PHBV/3ZnO



**Figure 17 :** Spectre IRTF du PHBV et de PHBV/3ZnO.

La technique FTIR est utilisée pour étudier l'effet sur l'environnement moléculaire dans PHBV et PHBV/3ZnO. Cette technique est sensible à l'environnement moléculaire local.

La comparaison des différents spectres de nanobiocomposites PHBV/3ZnO avec ceux de films PHBV pur révèle que la position des bandes d'absorption en présence de l'oxyde de zinc à 3% en masse est modifiée. [66].



**Figure 18 :** Spectre IRTF du PHBV et du PHBV/3ZnO enregistré dans la région 2700-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

La figure 18 montre les spectres FTIR du PHBV et du nanocomposite PHBV/3ZnO. Pour le film PHBV, on observe un pic à  $1721 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\text{C}=\text{O}$  [67-68]. Dans le cas de nanobiocomposite, on observe le même pic avec une intensité plus élevée en comparaison avec PHBV pur.

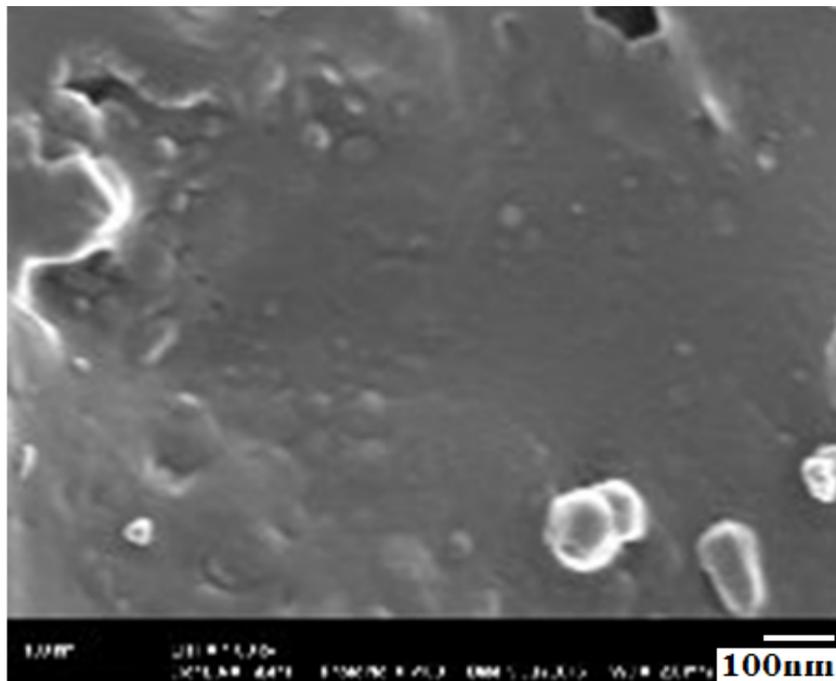
Dans la région  $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , les spectres IRTF du nanobiocomposite PHBV/ZnO présentent de nouveaux pics, un pic à  $1457 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation asymétrique du  $\text{CH}_3$ , les pics situés entre  $1000 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  appartiennent aux vibrations  $\text{C-O-C}$  [69]. Le pic à  $1051 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de flexion de liaison  $\text{CH}_2$  [70].

## IV.2. Caractérisation de l'état de dispersion des nanobiocomposites

### IV.2.1. Etude de la morphologie (MEB)

Dans cette partie de l'étude, la morphologie des nanobiocomposites PHBV/3ZnO a été examinée par MEB.

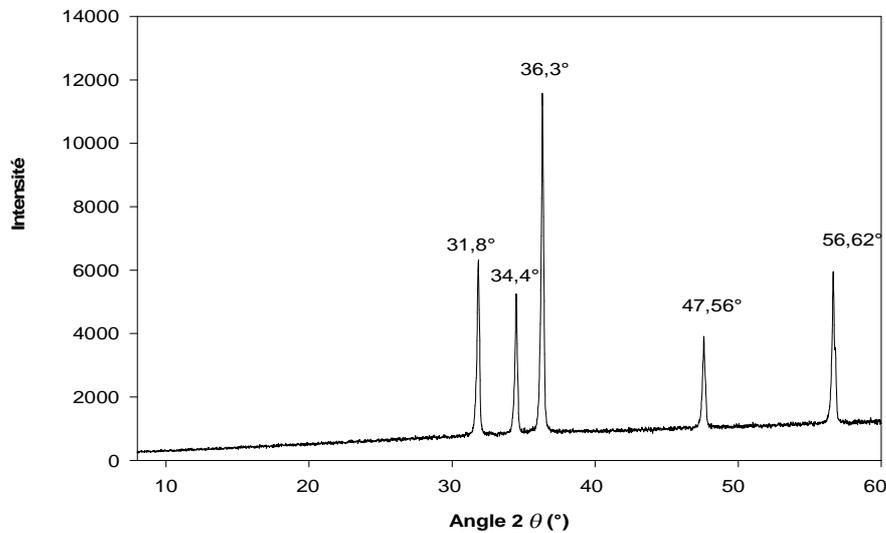
La figure 19 montre la micrographie MEB de la surface fracturée de nanobiocomposites PHBV/3ZnO. D'après la micrographie, on constate que les particules de ZnO se sont imprégnées et distribuées d'une manière homogène au sein de la matrice PHBV. Ceci indique une bonne adhésion interfaciale entre le PHBV et la nanocharge ZnO.



**Figure 19** : Micrographie en MEB du nanobiocomposite PHBV/3ZnO

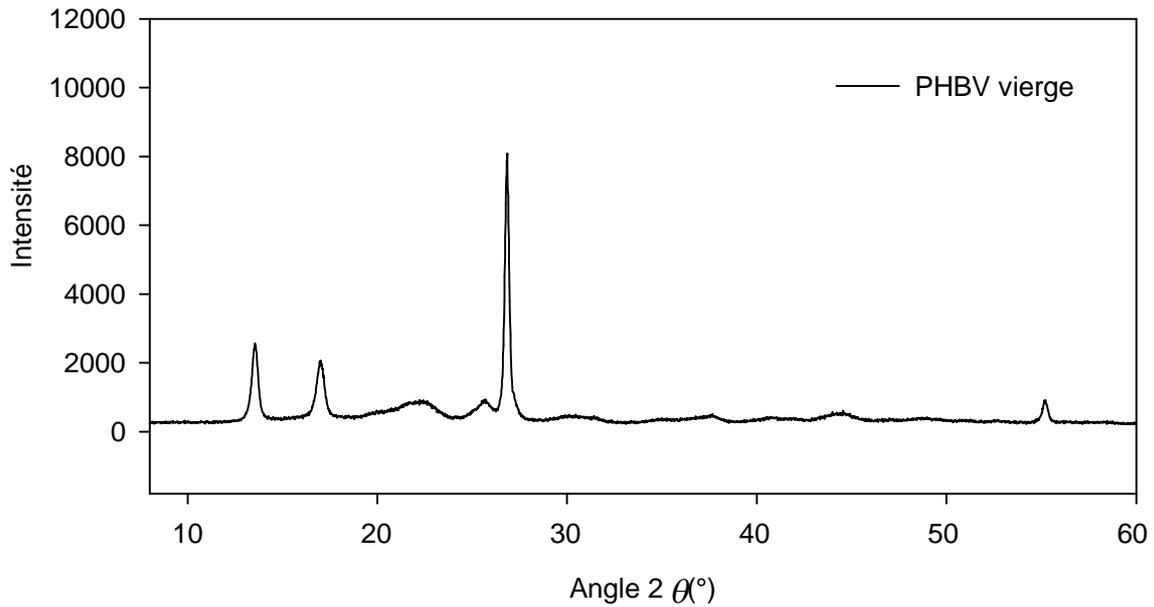
### IV.2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation de l'état de dispersion de la nanocharge ZnO dans la matrice PHBV est effectuée par la diffraction des rayons X aux grands angles (DRX). Les figures 20, 21 et 22, illustrent les spectres de DRX de l'oxyde de zinc (ZnO), PHBV et nanobiocomposite PHBV/3ZnO, respectivement.



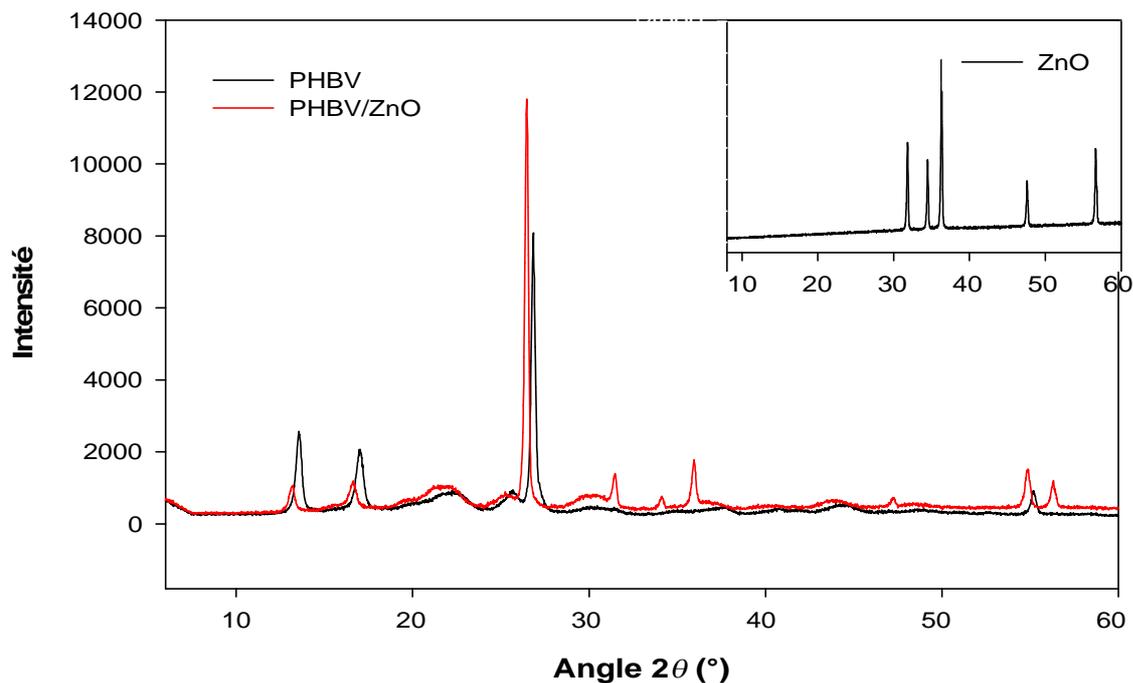
**Figure 20 :** Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de zinc.

D'après la figure 20, l'oxyde de zinc présente des pics à  $2\theta$  de valeurs de  $31.8^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.3^\circ$ ,  $47.56^\circ$ ,  $56.62^\circ$  résultant, respectivement, des diffractions des plans cristallins (100), (002), (101), (102) et (110) de particules de ZnO, de structure hexagonale « structure wurtzite ». [71] L'apparition ou non de ces pics dans les spectres des nanobiocomposites, ainsi que leurs emplacements vont nous renseigner sur la dispersion de la nanocharge dans la matrice PHBV.



**Figure 21** : Spectre de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

Le diagramme DRX du PHBV pur ne présente aucun pic entre  $2$  et  $8^\circ$ . Ce résultat est en accord avec celui donné en littérature [72]. Le diagramme DRX du PHBV met en avant la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles  $2\theta$  :  $13,6^\circ$ ,  $17,1^\circ$ ,  $20,3^\circ$ ,  $21,7^\circ$ ,  $22,6^\circ$ ,  $25,7^\circ$ ,  $27,3^\circ$  et  $30,3^\circ$  correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (021), (101), (111), (121), (040) et (200) de la phase cristalline orthorhombique [73].



**Figure 22 :** Spectre de diffraction des rayons X du PHBV vierge et nanobiocomposite PHBV/3ZnO.

Dans le cas de nanobiocomposites PHBV/3ZnO, illustré dans la figure 22, on n’observe aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques du PHBV avec l’apparition de tous les pics typiques de ZnO sur le diagramme de nanobiocomposite. Ce qui indique la conservation de la de la structure cristalline des deux composés PHBV et ZnO (et cela explique l’interaction entre le biopolymère PHBV et la nanocharge ZnO) [71].

**IV.3. Evolution de la masse molaire viscosimétrique**

La structure chimique des macromolécules dans un échantillon de polymère dégradé peut être différente de celle du polymère vierge en raison de la dégradation chimique. Cette dégradation peut se manifestée par deux processus concurrentielles, la scission de chaînes et la réticulation qui peuvent induire des changements dans les masses molaires. [74]. Lors de la mise en œuvre le PHBV peut subir une dégradation thermomécanique qui peut être vérifiée par la mesure de molaire viscosimétrique et du calcul de l’indice de scissions de chaînes.

IS est calculé par la formule suivante [75] :

$$IS = [M_n(t_0)/M_n(t)] - 1 \dots \dots \dots (1)$$

Avec :

$M_n(t_0)$  : masse molaire viscosimétrique à  $t_0$ .

$M_n(t)$  : masse molaire viscosimétrique à  $t$ .

Pour calculer la masse molaire, on doit d'abord mesurer la viscosité des formulations et ce, en mesurant les temps d'écoulement en secondes « $t_0$ » et « $t$ » correspondant au solvant pur et aux différentes solutions polymère.

On définit alors la viscosité relative  $\eta_r$  comme le rapport entre la viscosité de la solution polymère et celle du solvant :

$$\eta_r = t / t_0 \dots\dots\dots(2)$$

La viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  est reliée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \dots\dots\dots(3)$$

Le tracé des valeurs de  $\eta_{sp}/C$  et  $\ln \eta_r/C$  en fonction de la concentration en polymère  $C$ , permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $\eta$  (ordonnée à l'origine).

La concentration étant exprimée en g/dl, la viscosité intrinsèque  $\eta$  le sera en dl/g.

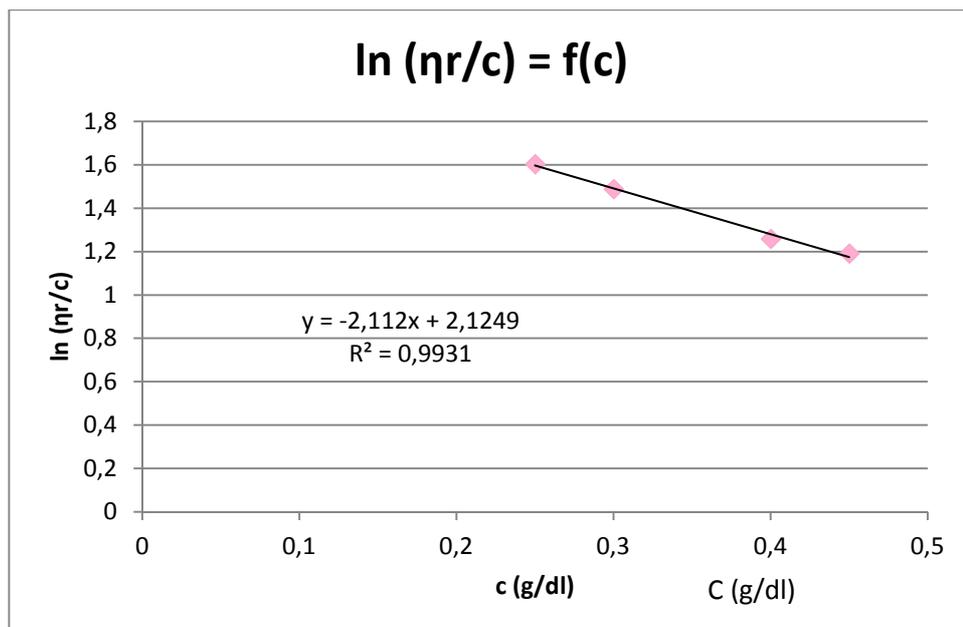
Les résultats de la viscosité obtenus avant compostage (0 jours) et ceux de 45<sup>ème</sup> jour de ce processus seront portés sur les tableaux suivants :

➤ **PHBV vierge**

**Tableau 5** : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV.

C (g/dl)	$t_0$ (s)	T (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_r/C$	$\ln \eta_r/C$
<b>0,25</b>	17,21	21,41	1,244	0,244	4,976	1,604
<b>0,30</b>	17,21	22,92	1,331	0,331	4,436	1,489
<b>0,35</b>	17,21	23,22	1,349	0,342	3,844	1,346
<b>0,40</b>	17,21	24,25	1,409	0,409	3,522	1,259
<b>0,45</b>	17,21	25,52	1,482	0,482	3,293	1,191

La figure 23 montre la courbe  $\ln \eta_r/C$  en fonction de la concentration  $C$ , ce qui permet de déterminer la viscosité intrinsèque  $\eta$ , qui est prise à l'intersection des deux droites, c'est l'ordonnée à l'origine.



**Figure 23 :** Variation de la viscosité du PHBV.

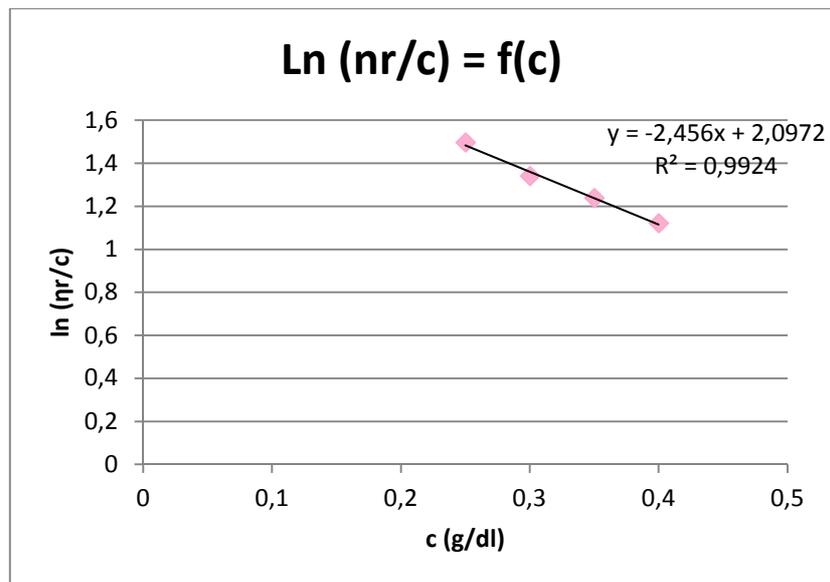
- Viscosité intrinsèque  $\eta = 2,125 \text{ ml/g}$
- Masse molaire  $M = 285587,8 \text{ g/mole}$

➤ **PHBV/3ZnO**

**Tableau 6 :** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3ZnO.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	T (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_r/C$	Ln $\eta_r/C$
<b>0,25</b>	17,21	19,23	1,117	0,117	4,468	1,496
<b>0,30</b>	17,21	19,77	1,148	0,148	3,826	1,341
<b>0,35</b>	17,21	20,79	1,208	0,208	3,451	1,238
<b>0,40</b>	17,21	21,14	1,228	0,228	3,07	1,121
<b>0,45</b>	17,21	21,92	1,273	0,273	2,828	1,39

La figure ci-dessous montre la courbe  $\ln \eta_r/C$  en fonction de la concentration  $C$ .



**Figure 24 :** Variation de la viscosité du PHBV/3ZnO avant compostage.

- Viscosité intrinsèque  $\eta = 2,097$  ml/g
- Masse molaire  $M = 280772,38$  g/mole.

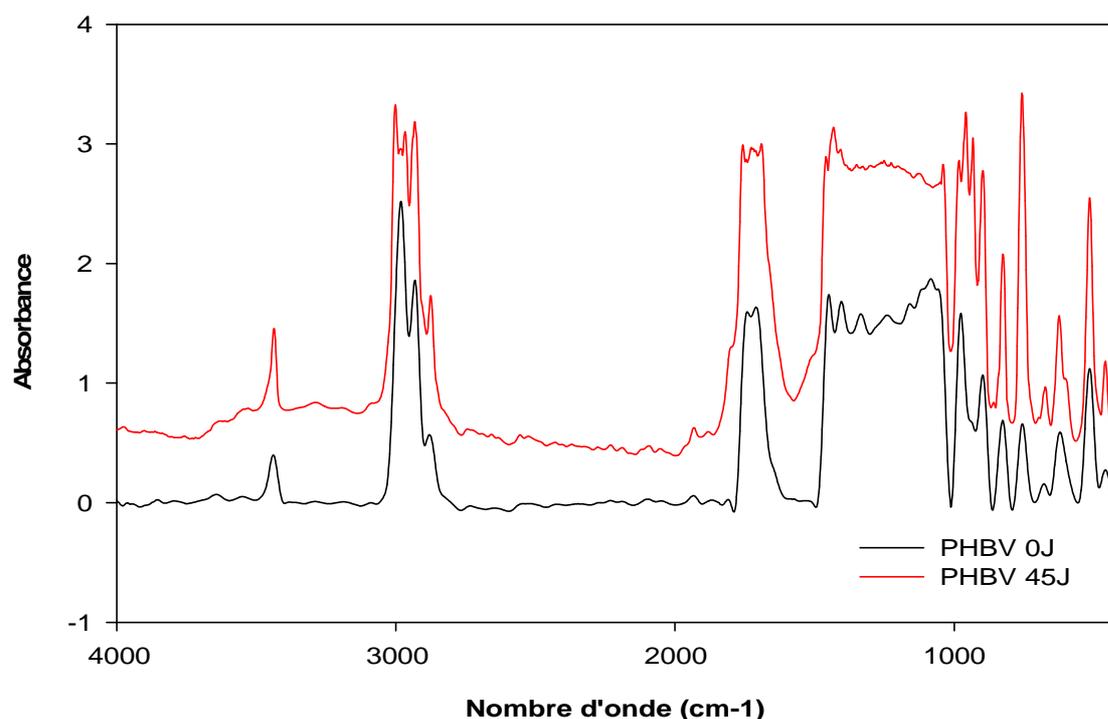
## Chapitre V

## Caractérisation des nanobiocomposites après compostage

## V.1. Caractérisation de PHBV et de ses nanobiocomposites après compostage

Le compostage du PHBV et du nanobiocomposites PHBV/3ZnO va causer une série de modifications dans la nature chimique (apparition d'espèce chimiques, disparition d'autre), Ainsi une variation de masse molaire et du taux de cristallinité, sans oublier les changements extérieurs (couleur, aspect etc...), Notre travail dans cette partie consistera à établir ces modifications et aussi à étudier l'influence de la charge incorporée sur le compostage.

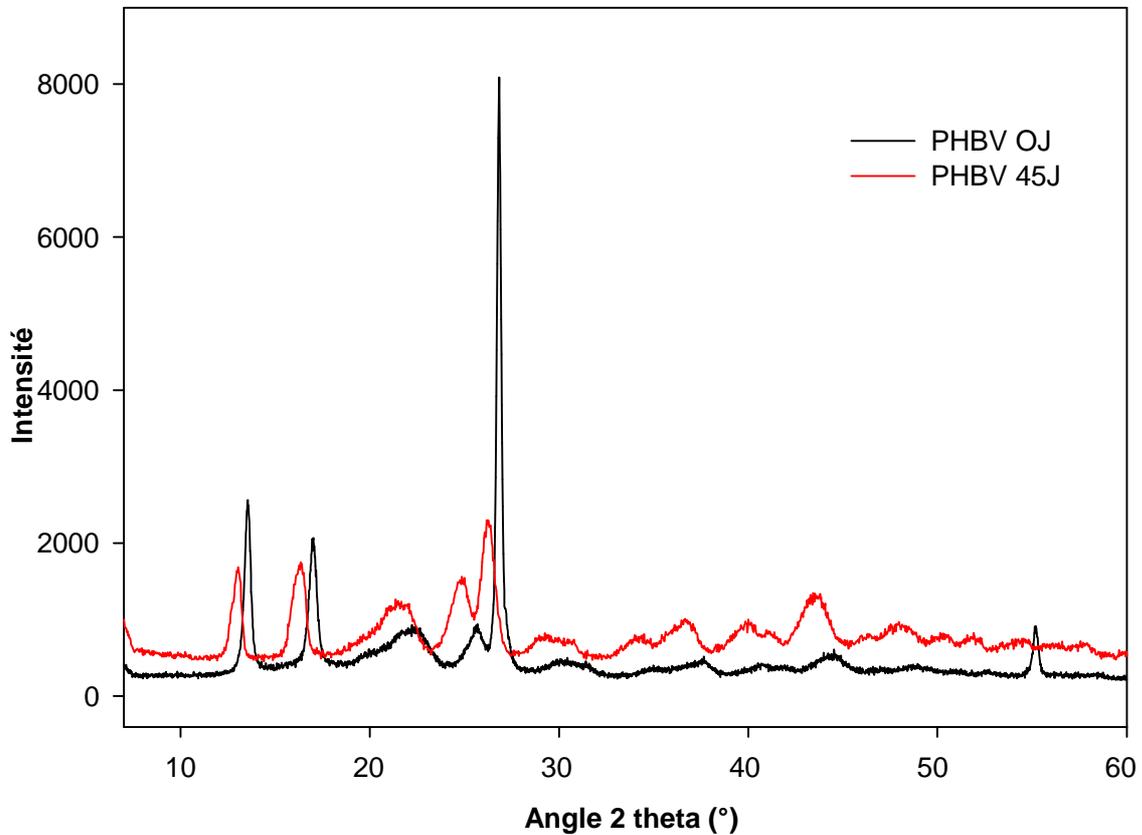
## V.1.1. Analyse de la structure chimique par IRTF du PHBV vierge après compostage



**Figure 25** : Spectre IRTF du PHBV avant et après compostage.

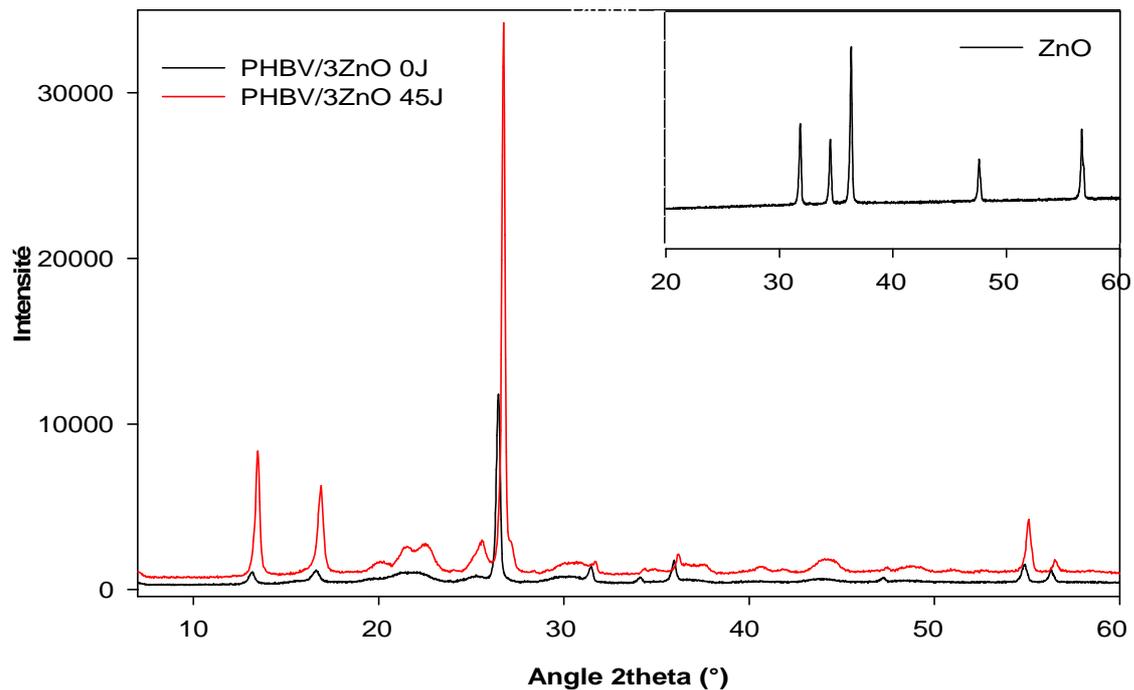
Après 45 jours de l'opération de compostage, on remarque sur le spectre IRTF de PHBV l'apparition d'un pic à la longueur d'onde  $2956.8 \text{ cm}^{-1}$  et une apparition d'une bande de pics dans la région  $1100-1400 \text{ cm}^{-1}$ , les pics de cette région sont attribués à la phase amorphe de PHBV [70].

## V.1.2. Analyse de la structure par DRX



**Figure 26 :** Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles du PHBV après compostage.

Les résultats de la diffraction des rayons X du PHBV pur avant et après compostage (Figure 26) montrent qu'il y a un nouveau pic de PHBV qui apparaît à l'angle  $2\theta = 42^\circ$  en parallèle la disparition d'un pic à  $2\theta = 56^\circ$  sur le spectre de PHBV après le compostage



**Figure 27 :** Spectres de diffraction des rayons X aux grands angles du PHBV/3ZnO après compostage.

D'après la figure 27, sur le spectre de PHBV/3ZnO on a constaté une augmentation d'intensité du pic à l'angle  $2\theta = 25.57^\circ$  attribué au plan(031) qui correspond à la phase cristalline de PHBV [70].

#### V.1.2.1. Calculs du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité est calculé par la formule suivante :

$$\text{Taux de cristallinité} = \frac{\text{masse de la phase cristalline}}{\text{masse totale}} * 100$$

Masse totale : masse de la phase cristalline + la masse de la phase amorphe.

**Tableau 7 :** Résultats de mesures du taux de cristallinité du PHBV et PHBV/3ZnO avant et après compostage.

Taux de cristallinité	PHBV	PHBV/3ZnO	ZnO
0 jours	52,52 %	36,93 %	% 30,36
45 jours	39,15 %	25,97 %	

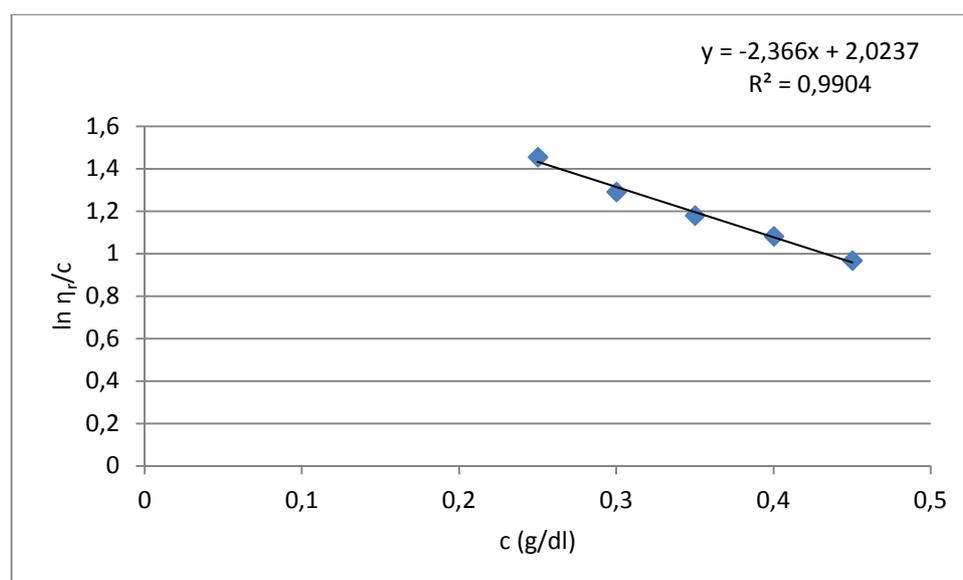
On constate une diminution de taux de cristallinité expliqué par la coupure de chaîne de nanobiocomposite et ce par dégradation de ce dernier au niveau de ces deux phases cristalline et amorphe.

### V.1.3. Evolution de la masse molaire viscosimétrique

#### ➤ PHBV vierge

**Tableau 8 :** Résultats des mesures de la viscosité du PHBV après compostage.

C (g/dl)	to (s)	T (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_r/C$	Ln $\eta_r/C$
0,25	17,21	18,46	1,072	0,072	4,288	1,455
0,30	17,21	18,82	1,093	0,093	3,643	1,292
0,35	17,21	19,62	1,14	0,14	3,257	1,18
0,40	17,21	20,35	1,182	0,182	2,955	1,083
0,45	17,21	20,41	1,185	0,185	2,633	0,968



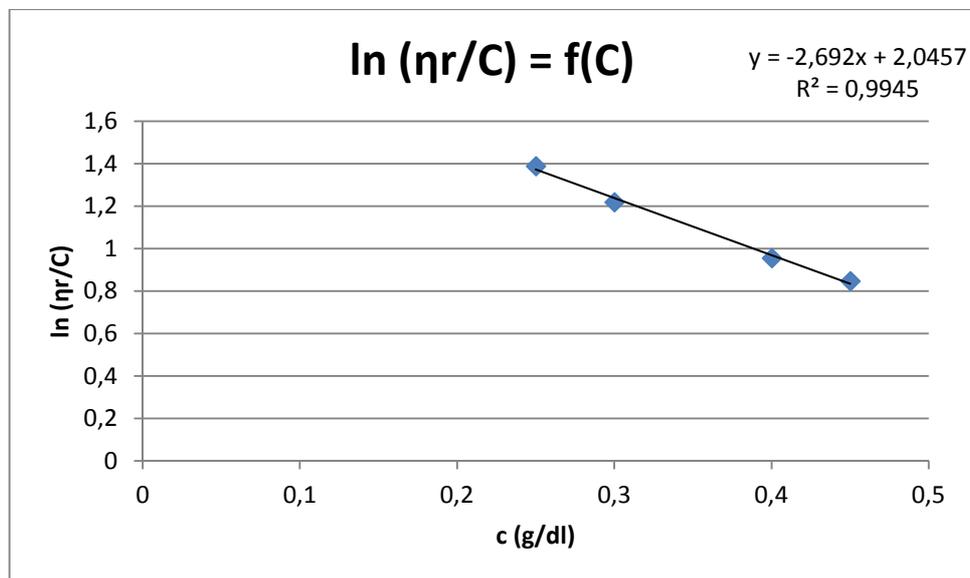
**Figure 28 :** Variation de la viscosité du PHBV après compostage.

- Viscosité intrinsèque  $\eta = 2,023 \text{ ml/g}$
- Masse molaire  $M = 268252,48 \text{ g/mole}$

➤ **PHBV/3ZnO**

**Tableau 9** : Résultats des mesures de la viscosité du PHBV/3ZnO après compostage.

C (g/dl)	t <sub>0</sub> (s)	T (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_r/C$	Ln $\eta_r/C$
<b>0,25</b>	17,21	17,28	1,004	0,004	4,016	1,39
<b>0,30</b>	17,21	17,50	1,016	0,016	3,386	1,219
<b>0,35</b>	17,21	17,55	1,019	0,019	2,911	1,068
<b>0,40</b>	17,21	17,95	1,042	0,042	2,605	0,957
<b>0,45</b>	17,21	18,11	1,052	0,052	2,337	0,848



**Figure 29** : Variation de la viscosité du PHBV/3ZnO après compostage.

- Viscosité intrinsèque  $\eta=2,045 \text{ ml/g}$
- Masse molaire  $M =271877,62 \text{ g/mole}$

**Tableau 10** : comparaison entre la masse molaire avant et après compostage.

Formulation		PHBV	PHBV/3ZnO
0J	$\eta$ (dl/g)	2,125	2,097
	M (g/mol)	285587,8	280772,38
	IS	0	0
45J	$\eta$ (dl/g)	2,023	2,045
	M (g/mol)	268252,48	271877,62
	IS	0,064	0,033

On a constaté la décroissance de la viscosité intrinsèque du PHBV et de ses nanobiocomposites en fonction du temps, ce qui provoque une réduction significative de la masse molaire de ces composés.

L'évolution de l'indice de scission de chaîne de PHBV vierge et de ses nanobiocomposites, en fonction du temps confirme les résultats précédents c'est-à-dire que le PHBV et ses nanobiocomposites ont subi une dégradation interprétée par des phénomènes de coupure de chaînes.

#### IV.1.3.1. Calcul de pourcentage de décomposition de nanobiocomposite après 45 jours de compostage

$$\text{Pourcentage de décomposition} = \left( \frac{M_0 - M_t}{M_0} \right) * 100$$

La relation précédente donne un pourcentage de décomposition de 6.07% pour le PHBV et 3.31% pour le nanobiocomposite PHBV/3ZnO.

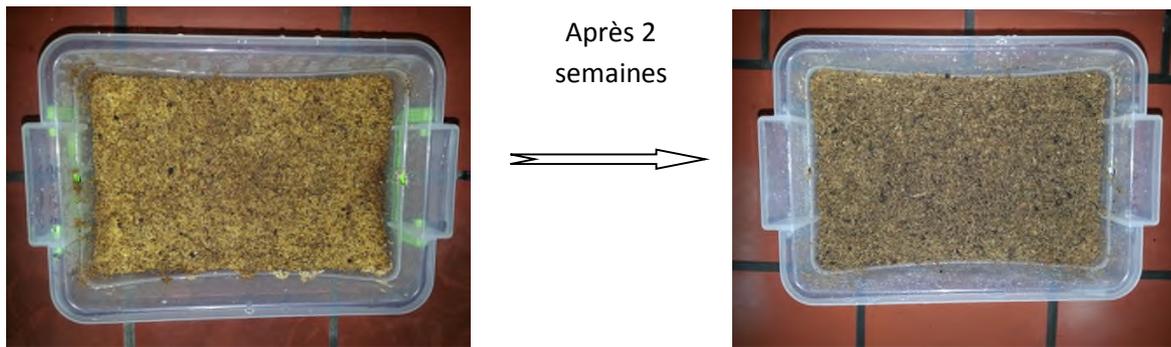
On remarque que la nanocharge ZnO a retardé la cinétique de biodégradation de PHBV, dont on peut tirer que le ZnO soit un antibactérien et ait un effet barrière sur la matrice PHBV.

#### V.1.4. Suivi de l'opération de compostage

##### V.1.4.1. Suivi de l'aspect

- Aspect du milieu

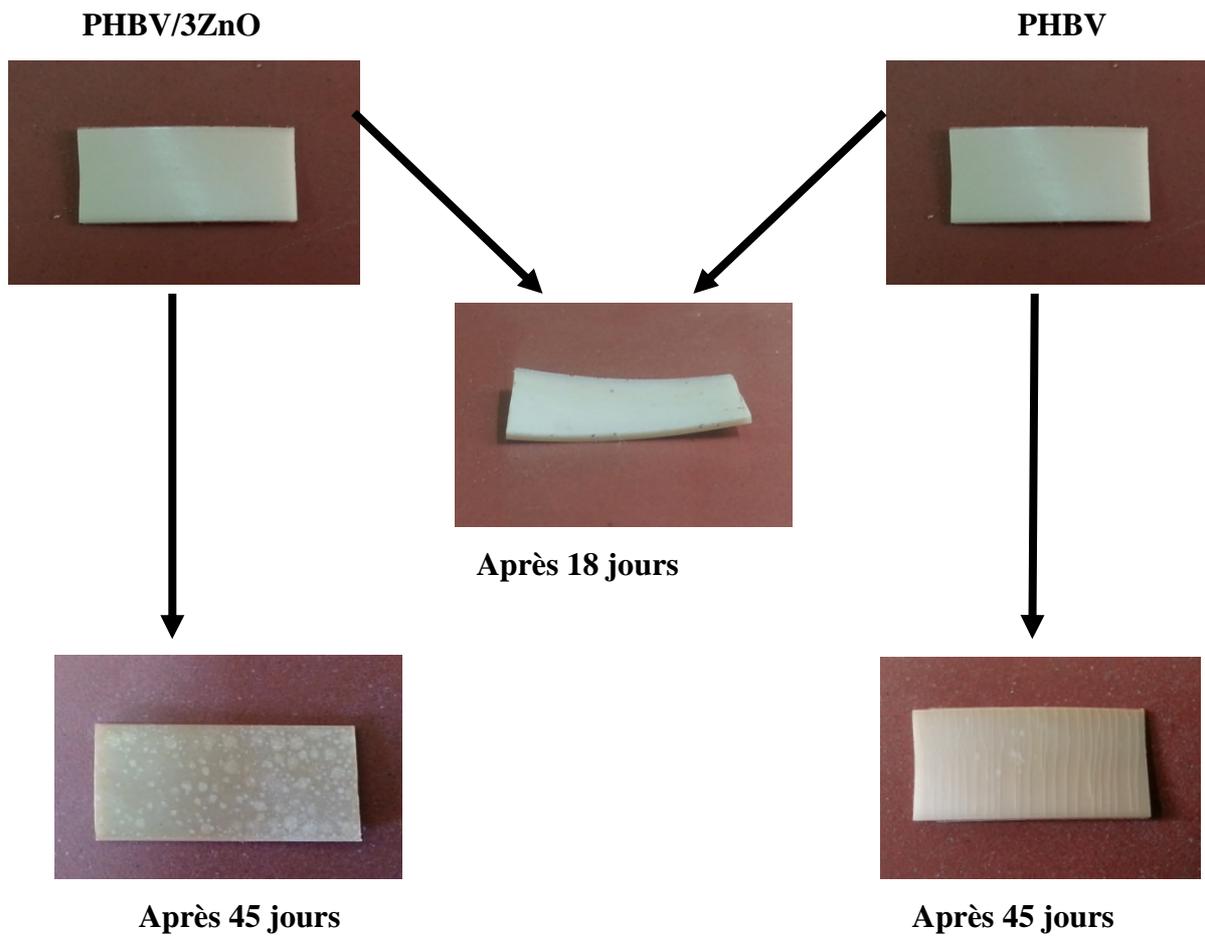
Selon la norme, l'aspect visuel de la matière de compostage change au cours de deux premières semaines et la couleur des déchets synthétiques, qui est d'abord jaune du fait de la concentration élevée en sciure, vire au marron en 10 jours, et soulignant aussi une couleur, non citée dans la norme, trop sombre qui vire au noir entoure les fragments de notre matériau d'étude.



**Figure 30 :** L'aspect du composte.

- **Aspect des échantillons**

L'aspect visuel des échantillons indique un changement de couleur de fragments de polymère qui vire à une couleur plus foncée et des variations remarquables au niveau de la surface des nanobiocomposites telles que les fissurations, des taches blanches confirmées par figure 36. On a remarqué une fragilisation des échantillons prélevés qui s'effritent facilement ce qui confirme la dégradation de PHBV et de son nanobiocomposites PHBV/3ZnO.

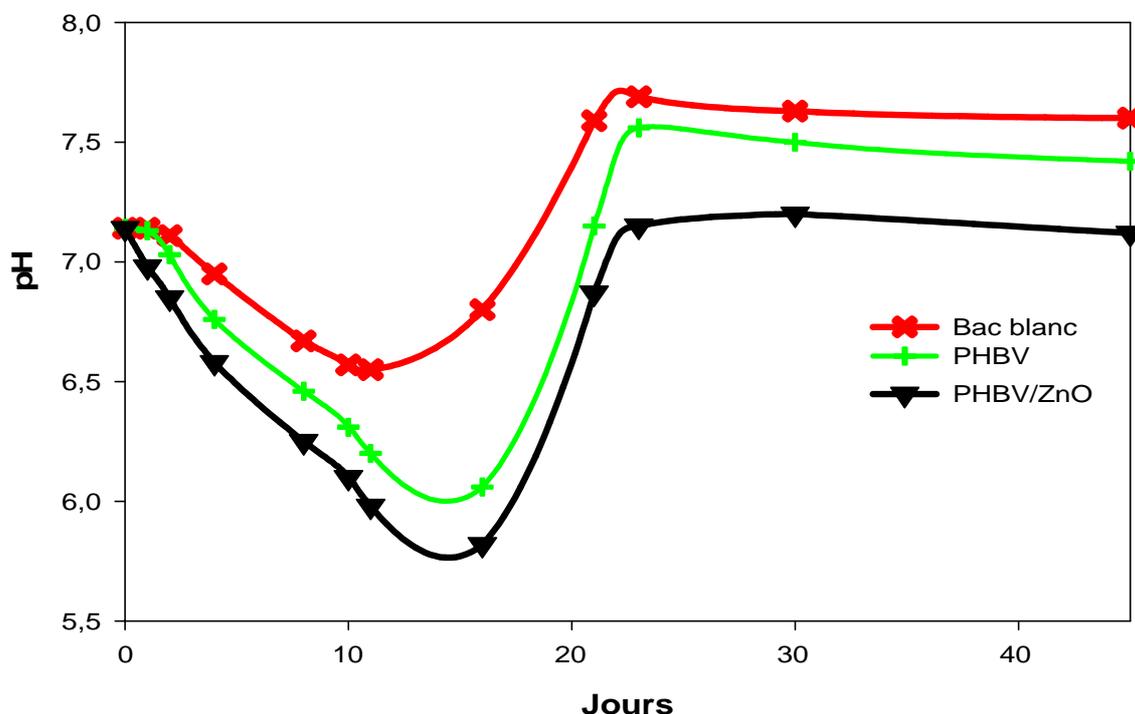


**Figure 31:** L'aspect des échantillons.

#### V.1.5.2. Suivi de l'odeur

Durant les deux premières semaines du processus, une odeur acide et d'ammoniac se dégageait des réacteurs. Au bout de trois semaines, l'odeur commençait légèrement à s'atténuer jusqu'à disparaître lors de la 4<sup>ème</sup> semaine.

## V.1.5.3. Suivi du pH du milieu



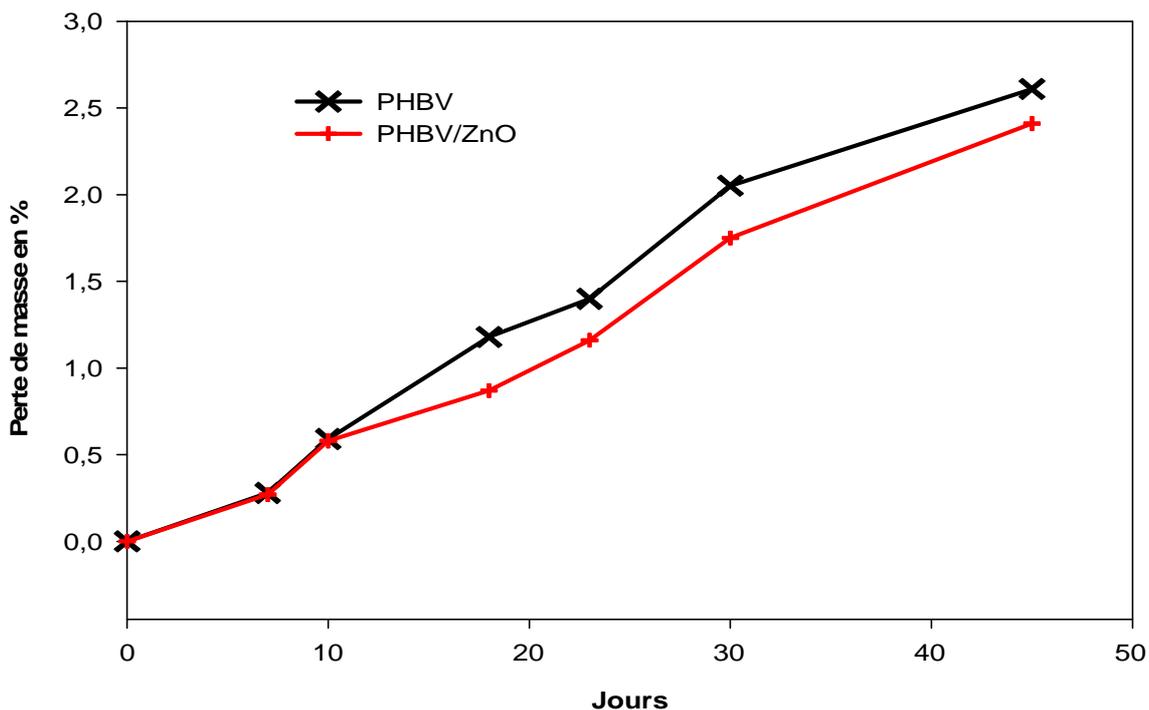
**Figure 32** : Evolution du pH durant les 45 premiers jours d'incubation.

La mesure de pH est prise aux différents temps de dégradation. On remarque une évolution de la courbe de pH qui suit la tendance de la courbe théorique de pH de compost décrite par Mustin [10], un résultat similaire est obtenu par Iggui et al pour des nanobiocomposites PHBV/C30B[75], ce test nous permet de valider le test de compostage. Lors des premiers jours, on note une baisse du pH (acidification du milieu) correspondante à la phase mésophile caractérisée par des basses températures jusqu'au 17<sup>ème</sup> jour, due à la dégradation des sources de carbone les plus facilement solubles (monosaccharides, amidon, lipides) [75]. Ces composants sont les premiers à être assimilés par les micro-organismes, et leur dégradation forme des acides organiques ce qui entraîne cette diminution. Ensuite, on a constaté une augmentation de pH correspondante à la phase thermophile caractérisée par des hautes températures jusqu'au 23<sup>ème</sup> jour.

Cette dernière est expliquée par l'hydrolyse des matériaux de haut poids moléculaire comme la cellulose, la lignine et les matériaux polymères présent ou introduits dans le compost, et par l'assimilation et la transformation des matières organiques facilement biodégradables (oligomères et monomère) en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Finalement, le pH commence à se stabiliser, c'est le début de la phase de maturation. En outre, nos résultats confirment la validité de notre test de biodégradation indiqué par la norme ISO 16929 [76], qui précise que le pH faut pas qu'il diminue au delà de 5 et ne pas dépasser 8 lors de son augmentation.

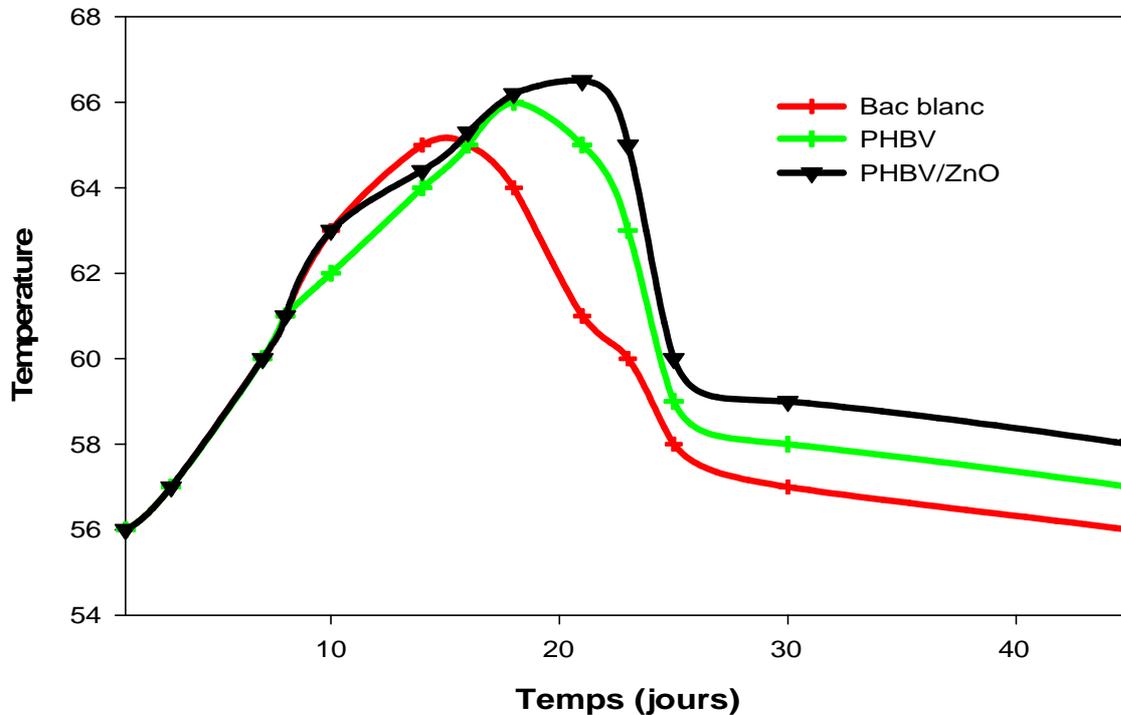
#### V.1.5.4. Suivi de la masse des échantillons



**Figure 33** : suivi de masse des fragments prélevés.

On remarque une diminution de la masse pour les échantillons du PHBV et une légère diminution pour son nanobiocomposite PHBV/3ZnO par rapport au PHBV vierge. Pour le PHBV ceci est en accord au caractère compostable du matériau décrit dans la partie bibliographique. Le ralentissement de processus de compostage de nanobiocomposite PHBV/3ZnO est du au caractère antibactérien de ZnO ajouté à l'effet barrière de la matrice polymère PHBV et cela sans changer le caractère biodégradable de PHBV.

## V.1.5.5. Suivi de la température du milieu



**Figure 34 :** Evolution de la température du milieu durant les 45 premiers jours de compostage.

En suivant la température de milieu de compostage, on a remarqué une augmentation importante de ce paramètre. Il s'agit essentiellement de la décomposition de la matière organique fraîche à haute température sous l'action de bactéries mésophiles, elle représente la première étape de fermentation, c'est-à-dire la phase mésophile, On remarque une température optimum de bactéries, appelées thermophiles, se situe aux alentours de 65°C au lieu de 80°C, ce décalage est expliqué par la réduction de masse de la matière de compostage et les pertes thermiques durant les opérations de mélange [10].

Cette évolution est remarquée au niveau de tous les bioréacteurs en marquant un retard de ce phénomène pour le bac blanc (sans matériaux polymères).

La durée de notre étude ne nous a pas permis d'atteindre et de suivre l'étape de maturation, soit la dernière partie de compostage.

## Conclusion générale

Ce travail avait pour objectif l'étude de la biodégradation des nanobiocomposites à base d'un biopolymère qui est le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) ou PHBV et d'une nanocharge métallique qui est l'oxyde de Zinc au taux de charge de 3% en masse, en milieu compost. Les matériaux utilisés sont préparés par deux voies, la voie solvant ou « casting » suivie de la voie fondu.

Notre étude s'est articulée sur deux principaux points. Premièrement la caractérisation de la morphologie des nanobiocomposites obtenus, en notant l'influence et la dispersion de la nanocharge sur la matrice polymère de PHBV. Ensuite la biodégradation des nanobiocomposites en milieu compost en déterminant les changements de structure chimique dans le nanobiocomposite utilisé ainsi que l'évolution de leurs masses et leurs masses molaires viscosimétriques ; ceci dans le but de trouver le mécanisme régissant la dégradation.

Au terme de nos expériences et investigations et sur la base des différents résultats expérimentaux obtenus, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

- Les résultats de MEB et DRX ont montrés une bonne dispersion et une distribution homogène de la nanocharge ZnO dans la matrice PHBV malgré qu'elles soient de natures différentes et ce défit est réalisé par deux voie d'élaboration, la voie solvant suivie de la voie fondu contrairement aux procédés déjà utilisé.
- Le test de compostage est validé suivant les normes ISO 20200 et ISO 16929.
- Le mécanisme principal de la biodégradation des nanobiocomposites PHBV/3ZnO est passé via érosion de surface et de scission de chaines.
- Les résultats de ces mécanismes sont la formation des groupements carbonyles d'une part et la diminution de la masse molaire d'autre part.
- la présence de l'oxyde métallique ZnO dans la matrice PHBV a augmenté l'effet barrière de polymère et a ralenti la cinétique de biodégradation de PHBV.

Les nanoparticules de ZnO ont sont avérés très efficaces pour améliorer les propriétés barrières et / ou antibactériennes des polymères. En outre, ces nano structures sont considérées comme étant non toxique et généralement reconnues comme des substances inoffensives "GRAS", et des études récentes ont indiqué qu'ils ne le font pas causer des dommages à l'ADN des cellules humaines [77]. Ces nanomatériaux respectueuses de

l'environnement possèdent exceptionnelles propriétés mécaniques, faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique élevée, donc sont idéales pour être utilisées comme charges renforçantes dans les composites de polymères [78].

## **Perspectives**

On a vu à travers ce travail que le processus de compostage nous permet d'avoir une dégradation de nanobiocomposites, et la présence de ZnO dans la matrice PHBV a ralenti légèrement ce processus. Et vu que peu d'études sont faites sur ce nanobiocomposite, il apparaît donc intéressant de continuer et de compléter les travaux déjà effectués ; en essayant de trouver des moyens afin d'améliorer les formulations PHBV/ZnO dans le cadre d'applications durables en ingénierie.

Comme ces nanomatériaux respectueuses de l'environnement possèdent exceptionnelles propriétés mécaniques, faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique élevée, donc sont idéal de compléter l'étude par d'autres analyses comme l'essai de traction, Analyse mécanique dynamique (DMA), DSC, MET.

## Références bibliographiques

- [1] M. DEROINE, « Etude du vieillissement de biopolymères en milieu marin ». Thèse de l'université de Bretagne-sud (12 décembre 2014).
- [2] A. BETANCOURT, « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse ». Université du Québec à Montréal (2008).
- [3] S. Solarski, « Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites », thèse chimie organique, l'université de Lille (14 Novembre 2006).
- [4] P. Amarelis, « Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle-silicates lamellaires. Influence de la nature de la charge et de l'influence sur les propriétés mécaniques et sur la transition vitreuse », Thèse Matière Condensée : Chimie et Organisation, l'université Paris (5 octobre 2005).
- [5] M. Gloaguen et J. Lefebvre, « Nanocomposites polymères/silicates en feuillets », Techniques de l'ingénieur (2007).
- [6] C. ADEMEE, « Matériaux polymères biodégradables et applications ». Note de synthèse N°2, (26/06/06).
- [7] B. BELLONCLE, Thèse « Synthèse, dégradation et bio-propriétés du polyglyxylate d'éthyle », Institut national des sciences appliquées de Rouan (2008).
- [8] L. Avérous, E. Pollet, « Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology », Springer-Verlag London (2012).
- [9] F.JBILOU, P.Degraeve, I.Sebti, « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1.
- [10] J. Philippeaux, « Etude de la biodégradation de polymères biodégradables », Rapport de stage IUT Nîmes – Ecole des Mines d'Alès (2013).
- [11] D. WIYART, « Les polymères biodégradables ». Technique de l'ingénieur (2007).
- [12] B. DE GUILLEBON, « Bioplastique », Remar, Réseau Energie et Environnement, édition (Septembre 2011).

- [13] MATSUSAKI. TAGUCHI. FUKUI, “Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyalcanoates) by recombinant bacteria expressing the PHA synthase gene phaC1 from Pseudomonas” . *Apply Microbiol Biotechnol* (2000).
- [14] L. CARLI, J. CRESPO, R.MAULER “PHBV nanocomposites based on organomodifiedmontmorillonite and halloysite :The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties”, *Composites: Part A* (2011).
- [15] C. Decriaud, B. Maurel, and F. Silvestre, “Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials”. Review and perspectives, in *Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation*, P: 207-226 (1998).
- [16] R. Lenz, “Biodegradable Polymers”. *Advances in Polym Sci* (1993).
- [17] Gu JD, “Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials” recent research advances. *Int. Biodeter. Biodegr* (2003).
- [18] Es.Stevens, What makes green plastics green, *Biocycle* (mars 2003).
- [19] R.Chandra ,R. Rustgi, Biodegradable polymers, *Prog. Polym. Sci* (1998).
- [20] *Plastics Europe* (Association of Plastics Manufacturers in Europe). *Plastics in Europe. An analysis of plastics consumption and Recovery in Europe* (2004).
- [21] Document de travail sur les terres et les eaux « méthodes de compostage au niveau de l’exploitation agricole »,
- [22] Schroeter, Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers (standardization, labelling, legislation, biowaste management). *Polym. Degrad. Stab* (1997).
- [23] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci* (2004).
- [24] [www.vbm.fr](http://www.vbm.fr) (2006).

- [25] P. Panchagnula, 2001 ; Martin, 2002 ; Shih *et al.* 2004 ; Williams, 2002 ; Chen, Wu, 2005 ; Onar, Pamukkale (2005).
- [26] A. Davis, 2003; Klauss, Bidlingmaier, 2004 ; Davis, Song (2005).
- [27] I. Pillin, N. Montrelay, and Y. Grohens, “Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?,” *Polymer*, P: 47, 13, 4676–4682 (2006).
- [28] A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, “Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites,” *Composites Part A: Appl. Sci and Manufacturing*, P: 39, 9, 1471–1478 (2008).
- [29] L. Avérous, E. Pollet. « Environmtales Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology », Springer-Verlag London (2012).
- [30] Vasile, G. Zaikov. “Environmentally Degradable Materials Based on Multicomponent Polymeric Systems” (2012).
- [31] S. Chanprateep. “Current trends in biodegradable polyhydroxyalcanoates” *Journal of Bioscience and Bioengineering* (2012).
- [32] E.Pollet, L.Avérous, “Biopolymers-New Materials for Sustainable Films and Coatings”, P: 65-86 (2011).
- [33] P.Bordes, E.Hablot,E.Pollet, L.Avérous, “Effect of clay organomodifiers on degradation of polyhydroxyalcanoates”, *Polym. Degrad. Stabil*, 94(5), P: 798 (2009).
- [34] L. Avérous, E. Pollet, « Environmental Silicate Nano-Biocomposites », L. Avérous, E. Pollet (eds), Springer, P: 13-39 (2012).
- [35] S. Bruzard, A. Bourmaud, Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites, *Polymer Testing*, P: 652–659 (2007).
- [36] E. Pollet, L. Avérous. « Production, Chemistry and Properties of polyhydroxyalcanoates » LIPHT-ECPM, Université de Strasbourg, Strasbourg, France.

- [37] A. LONGIERAS, « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost ». Université de Reims Champagne Ardenne (2005).
- [38] T. Keshavarz, Ipsita Roy, « Polyhydroxyalkanoates : bioplastics with a green agenda » journal of Current Opinion in Microbiology (2010).
- [39] H. ATTAYEBI, Thèse : «Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymer par rhéo-spectroscopie ». Université de Laval Québec (2011).
- [40] N. Jouault, « Nanocomposites silice/polymère ». Université de Bretagne sud. 2009.
- [41] M. Alexandre, P. Dubois, Mater. Sci. Eng (28/1/2000).
- [42] O. M. Dominique DUPUIS, S. BOUCARD, "Nanocomposites à nanocharges lamellaires," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 2610 (2007).
- [43] A. Hernandezbattez, « CuO, ZrO<sub>2</sub> et de nanoparticules de ZnO comme additif anti-usure dans les lubrifiants de pétrole » (2008).
- [44] M. S. Aida. Laboratoire de surface et interface, université constantine, Cours post graduation, (2005).
- [45] M. Krunk and E. Mellikov, "Thin Solid Films", P: 1-2 (1995).
- [46] P. Costa, "Introduction aux nanomatériaux et nanotechnologies," *Techniques de l'ingénieur*, vol. P: 110, 10-18 (2006).
- [47] K. Chopra. S. Major, and D. Panday, "Thin Solid Films", P: 102-105 (1983).
- [48] A. MOUSTAGHFIR, « Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ». UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL « U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique », (25 novembre 2004).
- [49] A.S. Perl, Am, Ceram.Soc. Bull, P: 73-140 (1994).
- [50] K. Mukae, Ceramic Bulletin, P: 66 (1987).

- [51] L. Soccaling, “ Etude des scenarios de fin de vie des biocomposites ,viellissement et retransformation de biocomposite PP/ farine de bois et PLA/fibre de lin”, Université de Montpellier II (9 décembre 2014).
- [52] G. Dorez, Formulation et comportement au feu de composites biosourcés, Thèse de doctorat en chimie et physicochimie des matériaux. Montpellier: Université Montpellier II, P: 245 (2013).
- [53] H. Tsuji and K. Suzuyoshi, “Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate, and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater,” *Polymer Degradation and Stability*, P: 75, 2, 357–365 (2002).
- [54] N. AFNOR, Matériaux biodégradables pour l’agriculture et l’horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d’essai (2005).
- [55] EN ISO 14851, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium-method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer (2004).
- [56] EN ISO 20200, determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test (2004).
- [57] Institut national de santé publique du Québec, « Compostage des déchets verts domestiques et des boues de stations d’épuration » Synthèse des connaissances concernant les risques pour la santé.
- [58] M. Mustin, « Le Compost, Gestion de la Matière Organique ». Paris: F. Dubusceds; (1987).
- [59] A. CASTELAN, « Polymères biodégradables », Techniques de l’ingénieur (2010).
- [60] J. Lasec, « masses molaires moyennes », Techniques de l’ingénieur (1996).
- [61] G. CAMINO, « Upgrading polymers from renewable resources » (2011).
- [62] K.C.A. Smith, C. Oatley, pionner of electron microscopy, EMAG ’97 proceedings, IOP Publishing Lt (1997).
- [63] B. Abdolmaleki, A.; Mallakpour, S.; Borandeh, S. Effect of silane-modified ZnO on morphology and properties of bionanocomposites based on poly(ester-amide) containing tyrosine linkages. *Polym. Bull.* P: 69, 15–28 (2012).

- [64] Y. XUANWENG, « biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition », *Polymer Testing*. P: 29, 579-587 (2010).
- [65] R.Naphade and J.Jog, *Electrospinning of PHBV/ZnO Membranes Membranes : Structure and properties*, *Fibers and Polymers*, Vol. 13, No. 6, P: 692-697(2012).
- [66] M. Diez-Pascual and Angel L. Diez-Vicente, *ZnO-Reinforced Poly(3-hydroxybutyrate-ci-3-hydroxyvalerate) Bionanocomposites with Antimicrobial Function for Food Packaging*, *Appl.Mat and Interfaces*, P: 6, 9822-9834 (2014).
- [67] H. Sato, M. Nakamura, A. Padermshoke, H. Yamaguchi, H. Terauchi, S. Ekgasit, I. Noda, and Y. Ozaki, *Macromolecules*, P: 37, 3763 (2004).
- [68] Y. Hu, J. Zhang, H. Sato, Y. Futami, I. Noda, and Y. Ozaki, *Macromol*, P: 39, 3841. (2006).
- [69] G. Kim, G. H. Michler, S. Henning, H.-J. Radusch, and A. Wutzler, *J. Appl. Polym. Sci*, P: 103, 1860 (2007).
- [70] J. M. Marentritte and G. R. Brown, *Polymer*, P: 39, 1415 (1998).
- [71] C .Mei-Ling, S. Yi-Ming. « Relationship between free volume properties and structure of Poly(3-hydroxybutyrate-ci-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization condition ». *Polymer* (2009).
- [72] M. Scondola, G. Ceccorlli, M. Pizzoli, M. Gazzano. *Study of the crystal phase and crystallization Rate of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate-ci-3-hydroxyvalerate)*. *Macromolecule* , P. 25, 1405-1410 (1992).
- [73] P. Bordes, E. Hablot, E. Pollet, L. Avérous. « EFFECt de organomodifiers argile sur la dégradation des polyhydroxyalcanoates ». *Polym DegradStab* (2009).
- [74] C. Remila, M. Kaci, S. Kachbi, S. Bruzard, Y. Grohens , « Photo-oxydation of Polystyrene/clay nanocomposites under accelerated UV exposure ; effect on structure and molecular weight. *Journal of Appl polym sci*, P: 2868-2875 (2009).

[75] K.Iggui, N.Le Moigne, M.Kaci, S.Cambe, Jean-Regis Degorce-Dumas, A.Bergeret. A biodegradation study of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organoclay nanocomposites in various environmental conditions, *Polymer Degradation and Stability*, P. 119, 77-86 (2015).

[76] EN ISO 16929. Plastics-determination of the degree of disintegration of plastic materials under defined composting conditions in a pilot-scale test (2013).

[77] H. Yamada, K. Suzuki, S. Koizumi. Gene expression profile in human cells exposed to zinc, P: 32, 193–196 (2007).

[78] D. Ramimoghadam, M.Z.B. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap. The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) on the properties of ZnO synthesized by hydrothermal method. *Int. J. Mol. Sci.* P: 13, 13275–13293 (2012).

## **CHAPITRE II**

# **Etude de la biodégradation en condition de compostage**

## **CHAPITRE III**

### **Matériaux et méthodes expérimentaux**

## **CHAPITRE IV**

# **Caractérisation des nanobiocomposites élaborés**

## **CHAPITRE V**

# **Caractérisation des nanobiocomposites après compostage**

# **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

# **CHAPITRE I**

## **Synthèse bibliographique**

# **INTRODUCTION**

## **Résumé :**

L'élaboration du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/ZnO à 3% en masse a été suivie par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), diffraction par des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), par analyse thermogravimétrique (ATG) et la mesure de la viscosité intrinsèque.

La dégradation de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) vierge et des nanobiocomposites PHBV/ZnO à 3% en masse sous l'effet de compostage, a été étudiée sur une période de 45 jours. Les effets de ce compostage ont été suivis par la mesure de température, la mesure de pH et l'aspect visuel de milieu, l'aspect visuel des échantillons, de la diffraction par rayons X (DRX), spectroscopie à transformée de Fourier (IFTR) et la mesure de viscosité intrinsèque. Les résultats expérimentaux montrent l'effet de milieu compost contrôlé sur le (PHBV) et le nanobiocomposite ; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles, par une diminution de masse molaire viscosimétrique et par un changement d'apparence des fragments (fissuration, changement de couleur) et leurs fragilité. Ces résultats indiquent aussi que la morphologie prédominante est la morphologie nanocomposite et montrent aussi que le phénomène le plus dominant dans la biodégradation est la scission de chaînes.

**Mots clés :** PHBV, oxyde métallique (ZnO), nanobiocomposite, biodégradation, compostage.

## **Abstract :**

The elaboration of the virgin poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and nanobiocomposite PHBV/ZnO with 3 percent of mass was followed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction analysis (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and measurement of intrinsic viscosity.

The degradation of the virgin poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) and nanobiocomposites PHBV/ZnO with 3 percent of mass under the influence of controlled compost medium was studied over 45 days. The effects of this compostage were followed by the measurement of temperature, measurement of pH, the visual aspect of the medium, the visual appearance of the samples, X-ray diffraction analysis (XRD), transform infrared spectroscopy (FTIR), and measurement of intrinsic viscosity. The experimental results show the effects of the controlled compost medium over the (PHBV) and the nanobiocomposites ; this degradation led to formation of carbonyl groupings, a fall of the mass molar and a change of appearance of samples (fissuring, changing of color) and their fragility. These results also indicate that the phenomenon prevailing in the biodegradation of nanobiocomposites is a mechanism of chain scission.

**Keywords :** PHBV, metallic oxide (ZnO), nanobiocomposites, biodegradation, compostage.