



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS -  
MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique  
**Département de Chimie.**  
**Filière : Chimie appliquée.**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

**THEME :**

**Synthèse et Modification Chimique de la Polycaprolactone**

Présenté par :

Elmerioul Sarra

Chaouch Houaria

**Encadrant: Pr Amine HARRANE.**

Année Universitaire 2021-2022

## REMERCIEMENTS

*Nous tenons à remercier sincèrement notre encadrant monsieur A.HARRANE qui a toujours été à notre écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi que pour son aide et le temps qu'il nous a consacré.*

*A nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.*

*En préambule à ce mémoire nous remercions M.AMINE BENZZEKHAMI qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant la période où on faisait l'étude.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la faculté des science exacte et l'informatique de l'université Abdelhamid ibn Badis- Mostaganem, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée nos remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire de département de chimie , aux ingénieurs de laboratoire de recherche structure , élaboration et application des matériaux moléculaire et à tout ceux qui ont contribué à la réalisation de notre mémoire de fin de cycle.*

*Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.*

*Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tout nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire merci à tous et toutes.*

## *Dédicace*

*A l'aide de dieu tout puissant, qui ma tracé le chemin de ma vie, j'ai pu réaliser ce travail que je dédie :*

*A mon cher père **Mohamed** qui ma appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, pour son sacrifice ses conseils et ses encouragements.*

*A la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie ma mère **Houria Belkecir** qui ma apporté son appui durant toutes mes années d'étude, pour son sacrifice et soutien qui mon donné confiance, courage et sécurité.*

*A mes chère sœurs : Fatima, Djamila, Hafida et ma belle-sœur Hayat*

*A mes frères : Houcine et Othmane*

*A mes chers neveux : Fayçal, Ismail, Mounir, Aymane, Oussama, Souleymane, Mohamed, Iyad, Amine, Youssef*

*A meschères nièces : Rawen, Rim et Wissal*

*A Sarra ma compagne et mon soutien dans la réalisation de ce travail.*

*A mes amis et à toute la promotion de chimie appliquée 2021-2022*

*HOUARIA*

## *Dédicace*

*Par la grâce de Dieu Tout-Puissant qui a tracé le cours de ma vie, j'ai pu mener à bien ce travail que j'ai consacré :*

*Le secret de mon bonheur et de ma fierté, Mama Ben Attia Jamila, qui m'a soutenu tout au long de mes années d'études, pour son sacrifice et son soutien, qui m'ont donné confiance, courage et sécurité.*

*A mon cher père bin Dhiba, qui m'a appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, sacrifices, conseils et encouragements.*

*A mes chères sœurs : Karima, Samira, Sawsan.*

*A mon frère : Muhammad Al-Ghali Abdul Rahman*

*A mon neveu : Iyad Muhammad Al-Amin*

*A mes amis : Iman, mon amie d'enfance, Zahra, Khadija , Halima*

*Pour la famille Bin Attia : Fatima, Surya, Khawla, Hind, Amira, Nabih, Shaima, Nasreen, Al-Fatihah, Asya. Elias, Ghaly, Hosni, Qassem, Abdullah.*

*A Houaria, ma compagne et mon soutien dans la réalisation de ce travail. A mes amis et à toute la promotion de la chimie appliquée 2021-2022*

SARRA

## Abstract

Our work represents some chemical modifications of polycaprolactone (PCL). We have successfully carried out the polymerization of polycaprolactone which is a biodegradable polymer, one of the most widely used aliphatic polyesters, and then modified poly(caprolactone) (PCL) with a fatty acid (FA) in the presence of a heterogeneous catalyst based on a green clay (Montmorillonite) which was treated with sulfuric acid (Maghnite-H<sup>+</sup>), using some physico-chemical techniques such as IR spectroscopy and ATG thermogravimetric analysis followed by a solubility test and the measurement of the melting temperature T<sub>m</sub>. We also succeeded in making antimicrobial applications to confirm the specific properties of this modified polymer (PCL-AG) which is represented in biomedical, pharmaceutical, cosmetic applications and use for food and agricultural packaging.

## Résumé

Notre travail représente quelques modifications chimiques du polycaprolactone (PCL). Nous avons réalisé avec succès la polymérisation du PCL qui est un polymère biodégradable, l'un des polyesters aliphatiques les plus utilisés, puis nous avons modifié la polycaprolactone (PCL) avec un acide gras (AG) en présence d'un catalyseur hétérogène basé sur une argile verte (Montmorillonite) qui a été traitée par acide sulfurique (Maghnite-H<sup>+</sup>), en utilisant certaines techniques physico-chimiques telles que la spectroscopie IR et l'analyse thermogravimétrique ATG suivie d'un test de solubilité et de la mesure de la température de fusion T<sub>f</sub>. Nous avons également réussi à faire des applications antimicrobiennes pour confirmer les propriétés spécifiques de ce polymère modifié (PCL-AG) qui est représenté dans les applications biomédicales, pharmaceutiques, cosmétiques et l'utilisation pour les emballages alimentaires et agricoles.

## ملخص

يمثل عملنا بعض التعديلات الكيميائية للبولي كابرولاكتون . لقد نجحنا في إجراء بلمرة بولي كابرولاكتون وهو بوليمر قابل للتحلل الحيوي ، وهو أحد أكثر أنواع البوليستر الأليفاتية استخدامًا ، ثم تم تعديل كابرولاكتون بحمض دهني في وجود محفز غير متجانس يعتمد على الطين الأخضر (مونتغيونيت) الذي تم معالجته بحمض الكبريت باستخدام بعض التقنيات الفيزيائية والكيميائية مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري الوزني متبوعًا باختبار الذوبان وقياس درجة حرارة الانصهار. نجحنا أيضًا في عمل تطبيقات مضادة للميكروبات لتأكيد الخصائص المحددة لهذا البوليمر المعدل والمتمثل في التطبيقات الطبية الحيوية والصيدلانية والتجميلية واستخدامها في تغليف المواد الغذائية والزراعية.

## LISTE D'ABREVIATIONS :

**CL:**  $\epsilon$ -caprolactame

**PCL:** polycaprolactone

**AG:** Acide gars

**P-AG:** Polycaprolactone modifié

**Mmt :** Montmorillonite

**ATG :** analyses termogvimétriques

**T<sub>f</sub> :** Température de fusion

**pH :** potentiel hydrogène

**DCM :** Dichlorométhane

**DMSO :** Diméthyle sulfacide

**KBr :** bromure de potassium

**St :** Staphylococcus aureus

**BC :** Bacillus cereus

**PS :** Pseudomonas aeruginosa

**BS :** klebsiella pneumoniae

**Cond:** Candida allicians

**EC:** Escherichia coli

**T:** Témoin

**T° :** Température

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I : Etude bibliographique

**Figure.1** : Polymère linéaire.

**Figure.2** : Polymère ramifié.

**Figure.3** : Polymère réticulées.

**Figure.4** : Polymérisation d'ouverture de cycle.

**Figure.5** : Polycaprolactone.

**Figure.6** : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

**Figure.7** : Bactérie Escherichia coli.

**Figure.8** : Bactérie klebsiella pneumoniae.

**Figure.9** : Bactérie candida albicans.

**Figure.10** : Bactérie Staphylococcus aureus.

**Figure.11** : Bactérie Bacillus cereus.

**Figure.12** : Bactérie Pseudomonas aeruginosa.

### Chapitre II : Matériel et méthodes

**Figure.1** : Montage à reflux.

**Figure.2**: Banc Kofler HEIZBANK type WME.

**Figure.3** : partie mobile de Banc Kofler.

**Figure.4** : Spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) SHIMADZU.

**Figure.5** : Boite de pétri.

**Figure.6** : L'agitation magnétique du catalyseur.

**Figure.7** : Polycaprolactone synthétisé.

**Figure.8** : Test de solubilité.

**Figure.9**: Dépôt des souches sur la surface du milieu gélosé.

**Figure.10** : Incubation des souches.

**Figure.11** : Analyse thermogravimétrique ATG SDT650

### Chapitre III : Résultats et discussions

**Figure.1** : Effet de catalyseur sur le rendement de la réaction.

**Figure.2** : Polymérisation de PCL (ROP).

**Figure.3** : Mécanisme réactionnel de la Polymérisation de PCL (ROP).

**Figure.4** : Mécanisme réactionnel de modification de PCL avec l'AG.

**Figure.5** : Résultats de solubilité avec deux températures différentes.

**Figure.6** : Spectre IR du maghnite brute.

**Figure.7** : Spectre IR de maghnite-H<sup>+</sup>.

**Figure.8** : Spectre IR de PCL.

**Figure.9** : Spectre IR d'Acide Gras.

**Figure.10** : Spectre IR de PCL-AG.

**Figure.11**: les courbes de ATG et DTG de PCL et PCL-AG

**Figure.12** : Principe de la méthode de diffusion par disque.

**Figure.13** : Les résultats d'activité antimicrobiens obtenues avec différents souches.

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I : Etude bibliographique

**Tableau.1**: Polymères usuels biodégradables.

**Tableau.2**: Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL.

### Chapitre III : Résultats et discussions

**Tableau.1**: Conditions expérimentales de la polymérisation du PCL en présence de la Magnite-H<sup>+</sup>

**Tableau.2** : Test de solubilité avec deux températures différentes.

**Tableau.3** : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour PCL.

**Tableau.4** : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour Acide Gras.

**Tableau.5** : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour la polycaprolactone et l'acide gras.

**Tableau.6** : Les diamètres des zones d'inhibition obtenus.

**Tableau.7** : Les résultats d'activité antimicrobienne.



## SOMMAIRE

Introduction .....	15
I-Définition des polymères .....	15
I-1 Quelques exemple sur les polymères : .....	16
I-2 -Les polymères biodégradables : .....	16
I-2-1 La biodégradabilité : .....	16
I-3 Synthèse des polymères biodégradables : .....	16
I-4-Structure des polymères : .....	16
I-4-1 Polymère à molécules linéaires : .....	16
I-4-2 Polymère à molécules ramifiées : .....	17
I-4-3 Polymère a molécules réticulées : .....	17
I-5 La modification chimique d'un polymère : .....	17
I-5-1 Buts des modifications : .....	17
I-5-2 Processus de modification : .....	18
II-La polycaprolactone : .....	18
II-1 Définition : .....	18
II-2 Procédés d'obtention : .....	19
II-3 Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL : .....	19
II-4 Application industrielles du poly ( $\epsilon$ -caprolactone) : .....	19
III-L'Argile : .....	20
III-1-La montmorillonite: .....	20
III-2-La Maghnite: .....	21
III-2-1-L'activation de la Maghnite: .....	21
IV-Les acides gras .....	21
IV-1 Sources alimentaires d'acide gras : .....	21
IV-2Acides gras saturés .....	21
IV-3 Acides gras insaturés .....	22

V-L'Application d'activité Antimicrobiens :	22
V-1 Généralités	22
Introduction :	29
I. Appareillages :	29
I.1 Montage à reflux :	29
I.2 Banc kofler :	29
I.3 Spectroscopie Infrarouge :	30
I.4.Papier pH :	30
I.5.Boite pétri :	30
II .Les Réactifs :	31
II.1.Argile (la Maghnite-H+) :	31
II.2.Acide sulfurique :	31
II.3.L'ε-caprolactone :	31
III.Mode opératoire :	34
III.1.Préparation du catalyseur :	34
III.2.Synthèse de polymérisation :	34
III.2.1 Polymérisation de PCL :	34
III.2.2 Synthèse de modification de PCL :	35
III.3.Test de la solubilité :	35
III.4. Mesure de Température de fusion :	36
III. 5.Test d'activité antimicrobienne :	36
III.5.1 : Préparation des milieux de culture avec des suspensions bactériennes :	36
III.5.2 : Réalisation du test :	36
III.6 Spectroscopie Infra-Rouge	37
III.6.1Spectroscopie Infra-Rouge à Transformation de Fourier (FTRI) :	37
III.6.2 Principe de la spectroscopie infra-rouge :	37
III .6 3 Préparation des échantillons Infra-Rouge :	37

V. Analyses thermiques :	37
Introduction	40
I. Effet du catalyseur :	40
II. Synthèse :	41
II.1 polymérisation de la $\epsilon$ -caprolactone :	41
II.2 Modification de PCL avec l'AG	42
III. Analyses chimiques :	44
III.1 Test de solubilité :	44
IV. Analyses caractéristiques :	45
IV.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	45
IV.1.1 Caractérisation chimique de Maghnite brut et Maghnite- $H^+$ analysé par FTIR :	45
IV.1.2 Caractérisation chimique du PCL analysé par FTIR :	46
IV.1.3 Caractérisation chimique de l'AG et PCL-AG analysé par FTIR :	46
V. Analyse thermique	48
V.1 Analyse thermique de PCL et PCL-AG :	48
V.2 Les mesures de la température de fusion :	49
VI. Activité antimicrobienne :	49
CONCLUSION	53

## INTRODUCTION GENERALE

Parmi les polymères biodégradables, on trouve le poly ( $\epsilon$ -caprolactone) qui est un polyester aliphatique synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle de l'caprolactone .

Son application principale se trouve se trouve dans le domaine biomédical en raison de la possibilité d'hydrolyser les fonctions esters de la chaîne polymère et de la biocompatibilité des produits de dégradation. [1].

Les polymères biodégradables ont été étudiés intensivement ces dernières années, en raison de leur utilisation dans des nouvelles applications et leur contribution pour diminuer les problèmes provoqués par les matériaux non dégradables [2].

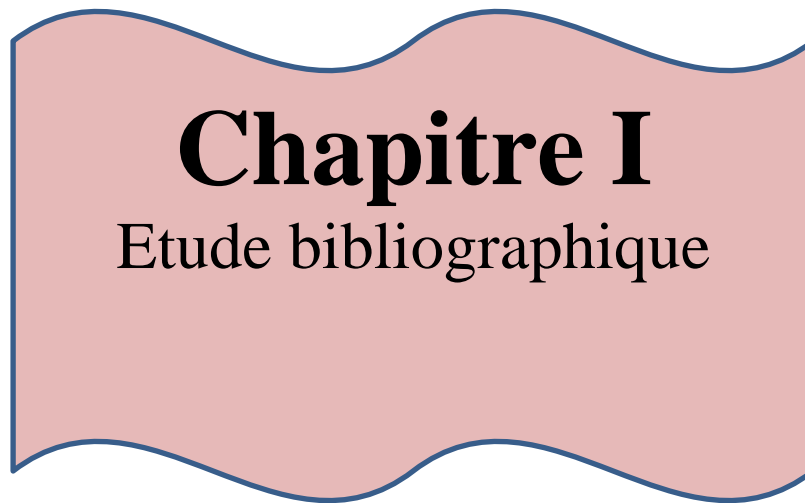
En raison de leurs propriétés physico-chimiques limitées (faible résistance mécanique et thermique par exemple), les polymères biodégradables sont souvent modifiés chimiquement pour les rendre favorables pour des applications spécifiques. Dans ce cadre des réactions chimiques de fonctionnalisation ou de copolymérisation ont été employés pour renforcer les polymères biodégradables et améliorer leurs propriétés physico-chimique est elles que le taux de biodégradabilité et les propriétés mécaniques et thermiques. [3,4]. Protéger l'environnement en développant des matériaux biodégradables est devenu un sujet principal pour de nouvelles investigations. Les polymères biodégradables où il se trouve le polycaprolactone démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimique à l'avenir [6].

Dans ce travail Dans ce travail nous allons faire la polymérisation de PCL ainsi que sa modification chimique par un acide gras insaturé en présence d'un catalyseur a base naturel .

## INTRODUCTION GENERALE

### Référence bibliographie

- [1] XB.Xiong, A.Mahmud, H. Uludag, A. Lavasanifar.Biomacromolecules. 8:874–84(2007).
- [2] M.OKada.Chemical Syntheses of biodegradable polymers,Prog.Polym.Sci,27 ,p 87-133.(2002).
- [3] C.Rusa, A. Tonel.Polymer/polymer inclusion compounds as a novel. Approach to obtaining a PLA/PCL intimately compatible blend.Macromolecules, 33,532 -4. (2000).
- [4] XB.Xiong,A.Mahmud,H.Uludag,A.Lavasanifar.Biomacromolecules. 8:874-84(2007).
- [5] C.N.Cutter,Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods, ‘Meat Sci.,vol.74,no.1,pp.131-142,2006.
- [6] L.T.Sin,A.R.Rahmat,and W.Rhmat,and, ’polylactic Acid:PLA Biopolymer Technology and Applications, William Antiderew, ’Inc,;London,2012.



**Chapitre I**  
Etude bibliographique

Chapitre I  
*Étude bibliographique*

---

## Introduction

Dans ce chapitre nous allons donner un rappel bibliographique sur les polymères en général et polymères biodégradables ses modifications et leurs synthèses. nous décrivons aussi l'obtention et les propriétés d'un polycaprolactone ainsi que ses applications industrielles. Enfin, nous indiquerons un petit rappel sur les acides gras et le catalyseur utilisé.

## I-Définition des polymères

Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être données, mais pour l'instant, seule l'une d'elles est proposée.

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromoléculaire de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitive plus communément appelée unités (ou motifs) monomères.

Les édifices macromoléculaires ainsi définis ont dimension moléculaire caractérisée par leur masse molaire très supérieure à celles des molécules simples, il en résulte, pour le polymère résultant des propriétés nouvelles utilisables, en particulier dans le domaine des matériaux [1].

Le processus dont on a parlé peut-être schématisé comme suit :

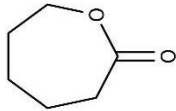
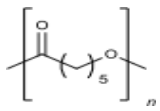
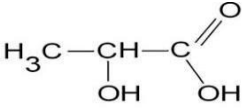
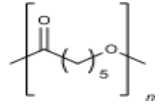
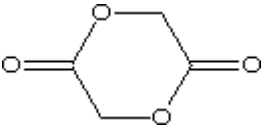
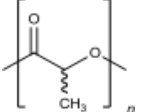


Ou :

- M : est la molécule de monomère. Mn est la molécule de polymère.
- n : le nombre de motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation [2]).

Lorsque les motifs élémentaires sont tout identique, le polymère est appelé homopolymère, dans le cas contraire c'est -à-dire de nature différentes on les appelle copolymères [3].

**I-1 Quelques exemple sur les polymères :****Tableau.1 :** Polymères usuels biodégradables

Nom du polyester	Monomère	Structure du polymère
Poly(-caprolactone)		
Poly(lactide)		
Poly(glycolide)		

**I-2 -Les polymères biodégradables :**

Les polymères biodégradables sont des polymères aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse par l'action enzymatique des micro-organismes [4].

**I-2-1 La biodégradabilité :**

La biodégradabilité d'un polymère est la capacité intrinsèque du polymère à être dégradé par une attaque microbienne, pour convertir sa structure progressivement [5].

**I-3 Synthèse des polymères biodégradables :**

Les polymères biodégradables sont classés par 3 catégories [6] :

- polyesters produits par des micro-organismes.
- Polysaccharides naturels.
- Polymères synthétique, particulièrement les polyesters aliphatiques.

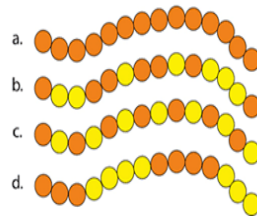
Les polyesters aliphatiques tels que le poly ( $\epsilon$ -caprolactone), poly (1-lactide), poly (butylène Succinate), sont les plus commercialisés [7].

**I-4-Structure des polymères :****I-4-1 Polymère à molécules linéaires :**

En générale les polymères sont formés de molécules dites linéaire dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes, ce squelette comporte donc deux extrémités.



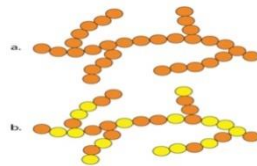
Sur les atomes de carbone les formant le squelette de la chaîne sont greffés soit des atomes comme le chlore, le fluor ou des groupements d'atomes. Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples [8].



**Figure.1:** Polymère linéaire

#### I-4-2 Polymère à molécules ramifiées :

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale : ce sont les ramifications celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leur taille dans ce cas la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités [8].

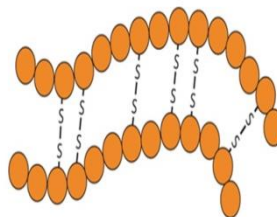


**Figure.2:** Polymère ramifié

#### I-4-3 Polymère à molécules réticulées :

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. La jonction ou pontage entre chaînes principales peut se faire :

- Soit par un ou quelques atomes S, O, C...c'est le pontage chimique.
- Soit par des brins de chaînes plus ou moins longs [9].



**Figure.3:** Polymère réticulé

### I-5 La modification chimique d'un polymère :

La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

#### I-5-1 Buts des modifications :

Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont :

Créer des polymères avec des propriétés spécifiques fabriqués des polymères dont les monomères n'existent pas ou sont peu stables.

### I-5-2 Processus de modification :

La modification chimique des polymères peut avoir lieu avec une augmentation de la masse molaire du polymère (copolymérisation) avec diminution de cette masse (dépolymérisation, dégradation des polymères coupure de chaîne...)

Les principaux processus de modifications chimiques des polymères sont :

- **La cyclisation :**

La cyclisation des polymères est une réaction chimique qui mené a la formation de cycles dans les chaînes polymères [10].

- **La fonctionnalisation :**

La fonctionnalisation des polymères est l'introduction de groupes chimiques dans des polymères pour créer un produit avec des propriétés spécifiques [11].

- **La copolymérisation :**

La copolymérisation a lieu par greffage ou par résonnement.

- **La réticulation :**

- **La dépolymérisation :**

Processus de conversion d'un polymère en un monomère ou en un mélange de monomères,

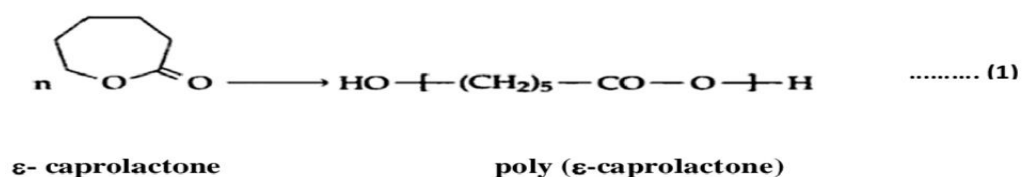
- **La coupure de chaîne :**

Réaction chimique entraînant la rupture de liaisons du squelette[12].

## II-La polycaprolactone :

### II-1 Définition :

La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétique, hydrophobe et biodégradable. C'est un polymère semi-cristallin, non toxique, obtenu par polymérisation d'ouverture du cycle de monomère  $\epsilon$ - caprolactone [13,14].



**Figure.4:** Polymérisation d'ouverture de cycle

## II-2 Procédés d'obtention :

Ces dernières années, des efforts considérables ont été faits pour développer les catalyseurs efficaces pour la polymérisation d'ouverture d'anneau de l' $\epsilon$ -caprolactone très utilisé pour la synthèse des polyesters aliphatique avec un poids moléculaire commandé. Jusqu'ici, ces catalyseurs basés sur divers métaux tels que l'aluminium, le titane, le zinc, l'étain et le m étal de terre rare ont été rapporté [15,16].



Figure.5: Polycaprolactone

## II-3 Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL :

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL sont reportées dans le tableau ci-dessous [17,18].

Tableau.2: Propriétés physico-chimiques et mécaniques de la PCL.

Propriétés	PCL
Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1.11
Degré de polymérisation	500
Température de transition vitreuse (°C)	-55,-60
Température de fusion (°C)	55-65
Température de décomposition (°C)	300-350
Cristallinité(%)	67-68
Module d'Young (MPa)	190
Résistance (MPa)	26-42
Allongement à la rupture(%)	800-1100

## II-4 Application industrielles du poly ( $\epsilon$ -caprolactone) :

Grace aux bonnes caractéristiques et propriété biologique de la PCL tel que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non-toxicité, sa perméabilité élevée, son utilisation dans les systèmes de libération contrôlée est très intéressante [19].

- **Domaine de la chimie industrielle :**
  - Peintures marines antifouling [poly ( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\epsilon$ -valerolactone)] [20].
  - Il est principalement utilisé comme plastifiant dans les domaines de l'emballage, des adhésifs [21].
- **Domaine de la technologie biomédicale :**
  - Elle est particulièrement intéressante pour la préparation des dispositifs implantables à
  - Dispositifs de fixation orthopédiques [21, 22].
  - En odontologie ou art dentaire (en tant que Resilon) pour le traitement des lésions parodontales [21].
- **Domaine de l'industrie pharmaceutique et cosmétique :**
  - Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules [23].
- **Domaine de l'agriculture :**
  - Films pour emballage agriculture [24].

### **III-L'Argile :**

L'argile est une roche sédimentaire, composée pour une large part de minéraux spécifiques, silicates en général d'aluminium plus ou moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui explique leurs qualités d'absorption.

Dans Les phyllosilicates (dite aussi silicates lamellaires) les  $\text{SiO}_4$  tétraédriques forment des feuillets infinis bidimensionnels condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques, dans un rapport 2/1 ou 1/1.

Les smectites appartiennent au groupe des silicates lamellaires 2:1 ou TOT (tétraèdres-octaèdres-tétraèdres). Des substitutions isomorphes dans leur structure cristalline permettent d'obtenir différentes argiles smectiques, parmi lesquelles la montmorillonite [25].

#### **III-1-La montmorillonite:**

La montmorillonite est une roche tendre de couleur blanche, grise ou légèrement teintée de jaune.

80 à 90% en poids de la montmorillonite constitue la bentonite [26], et le reste est un mélange d'impuretés minérales comme le quartz la cristobalite et le feldspath.

D'une bentonite à une autre, la composition de la montmorillonite varie dans la nature des ions échangeables, ou dans la composition des couches [27].

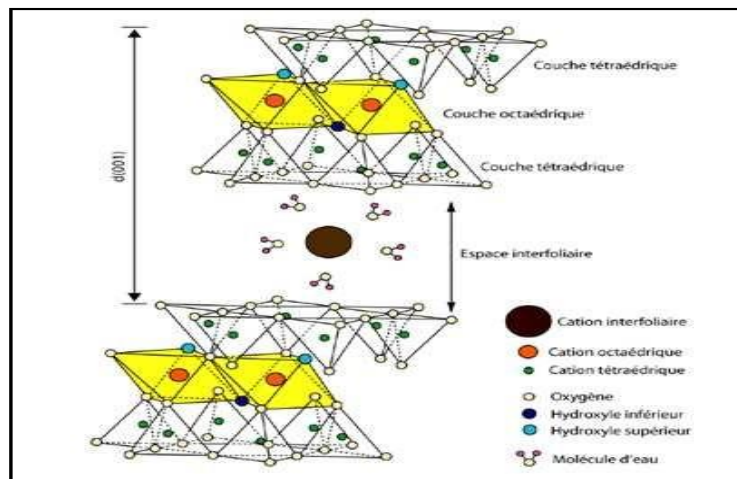
Quelle que soit son origine, la bentonite présente des propriétés de gonflement, de plasticité, et des propriétés colloïdales [28].

### III-2-La Maghnite:

"Maghnite" est le nom de la bentonite de Maghnia (petite ville dans la wilaya de Tlemcen, nord-ouest d'Algérie). Les études sur cette bentonite menées par M.BELBACHIR et al, [29-30-31] ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite.

#### III-2-1-L'activation de la Maghnite:

La Maghnite-H<sup>+</sup> est la bentonite de Maghnia activée par une solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.23M).



**Figure.6:** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [32].

## IV-Les acides gras

Les acides gras, molécules peu abondantes sous forme libre dans les matières grasses fraîches, sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe, saturés ou non saturé selon qu'ils ne contiennent pas ou contiennent des doubles liaisons. Ils sont notés n:m, où n représente le nombre d'atome de carbone et m est le nombre de doubles liaisons. Les acides gras diffèrent donc entre eux non seulement par la longueur de la chaîne carbonée permet une classification des acides gras en 4 catégories ; les acides gras volatils, avec 2,3 ou 4 atomes de carbone, les acides gras à chaîne courte qui possèdent entre 6 et 10 atomes de carbone, les acides gras chaîne moyenne avec 12 à 14 atomes de carbone et les acides gras à chaîne longue, avec 16 ou plus 16 atomes de carbone [33].

### IV-1 Sources alimentaires d'acide gras :

Les acides gras alimentaires sont issus de tous les règnes du monde vivant. La nature et la répartition de ceux-ci au sein des aliments font l'objet d'une littérature abondante, parfois non convergente entre les auteurs. Cette situation est principalement liée, d'une part à l'évolution des méthodes de dosage et d'autre part à la variabilité des teneurs dans les échantillons [34].

### IV-2 Acides gras saturés

L'acide formique, l'acide acétique et l'acide propénoïque ne sont pas des constituants des huiles et des graisses [35].

### IV-3 Acides gras insaturés

Les acides gras contenant 1, 2 ou 3 doubles liaisons et 18 atomes de carbone constituent les acides gras insaturés les plus importants du monde végétal et du monde animal terrestre, ceux qui contiennent 4 ou plus de 4 doubles liaisons et de 20 à 24 atomes de carbone se rencontrent principalement dans les huiles marines [36].

## V-L'Application d'activité Antimicrobiens :

### V-1 Généralités :

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires classés parmi les procaryotes car ils ne possèdent pas de membrane nucléaire. Ce caractère les distingue des autres organismes unicellulaires classés parmi les eucaryotes (champignons, algues, protozoaires). Elles sont divisées en bactéries proprement dites (Eubactérie) et bactéries primitive (Archaea). Toutes les bactéries rencontrées en pathologie appartiennent au premier groupe [37].

#### ❖ *Escherichia coli*

*Escherichia coli*, communément appelée *E. coli*, est une bactérie à Coloration de Gram négatif. C'est un germe en forme de bâtonnets allongés il se multiplie à des températures variant de 7 à 50°C, la température optimale est de 37°C. Certaines souches poussent dans les milieux acides, jusqu'à pH 4,4 [38].



**Figure.7:** Morphologie d'*Escherichia coli*

#### ❖ *klebsiella pneumoniae*

Les *Klebsiella pneumoniae* forment, sur milieux solides, de grosses colonies muqueuses, luisantes. Elles expriment des antigènes K, capsulaires utilisables comme marqueurs épidémiologiques [39].



**Figure.8:** Morphologie de *klebsiella pneumonia*

**❖ Candida albicans :**

Espèce la plus fréquemment isolée, elle est responsable d'environ 50% des candidemies [40]. Cette levure vit à l'état commensal dans le tube digestif et peut coloniser par contiguïté les voies génito-urinaires et respiratoires [41]. Bien que les espèces non-albicans soient en émergence, *C. albicans* reste le modèle des études actuelles sur les *Candida*.



**Figure.9:** Aspect morphologique d'une levure *Candida albicans*

**❖ Staphylococcus aureus :**

Le *S. aureus* étant un organisme vivant procaryote et une bactérie à Gram positif, il se retrouve donc dans le règne des bactéries puis dans le phylum des firmicutes. Sa taxonomie complète le positionne dans la classe des Bacilli et dans l'ordre des Bacilliales.

En 2001, les chercheurs Garrity et Holt ont proposé de radier les *S. aureus* de la famille des Micrococcaceae (genre *Micrococcus* et *Stomatococcus*) grâce l'analyse des séquences de la sous-unité 16S de l'acide ribonucléique ribosomique (ARNr 16S) ainsi que d'autres analyses Génétiques [42].



**Figure.10:** Forme d'une Bactérie *Staphylococcus aureus*

**❖ Bacillus Creus :**

Bacillus cereus est un long bacille de forme régulière et souvent en courte chaîne. C'est un bacille à coloration de Gram positif qui est mobile, aéroanaérobie facultatif et qui forme des spores non déformantes.

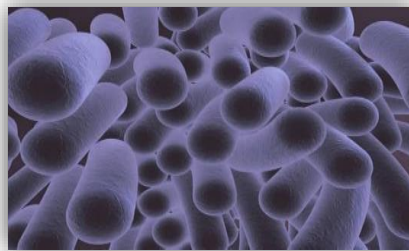
Les B. cereus se développent sur des géloses ordinaires. Les colonies ainsi obtenues sont grisâtres, larges avec des contours irréguliers [43].



**Figure.11:**Forme de Bacillus cereus

**❖ Pseudomonas aeruginosa**

P-seudomonas aeruginosa est un bacille à Gram négatif ubiquitaire, présent notamment dans le sol et dans les milieux aquatiques, non sporulant de forme droite ou légèrement courbée. Il mesure de 1 à 5  $\mu\text{m}$  de long et de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  de large. Bien que ce pathogène, ayant un métabolisme oxydatif, non fermentaire, aérobie stricte, plusieurs isolats ont montré une capacité à croître en milieu anaérobie. P.a est une bactérie mobile grâce à la présence d'une polaire [44].



**Figure.12:** Forme de Pseudomonas aeruginosa



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Référence bibliographie

- [1] :T. W. Yoo, H. G. Yoon, S. J. Choi, M. S. Kim, Y. H. Kim, W. N. Kim, *Macromol. Res.* 18(6), 583, 2010.
- [2] : F. R. de Gruijl, H. J. Sterenborg, P. D. Forbes, R. E. Davies, C. Cole, G. Kelfkens, H. van Weelden, H. Slaper, J. C. van der Leun, *Cancer Res.* 53(1), 53, 1993.
- [3] :F. Grant, *Rev. Mod. Phys.* 31, 646, 1959
- [4] :Y.Dommergues ;F.Mangenot ;*Ecologie Microbienne du sol.Masson&Cie* ;Paris(1972).
- [5] :A.Rchard ;Gross and BhanuKalra ;*Biodegradable polymers for the environnement* ;science vol 297.P 803-807(2002) .
- [6] :M.OKada .*Chemical syntheses of biodegradable polymers;Prog.Sci;27;P87-133.(2002)*
- [7] :G.F.Moore;S.M.Saunders;*Advances in Biodegradable Polymers(RapraReview Reports);vol.9.no.2;(1997).*
- [8] :P.combette;I Ernoult;”*physiques des polymers structure; fabrication ;employ CNRSEdition 2001.*
- [9] :A.Boudet ; »*voyage au coeur de la matiere plastique-les microstructures des polymeres* »CNRS E&ditiion 4decembre 2003
- [10] :<http://goldbook.iupac.org/PT07143.html>
- [11] :<http://goldbook.iupac.org/PT07145.html>
- [12] :INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY AND INTERNATIONAL UNION OF BIOCHEMISTRY COMMISSION ON BIOCHEMICAL NOMENCLATURE. *The nomenclature of lipids. J. Lipid Res.*, 1978, 19, 114-129.
- [13] :F. detrez, R.Seguella, G.Coulon, *Etude des mécanismes de déformation d’un polymère semi-cristallin : le poly ( -caprolactone), 18<sup>ème</sup> congrès Français de mécanique, 27-31, 2007.*
- [14] :N.R.Kil deeva, G.A. Vikhoreva, L.S.Galbrikh, A.V. Mironov, G.A.Bonartstseva, P.A.Perminov, and A.N. Romashova, *Preparation of biodegradableporous films for use as wound coverings, Applied biochemistry and Microbiology,* Vol 42, N°6, 631-635, 2006
- [15] :Jordi Reguant , Marguerite Rinaudo, *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, Etude co-financée par Agrice (Ademe), 1/09/98 - 31/05/99.*
- [16] :Anne Wawrezinieck, Jean-Manuel Péan, Patrick Wüthrich, Jean-Pierre Benoit, *Biodisponibilité et vecteurs particuliers pour la voie orale,* *Medecine/Sciences,* 24: 659- 664, 2008
- [17] :Nina Quelenis, *Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation, Fiche technique emballage, Fiche N° 45, Avril 2008.*

- [18] :Keizo Makuuchi, Fumio Yashii, Shin Haxegawa, Hiroshi Mitonmo, Process for producing crosslinked polycaprolactone, Vol 19, N° 5, 977- 203, 1999
- [19] :Jordi Reguant , Marguerite Rinaudo, Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale, Etude co-financée par Agrice (Ademe), 1/09/98 - 31/05/99
- [20] :Fabienne fay, Isabelle Linossier, Anne -Cécile Lasne, Nathalie Bougougnon, Karine Vallée Réhel, Peintures marines antifouling de nouvelle génération, Laboratoire de biotechnologie et chimie marines EA 3884, BP 92116, 56321, France.
- [21] : <http://www.encyclopediefrancais.com>. (2007-2008)
- [22] :Ayse Z, Aroguz, Hasan H, Engin b, bahattin M. Baysal, The assessment of miscibility and morphology of poly ( -caprolactone) and poly(para-chlorostyrène) blends, European Polymer Journal 43, 403-409, 2007
- [23] :Geovanna Gomez d' Ayala, Emilia Di Pace, Paola Laurienzo, Diletta Pantalena , Elvira Somma, Maria Rossella Nobile, poly( -caprolactone) modified by functional groups : Preparation and chemical - physical investigation, European Polymer Journal 456, 122 -126, 2009.
- [24] :Jae Hyung Park, Mingli Ye and Kinam Park, Biodegradable polymers for Microencapsulation of drugs, Molecules 10, 146-161, 200
- [25] :R.E. Grain "physico-chemical proprieties of sols clay mineral" journal of the soil mechanics and foundations division, ASCE, vol.95,N° SM2, pp, 1-17, (1959).
- [26] :W.C.Kinght. Eng. Mining J. 66, P 491. (1898).
- [27] :U.Hofman, K.Endell, Wilm. " Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit" Z.Krist. 86, 340-348. (1933).
- [28] :C.E.Marshall "Layer lattices and Base Exchange clays" Z.Krist. 91, 433-449.(1935).
- [29] :A.Driouch. "Polymérisation du THF par la Maghnite- H ", Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (1999).
- [30] :M.Makhloufia." Utilisation des spectres DRX, RMN, du solide, RPE et IR à l'étude des argiles de l'ouest d'Algérie", Mémoire de Magister, Université Es- senia, Oran. (1999).
- [31] :R.Meghabar, A.Megherbi, M.Belbachir.Polymer. 99, p 2397. (2003).
- [32] :Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».
- [33] :Aksu, I., E. Bazilevskaya, and Z. Karpyn, Swelling of clay minerals in unconsolidated porous media and its impact on permeability. GeoResJ, 2015. 7: p. 1-13.
- [34] :[facmv.ulg.ac.be/amv/articles/2004\\_148\\_3\\_03.pdf](http://facmv.ulg.ac.be/amv/articles/2004_148_3_03.pdf) p-138
- [35] :JENKINS T.C. Fatty acid composition of milk from Holstein cows fed oleamide or canola oil. J. Dairy Sci., 1998, 81, 794-800.
- [36] :SONNTAG N.O.V. Structure and composition of fats and oils. In : Swern D. (Ed.), Bailey's industrial oil and fat products, volume 1. Fourth edition. Wiley- Interscience : New-York, 1979a, 1-98.

- [37] :Nauciel C and Vildé J. L (2005). Bactériologie médicale, 2ème Ed. Masson.Paris. pp: 5-10.
- [38] :Flandrois, J. (2000). Bactériologie Médicale. . Coll Azay. Puf.
- [39] :fac.umc.edu.dz/vet/Cours\_Ligne/cours\_20\_21/Microbiologie\_A3/Chapitre\_4. pdf]
- [40] :Hawkins JL, Baddour LM. 2003. Candida lusitaniae infections in the era of fluconazole availability. Clin. Infect. Dis. 36:e14–e18.
- [41] :Favel A, Michel-Nguyen A, Peyron F, Martin C, Thomachot L, Detry A, Bouchara J-P, Challier S, Noël T, Chastin C, Regli P. 2003. Colony morphology switching of Candida lusitaniae and acquisition of multidrug resistance during treatment of a renal infection in a newborn: case report and review of the literature.Diagn. Microbiol. Infect. Dis. 47:331–339.
- [42] :Dworkin,M., Falkow,S., Rosenberg,E., Schkeufer, KH., Stackebrandt,E. The Prokaryotes: Bacteria: Firmicutes, Cyanobacteria. 3eme éd. ;Springer, New-York, 2006.Vol 4, Chap.1.2.1. The genera Staphylococcus and Micrococcus, p4-75.
- [43] :Andersson, A., Rönner, U. & Granum, P. E. (1995). What problems does the food industry have with the spore-forming pathogens Bacillus cereus and Clostridium perfringens? International Journal of Food Microbiology. 28, 145-155.
- [44] :J.P. Euzéby, Abrégé de Bactériologie Générale et Médicale à l'usage des étudiants de l'Ecole Nationale Vétérinaire de Toulouse, site web :<http://www.bacteriologie.net/generale/resistanceantibiotiques.html> .



**CHAPITRE II**

MATERIEL ET METHODES

## Introduction :

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter le matériel et les différentes méthodes utilisées dans notre travail.

Au début nous allons expliquer la préparation du catalyseur utilisé,

Puis, nous allons introduire la méthode de synthèse de PCL et de PCL modifiée.

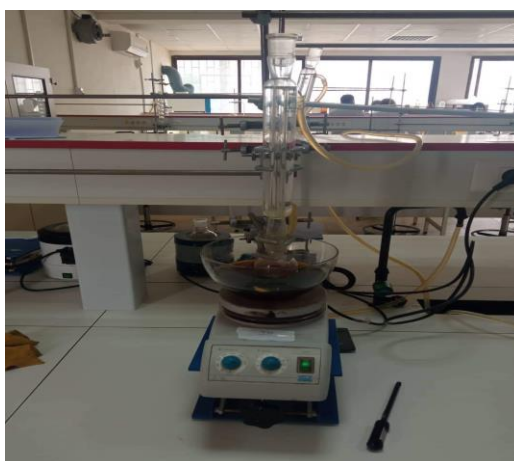
Ensuite, une partie concerne l'activité antimicrobienne du matériau obtenu suivi par des tests de solubilité et la mesure de sa température de fusion.

On terminera cette partie par une étude de caractérisation des échantillons obtenus en utilisant la technique d'analyse infrarouge FTIR.

## I. Appareillages :

### I.1 Montage à reflux :

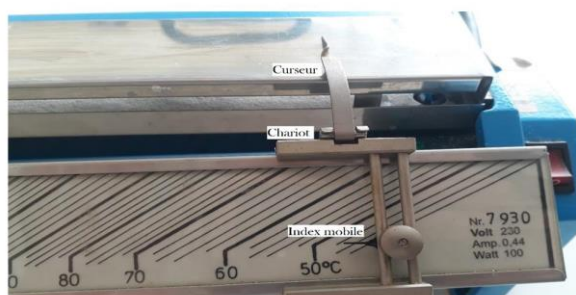
Le chauffage à reflux est un montage courant en chimie organique. Les réactions en chimie organique sont souvent lentes, ainsi le reflux sert à activer thermiquement une réaction chimique



**Figure.1:** Montage à reflux

### I.2 Banc kofler :

Un banc Kofler est un appareil de mesure qui permet de mesurer la température de fusion d'une matière, c'est en effet une plaque chauffante avec un gradient de température uniforme. L'appareille utilisée est de la marque HEIZBANK [1].



**Figure.2:** Banc Kofler HEIZBANK type WME **Figure.3 :** Partie mobile de Banc Kofler

### I.3 Spectroscopie Infrarouge :

L'appareille utilisée est de marque SHIMADZUIR Prestige-21 de type VIEWIR. la spectroscopie infrarouge permet de donner des informations sur la matière à partir de son interaction avec le rayonnement selon la fréquence du rayonnement incident, cette technique permettant l'enregistrement d'un spectre selon que l'échantillon étudié est solide. [2]



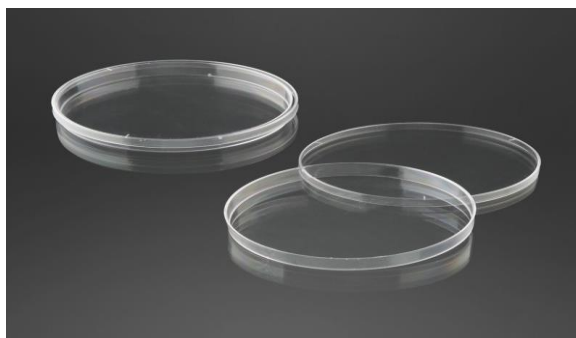
**Figure.4 :** Spectroscopie Infra- Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) SHIMADZU

### I.4.Papier pH :

Le papier pH est un papier utilisé en chimie. Il permet de mesurer globalement le pH d'un corps, c'est -à-dire son acidité ou sa basicité. C'est un papier qui a trempé dans une solution appelée indicateur universel » cet indicateur est un mélange qui contient différents corps, chacun d'eux réagit à certain pH en donnant un produit d'une certaine couleur. [2]

### I.5.Boite pétri :

La boite de pétri utilisée est une boite cylindrique transparente en plastique, elle est utilisé en microbiologie pour la mise en culture de bactéries de micro organisme.



**Figure.5:** Boite de pétri

## II .Les Réactifs :

### II.1.Argile (la Maghnite) :

En Algérie les gisements de bentonite (Maghnite) les plus importants économiquement se trouvent au Nord-Ouest, du pays, à Maghnia (hammam boughrara) d'où vient le nom de Maghnite [3].

### II.2.Acide sulfurique :

L'acide sulfurique est un oxo-acide de soufre composé de deux groupes oxo et de deux groupes hydroxy reliés par covalence à un atome de soufre central .Il joue un rôle de catalyseur .C'est un acide conjugué d'un hydrogénéo-sulfate [4].

#### Propriétés physiques et chimiques :

- Formule moléculaire :  $H_2SO_4$  ou  $H_2O_4S$
- Masse moléculaire : 98.08g /mol
- La densité : 1.840g /ml (25°C)
- La pureté : 95-97 %
- Température d'ébullition : 290°C

### II.3.L'ε-caprolactone :

C'est un liquide incolore miscible avec la plupart des solvants organiques, son nom est dérivé de l'acide caproïque.

#### Propriétés physiques et chimiques :

- Formule moléculaire :  $C_6H_{10}O_2$
- Masse molaire : 114.1424
- T°ébullition : 235°C
- Solubilité : Soluble dans l'eau
- Masse volumique : 1.078 g.cm<sup>-3</sup>
- Pression de vapeur saturante : 0.013 mbar (20°C)

## II.2.Solvants :

### II.2.1.Diméthyle sulfoxyde (DMSO) :

Le diméthylsulfoxyde ou DMSO est un liquide incolore est légèrement huileux dérivé de végétaux. C'est un solvant de nettoyage industriel,un agent de conservation et un antigel .

#### Propriétés physique et chimique :

- Formule :  $C_2H_6OS$
- Masse molaire : 78.133 g/mol
- T° fusion 18.5°C
- T° ébullition 190.85°C
- Solubilité : 1000 g/L à 20°C

**II.2.2.Toluène :**

Le toluène est un hydrocarbure aromatique, se présente sous la forme d'un liquide clair et incolore, il est également appelé méthylbenzène ou phénylméthane, utilisé en tant que réactif ou solvant dans des diverses applications industrielles [4].

**Propriétés physiques et chimiques :**

- Formule moléculaire :  $C_6H_5CH_3$  ou  $C_7H_8$
- Masse moléculaire : 98.14g/mol
- La pureté : 99.5%
- La densité : 0.865 g/ml
- Température d'ébullition : 110-111°C

**II.2.3.Acétone :**

L'acétone est un liquide incolore avec une odeur et un goût distinct. Il s'évapore facilement, est inflammable et se dissout dans l'eau. Il est présente à l'état naturel dans les plantes, les arbres, les feux de forêt, les gaz, d'échappement des véhicules [4].

**Propriétés physiques et chimiques :**

- Formule moléculaire :  $C_3H_6O$
- Masse moléculaire : 58.08g/mol
- T° d'ébullition : 56°C
- La pureté : 99%
- La densité : 0.791g /ml (25°C)

**II.2.4.Chloroforme :**

Le chloroforme est un dérivé liquide incolore et volatil du trichlorométhane, à l'odeur d'éther soluble dans l'eau. Inflammable dans la plupart des conditions ; mais brûle dans des conditions extrêmes. Il est utilisable dans l'industrie [4].

**Propriétés physiques et chimiques :**

- Formule moléculaire :  $CHCl_3$
- La pureté : 99.0-99.4%
- La densité : 1.476-1.483g /ml (20°C)
- T° d'ébullition : 60.5-61.5°C.

**II.2.5.Dichlorométhane :**

Le dichlorométhane est un hydrocarbure chloré liquide clair, incolore, inflammable et volatil, Sa odeur émet des fumées hautement toxiques de phosgène lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition [4].



**Propriétés physiques et chimiques :**

- Formule moléculaire:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- Masse moléculaire: 84.93g/mol
- La pureté: 99 %
- La densité: 1.33 g/ml
- T° d'ébullition: 39.6°C

**II.2.6.N, N-Diméthylformamide :**

Le N, N-Diméthylformamide est un composé organique volatil et un membre des formamides, il dérive d'un formamide dans lequel les hydrogènes aminés par des groupes méthyles [4].

**Propriétés physiques et chimiques :**

- Formule moléculaire:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
- Masse moléculaire: 73.09g/mol
- La densité: 0.944g/ml (20°C)
- La pureté: 99%
- T° d'ébullition: 153°C

**II.2.7.Ether di éthylique :**

Diéthyl éther ou simplement éther, est un composé organique de la classe des éthers de formule abrégé en  $\text{Et}_2\text{O}$ . C'est un liquide incolore, très volatil, odorant et extrêmement inflammable. Il est couramment utilisé comme solvant dans les laboratoires et comme liquide de démarrage pour certains moteurs.

**Propriétés physiques et chimiques :**

Formule :  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Masse molaire : 74.12g/mol

Densité : 713kg/m<sup>3</sup>

T° d'ébullition : 34.6°C

**II.2.8.Ethanol :**

L'éthanol est un alcool présent dans les boissons alcoolisées et qui est utilisé dans l'industrie comme solvant ou désinfectant concentré et hydraté, l'éthanol devient le bioéthanol bio carburant qu'on mélange à l'essence ou au diesel pour la consommation des moteurs.

**Propriétés physiques et chimiques :**

- Formule :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Masse moléculaire : 46.07g/mol
- Densité : 0.789 g/ml
- T° d'ébullition : 78-78.5°C
- T° de fusion : 114°C

### II.2.9.Méthanol :

le méthanol est un alcool primaire qui est l'alcool aliphatique alkylique ;est un composé mono carboné et organique volatil ;c'est un acide conjugué d'un méthoxyde [4].

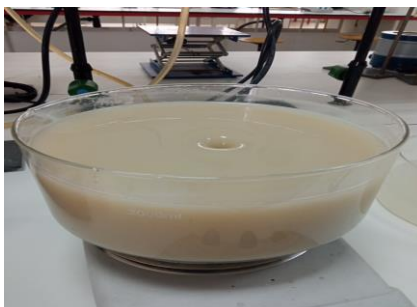
#### Propriétés physiques et chimiques :

- Formule chimique :  $\text{CH}_4\text{O}$
- Masse molaire : 32.04g/mol
- La pureté : 99.9%
- $T^\circ$  d'ébullition : 64.7C°

## III. Mode opératoire :

### III.1.Préparation du catalyseur :

Dans un cristalliseur on mélange 40g de l'argile brute broyé, tamisé et séchée avec 100 ml d'une solution d'acide sulfurique diluée .on laisse le mélange sous une agitation magnétique pendant 48 heures à la température ambiante. Après on filtre l'argile traitée et on la lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une solution qui a un pH égal à celui de l'eau distillé puis on la sèche à l'étuve à température de 110 C° durant 24 heures, le catalyseur (Maghnite- $\text{H}^+$ ) est ensuite broyé, tamisé et conservé dans un flacon à l'abri d'humidité .



**Figure.6:** L'agitation magnétique du catalyseur

### III.2.Synthèse de polymérisation :

#### III.2.1 Polymérisation de PCL :

On a ajouté une quantité du caprolactone sur une masse du catalyseur (Maghnite- $\text{H}^+$ ) séchée dans une étuve à 24 heures dans un ballon de 250 ml et on a laissé le contenu du ballon réagir dans un montage à reflux à température élevée ( $T^\circ=110^\circ\text{C}$ ).

Pour la purification, le produit obtenu à la fin de chaque expérience a été dissout dans le DCM. Le mélange dissout est ensuite filtré pour séparer le catalyseur puis le mélange a été vaporisé pour éliminer le solvant et le reste des monomères n'a pas réagi.



**Figure.7:** Polycaprolactone synthétisé

### III.2.2 Synthèse de modification de PCL :

Une masse du catalyseur séché a été mis dans une étuve suspendue pendant 24 heures à 110 °C, après 24 heures, l'AG (5,4 ml) a été versé sur le catalyseur et le contenu du ballon a été laissé agiter. Après 5min d'agitation nous avons versé le CL (2ml) et nous avons continué l'agitation jusqu'à 15 min. Nous avons placé le ballon dans un ensemble de reflux et nous avons laissé le contenu du ballon réagir pendant 24 heures. Le liquide visqueux obtenu a été filtré en ajoutant une quantité de dichlorométhane (DCM) pour éliminer le catalyseur, puis le filtrat a été versé dans un bécher contenant du méthanol pour la précipitation après avoir centrifugé le contenu du bécher avec un lavage au méthanol jusqu'à l'obtention d'un produit de couleur blanche.

### III.3. Test de la solubilité :

Pour réaliser le test de solubilité, 10 tubes à essai ont été pris contenant un volume de 2ml des différents solvants : eau, éthanol, méthanol, toluène, acétone, DMSO, chloroforme, dichlorométhane, éther diméthylique et diméthylformamide. 0,3g de PCL obtenu a été ajouté et les tubes ont été laissés à température ambiante ( $T^{\circ}=20,3^{\circ}\text{C}$ ) puis laissés à une température de 50°C.



**Figure.8:** Test de solubilité

### III.4. Mesure de Température de fusion :

La température de fusion de notre produit se mesure par le système de Kofler WME. Au début nous avons nettoyé le banc à l'aide du coton qui contient une quantité d'alcool benzylique après on a allumé le banc Kofler puis on a attendu une heure afin qu'il soit suffisamment chaud. On a placé quelques milligrammes du PCL à analyser sur le banc puis on a le déplacer en biais à l'aide d'une fine spatule jusqu'à l'observation de fusion, on a répété la même opération avec notre produit obtenu et on a noté les températures des changements d'état.

### III. 5. Test d'activité antimicrobienne :

#### III.5.1 : Ensemencement des souches microbiennes :

Cette étape consiste à liquéfier le milieu de culture Mueller-Hilton dans un bain marie, puis, on coule aseptiquement les milieux en surfusion dans des boîtes de Pétri à raison de 15mL par boîte. On laisse refroidir et solidifier sur la paillasse puis, on réalise l'ensemencement par écouvillonnage à l'aide d'un coton-tige stérile figure 9 [5].

#### III.5.2 : Réalisation du test :

La réalisation de cette méthode repose sur le principe de l'antibiogramme (NCCLS, 1997). Des disques stériles de papier Wattman de 6 mm de diamètre, contenant 2 µl de chaque solution contenant les solutions: de PCL, d'AG, PCL-AG et le témoin (DMSO) de concentration 100 mg/ml de DMSO de chaque molécule à tester, sont déposés à l'aide d'une pince stérile à la surface d'un milieu gélosé approprié pour chaque souche, préalablement ensemencé avec 100 µl de suspension microbienne dont la turbidité a été ajustée à  $10^8$  UFC/ml pour les bactéries et  $10^6$  UFC /ml pour substances à testé .Le DMSO ont été utilisés comme témoin .Les boîtes de pétri sont ensuite fermées et laissé diffuser à température ambiante pendant 1h avant d'être incubées à 37°C pendant 24h [6].

L'activité antimicrobienne de chaque molécule est déterminée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition formée autour de chaque disque .L'importance des diamètres des zones reflète l'impact de ces molécules sur les souches testées [7].



**Figure.9:** Déposition des souches sur la surface du milieu gélosé



**Figure.10:** Incubation des souches

### **III.6 Spectroscopie Infra-Rouge :**

#### **III.6.1 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) :**

C'est une méthode permet d'obtenir des informations structurales, ou de tester la pureté d'une substance .Les différentes fonctions chimiques présentes sur une molécule donnée sont responsable de bandes d'absorption caractéristiques. Les spectres d'absorption IR sont caractérisés par de faibles coefficients d'absorption molaire (entre 10 et 1500cm<sup>-1</sup>) [8].

#### **III.6.2 Principe de la spectroscopie infra-rouge :**

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée, les molécules absorbent et la transmission diminue .si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des vibrations .chaque pic (chaque absorption)est donc caractéristique d'un certain type de liaison [9] .

#### **III .6 3 Préparation des échantillons Infra-Rouge :**

Pour la préparation on a broyé les échantillons en présence de petite quantité du bromure de potassium (KBr) puis on les comprimé dans une pastilleuse sous une pression réduite pour former des fines pastilles. Puis on a les étuvé à T°= 50 C° avant de les mettre dans l'appareil (FTIR) montré dans la figure 4

### **V. Analyses thermiques :**

L'équipement SDT650 a été utilisé pour faire des analyses thermiques (ATG) de 25 à 700°C à une vitesse de chauffe de 10°C min<sup>-1</sup>



**Figure 11 :** Analyse thermogravimétrique ATG SDT650

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

**Référence bibliographique**

- [1] Wagner & Munz Manuel Kofler Heating Bench System
- [2] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-experimentale/techniques-d-analyse/les-indicateurs-de-ph#d0e49>
- [3] M.Belbachir, A. Bensaoula ; U.S. Patent N°0069446A1 (2006)
- [4] Computed by LexiChem 2.6.6 (PubChem release 2019.06.18)
- [5] NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards), 1997, Performance Standards for antimicrobial disk susceptibility tests: Approved standard M2-A7. National Committee for Clinical Laboratory Standards, Wayne, PA, USA
- [6] Haddouchi F., Lazouni H.A., Meziane A., Benmansour A., 2009, Etude physicochimique et microbiologique de l'huile essentielle de *Thymus fontanesii* Boiss & Reut. Afrique
- [7] Yuan Li • Huining Xiao • Mindong Chen • Zhaoping Song • Yi Zhao (2014)  
Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal
- [8] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, Polymers and characterization, p.99, (1998).



**Chapitre III**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## Introduction

La méthode expérimentale et l'analyse théorie sont deux approches qui nous permettent de faire avancer les connaissances scientifiques, Ce dernier chapitre comporte les discussions des résultats des études cinétiques ainsi que les caractérisations des échantillons de polymère synthétisé obtenus au cours du notre travail.

### I. Effet du catalyseur :

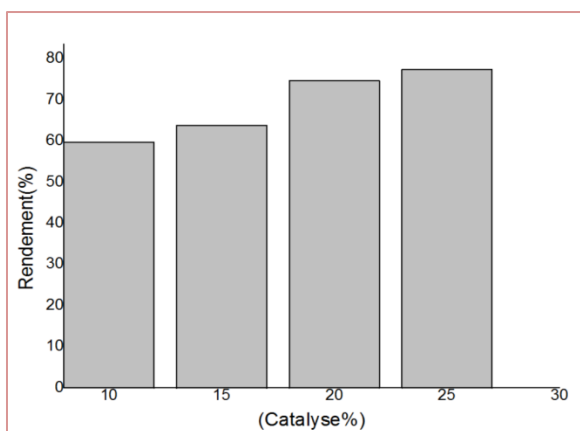
Le catalyseur obtenu est un catalyseur sèche sous forme d'une poudre, appelé (Mangnite-H<sup>+</sup>). Ce catalyseur a été utilisé avec succès comme catalyseur pour les réactions de polymérisation grâce à sa densité de charge élevée, comme les protons, produits des catalyseurs hautement actifs pour les réactions catalysées par un acide, ses molécules organique sont intercalées sont mobiles et peuvent être fortement polarisé lorsqu'il est situé dans l'espace entre les couches d'argile chargées.

Les résultats obtenus par l'utilisation des diverses quantités de Maghnite-H<sup>+</sup> 10, 15,20 et 25% en poids, nous permettent de noter que l'augmentation du rapport pondéral.

Maghnite-H<sup>+</sup>/ε-caprolactone augmente la conversion du monomère en polymère, les résultats sont motionné dans le tableau ci-dessous :

**Tableau.1:** Condition expérimentales de la polymérisation du PCL en présence de la Maghnite-H<sup>+</sup>

Expérience	Volume de CL/AG(ml)	Quantité de catalyseur (%)	Rendement (%)
E <sub>1</sub>	2/5.4	10	59.78
E <sub>2</sub>	2/5.4	15	63.85
E <sub>3</sub>	2/5.4	20	74.72
E <sub>4</sub>	2/5.4	25	77.44



**Figure.1:** Effet de catalyseur sur le rendement de la réaction.

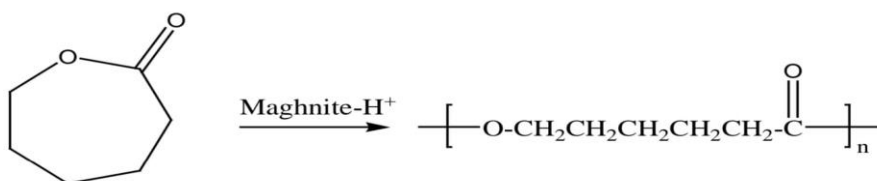


## II. Synthèse :

Notre synthèse consiste en deux étapes, la polymérisation de la polycaprolactone par ouverture du cycle (ROP) et la modification du polymère par estérification d'un acide gras insaturé en présence d'un catalyseur hétérogène (Maghnite-H<sup>+</sup>)

### II.1 polymérisation de la $\epsilon$ -caprolactone :

La polymérisation par ouverture du cycle (ROP) est une réaction en chaîne qui suit trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison. Dans notre synthèse la méthode de polymérisation est effectuée en masse, cette polymérisation a été examinée en présence de Maghnite H<sup>+</sup> poudre à la température élevée.



**Figure.2:** Polymérisation de PCL (ROP)

#### 1. Initiation

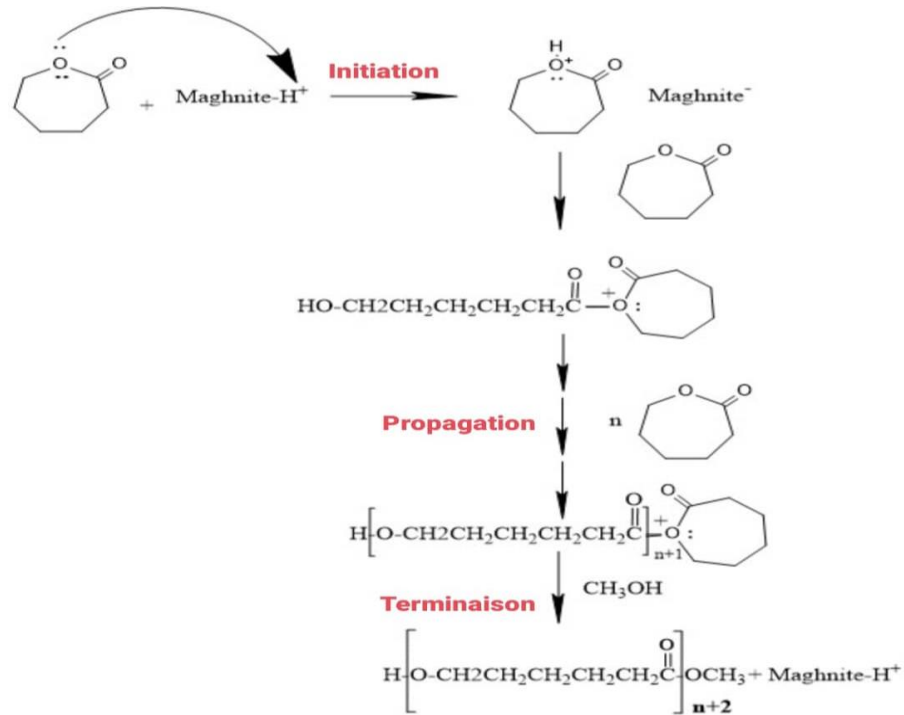
Attaque par l'amorceur de l'oxygéné de carbonyle, Il forme une charge positive.

#### 2. Propagation :

La reproduction se fait par introduction successive de composés distincts entre le centre actif et son opposé par dissociation de la liaison acyl-oxygène (Fig. 3).

#### 3. Terminaison :

La terminaison est induite par l'ajout du méthanol qui bloque la croissance de la chaîne propageante en formant ainsi un groupement ester terminale (Figure 3)



**Figure.3:** Mécanisme réactionnel de la Polymérisation de PCL (ROP)

## II.2 Modification de PCL avec l'AG

L'estérification de l'acide gras (AG) avec la polycaprolactone peut être catalysée par l'acide de Bronsted (Maghnite-H<sup>+</sup>) comme le montre la figure 4.

- **Initiation** : formation de carbonatation.
- **Propagation** : la perte d'eau.
- **Terminaison** : forment un ester PCL-AG.

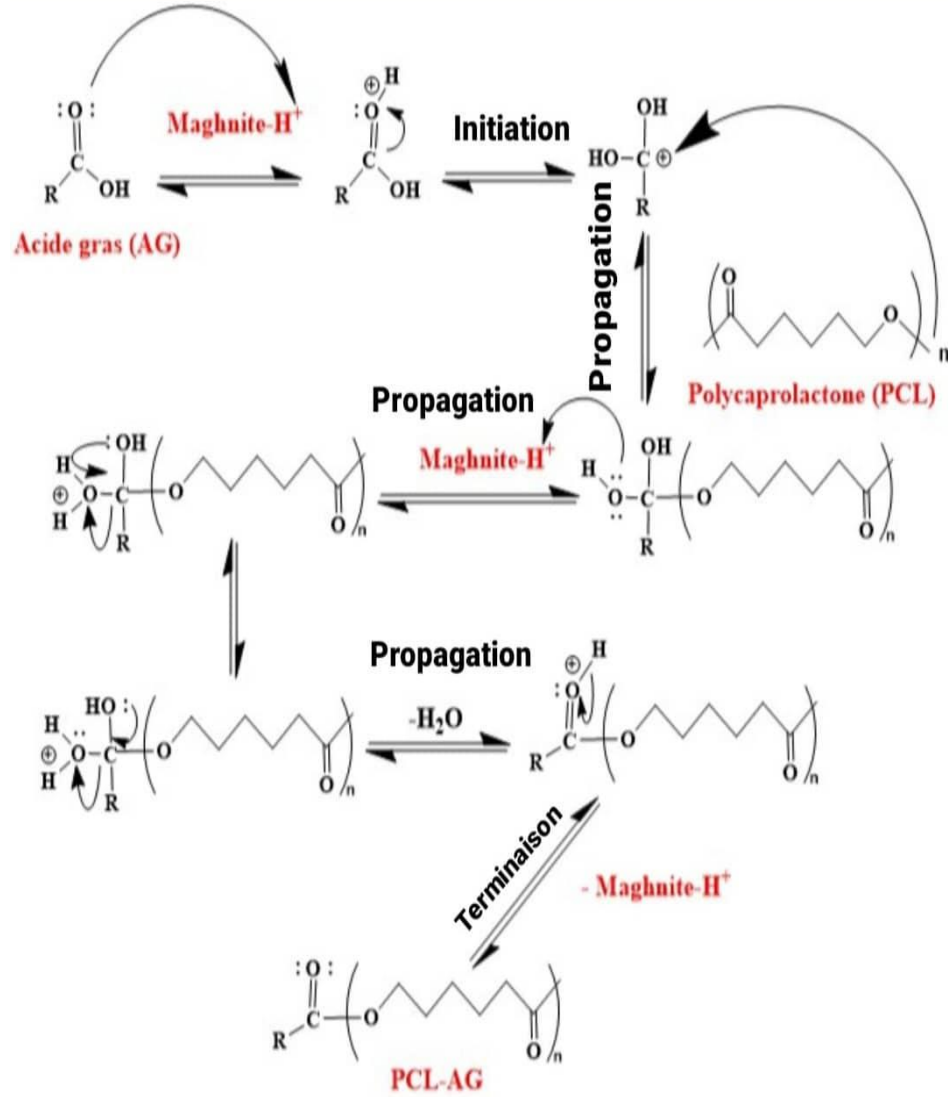


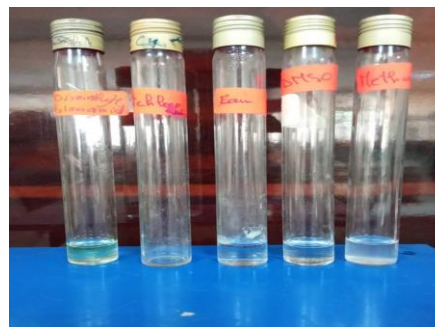
Figure.4: Mécanisme réactionnel de modification de PCL avec l'AG

### III. Analyses chimiques :

#### III.1 Test de solubilité :

Les résultats de solubilité de PCL obtenus sont mentionnés dans La figure et le tableau ci-dessous :

#### À Température ambiante ( $T^{\circ}=21^{\circ}\text{C}$ )



#### À $T=50^{\circ}\text{C}$



**Figure.5:** Résultats de solubilité avec deux températures différentes

**Tableau .2:** Test de solubilité avec deux températures différentes.

Solvant	$T=20,3^{\circ}\text{C}$	$T=50^{\circ}\text{C}$
Toluène	Soluble	Soluble
Acétone	Soluble	Soluble
Ethanol	Non soluble	Trouble
Méthanol	Non soluble	Non soluble
DMSO	Soluble	Soluble
Chloroforme	Trouble	Trouble
Dichlorométhane	Soluble	Soluble
Diméthylformamide	Non soluble	Soluble
Ether	Non soluble	Soluble
Eau	Non soluble	Non soluble

## IV. Analyses caractéristiques :

### IV.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge est l'un des outils les plus puissants pour déterminer la structure des composés chimiques. Elle joue également un rôle important dans l'analyse quantitative.

#### IV.1.1 Caractérisation chimique de Maghnite brut et Maghnite-H<sup>+</sup> analysé par FTIR :

Spectre FT-IR de la Maghnite-H<sup>+</sup> a été comparé à celui de la Maghnite brute (Figure 6). La figure 7 montre que la structure hydratée de la Maghnite-H<sup>+</sup> entraîne des vibrations caractéristiques des groupes hydroxyle autour de 3400 cm<sup>-1</sup> et 3600 cm<sup>-1</sup>. Le pic intense à 1004 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration de valence de Si-O dans la couche tétraédrique. Diverses autres bandes d'absorption à 780, 520 et 500 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées à la structure de l'argile Montmorillonite. Toutes ces bandes d'absorption attendues confirment que la structure du composé est donc en bon accord avec les valeurs vibrationnelles tirées de la littérature [38-40].

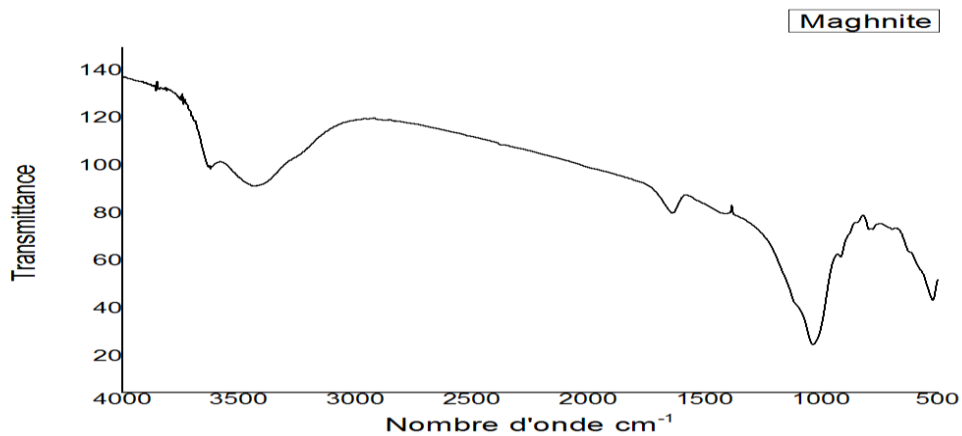


Figure 6 : Spectre IR du maghnite brute

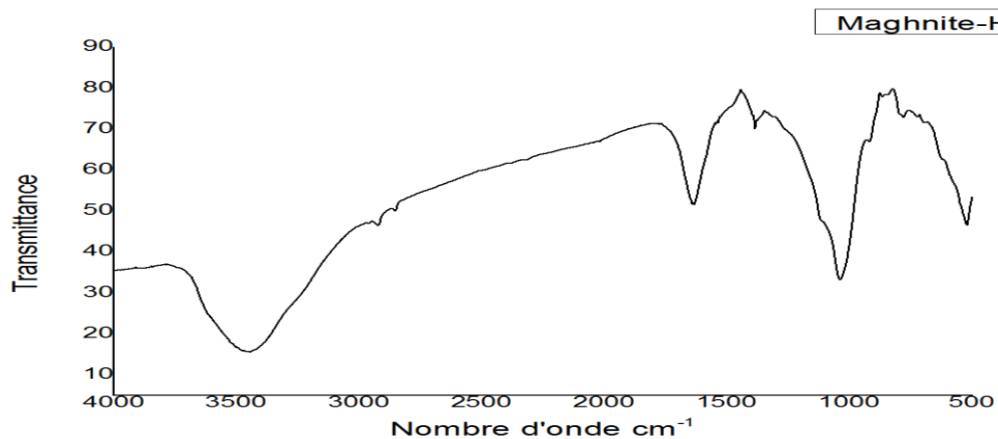


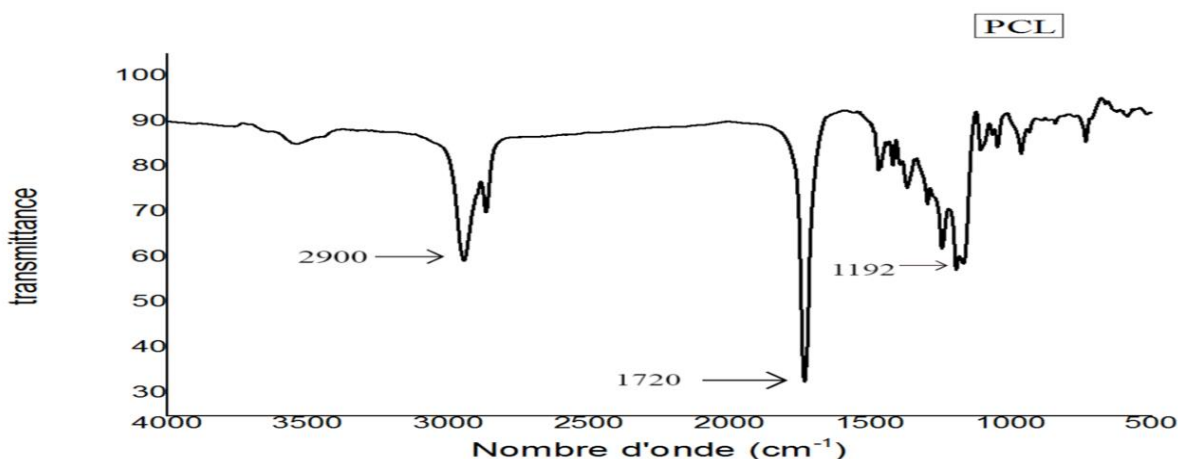
Figure.7: Spectre IR de maghnite-H<sup>+</sup>

#### IV.1.2 Caractérisation chimique du PCL analysé par FTIR :

Les mesures IR du produit sont en bon accord avec la structure du polycaprolactone (Figure.8). Les vibrations caractéristiques des groupes carbonyles de l'ester linéaire (C=O) et des liaisons C-O sont observées à  $1720\text{ cm}^{-1}$  et  $1192\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

**Tableau.3** : Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour PCL

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fonctions organiques caractérisées
2850-3000	Fonctions C-H des groupements $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ , CH
1720	Fonctions C=O d'ester
1192	Fonction C-O d'ester



**Figure.8** : Spectre IR de PCL

#### IV.1.3 Caractérisation chimique de l'AG et PCL-AG analysé par FTIR :

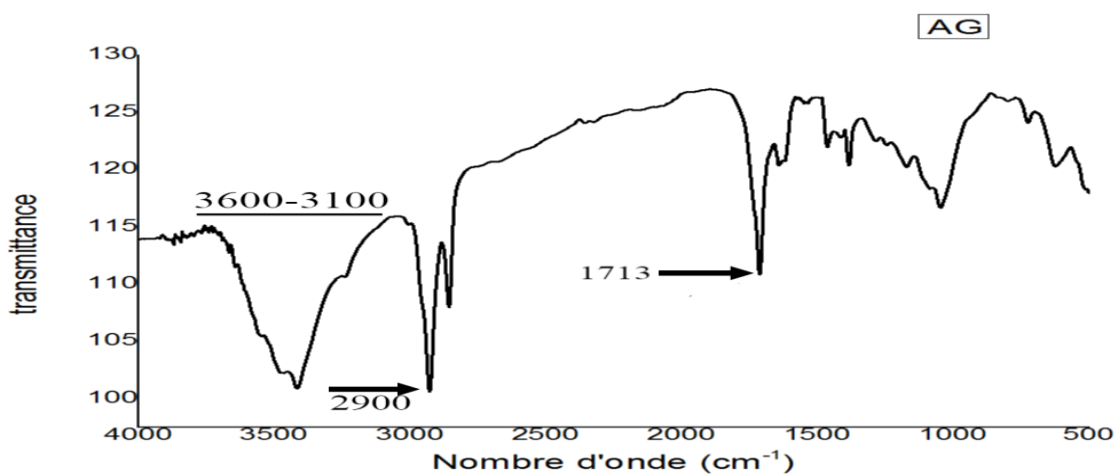
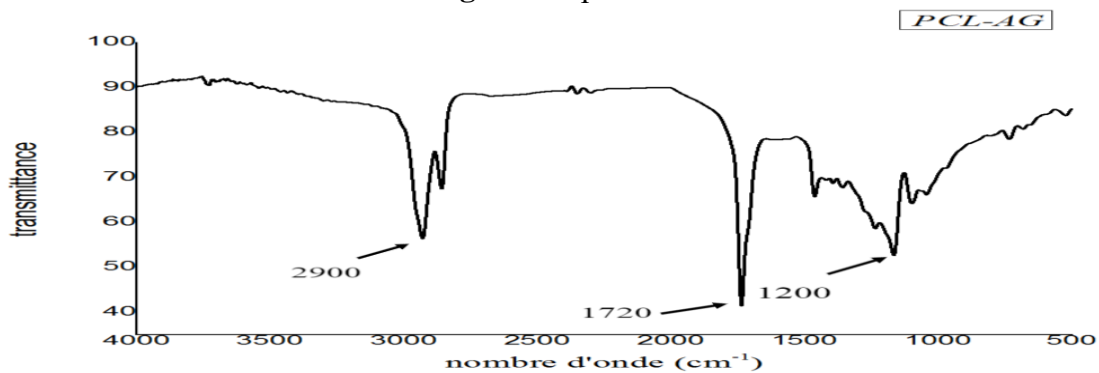
La formation d'esters est également indiquée sur le résultat de la comparaison de l'analyse IR entre l'acide gras et l'ester de PCL-AG formé. Selon les figures (9,10), la comparaison entre les deux résultats montre un déplacement chimique à un nombre d'onde de  $1713\text{ cm}^{-1}$  qui se réfère au groupe C=O de l'acide carboxylique de l'acide gras à un nombre d'onde de  $1720\text{ cm}^{-1}$  du groupe C=O de l'ester de PCL-AG. Cela montre que le PCL et l'acide gras ont réagi l'un avec l'autre pour former un ester de PCL.

**Tableau.4:** Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour AG

Bandes $\text{cm}^{-1}$	Fonctions organiques caractérisées
3100-3600	Fonction alcoolique O-H
2900	Fonction C-H des groupements $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ , CH
1713	Fonction C=O acide carboxylique

**Tableau.5:** Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour PCL-AG

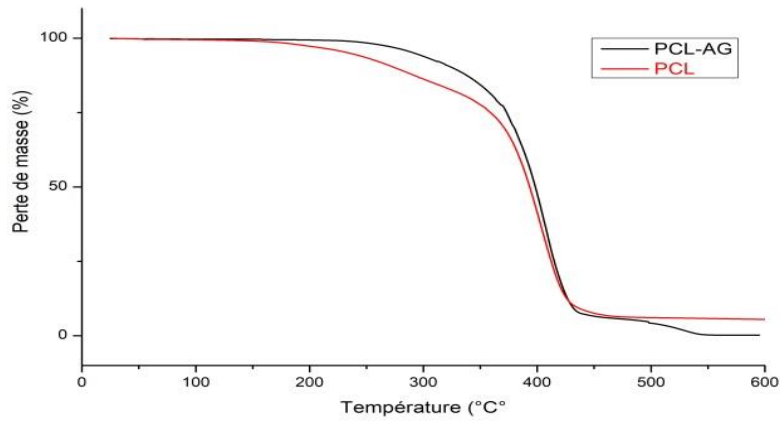
Bandes $\text{cm}^{-1}$	Fonctions organiques caractérisées
2900	Fonction C-H des groupements $\text{CH}_3$
1720	Fonction C=O d'ester
1200	Fonction C-O d'ester

**Figure.9:** Spectre IR d'AG**Figure.10:** Spectre IR de PCL-AG

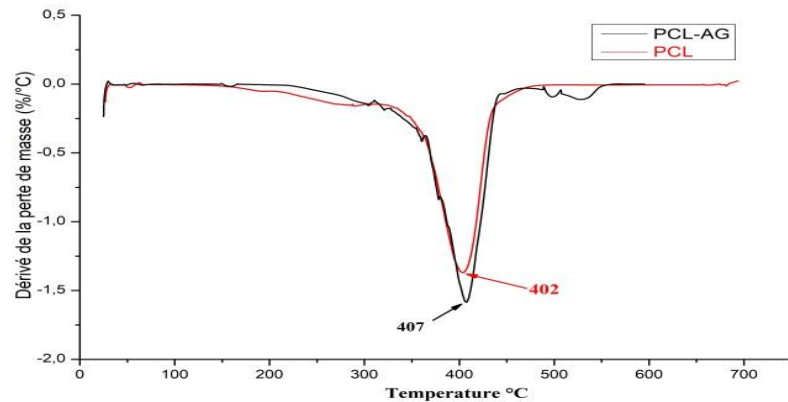
## V. Analyse thermique

### V.1 Analyse thermique de PCL et PCL-AG :

La dégradation thermique des échantillons PCL et PCL-AG a été analysée par TGA (Figure 11). Il semble qu'une chute brutale puisse être observée autour de 365°C sur la courbe ATG de PCL et 370°C de PCL-AG (Figure 11a), indiquant les températures de dégradation ( $T_d$ ) de l'échantillon PCL et PCL-AG respectivement. la température maximale de perte de poids a été observée sous la forme d'un seul pic intense à 402 ° C pour PCL et à 407 ° C pour PCL-AG (figure 11b).



(a)



(b)

**Figure.11:** les courbes de ATG (a) et DTG (b) de PCL et PCL-AG



### V.2 Les mesures de la température de fusion :

le PCL est limité par une faible température de fusion ( $T_f = 57,5^\circ\text{C}$ ) .

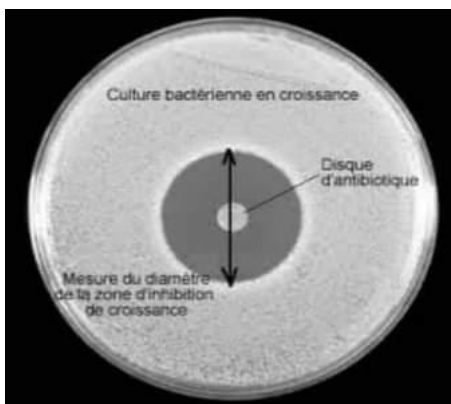
La température de fusion du matériau obtenu ( $T_f = 50,4^\circ\text{C}$ ).

### VI. Activité antimicrobienne :

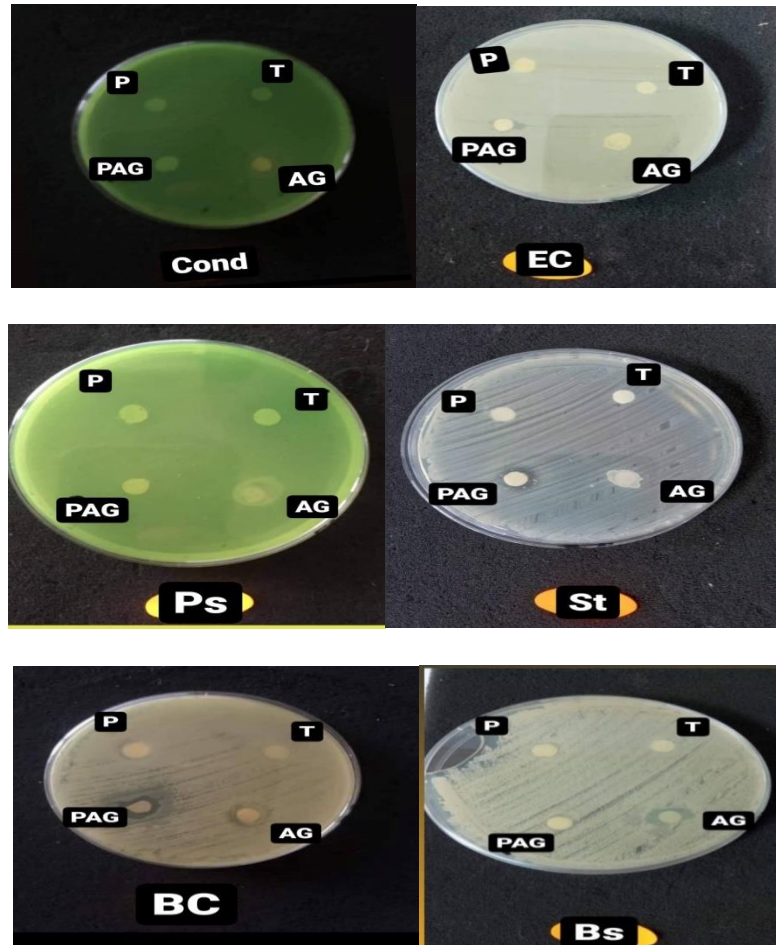
La confirmation d'activité antimicrobienne des matériaux obtenus par notre synthèse chimique nécessite une utilisation d'un solvant dans le quelle nôtre polymère est soluble et qui na pas une activité antimicrobienne pour qu'il peut jouer le rôle d'un témoin.

Les résultats obtenus indiquent que les matériaux étudiés montrent des zones d'inhibition avec différents diamètres. Ceci indique les différentes capacités d'activité antimicrobienne des souches utilisée figure 12

Et cela est du au diamètre d de mesure montré dans la figure ci-dessous n°11



**Figure.12** : Principe de la méthode de diffusion par disque



**Figure.13** : Résultats d’activités antimicrobiennes obtenues avec différentes souches testées

La mesure du diamètre des zones d’inhibition nous a permis d’obtenir les résultats montrés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau.6** : les diamètres des zones d’inhibition obtenus :

Souches	Diamètre de zone d’inhibition (mm)					
	BC	Ps	St	EC	Cond	Bs
PCL	10	10	12	15	18	8
AG	15	16	19	15	15	18
PCL-AG	20	30	20	25	30	12
Témoin	0	0	0	0	0	0

Le tableau7 montre une évaluation de l'activité antimicrobienne des microorganismes étudiés

**Tableau.7** : les résultats d'activité antimicrobienne

Activité Les souches	Avec PCL	Avec AG	Avec PCL-AG	Témoin (DMSO)
BC	Faible activité	Moyenne activité	Forte activité	Non actif
Ps	Faible activité	Moyenne activité	Forte activité	Non actif
St	Moyenne activité	Forte activité	Forte activité	Non actif
EC	Moyenne activité	Moyenne activité	Forte activité	Non actif
Cond	Forte activité	Moyenne activité	Faible activité	Non actif
Bs	Faible activité	Forte activité	Forte activité	Non actif

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

**Référence bibliographie**

- [1] Breen, C., Madejová, J., Komadel, P. (1995). Characterisation of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR spectroscopy and thermal analysis. *Journal of Materials Chemistry*, 5, 469-474. doi: 10.1039/JM9950500469
- [2] Čížel, B., Komadel, P., Bednáriková, E., Madejová, J. (1992). Mineralogical composition and distribution of Si, Al, Fe, Mg and Ca in the fine fractions of some Czech and Slovak bentonites. *Geologica Carpathica, Series Clays*, 43, 3-7.
- [3] Farmer, V.C. (1974). *Infrared spectra of minerals*. Mineralogical society. P. 133

## CONCLUSION GENERALE

---

### CONCLUSION

En conclusion, le polycaprolactone a été classé parmi la famille des polymères biodégradables qui ont de bonnes propriétés biologiques telles que : la biocompatibilité, la biodégradabilité, sa haute perméabilité, son utilisation dans les systèmes de libération contrôlée est très intéressante.

Dans notre travail

- nous avons abordé la polymérisation de la polycaprolactone et sa modification avec un acide gras en présence d'un catalyseur naturel solide, activé par l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  appelé Maghnite- $H^+$ . qui nous a permis d'obtenir de meilleurs rendements.
- Les produits synthétisés ont été entièrement caractérisés par des analyses IR et ATG suivies de tests de solubilité.
- L'analyse par spectroscopie FTIR a montré les principales bandes d'élongation et de déformation des groupements fonctionnels attendues par une polymérisation d'ouverture de cycle du monomère .
- L'activité antimicrobienne réalisée dans notre travail confirme la non-toxicité du polymère synthétisé qui lui permet d'être utilisé dans plusieurs domaines dont celui de la cosmétique médicale ainsi que dans les emballages alimentaires et agricoles.

