

Faculté des Sciences Exactes et de l'informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

Sarah boudia

Rabia belarouci

THEME:

Synthèse de polymère fonctionnel à base de la polycaprolactone

Soutenu le : 25/06/2023

Devant le jury composé de :

Président	: Pr. Amine BENMALTI	Université de Mostaganem
Examineur	: Dr. Mahmoud BELALIA	Université de Mostaganem
Encadrant	: Pr. Amine HARRANE	Université de Mostaganem
Co-Encadrant	: Dr. Leila Nacéra BELKHIR	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023



Remerciements

*Au terme de la rédaction de ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous a guidé et
Donné la force, le courage et la volonté pour arriver à accomplir ce travail.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs respects et nos forts remerciements à notre encadrant
Monsieur A.HARRANE Professeur à l'université de Mostaganem, pour sa disponibilité,
Pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour ses précieux conseils qui m'ont
Permis de mener à bien ce travail.*

*Nous remercions Mme. LEILA Nacera BELKHIR 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 sciences exactes et l'informatique de l'université Abdelhamid ibn
Badis- Mostaganem nos remerciements vont aussi aux ingénieurs de laboratoire de
pédagogie et laboratoire de recherche de biologie et à tous ceux qui ont contribué à la
réalisation de notre mémoire de fin de cycle.*

Nous n'oublions pas également de remercier tous les enseignants pour le savoir prodigué.

*Un remerciement pour les membres des jurys d'avoir bien voulu nous faire honneur
d'évaluer ce travail, et de l'enrichir par leurs propositions et remarques.*

*Enfin, nous voudrions remercier toutes les personnes qui interviennent de près ou de loin
pour l'accomplissement de ce mémoire.*

Merci



Dédicaces

Avant toutes choses, je remercie le bon dieu qui m'a donné la santé et la force de faire ce travail.

Je dédie ce travail, avant tout, à mes très chers parents, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

À mes cher frères SID AHMED et DJILALI je leur souhaite bonheur et la réussite dans leur vie et à mon soutien H Benzait.

À mon professeur Mr. AMINE HARRANE j'ai eu l'honneur d'être parmi vos étudiants et de bénéficier de votre riche enseignement.

À DOCTORANTE LEILA NACERA BELKHIR je vous remercie pour tous vos efforts fournis, qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant la période où on faisait l'étude

À mon ami et mon binôme RABIA qui je souhaite pour elle tout le bonheur et le succès dans sa vie.

*À mes chers ami(e)s et à toute ma promo de Master deux Chimie Appliquée, et
À tous ceux que je connaisse de près ou de loin, je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, santé, et de réussite.*

SARAH



Dédicaces

Au nom de DIEU le Clément et le Miséricordieux Louange à ALLAH le Tout-Puissant En tout premier lieu, je remercie le bon DIEU, tout puissant, de m'avoir Donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je dédie ce modeste travaille :

Aux êtres les plus chers que j'ai au monde ; Mes parents « Si je pouvais fleurir la terre de roses, si je pouvais illuminer le ciel entier d'étoiles scintillantes, je ne saurais jamais vous rendre, même un peu le bonheur et la lumière que vous avez toujours été dans ma vie».

A ma grande famille.

A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.

A tous mes collègues.

A tous mes collègues.

*Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre*

RABIA

Abstract

The objective of this study is to develop and synthesize a new biodegradable polymer. Polycaprolactone is an aliphatic polyester synthesized by ring opening of the caprolactone monomer, the latter has been chemically modified with the aromatic acid by using Maghnite H⁺ as an eco-catalyst. The polymers obtained were characterized by Different methods of analysis such as UV, IR, ATG and DSC. Then the microbial activity and antioxidant of the resulted polymer were evaluated.

Résumé

L'objectif de cette étude est de développer et de synthétiser un nouveau polymère biodégradable à base de la polycaprolactone. La polycaprolactone est un polyester aliphatique synthétisé par la réaction de la polymérisation par ouverture du cycle du monomère ϵ -caprolactone. , La polycaprolactone résultante a été modifié chimiquement avec de l'acide aromatique en utilisant la Maghnite H⁺ comme eco catalyseur . les polymères obtenu ont été caractérisés par différents méthodes d'analyse talque L'UV , IR, ATG, DSC. Ensuite l'activité microbienne et antioxydante ont été évalués dans ce travail.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير و تصنيع بوليمر جديد قابل للتحلل الحيوي يعتمد على البولي كابرلاكتون . بولي كابرولاكتون هو بوليستر أليفاتي يتم تصنيعه عن طريق فتح حلقة من مونومر الكابرلاكتون تم تعديل الأخير كيميائيا باستخدام حمض عطري (ماغنيت) كمحفز بيئي .تميزت البوليمرات التي تم الحصول عليها بطرق تحليل مختلفة مثل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء والتحليل الحراري والمسح التفاضلي المسعر. ثم تم تقييم النشاط الميكروبي ومضادات الأكسدة في هذا العمل .

LISTE D'ABREVIATIONS :

CL: ϵ -caprolactame

PCL: polycaprolactone

AA: Acide aromatique

P-AA: Polycaprolactone modifié

Mmt : Montmorillonite

ATG : analyses thermogravimétriques

T f : Température de fusion

PH : potentiel hydrogène

DCM : Dichlorométhane

DMSO : Diméthyle sulfacide

DPPH : 2,2-Diphenyl -1-Picrylhydrazyl

KBr : bromure de potassium

St : Staphylococcus aureus

BC : Bacillus cereus

PS : Pseudomonas aeruginosa

BS : klebsiella pneumoniae

Cond: Candida albicans

EC: Escherichia coli

T: Témoin

T° : Température

FTIR : Spectroscopie Infrarouge

DSC: differential scanning calorimetry

LISTE Des Figures

Chapitre I

Figure1: Polymérisation par ouverture de cycle du polycaprolactone.....	18
Figure2: Polycaprolactone.	19
Figure .3:Le tétraèdre.....	24
Figure.4 : Couche octaédrique	24
Figure.5 : Photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles.	25
Figure.6 :.Roche de la montmorillonite.	26
Figure.7: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [35].....	27
Figure.8: Forme d'une Bactérie Staphylococcus aureus.....	29
Figure.9: Forme de Pseudomonas aeruginosa.	29
Figure.10:Forme de Bacillus cereus.	30
Figure.11: Aspect morphologique d'une levure candida albicans.	30
Figure.12: Morphologie d'Escherichia coli.	31
Figure.13 : forme de bacillus subtilis.....	31

Chapitre II

Figure .1. Photographies de préparation de la Maghnite H ⁺	38
Figure .2. Photographie de polymérisation du polycaprolactone (montage a reflux).....	39
Figure.3. polycaprolactone synthétisé par la Maghnite H ⁺	40
Figure.4. Photographie modification du polycaprolactone.....	40
Figure.5. Photographie de polycaprolactone modifiée.	41
Figure.6. Photographie du test de solubilité du PCL (a) et PCL modifiée (b).....	42
Figure.7.Mécanisme réactionnel du teste DPPH	43
Figure.8. réaction du DPPH avec PCL modifié.....	43
Figure.9. spectrophotomètre UV.....	44
Figure.10 .photographies de réalisation de l'activité anti microbienne réalisation d'activation microbienne	45
Figure.11. Photographie du Spectroscopie Infra-Rouge.....	46
Figure .12. Photographies du préparation du pastille infrarouge.....	46
Figure.13: Photographies du l'instrument ATG SDT650.....	47

Chapitre III

Figure.1: Polymérisation de PCL (ROP)	50
Figure.2: Mécanisme réactionnel de la Polymérisation de PCL (ROP) [1].....	51
Figure.3 : Mécanisme réactionnel de modification de PCL avec l'AA.....	52
Figure4 : photographe de la solubilité du PCL (a) et PCL modifié (b).	53
Figure 5:caractérisation par IRTF de la mghnite brute	54
Figure .6 : caractérisation par IRTF de la Maghnite H ⁺	55

Figure.7 : Spectre IR de PCL.....	56
Figure.8: Spectre IR de PCL-AA.....	57
Figure 9 : ATG et DSC du PCL (a) et PCL modifié (b).....	58
Figure10 : Résultats d'activités antimicrobiennes obtenues avec différentes souches testées.....	60
Figure.11 : Pourcentages d'inhibition du radicale DPPH des antioxydants testés	61

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau1: Propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL.....	19
Tableau 2 : Caractéristiques des argiles.....	25

Chapitre II

Tableau 1: teste de solubilité du PCL et PCL modifié.	53
Tableau 2: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour PCL.....	55
Tableau 3 : principales bandes observés par le spectre IRTF	56
Tableau4 : les diamètres des zones d'inhibition obtenus :	60
Tableau5 : les résultats d'activité antimicrobienne	60
Tableau6: pourcentage d'inhibition de l'absorbance du radical DPPH par les différents échantillons	61

Table des matières

Remerciements.....	2
Dédicaces	3
Résumé.....	5
LISTE D'ABREVIATIONS :.....	6
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	9
INTRODUCTION GENERALE	13
Chapitre I	
Introduction.....	17
I. Définition des polymères.....	17
I.1. Les polymères biodégradables	17
I.2. Synthèse des polymères biodégradables	18
II. La polycaprolactone	18
II .1. Définition	18
II .2. Procédés d'obtention	18
II .3. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PCL	19
II .4. Applications de la polycaprolactone	20
III. Les méthodes de polymérisation du polycaprolactone	21
IV. Les Argiles	23
V. La montmorillonite:	26
VI. La Maghnite:.....	27
VI.1. l'activation de la Maghnite:.....	27
VII. Les acides aromatiques.....	27
VII. les espèces anti oxydantes	28
IX. L'activité Antimicrobiens :.....	28
IX .1. Généralités :.....	28
IX.2. Les bactéries gram positif et gram négatif :.....	28
Conclusion	32

Chapitre II

I. Introduction :	38
II. préparation du catalyseur	38
II.1. Argile (Maghnite) :	38
II.2. Activation de la bentonite (la Maghnite H ⁺):	39
III. polymérisation du polycaprolactone par maghnite H ⁺ :	39
IV. fonctionnalisation du polycaprolactone avec l'acide aromatique :	40
V. Etude de la de solubilité du polycaprolactone :	41
V.1. Généralité :	41
V.2. Mode opératoire :	42
VI. Propretés antioxydant :	43
VI.1 Protocole expérimentale :	43
VII. Test d'activité microbienne :	44
IX. Caractérisation du PCL et PCL modifié :	45
IX.1. Spectroscopie Infra-Rouge :	45
IX.1.1. Spectroscopie Infra-Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) :	45
IX.1.2. Préparation des échantillons Infra-Rouge	46
IX.2 Analyses thermiques :	46
Conclusion	47

Chapitre III

I. Introduction :	50
II. Synthèse du PCL :	50
II.1. Modification du PCL avec l'AA	51
III. Analyses chimiques :	52
III.1 : Teste de solubilité :	52
IV. Analyses caractéristiques :	53
IV. 1 : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier(FTIR) :	53
IV.1.1Caractérisation chimique de Maghnite brut et Maghnite-H ⁺ analysé par FTIR :	54
IV.1.2 : Caractérisation chimique du PCL analysé par FTIR :	55
IV.1.3 : La Caractérisation chimique du PCL-AA analysé par FTIR :	56
V. Analyse thermique	57

V.1 Analyse thermogravimétrique de PCL et PCL-AA :.....	57
V.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) du PCL et PCL modifié :	58
VI. Application antimicrobienne :	59
VII : Activité antioxydant :.....	60
Conclusion	62
CONCLUSION GENERALE	64

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères synthétiques sont devenus nécessaires pour plusieurs applications de la vie quotidienne. Ces polymères sont des matériaux non biodégradables, ils s'accumulent donc dans l'environnement et causent de graves problèmes. Les polymères biodégradables attirent maintenant l'attention en tant qu'alternative aux polymères conventionnels, ces derniers ont été étudiés intensivement ces dernières années en raison de leur utilisation dans de nouvelles domaines et leur contribution pour diminuer les problèmes causés par les matériaux non-dégradables [1].

Parmi les polymères biodégradables on trouve la poly (ϵ -caprolactone) qui est un polyester aliphatique synthétisé par la polymérisation par ouverture de cycle d' ϵ -caprolactone. Son application principale se trouve dans le domaine biomédical en raison de son non-toxicité et sa dégradabilité issue de l'hydrolyse des fonctions esters de la chaîne du polymère et de la biocompatibilité des produits de dégradation [2]. L'objectif de notre travail est de synthétiser de la polycaprolactone fonctionnalisée par un acide aromatique en utilisant la Maghnite H^+ comme catalyseur solide vert.

Notre but est de mettre en œuvre des matériaux avec des propriétés comparables à celles des polymères de grande diffusion, en l'occurrence l'ajout de l'acide aromatique permet d'améliorer les propriétés antioxydantes et antibactériennes de la PCL et de leur donner plus de stabilité thermique.

Cette mémoire est composée de trois chapitres,

- Le premier chapitre a été réservé aux généralités sur les polymères biodégradables et plus particulièrement la polycaprolactone, méthodes de synthèse et propriétés physicochimiques. Ce chapitre traite également les différents types des argiles et surtout la montmorillonite (Maghnite H^+) en plus il décrit aussi les types de bactéries pathogènes, les espèces antioxydantes, et les acides aromatiques.
- le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Nous présentons d'abord les méthodes de polymérisations et de fonctionnalisation du PCL, ainsi que l'activité antioxydante et antibactérienne du polymère modifiée.

Enfin, les techniques de caractérisations structurales et thermiques seront présentées.

- Le troisième chapitre regroupe les résultats de la caractérisation et les propriétés thermiques des PCL et PCL modifié ainsi que leur discussion. L'interprétation des différentes activités biologiques (antioxydant et antibactériennes) des produits résultants ont été aussi étudiées.

Références :

[1] M.Okdad .chemicalSyntheses of biodegradablepolymeres, prog .Sci27, p87:133 (2002).

[2] XB .Xiong, A.Mahmud , H. Uludag, A . Lavasanifar .biomacromolecules .

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une revue bibliographique sur les polymères biodégradables en particulier la polycaprolactone leur synthèse, leur propriétés physico-chimiques et leurs applications. Ce chapitre comprend aussi un petit rappel sur les acides aromatiques et le catalyseur utilisé.

I. Définition des polymères

Les polymères sont de grosses molécules formées à partir de la répétition continue des mêmes unités de base appelées monomères. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans la molécule finale (polymère) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on dit un haut polymère ; lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère. Les homopolymères sont constitués d'un seul type de monomère dont les unités se répètent dans la molécule ; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères [1].

I.1. Les polymères biodégradables :

Les polymères biodégradables sont des polymères qui peuvent subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés inorganiques ou de biomasse par l'action enzymatique de micro-organismes [2].

Les polymères biodégradables ont fait l'objet de nombreuses études pour développer des systèmes de libération contrôlée pour la recherche pharmaceutique.

Parmi Les polymères biodégradables les plus couramment étudiés la polycaprolactone (PCL) et leurs copolymères, étant l'un des plus importants matériaux biocompatibles et biodégradables, elle a été choisi pour son efficacité et de sa non-toxicité.

I.2. Classification des polymères biodégradables :

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

- ❖ polyesters produits par des micro-organismes.
- ❖ Polysaccharides naturels.
- ❖ Polymères synthétique, particulièrement les polyesters aliphatiques.
- ❖ Les polyesters aliphatiques tels que le poly (ϵ -caprolactone), poly (1-lactide), poly(Butylène Succincte), sont les plus commercialisés [4].

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 ϵ - caprolactone [5,6].

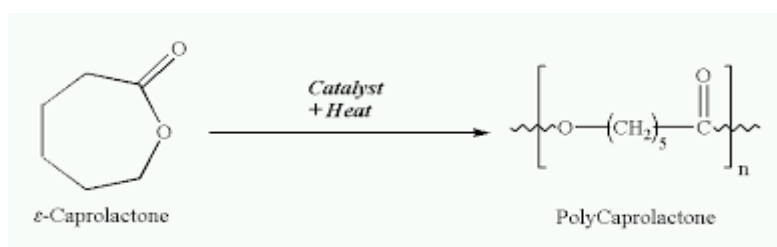


Figure1: Polymérisation par ouverture de cycle du polycaprolactone

II .2. Procédés d'obtention :

De gros efforts ont été faits pour développer les catalyseurs efficaces pour la polymérisation d'ouverture de cycle de l' ϵ - caprolactone Largement utilisé dans la synthèse de polyesters aliphatiques avec un poids moléculaire commandé. A ce jour,

ces catalyseurs basés sur divers métaux tels que l'aluminium, le titane, le zinc, l'étain, et métaux de terre rares ont été employés [7,8].



Figure2: Polycaprolactone.

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

Tableau1: Propriétés physico-chimiques et mécaniques du PCL [9,10].

Masse moléculaire (g/mol)	20 000 jusqu'à 100 000
Masse volumique (g/cm ³)	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. Applications de la polycaprolactone

En raison des bonnes propriétés physiques et biologiques du PCL telles que la biocompatibilité et biodégradabilité, non-toxicité et haute perméabilité, son utilisation en libération contrôlée.

Fait partie de nombreux sujets de recherche dans le domaine médical à travers le monde [11].

II .4.1. Domaine de la chimie industrielle :

La polycaprolactone et ses dérivés ont été employés dans le domaine de la chimie industrielle. On cite quelques exemples :

- Un additif pour les résines pour améliorer leurs caractéristiques finales (par exemple : résistance à l'impact). Il peut être mélangé à l'amidon pour abaisser son coût et augmenter la biodégradabilité [12].
- Elle est principalement utilisée comme plastifiant dans les domaines de l'emballage et des adhésifs [12].
- Peintures marines anti-fouling [poly(ϵ -caprolactone - Co- δ -valerolactone)] [13].
- Matériaux de construction : Lamelles de soufflage (copolymère composé de PA 6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 400%), moulage par injection (copolymère composé de PA 6,6 et PCL dont l'allongement à la rupture est de 120%) [14].

II.4.2. Domaine de la technologie biomédicale :

- Elle est particulièrement utilisée pour la préparation des dispositifs implantables à long terme [15].
- Dispositifs de fixation orthopédique [12, 16].
- En odontologie ou art dentaire (en tant que Resilon) pour le traitement des lésions parodontales [12].
- Fil de suture : vendu sous le nom de marque Monocryl [17,12].

II .4.3. Domaine de l'industrie pharmaceutique et cosmétique :

- Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules [18.19].

II.4.4. Domaine de l'agriculture :

➤ Films pour emballage [20].

III. Les méthodes de polymérisation de la caprolactone :

III .1. Polymérisation par voie chimique :

La polymérisation chimique de l' ϵ -caprolactone peut se produire selon différents mécanismes (cationique, anionique, et coordination-insertion).

III .2. Polymérisation cationique de l' ϵ - caprolactone :

Il existe de nombreux initiateurs disponibles, et leur sélection dépend de la polymérisabilité du monomère, en fait, de la capacité de l'initiateur à activer le monomère, et la réactivité du centre actif de croissance est étroitement liée aux propriétés anioniques générées par le système initiateur [21].

Les initiateurs pour la polymérisation par ouverture de cycle cationique peuvent être divisés en quatre catégories : [22].

- Acides protoniques (HCl, RCO₂H, RSO₃H, ...) .
- Acides de Lewis (AlCl₃, FeCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, ...) .
- Agents d'alkylation (CF₃SO₃CH₃, (CH₃)₂⁽⁺⁾⁽⁻⁾ SbF₆, ...) .
- Agents d'acylation (CH₃CO⁽⁺⁾⁽⁻⁾ SbF₆).

III .3. Polymérisation anionique de l' ϵ - caprolactone :

En revanche, la polymérisation anionique présente l'avantage d'une vitesse de réaction nettement plus élevée [22 ,23].

Les amorceurs les plus couramment employés sont :

- Des hydroxydes : KOH, C_sOH, ...
- Des dérivés organométalliques : BuLi, carbonyle de Na, ...

- Des carboxylates: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{PhCO}_2^- \text{NR}_4^+$
- Des alcoolates de métaux alcalins : CH_3ONa , TBuOK ,...

Ces amorceurs doivent être fortement nucléophiles pour fonctionner à des températures relativement basses (ce qui limite l'apparition de réactions secondaires).

III.4 Polymérisation par insertion-coordination de l' ϵ - caprolactone :

Comme nous l'avons souligné précédemment, la polymérisation ionique des lactones est perturbée par des réactions secondaires de transestérification intermoléculaire et intramoléculaire. Ces réactions secondaires sont dues à la trop grande réactivité des sites actifs alcoxydes, qui initient et propagent la polymérisation. Des moyens possibles pour retarder ou supprimer ces réactions et réduire la réactivité des alcoxydes, par exemple en modifiant la nature du contre-ion. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche utilisent comme initiateurs des alcoxydes et des dérivés organométalliques de métaux de transition des groupes II, III et IV du tableau périodique, tels que le zinc, le titane, le fer, en particulier le fer, l'aluminium et l'étain [23 ,24].

III.5.Polymérisation par voie enzymatique :

En plus des catalyseurs chimiques, les catalyseurs enzymatiques offrent un certain nombre d'avantages. Les polyesters biodégradables produits chimiquement, qui sont souvent de nature organométallique, doivent être complètement éliminés de l'utilisation dans les applications biomédicales.

Kobayashi et al ont démontré qu'une large gamme de lactones permet un accès enzymatique aux polyesters correspondants. Des variations dans la chimie de la réaction sont notées; elles dépendent du type de substrat et de l'enzyme utilisée [25 ,26].

III .6. Polymérisation par voie électrochimique :

Lorsque cela est possible, la synthèse électrochimique aboutit généralement à l'application de films polymères sur la surface de l'électrode. En règle générale, les réactions ont eu lieu sur des électrodes en or, en platine et en carbone vitreux. Les films polymères ainsi obtenus par Les films créés par électro polymérisation ont des propriétés plus précisément définies et contrôlées. En fait, les avantages suivants de cette méthode sont présentés : [27].

- ❖ Relative facilité de mise en œuvre.
- ❖ Obtention de films d'épaisseur et de structure contrôlées et reproductibles.
- ❖ Réactions secondaires minimales.

IV. Les Argiles :

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation Physique et mécanique puis par altération chimique. Les argiles représentent 82% des roches sédimentaires provenant de la décomposition lente des minéraux primitifs tels que : feldspath, micas, amphiboles, pyroxène et constituant donc l'essentiel du complexe d'altération.

Les particules d'argile sont généralement très petites ($< 2 \mu\text{m}$) et sont constituées de silicates hydratés L'aluminium et certains magnésium [28].

Les argiles sont classées en trois (3) grandes familles en fonction de l'empilement des couches, et la distance entre elles dite inter-foliaire :

- ✓ La Kaolinite.
- ✓ Le chlorite.
- ✓ Montmorillonite (Smectite) Ce sont des silicates lamellaires ou phyllo silicates qui résultent de l'empilement de deux formes minéralogiques de base, les feuillets tétraédriques et les feuillets octaédriques.

IV.1. Les feuillets tétraédriques :

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} , et Fe^{3+} .

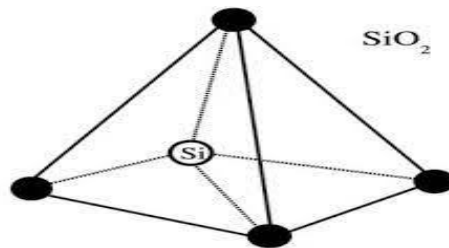


Figure .3: Le tétraèdre

IV.2. Les feuillets octaédriques :

Ils sont constitués d'octaèdre $\text{Al}(\text{OH})_6$ (ou éventuellement de $\text{Mg}(\text{OH})_6$), formant un réseau octogonal de recuit. Ces éclats de brucite ou de gibbsite sont électriquement neutres.

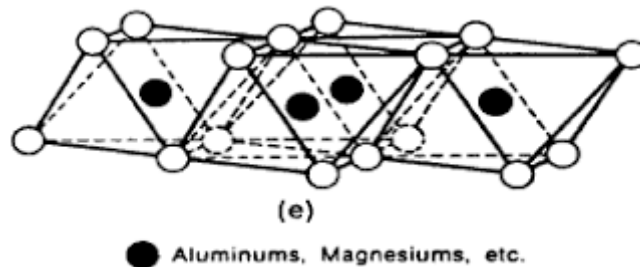
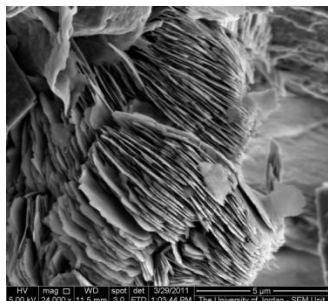


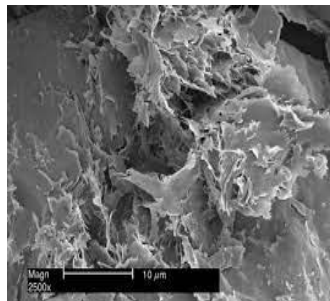
Figure.4 : Couche octaédrique

Tableau N° 02 : Caractéristiques des argiles

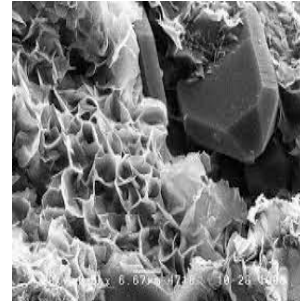
Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule (µm)	Surface spécifique m ² /g	C.E.C.en Meq /100g
Kaolinite	1 :1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectite)	2 :1	1	0.1	0.001	700-840	80-150
Chlorite	2 :1 :1	1	0.1	0.005	800	10-40



Kaolinite



Illite



Montmorillonite

Figure.5 : Photographies au Microscope Electronique à Balayage des argiles.

V. La montmorillonite:

La minérale montmorillonite est un phyllosilicate que l'on trouve généralement dans des cristaux microscopiques. Elle a été nommée en 1947 par DAMMOUR et SEVETAT pour honorer le nom de la montagne "mont morillon" près de Vienne où cette argile a été découverte pour la première fois et dont le nom technique et commercial est la bentonite.

La montmorillonite, membre de la famille des smectites, est argile de 2/1, c'est-à-dire que sa feuille centrale est dentée de deux feuilles tétraédriques. Les particules ont une forme de plaque avec un diamètre moyen d'environ 1 micromètre. Malgré le fait que la distance après l'usine 001 est principalement variable.

La bentonite est composée de 80 à 90 % du poids de la montmorillonite [29], le reste étant un mélange d'impuretés minérales telles que le quartz, la cristobalite et le feldspath.

La composition de la montmorillonite varie d'une bentonite à l'autre en fonction du type d'ions échangeables ou de la composition des couches [30].

Quelle que soit son origine, la bentonite présente des propriétés telles que le gonflement, la plasticité et des propriétés colloïdales [31].



Figure.6 :.Roche de la montmorillonite.

VI. 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 [32.33.34], ont montré qu'elle est composée essentiellement de matériaux de type montmorillonite.

VI.1. l'activation de la Maghnite:

La Maghnite-H⁺ est la bentonite de Maghnia activée par une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (0.25M).

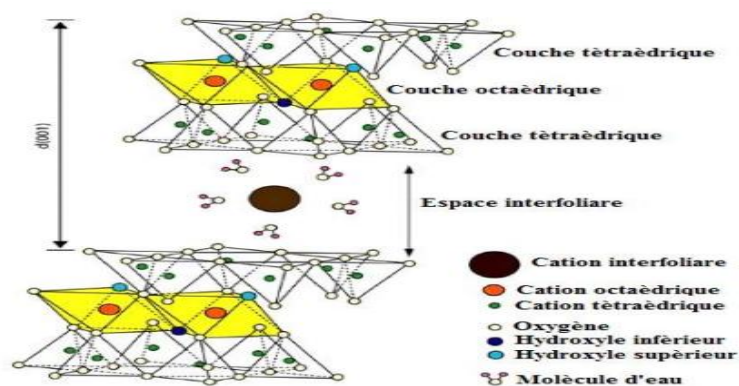


Figure.7: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [35].

VII. Les acides [aromatiques]

Les acides aromatiques sont des composés chimiques organiques contenant un groupe carboxyle (COOH) attaché à un noyau aromatique. Les noyaux aromatiques sont des cycles d'atomes de carbone conjugués, formant une structure plane avec un système de liaisons π délocalisées. Cette délocalisation des électrons dans le système π confère aux composés aromatiques des propriétés particulières, telles que la stabilité, l'odeur caractéristique et souvent des réactions chimiques spécifiques.

Les acides aromatiques peuvent être synthétisés à partir de différentes sources, notamment par oxydation de composés aromatiques contenant un groupe alkyle ou par réactions de substitution sur des noyaux aromatiques appropriés.

VII. les espèces antioxydantes

Les antioxydants sont des substances qui protègent les cellules contre les dommages causés par les radicaux libres, des molécules instables produites lors du métabolisme normal du corps ou exposées à des facteurs environnementaux tels que la pollution, le tabagisme et les rayonnements ultraviolets. Les radicaux libres peuvent endommager l'ADN, les protéines et les lipides cellulaires, contribuant ainsi au vieillissement prématuré et à certaines maladies. Les antioxydants peuvent être des vitamines, des minéraux, des enzymes ou des composés phytochimiques présents dans les plantes. Certains des antioxydants les plus couramment connus comprennent la vitamine C, la vitamine E, le bêta-carotène, le sélénium et les polyphénols. Chaque antioxydant a des propriétés différentes et peut agir dans différentes parties de la cellule pour protéger contre les dommages oxydatifs.

IX. L'activité Antimicrobiens :

IX .1. Généralités :

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires qui sont classés comme procaryotes car ils ne possèdent pas de membrane nucléaire. Cette caractéristique les distingue des autres organismes. Classification unicellulaire chez les eucaryotes (champignons, algues, protozoaires). Ils sont divisés en eubactéries et archées. Toutes les bactéries rencontrées en pathologie appartiennent au premier groupe [36].

IX.2. Les bactéries gram positif et gram négatif :

◆ Staphylococcus aureus

Staphylococcus aureus étant une bactérie vivante procaryote et Gram positif, il se retrouve dans le règne des Bactéries puis dans le phylum des Firmicutes. Sa taxonomie complète le positionne dans la classe des Bacilles et l'ordre des Bacilliales. En 2001, les chercheurs Garrity et Holt ont proposé de retirer Staphylococcus aureus de la famille Micrococcus (genre Micrococcus et

Stomatococcus) par analyse de séquence Sous-unité 16S de l'acide ribonucléique ribosomique (ARNr 16S) et autres analyse génétique [37].

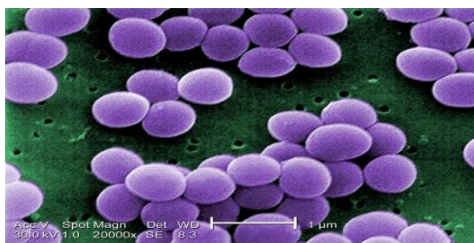


Figure.8: Forme d'une Bactérie *Staphylococcus aureus*.

◆ *Pseudomonas aeruginosa*

Pseudomonas aeruginosa est un bacille à Gram négatif omniprésent, en particulier Dans le sol et les milieux aquatiques, non sporulés, droit sou légers pliant. Il mesure 1 à 5 μm de long et 0,5 à 1 μm de large. Bien que cet agent pathogène, ayant un métabolisme oxydatif, non fermentatif, strictement aérobie, certains isolats ont capacité démontrée à se développer dans un environnement anaérobie. P.a est une bactérie mobile car présence polaire [38].



Figure.9: Forme de *Pseudomonas aeruginosa*.

◆ *Bacillus Creus*

Bacillus cereus est une longue spore de forme régulière, généralement en chaînes courtes. C'est Bacilles à Gram positif, mobiles, aérobies facultatifs et Forme des spores indéformables. B. cereus se développe sur de la gélose ordinaire. Les colonies ainsi obtenue sont été Gris clair, large, aux contours irréguliers [39].



Figure.10:Forme de Bacillus cereus.

◆ Candida albicans

L'espèce isolée la plus commune, responsable d'environ 50% des candidoses [40]. Cette levure existe dans le tube digestif à l'état symbiotique et peut traverser la continuité des voies génito-urinaires et respiratoires [41]. Bien que la race ne soit pas Candida albicans fait son apparition et C. albicans reste le modèle des recherches actuelles sur la candidose.



Figure.11: Aspect morphologique d'une levure candida albicans.

◆ Escherichia coli

Escherichia 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[42].

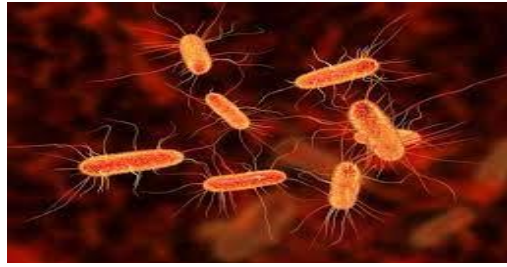


Figure.12: Morphologie d'Escherichia coli.

◆bacilus subtilis

C'est une bactérie à gram +. Sa longueur varie de 2 à 4 μm et sa largeur de 0,5 à 2 μm . Elle a pour forme cellulaire des bâtonnets droits à bout arrondis. Elle est mobile grâce à une ciliature péri triche (un système de flagelle qui recouvre tous les côtés de la surface d'une bactérie). Elle est aérobic stricte, sa température optimale est de 40 °C (espèce mésophile) et son type trophique est chimio hétérotrophe.



Figure.13 : forme de bacilus subtilis.

Conclusion

Dans ce chapitre on a donné un aperçu générale sur les polymères biodégradable est les méthodes de polymérisation de la polycaprolactone ainsi que quelques généralité sur les argiles, leurs structures, ensuite quelque concepts sur les espèces antioxydants et antimicrobienne.

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] Y.Dommergues ;F.Mangenot ;Ecologie Microbienne du sol.Masson&Cie ;Paris(1972).
- [3] M.OKada .Chemical syntheses of biodegradable polymers;Prog.Sci;27;P87-133.(2002)
- [4] G.F.Moore;S.M.Saunders;Advances in Biodegradable Polymers(RapraReview Reports);vol.9.no.2;(1997).
- [5] F. detrez, R.Seguella, G.Coulon, Etude des mécanismes de déformation d'un polymère semi-cristallin : le poly (ϵ -caprolactone), 18eme congrès Français de mécanique, 27-31, 2007.
- [6] 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 biodegradable porous films for use as wound coverings, *Applied biochemistry and Microbiology*, Vol 42, N°6, 631-635, 2006.
- [7] Jordi Reguant , Marguerite Rinaudo, Etude bibliographique sur les matériaux issus de labiomasse végétale, Etude co-financée par Agrice (Ademe), 1/09/98 - 31/05/99.
- [8] Anne Wawrezinieck, Jean-Manuel Péan, Patrick Wüthrich, Jean-Pierre Benoit, Biodisponibilité et vecteurs particuliers pour la voie orale, *Medecine/Sciences*, 24: 659- 664, 2008
- [9] Nina Quelenis, Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation, Fiche technique emballage, Fiche N° 45, Avril 2008
- [10] KeizoMakuuchi, Fumio Yashii, Shin Haxegawa, Hiroshi Mitonmo, Process for producing crosslinked polycaprolactone, Vol 19, N° 5, 977 - 203, 1999.
- [11] Jordi Reguant , Marguerite Rinaudo, Etude bibliographique sur les matériaux issus de labiomasse végétale, Etude co-financée par Agrice (Ademe), 1/09/98 - 31/05/99
- [12] <http://www.encyclopediefrancais.com>. (2007-2008)
<http://www.worldlingo.com/ma/en/wiki/fr/Polycaprolactone>.
- [13] 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.

[14] Andreas Koller, Matériaux composites : utilisation de fibres végétales, rapport FAT N° 503, 1998.

[15] Geovanna Gomez d'Ayala, Emilia Di Pace, Paola Laurienzo, Diletta Pantalena, Elvira Somma, Maria Rossella Nobile, poly(ϵ -caprolactone) modified by functional groups : Preparation and chemical - physical investigation, European Polymer Journal 456, 122-126, 2009.

[16] Pathiraja A. Gunatillake and Raju Adhikari, Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering, European Cells and Materials Vol. 5, PP 1-16, 2003.

[17] Anne Wawrezynieck, Jean-Manuel Péan, Patrick Wüthrich, Jean-Pierre Benoit, Biodisponibilité et vecteurs particuliers pour la voie orale, Médecine/Sciences, 24: 659-664, 2008.

[18] Jae Hyung Park, Mingli Ye and Kinam Park, Biodegradable polymers for Microencapsulation of drugs, Molecules 10, 146-161, 2005.

[19] Anne Wawrezynieck, Jean-Manuel Péan, Patrick Wüthrich, Jean-Pierre Benoit, Biodisponibilité et vecteurs particuliers pour la voie orale, médecine/sciences 24: 659-664, 2008.

[20] H.N. Rabetafika, M. Paquot – FUSAGx, L. Janssens, A. Castiaux – FUNDP, H.N. Rabetafika, Ph. Dubois - UMH, Développement Durable et Ressources Renouvelables, Projet CP/45, Janvier 2006.

[21] Michel Fontanille, Yves Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, 2005.

[22] Rebeca Dolbey, Rapra technology limited: Rapra review reports: Overviews covering the science and technology of rubbers and plastics, Vol 8, 0889-3144, 1995.

[23] Sylvain Caillol, Synthèse et caractérisation de nouveaux copolymères potentiellement auto associatifs, thèse de doctorat, Octobre 2002.

[22] N. Ropson, Ph. Dubois, R. Jérôme, and Ph. Teyssié, Macromolecular engineering of polylactones and viscosimetric analysis of the species active in the ring-opening polymerization of lactones, lactides and cyclic anhydrides as initiated by Aluminium triisopropoxide, Macromolecules 27, 5950-5956, 1994.

[24] Wei Yas, Ying Mu, Aihong Gao, Qing Su, Yijin Liu, Yanyu Zhang, Efficient ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone using anilido-imine-aluminium complexes in the presence of benzyl-alcohol, Polymer 49, 2486-2491, 2008.

[25] Colin Bonduelle, Hétérocycles oxygénés : Synthèse, réactivité, et application à la préparation de polymères biodégradables, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Décembre 2008.

[26]: Shuichi Mat Sumura, Enzymatic synthesis of polyesters via ring-opening polymerization, Adv Polym Sci 194: 95-132, 2006.

[27] Coulinbaly Mariame, Mama El Rhazi, les polymères conducteurs, les technologies de laboratoire, N° 12, Novembre -Décembre 2008.

[28] M elle : Safi Saliha Etude du comportement de la bentonite et caractérisation physico-chimique par FTIR au niveau de la société BENTAL – unité de Mostaganem23/06/ 2014.

[29] W.C.Kinght. Eng. Mining J.66, P 491. (1898).

[30] :U.Hofman, K.Endell, Wilm ; Kristallstruktur and quelling von Montmorillonit" ; Z.Krist. 86, 340-348. (1933).

[31] C.E.Marshall "Layer lattices and Base Exchange clays" ; Z.Krist. 91, 433-449. (1935).

[32] A.Driouch. "Polymérisation du THF par la Maghnite- H "; Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (1999).

[33] M.Makhloufia." Utilisation des spectrsopes 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).

[34] R.Meghabar, A.Megherbi, M.Belbachir.Polymer. 99, p 2397. (2003).

[35] Alain Meunier.2002 « Argiles. Edition scientifique GB ».

[36] Nauciel C and Vildé J. L (2005). Bactériologie médicale, 2ème Ed. Masson. Paris. pp: 5-10.

[37] 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 Macrococcus, p4-75.

[38] J.P. Euzéby, Abrégé de Bactériologie Générale et Médicale à l'usage des étudiants de l'école Nationale Vétérinaire de Toulouse, site web:<http://www.bacteriologie.net/generale/resistanceantibiotiques.html>.

[39] 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.

[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, Datry 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] Flandrois, J. (2000). Bactériologie Médicale. . Coll Azay. Puf.

CHAPITRE II
MATÉRIEL
ET
METHODES

I. Introduction :

Cette étude a été effectuée au sein de laboratoire pédagogique de la faculté des sciences exactes et de l'informatique et une partie a été faite au laboratoire de recherche de biologie, dans ce chapitre nous présentons les matériel et les méthodes employées ainsi que l'activité microbienne et antioxydant de notre matériaux.

II. préparation du catalyseur

II.1. Argile (Maghnite) :

La bentonite de Maghnia (petite ville dans la wilaya de Tlemcen, nord-ouest d'Algérie) ou la "Maghnite" a été largement étudiée par M. Belbachir et al [1 -2].

La Maghnite-H + un nouveau catalyseur à base de Montmorillonite, qui a été développé au Laboratoire de Chimie des Polymères, a montré des capacités catalytiques remarquables vis -à vis des réactions de polymérisation de plusieurs monomères vinyliques (styrène, isobutylene...) et hétérocycliques (THF,...) [3].



(a)



(b)

Figure 1. Photographies de l'argile avant (a) et après l'activation (b)

II.2. Activation de la bentonite (la Maghnite H⁺):

La Maghnite a été activée par des acides forts, comme l'acide sulfurique H₂SO₄ [3]

Dans un cristalliseur on mélange 40g d'argile brute broyée, tamisée et séchée avec 100 ml d'une solution d'acide sulfurique diluée (0.25M). On laisse le mélange sous une agitation magnétique pendant 48 heures à la température ambiante. Après on filtre l'argile traitée et on le lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une solution qui a un pH égal à celui de l'eau distillée puis on la sèche à l'étuve à température de 110 C° durant 24 heures, le catalyseur (Maghnite H⁺) est ensuite broyé, tamisé et conservé dans un flacon à l'abri d'humidité.

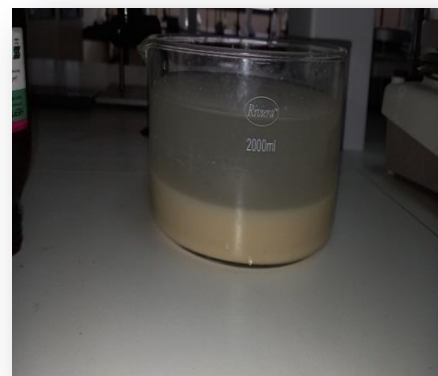


Figure .2. Photographies de préparation de la Maghnite H⁺

III. polymérisation du polycaprolactone par maghnite H⁺ :

Dans un ballon de 50 ml on ajoute 2 g de caprolactone avec 0,2 g du Maghnite H⁺ préalablement séchée à l'étuve à 105°C pendant 24H , le mélange réactionnelle est porté au reflux pendant 48H a 90°C .

La polymérisation a été réalisé en masse (absence de solvant). [4].

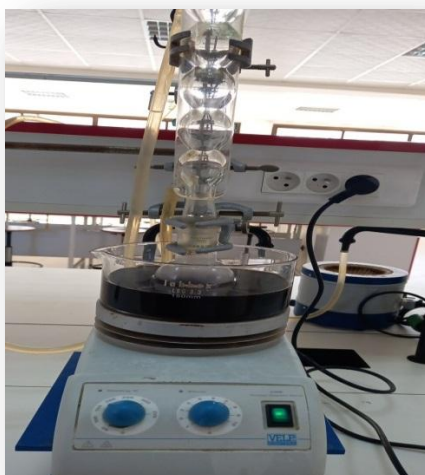


Figure .3. Photographie de polymérisation du polycaprolactone (montage a reflux).

Pour la purification, le produit obtenu à la fin de chaque expérience a été dissout dans le dichlorométhane (DCM). ensuite filtrée pour séparer le catalyseur puis le mélange a été versé dans un excès du méthanol pour récupérer le polymère (PCL) .

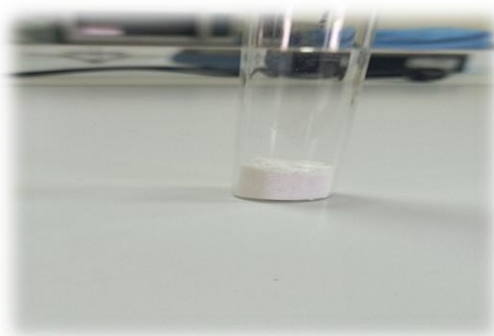


Figure.4. polycaprolactone synthétisé par la Maghnite H⁺.

IV. fonctionnalisation du polycaprolactone avec l'acide aromatique :

Dans un ballon de 50 ml on mélange 2 g de caprolactone et 2 g de l'acide aromatique avec 0.2 g de la Maghnite H⁺ préalablement séché à l'étuve.

Nous plaçons le ballon dans l'appareil à reflux et laissons le contenu du ballon réagir pendant 24 heures. À 100°C.



Figure.5. Photographie modification du polycaprolactone.

Le liquide visqueux obtenu a été filtré en ajoutant une certaine quantité de DMSO pour éliminer le catalyseur, puis le filtrat a été versé dans le méthanol Pour précipiter le polymère (P-AA).



Figure.6. Photographie de polycaprolactone modifiée.

V. Etude de la de solubilité du polycaprolactone :

V.1. Généralité :

La Solubilité d'un composé ionique ou moléculaire, appelé soluté est la concentration maximale de ce composé que l'on peut dissoudre ou dissocier dans un solvant à une température donnée.

On distingue trois types de solvant :

- Les solvants aprotique apolaires : possédant un moment dipolaire nul exemple : le toluène, le chloroforme.
- Les solvants portiques : possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène exemple l'eau, le méthanol...
- Le solvant aprotiques polaires : possédant un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes exemple le diméthylesulfoxy de DMSO.

V.2. Mode opératoire :

Dans un tube assai, on y introduit 0.2g environ de chaque produit synthétisé et on ajoute, par portions, jusqu'à 1 à 3 ml de solvant on agite rigoureusement après chaque addition, et, on observe si le composé se dissout complètement pour chaque type de solvant soit :

- 1) Aprotique apolaire : toluène, chloroforme, Dichlorométhane.
- 2) Polaire protéique : Méthanol, Ethanol.
- 3) Polaire : DMSO.

Tous les essais de solubilité sont réalisés à 22°C et 60°C.

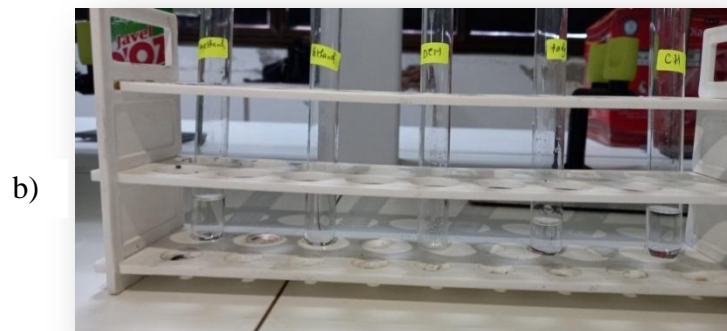
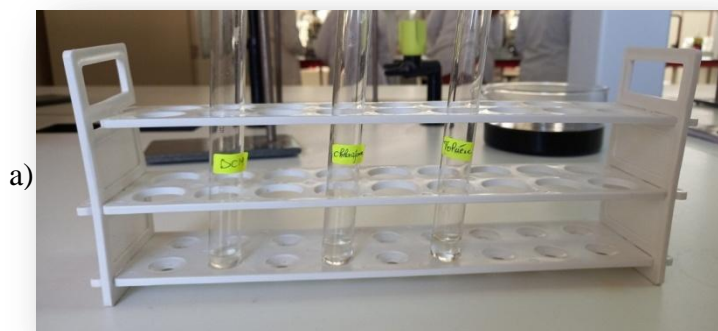


Figure.7. Photographie du test de solubilité du PCL (a) et PCL modifiée (b)

VI. Propriétés antioxydant :

L'étude de l'activité antioxydant des polymères synthétiser (PCL, PCL modifié) est testé selon la méthode du radical libre DPPH.

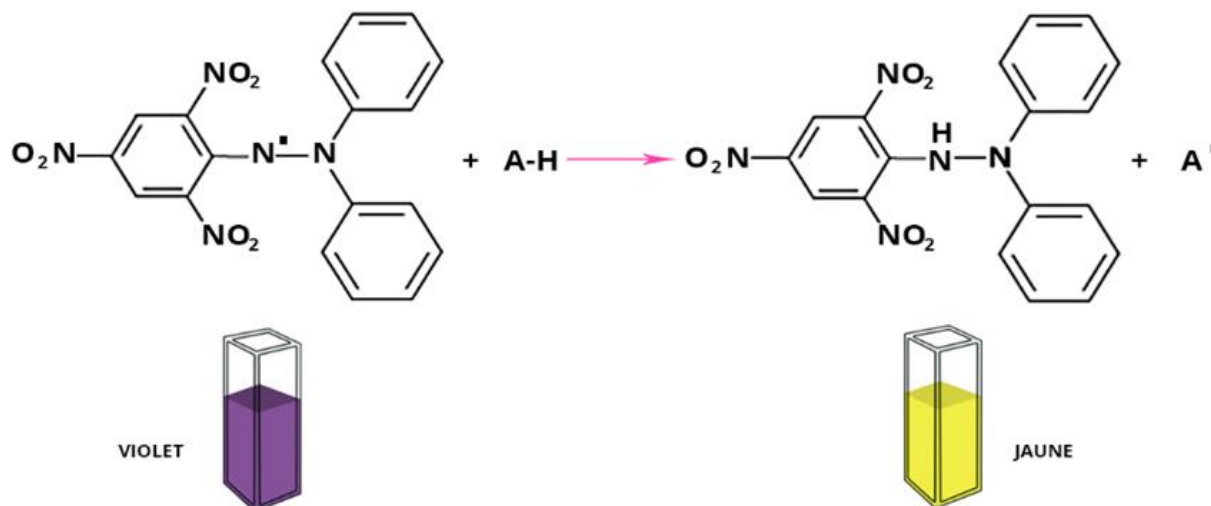


Figure.8.Mécanisme réactionnel du teste DPPH

VI.1 Protocole expérimentale :

La détermination de l'activité antioxydant par le test de DPPH a été effectuée en utilisant la méthode décrite par Molyneux (2003) légèrement modifiée. Une solution de DPPH[·] a été préparée en dissolvant 3 mg de ce produit dans 50 ml d'éthanol. Ensuite, à 100 µl de matériau

(PCL et PCL modifié) à une concentration donnée sont ajoutés 2000 µl de la solution DPPH. Les polymères sont testés à différentes concentrations ; puis les absorbances ont été mesurées à 517 nm après 30 minutes d'incubation à l'obscurité. Trois essais ont été effectués pour chaque concentration de produit test.



Figure.9. réaction du DPPH avec PCL modifié**Figure.10.** spectrophotomètre UV

VII. Test d'activité microbienne :

L'activité antimicrobienne a été évaluée contre la bactérie gram positif et les bactéries gram négatif et une levure.

Méthode de diffusion en disque : Les matériaux ont été testés pour leur activité antimicrobienne par la méthode de diffusion en disques, en utilisant 100 μ l de suspension des microorganismes testés. Le milieu Mueller-Hinton gélosé, stérile et refroidis jusqu'à 45-50°C, été distribués dans des boîtes de Pétri stériles de 9 cm de diamètre (15 ml) [5]. Les disques de papier filtre (6 mm de diamètre) ont été individuellement imprégnés avec 5 μ l de (PCL, PCL-AA, et DMSO comme contrôle) et ensuite placés sur la surface des milieux gélosés déjà inoculés avec les microorganismes testés.

Les boîtes de Pétri ont été ensuite incubées à 37 °C pendant 24H [6] L'activité antibactérienne de chaque molécule a été déterminée en mesurant le diamètre de la zone inhibition formée autour de chaque disque. La taille du diamètre de la zone inhibition reflète l'effet de ces molécules sur la souche testée. [7]



Figure.11 .photographies de réalisation de l'activité anti microbienne réalisation d'activation microbienne

IX. Caractérisation du PCL et PCL modifié :

IX.1. Spectroscopie Infra-Rouge :

IX.1.1. Spectrophotomètre Infra-Rouge à Transformation de Fourier (FTIR) :

Spectrophotomètre Infrarouge est un appareil de marque SHIMADZUIR Prestige-21 de Type VIEWIR.C' une méthode utilisée pour obtenir des informations du matériau ou bien pour déterminer les fonctions chimiques présentes dans une molécule [8].



Figure.12. Photographie du Spectroscopie Infra-Rouge.

IX.1.2. Préparation des échantillons Infra-Rouge

Les échantillons ont été broyés en présence d'une petite quantité de bromure de potassium (KBr), puis comprimés dans une pastilleuse sous pression réduite pour former de fines particules. Les pastilles sont met à l'étuve avant chaque lecture à 5.



Figure .13. Photographies de la préparation de la pastille infrarouge

IX.2 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⁻¹



Figure.14: Photographies du l'instrument ATG SDT650

Conclusion

Nous constatons d'après les expériences et les résultats d'analyses réalisés dans ce chapitre que :

- La modification du PCL avec L'acide aromatique est possible en utilisant l'argile (La MaghniteH+) comme catalyseur vert.
- Notre polymère obtenu été caractérisé par IR-TF et ATG, DSC.
- Le PCL-AA possède une activité antioxydant et microbienne remarquable.

Les Références :

- [1] A. Bendjama- « Etude de la bentonite algérienne : Application à la décoration des huiles», E.N.P, Alger, Thèse de Magister. (1981).
- [2] M. Makhoulfia - «Utilisation des spectroscopes 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).
- [3] Belbachir M., Bensaoula A, Composition and Méthode for Catalysis using Bentonite, US Patent 7,094,823 B2. (2006).
- [4] A .Harrane ,R. Meghabar and M.Belbachir, Desigend Monomers and polymers, volo8, No. 1, pp 11-24 (2005)
- [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 dyeremoval
- [8] S.R. Sandler, W. Karo, J. Bonesteel et E.M. Pearce, Polymers and characterization, p.99, (1998).
- [9] Ekoumou C. 2003. Etude phytochimique et pharmacologique de 5 recettes traditionnelles utilisées dans le traitement des infections urinaires et de la cystite. Thèse Pharmacie, Bamako, 147p

CHAPITRE III :
Résultats et
Discussions

I. Introduction :

Ce chapitre regroupe les résultats expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation de notre matériau.

II. Synthèse du PCL :

La synthèse de la polycaprolactone a été faite en masse en présence du Maghnite H⁺ comme catalyseur, c'est une réaction en chaîne qui suit trois étapes : l'initiation, propagation, terminaison.

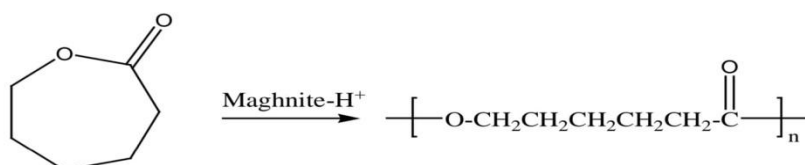


Figure.1: Polymérisation de PCL (ROP)

1. Initiation

- ❖ L'initiation consiste à une protonation du monomère d'où le proton attaque l'oxygène endocyclique et forme la charge positive.

2. Propagation :

- ❖ La propagation s'effectue par l'insertion successive des monomères de la scission de la liaison acyle-oxygène l'attaque du monomère s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile.

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 (Figure2).

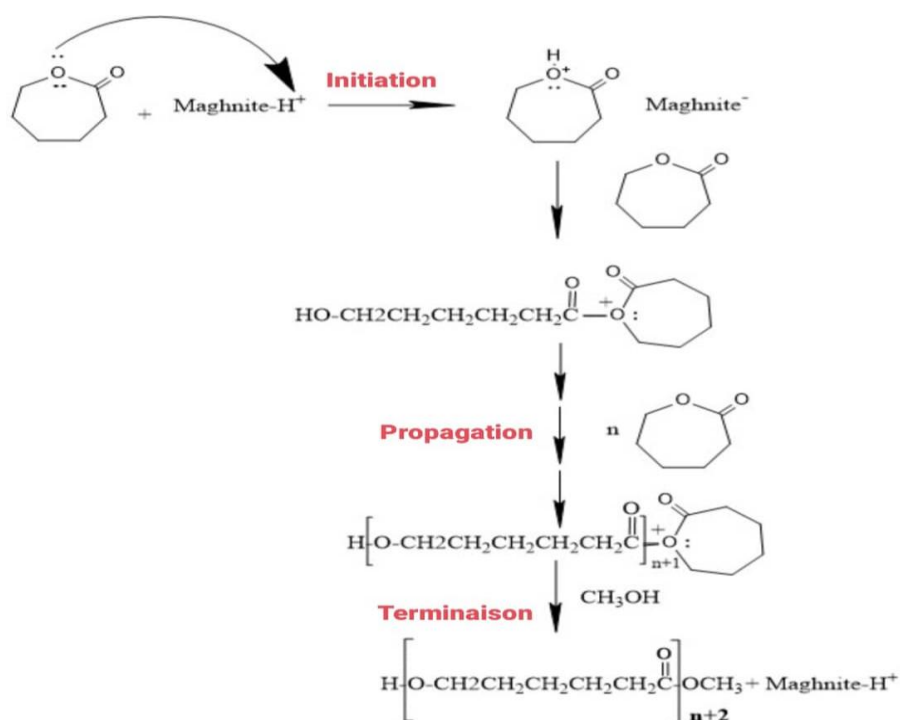


Figure.2: Mécanisme réactionnel de la Polymérisation de PCL (ROP) [1]

II.1. Modification du PCL avec l'AA

L'estérification de l'acide aromatique (AA) avec la polycaprolactone peut être catalysée par l'acide de Bronsted (Maghnite H⁺) comme le montre la figure 4.

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

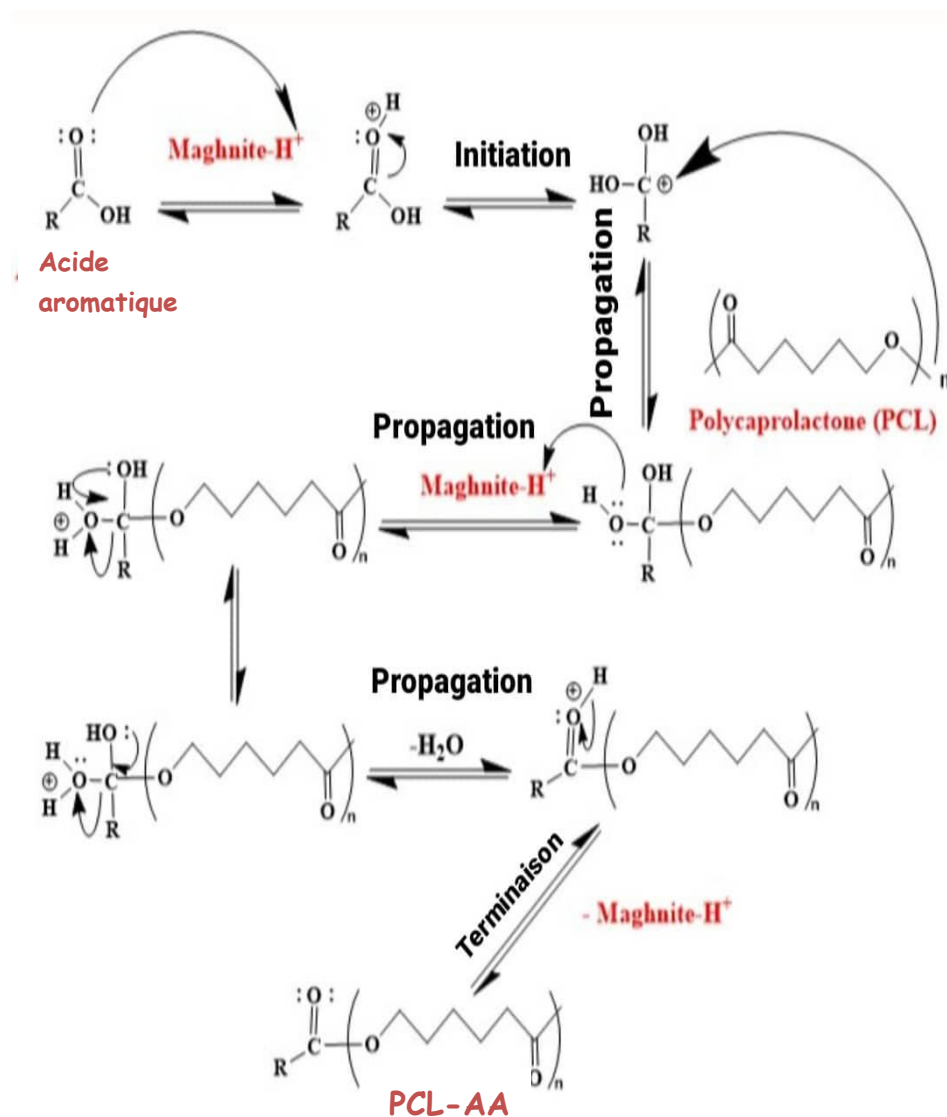


Figure.3 : Mécanisme réactionnel de modification de PCL avec l'AA

III. Analyses chimiques :

III.1 : Teste de solubilité :

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



Figure4 : photographie de la solubilité du PCL (a) et PCL modifié (b).

Tableau 1: teste de solubilité du PCL et PCL modifié.

	PCL	PCL modifié
Solvant aprotique apolaire		
Diclorométhane	Très soluble	Non soluble
Toluéne	Soluble	Non soluble
Chlorofome	Soluble	Non soluble
Solvant aprotique polaire		
DMSO	soluble	Soluble
Solvant protique polaire		
Méthanol	Non soluble	Non soluble
éthanol	Non soluble	Non soluble
Eau distille	Non soluble	Non soluble

IV. Analyses caractéristiques :

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

Spectrophotomètre Infrarouge est un outil pour déterminer les structures et les composés chimiques.

IV.1.1 Caractérisation chimique de Maghnite brut et Maghnite-H+ analysé par FTIR :

Les spectres IR de la Maghnite traitée et non traitée confirment la structure montmorillonite de la Maghnite d'après les spectres on observe des groupements liés à l'aluminium octaédrique a 3500 cm^{-1} la vibration de valence de SiO dans la couche tétraédrique.

Les bandes de déformation angulaire à 522 et 466 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons de type Si-O-Al.

Une bande faible à 1000 cm^{-1} attribuée au silicium tétravalent.

La comparaison des intensités de cette bande dans des spectres de la Maghnite traitée et non traitée permet en déduire qu' il y a une altération de la structure traduit par l'augmentation de cette intensité lors du traitement acide .

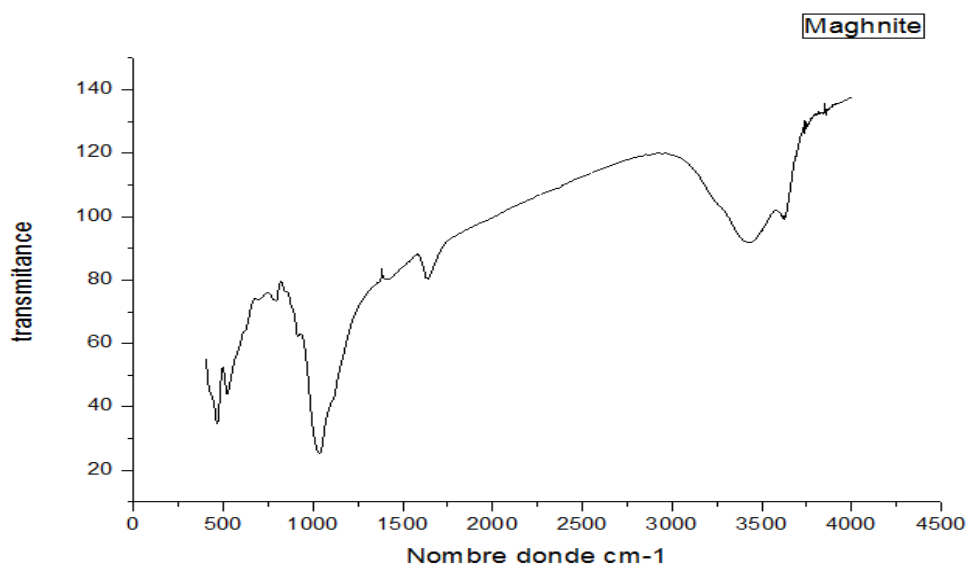


Figure. 5 : caractérisation par IRTF de la Maghnite brute.

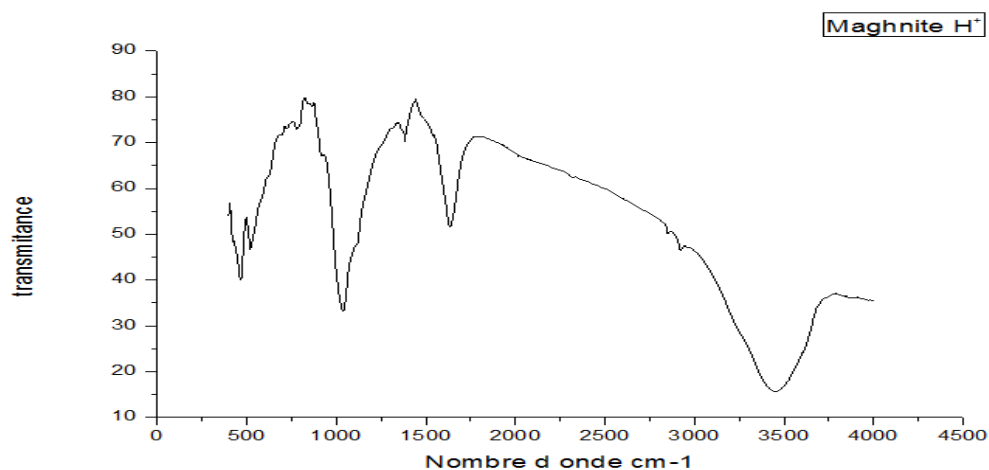


Figure .6 : caractérisation par IRTF de la Maghnite H⁺

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.7). Les vibrations caractéristiques des groupes carbonyles de l'ester linéaire (C=O) et des liaisons C-O sont observées à 1720 cm⁻¹ et 1192 cm⁻¹ respectivement

Tableau.2: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour PCL

Bandes (cm ⁻¹)	Fonctions organiques caractérisées
2850-3000	Fonctions C-H des groupements, CH _a
1720	Fonctions C=O
1192	Fonction C-O

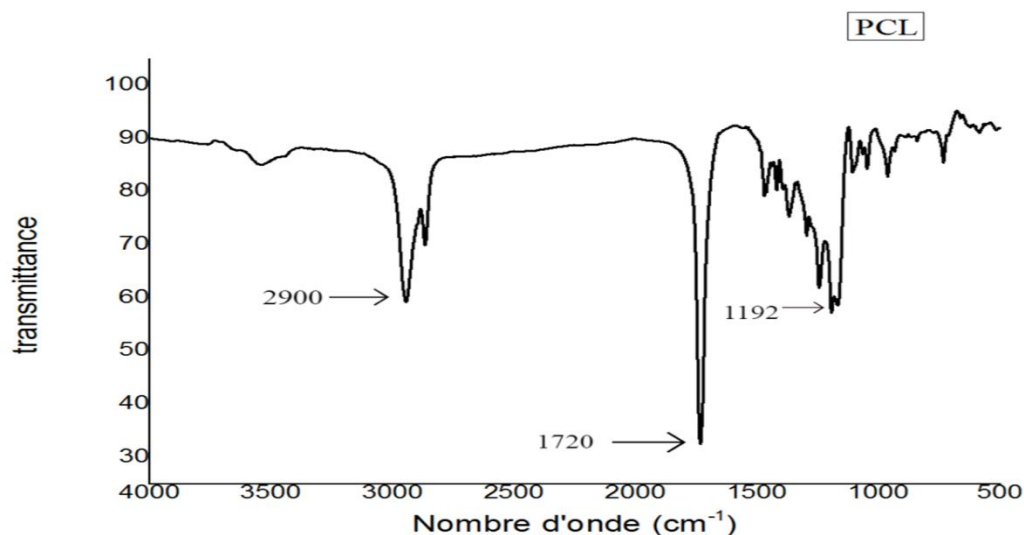


Figure.7 : Spectre IR de PCL

IV.1.3 : La Caractérisation chimique du PCL-AA analysé par FTIR :

Le spectre infrarouge (figure 8) du polymère modifié reflète les principales fonctions présentes dans le copolymère. La formation d'ester est également indiquée sur le résultat de la comparaison de analyse IR entre acide aromatique et ester de PCL-AA formé. la comparaison entre les deux résultats montre un déplacement chimique à un nombre onde de 1713 cm^{-1} qui se réfère au groupe C=O de acide carboxylique de acide aromatique à un nombre onde de 1720 cm^{-1} du groupe C=O de ester de PCL-AA. Cela montre que le PCL et acide aromatique ont réagi un avec autre pour former un ester de PCL mère.

Tableau 3 : principales bandes observés par le spectre IRTF

Bandes (cm^{-1})	Fonctions organiques caractérisés
1728 cm^{-1}	Groupement carbonyle (C=O)
$2866\text{-}2900\text{cm}^{-1}$	Elongation symétrique du groupement $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
$2100\text{-}2400\text{ Cm-1}$	Harmonie aromatique du l'acide aromatique (AA)

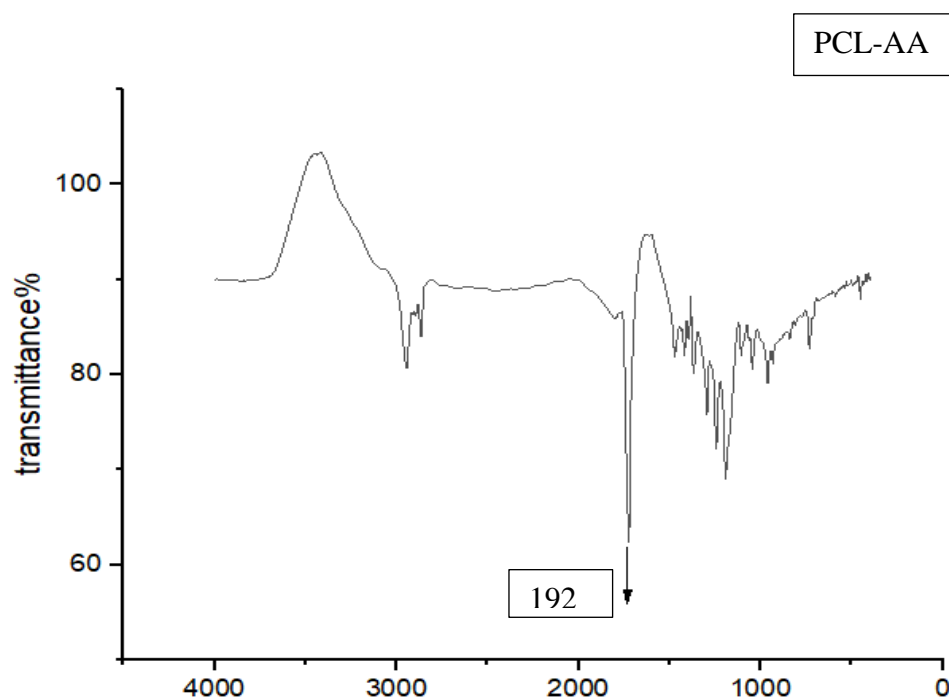


Figure.8: Spectre IR de PCL-AA

V. Analyse thermique

V.1 Analyse thermogravimétrique de PCL et PCL-AA :

L'analyse thermogravimétrique est considérée comme la méthode la plus importante pour étudier la stabilité des polymères elle surveille le changement de poids d'un échantillon en fonction de la température et de temps la stabilité thermique des polymères PCL et PCL-AA a été étudiée dans un intervalle de température compris entre 25°C et 700°C à une vitesse de 10°C/min sous azote une analyse thermogravimétrique est faite en utilisant l'appareil SDT 650.

Les thermo grammes obtenus pour le PCL et le PCL modifiée sont représentés dans la figure (9).

D'après l'analyse thermogravimétrique, on observe que le polymère PCL-AA présente une première dégradation au voisinage de 100°C qui dû à l'évaporation de l'eau et une dégradation comprise entre 200°C et 300°C avec une perte de poids de 70%.

V.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC) du PCL et PCL modifié :

D'après les thermo gramme obtenue, le PCL présente un pic endothermique à 56°C, il caractérise la température de fusion T_m (figure 9), après la modification de ce dernier on observe la disparition de la température de fusion du PCL cela est due à la perte de cristallinité par l'introduction de groupement aromatique au sein de la structure de la PCL.

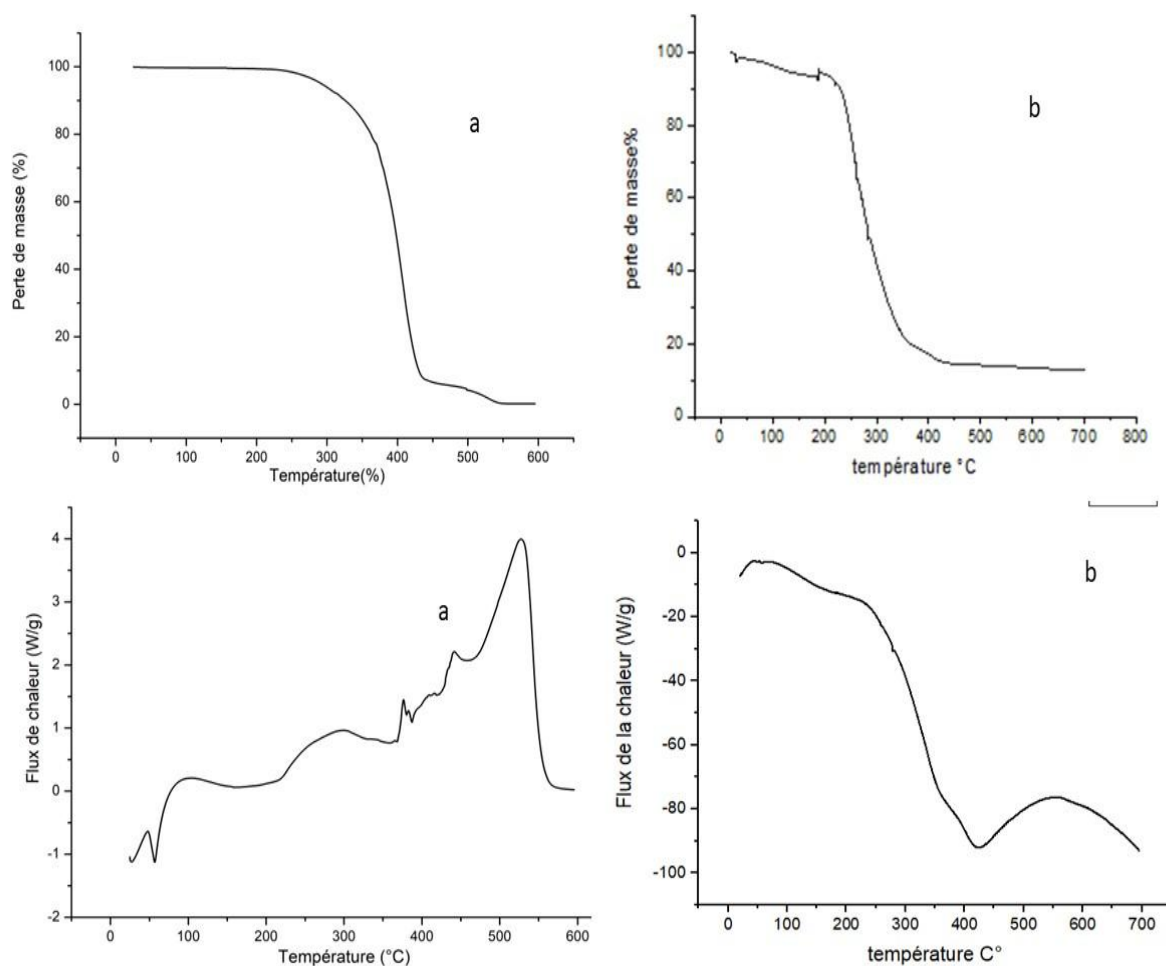


Figure 9 : ATG et DSC du PCL (a) et PCL modifié (b).

VI. Application antimicrobienne :

Les résultats obtenus ont montré que les matériaux étudiés présentaient des zones d'inhibition de différents diamètres. Ceci indique les différentes capacités d'activité antimicrobienne des souches utilisées.

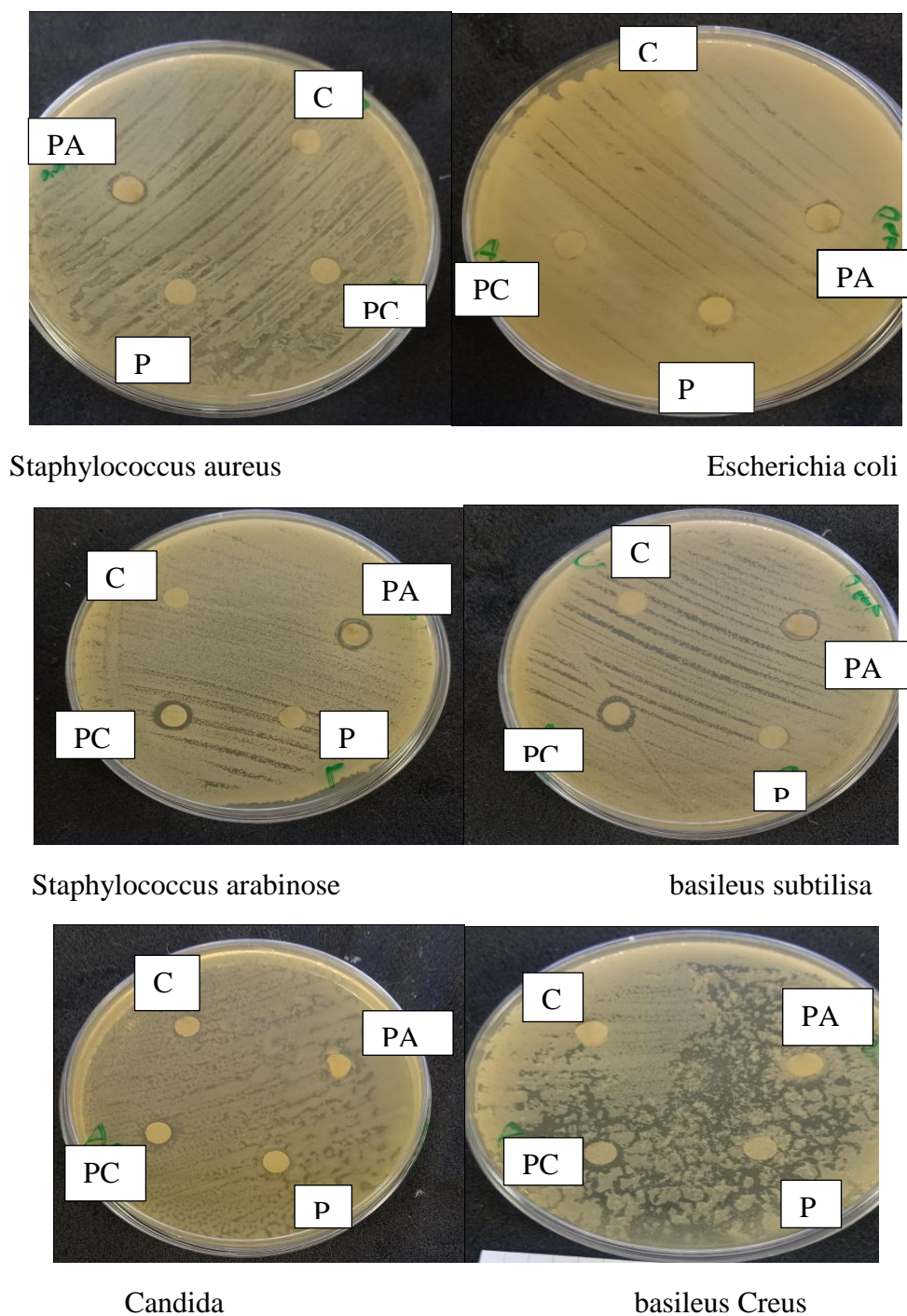


Figure.10 : Résultats d'activités antimicrobiennes obtenues avec différentes souches testées

Tableau.4 : les diamètres des zones d'inhibition obtenus :

Bactéries	Diamètre de zone d'inhibition (mm)					
	BC	PS	EC	St	Cond	BS
PCL	9	10	7	7	9	10
PCL- AA	9	9	6	9	10	10

Le tableau6 montre une évaluation de l'activité antimicrobienne des microorganismes étudiés.

Tableau.5 : les résultats d'activité antimicrobienne

Bactéries	PCL-AA	AA	DMSO
BC	Fort activité	Fort activité	Non actif
PS	Fort activité	Fort activité	Non actif
EC	Fable activité	Fable activité	Non actif
St	Fort activité	Fable activité	Non actif
Cond	Fort activité	Fort activité	Non actif
BS	Fort activité	Fort activité	Non actif

VII : Activité antioxydant :

Les résultats de l'activité antioxydante au DPPH sont représentés par les pourcentages d'inhibition pour chaque concentration ainsi que les valeurs de la concentration d'inhibition de 50%.

L'absorbance a été mesurée à 517nm, six tests ont été effectués pour chaque concentration testée.

Pour chaque matériaux nous avons déterminé la valeur IC50 qui la concentration de l'échantillon testé nécessaire pour réduire 50% de radical DPPH.

$$I\% = \frac{A_{\text{control}} - A_{\text{échantillon}}}{A_{\text{control}}}$$

Tableau.6: pourcentage d'inhibition de l'absorbance du radical DPPH par les différents échantillons

	Concentration mg/ml	6.25	12.5	25	50	100	200
I%	PCL	10.93	16.17	25.75	28.74	34.98	40.74
I%	PCL-AA	28.06	33.94	42.79	60.74	67.85	76.48

Et pour le IC50 de demi réaction =100mg /ml

- Pour PCL le IC50 = 34.98%
- Pour PCL-AA le IC50= 67.85%

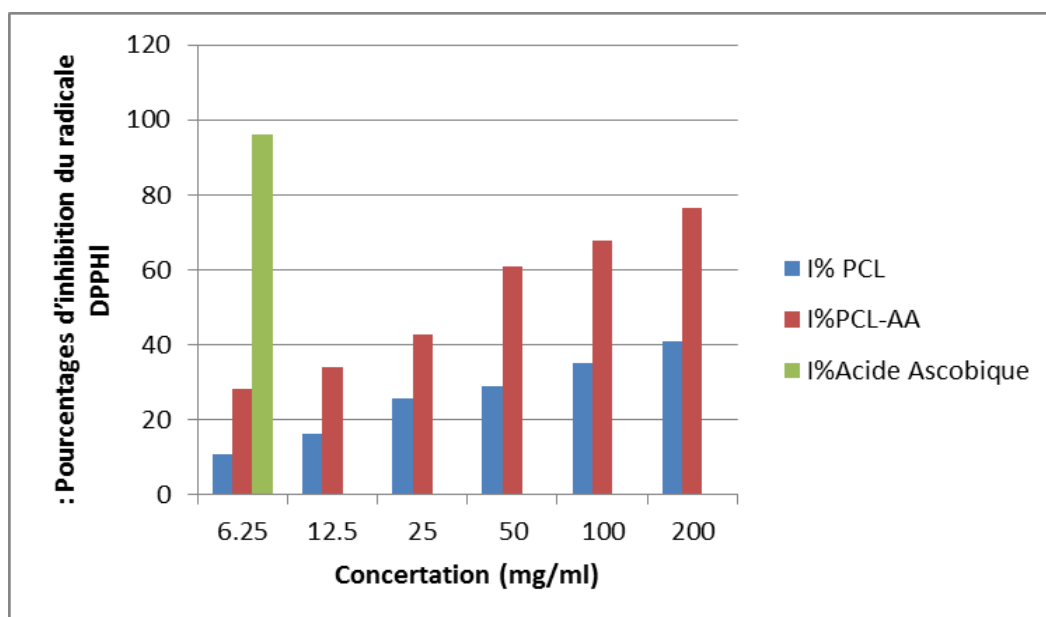


Figure.11 : Pourcentages d'inhibition du radicale DPPH des antioxydants testés

Lorsque l'on compare le PCL-AA et le PCL, le premier présente une activité de piégeage remarquable figure 10, le taux d'inhibition augmente significativement de 28.06% à 76,48% avec l'augmentation de la concentration, par rapport au PCL non modifié.

L'amélioration de l'activité DPPH peut être attribuée à l'apparition de modification chimique lors de la copolymérisation de la polycaprolactone avec l'acide aromatique.

L'activité antioxydante de notre matériaux a été comparé par rapport de l'acide ascorbique (vitamine C) le dernier présente une activité de piégeage de 96%.

Conclusion

Nous constatons d'après les expériences et les résultats d'analyses réalisés dans ce chapitre que :

- ❖ La polymérisation d' ϵ -caprolactone et sa modification chimique par l'acide aromatique, catalysées par la Maghnite , ont été effectuées avec succès. Les méthodes d'analyse structurale confirment les structures du PCL et PCL modifiée résultants.
- ❖ La PCL modifiée obtenue a montré une activité microbienne et antioxydant due la présence du groupement aromatique au sein de la structure du polymère.

Les references:

- [1] A.Harrane, R.Mghabar ,M.Belbachir . « kinitics of the ring opening polymerigration of ϵ -caprolactonecatalyzedby a proton exchanged montomamorlilionite clay, Reactive and functional polymers “ 66” 1696 – 1702 .(2006).

CONCLUSION GENERALE

Notre étude à portée sur la synthèse et sur modification du PCL avec l'acide aromatique en utilisant une argile modifiée comme catalyseur verte, la Maghnite H⁺

- Les différentes analyses structurales, et thermiques (UV, IRTF, ATG, DSC) confirment les structures et les propriétés de la PCL et de la PCL-AA .

- L'activité microbienne et antioxydante de la PCL-AA modifiée, confirmées par des tests d'incubation avec différentes bactéries et au DPPH, lui permet d'être utilisé dans plusieurs domaines tel que les emballages alimentaires et agricoles, médicale,

- en perspective pour mieux confirmer la fonctionnalisation du PCL, nous avons besoin de faire d'autres analyses telles que la DRX, RMN du proton et du carbone 13.

Annex

I. Les réactifs :

I.1.Argile (la Maghnite) :

L'Algérie possède les plus importants gisements de bentonite (magnésite) d'un point de vue économique au nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Bouhrara) d'où vient le nom de Maghnite [1].



I.2.Gelose :

La **gélose** est une substance nutritive favorisant ou inhibant (*selon sa composition*) la prolifération et le développement des bactéries. Il s'agit donc du milieu de culture des bactéries.

Elle est utilisée dans les laboratoires pour déterminer le niveau d'efficacité de nouveaux antibiotiques, tester la résistance bactérienne vis-à-vis de produits déjà connus, ou plus simplement, pour isoler ou cultiver des bactéries. La gélose se différencie du bouillon, la plupart du temps de bouillon de bœuf, par sa solidité due, dans sa composition, à la présence d'agar-agar à hauteur de 20 g/L environ.



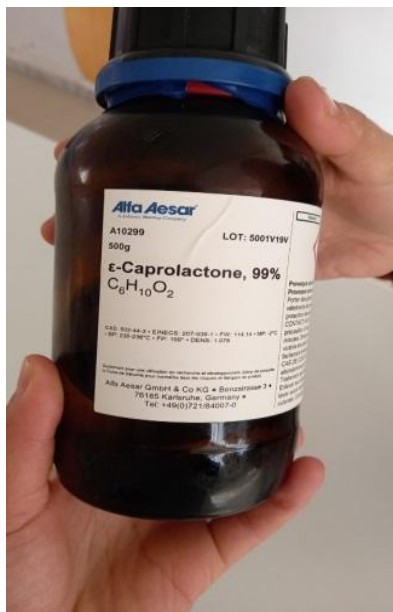
I.3.L'ε-caprolactone :

Le monomère est d'une grande pureté .il est utilisé sans purifications supplémentaires. C'est un liquide incolore miscible avec la plupart des solvants organiques, son nom est dérivé de l'acide caproïque.

Les propriétés physiques et chimiques :

Solubilité	Formule chimique	Masse molaire	Pression de vapeur saturante	Densité à 25°C	T° d'ébullition	Masse volumique
Soluble dans l'eau	$C_6H_{10}O_2$	114.1424	0.013 mbar (20°C)	1.03 g/cm ³	235°C	1.078 g.cm ⁻³

Pression de vapeur saturante : 0.013 mbar (20°C)

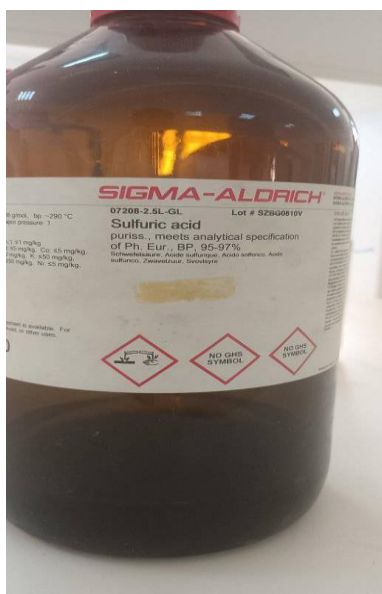


I.4. Acide sulfurique :

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 hydrogéo-sulfate [2].

Propriétés physiques et chimiques :

Masse volumique	Formule moléculaire	Masse molaire	La pureté	Densité à 25°C	T° d'ébullition	Solubilité à 20°C
1.83 g/cm ³	H ₂ SO ₄ ou H ₂ O ₄ S	98.08g /mol	98 %	1.840g /ml	340°C	745g/l



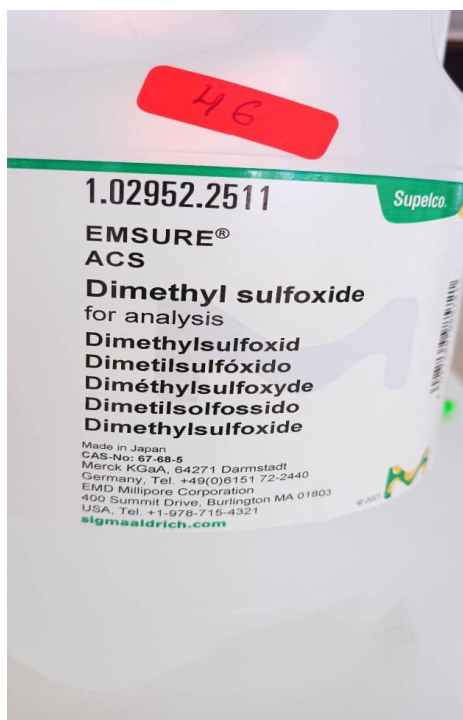
II. Solvants :

II.1. Diméthyle sulfoxyde (DMSO) :

Le diméthylsulfoxyde ou DMSO est un solvant polaire organosulfuré, aprotique. Il se présente comme un liquide incolore, qui dissout à la fois des composés polaires et non-polaires, et qui est miscible dans une large gamme de solvants organiques, ainsi que dans l'eau. [2]

Propriétés physique et chimique :

Solubilité à 20°C	Formule moléculaire	Masse molaire	Masse volumique	Densité	T° d'ébullition	T° fusion
1000 g/L	C ₂ H ₆ OS	78.133 g/mol	1,1 g/cm ³	Liquide: 1,1 Vapeur : 2,7	190.85°C	18.5°C

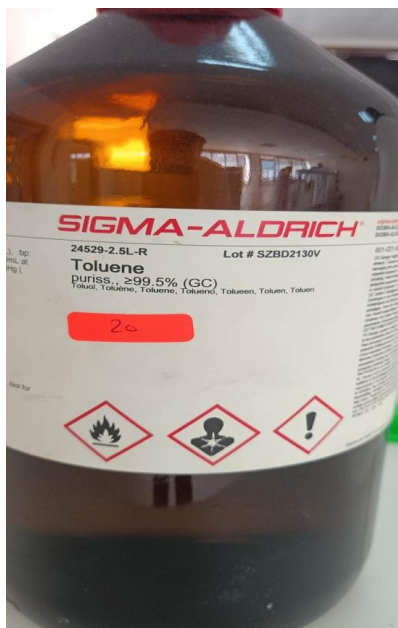


II.2. Toluène :

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 [2].

Propriétés physiques et chimiques :

Masse volumique	Formule moléculaire	Masse molaire	La pureté	Densité à 25°C	T° d'ébullition	Solubilité
867 kg/m ³	C ₆ H ₅ CH ₃ ou C ₇ H ₈	98.14g/mol	99.5%	0.865 g/ml	110-111°C	0,53g l ⁻¹ dans l'eau



II.3.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 [2].

Propriétés physiques et chimiques :

Masse volumique	Formule moléculaire	Masse molaire	La pureté	Densité à 25°C	T° d'ébullition	Point de fusion
1,49 g/cm ³	CHCl ₃	119,38 g/mol	99.0- 99.4%	1.476 - 1.483g /ml	60.5- 61.5°C.	- 63,5 °C



II.4. Dichlorométhane :

Le dichlorométhane est un hydrocarbure chloré liquide clair, incolore, inflammable et volatil, Son odeur émet des fumées hautement toxiques de phosgène lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition [2].

Propriétés physiques et chimiques :

Masse volumique	Formule moléculaire	Masse moléculaire	La densité	La pureté	T° d'ébullition	Point de fusion
1,33 g/cm ³	CH ₂ Cl ₂	84.93g/mol	1.33 g/ml	99 %	39.6°C	-96,7 °C

II.5. 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 dosel pour la consommation des moteurs. [2]

Propriétés physiques et chimiques :

Masse volumique	Formule chimique	Masse molaire	Densité	D'ébullition	T° de fusion	La Pureté
789 kg/m ³	C ₂ H ₅ OH	46.07g/mol	0.789 g/ml	78-78.5°C	-114°C	96%



II.6.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 [2].

Propriétés physiques et chimiques :

Formule chimique	Masse molaire	La pureté	T° d'ébullition	Masse volumique	Masse volumique	Point de fusion
CH ₄ O	32.04g/mol	99.9%	64.7C°	792 kg/m ³	792 kg/m ³	-97,6 °C



Les références:

[1] A.Driouch. "Polymérisation du THF par la Maghnite- H ", Mémoire de Magister, Université Es-senia, Oran, (1999).

[2] Computed by LexiChem 2.6.6 (PubChem release 2019.06.18)