

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :

**M. MOUHOUCHE Mohamed Anouar**

**M<sup>elle</sup>. YANINA Imane**

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

Filière : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

**Thème :**

**Étude de la biodégradation de nanobiocomposite à base de la polycaprolactone (PCL) et l'halloysite (HNT)**

**Devant le jury composé de :**

Mme Halem Zohra	MCA	UAMOB	Présidente
Mme Iggui Kahina	MCA	UAMOB	Encadreur
M. Berriche Lakhdar	MCB	UAMOB	Examineur
Mme. Aishour Amina	MCB	UAMOB	Examinatrice

Année Universitaire 2022/2023

# Remerciements

*Au terme de ce travail nous tenons en premier lieu à remercier le bon dieu qui nous a donné la force et la patience pour terminer ce travail dans des bonnes conditions morales et matérielles.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement notre promotrice Madame K. IGGUI pour sa disponibilité, son écoute, son orientation, sa bienveillance ainsi que sa générosité scientifique.*

*Nos vifs remerciements s'adressent en particulier à madame HALEM Zohra, chef d département pour son accompagnement et sa disponibilité*

*Nous tenons également à remercier, le président et les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail de fin d'étude.*

*A remercier aussi, mes enseignants, le personnel administratif et technique ainsi que les ingénieurs de laboratoire pour leur aide et leur gentillesse.*

*A tous nos collègues de la promotion 2023 de chimie des matériaux*

*Merci à tous*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont toujours été à mes côtés et m'ont soutenu et encouragé durant ces années.*

*À mes chers frères : Ayoub, Okba, Ishak*

*À mes grands-parents et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail*

*À ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de  
l'amour*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je  
souhaite plus de succès*

*Sans oublier mon binôme*

*Imane*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à mes parents, ma famille et mes professeurs. Votre soutien indéfectible et vos conseils ont été inestimables dans mon cheminement. Merci de m'avoir façonné qui je suis aujourd'hui.*

*Mohamed*

## Sommaire

Liste des abréviations .....	8
Liste des figures.....	10
Liste des tableaux .....	13
Introduction générale.....	15
Chapitre I.....	18
Synthèse bibliographique .....	18
I. Généralité sur les polymères biodégradables.....	18
I.1. Définition d'un polymère biodégradable.....	18
I.2. Classification des polymères biodégradables .....	18
I.2.1. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimie) .....	18
I.2.2. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.....	18
I.3. Polycaprolactone (PCL) .....	20
I.3.1. Structure et Synthèse .....	20
I.3.2. Propriétés de Polycaprolactone .....	24
I.3.3. Applications de la polycaprolactone : .....	26
II. Généralité sur les argiles.....	26
II.1. Définition.....	26
II.2. Classification des argiles .....	27
II.2.1. Classification selon la composition chimique et la structure .....	27
II.2.2. Classification selon la couleur.....	32
II.3. Kaolin .....	33
II.3.1. L'Halloysite.....	33
II.3.2. Propriétés de l'halloysite.....	34
III. Les nano-composites .....	35
III.1. Structure des nanocomposites .....	36
III.2. Élaboration des nanocomposites : .....	36
III.3. Les domaines d'application :.....	36
IV. Généralité sur la biodégradation.....	37

IV.1. Définition de la biodégradation .....	37
IV.1.1. Conditions aérobies .....	37
IV.1.2. Conditions anaérobies .....	37
IV.2. Les étapes de la biodégradation.....	37
IV.2.1. Première étape ou dégradation primaire.....	38
IV.2.2. Seconde étape ou biodégradation ultime.....	38
IV.3. Facteurs de la biodégradation : .....	38
IV.3.1. Facteurs biologiques : .....	38
IV.3.2. Facteurs Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation.....	39
IV.4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité (biodégradation) .....	39
IV.4.1. La demande chimique en oxygène DCO.....	39
IV.4.2. La demande biochimique en oxygène DBO.....	40
IV.4.3. Le Compostage.....	40
V. État de l'art sur la biodégradation de la PCL .....	44
Chapitre II.....	49
Matériaux et Méthodes Expérimentales .....	49
I. Matériaux utilisés.....	49
I.1. La polycaprolactone (PCL) .....	49
I.2. L'hallowite (HNT).....	50
II. Préparation de films de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT .....	51
III. Évaluation de la biodégradation de Films PCL et nanobiocomposite PCL/HNT en condition de compostage .....	51
IV. Paramètres de Suivi du processus de compostage .....	52
IV.1. Suivi de la température .....	52
IV.2. Suivi du taux d'humidité .....	52
IV.3. Suivi de l'odeur .....	52
IV.4. Suivi de l'aspect visuel .....	52
V. Paramètres d'évaluation de la biodégradation des fragments.....	52
V.1. Mesure de pH.....	52
V.2. Évolution de la perte en masse .....	53

V.3. Évolution de l'aspect visuel des fragments .....	53
VI. Test de culture bactérienne pour le compost mur .....	53
VII. Les solides volatils .....	54
VIII. Techniques d'analyses.....	55
VIII.1.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) .....	55
VIII.2.Diffraction des rayons X (DRX) .....	55
Chapitre III .....	57
Résultats et discussion .....	57
I. Analyse de la structure cristalline de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT par diffraction des rayons X .....	58
II. Analyse de la structure chimique de la PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT par IRTF	60
III. Suivi des paramètres du processus de compostage .....	61
III.1. Suivi de la température de l'étuve .....	61
III.2. Suivi du taux d'humidité.....	62
III.3. Suivi de l'odeur.....	63
III.4. Suivi de l'aspect visuel du milieu de compostage .....	63
III.5. Teneur en solides volatils .....	65
IV. Paramètres d'évaluation de la biodégradation de la PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT .....	66
IV.1. Évolution du pH.....	66
IV.2. Évolution de la température du milieu de compost .....	67
V. Suivi de l'activité microbienne du milieu de compost.....	69
VI. Analyse de la structure chimique de la PCL et PCL/HNT par IRTF .....	70
VI.1. Évolution de la perte en masse .....	71
VI.2. Évolution de l'aspect visuel des fragments .....	72
Conclusion générale .....	74
Références bibliographiques.....	76
Résumé .....	84

## Liste des abréviations

AIPEA : Association Internationale Pour l'étude des Argile

Cps : Coup par seconde

DBO : Demande Biochimique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry)

HNT : Halloysite

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

LB : Luria Bartani

MEB : Microscopie électronique à Balayage

MMN : Montmorillonite

Mpa : Méga pascal

POC : polymérisation par ouverture de cycle

SEPS9 : Sépiolite

SN2 : Substitution Nucléophile Biomoléculaire

PAM : Polyacrylamide

PBAT : Poly (Butylène Adipate Téréphtalate)

PBSA : Poly (Butylène Succinate Adipate)

PCL : Polycaprolactone

PE : Polyéthylène

PEA : Poly (ester amide)

PHB : Poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate)

PHV : Poly (hydroxyvalérate)

PHBV : Poly (hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate)



PLA : Acide polylactique

PMMA : Poly (méthacrylate de méthyle)

PS : Polystyrène

PP : Polypropylène

PVA : Polyvinyle

## Liste des figures

**Figure I-1** : Classification des polymères biodégradables

**Figure I-2** : les deux méthodes de synthétisée la polycaprolactone

**Figure I-3** : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone amorcée par voie anionique.

**Figure I-4** : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone amorcée par voie cationique.

**Figure I-5** : Mécanisme de la polymérisation d'ouverture de cycle activée par le monomère de l' $\epsilon$ -caprolactone.

**Figure I-6** : Mécanisme de la polymérisation d'ouverture de cycle par insertion-coordination de l' $\epsilon$ -caprolactone.

**Figure I-7** : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de lactone amorcée par voie enzymatique.

**Figure I.8** : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO.

**Figure I.9** : Représentation empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT.

**Figure I.10** : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO.

**Figure I.11** : Structure des minéraux interstratifiés

**Figure I.12:** Structure de l'halloysite.

**Figure I.13** : Images de microscopie électronique à transmission (MET) montrant les morphologies de l'halloysite ; sphéroïdale(A), tubes courts(B) et tubes longs (C, D).

**Figure I-14 :** Représentation schématique de différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile

**Figure I-15 :** Mécanisme de biodégradation des polymères

**Figure I-16 :** phase de température au cours du compostage

**Figure II-1 :** Structure chimique de PCL utilisé.

**Figure II-2 :** Structure chimique de HNT.

**Figure II-3 :** raclage par pipettes pasteur

**Figure II-4 :** Appareil de vortex

**Figure II.5 :** Appareil de spectroscopie infrarouge Jasco4200.

**Figure II-6 :** Principe du phénomène de diffraction des rayons X (condition de Bragg)

**Figure III.1 :** Diffractogramme de DRX de film PCL vierge.

**Figure III.2 :** Diffractogramme de DRX des films PCL et nanobiocomposite PCL/HNT.

**Figure III-3 :** Spectre IRTF de PCL et PCL/HNT avant compostage.

**Figure III.4 :** L'évolution de la température de l'étuve à différents temps de compostage.

**Figure III.5 :** Évolution du taux d'humidité des réacteurs de compostage à différents temps de biodégradation.

**Figure III-6 :** L'aspect visuel du milieu de compostage des réacteurs contenant du compost et compost avec les films de PCL et de PCL/HNT.

**Figure III-7 :** Évolution de pH des films de PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT à différents temps de biodégradation.

**Figure III-8 :** Évolution de la température des réacteurs du compostage du compost pur et des films de PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT à différents temps de biodégradation.

**Figure III-9 :** Clichés de photo (a) : compost pur, (b) compost réacteur après 16 jours de biodégradation.

**Figure III-10 :** Spectre IRTF de PCL avant et après le compostage

**Figure III-11 :** Spectre IRTF de PCL/HNT avant et après le compostage

**Figure III-12 :** Aspect visuel des films PCL et des PCL/HNT.

## Liste des tableaux

**Tableau I.1** : Monomère de base de PCL et sa structure chimique.

**Tableau I.2** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

**Tableau I.3** : Domaines d'applications des nanocomposites

**Tableau II-1** : Principales propriétés physico-chimiques du PCL utilisé.

**Tableau II-2** : Caractéristiques physico-chimique de l'halloysite.

**Tableau III-1** : teneur en solides volatils.

**Tableau III-2** : Évolution de perte en masse des films PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT à différents temps de biodégradation

---

# **Introduction générale**

---

## Introduction générale

---

### Introduction générale

Les matériaux polymères ont trouvé des applications dans plusieurs domaines de notre vie tels que : le biomédical, pharmaceutique, cosmétique, emballage, automobile,...etc., ce qui a généré de volumes importants de déchets, ces derniers ont un effet néfaste sur l'environnement, entraînant une pollution, une accumulation de déchets, des dommages à la faune et aux écosystèmes [1], Par conséquent, il est de plus en plus urgent de développer des alternatives durables et respectueuses de l'environnement comme par exemple l'exploitation des biopolymères et leurs nanocomposites, parmi cette famille, la polycaprolactone (PCL) renforcée avec des argiles a attiré l'attention en raison de ses propriétés uniques et de ses applications potentielles dans divers domaines [2], En effet, l'incorporation de nanocharges, telle que l'halloysite, dans des matrices biopolymères a suscité un intérêt considérable ces dernières années. L'halloysite (HNT) est un minéral argileux naturel avec une structure tubulaire unique qui offre un rapport d'aspect élevé et une grande surface, son incorporation dans les polymères a montré un potentiel d'amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés de barrière et de la stabilité thermique, cependant, l'influence de l'HNT sur la biodégradabilité des polymères, notamment lors du compostage, reste relativement inexplorée [3], Le compostage est une méthode prometteuse pour l'élimination et la dégradation des polymères biodégradables, il offre une approche respectueuse de l'environnement, utilisant l'activité microbienne naturelle présente dans les déchets organiques pour décomposer les polymères complexes en composés plus simples, il fournit des conditions favorables, y compris l'humidité, la température et une communauté microbienne diversifiée, qui sont essentielles pour une biodégradation efficace des polymères [4].

Dans notre présent travail nous nous sommes intéressés à étudier la biodégradation de la PCL et de nanobiocomposite PCL /HNT en condition de compostage assimilée au laboratoire.

## Introduction générale

---

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique, elle rappellera dans un premier temps les notions générales sur les polymères biodégradables avec plus d'attention sur la PCL, en suite des généralités sur les argiles avec plus d'attention sur le groupe kaolin, en particulier l'halloysite seront présentées. Enfin une partie sur les nanocomposites à matrice biopolymère et renfort à base d'argile sera développée, suivie d'une étude de la biodégradation de ces matériaux.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des matériaux utilisés, le mode d'évaluation de la biodégradation en milieu de compostage selon la norme ISO 20200, et décrit les différentes techniques de caractérisation

Le troisième chapitre traite l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions  
Enfin, on termine ce travail par une conclusion générale.



---

# **Chapitre I**

## **Synthèse**

### **bibliographique**

---

**Chapitre I****Synthèse bibliographique**

Dans ce chapitre nous allons présenter une étude bibliographique sur les polymères biodégradables et leurs classifications en focalisant sur la polycaprolactone (PCL), ses caractéristiques et ses domaines d'applications, l'étude est suivie par des généralités sur les argiles leur classification avec plus d'attention pour le groupe kaolin, en particulier l'Halloysite (HNT), en suite nous parlerons sur les nanocomposites à matrice biopolymères et renfort à base d'argile, de plus la notion de biodégradation de ces matériaux sera discutée à la fin de ce chapitre.

**I. Généralité sur les polymères biodégradables****I.1. Définition d'un polymère biodégradable**

Un polymère biodégradable est un matériau qui peut être décomposé et converti par l'action des micro-organismes en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), en eau (H<sub>2</sub>O), et /ou en méthane (CH<sub>4</sub>) et en une nouvelle biomasse et des résidus [5-6].

**I.2. Classification des polymères biodégradables**

Les polymères biodégradables peuvent être classés en deux grandes familles :

- Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles.
- Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

**I.2.1. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimie)**

Ce sont des matériaux dérivés de ressources fossiles, ils sont constitués de polyesters et Co-polyesters aliphatiques comme le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le poly (butylène succinate adipate) (PBSA) ou poly(esteramide) (PEA) et de Co-polyesters aromatiques comme le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [7].

**I.2.2. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables**

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en 03 catégories :

### I.2.2.1. Les polymères issus d'agro-ressources

Ils peuvent être synthétisés par les plantes, ou produits à partir de processus biologiques, ceux sont des protéines et des sucres tels que l'amidon et la cellulose.

### I.2.2.2. Les polymères synthétisés par des micro-organismes

Il s'agit de polyesters d'origine microbienne, les plus connus sont le poly( $\beta$ -hydroxybutyrate) (PHB), le poly(hydroxyvalérate) (PHV) et le poly(hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV) [8].

### I.2.2.3. Les polymères issus des biotechnologies

Tous sont obtenus par fermentation ou par synthèse par des réactions de polycondensation, le plus connu est l'acide lactique (PLA) [8]. La figure I.1 montre la classification des polymères biodégradables.

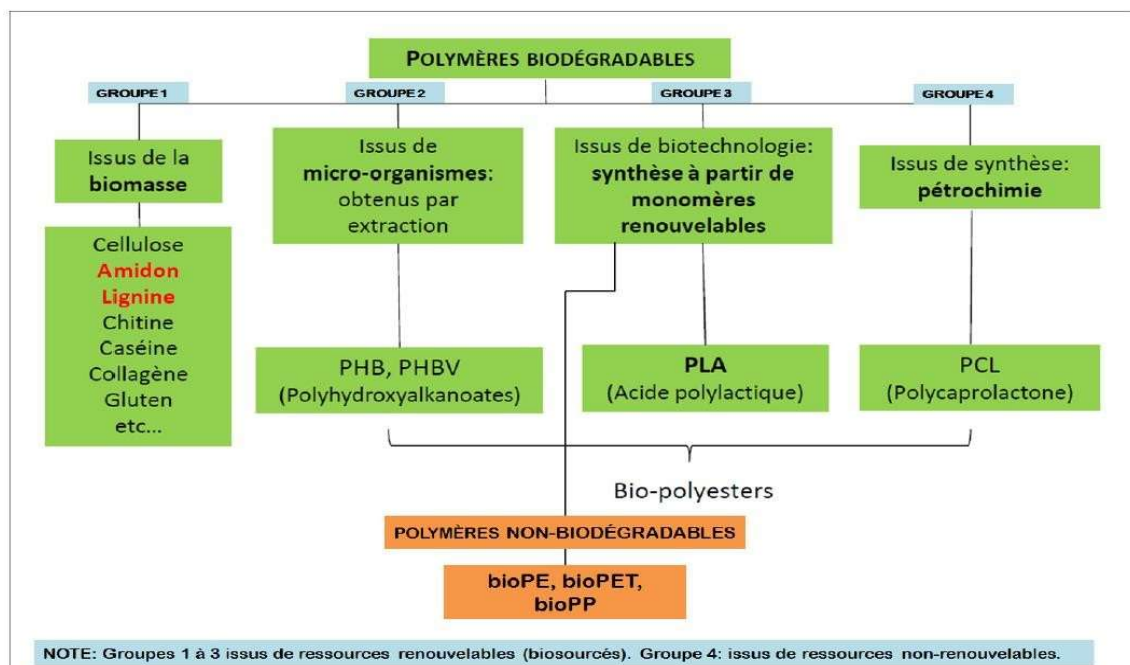


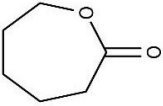
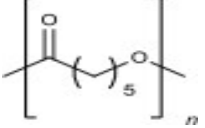
Figure I-1 : Classification des polymères biodégradables [9].

### I.3. Polycaprolactone (PCL)

#### I.3.1. Structure et Synthèse

L' $\epsilon$ -caprolactone ou simplement appelé la caprolactone, ou 2-oxeponone, le monomère de base de la polycaprolactone est un ester cyclique de la famille des lactones de formule moléculaire  $((\text{CH}_2)_5\text{CO}_2)$ , il se compose d'un cycle hétérocyclique oxygéné à sept atomes, il est largement produit comme précurseur du caprolactame et comme monomère dans la synthèse de la polycaprolactone, Leur structure chimique est présentée en tableau I-1 [10].

**Tableau I-1** : monomère de base de PCL et sa structure chimique.

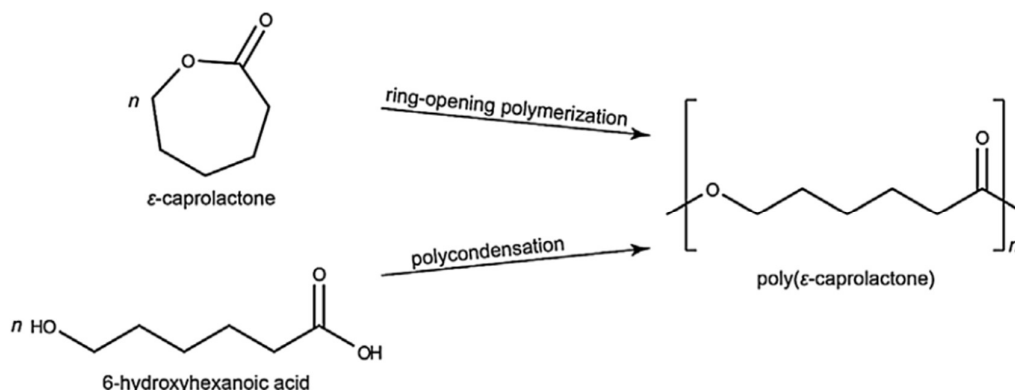
Nom du polyester	Monomère	Structure du polymère
Poly(-caprolactone)		

#### I.3.1.1. Méthode de synthèse de la poly (-caprolactone)

La PCL peut être synthétisée par deux voies : chimique et enzymatique

##### I.3.1.1.1. Synthèse par voie chimique

Il existe deux méthodes de synthétisée la PCL : la condensation de l'acide 6-hydroxycaproïque (acide 6-hydroxyhexaénoïque) et la polymérisation par ouverture de cycle (POC) de l' $\epsilon$ -CL.



**Figure I-2 :** les deux méthodes de synthétisée la polycaprolactone

#### I.3.1.1.1. Polycondensation

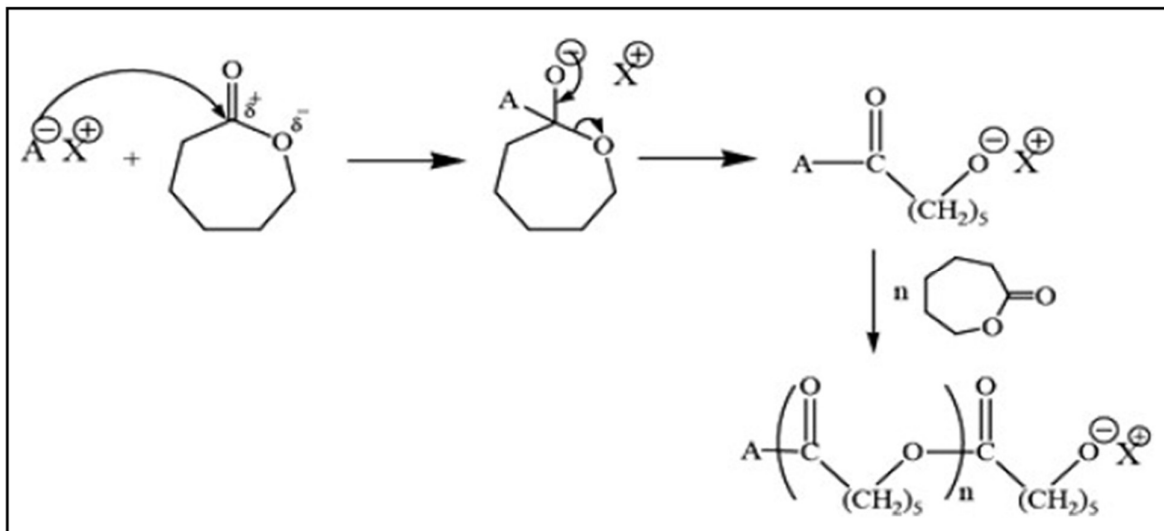
Un grand nombre de brevets décrivent la préparation de polyesters aliphatiques à partir d'acides hydroxycarboxyliques. [11] Braud et al ont synthétisé des polymères de PCL par polycondensation d'acide 6-hydroxy-hexanoïque, éliminant ainsi l'eau produite pendant la réaction et déplaçant l'équilibre vers la formation du polymère, la réaction s'est déroulée sans ajout de catalyseur et s'est achevée en 6 h à une température progressivement augmentée de 80 à 150 °C.

#### I.3.1.1.2. Polymérisation par ouverture de cycle (POC)

La Polymérisation par ouverture de cycle est la voie préférée et donne un polymère avec un plus haut poids moléculaire et une polydispersité plus faible [12], il existe quatre principaux mécanismes POC pour les lactones, et ils dépendent du catalyseur : anionique, cationique, monomère activé et POC de coordination-insertion.

#### I.3.1.1.3. Polymérisation anionique de l' $\epsilon$ -caprolactone

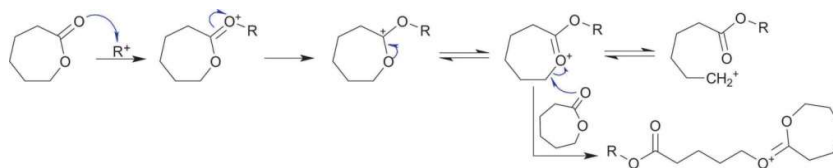
La polymérisation par ouverture de cycle anionique (figure I-3) implique la formation d'espèces anioniques qui attaquent le site carbonyle du monomère, le monomère est ouvert au niveau de la liaison alkyl-oxygène et l'espèce en développement est un alkoxide, dans les dernières étapes de la polymérisation, il en résulte soit des polymères de bas poids moléculaire, soit des polymères cycliques



**Figure I-3 :** Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone amorcée par voie anionique.

#### I.3.1.1.4. Polymérisation cationique de l'ε-caprolactone

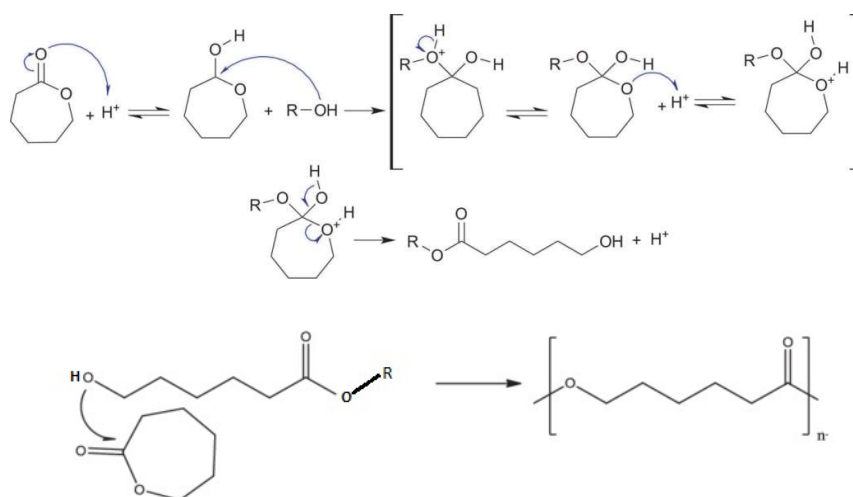
La polymérisation par ouverture de cycle cationique (figure I-4) implique la formation d'une espèce cationique ( $Al^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) qui est attaquée par l'oxygène carbonyle du monomère par une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2).



**Figure I-4 :** Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone amorcée par voie cationique.

### I.3.1.1.5. Polymérisation par activation du monomère

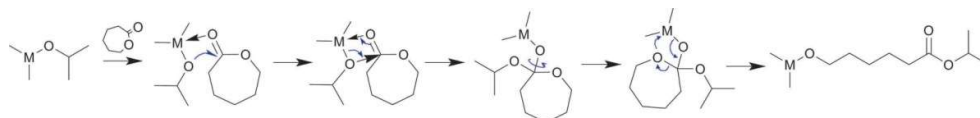
La polymérisation par ouverture de cycle activé par le monomère (figure I-5) implique l'activation des molécules de monomère par un catalyseur, suivie de l'attaque du monomère activé sur l'extrémité de la chaîne polymère.



**Figure I-5 :** Mécanisme de la polymérisation d'ouverture de cycle activée par le monomère de l' $\epsilon$ -caprolactone.

### I.3.1.1.6. Polymérisation par insertion-coordination de l' $\epsilon$ -caprolactone

La polymérisation par ouverture de cycle d'insertion-coordination (figure I-6) est la forme la plus courante de POC, il s'agit en fait d'un POC pseudo-anionique, il est proposé que la propagation se déroule par la coordination du monomère au catalyseur et l'insertion du monomère dans une liaison métal-oxygène du catalyseur, pendant la propagation, la chaîne en croissance est attachée au métal par une liaison alkoxide. , utilise généralement des alcoolates ou carboxylates de métaux comme l'aluminium, l'étain ou des métaux alcalins

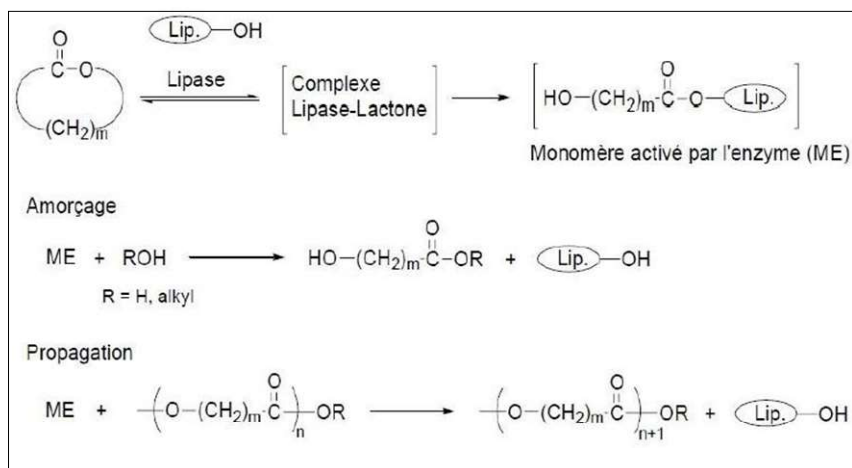


**Figure I-6** : Mécanisme de la polymérisation d'ouverture de cycle par insertion-coordination de l' $\epsilon$ -caprolactone.

### I.3.1.1.2. La polymérisation par voie enzymatique

Le polycaprolactone peut être synthétisé en utilisant des lipases (figure I-7), la lipase est un catalyseur renouvelable avec une très forte activité catalytique [13], premièrement, la lipase réagit avec le monomère pour former le complexe activé par la lipase, puis l'alcool réagit avec le complexe.

Des études de modélisation sur la POC enzymatique d' $\epsilon$ -caprolactone ont révélé que la polymérisation, la dégradation et la désactivation enzymatique se produisent toutes simultanément [12]



**Figure I-7** : Mécanisme de la polymérisation par ouverture de cycle de lactone amorcée par voie enzymatique.

### I.3.2. Propriétés de Polycaprolactone

La polycaprolactone a de bonnes propriétés physique et biologique, telles que la biocompatibilité et la biodégradabilité, la non-toxicité et sa perméabilité élevée ...etc. dont les plus importantes sont mentionnés ici [14].



- **Biodégradabilité** : La polycaprolactone est biodégradable, ce qui signifie qu'il peut être décomposé par des micro-organismes dans l'environnement, cette propriété le rend adapté à diverses applications où une dégradation contrôlée est souhaitée.
- **Biocompatibilité** : La polycaprolactone est biocompatible, ce qui signifie qu'il est généralement bien toléré par les tissus vivants, il a été largement utilisé dans des applications médicales telles que les systèmes d'administration de médicaments, les pansements et les échafaudages d'ingénierie tissulaire.
- **Hydrophobicité** : la Polycaprolactone est hydrophobe, ce qui signifie qu'il repousse l'eau et a une faible absorption d'eau. Cette propriété le rend utile dans les applications où la résistance à l'humidité est requise, comme dans les revêtements protecteurs ou les barrières contre l'humidité.
- **Facilité de recyclage** : la polycaprolactone peut être recyclé par diverses méthodes, y compris le recyclage mécanique et les procédés thermiques tels que l'extrusion à l'état fondu. Cette recyclabilité contribue à des pratiques durables et à la réduction des déchets.

### I.3.2.1. Propriétés physico-chimiques

La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique, hydrophobe et biodégradable et non-toxique, C'est un polymère semi-cristallin avec un degré de cristallinité allant de 67-68 %, il présente une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de l'ordre de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  et sa température de fusion est comprise entre  $58$  et  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , la masse moléculaire de la PCL peut généralement varier de  $3\ 000$  à  $80\ 000\text{ g/mol}$ , la PCL se présente sous la forme d'un liquide incolore miscible avec la plupart des solvants organiques, elle est soluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, le benzène, le toluène, le cyclohexanone à température ambiante, il a une faible solubilité dans l'acétone, le 2-butanone, l'acétate d'éthyle, et insoluble dans l'alcool, l'éther de pétrole et l'éther diéthylique.

La PCL a un taux d'allongement élevé lors de la rupture de la commande  $800-1100\%$ , ce qui en fait un matériau hautement ductile, cette propriété le rend adapté aux applications nécessitant flexibilité et ténacité, sa résistance à la rupture est  $26-42\text{ (Mpa)}$ , la PCL peut être mélangé avec d'autres polymères pour améliorer sa résistance aux fissures sous contrainte [14], la PCL présente une bonne stabilité thermique sa température de décomposition ( $^\circ\text{C}$ ) est comprise entre  $200$  à  $300^\circ\text{C}$ , ce qui lui permettant de résister à des températures modérées sans dégradation significative.

### I.3.3. Applications de la polycaprolactone :

Les applications de PCL se retrouvent dans les secteurs de l'agriculture, de l'emballage, du biomédicaux, en raison de ses propriétés de biocompatibilité et de biodégradabilité.

- **Applications agricoles :** Les matériaux à base de PCL peuvent être utilisés à des fins agricoles, y compris les films de paillis biodégradables, les engrais à libération contrôlée et les enrobages de semences. Ces applications offrent des alternatives écologiques aux pratiques agricoles traditionnelles [15]
- **Emballage :** la biodégradabilité du PCL en fait une option attrayante pour les matériaux d'emballage durables. Il peut être utilisé pour fabriquer des films, des mousses et des barquettes qui ont un impact environnemental réduit par rapport aux plastiques conventionnels.
- **Cosmétiques :** Le PCL est utilisé dans les produits cosmétiques tels que les crèmes, les lotions et les gels en raison de ses propriétés hydratantes et filmogènes. Il aide à améliorer la texture, la stabilité et l'absorption cutanée du produit.
- **Adhésifs et revêtements :** le PCL peut être formulé dans des adhésifs et des revêtements avec une flexibilité et une ténacité améliorée. Ces matériaux trouvent une utilisation dans diverses industries, notamment la construction, l'automobile et le textile.
- **Échafaudages biomédicaux :** le PCL est largement utilisé dans l'ingénierie tissulaire et la médecine régénérative en tant que matériau d'échafaudage. Sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa facilité de traitement le rendent adapté à la construction de structures tridimensionnelles pour soutenir la croissance cellulaire et la régénération des tissus.
- **Applications électriques et électroniques :** Les propriétés diélectriques du PCL et sa facilité de traitement le rendent adapté aux applications d'isolation électrique. Il est utilisé dans les revêtements de câbles, les films de condensateurs et comme composant dans les appareils électroniques.

## II. Généralité sur les argiles

### II.1. Définition

Le terme argile dérive du mot grec argilos qui signifie blanc, traduit en latin : argilla, ce nom désigne la couleur du matériau utilisé en céramique [16], sont des particules élémentaires d'un diamètre de grain inférieur à 2 µm représentant des éléments cristallins

---

(phase minérale pure) appelés minéraux argileux liées à des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, feldspath quartzeux) au sein de groupes de taille beaucoup plus grande [17].

L'argile brute est généralement constituée d'un composant minéral basique (kaolinite, montmorillonite, etc....) et de quelques impuretés [18-19], telles que :

- Les oxydes et hydroxydes de silicium.
- Minéraux de fer
- Carbonates
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium
- Matières organiques...etc.

## **II.2. Classification des argiles**

### **II.2.1. Classification selon la composition chimique et la structure**

La classification adoptée par le comité de nomenclature de la société internationale pour l'étude de l'argile (AIPEA) varie en fonction des données structurales, selon la méthode d'arrangement tétraédrique et octaédrique, il existe 2 grandes familles de minéraux [20] :

1) Les minéraux fibreux sont des espèces à fausses feuilles, telles que les palygorskites (attapulgate) et les sépiolites.

2) Philite métal avec structures lamellaires, ce dernier est le plus répandu et le plus étudié, leur classification dépend de la méthode de corrélation des couches structurales et du degré d'occupation des sites octaédriques (di ou tri octaédriques).

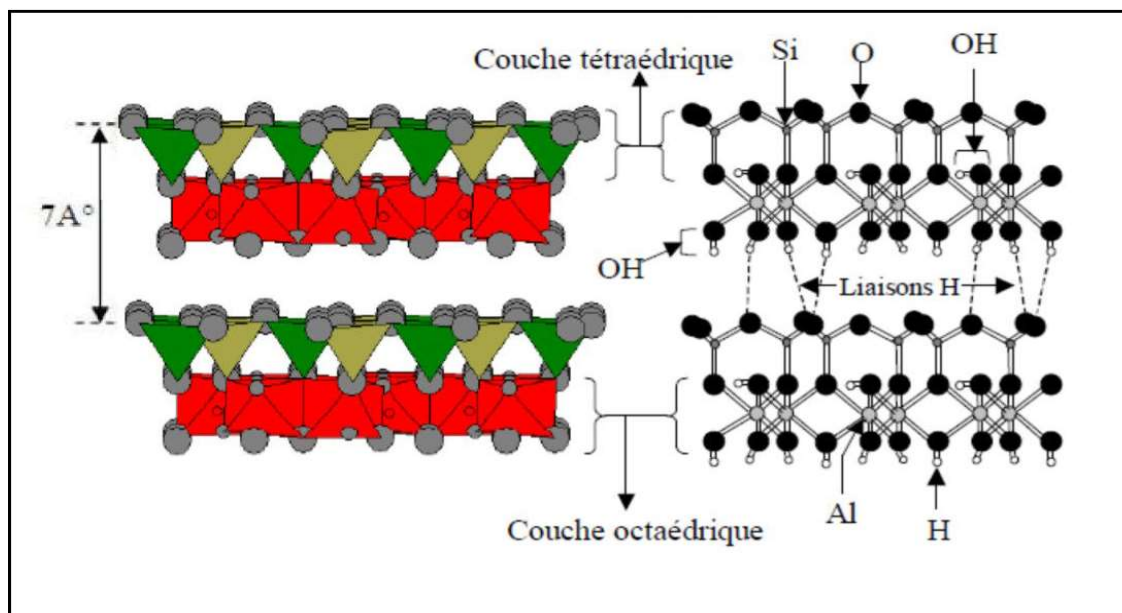
Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques, il existe des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1 (T-O-T-O) (Tableau I.2 ci-dessous) [20].

**Tableau I.2 :** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

<b>Groupe de minéraux Argileux</b>	<b>Espèce Minérale</b>	<b>Structure</b> <b>T=couche de tétraèdres</b> <b>O=couche d’octaèdres</b>
<b>Kaolinite</b>	Kaolinite Halloysite Dickite	<b>Minéraux à 2couches</b> T :O T :O
<b>Smectites</b>  <b>Illite Vermicule Micas</b>	Montmorillonite Saponite  Beidellite Nontronite  Illite Vermicule Muscovite Biotite	<b>Minéraux à 3 couches</b> T:O:T T:O:T
<b>Chlorites</b>	Chlorites	<b>Minéraux à 4couches</b> T:O:T:O    T:O:T:O

### II.2.1.1. Minéraux de type TO

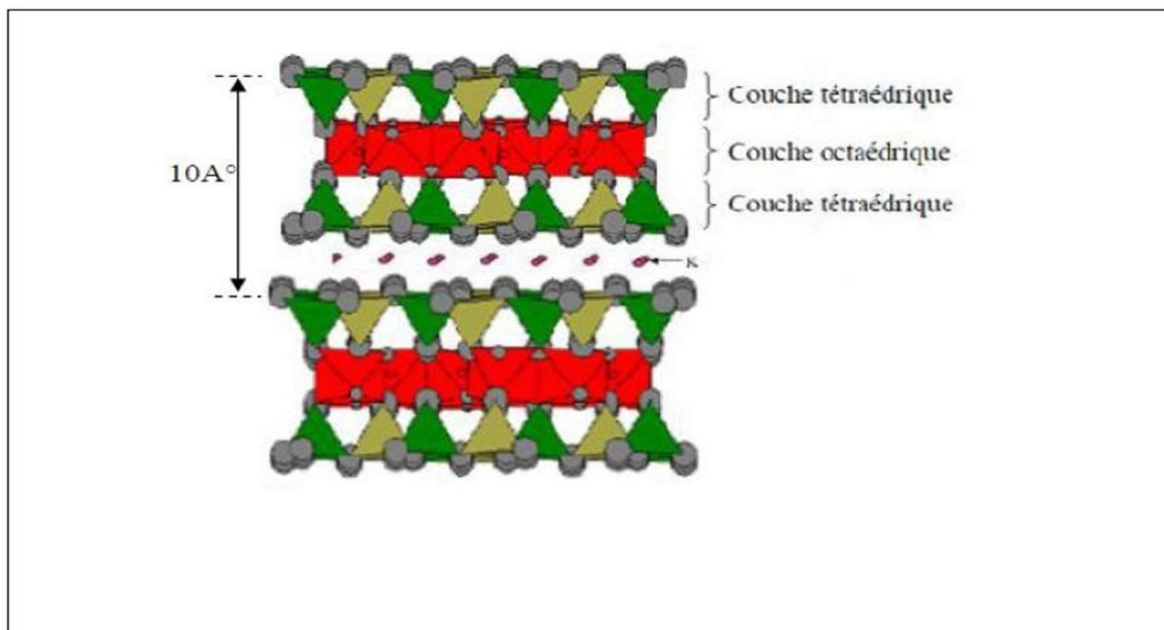
Ce sont des argiles à couche TO (une couche tétraédrique et une couche octaédrique), les cristaux métalliques TO ont des feuilles en cascade empilées de telle sorte que le niveau d'atomes d'oxygène dans une feuille est opposé au niveau des groupes hydroxyle dans la feuille adjacente, les liaisons hydrogène entre les plaques stabilisent alors la cheminée (Fig. I 8), [21]. Dans ce sous-groupe d'argile, on peut citer la famille des kaolinites (kaolinite, deckite et nacrete) et l'halloysite [20].



**Figure I.8 :** Représentation schématique de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [21].

### II.2.1.2. Minéraux de type TOT

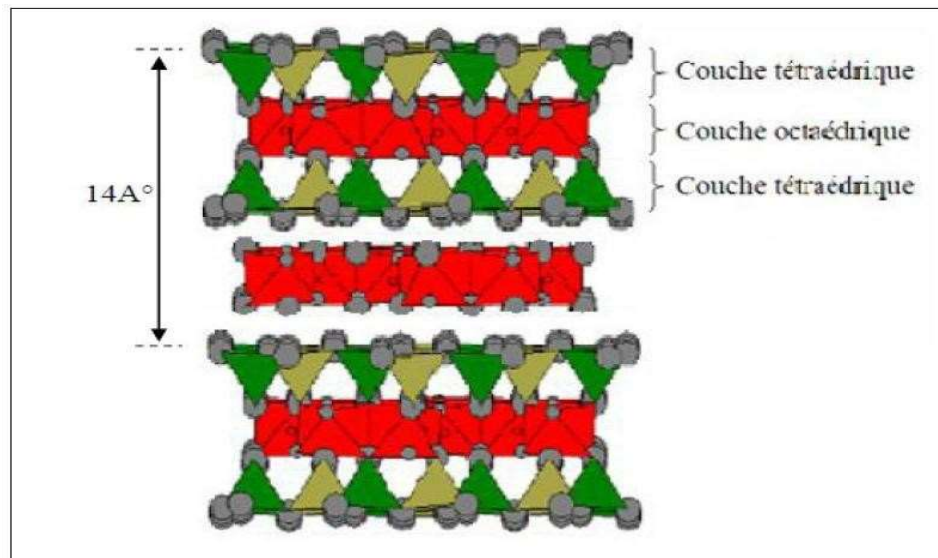
C'est une combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (figure I-9). Les minéraux avec cette structure sont assez nombreux, car les substitués sont fréquents à la fois dans la couche tétraédrique et dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur association avec le feuillet auquel ils se rapportent, multipliant les espèces chimiques et modifiant les propriétés physiques et chimiques des métaux [21-22]. Pour cette espèce correspond aux groupes de talc, smectite, vermiculite et mica.



**Figure I.9 :** Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [21].

### II.2.1.3. Minéraux type TOTO

Ces minéraux sont issus d'une combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge de la plaque est compensée par une couche entre des feuilles octaédriques contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (Figure I.10) [21]. Alors la distance égale caractéristique est d'environ  $14\text{\AA}$ , à ce type correspond au groupe chlorite [22].



**Figure I.10** : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [21].

### II.2.1.4. Minéraux interstratifiés

Les similitudes dimensionnelles permettent, à l'échelle microscopique, à différentes argiles, de stratifier plusieurs types de dalles, parmi les preuves les plus courantes, on peut citer : l'illite-smectite, entre l'argile T-O-T, mais aussi entre l'argile T-O-T et l'argile T-O, comme la smectite-kaolinite, ces intercalaires peuvent avoir tous les degrés d'ordre, entre une distribution complètement uniforme et une distribution complètement aléatoire de différents types de feuilles [23].

Une rupture interne est considérée comme irrégulière si l'empilement de différents types de feuilles est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive n'apparaît (figure I.11) [24].

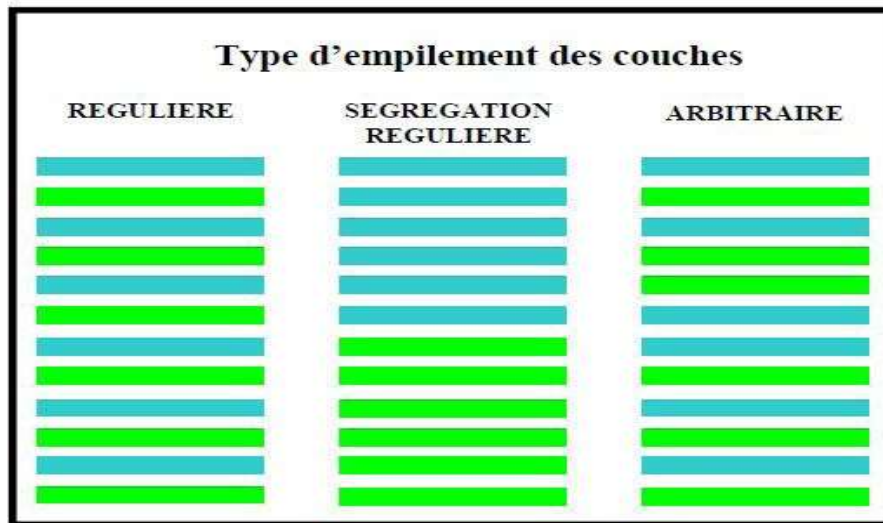


Figure I.11 : Structure des minéraux interstratifiés [21].

## II.2.2. Classification selon la couleur

L'argile n'est pas déterminée par sa couleur, la couleur peut être attribuée à plusieurs types d'argile, le vert par exemple est présent dans la Montmorillonite, l'Elite ou la Chlorite, la différence de couleur observée est fonction de la concentration en oxyde de fer [25].

- **Argile verte** : L'argile verte a une faible teneur en fer, généralement la montmorillonite, l'illite et le smectite.
- **Argile blanche** : Ces argiles ne contiennent aucune substance colorée. Ainsi, leur formation n'est pas perturbée, mais unifiée. La kaolinite est la plus courante, mais on trouve également des smectites [26].
- **Argile rose** : Ces roches d'argile ne se trouvent pas dans la nature car elles sont un mélange d'argile rouge et d'argile blanche, ce mélange est conçu pour augmenter la concentration d'oligo-éléments dans l'argile blanche tout en réduisant la concentration de fer dans l'argile rouge [27].
- **Argile rouge** : Typiquement de la silice, ces argiles sont riches en oxyde de fer et ont un fort effet reminéralisant, ce qui les rend idéales pour les applications dermatologiques et cosmétiques topiques [28].



- **Argile jaune** : Cette silice riche en oxyde de fer et en oxyde de magnésium est utilisée en thérapeutique pour soulager de nombreuses douleurs (articulaires, musculaires) et pour tonifier la peau [29].

### **II.3. Kaolin**

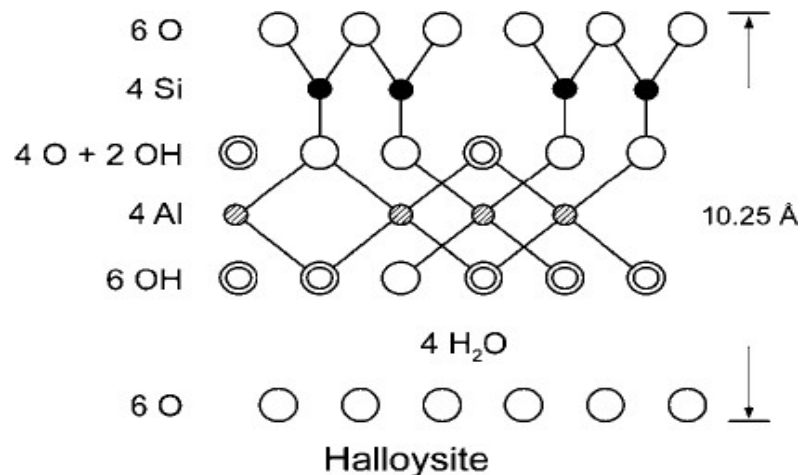
Le kaolin est une argile qui contient 10 à 95 % (généralement 85 à 95 %) de la minérale kaolinite, la capacité d'échange de cations de la kaolinite est considérablement inférieure à celle de la montmorillonite (MMN, groupe smectite), selon la taille des particules, mais la vitesse de la réaction d'échange est rapide, presque instantanée, le matériau adsorbé peut être facilement retiré des particules car l'adsorption est limitée à la surface des particules, (plans, bords), contrairement au cas de la MMN, où les molécules adsorbées sont également liées entre les couches [30].

#### **II.3.1. L'Halloysite**

L'halloysite est une argile minérale diédrale de type TO de la famille des kaolinites, la structure et la composition chimique de l'halloysite sont similaires à celles de la kaolinite, de la deckite ou de la perle, mais ses plaques constitutives sont séparées par une couche de molécule d'eau de sorte que la distance égale 001 est de 10,1Å °.

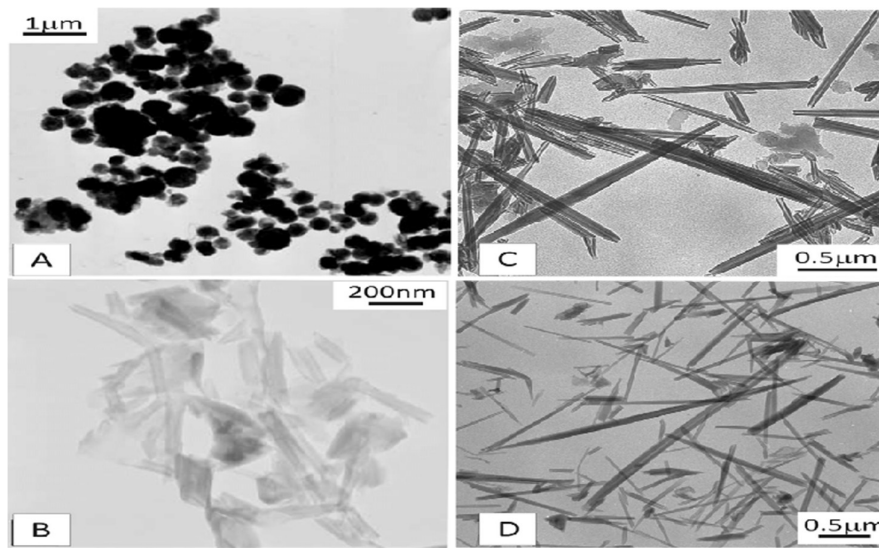
La présence de molécules d'eau entre les plaques conduit à une certaine indépendance des plaques permettant de les enrouler dans des tubes, cet enroulement s'explique par le fait que les plaques seront soumises à des tensions, puisque la couche octaédrique a un maillage légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique [21].

En séchant autour de 75°C ou 80°C, parfois, même à long terme en extérieur, le minéral perd une partie de son eau et on obtient de la méta-halloysite [31], sa structure chimique est présentée en figure I.12.



**Figure I.12** : Structure de l'halloysite.

Les particules d'halloysite peuvent adopter une variété de formes, dont la plus courante est le tube allongé, d'où son abréviation en anglais HNT (Halloysite Nanotubes), cependant, toutes les particules lamellaires, tubulaires courtes et sphériques ont été largement rapportées [32].



**Figure I.13** : Images de microscopie électronique à transmission (MET) montrant les morphologies de l'halloysite ; sphéroïdale (A) [33], tubes courts (B) [33] et tubes longs (C, D).

### II.3.2. Propriétés de l'halloysite

La structure particulière de l'halloysite, combinée à sa nature chimique, lui

---

confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes, telles que : [34]

- Surface spécifique typique -  $65 \text{ m}^2 / \text{g}$  ;
- Biocompatibilité ;
- Porosité élevée avec un volume poreux total de  $1,25 \text{ ml} / \text{g}$  en moyenne ;
- Faible charge superficielle, surface chargée négativement (pH 6-7) et surface interne chargée positivement (pH inférieur à 8,5).
- Indice de réfraction – 1,54 ;
- Le diamètre moyen du tuyau – 50 nm.

### III. Les nano-composites

Les nanocomposites sont constitués d'une matrice et de renfort, la différence avec les composites conventionnels est qu'au moins un des matériaux de renforcement a une taille inférieure à 100 nanomètres, de telles nanocharges peuvent être unidimensionnelles (nanotubes et fibres de carbone), bidimensionnelles (nanofeuillets d'argile feuilletée et de graphène) ou encore tridimensionnelles (nanosphères), et les nanocomposites en possèdent plusieurs, surface entre le matériau nanorenforcé hétérogène et la matrice, pour un poids donné, les nanoparticules ont une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique, en conséquence, les nanocomposites ont de meilleures propriétés, telles qu'une meilleure répartition des contraintes au sein de la matrice, par rapport aux composites conventionnels. [35]. On distingue :

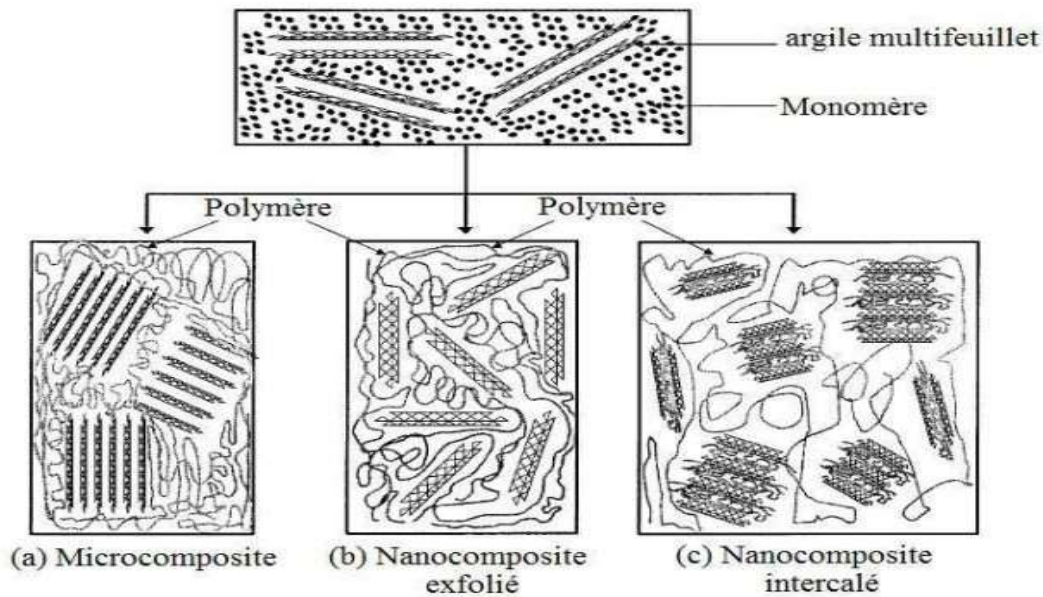
- **Nanocomposites naturels** : fait référence à un matériau qui combine des composants à l'échelle nanométrique avec une matrice naturelle, les nanoparticules dispersées sont dérivées de sources naturelles, les nanocomposites naturels peuvent être trouvés dans divers systèmes biologiques, tels que les os, les dents, les coquilles et les parois cellulaires végétales.

- **Nanocomposites synthétiques**

Les nanocomposites synthétiques sont des matériaux fabriqués artificiellement en incorporant des nanoparticules dans une matrice synthétique, les nanoparticules, tels que des métaux, des oxydes métalliques, des polymères ou des matériaux à base de carbone, sont dispersées dans une matrice polymère, céramique ou métallique.

### III.1. Structure des nanocomposites

Les propriétés des matériaux nanocomposites sont également dépendantes de l'organisation des feuillets dans le volume de la matrice suivant trois types de structures différentes comme le montre la figure I-14 [36] :



**Figure I-14** : représentation schématique de différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile [37-38].

### III.2. Élaboration des nanocomposites :

Les nanocomposites sont préparés par trois voies suivantes [39-40] :

- La polymérisation in-situ.
- L'intercalation en solution.
- La préparation en phase fondue.

### III.3. Les domaines d'application :

Les nanocomposites trouvent des applications plusieurs domaines tels que les secteurs de l'aérospatiale, de l'automobile, de la biotechnologie, de l'électronique, de

l'énergie, du médical et de l'optique, le tableau I.3 résume certaines applications possibles de cette nouvelle catégorie.

**Tableau I.3** : Domaines d'applications des nanocomposites [41].

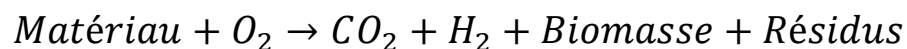
Domaine	Applications
Espace	Panneaux ignifuges, composants haute performance.
Voiture	Réservoirs d'essence, ailes, panneaux intérieurs et De l'extérieur.
Bâtiment	Construire des cloisons et des panneaux structurels.
Électronique & Électricité	Composants électriques et cartes de circuits imprimés.
Emballage alimentaire	Conteneurs & Films
Sports et loisirs	Balles de tennis, Wilson avec double noyau.

## IV. Généralité sur la biodégradation

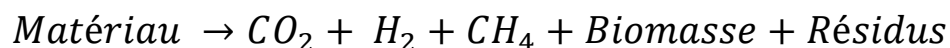
### IV.1. Définition de la biodégradation

La biodégradation est la décomposition de la matière organique sous l'action de microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Elle se caractérise par la fragmentation chimique et la transformation de substances biodégradables sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et de biomasse [42], elle se traduit par les réactions chimiques ci-dessous soit en conditions aérobies ou anaérobies [6].

#### IV.1.1. Conditions aérobies



#### IV.1.2. Conditions anaérobies



### IV.2. Les étapes de la biodégradation

La biodégradabilité des biopolymères s'effectue en deux étapes :

### IV.2.1. Première étape ou dégradation primaire

Correspond à la dégradation physico-chimique ou à la biofragmentation du produit, causée par des facteurs externes (mécaniques, chimiques ou thermiques). [43].

### IV.2.2. Seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion (bioassimilation) de la matière par des micro-organismes et des enzymes, la convertissant en métabolites, qui sont ensuite assimilés dans les cellules puis minéralisés soit en dioxyde de carbone, de l'eau et des métabolites en conditions aérobies., soit en méthane en conditions anaérobies [43]. La figure I-15 ci-dessous représente le mécanisme de biodégradation des polymères.

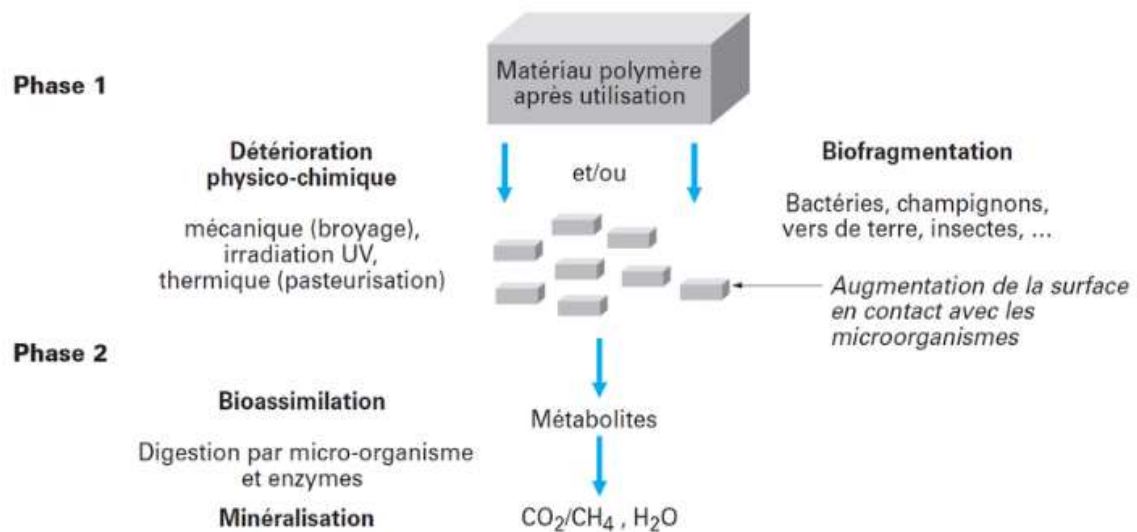


Figure I-15 : Mécanisme de biodégradation des polymères.

### IV.3. Facteurs de la biodégradation :

La biodégradation des matériaux est affectée par de nombreux facteurs, parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de biodégradation, les facteurs physico-chimiques du milieu de biodégradation, la structure et les propriétés du substrat, etc.

#### IV.3.1. Facteurs biologiques :

La biodégradation est possible dans tous les types de milieux si des micro-organismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents.

➤ **Microorganismes** : sont des organismes unicellulaires ou multicellulaires qui ont la capacité de dégrader différents types de composés.

➤ **Enzymes** : Les enzymes sont des protéines présentes dans tous les êtres vivants, ils sont produits par des cellules animales, végétales ou microbiennes, leur fonction est de faciliter les réactions chimiques et d'augmenter considérablement leur vitesse, les enzymes sont classées en six grandes catégories en fonction du type de réaction qu'elles catalysent : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les liasses, les isomérases et les ligases [44].

#### **IV.3.2. Facteurs Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation**

Certains facteurs sont décisifs non seulement pour la croissance des micro-organismes impliqués dans la dégradation, mais aussi pour la matière à éliminer, mentionnons précisément : la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [45]

#### **IV.4. Méthodes d'évaluation de la biodégradabilité (biodégradation)**

De nombreuses méthodes et tests ont été développés pour évaluer la biodégradabilité des polymères, en se basant sur l'observation visuelle ou quantitativement en mesurant la perte de masse, la distribution de la masse molaire, le degré de fragmentation, les dosages enzymatiques, l'écotoxicité, la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) [46]

Les méthodes les plus utilisées à l'échelle de laboratoire pour étudier le processus de la biodégradation des matériaux polymères comprennent les mesures de la DBO et la DCO et le compostage.

##### **IV.4.1. La demande chimique en oxygène DCO**

La demande chimique en oxygène comprend la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder toutes les substances minérales et organiques biodégradables et non biodégradables dans le milieu, qu'il soit oxydable par des procédés purement chimiques et ceux qui peuvent être oxydés par des procédés biochimiques [47], le test de DCO implique un blanc, qui est un échantillon fabriqué en ajoutant les réactifs d'acide et un agent oxydant à l'eau distillée, la mesure de la DCO peut être réalisée directement par l'appareil DCO-mètre ou par mesure analytique par titrage on utilisant une formule pour calculer la DCO [48]

Considérez la formule pour le calcul de la DCO :

$$\text{DCO (en mg.L}^{-1}\text{)} = 8000 C (V1 - V2) / V0$$

Où :

C : représente la concentration, en mol/L, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium ;

V1 : le volume, en mL, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium utilisé pour l'essai à blanc.

V2 : le volume, en mL, de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium utilisé pour la détermination.

V0 : le volume, en mL, de la prise d'essai avant dilution éventuelle.

#### IV.4.2. La demande biochimique en oxygène DBO

La demande biochimique en oxygène est par définition, la quantité d'oxygène requise par les microorganismes présents dans l'environnement pour oxyder et stabiliser la matière organique dans les eaux usées [47], le pourcentage de biodégradation est calculé comme suit on utilisant un DBO-mètre [49]

$$DBO_s = \frac{DBO_m - DBO_{nit}}{\rho\tau c}$$

Où :

DBO<sub>s</sub> : est la DBO spécifique (mg<sub>O2</sub>/g matériau)

DBO<sub>m</sub> : est la DBO mesuré (mg<sub>O2</sub>/L)

DBO<sub>nit</sub> : est la DBO due à la nitrification (mg<sub>O2</sub>/ L)

ρτc (g/L) : est la concentration du matériau

#### IV.4.3. Le Compostage

##### IV.4.3.1. Définition de compostage

Au cours de compostage les micro-organismes « dégradent » ou décomposent la matière organique dans des conditions bien définies où les matières premières organiques, comme les résidus de récolte, le fumier animal, les restes de nourriture, déchets municipaux et les déchets industriels appropriés, peuvent être appliquées au sol comme engrais [50].



## IV.4.3.2. Processus de compostage

Le compostage s'accompagne d'un dégagement de chaleur, suite à l'activité biologique [51], de ce fait quatre étapes de variation de température sont décrites (Figure I-16) [52].

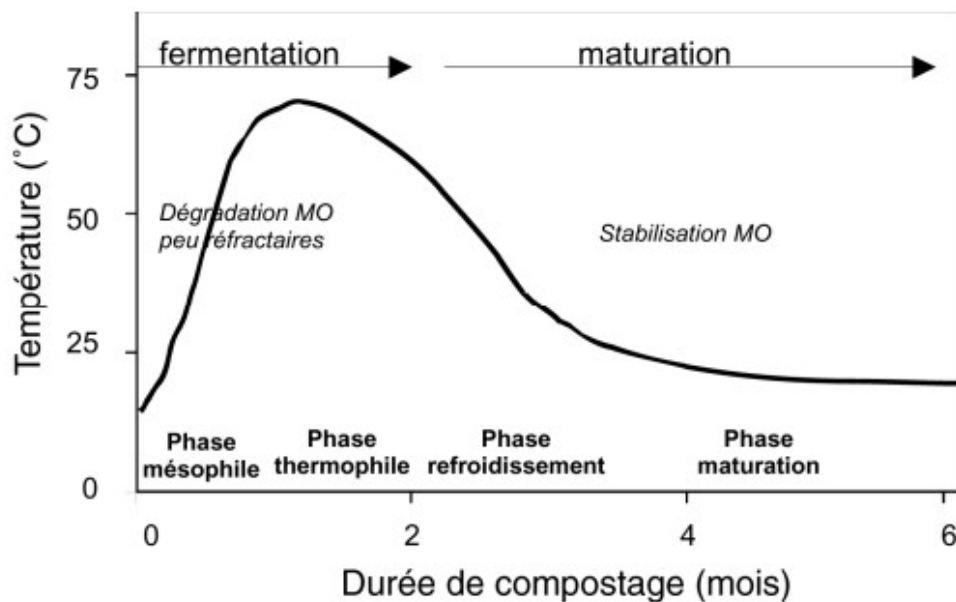


Figure I-16 : Phase de température au cours du compostage.

- **La phase mésophile** : Durant les premiers jours de compostage, une activité microbienne intense est générée par les bactéries et champignons ce qui produit une forte chaleur et augmenter rapidement la température au centre du compost.
- **La phase thermophile** : Au cours de cette phase, la température atteint des valeurs de 60°C voire 75°C caractérisé par la présence de microorganismes thermo tolérants et une fraction de la matière organique est transformée CO<sub>2</sub> accompagnée souvent d'un assèchement du compost.
- **La phase de refroidissement** : Un ralentissement de l'activité microbienne est observé en cette phase, la dégradation microbienne produit moins de chaleur ce qui entraîne un refroidissement du compost.

➤ **La phase de maturation** : suite à la dégradation lente, le phénomène d'humification prédomine [53].

### **IV.4.3.3. Les paramètres de compostage**

#### **IV.4.3.3.1. La Température**

La température au centre du tas peut atteindre 70-80°C (en particulier dans les tas de fumier de cheval et de compost d'herbe), cependant, des températures supérieures à 70°C ne sont pas recommandées car cela conduirait à une perte de qualité du compost [54].

#### **IV.4.3.3.2. L'Humidité**

La teneur en humidité dépend essentiellement du matériau de départ, l'évaporation de l'eau dans la phase thermophile doit parfois être compensée par un ou plusieurs arrosages du tas, il est donc difficile de déterminer le volume d'eau à ajouter, tant qu'il n'y a pas d'écoulement sous le tas, de l'eau peut être ajoutée sans recouvrir la phase thermophile, le manque d'eau provoque l'apparition de "blanc" (formes résistantes d'actinomycètes et de champignons) qui traduisent une activité microbienne ralentie, trop d'humidité (moins de 20 % de matière sèche) conduit à des conditions anaérobies défavorables [54].

#### **IV.4.3.3.3. L'Aération**

On sait que l'oxygène est indispensable à la vie des organismes (micro ou macro), sa présence à un seuil minimum de 5-10% est obligatoire et il faut le maintenir en quantités suffisantes pour assurer les conditions d'aérobie car il est consommé au début du processus par les microorganismes pour leur respiration et par les réactions d'oxydation. [55].

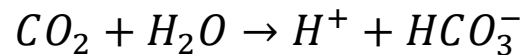
#### **IV.4.3.3.4. Rapport C/N**

Les besoins de carbone, d'azote et de phosphore se retrouvent généralement en quantité suffisante, mais la régulation du rapport C/N est cruciale pour une bonne fertilisation, la valeur optimale de ce rapport était d'au moins 20 parties de carbone pour une partie d'azote afin d'assurer de bonnes conditions nutritionnelles aux micro-organismes.

Le début de la minéralisation commence lorsque le rapport C/N descend en dessous d'une certaine valeur en libérant de l'ammoniac entraînant l'alcalinité du milieu (pH de 8 à 9), à ce stade, il y a un ralentissement du processus et l'entrée de bactéries azotées pour oxyder l'azote ammoniacal en azote nitrique plus apprécié dans l'engrais fini [55].

#### IV.4.3.3.5. Le pH

Le pH des ordures fraîches est souvent neutre (pH=7), au début du processus, la production de CO<sub>2</sub> aura pour effet une acidification du milieu jusqu'à pH = 6.5-5 d'après la réaction :



Les acidophiles vont alors se développer et proliférer au début du compostage, ce qui a pour effet une acidification plus prononcée. Au centre du tas le pH peut facilement atteindre la valeur 3, cette augmentation d'acidité est le résultat de la formation des acides organiques à partir de la dégradation des lipides, glucides, et autres substances selon la réaction :



Par ailleurs, l'appauvrissement en carbone et la libération de l'azote par décomposition des amines sous forme d'ammoniac NH<sub>3</sub> va alcaliniser le milieu jusqu'à pH égal à 8 ou 9, le milieu acide est favorable au développement des bactéries et champignons, alors qu'un milieu basique (alcalin) profitera aux actinomycètes et aux espèces alcalinophiles, La majorité des bactéries sont neutrophiles et prospèrent à pH 6-8 [56].

#### IV.4.3.4. Les différentes techniques de compostage

Il existe de nombreuses techniques de compostage, pour les déchets verts, le tas de compostage est généralement sélectionné, selon le schéma d'aération/oxydation de la matière compostée, vous avez le choix entre deux techniques de compostage [57].

- ✓ **Compostage en andains retournés et aération naturelle** : Tourner le stock périodiquement (hebdomadairement) pour assurer l'aération du matériau.
- ✓ **Compostage avec aération forcée** : La ventilation forcée est assurée par un réseau de drainage qui aspire ou souffle de l'air sous le matériau à traiter, pour les matériaux hautement fermentescibles avec une humidité élevée, une aération forcée est recommandée.

## V. État de l'art sur la biodégradation de la PCL

La polycaprolactone (PCL) est un polymère biodégradable de la famille des polyesters, il a attiré beaucoup d'attention ces dernières années en raison de sa biocompatibilité, de ses propriétés mécaniques et de sa facilité de mise en œuvre, en tant que matériau biodégradable, le PCL peut être décomposé par des micro-organismes dans l'environnement, ce qui en fait un matériau attrayant pour diverses applications, notamment l'ingénierie tissulaire, l'administration de médicaments et l'emballage.

Le pourcentage de biodégradabilité de PCL dépend de divers facteurs tels que le type et la concentration de microorganismes, la température, le pH et la disponibilité de l'oxygène. Plusieurs études ont été menées pour étudier la biodégradation des PCL dans différents environnements, y compris le sol, le compost et les solutions aqueuses..., etc., à partir de laquelle nous rapportons un état d'art sur certains résultats de synthèse des travaux scientifiques réalisés ces dernières années.

L'étude faite par Rutkowska et al. [58] visait à étudier la dégradation hydrolytique des échantillons de polycaprolactone (PCL) de différents poids moléculaires, le test de biodégradation est réalisé dans deux milieux différents à savoir dans une solution saline (tampon) à une température de 37°C et dans de l'eau de mer Baltique du port de Gdynia, les échantillons ont été incubés pendant 2 mois, les changements induits par le processus hydrolytique ont été mis en évidence par le suivi du pourcentage de perte en masse (poids), l'évolution des propriétés mécaniques par test de traction, les auteurs ont rapporté une augmentation du pourcentage de perte en masse avec l'augmentation du temps de d'exposition pour les deux milieux étudiés, de plus une diminution significative de la résistance à la traction de tous les échantillons est observée au cours de la période d'incubation. Après 2 mois d'incubation dans l'eau de mer, les échantillons ont été complètement dégradés, démontrant des conditions favorables à la dégradation de la polycaprolactone dans cet environnement, cependant, le pourcentage de biodégradation est moins prononcé pour les échantillons testés en solution saline à 37°C. En effet, après 10 semaines d'incubation la diminution de la résistance à la traction des échantillons est considérablement inférieure à celle des échantillons de l'eau de mer, l'étude confirme que le milieu de l'eau de mer favorise la dégradation de la polycaprolactone et le processus de

---

biodégradation s'effectue par un mécanisme d'hydrolyse de la phase amorphe suivie d'une dégradation enzymatique.

Une autre étude [59] a été réalisée sur la biodégradation des films de PCL et des microparticules de PCL. Ces dernières ont été conçues comme un modèle de la matrice pour les systèmes d'administration de médicaments, les microparticules ont été préparées en utilisant la technique d'évaporation émulsification-solvant avec différents stabilisants tels que la gélatine, le dérivé de polyacrylamide (PAM) et l'alcool polyvinylique (PVA). Des essais de biodégradation ont été effectués en immergeant des microparticules de PCL et films PCL dans un milieu PBS de pH 7.4, avec ou sans lipase, les échantillons ont été incubés à  $37 \pm 1$  °C avec agitation périodique et renouvellement du milieu tampon, la biodégradabilité des films PCL et des microparticules de PCL est évaluée par le suivi des changements morphologiques par les observations MEB, masses moléculaires et les changements des propriétés thermiques par DSC, les résultats obtenus ont montré que la présence de lipase a accéléré la dégradation, affectant la morphologie et la distribution du poids moléculaire. Les films PCL et les microparticules ont montré une diminution du poids moléculaire moyen en poids au fil du temps, les microparticules subissant une réduction légèrement supérieure. Le degré de cristallinité des microparticules de PCL est resté inchangé sans lipase, mais a augmenté avec le traitement à la lipase,

Une autre étude [60] porte sur l'étude de la biodégradation, d'un matériau composite contenant du PCL et de l'amidon thermoplastique. La biodégradation de ces matériaux a été évaluée dans différents environnements, y compris dans de l'eau stérile, en conditions biotiques simulant les boues activées, l'enfouissement des sols et le compostage contrôlé selon la norme ASTM D5338, diverses techniques ont été utilisées pour surveiller le processus de biodégradation comme la microscopie électronique à balayage, analyse DSC, mesures viscosimétriques, test mécanique en traction, perte en masse, pour les différents environnements étudiés, la microscopie électronique à balayage a révélé la présence de cavités et d'irrégularités de surface contribuant à la fragilisation du matériaux. Cette fragilisation se traduit par diminution des masses molaires viscosimétriques, une diminution de module de Young et la contrainte à la rupture justifiant la perte des propriétés mécaniques, l'analyse thermique par DSC indique une augmentation de températures de fusion et une augmentation du taux de cristallinité.

L'étude réalisée par Zhao et al. [61] vise à évaluer l'influence de l'ajout de balle de riz (HR) sur la biodégradation de la matrice de PCL dans le sol, l'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour analyser la structure cristalline et les propriétés thermiques des échantillons. L'étude a révélé que l'incorporation de la charge HR accélérât la dégradation de la matrice PCL, avec un effet plus prononcé à des teneurs plus élevées, cette accélération est attribuée à la cristallinité réduite de la phase PCL causée par l'HR. En effet, l'ajout d'HR a entravé la cristallisation de la phase PCL, ce qui a entraîné une réduction de la température de fusion et de la cristallinité à mesure que la teneur en HR augmentait.

Dans une autre étude [62], les films de la polycaprolactone ont été soumis au test de biodégradation par la méthode respirométrie par mesure de la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) en utilisant l'inoculum d'une souche bactérienne isolée d'un compost industriel pour les ordures ménagères, dans ces conditions, la perte de poids de la polycaprolactone a atteint une valeur limite de 95% après environ 200 heures d'incubation, la perte de poids était proportionnelle à la consommation d'oxygène avant d'atteindre le plateau de croissance, ce qui correspond au mécanisme généralement accepté de biodégradation bactérienne où le substrat est transformé en CO<sub>2</sub> et en biomasse, les observations en microscopie électronique à balayage des surfaces dégradées des films PCL à différents moments d'incubation ont révélé un état de dégradation sévère.

L'objectif d'une autre étude était d'explorer l'impact de l'incorporation de sépiolite (SEPS9) sur la biodégradation du PLA et du PCL dans les conditions de compostage [63], la biodégradation dans le compost a été réalisée sur des films à 40°C pour la PCL et 58 °C pour PLA. D'après les résultats, les films de nanocomposites PLA/SEPS9 et PCL/SEPS9 ont montré des niveaux significatifs de dégradation dans le compost principalement par un mécanisme connu sous le nom de dégradation en vrac pour PLA et dégradation par érosion de surface dans le cas de la PCL. Cependant, la présence de particules de sépiolite ralentit la cinétique de la biodégradation de la matrice PLA et PCL, l'étude a montré également que la biodégradabilité de la matrice PCL est moins prononcée en comparaison à la matrice PLA.

D'après cette synthèse bibliographique et à notre connaissance, il n'y a pas de travaux qui ont été effectués sur l'effet de l'ajout de l'argile algérienne Halloysite (HNT) sur la cinétique de biodégradation de la PCL, pour cela dans notre travail nous nous sommes

---

intéressés à évaluer la biodégradabilité de la PCL et son nanocomposite PCL/HNT à 5 % en masse en conditions de compostage contrôlées en laboratoire.

---

# **Chapitre II**

## **Matériaux et méthodes expérimentales**

---



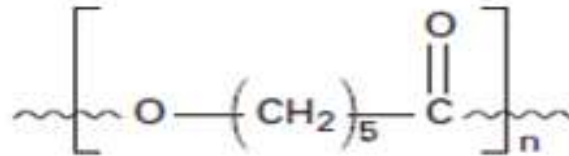
## Chapitre II

## Matériaux et Méthodes Expérimentales

Le but de ce chapitre est, en premier lieu, de présenter les matériaux qui ont été utilisés pour l'élaboration des nanobiocomposite PCL/HNT à 5% en masse, et les principales caractérisations physico-chimiques de ces matériaux. En second lieu, on détaillera le procédé d'évaluation de la biodégradation de la PCL et PCL/HNT dans les conditions de compostage simulées en laboratoire, et en final la description de différentes techniques de caractérisation.

**I. Matériaux utilisés****I.1. La polycaprolactone (PCL)**

La poly ( $\epsilon$ -caprolactone) utilisée est commercialisée par la société perstorp sous le nom commercial de « capa6800 ». Sa structure chimique est donnée en figure II-1. Ces propriétés sont résumées dans le tableau II-1



**Figure II-1** : Structure chimique de PCL utilisé.

Tableau II-1 : Principales propriétés physico-chimiques du PCL utilisé [4].

Propriétés	Valeur
Masse moléculaire (g/mol)	80000
Densité à 60°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,1
Température de fusion (°C)	58-60
Température de décomposition (°C)	200-300
Allongement à la rupture (%)	800-1100

**I.2. L’halloysite (HNT)**

L’halloysite utilisé est une argile minérale extraite du gisement de Djebel Debbagh qui se situe à 35Km au Nord-Ouest de la ville de Guelma et à 8 Km au Nord de la ville de Hammam Debbagh. la structure chimique de HNT est présentée en figure II-2.

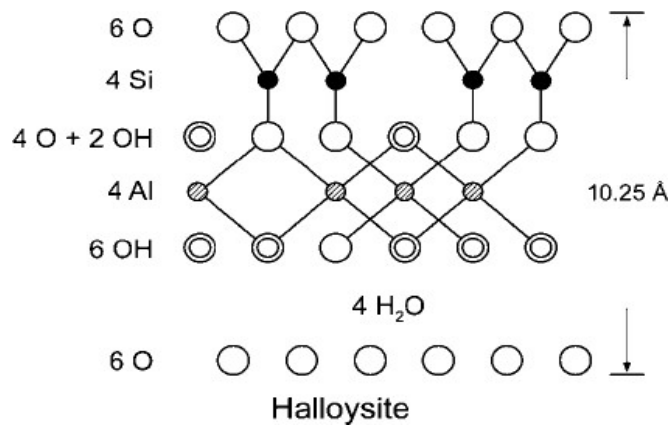


Figure II-2 : Structure chimique de HNT [13].

Les propriétés de l'halloysite sont rapportées dans le tableau II-2 suivant.

**Tableau II-2** : Caractéristiques physico-chimique de l'halloysite [47].

Type	Halloysite
Formule chimique	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Facteur de forme	10-50
Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	65
Densité de poudre ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,6

## II. Préparation de films de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT

Les films de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT à 5% en masse ont été préparés à l'état fondu par kassa et al.

## III. Évaluation de la biodégradation de Films PCL et nanobiocomposite PCL/HNT en condition de compostage

La composition de milieu d'essai est décrite dans la norme ISO 20200. Le compost mature utilisé provient de l'unité de biocompost d'Elkseur (Bejaia). Ce dernier est tamisé avec un tamis de 5 mm de diamètre avant d'être mélangé dans les réacteurs d'essai.

Le réacteur est une boîte en polypropylène de volume d'environ de 1,5 L. On a préparé trois réacteurs avec la composition indiquée par la norme iso 20200 à savoir un mélange de sucre, huile de maïs, aliment de lapin, sciure de bois, urée et compost mur utilisé comme inoculum, après avoir bien mélangé tous les constituant des réacteurs, on enfouit nos matériaux polymères, déjà coupés en carré de 25 mm de diamètre, dans chaque réacteur, un réacteur contient des fragments de PCL, le deuxième est réservé pour le nanobiocomposite (PCL/HNT) et le dernier est un réacteur de référence «Blanc» contenant uniquement le compost (sans matériau).

Ensuite les réacteurs sont incubés dans une étuve à circulation l'air à température

constante de  $58 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant une période de 90 jours, périodiquement, de l'eau distillée est ajouté afin d'humidifier le milieu de compostage, chaque semaine, des prélèvements ont été effectués les fragments ont été séchés à  $45^\circ\text{C}$  pendant 24h avant d'être analysés. Périodiquement on a suivi les étapes de mélange et d'ajout d'eau préconisées par la norme.

#### **IV. Paramètres de Suivi du processus de compostage**

Pendant l'essai, un contrôle régulier du processus de compostage est effectué en suivant l'évolution de la température, du taux de l'humidité, de l'odeur et de l'aspect visuel de compost, et mesurer le pH, la perte en masse, les solides volatils.

##### **IV.1. Suivi de la température**

On mesure quotidiennement la température du milieu de compostage dans chaque réacteur et celle de l'étuve à l'aide d'un thermomètre.

##### **IV.2. Suivi du taux d'humidité**

L'eau est ajoutée périodiquement pour garder le compost humide, à chaque instant programmé le réacteur est pesé (couvercle exclu) à l'aide d'une balance manuel (KERN 440-45N Max1000g /d=0.1g), on rajoute de l'eau à l'aide d'un pistolet pulvérisateur afin de répartir l'eau de manière homogène sur la surface du compost et de revenir au taux d'humidité initiale. Pour assurer les conditions aérobies on mélange le contenu des réacteurs périodiquement.

##### **IV.3. Suivi de l'odeur**

À l'aide du sens de l'odorat, nous pouvons détecter une succession subtile de certaines odeurs.

##### **IV.4. Suivi de l'aspect visuel**

On note le changement de la couleur de compost à l'œil nue et prendre des photos.

#### **V. Paramètres d'évaluation de la biodégradation des fragments**

##### **V.1. Mesure de pH**

On prélève de la matière de compostage de chaque réacteur destiné à l'étude de processus de biodégradation puis en mesure le pH chaque jour. L'appareil utilisé est un pH-

---

mètre (inoLabpH7310), on plonge l'électrode de pH mètre dans la solution de compost pour qu'on puisse tirer le pH de ce dernier après 2min.

### **V.2. Évolution de la perte en masse**

La décomposition des différents fragments testés a été évaluée par la mesure des variations de masse en utilisant une balance analytique (ADVENTURER-OHAUS), la perte de masse a été calculée pour chaque échantillon, en utilisant la loi suivante :

$$\text{perte en masse (\%)} = \frac{m \text{ initiale} - m \text{ finale}}{\text{masse initiale}} \times 100$$

Où :

m initiale : la masse d'échantillon avant la biodégradation

m finale : la masse d'échantillon après la biodégradation

### **V.3. Évolution de l'aspect visuel des fragments**

L'évolution de l'aspect visuel des fragments testés a été suivie par des observations visuelles à l'aide d'un appareil photo.

## **VI. Test de culture bactérienne pour le compost mur**

Afin de confirmer l'activité bactérienne du compost mur utilisé durant nos travaux, un test biologique de culture bactérienne a été au niveau du laboratoire de microbiologie de la faculté des sciences de la nature et vie (SNV).

### **Mode opératoire :**

Dans un premier temps, des boites pétries sont préparées en y mettant de la gélose du milieu Luria-Bertani (LB), puis en les laissant sécher.

D'autre part, on prépare deux solutions, l'un contient le compost mur et l'autre de la matière de compostage, 2g de chaque échantillon sont introduites dans des tubes à essai en leur rajoutant 10ml d'eau physiologique tout en les mélangeant bien à l'aide d'un vortex pendant 1 min comme indiqué sur la figure (II-4).

Ensuite on prélève 50µl de chaque mélange en utilisant une micropipette, puis on ensemence les boites pétri contenant de la gélose, une fois qu'ils sont bien raclés à l'aide de

pipettes pasteur comme mentionné sur la figure (II -3). En fin les boites sont incubées à l'étuve à 37°C pendant 24h.



Figure II-3



Figure II-4

**VII. Les solides volatils**

Les solides volatils sont généralement déterminés à l'aide d'une procédure de laboratoire connue sous le nom de test des solides volatils ou test de perte au feu (LOI), dans ce test, un échantillon est chauffé dans un environnement contrôlé, généralement dans un four, pour brûler les composants volatils, la perte de poids après chauffage représente la quantité des solides volatils présents dans l'échantillon d'origine.

Dans notre travail, on détermine la quantité des solides volatils présents dans le composte vierge. Tout d'abord, on pèse une masse de cet échantillon de composte de l'ordre de 50 g puis on la place dans le four à 105 °C pendant 8 heures, puis nous allons peser cet échantillon et on note la masse obtenue. Nous répétons ce processus jusqu'à ce que la masse de cet échantillon se stabilise, puis on augmente la température à 550°C et on suit la masse. Afin de déterminer la masse de ce solide volatil, on utilise cette équation suivante :

$$M_{\text{initiale}} - M_{\text{stable}} = M_{\text{solide volatil}} \dots\dots\dots \text{(II-1)}$$

**VIII. Techniques d'analyses****VIII.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)**

On a utilisé l'appareil spectroscopie infrarouge de marque (Jasco FT/IR- 4200), qui enregistre les spectres entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**VIII.2. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les mesures ont été réalisées directement sur les films avec un diffractomètre de marque Bruker, la plage d'analyse est située entre 5 à 60° avec un pas de 1° et le temps de mesure est de l'ordre de 25 seconde.

---

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

---



**Chapitre III****Résultats et discussion**

Cette partie est consacrée à la présentation et la discussion des résultats obtenus lors de l'étude de la biodégradabilité des films PCL et des nanobiocomposites PCL/HNT, à 5% en masse, en conditions de compostage simulées en laboratoire selon la norme 20200, en premier lieu nous avons caractérisé la structure cristalline et chimique de la PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT, en suite on a suivi les paramètres du processus du milieu de compostage tels que : la température de l'étuve, le taux d'humidité, l'odeur, l'aspect visuel et la détermination de la teneur en solides volatils. Par la suite l'évolution de la biodégradation des matériaux a été étudiée par le suivi de l'activité microbienne (croissance de microorganismes) en milieu du compostage, l'évolution du pH et la température du milieu de compostage, en suite l'évolution de la structure chimique et la structure cristalline au cours du processus de compostage a été analysée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX), respectivement, enfin pour compléter l'étude on a suivi le pourcentage de perte en masse et l'aspect visuel des fragments.

### I. Analyse de la structure cristalline de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT par diffraction des rayons X

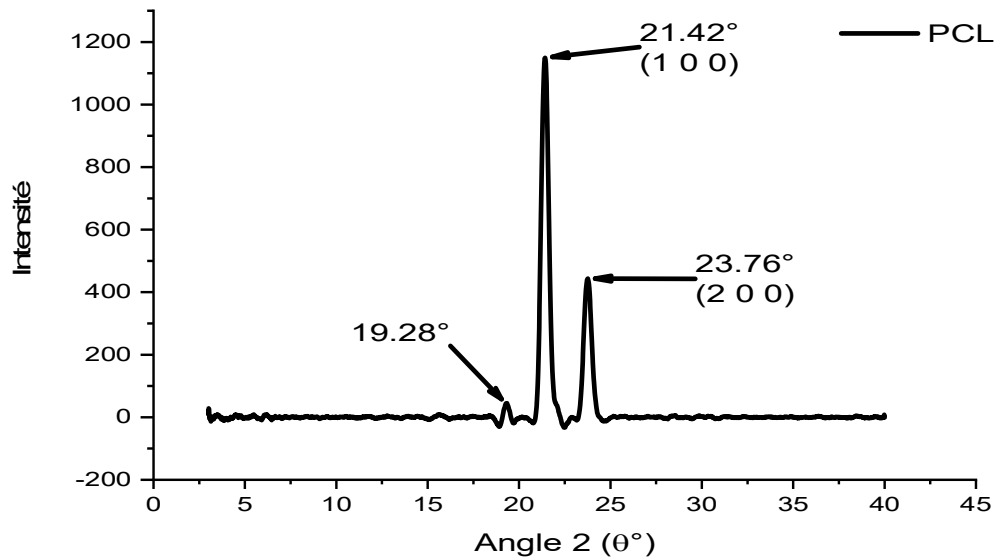
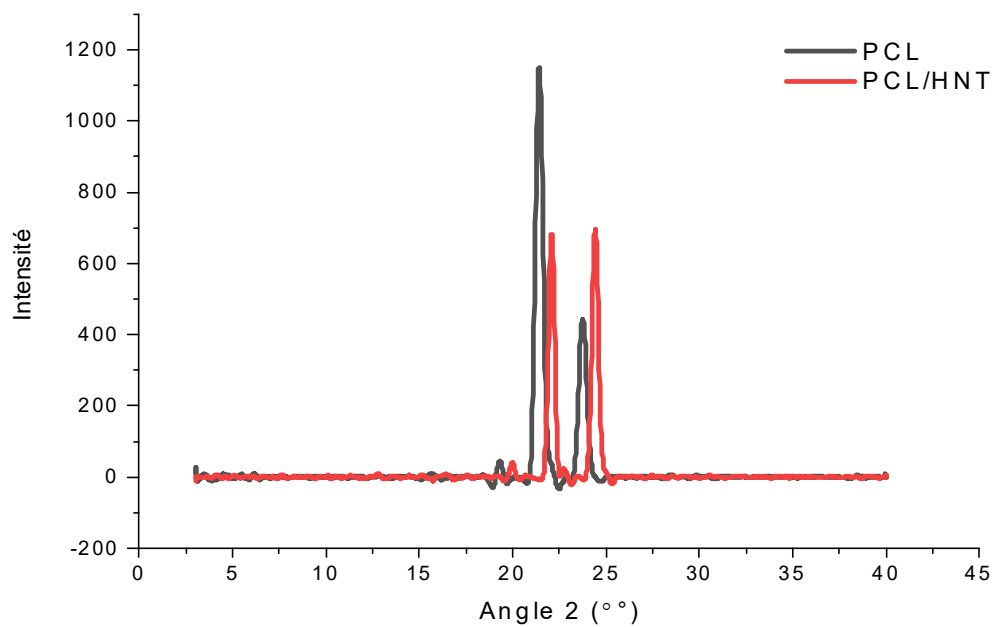


Figure III-1 : Diffractogramme de DRX de film PCL vierge.

La figure III-1 représente les résultats DRX de PCL pur, comme illustré, PCL a montré deux pics pointus à  $2\theta = 21,5^\circ$  et  $23,85^\circ$  qui sont attribués aux plans de diffraction (1 1 0) et (2 0 0) respectivement, de plus, il existe un pic faible positionné à  $2\theta = 15,7^\circ$ , ces pics sont caractéristiques du polymère PCL et indicatifs pour sa nature semi-cristalline [67].

Dans le cas de nanobiocomposite PCL/HNT, illustré dans la figure III-2, on observe un léger déplacement de la position des pics caractéristiques du PCL et un changement d'intensité des pics cristallin, ce qui indique une modification de la structure cristalline de PCL après l'ajout de la HNT, suggérant une intercalation de nanobiocomposite.



**Figure III-2 :** Diffractogramme de DRX des films PCL et nanobiocomposite PCL/HNT.

## II. Analyse de la structure chimique de la PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT par IRTF

Le spectromètre à transformée de Fourier (IRTf) est utilisé pour analyser la structure chimique des échantillons avant et après biodégradation en conditions de compostage. D'après les spectres enregistrés en figure III-3, les échantillons PCL et nanobiocomposite PCL/HNT présentent des bandes d'absorptions comparables suggérant des similitudes dans leurs structures chimiques, la légère différence d'intensité est due probablement à la différence d'épaisseur des films analysés,

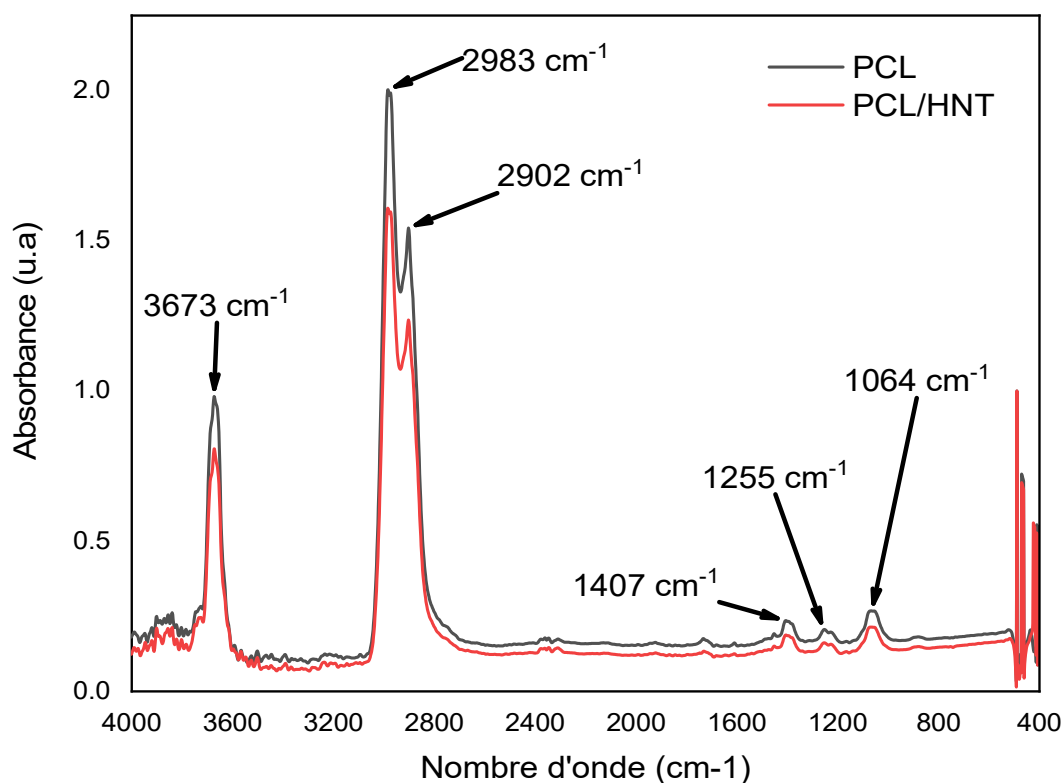


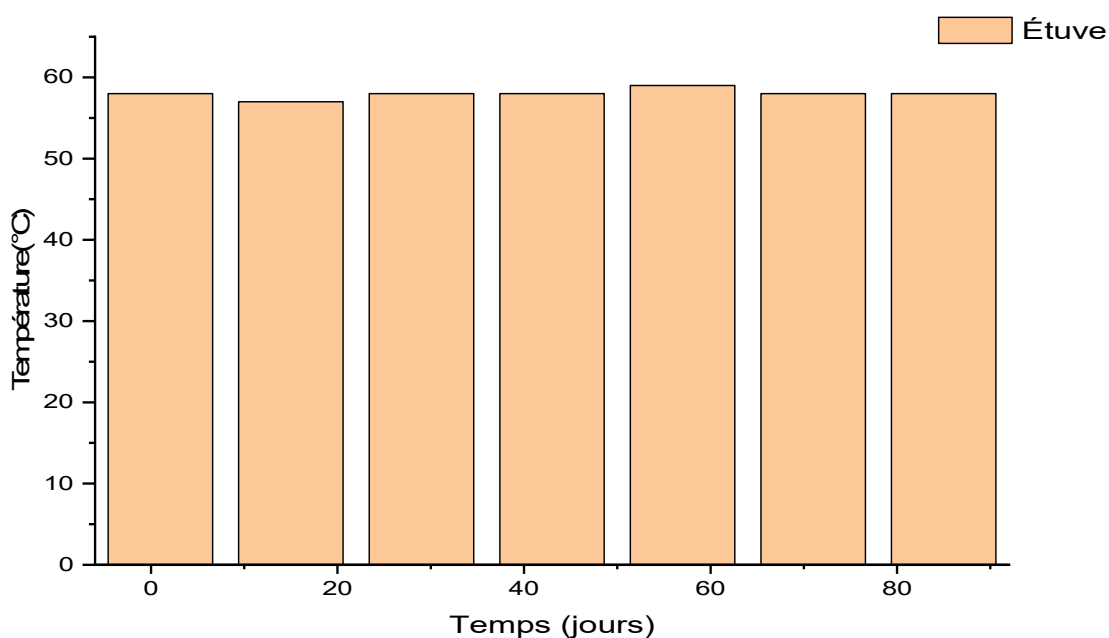
Figure III-3 : Spectre IRTF de PCL et PCL/HNT avant compostage.

D'après la figure III-3, les spectres IRTF montrent la présence d'une bande intense situé à  $\lambda=3673 \text{ cm}^{-1}$ , correspond à la vibration d'élongation de la liaison  $\text{-OH}$ , deux bandes d'absorption centrées à  $2983, 2902 \text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_3$ , d'élongation asymétrique du groupement  $\text{CH}_2$ , respectivement, une série des bandes dans la région  $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$  est également observée, à  $1407, 1255, 1064 \text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués respectivement à la déformation asymétrique de groupement  $\text{CH}_3$ , d'élongation  $\text{C-C}$ , et d'élongation symétrique  $\text{C-O-C}$ .

### III. Suivre des paramètres du processus de compostage

#### III.1. Suivre de la température de l'étuve

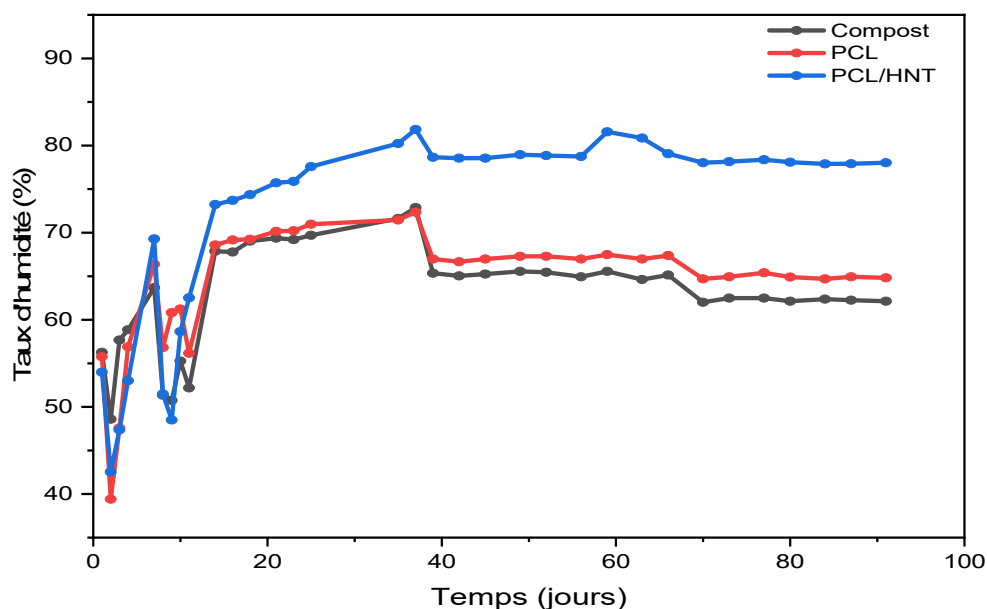
La température d'étuve a été enregistrée régulièrement tout au long du processus du compostage pour une période de 90 jours. Sur la base des nombres mesures, un profil de température a été généré comme illustré en (figure III.4). D'après les résultats, la température a été maintenue à  $58,0^\circ\text{C}$  ( $\pm 2,0^\circ\text{C}$ ) comme préconisé par la norme 20200.



**Figure III.4 :** L'évolution de la température de l'étuve à différents temps de compostage.

## III.2. Suivre du taux d'humidité

La Figure III.5 présente l'évolution du taux d'humidité des réacteurs du compostage pendant le processus de biodégradation, en suivant le taux d'humidité du milieu de compostage pour les trois réacteurs, on observe que, pendant les premiers jours jusqu'au 38<sup>ème</sup> jour, le taux d'humidité est compris entre 40%-70% puis on note la stabilité du taux d'humidité à un taux de 60 à 70 % à partir de 38<sup>ème</sup> jour jusqu'au 80jour.



**Figure III.5:** Évolution du taux d'humidité des réacteurs de compostage à différents temps de biodégradation.

D'après ces résultats, on conclut que le changement du taux d'humidité pendant les premiers jours est due l'évaporation de l'eau suite à l'aération, augmentation de température et ou à l'activité microbienne pendant le processus de compostage, ce résultat valide le bon déroulement du processus de compostage, nos résultats suivent la même tendance décrite par **Mustin [68-69]** qui explique que la perte en eau est engendrée par l'évaporation par augmentation de chaleur sous l'effet de la fermentation au cours de la période d'incubation.

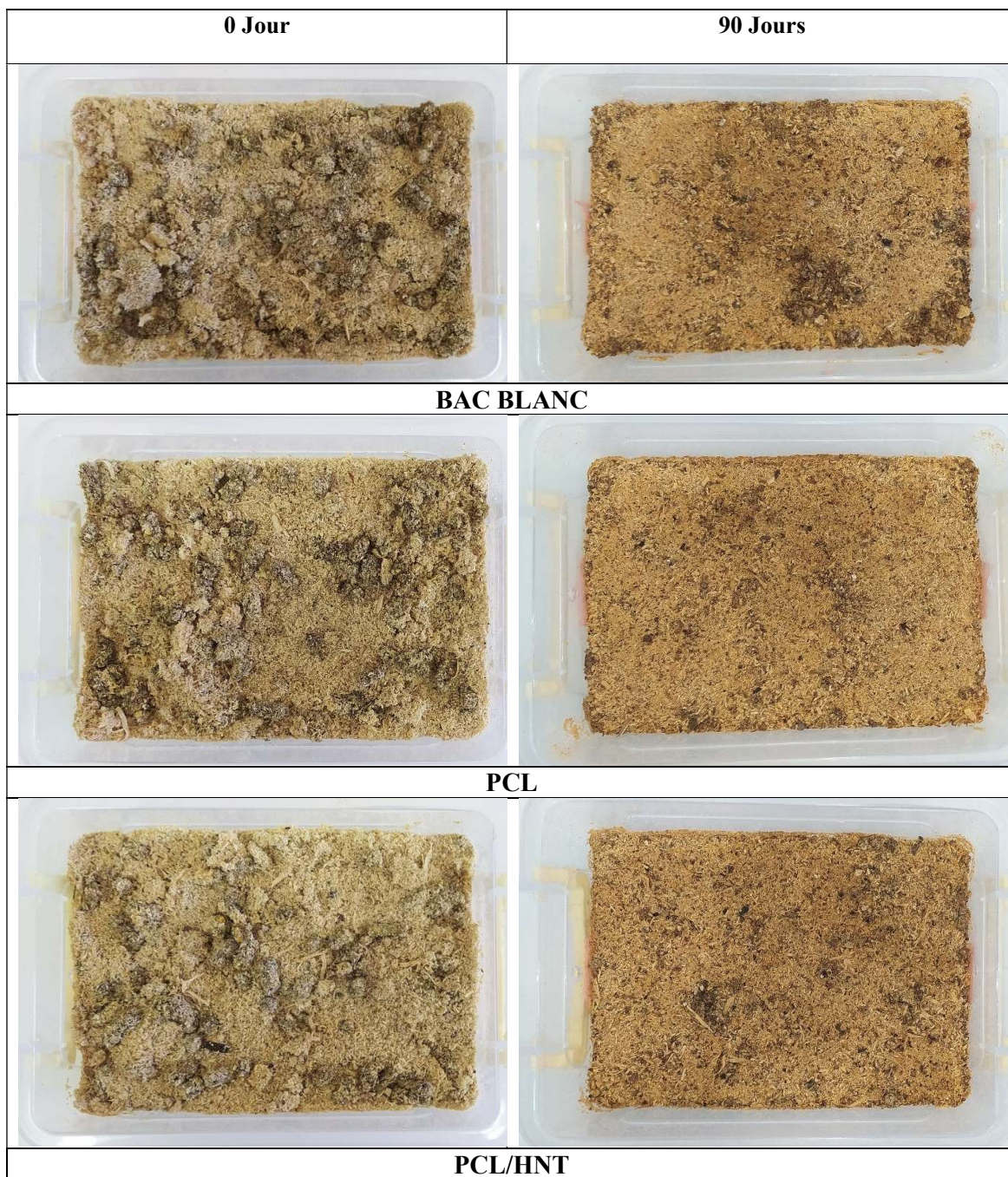
D'après la figure III-5, on note que le pourcentage de l'humidité de nanobiocomposite PCL/HNT est supérieur à ceux du PCL et du compost, on suggère que ce phénomène est dû au caractère hydrophile de la charge (HNT) ou peut être à une activité plus intense en présence de HNT.

**III.3. Suivre de l'odeur**

L'utilisation du sens de l'odorat permet d'évaluer les différentes odeurs qui se dégagent tout au long du processus du compostage, pendant les premiers jours, une odeur piquante d'ammoniac était ressentie pour tous les réacteurs, mais elle s'atténuait progressivement jusqu'à disparition vers le dixième (10) jour, ce changement de l'odorat est dû à la fragmentation des macromolécules en petites molécules et la libération en milieu de compostage des acides gras responsable des odeurs piquantes, ces observations sont conformes aux recommandations décrites par la norme ISO 20200, ce qui valide notre processus de compostage.

**III.4. Suivre de l'aspect visuel du milieu de compostage**

Le changement de couleur du milieu de compostage est observable à l'œil nu, la figure III-6, illustre l'apparence visuelle du milieu de compostage des réacteurs pendant la période de biodégradation, selon la norme, la matière de compostage subit des changements visuels au cours des deux premières semaines, notamment au niveau de la couleur des déchets synthétiques qui passe du jaune, dû à une concentration élevée en sciure, au marron en 10 jours, d'après notre expérience, nous avons observé un changement dans la couleur des réacteurs d'une teinte jaune clair à une teinte marron clair au cours des 15 premiers jours, et cette couleur est restée stable même après 90 jours, ce résultat corrobore avec le changement de l'odeur et confirme le bon déroulement du compostage.



**Figure III-6 :** L'aspect visuel du milieu de compostage des réacteurs contenant du compost et compost avec les films de PCL et de PCL/HNT.



**III.5. Teneur en solides volatils**

La mesure de la teneur en matières volatiles dans le compost sert à diverses fins importantes, premièrement, elle donne un aperçu du niveau de maturité du compost, deuxièmement, les matières volatiles contiennent souvent des composés azotés comme l'ammoniac, qui contribuent à la teneur en éléments nutritifs du compost et la mesure des matières volatiles permet d'estimer la teneur potentielle en éléments nutritifs du compost. Enfin, les matières volatiles comprennent la teneur en eau du compost et leur surveillance permet d'évaluer les niveaux d'humidité, d'après le calcul en tableau III-1 notre échantillon de compost contient environ 26.6% de matière volatile, ce résultat est conforme à la norme 20200.

**Tableau III-1 : Teneur en solides volatils.**

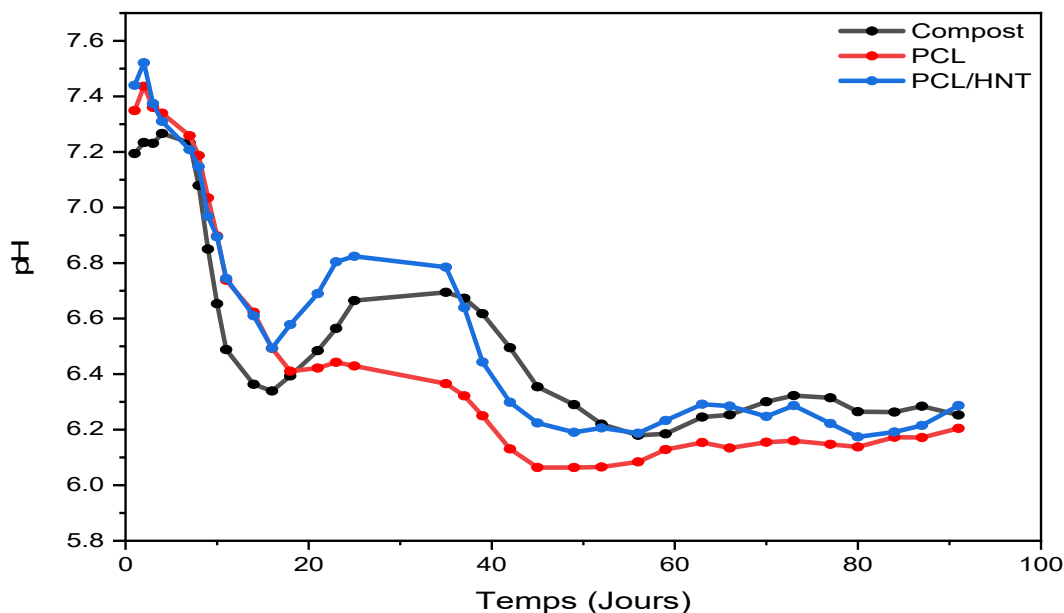
$M_i$	$M_f$	La différence	Le pourcentage
50 g	36.7 g	13.3 g	26.6%

## IV. Paramètres d'évaluation de la biodégradation de la PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT

### IV.1. Évolution du pH

Le pH du compost pur ainsi que du compost contenant les films de PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT est mesuré à différents moments de biodégradation, tel que présenté en Figure III.7, l'allure de la courbe de nos résultats suit la tendance théorique classique décrite par Mustin pour un compost, ce qui valide le processus de compostage de notre étude, d'après la courbe obtenue, le potentiel hydrogène (pH) des échantillons varie entre 5 et 9 et dégage trois phases distinctes : tous d'abord, une phase acidogène (mésophile): produite au début du processus de dégradation, elle est due à la production d'acides organiques et de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) par les bactéries acidogènes, provoquant ainsi une diminution du pH initial [70-71], en suite, une phase d'alcalinisation (thermophile): associée à la dégradation de protéines et à la décomposition d'acides organiques et hydrolyse bactérienne de l'azote avec production d'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), enfin une phase de maturation survient, caractérisée par la stabilisation du pH, de plus, nos résultats sont conformes à la norme, qui recommande une augmentation du pH à une valeur supérieure à 7 et ne devrait pas diminuer en dessous de 5 pendant le compostage [72], en effet, au cours de la phase initiale du processus (jours 1 à 4), tous les réacteurs présentent un pH légèrement alcalin allant d'environ 7,2 à 7,5. entre les jours 7<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> jour, les valeurs de pH indiquent un déplacement progressif vers un environnement plus acide au alentour de 6,5. cette baisse suggère la production de sous-produits acides lors du processus de biodégradation.

Entre le 11 et 58 jours, les valeurs de pH fluctuent dans une fourchette relativement étroite d'environ 6,0 à 6,8. vers la fin de la période d'incubation (jusqu'au 90), les valeurs de pH ont tendance à se stabiliser indiquant un processus de biodégradation relativement stable, en comparant les trois réacteurs, il apparaît que le réacteur PCL/HNT maintient généralement un pH légèrement supérieur par rapport au réacteur de référence et au réacteur PCL.

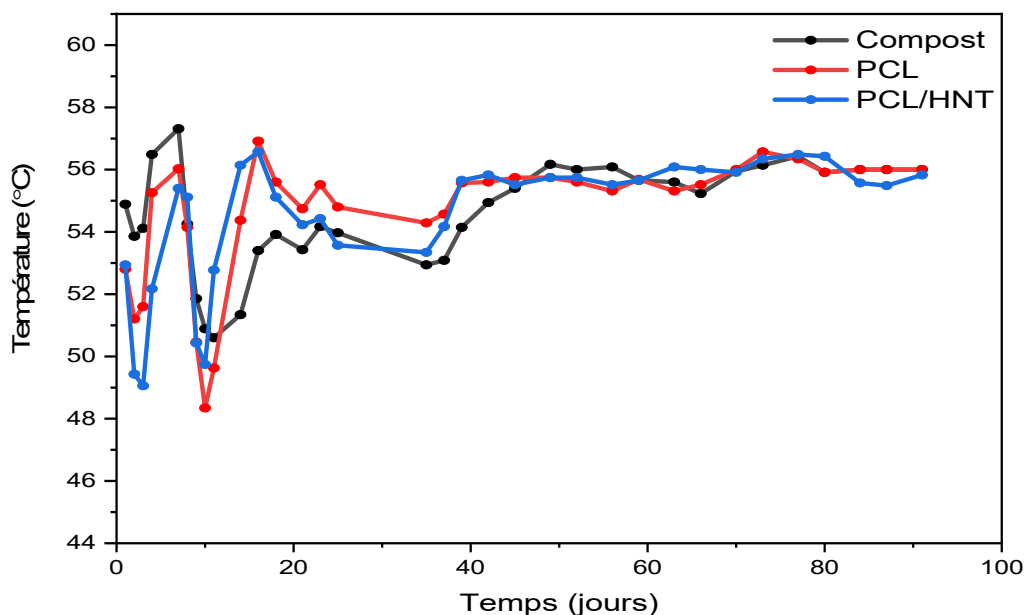


**Figure III.7:** Évolution de pH des films de PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT à différents temps de biodégradation.

#### IV.2. Évolution de la température du milieu de compost

La Figure III.8 montre l'évolution de la température des réacteurs du compost pur et des films de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT à différents temps de biodégradation allant de 0 à 90 jours.

Les valeurs de température pour le réacteur du compost pur (référence) varient entre 50 à 58 °C, tandis que le réacteur en PCL présente généralement des températures légèrement inférieures, allant de 48 à 58°C. Le réacteur PCL/HNT présente des températures allant de 49 à 59°C.



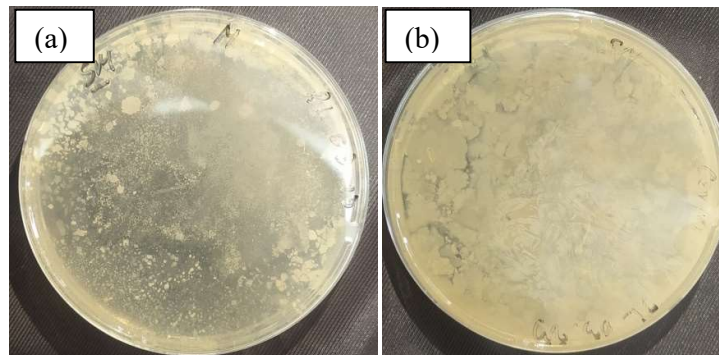
**Figure III.8:** Évolution de la température des réacteurs du compostage du compost pur et des films de PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT à différents temps de biodégradation.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons tirer quelques observations, on a remarqué que les variations de la température au sein du compost se situent entre 48°C et 59°C, cette observation a mis en évidence la présence de deux phases distinctes, à savoir une phase thermophile et une phase mésophile, au sein du compost, c'est le résultat de la décomposition de la matière organique fraîche à des températures élevées grâce à l'action de bactéries, qu'elles soient mésophiles ou thermophiles, ces bactéries ont une affinité pour la chaleur et peuvent vivre et se multiplier dans une plage de température allant de 50 à 70°C, les températures mesurées sont toutes idéales pour favoriser le développement des micro-organismes, notamment des bactéries thermophiles.

## V. Suivi de l'activité microbienne du milieu de compost

L'activité microbienne joue un rôle crucial dans la décomposition et la transformation de la matière organique dans les processus de compostage, l'évaluation de l'activité microbienne dans le compost fournit des informations précieuses sur l'efficacité et la maturité du processus de compostage.

Le test d'activité microbienne effectué sur l'échantillon de compost visait à évaluer la présence et le niveau de populations microbiennes, cela nous donnera une indication sur l'activité biologique globale au sein du compost, les résultats présentés en figure III-9 montrent les clichés photos des boîtes de pétri du compost seul utilisé comme inoculum et le compost avec le mélange synthétique au cours de compostage (après 16 jours), après observations, on constate la croissance de nombreuses colonies bactériennes sur la surface de la gélose de boîtes pétri, le nombre de colonie est plus élevé dans la boîte contenant le mélange synthétique, ce résultat nous confirme la croissance des microorganismes au cours du processus de compostage indiquant une évolution de l'activité microbienne dans les réacteurs.



**Figure III-9 :** Clichés de photo (a) : compost pur, (b) compost réacteur après 16 jours de biodégradation

## VI. Analyse de la structure chimique de la PCL et PCL/HNT par IRTF

Les spectres FTIR, en figure III-10, effectués sur les films de polycaprolactone (PCL) à différents temps de compostage nous ont permis de tirer les observations suivantes.

Après compostage, dans la région des hydroxyles entre  $3500-2000\text{ cm}^{-1}$ , on remarque une diminution de l'intensité des pics des bandes caractéristiques de la PCL avec l'augmentation du temps de compostage et l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption de longueur d'onde de  $2360\text{ cm}^{-1}$ .

Dans la région des carbonyles entre  $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ , le spectre IRTF de PCL montre une augmentation de l'intensité des bandes des carbonyles, par exemple la bande située à  $1722\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements ester ( $\text{C}=\text{O}$ ), ceci indique un changement de la structure chimique de la PCL qui peut être expliqué par la dégradation des chaînes moléculaires de la PCL après 90 jours de compostage.

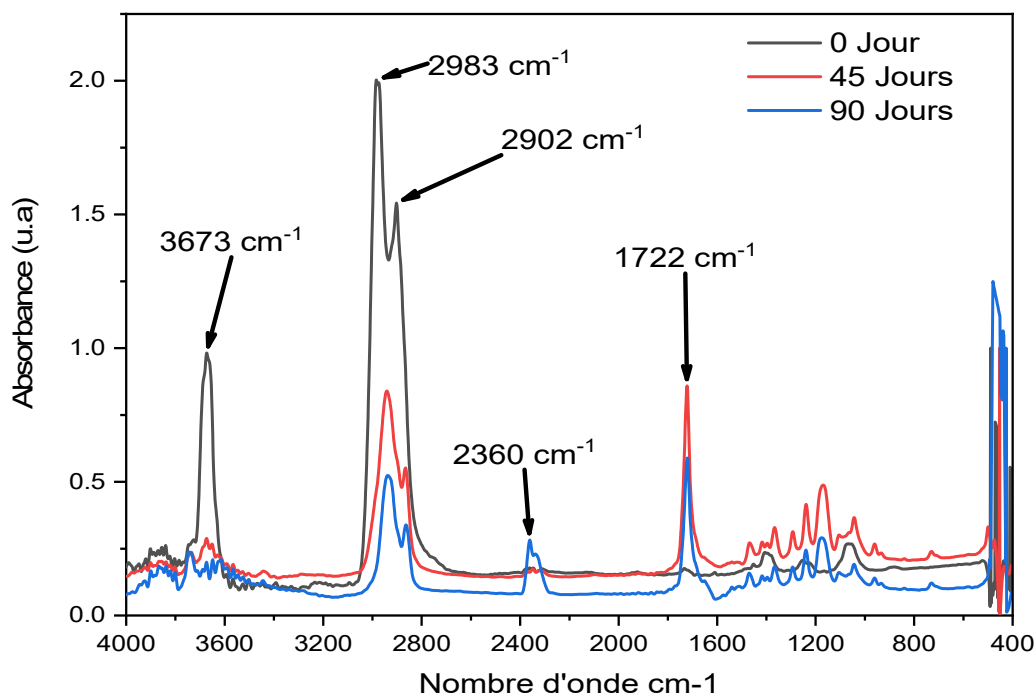
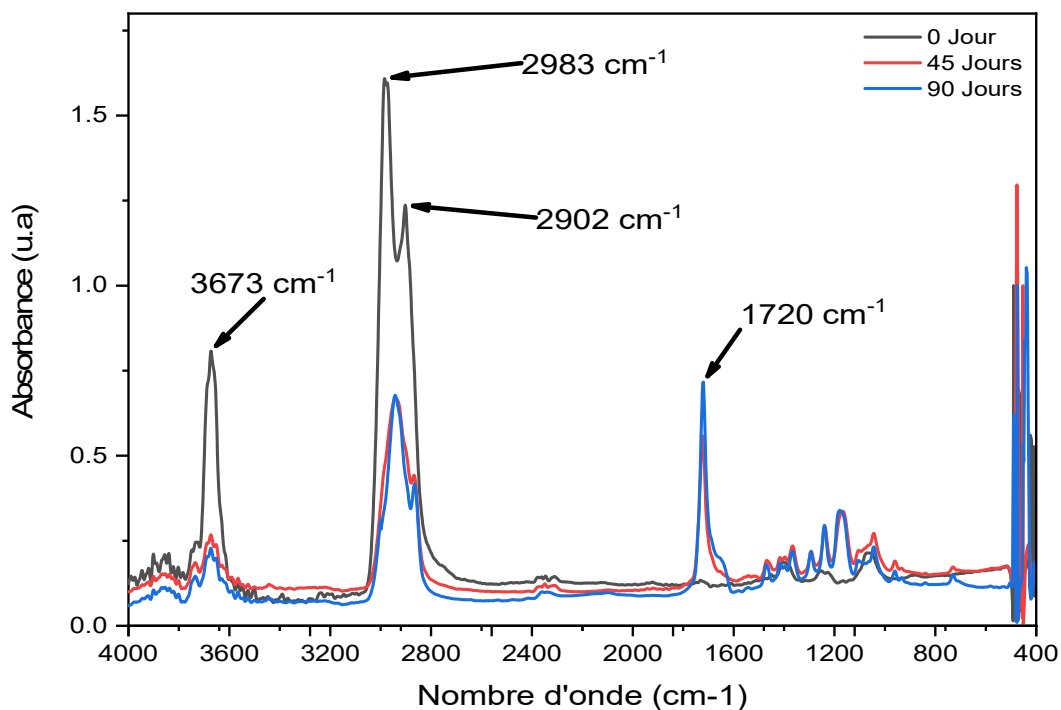


Figure III-10 : Spectre IRTF de PCL avant et après le compostage



**Figure III-11** : Spectre IRTF de PCL/HNT avant et après le compostage

Dans le cas de nanobiocomposite PCL/HNT, les spectres IRTF illustrés en figure III-11, en comparaison avec PCL pur, on constate que l'évolution de la structure chimique en présence de la charge HNT est semblable avec la matrice PCL. En effet, les spectres IRTF montrent la même allure, la même tendance de variation d'intensité, indiquant que l'HNT n'a pas modifié le mécanisme de dégradation de la polycaprolactone.

### VI.1. Évolution de la perte en masse

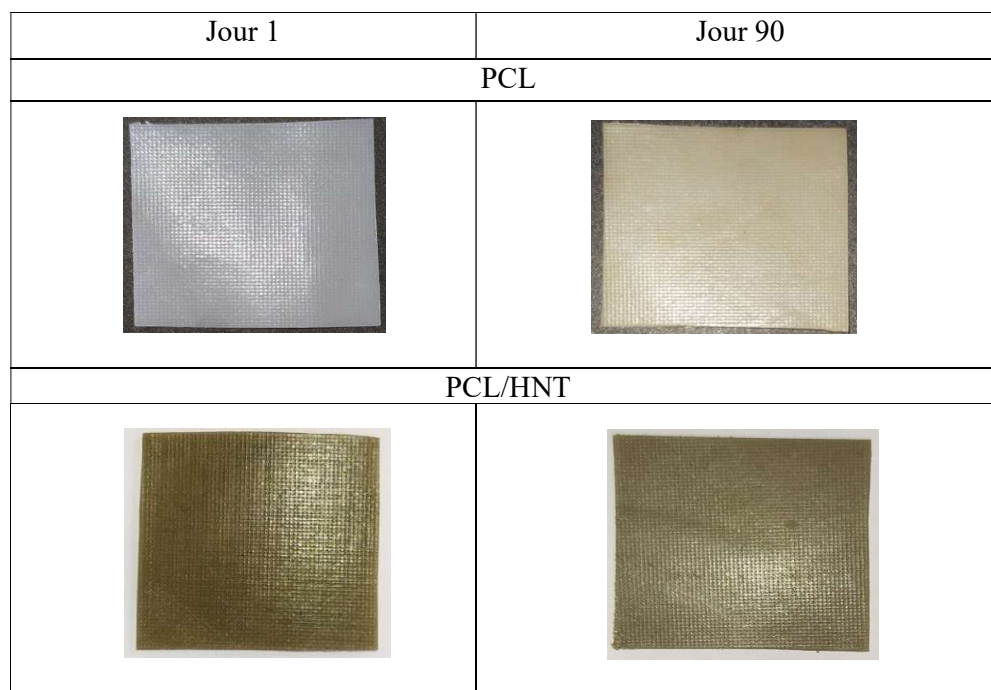
À partir du tableau III.2, on constate qu'il n'y a pas d'évolution de la masse pendant le processus de compostage, ceci explique que nos échantillons n'ont pas subi de fragmentation notable pendant la période d'incubation. Cela pourrait être dû à une période de compostage relativement courte ou bien les microorganismes présents dans le milieu de compostage ne sont pas spécifiques pour la digestion enzymatique de la PCL

**Tableau III.2 :** Évolution de perte en masse des films PCL et de nanobiocomposites PCL/HNT à différents temps de biodégradation

Jours	PCL			PCL/HNT		
	mi (g)	mf (g)	Perte en masse (%)	mi (g)	mf (g)	Perte en masse (%)
15	0.3080	0.3080	0	0.3118	0.3117	0.0320
45	0.3236	0.3235	0.0309	0.3286	0.3284	0.0608
90	0.2899	0.2894	0.1724	0.2972	0.2970	0.0672

**VI.2. Évolution de l’aspect visuel des fragments**

L’évaluation a été effectuée uniquement par observation visuelle et prise des photos comme la montre la figure III.12, on constate que les films de PCL et nanobiocomposite PCL/HNT n’ont subi aucune modification dans leur morphologie en termes de forme, cependant leur couleur montre un léger jaunissement avec la présence de tache marron à la surface.



**Figure III-12 :** Aspect visuel des films PCL et PCL/HNT



---

# **Conclusion générale**

---

---

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Le suivi de la biodégradabilité des films de la polycaprolactone (PCL) et de nanobiocomposite PCL/ l'halloysite (HNT) au taux de charge de 5% en masse, en conditions de compostage simulées en laboratoire nous a permis de dégager les conclusions suivantes :

Dans la partie consacrée à la caractérisation de la structure cristalline et chimique de nanobiocomposite, les résultats DRX ont montré que la PCL présente une structure cristalline et l'ajout de la charge HNT semble affectée cette dernière. Les résultats IRTF montre une similitude entre les spectres de la PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT.

Dans la partie consacrée au suivi du processus de compostage et l'évolution de la biodégradabilité de la PCL et PCL/HNT, les résultats expérimentaux ont révélé que :

- Les paramètres du suivi du compostage, la température de l'étuve, taux d'humidité, l'odeur et la teneur de solides volatils ont confirmé le bon déroulement du compostage et nos résultats son conforme à la norme 20200.
- Les résultats IRTF ont indiqué un changement de la structure chimique des échantillons PCL et PCL/HNT après compostage et l'ajout de la charge n'a pas modifié le mécanisme de biodégradation.
- Le suivi de perte en masse et l'aspect visuel a révélé que les films de PCL et de nanobiocomposite PCL/HNT n'ont pas subi une fragmentation au cours du temps d'incubation.

---

# **Références bibliographiques**

---

## Références bibliographiques

---

### Références bibliographiques

- [1] Hannah Ritchie and Max Roser (2018) - "Plastic Pollution"; Published online at Our World In Data.org. Retrieved from: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>; [Online Resource]
- [2] Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35(10), 1217–1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>
- [3] Frequently Asked Questions about Plastic Recycling and Composting | US EPA. (2022, August 30). US EPA. <https://www.epa.gov/trash-free-waters/frequently-asked-questions-about-plastic-recycling-and-composting>.
- [4] Haroosh, H. J., Dong, Y., Chaudhary, D. S., Ingram, G. D., & Yusa, S. (2012). Electro spun P la: PCL Composites Embedded with unmodified and 3-aminopropyltriethoxysilane (ASP) modified Halloysite Nanotubes (HNT). *Applied Physics A*, 110(2), 433–442. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7233-7>
- [5] BOUAKAZ, Boubkeur Seddik. Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables. 2017. PhD Thesis. Lorient. univ-bejaia.
- [6] MEGHERBI, Radja. "LES BIOPOLYMERES." (2021).
- [7] Askanian, Haroutioun. Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites. Diss. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2011.
- [8] Latifa, M. B. H. (2016). Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables. Mémoire de doctorat., université d'Oran 2

## Références bibliographiques

---

- [9] MEGHERBI, Radja. "LES BIOPOLYMERES." (2021).
- [10] SAILEMA-PALATE, G. Patricia, et al. A comparative study on Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) film degradation at extreme pH values. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 130: 118-125.
- [11] C. Braud, R. Devarieux, A. Atlan, C. Ducos and V. Michel, *J. Chromatogr., B: Biomed. Sci. Appl.*, 1998, 706, 73–82.
- [12] Labet, Marianne, and Wim Thielemans. "Synthesis of polycaprolactone: a review." *Chemical society reviews* 38.12 (2009): 3484-3504.
- [13] Chikh, A. (2018). Étude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite: préparation, caractérisation physico-mécanique et durabilité (Doctoral dissertation, Lorient). Thèse présentée et soutenue à Béjaia (ALGERIE), le 12/12/2018
- [14] Azimi, Baha“eh, et al. "Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) fiber: an overview." *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* 9.3 (2014): 155892501400900309.
- [15] Woodruff, Maria Ann, and Dietmar Werner“Hutmacher. "The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 2”st century." *Progress in polymer science* 35.10 (2010): 1217-1256.
- [16] F. Perche, Adsorption de poly carboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciment, Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Suisse, (2004).
- [17] S.Larson, A. Widegren, J.A Falconer, J.L. Catal. *J.Chem. Sci*, 25, 157-611, (1995)
- [18] H. Chambley, *Clay sedimentology*. Edition Springer Verlag. (1989).
- [19] Michel D. *Annuaire des minéraux du Canada*. (2003).

## Références bibliographiques

---

- [20] Kh. Charradi . Contribution des argiles ferifères à l'élaboration de biocapteurs amprométriques ' Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6,(2010).
- [21] Y. Kehila et al. Approche méthodologique pour la mise en place d'outils de conception, de suivi et de contrôle des installations de traitement et d'élimination des déchets solides urbains dans les Pays en Développement (PED): rôle de la recherche interuniversitaire. Mostaganem. Algérie, ( 2006).
- [22] B. Sengupta, S. Mathurkumar, A. Bhakhar and R. Sengupta, Hydrometallurgy, 89, (3-4), 311-318,( 2007).
- [23] D. Sylvain. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière. Université D'ORLEANS. P .24-25-26,( 2007).
- [24] Ch. Hamina Makhloufi .Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments. Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA. P. 14 -16-17-18,( 2006)
- [25] P.villiras, Argile : histoire d'avenir, éditions Recréateurs, dépol légal, page 16, (2008).
- [26] D. Merabet,H .Belkacemi/ Ann. Chim. Sci. Mat. 28 , 61-83, Octobre( 2003).
- [27] N. Cousin, Argile , éditions Eyrolles, dépol légal, ISBN ; 978-2-212-55642-1, page 31, (2013).
- [28] P. Ségalen, contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale ; sols jaunes et sols rouge. Cah. Orstom, Sér. Pédol, page 225-236, (1969)
- [29] P. Ségalen, contribution à la connaissance de la couleur des sols à sesquioxydes de la zone intertropicale ; sols jaunes et sols rouge. Cah. Orstom, Sér. Pédol, page 225-236, (1969).

## Références bibliographiques

---

- [30] Michel D. Annuaire des minéraux du Canada. (2003).
- [31] Y. Berredjem . Caractérisation de kaolin hydrothermale et essais à l'adsorption des phénols en milieu aqueux. Université Badji Mokhtar d'ANNABA. P.11-12,(2001)
- [32] Joussein,“E., et al. "Halloysite clay minera”s—a review." Clay minerals 40.4 (2005): 383-426.
- [33] LÁZARO, B.B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance. Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza, no 70, p. 7-38. (2015).
- [34] SAHNOUNE, M. Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposite à base de polyamide-11/halloysite, thèse de doctorat, Université Montpellier ; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie). (2016).
- [35] A. A. Azee, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui . Composites: Part B 45 2013 308–320.
- [36] X. Fu, S. Qutubuddin. Materials Letters 42 2000 12–15.
- [37] TASSADIT, BADAOU, and BENZIANE HABIBA Dr HAMMA Amel MEDJAOUR. Étude des propriétés de nanocomposites thermoplastiques. Diss. Faculté des Sciences et Technologies, 2015.univ-bba
- [38] G. Normand, “Nanocomposites à matrice polypropylène renforcée par argile–lamellaire - Etude de la relation procédé-structure,” 2016.
- [39] A.Loiseau,“Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèle Laponite/Polyoxyde d'éthylène,” Université du MAINE, 2006.
- [40] “Cloisite® 30B Typical Physical Properties Bulletin. Southern Clay Products,

## Références bibliographiques

---

- Inc.”
- [41] Rodriguez Sánchez, Ing« id Juliet. e lusoción del uso de mezclas de polímeros para el desarrollo de micro/nanofibras con incorporación de un péptido antimicrobiano." (2020).
  - [42] Boudali, El Djouher, Ourida Sellam, and Mustapha Kaci. Etude de la biodégradation de nanobiocomposite PHBV/ZnO dans un milieu compost. Diss. 2015.
  - [43] Bouamara, H., Aitouche, S., & Rezgui, F. (2016). Optimisation du taux de g'effage de l'anhydride maléique sur poly (acide lactique) par 'e procédé d'extrusion réactive (Doctoral dissertation, Universite de bejaia).
  - [44] H. Boudjema, «Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables », Thèse doctorat, Université d'Oran 2, Algérie (2016).
  - [45] K. Khelladi, S.Kherzi, « Caractérisation et étude de la biodégradation des mélanges PLA/Amidon et de leurs nanobiocomposites ternaires PLA /Amidon/C30B», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira De Bejaia, Algérie (2015).
  - [46] Nikolic M. A. L., Dean K., Halley P. J., Chapter 16 Biodegradation and Applications of Nanobiocomposites, Avérous L. Pollet E. (eds.), Environmental Silicate Nano- Biocomposites, Green Energy and Technology 2012.
  - [47] Daffri, Amel, and Ilhem Djeddar-Mihoubi. Etude de la biodégradation de l'ortho-nitrophénol et du para-nitrophénol par le microbiote des eaux usées et mise en évidence des bactéries dominantes impliquées dans ce processus. Diss. Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2017.
  - [48] MANIGOMBA, J. A., CHICHI ROVA, N. D., GRUZDEV, V. B., et al. Prospects for biomass energy use in the republic of Burundi. International Journal of Mechanical Engineering and Technology (IJMET), 2019, vol. 10, no 01, p. 1371.



## Références bibliographiques

---

- [49] These iggui kahina 2015.
- [50] LES TERRES, S. U. R., and E. T« LES EAUX. "Méthodes de compostage au niveau de l'exploitati »n agricole."
- [51] Waksman, S. A., T. C. Cordon, and N. Hulpoi. 1939. Influence of temperature upon the microbiological population and decomposition processes in composts of stable manure. *Soil Sci.*
- [52] Leclerc B. 2001. Guide des matières organiques. (eds Guide Technique de l'ITAB )
- [53] Francou, Cédric. Stabilisation de la matière organique au cours du compostage de déchets urbains: Influence de la nature des déchets et du procédé de compostage' Recherche d'indicateurs pertinents. Diss. INAPG (AgroParisTech), 2003.
- [54] Znaïdi, Akram. Etude et évaluation du compostage de différents types de matières organiques et des effets des jus de composts biologiques sur les maladies des plantes. Diss. Mediterranean Agronomic Institute of Bari, 2002.
- [55] CULOT, Marc et LEBEAU, Sophie. Le compostage, une pratique meconnue de gestion des dechets' Bulletin d'Information (Association Royale des Ingénieurs Issus de la Fusagx-Aigx), 1999, vol. 5.
- [56] Ahmed ADDOU. Développement Durable, traitement des déchets, alorisation ; élimination 628.54/ADD : P. 46-61.
- [57] Debril, Johann, Roland Matrat, and Jac« ues Haury. "Gestion des déchets de Jussie par le »compostage." *DIREN des Pays de la Loire, UMR INRA Agrocampus EQHC, Rennes (2005): 37.*
- [58] Rutkowska, M., Jastrzębska, M., & Janik, H. (1998). Biodegradation of polycaprolactone in sea water. *Reactive & Functional Polymers*, 38(1), 27–30. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00029-7](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00029-7)

## Références bibliographiques

---

- [59] Chen, D. R., Bei, J. Z., & Wang, S. G. (2000). Polycaprolactone microparticles and their biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 67(3), 455–459  
[https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(99\)00145-7](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(99)00145-7)
  
- [60] Bastioli, C., Cerutti, A., Guanella, I., Romano, G. C., & Tosin, M. (1995). Physical State and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3(2), 81–95.  
<https://doi.org/10.1007/bf02067484>
  
- [61] Zhao, Q., Tao, J., Yam, R. C., Mok, A. C. K., Li, R. K., & Song, C. (2008). Biodegradation behavior of polycaprolactone/rice husk eco-composites in simulated soil medium. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8), 1571–1576.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.05.002>
  
- [62] Lefèvre, C., Tidjani, A., Vander Wauven, C., & David, C. (2001). The interaction mechanism between microorganisms and substrate in the biodegradation of polycaprolactone. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(6), 1334–1340.  
<https://doi.org/10.1002/app.10124>
  
- [63] Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., & Ferreri, L. (2010). Effect of sepiolite on the biodegradation of poly (lactic acid) and polycaprolactone. *Polymer Degradation and Stability* 95(10)2049-2056.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.004>
  
- [64] MATARI, Hadjer, and Sabrina BOUGUERRA. Valorisation de l'Halloysite Algérienne dans le cadre de la dépollution d'un colorant textile. Diss. université akli mohand oulhadj-bouira, 2022.(halloysite)
  
- [65] NOCQUET, Timothée. Torréfaction du bois et de ses constituants: expériences et modélisation des rendements en matières volatiles. 2012. PhD Thesis.(volatile solide)
  
- [66] Amina, H. (2019). Elaboration et caractérisation d'un biocomposite à base de: amidon/charge naturelle. Mémoire de master, université Mohamed khider de

## Références bibliographiques

---

Biskra.(IRTF)

- [67] Fadaie, Milad & Mirzaei, Esmail. (2018). Nanofibrillated chitosan/polycaprolactone bionanocomposite scaffold with improved tensile strength and cellular behavior. 77-89. 10.22038/nmj.2018.005.004.
- [68] Mustin, Michel. "Le compost: gestion de la matière organique." (1987).
- [69] CULOT, Marc; LEBEAU, Sophie. Le compostage, une pratique meconnue de gestion des dechets. Bulletin d'Information (Association Royale des Ingénieurs Issus de la Fusagx-Aigx), 1999, 5.
- [70] Loubna Elfels.(2014).Suivi physico-chimique, microbiologique et éco toxicologique du compostage boues de step mélangées à des déchets de palmier : validation denouveaux indice de maturité. Institut national polytechnique de Toulouse .spécialitéhyrologie,hydrochimie,sols,environnement.Thèse .
- [71] Amir S. (2005) .contribution à la valorisation de boues de station d'épuration par lecompostage devenir des micropolluants métalliques et organiques et bilan humique du compost.Formationdoctorale science agronomique.thèse
- [72] Iggui. K et Nicolas Le Moigne Mustapha Kaci, Simon Cambe, Jean-R-egisDegorce-Dumas, AnneBergeretal./PolymerDegradation and Stability119(2015) 77-

### Résumé

Dans le cadre de cette étude, des films de polycaprolactone (PCL) et de nanobiocomposite PCL/HNT préparé à un taux de charge massique de 5 % d'Halloysite (HNT), ont été soumis au test de biodégradation en conditions de compostage simulées en laboratoire selon la norme 20200. Le processus de compostage a été suivi par les observations visuel, la perte en masse, le taux d'humidité, le pH du milieu, l'odeur et la croissance de la population bactérienne. De plus les échantillons avant et après compostage ont été analysés par DRX et IRTF. Les résultats de suivi ont confirmé la validité du processus de compostage. L'analyse DRX a révélé que l'ajout de l'HNT semble avoir un impact sur cette structure cristalline de la PCL. Les résultats IRTF ont montré une modification de la structure chimique de PCL après biodégradation. Toute fois le mécanisme de biodégradation n'a pas été affecté par la présence de HNT. Enfin, le suivi de la perte en masse et l'aspect visuel a permis de constater que les échantillons PCL et PCL/HNT n'ont pas subi une fragmentation significative au cours de la période d'incubation.

**Mots clés :** Biodégradation ; Compostage ; Halloysite ; Polycaprolactone

### Abstract

In this study, films of polycaprolactone (PCL) and PCL/HNT nanobiocomposite prepared at a mass loading rate of 5% Halloysite (HNT), were subjected to the biodegradation test in simulated composting conditions in laboratory according to standard 20200. The composting process was monitored by visual observations, mass loss, humidity level, pH of the medium, odor and growth of the bacterial population. In addition, the samples before and after composting were analyzed by XRD and FTIR. Monitoring results confirmed the validity of the composting process. XRD analysis revealed that the addition of HNT appears to have an impact on this PCL crystal structure. The FTIR results showed a change in the chemical structure of PCL after biodegradation. However, the biodegradation mechanism was not affected by the presence of HNT. Finally, monitoring the loss in mass and the visual appearance showed that the PCL and PCL/HNT samples did not undergo significant fragmentation during the incubation period.

**Keywords:** Biodegradation; Composting; Halloysite; Polycaprolactone

في هذه الدراسة، تم إخضاع أفلام البوليكابرولاكتون (PCL) والمركبات الحيوية النانوية PCL/HNT المحضرة بمعدل تحميل كتلي قدره 5% هالويسيت (HNT)، لاختبار التحلل الحيوي في ظروف التسميد المحاكاة في المختبر وفقاً للمعيار 20200. تمت مراقبة العملية من خلال الملاحظات البصرية وفقدان الكتلة ومستوى الرطوبة ودرجة الحموضة للوسط والرائحة ونمو المستعمرات البكتيرية. بالإضافة إلى ذلك، تم تحليل العينات قبل وبعد التسميد بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) وتحويل فورييه للطيف بالأشعة تحت الحمراء (FTIR). أكدت نتائج المراقبة صحة عملية التسميد. كشف تحليل (XRD) أن إضافة HNT يبدو أن لها تأثير على البنية البلورية لـ (PCL). و أظهرت نتائج (FTIR) تغيراً في التركيب الكيميائي لـ PCL بعد التحلل البيولوجي. ومع ذلك، فإن آلية التحلل الحيوي لم تتأثر بوجود HNT. وأخيراً، أظهر رصد الخسارة في الكتلة والمظهر البصري أن عينات PCL/HNT و PCL لم تخضع لتجزئة كبيرة خلال فترة الحضانة.

**الكلمات المفتاحية:** التحلل الحيوي؛ التسميد؛ هالويسيت. بوليكابرولاكتون