

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Ibn Khaldoun–Tiaret

Faculté des sciences de la nature et de la vie

Département des sciences de la nature et de la vie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : science de la nature et de la vie

Filière : écologie et environnement

Spécialité : écologie fondamentale et appliquée

Présenté par :

Melle LAHCENE Zahira

Melle NEHAR Narimen Aicha

Thème

**Etude de la biodégradation d'un acide poly
lactique plastifié par des huiles époxydées
dans le sol**

Soutenu publiquement le 07 /07/2019

Jury :

Grade

Président: K .Oulbachir

MCA, U. Tiaret

Encadreur: Mr M.O. Boussoum

MCA, U. Tiaret

Examineur :Mr M .Benahmed

MAB, U. Tiaret

Année universitaire : 2018/2019

Remerciements

Nous remercions ALLAH de nous avoir donné la force et la volonté pour accomplir ce travail

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude a notre encadreur Monsieur M.O Boussoum,
pour sa rigueur sa présence ainsi que pour son soutien tout au long de cette année

Un grand remerciement à SAIDA la technicienne du laboratoire « science des sols et des
eaux » pour son aide

Notre gratitude va tout autant au membre du jury Monsieur BENAHMED et Madame
OULBACHIR pour nous avoir fait l'honneur d'examiner ce mémoire, qu'il trouve ici
l'expression de notre profond respect

Nous traduisons par la même occasion notre reconnaissance à Monsieur BANAISSA pour
son aide

Nos sincères remerciements aux personnels des laboratoires (science des sols et des eaux,
écologie animale et le laboratoire de génie physique)

Nous adressons nos remerciements aux enseignants, aux personnels de la faculté SNV et à
tous ce qui ont contribué à notre formation et à tous ceux qui nous ont accompagnés de près
ou de loin : amis, proches

Dédicace

A la mémoire de ma grand mère AICHA aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour
eternel, que dieu lui accorde le paradis

Je dédie ce travail à mes chers parents pour leur amour leur soutien et leurs encouragements.
Je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et tout mon amour

A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, a mon frère NORI et ma sœur
YOUSRA et aussi FAIZA

A mes tantes Aouicha ,Nahla et Fairouz et oncles Mohammed, AbdElkader, Kheireddin et
Noreddin

A mes cousins et cousines

A ma 2^{ème} famille : Sabrina,Manal,Achouak, Karima, Fatiha, Malika,

A mes meilleurs : salah, zaki, smail

A mon binôme ZAHIRA pour la sœur agréable qu'elle était et qu'elle restera pour moi

Enfin a tous ceux qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce travail

NEHAR Narimen Aicha

Dédicace

Je dédie ce travail aux personnes qui ont éclairée mon chemin depuis ma naissance, aux plus chères personnes au monde : mon père et ma mère

A mon mari Omar

A toutes mes sœurs Amaria, Houaria et Amina

Et leurs filles : Khawla, Yousra, Narimen et Jinane

A mon frère Mohamed et son fils « Omar abdelellah » et sa femme Sarah

A mon binôme et chère sœur Narimen et à toute la famille NEHAR

Aussi à toute la promo écologie fondamentale et appliquée, spécialement : Chanez, Hamama et Smail

A mes chères amies : imane, Karima, Sabrina, Manel, Achouak, Faiza, Fatiha, Rania ,Nora et Sara

LAHCENE Zahira

Liste des abréviations

CET : centre d'enfouissement technique

HTE : huile de tournesol époxydée

HSE : huile de soja époxydée

IRTF : spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

KCL : chlorure de potassium

PCL : polycaprolactone

PE : polyéthylène

PHB : poly - β -hydroxybutyrate

PLA : acide polylactique

PS : polystyrène

CG/SM : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

RMN : résonance magnétique nucléaire

ATR :

STEP : station de traitement d'eau polluée

TRF : tétrahydrofurane

UFC : unité formant colonie

UV : ultra violet

Liste des tableaux

Tableau II.1: Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 de PLA)	14
Tableau III.1 variation granulométrique du sol	32
Tableau III.2 : Dénombrement de la flore totale.....	32
Tableau III.3 : Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des formulations étudiées	38

Liste des figures

Figure I-1 : Classification des bioplastiques	1
Figure I.2. Schéma de production de polylactide	2
Figure I. 3 : Structure chimique du PLA	3
Figure I.4 : Principaux composants dans un sol.....	4
Figure I.5. Mécanismes de dégradation par hydrolyse et oxydation biologique	8
Figure II.1 : Organigramme du protocole expérimental	14
Figure II.2 : Pastilles découpées en 1cm ²	15
Figure II.3 : Matériaux utilisés	15
Figure II.4 : Essais d'enfouissement dans le sol.....	16
Figure II.5. Spectroscopie RMN.....	20
Figure II.6 : Spectroscopie IRTF –ATR.....	21
Figure II.7 : Spectroscopie Raman	22
Figure II.8. : Chromatographie CG/SM.....	23
Figure III.1 variation du potentiel hydrogène en fonction du temps	25
Figure III.2 : Variation de la conductivité électrique en fonction du temps	27
Figure III.3 : Variation du pH _{kcI} en fonction du temps.....	27
Figure III.4 : Variation de la matière organique en fonction du temps	28
Figure III.5: Variation de l'humidité en fonction du temps	29
Figure III.6 : Variation du calcaire total en fonction du temps.....	30
Figure III.7: Variation du calcaire actif en fonction du temps	31
Figure III.8 variation de la perte de masse en fonction du temps selon la composition ..	34
Figure III.9 variation de la perte de masse en fonction du temps selon le type de sol	36
Figure III.10: Superposition des spectres infrarouges des formulations étudiées.....	37
Figure III.11 : Superposition des spectres du témoin et les 6 prélèvements du PLA PLA/HSE ET PLA/HTE dans la boue	39

Figure III.12 : Superposition des spectres du témoin et les 6 prélèvements du PLA PLA/HSE ET PLA/HTE dans le CET	39
Figure III.13 : Superposition des spectres du témoin et les 6 prélèvements du PLA PLA/HSE ET PLA/HTE dans le sol sableux	40
Figure III.14 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec la boue en fonction du temps	41
Figure III.15 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol du centre d'enfouissement (CET) en fonction du temps	42
Figure III.16 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol sableux en fonction du temps	43
Figure III.17 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA ayant été au contact avec la boue en fonction du temps	44
Figure III.18 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA/ HSE/00 ayant été au contact avec la boue en fonction du temps	45
Figure III.19 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA/00/HTE ayant été au contact avec la boue en fonction du temps	46
Figure III.20 : Superposition du PLA, PLA/HSE et PLA/HTE dans les 3 sols	49
Figure III.21 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec la boue en fonction du temps	50
Figure III.22 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol du centre d'enfouissement (CET) en fonction du temps	51
Figure III.23 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol sableux en fonction du temps	52
Figure III.24 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA ayant été au contact avec les trois sols en fonction du temps	53
Figure III.25 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA/HSE ayant été au contact avec les trois sols en fonction du temps	54
Figure III.26 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des PLA/ HTE ayant été au contact avec les trois sols en fonction du temps	55
Figure III.27 : -a- Chromatogramme de l'étalon interne de l'HTE (Méthylnonadecanoate).	
-b- Fragmentation du pic standard de l'étalon interne de l'HTE	57

Figure III.28 : -a- Chromatogramme du produit d'extraction (dissolution/précipitation) par le chloroforme de (PLA/00/00) en fonction de temps dans le sol de CET

-b- Fragmentation de pic standard de produit d'extraction58

Figure III.29 : -a- Chromatogramme du produit d'extraction (dissolution/précipitation) par le chloroforme de (PLA/00/00) en fonction de temps dans le sol CET après 90j

-b- Fragmentation de pic standard de produit d'extraction59

Figure III.30 : Spectres RMN C¹³61

Figure III.31: Spectres RMN H¹61

[Tapez un texte]

Sommaire

Introduction

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les biopolymères	1
I.1 .1 Acide poly lactique	1
I.2. Généralités sur le sol	4
I.2 .1 Constituants du sol	4
I.2 .2 Propriétés physico-chimiques du sol	4
I.3. Biodégradation	5
I.3.1 Biodégradation des polymères	6
I.3.2.Etapes de la biodégradation	6
I.3.3 Mécanismes de biodégradation	7
I.3.4Paramètres influençant sur la biodégradation des matériaux	8
I.4 Phénomènes de migration	10
I.4.1 Migration globale	10
I.4.2Migration spécifique	10
I.4.3Facteurs influençant la migration	10
I.4.4Effets de la migration	10
I.4.5 Voies de contamination	11
I.5Huiles végétales	11
I.5.1 Huile de tournesol	12
I.5.2 Huile de soja	12

Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale

II.1Lieu et durée du travail	13
II.2 Préparation des échantillons	13
II.3. Préparation du sol	15
II.4 Essais d'enfouissement	16
II.5. Mesure de la perte de masse (gravimétrie)	16
II.6 Analyse du sol	17
II.6.1Evaluation du pH_{eau}	17
II.6.2Evaluation du pH_{KCl}	17
II.6.3Evaluation de la conductivité	18
II.6.4 Matière organique total de sol	18
II.6.5 Calcaire actif	18
II.6.6 Granulométrie	18
II.6.7 Analyses microbiologiques	19
II.7Analyses spectroscopiques	19
II.7.1 Résonance Magnétique Nucléaire	19
II.7.2 Spectroscopie Infra-Rouge(ATR)	21
II.7.3 Spectroscopie Raman	21
II.8 Chromatographie gazeuse (CG-MS)	23

Chapitre 3 : résultats et discussion

III.1Essai de vieillissement dans le sol	24
III.1.1 Analyse de sol	24
III.2 Analyses des échantillons de mélanges plastiques	33
III.2.1 Essais de migration globale basée sur perte de masse	33

[Tapez un texte]

III.2.2 Etude de migration spécifique

37

CONCLUSION

Références bibliographique

[Tapez un texte]

Introduction

Pendant les soixante dernières années ,les polymères synthétiques issus essentiellement de la pétrochimie ont été développés progressivement ,avec une production mondiale d'environ 140 millions de tonnes par an ,durant cette période les matériaux polymères ont envahi notre univers quotidien , on les retrouve dans divers domaines a savoir l'emballage , le bâtiment ,le transport ,les équipements électriques et électroniques ,l'ameublement et décoration ,le loisiretc.

Ce succès est dû principalement à leur faible cout reproductibilité a grande vitesse ,excellente propriétés mécaniques et leur durabilité (grande résistance au vieillissement et aux attaques biologiques) .Cependant ,le développement et l'exploitation intense de la matière plastique pour des usages courants ,se sont traduits par l'accumulation de déchets non biodégradable ,a durée de vie très longue dans l'environnement ceci a provoqué une véritable source de nuisance visuelle d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des eaux [1-3].

Suite à cette situation, et face à la hausse du prix du pétrole et a la diminution progressive des stocks, l'industrie plastique s'est orientée vers une alternative aux matières premières conventionnelles .Plusieurs solutions ont été envisages pour réduire l'impact de ces matériaux sur l'environnement, la première est le recyclage chimique ou physique pour donner une nouvelle vie à ces polymères. La deuxième est l'incinération en les utilisant comme combustible afin de produire de l'énergie (i.eye.valorisation de la matière plastique)

Cependant le recyclage et la réutilisation des matières plastiques sont limites par la complexité des résidus rejetés et les couts élevés .l'incinération quant elle se confronte a la nécessité du retraitement des fumes en particulier pour éliminer les gaz a effet de serre (NOx ; SOx...) [1, 4].

Le respect de l'environnement est un point capital dans le contexte du développement durable, l'homme doit agir de cette façon pour préserver les ressources fossiles et réduire la pollution de la terre .la fabrication des produits industriels doit consommer moins d'énergie et la matière première doit être en priorité issus de ressources renouvelables, en particulier du monde végétal [5].

Pour leur abondance et leur diversité, les polymères issus du monde végétal offrent une nouvelle source de matière première renouvelable pour l'industrie plastique .Grace a leur

biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques [6].

En plus, ces polymères issus de ressources renouvelables peuvent être éliminés simplement par biodégradation (ex : compostage après utilisation) [7].

Généralement les polymères issus de ressources renouvelables peuvent être classifiés en trois groupes :

- Polymère naturel comme l'amidon, la protéine et la cellulose.
- Polymère issu de la fermentation microbienne comme le polyhydroxybutyrate (PHB).
- Polymère synthétique à partir de monomères comme l'acide polylactique (PLA)

Par égard à leurs propriétés comparables aux polymères conventionnels leur biocompatibilité et leur bioresorbabilité, les polymères synthétiques à partir de monomères issus de ressources renouvelables ont attirés l'attention des scientifiques durant les deux dernières décennies. Durant lesquelles, ces polymères ont été les matériaux les plus utilisés tant d'un point de vue académique (recherches aux laboratoires) qu'industrie [2, 8].

Parmi les polymères synthétiques biodégradables, l'acide polylactique (PLA) est apparu comme un candidat très prometteur utilisé dans divers domaines d'applications, à savoir la médecine, l'agriculture, et l'emballage ...

L'acide polylactique est un polyester aliphatique thermoplastique dérivé 100% de ressources renouvelables telles que le maïs. Grâce à sa durabilité, sa biodégradabilité, sa transparence et ses propriétés mécaniques, la production du PLA n'a cessé de croître [8, 9].

Le présent travail porte sur l'étude du comportement d'un nouveau matériau obtenu en mélangeant l'acide polylactique (PLA) thermoplastique biodégradable et de deux huiles à savoir tournesol HTE, et Le soja époxydes HSE issus de ressources naturelles renouvelables. À cet effet, dans ce mémoire nous avons utilisé trois formulations PLA/HTE/HSE (100/0/0 ; 100/20/0 ; 100/0/20) ont été testées dans trois types de sols à savoir le sable, la boue et un sol prélevé d'un CET. Des échantillons de chaque formulation sont enfouis dans des récipients contenant 3 kg de chaque type de sol, trois échantillons ont été prélevés tous les 15 jrs et ce pour chaque formulation durant trois mois d'enfouissement. L'évaluation du vieillissement biologique a été déterminée par l'évaluation des paramètres physicochimiques et bactériologiques avant et après l'enfouissement.

Chapitre I:
Synthèse
bibliographique

I.1. Généralités sur les biopolymères

Un polymère biodégradable, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromolécules, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) [9,10]. Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les bios polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [11].

La figure I-1 illustre la classification des bioplastiques [11].

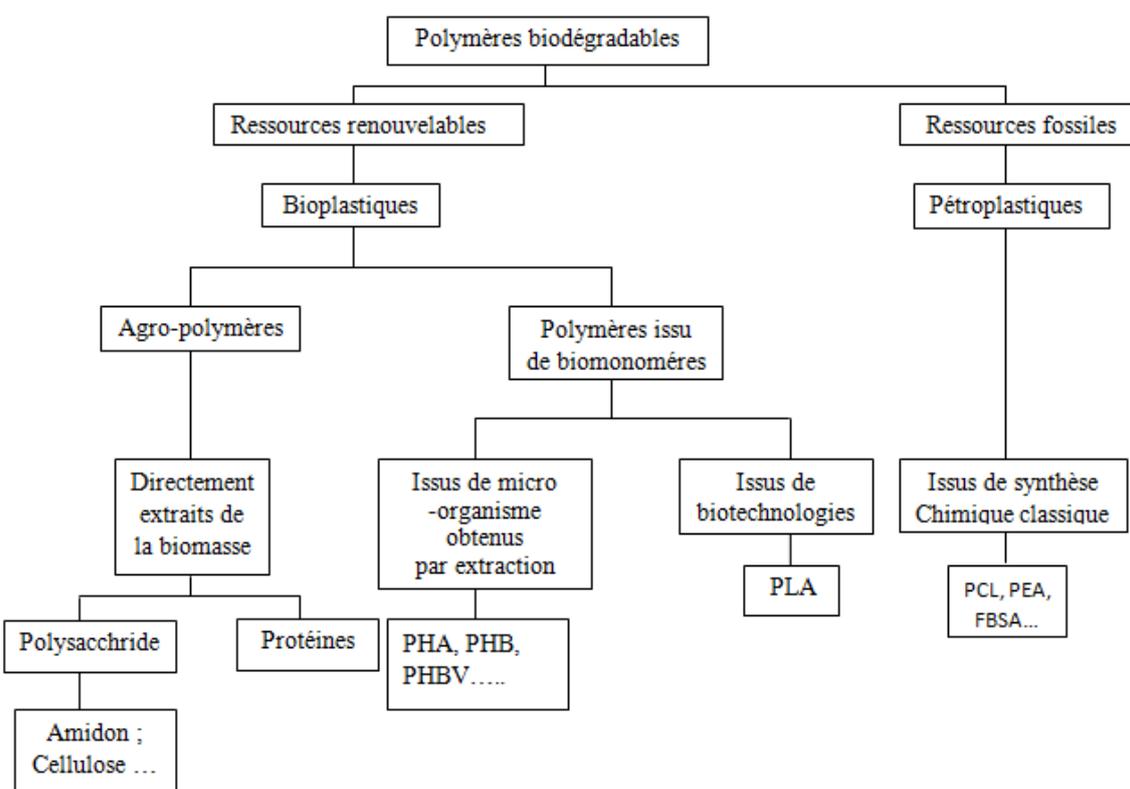


Figure I-1 : Classification des bioplastiques [11].

I.1.1 Acide poly lactique

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels les PLA se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie du textile et l'emballage. L'acide poly lactique (PLA) ou poly(lactacide), est le plus prometteur de tous. C'est un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est

qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tels que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [12, 13]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [14].

Le PLA est produit par plusieurs techniques (figure I.1) notamment la condensation azéotrope, polymérisation par condensation directe, ou polymérisation par formation de lactide (ring-opening), la plus utilisée à l'échelle industrielle dont la structure brute est

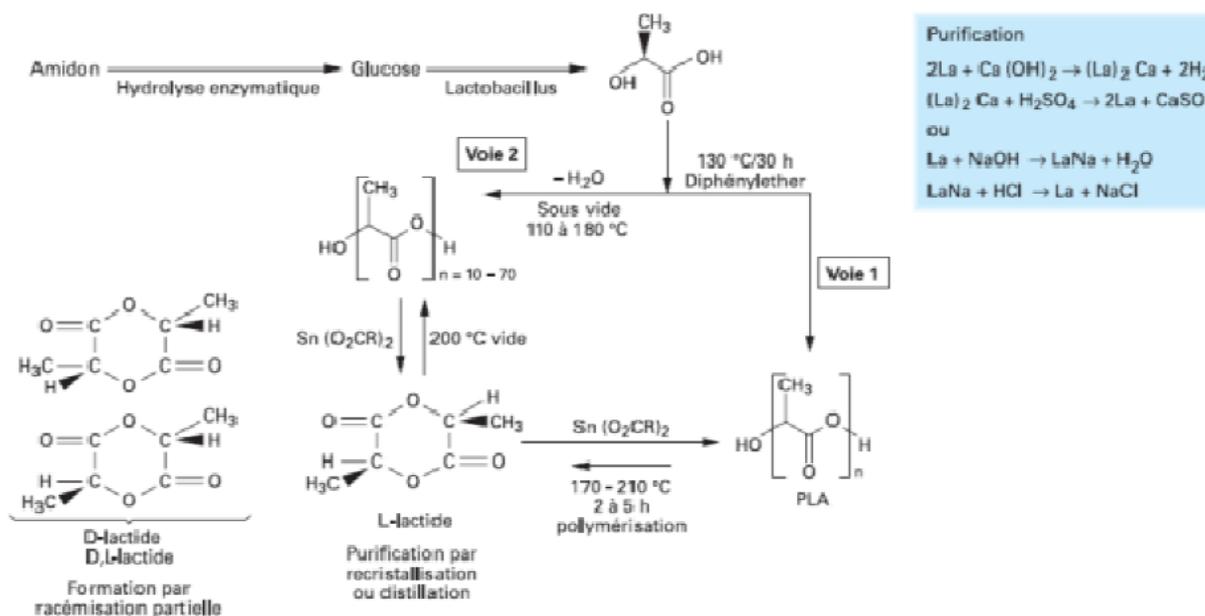


Figure I.2. Schéma de production de poly lactide (PLA)

La structure moléculaire est présentée schématiquement dans le schéma I.1 [17] :

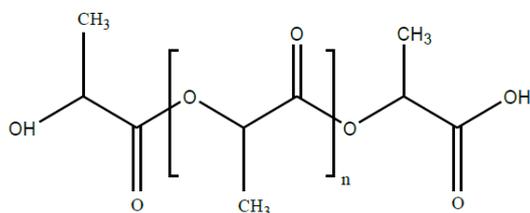


Figure I. 3 : Structure chimique du PLA [17].

I.1 .1.1 Propriétés du PLA

Le PLA possède des propriétés particulières de biocompatibilité. Il se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes [16]:

- Une rigidité importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Des propriétés barrières aux gaz (O₂, CO₂), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile
- Soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF (tétrahydrofurane), l'acétone, le chloroforme.

I.1 .1.2 Usage du PLA

Les poly (acide-lactiques) sont aujourd'hui présents dans de nombreux domaines, mais ils ont tout d'abord été utilisés dans le milieu biomédical. En effet le caractère biocompatible, biodégradable et bio assimilable des PLA et PLGA se sont rapidement révélés intéressants pour la fabrication de prothèses, d'agrafes, de fils de suture ou tout simplement pour une utilisation en tant qu'excipients pharmaceutiques [18]. Le développement de la production d'acide lactique issu de ressources renouvelables, associé aux préoccupations environnementales, a ensuite favorisé l'utilisation de PLA dans d'autres domaines dont voici quelques exemples [19] :

- Gobelets jetables.
- Emballages alimentaires.
- Fenêtres transparentes d'emballage.
- Emballage films divers.
- Applications médicales.
- Applications électriques/électroniques.
- Fibres.

I.2. Généralités sur le sol

Le sol occupe une place majeure dans la biosphère puisqu'il représente un milieu vivant très actif et sert de support direct aux êtres vivants.

Le sol est un volume qui s'étend depuis la surface de la terre jusqu'à une profondeur marquée par l'apparition d'une roche dure ou meuble, peu altérée ou peu marquée par la pédogenèse.

L'épaisseur du sol peut varier de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres, ou plus. Il constitue, localement, une partie de la couverture pédologique qui s'étend à l'ensemble de la surface de la terre. Il comporte le plus souvent plusieurs horizons correspondant à une organisation des constituants organiques et/ou minéraux (terre).

Cette organisation est le résultat de la pédogenèse et de l'altération on du matériau parental. Il est le lieu d'une intense activité biologique (racines, faune et microorganismes) [16].

I.2 .1 Constituants du sol

Le sol comporte trois fractions :

- Une fraction solide qui, du fait de la double origine du sol, contient à la fois des éléments minéraux (sables, limons, argiles) et des éléments organiques (humus).
- Une fraction liquide contenant des éléments solubles dissous dans l'eau.
- Une fraction gazeuse (l'atmosphère du sol) composée d'air et de gaz provenant de l'activité microbienne et de la décomposition de la matière organique [19].

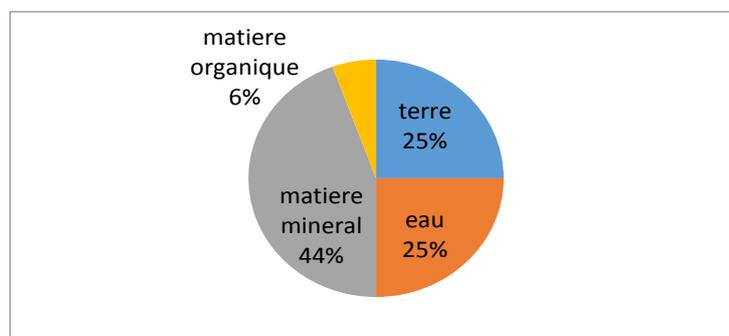


Figure I.4 : Principaux composants dans un sol[19].

I.2 .2. Propriétés physico-chimiques du sol

Les constituants du sol interagissent pour lui conférer ses propriétés. Leurs proportions, leurs variabilités spatio-temporelles, la vitesse des flux qui les relient influencent le fonctionnement du système [20].

I.2 .2.1 Texture

Le pourcentage en sables grossiers et fins, en limon en argile, en humus et en calcaire, définit la texture du sol. Elle se mesure par l'analyse granulométrie [20].

I.2 .2.2 Structure

C'est l'état du sol, variant à court terme, par exemple selon la saison. Elle dépend directement de la texture et aussi des fines particules (argiles, colloïdes,...etc.), du taux d'humidité et dans une large mesure de l'activité de faune. On distingue la macrostructure et la microstructure [20].

I.2 .2.3 Porosité

La porosité du sol est l'ensemble des interstices (connectés ou non) d'une roche ou d'un autre matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). C'est le volume des vides du matériau rapporté au volume total du matériau [20].

I.2 .2.4 Perméabilité

Il s'agit de l'aptitude d'un sol, d'un sédiment, d'un réservoir à se laisser drainer par l'eau, sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance d'un milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. Elle dépend de la structure et de la texture du sol considéré [21].

I.2 .2.5 pH

Les valeurs du pH du sol sont déterminantes quant à l'activité des micro-organismes et à leur sélection. Le pH du sol est également important pour la solubilité des éléments nutritifs et leur biodisponibilité [21].

I.3. Biodégradation

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par une perte des propriétés mécaniques et une modification chimique (photodégradation, oxydation, hydrolyse, thermodégradation) ainsi que par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons) qui permettra au matériau dégradé d'être converti en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O) ou en méthane(CH₄) et éventuellement en biomasse et résidus[20].

I.3.1 Biodégradation des polymères

Le PLA se dégrade facilement dans l'environnement dans six mois voire deux ans au maximum, contrairement aux plastiques conventionnels tels que le PE et PS (entre 500 et 1000 ans) [12].

La dégradation des polymères se produit principalement par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales des macromolécules. Elle est généralement induite par activation thermique, hydrolyse, activité biologique (enzymes), oxydation, photolyse ou radiolyse [22]. Le PLA est dégradé par l'hydrolyse de la liaison ester et ne nécessite pas la présence d'enzymes pour catalyser cette hydrolyse. Le taux de dégradation dépend de quelques paramètres tels que la taille et la forme de l'article, le ratio d'isomère, la température d'hydrolyse, l'humidité, la salinité et la présence ou l'absence d'oxygène [12, 14].

Des études ont montré que le PLA se décompose en eau et en dioxyde de carbone dans un « environnement de compostage contrôlé » en moins de 90 jours ; utilisant différentes populations microbiennes mixtes dans un milieu aérobique, chaud et humide, dans des conditions contrôlées [23]. Le PLA peut être composté efficacement lorsqu'il est ajouté en petites quantités (30 % en poids) à des déchets pré-compostés [22]. Le processus de biodégradation du PLA dépend également des caractéristiques chimiques et physiques du polymère comme le poids moléculaire, la cristallinité et la pureté [24].

I.3.2. Etapes de la biodégradation

I.3.2.1 Détérioration du polymère ou bio fragmentation

Cette étape correspond soit à une détérioration physicochimique du produit (mécanique, chimique ou thermique, telle que stress, lumière ou chaleur) ou à une biofragmentation du produit par des êtres vivants (vers de terre, bactéries, champignons, insectes). Le résultat de cette biofragmentation, soit le morcèlement, permet d'augmenter la surface qui sera en contact avec les microorganismes lors de la seconde étape, soit la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes, permet de transformer le polymère en métabolites qui sont assimilés par les microorganismes et enzymes, pour finalement être minéralisés [23].

I.3.2.2 Bioassimilation, minéralisation

Le processus de minéralisation, nécessaire pour que soit complet le processus de biodégradation, résultera en molécules simples comme le CO₂, le CH₄ et l'H₂O [23].

I.3.3 Mécanismes de biodégradation

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes et font intervenir une suite de phénomènes qui, sommairement, sont les suivants [19] :

- une détérioration du produit, appelée désintégration, généralement provoquée par des agents extérieurs (broyage, irradiation UV, ...) et des microorganismes ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes, voire rongeurs) peuvent aussi fragmenter le produit
- une attaque du matériau par les microorganismes qui vont, grâce à leurs enzymes le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄ et d'eau [19].

I.3.3.1 Hydrolyse chimique

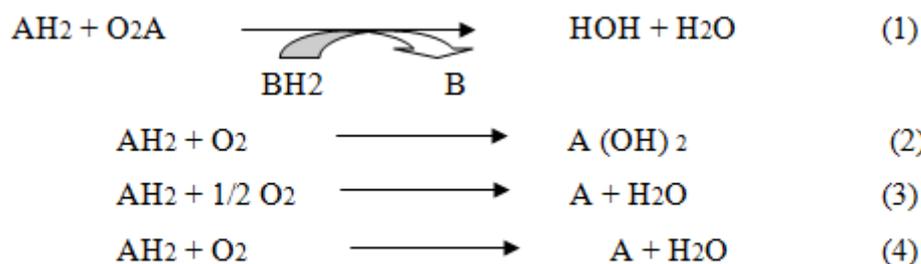
D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse .L'hydrolyse basique du PLA engendre une rupture statistique de la chaîne alors que l'hydrolyse acide engendre une dégradation en bout de chaîne. Dans le cas du PLA (et des poly (α -esters) de manière générale), le mécanisme d'hydrolyse est clairement désigné comme une étape prédominante de la dégradation [22].

I.3.3.2 Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par des enzymes appelées oxydoréductases [22].Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes sont les suivantes (figure I.1) :



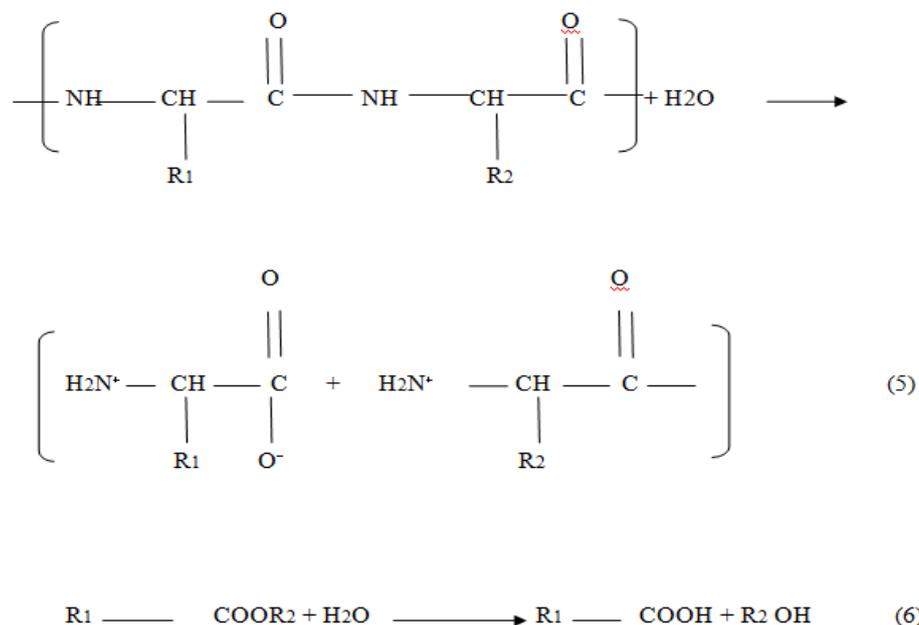


Figure I.5. Mécanismes de dégradation par hydrolyse et oxydation biologique [22].

I.3.3.3 Hydrolyse biologique

Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. En fonction du type de liaison à hydrolyser, un nombre important d'enzymes est utilisé. En général, ce sont des dépolymérisés (hydrolases par exemple). Les liaisons glycosuriques, peptidiques et ester sont affectées par ce type de réaction. Diverses enzymes pouvant hydrolyser la poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et d'autres copolyesters comme le poly (butylènesuccinate-Co-butylène adipate) (PBSA) [22].

I.3.4 Paramètres influençant la biodégradation des matériaux

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories :

I.3.4.1 Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenants dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Trois éléments rentrent en ligne de compte : la température qui favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des microorganismes d'exprimer et le pH. Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner

par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature.

I.3.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des microorganismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer au polymère. Ce phénomène « d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophile, porosité).

I.3.4.3 Structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation (agencement des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation. Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Parmi les autres facteurs, on peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation; enfin, la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère, telles que les liaisons ester et même des doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci.

I.3.4.4 Procédé de fabrication du matériau

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage ...) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis-à-vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation.

En général plus le matériau est épais, plus lente est la dégradation. Notamment si on considère que le mécanisme de dégradation est une érosion de surface. Cependant, des additifs peuvent inhiber, même à faible dose, la croissance microbienne s'ils contiennent des éléments toxiques. Enfin, l'incorporation des charges biodégradables à faible masse moléculaire peut favoriser la biodégradation globale du matériau, laissant les autres constituants inertes livrés à un destin incertain. C'est le cas des mélanges amidon

/polyéthylène pour lesquels l'élimination de l'amidon ne s'accompagne au mieux que d'une fragmentation du polyéthylène restant [34].

I.4. Phénomènes de migration

Parmi les phénomènes de transferts entre l'aliment et l'emballage qui ont été décrits, la migration est le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine [25].

I.4.1 Migration globale

La migration globale comprend la totalité des composés constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment en contact. Elle présente donc la somme des migrations spécifiques de tous les migrants dont la valeur limite de migration globale a été fixée à 60 mg /kg de denrée alimentaire (60 ppm) ou 10 mg /dm² de surface de contact pour les matériaux et objets en matières plastiques [25].

I.4.2 Migration spécifique

La migration spécifique concerne un ou deux composés identifiables constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment. Les limites sont fixées selon la toxicité de l'additif et elles ne doivent jamais excéder la dose journalière tolérable par le consommateur [25].

I.4.3 Facteurs influençant la migration

Les paramètres influençant les migrations d'additifs sont regroupés comme suit :

- ✓ **Nature du matériau** : Ce sont surtout les produits alimentaires liquides qui contrôlent les différentes formes de migrations. Les possibilités suivantes peuvent se présenter: La paroi entre en réaction avec le contenu : emballage métallique. La paroi se présente comme échangeur d'ions : les verres d'emballage. La paroi absorbe les liquides qui augmentent ainsi la migration des constituants : plastique, papier.
- ✓ **Temps** : plus la durée de contact est élevée plus la migration aura lieu.
- ✓ **Température** : T° élevé : mouvement rotatoire (additifs) : passe dans l'aliment.
- ✓ **Nature des aliments** : acidité : le produit peut oxyder l'emballage (métaux)

I.4.4 Effets de la migration

Le transfert d'additifs de la matière plastique vers le contenu (aliment ou boisson) pourrait entraîner :

-Des modifications organoleptiques de l'aliment

-Perte de vitamines, perte des conservateurs alimentaires pouvant entraîner des contaminations bactériologiques surtout si l'emballage n'est pas assez perméable et étanche.

-Des cancers divers dans le cas des phtalates.

I.4.5 Voies de contamination

La migration des molécules de masses élevées (entre 200 et 2 000 g.mol⁻¹) de type « additif » n'est possible qu'après un contact prolongé entre l'emballage et l'aliment. Dans le cas de molécules volatiles, la contamination peut se produire avec contact ou sans contact après passage dans l'espace gazeux au-dessus de l'aliment ou entre 2 niveaux déconditionnement.

I.4.5.1 Migration par contact

Le niveau de contamination dépend de la surface de contact, de la qualité du contact entre l'emballage et l'aliment et du temps de contact. La migration est généralement plus élevée dans le cas d'un aliment liquide et est favorisée par le pouvoir mouillant de l'aliment (liquide gras). Dans les cas d'une forte affinité de l'aliment pour l'emballage, une sorption partielle de ses constituants peut être identifiée. Elle peut entraîner une modification des propriétés physico-chimiques du polymère et favoriser la désorption des substances par l'emballage.

I.4.5.2 Migration sans contact

Peut se produire entre l'emballage primaire et l'aliment *via* l'espace gazeux, entre l'emballage secondaire (boîte en carton) et l'aliment via une permutation au travers de l'emballage primaire (film souple). Ce type de contamination concerne principalement les aliments solides (biscuits secs, gâteaux, plats cuisinés...) conditionnés avec un espace gazeux [25].

I.5. Huiles végétales

Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglyciroles ou triglycérides (99%) qui sont des triesters constitués de trois molécules d'acides gras pour une molécule de glycérol. Les autres constituants tels que stérols, vitamines liposolubles et phospholipides sont mineurs (1%) [28].

Les huiles végétales proviennent de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent enfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. Elles

sont présentes dans plusieurs plantes notamment des fruits du palmier et de l'olivier, du coprah, de l'arachide, des fleurs de tournesol ou de colza ou encore du coton ou du soja. Elles sont utilisées dans différents domaines de l'industrie tels que les secteurs agro-alimentaire, cosmétique, pharmaceutique et chimique [29].

I.5.1 Huile de tournesol

L'huile de tournesol est un mélange composé à 95 % de triglycérides et 5% d'acides gras libres, de stérols, de cires et de diverses impuretés. Elle comprend :

- 12% d'acide gras saturé
- 21% d'acide gras mono insaturé, dont 19,7 d'acide oléique
- 67% d'acide gras polyinsaturé, comprenant essentiellement l'acide linoléique [30]

C'est une huile di-insaturée (dite semi-siccative) caractérisée par un indice d'iode de 132, d'acidité de 0,05 et d'indice de saponification de 193,5. [31]

I.5.2 Huile de soja

L'huile de soja est fluide et d'un jaune plus ou moins foncé suivant la nature des graines et les procédés d'extraction. Fraîche, elle a une saveur assez prononcée d'haricot qui s'atténue peu à peu. Elle est riche en acides gras polyinsaturés et notamment en acide gras essentiel alpha-linolénique [32].

La principale différence de l'huile de soja par rapport aux autres huiles végétales, c'est qu'elle se situe au niveau de la forme d'insaturation et de la présence d'acide linoléique (C18:3) en quantité appréciable. Cet acide gras étant très sensible à l'oxydation, il conviendrait d'éviter au maximum le contact de l'huile avec l'oxygène de l'air [33].

L'huile de soja contient aussi de la lécithine qui a une action hypocholestérolémiante. Sa richesse en lécithine lui permet de supporter une chaleur jusqu'à 177 – 200 °C [32].

Chapitre II

Méthodologie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les matériaux adoptés pour étudier le phénomène de vieillissement dans le sol. Nous détaillerons ensuite la technique de perte de masse, de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (ATR) et la spectroscopie Raman, la chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/MS) ainsi que la chromatographie phase liquide (LC-MS) utilisées pour caractériser ce phénomène.

Protéger l'environnement c'est réduire la quantité énorme de déchets générée par la consommation importante de thermoplastiques dans l'emballage. A cet effet un nouveau matériau a été réalisé et fera l'objet de notre étude.

Le matériau est un mélange à base de trois polymères. L'acide poly lactique (PLA) polymère biodégradable, l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée, polymères issus de ressources naturelles renouvelables.

Le but de ce travail est de rechercher une nouvelle formulation pour les emballages plastiques, qui soit, à la fois, plus ou moins biodégradable et à un prix de revient raisonnable.

Le présent travail portera sur l'évolution de la biodégradation des pastilles des mélanges PLA /HTE/HSE à différentes compositions [(100/20/0); (100/0/0); (100/0/20)] dans le sol en fonction du temps et du milieu où nous avons placé nos différents échantillons.

II.1. Lieu et durée du travail

La réalisation de notre travail expérimental a été effectuée aux laboratoires de la faculté des sciences de la nature et de la vie, à savoir : sciences du sol, biochimie et écologie végétale ainsi au laboratoire de génie physique de la faculté des Sciences appliquées, de l'Université Ibn Khaldoun, Tiaret durant une période allant de 16-12-2018 jusqu'au 15 mai 2019. Notre travail est résumé dans l'organigramme suivant (Schéma II.1) :

II.2 Préparation des échantillons

Les différentes formulations des plastiques étudiées, ont été réalisées par dissolution. 100g de polymère PLA (grains), découpés en fines lamelles est dissous à chaud et sous agitation magnétique dans le chloroforme, pendant 1h, puis on ajoute 20g d'huile époxydée (huile de tournesol et/ou huile de soja). Le mélange ainsi obtenu, parfaitement homogène, est ensuite placé entre deux plateaux pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (tableau II.1).

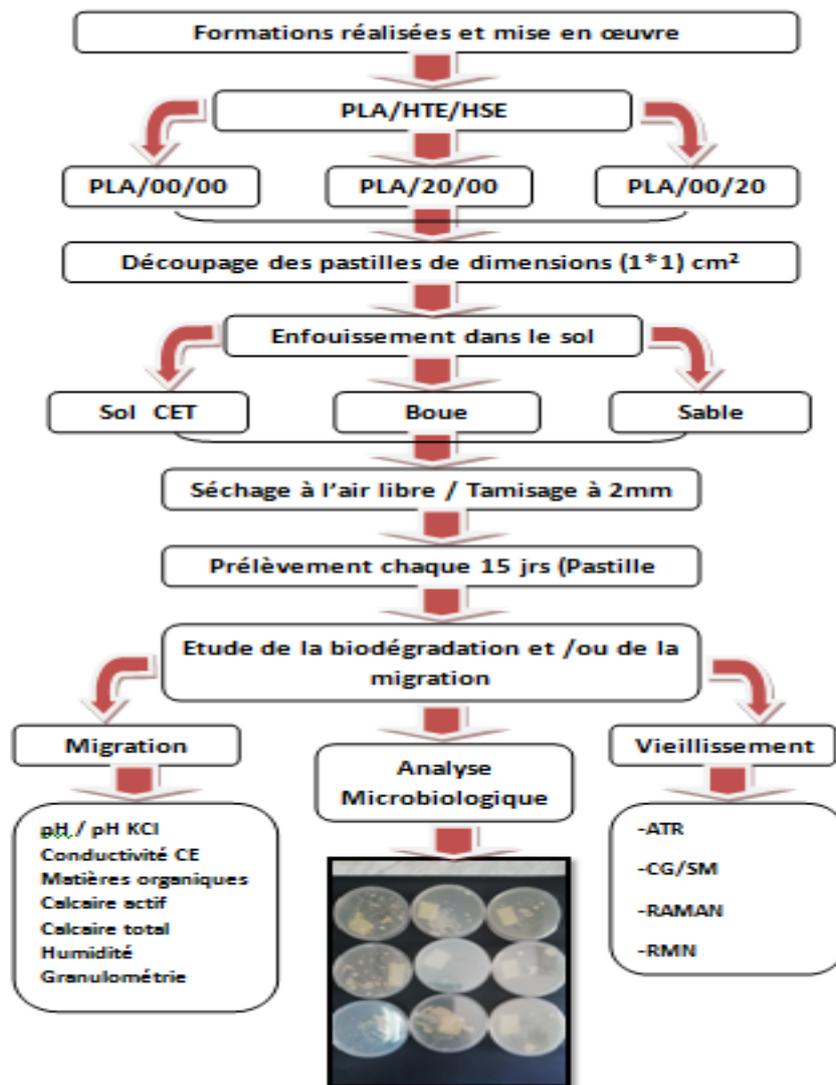


Figure II.1 : Organigramme du protocole expérimental

Tableau II.1: Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 de PLA).

Formulations préparées	F1	F2	F3
PLA	100	00	00
HTE	80	20	00
HSE	80	00	20

Les échantillons (figure II.1) ont pour dimensions : $(10 \times 10) \text{ mm}^2$ (deux échantillons par prélèvement) avec une masse variante de 0,7 à 1g. Ils sont enfouis dans des récipients contenant 3kg de chaque sol. On laissera un échantillon de chaque formulation à l'air libre. Ils ne subiront pas de vieillissement et seront considérés comme témoins.



Figure II.2 : Pastilles découpées en 1cm^2

II.3. Préparation du sol

Les sols choisis sont pris dans différentes zones de la wilaya de Tiaret. Ils ont été laissés à l'air libre pendant une semaine, broyés et passés au tamis de 2 mm [35].

Les formulations ainsi réalisées ont été testées dans trois types de sols, à savoir, le sable, la boue prélevée au niveau d'une STEP (Ain Bouchakif, Tiaret) et un sol prélevé auprès d'une décharge (CET). Nous avons choisi l'environnement naturel : les échantillons subissent l'action du climat naturel de la zone de fort de l'eau (température, humidité, ensoleillement...).

Les matériaux utilisés sont résumés dans l'organigramme suivant (Schéma II.2) :

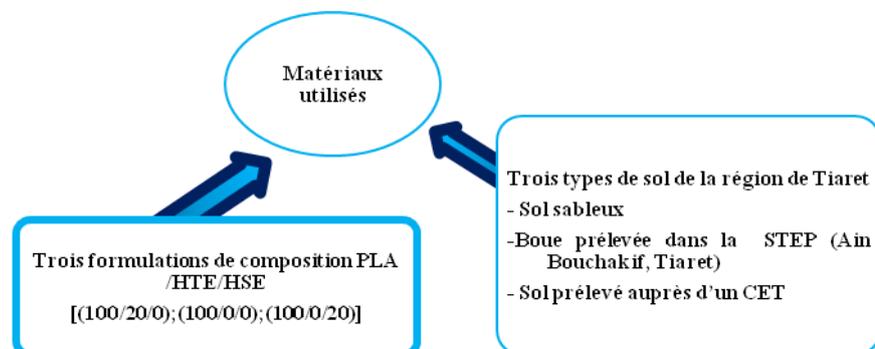


Figure II.3 : Matériaux utilisés

II.4 Essais d'enfouissement

Des échantillons carrés de 10 mm de côté ont été enfouis dans chaque type de sol à une profondeur de 10 cm pendant trois mois (Février- Avril 2019) (figure II.3). Des prélèvements ont été effectués tous les 15 jours afin d'être caractérisés. Chaque échantillon a été pesé avant et après enfouissement à l'aide d'une balance de marque GIBERTINI et de précision 0.001.

L'arrosage se fait à l'eau de pluie à pH= 6,5 dans chaque récipient pour compenser la perte d'eau et garder un taux d'humidité adéquat.



Figure II.4 : Essais d'enfouissement dans le sol

II.5. Mesure de la perte de masse (gravimétrie)

Après le lavage ; les échantillons ont été séchés dans une étuve à température de 105°C puis pesés, plusieurs fois jusqu'à obtenir une masse constante. La perte de masse a été calculée pour chaque échantillon à l'aide d'une balance analytique de précision; selon la formule suivante :

Perte de masse (%) : $\Delta m (\%) = 100 \cdot (m_0 - m_t) / m_0$ (II.1) où :

m_0 : masse initiale de l'échantillon en gramme

m_t : masse après le vieillissement en gramme.

Δm : perte de masse qui donne une indication sur le taux de dégradation.

II.6 Analyse du sol

II.6.1 Evaluation du pH_{eau}

Généralement, les phénomènes de pollution se traduisent par des modifications des caractéristiques physicochimiques et/ou microbiologiques du milieu. C'est pour cela, qu'il faut suivre l'évolution du pH.

Pour déterminer le pH, on prélève un échantillon de 10g du sol qu'on introduit dans un bécher contenant 50mL d'eau distillée bouillante, sous agitation pendant une heure. On laisse décanter la terre pendant 5mn, et on introduit la sonde du pH-mètre à l'interface sol-eau.

II.6.2 Evaluation du pH_{KCl}

Le pH_{KCl} correspond au pH_{eau} d'une suspension de terre dans une solution de chlorure de potassium à 1mol/L. Après avoir déterminé le pH_{eau} , reprendre ce même échantillon, ajouter 3.79g de KCl et placer l'échantillon sous agitation pendant ½ heure, le laisser reposer quelques secondes puis mesurer le pH_{KCl} .

II.6.3 Evaluation de la conductivité

Dans un pilulier en plastique mettre 1/3 de sol puis 1/3 d'eau déminéralisée. La valeur de conductivité électrique (CE : $\mu S/cm$) est mesurée en agitant l'échantillon avec l'électrode du conductimètre.

L'humidité a été déterminée selon la norme **NF ISO 11465 [36]**, le principe repose sur un séchage à l'étuve de 105°C d'une masse connue d'un échantillon de sol jusqu'à une masse constante. L'humidité exprimée en pourcentage est égale à :

Humidité (%) : $H = 100 \cdot (m_0 - m_s) / m_0$ (II.2) où :

m_0 : masse du sol initiale avant le séchage en gramme ;

m_s : masse constante du sol après le séchage en gramme ;

H : taux de l'humidité (Kg d'eau/ Kg de la matière humide).

II.6.4 Matière organique total de sol

La matière organique est mesurée selon la norme **NF-X31 071[37]**. Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant

une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à : $MO=100. (m_1 - m_2)/ m_0$ (II.3) où :

m_0 : masse de la prise d'essai avant séchage (g) ;

m_1 : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g) ;

m_2 : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

MO : taux de la matière organique (%) (Kg de MO/ kg solide).

II.6.5 calcaire total

Peser 1g de sol et le mettre dans un flacon puis remplir eu $\frac{3}{4}$ l'appendice latérale du flacon de HCL ensuite reliée le flacon au calcimètre

Procéder a une lecture puis verser l'acide sur terre et refaire une 2eme lecture

II.6.6 Calcaire actif

Le calcaire actif est la fraction de carbonate de calcium ($CaCO_3$) qui s'altère rapidement et qui va fournir rapidement des ions calcium (Ca^{2+}).

Dans un flacon de 250mL, on agite pendant 2heures 1g de sol avec 100mL d'oxalate d'ammonium N/5(CaC_2O_4). On filtre. On titre au permanganate cette solution avant et après son contact avec le sol. La différence entre les deux titrages correspond à la quantité de calcium du carbonate ayant réagi sur l'oxalate d'ammonium.

Le calcaire actif correspond au calcaire fin facilement solubilisé. Au contact d'une solution d'oxalate d'ammonium ce calcaire fin se transforme en oxalate de calcium insoluble dans un flacon de 250ml on met 1g de sol et 100ml d'oxalate d'ammonium (CaC_2O_4) ensuite on agite pendant deux heures (2h).

Après on filtre la solution dans un bécher de 250 ml et on prélève avec une pipette 20 ml avec 100ml d'eau distille et 5ml d'acide sulfurique (H_2SO_4). L'ensemble est chauffé à 60°C et filtré en présence de la solution de permanganate [35].

II.6.7 Granulométrie

Le pourcentage en sables grossiers et fins, en limon, en argile, en humus et en calcaire, définit la texture du sol. Elle se mesure par l'analyse granulométrie par la méthode internationale de la pipette de Robinson. Elle se fait sur la fraction fine d'un échantillon de sol séché préalablement à l'air libre et un tamisage à 2 mm préalable [35].

Dans un flacon, peser précisément 20g du sol dans 500 ml de H_2O_2 à 30% v/v, après 24hde repos le mettre dans un bain de sable pour éliminer la mousse formée à la surface de la

suspension et ajouter une solution dispersante préparée préalablement (Peser environ 39.2 g de metaphosphate : $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ et 10.8g de carbonate de sodium : Na_2CO_3 et dissoudre le tout dans 1000 ml d'eau distillée sous agitation pendant 2h). Passer l'échantillon au travers de tamis (0,05 mm et 0,2 mm) et le transvider dans une éprouvette de 1L d'eau distillée à l'aide d'une pipette de Robinson en faisant trois lectures (mélanger 25 fois le tube après chaque lecture). La lecture se fait à des intervalles différents ; immédiatement (t_0), après 4mn et 40s et en fin après 4h39mn. Introduire les capsules contenant les échantillons prélevés à l'aide de la pipette de robinson dans l'étuve pendant 15h à 105C ensuite les peser afin de faire les calculs désirés [].

II.6.8 Analyses microbiologiques

Cette partie de notre travail a été réalisée afin de mettre en évidence et de confirmer la biodégradation de certains additifs entrant dans la composition des nouvelles formulations à base de PLA étudiées par le dénombrement de la flore totale de la terre, avant et après le vieillissement des plastiques.

II.6.8.1 Préparation des dilutions

Un échantillon de 1g de sol est mis dans un bécher contenant 10ml d'eau physiologique, après agitation pendant 5mn, on obtient la solution mère. On prend 3 tubes à essai contenant chacun 9 ml d'eau physiologique stérile. On prélève 1 ml de la solution mère qu'on transfère dans un tube contenant 9ml d'eau physiologique pour obtenir la dilution 10^{-1} . Un millilitre est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir 10^{-2} et de même pour les autres dilutions jusqu'au 10^{-7} [44].

II.6.7.2 Ensemencement sur boîtes de pétri

On prélève 1 ml de chacune des 3 dilutions que l'on introduit dans 3 boîtes de Pétri. On verse ensuite de la gélose nutritive. Après incubation de 24h à 27 jusqu'à 37°C, les colonies développées sont dénombrées. Une moyenne des nombres de germes pour chaque dilution dénombrable est exprimée en unités formant les colonies UFC/g. La charge microbienne totale est évaluée par le dénombrement des germes totaux [44].

II.7 Analyses spectroscopiques

II.7.1 Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie RMN (figure III.3) est un outil indispensable, non seulement pour le suivi cinétique des réactions de polymérisation et pour la détermination structurale des polymères synthétisés, mais également pour évaluer le degré de polymérisation, la composition et la distribution des oligomères au sein des copolymères. La RMN du proton, ^1H -RMN, et du carbone 13, ^{13}C -RMN, sont étudiées à des fréquences comprises entre 200 et 600MHz. Les échantillons sont solubilisés dans l'acétone et utilisent la RMN pour calculer les longueurs des chaînes, le degré de « hasard » et la probabilité de trouver une unité constituante dans la chaîne.

Nous l'utiliserons donc pour identifier la structure de nos matériaux. Les spectres RMN sont enregistrés sur un appareil Bruker Avance III 9.4 Tesla à 400MHz.

Les conditions opératoires appliquées sont :

➤ RMN du proton, ^1H -RMN

- spectral width=20 ppm
- acquisition time = 4.089s
- number of scans = 16
- relaxation time = 1s

➤ RMN du Carbone 13, ^{13}C -RMN en mode APT

- spectral width=238.89 ppm
- acquisition time = 1.36s
- number of scans = 700
- relaxation time = 2s



Figure II.5.Spectroscopie RMN

II.7.2 Spectroscopie Infra-Rouge(ATR)

La spectroscopie Infra-Rouge (figure III.4) est applicable à tous types de composés (solide, poudre, liquide). Cette technique est plus souvent utilisée pour vérifier la structure d'un produit que pour l'identifier. De même, elle permet de faire la distinction entre deux composés renfermant les mêmes groupements fonctionnels, mais d'enchaînements différents. Il est également possible d'analyser des produits de dégradation.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Cette méthode est utilisée dans le but de faire une étude qualitative, en identifiant les espèces qui ont migré. Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre **SMART, TR Nicolet6700 FT-IR**, les mesures sont effectuées avec une résolution de 4cm^{-1} et 16 balayages.



Figure II.6 : Spectroscopie IRTF -ATR

II.7.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (figure III.5) est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'observation des photons diffusés inélastiquement par un matériau suite à l'interaction entre ce dernier et les photons incidents. L'analyse d'un spectre Raman nous fournit plusieurs informations sur le matériau étudié, en particulier :

- sa composition chimique à travers la position des raies ;
- sa structure cristalline à travers la largeur à mi-hauteur des pics ;
- l'état de contrainte à travers le déplacement des pics ;
- la concentration des molécules à travers l'intensité d'un pic.

Le spectromètre RAMAN utilisé est de marque HORIBA, modèle XPLORA relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Longueur d'onde de laser : 532 nm
- Puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400 mW
- Source d'excitation monochromatique : laser en Argon (Ar^+)

Les pastilles de plastique une fois découpées en carrées de cotés de 10 mm et après avoir subir les essais de vieillissement, sont analysées directement.



Figure II.7 : Spectroscopie Raman

II.8 Chromatographie gazeuse (CG-MS)

L'analyse GC-MS est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type PERKIN ELMER CLARUS 680, couplé à un spectromètre de masse de type PERKIN ELMER CLARUS SQ8 (figure II.7), un ensemble piloté par le logiciel Turbo Mass v.6.1 et disposant d'une base de données NIST MS Search 2.0 de 2011. xxx μL de cette dernière solution est injecté en mode splitless dans la GC, via un injecteur chauffé à 250°C. La séparation chromatographique est réalisée avec une phase stationnaire DB-5MS (diméthyl-/diphényl-polysiloxane 95%/5% ; longueur : 30m ; diamètre interne : 0.25mm ; épaisseur du film : 0.25 μm) avec un programme de température de four de 40 min, comprenant un palier de 2 min à 80°C, une montée à 10°C.min⁻¹ jusqu'à 190°C, une montée à 15°C.min⁻¹ jusqu'à 280°C, température maintenue ensuite pendant 10min et enfin un dernier palier à 300°C atteint à 10°C.min⁻¹ et maintenu 14min et une phase mobile constituée d'Hélium à 1 ml/min. Après séparation, les composés sont envoyés dans le spectromètre de masse via une ligne de transfert thermostatée à 250°C puis ionisés à 70eV.



Figure II.8. : Chromatographie CG/SM

Chapitre III
Résultats &
Discussion

Ce chapitre porte sur l'évaluation du comportement d'un biopolymère à base de l'acide polylactique renforcé par deux matériaux issus de sources naturelles renouvelables, dérivés de deux huiles époxydes, à savoir, l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée dans le sol avant et après l'enfouissement en se basant sur :

- Analyses physicochimiques et microbiologiques du sol,
- Variation de masse des pastilles, du pH et de la CE en fonction de temps
- Etude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration par spectroscopie infrarouge (ATR),
- Etude la composition chimique du polymère ainsi que la structure cristalline et la concentration des molécules dans le polymère par la spectroscopie Raman,
- Identifier et quantifier l'HTE et/ou l'HSE par une analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM),
- Détermination structurale du polymère et le suivi de degré de sa polymérisation la résonance magnétique nucléaire (RMN).

III.1. Essai de vieillissement dans le sol

III.1.1. Analyse de sol

Le sol a subit différentes analyses. Ils sont présentés ci-dessous :

➤ Evolution du potentiel hydrogène

Le premier paramètre auquel nous nous sommes intéressées lors de notre expérimentation est le pH. En effet, il revêt une importance primordiale dans tous les processus de migration et de dégradation, il est donc nécessaire de s'y intéresser. La figure III.1 représente l'évolution de pH des trois formulations préparées (PLA/00/00, PLA/HTE/00 et PLA/00/HSE) en fonction du temps.

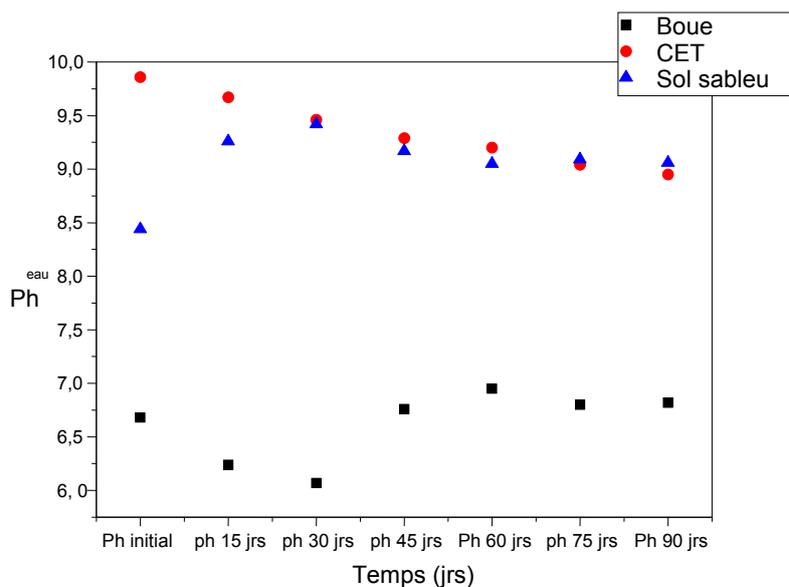


Figure III.1 Variation du potentiel hydrogène en fonction du temps

L'analyse de la figure III.1 montre que :

- Le pH dans la boue prélevée au niveau de la STEP de Ain Bouchakif (Tiaret) se maintient dans une fourchette de 6,82 à 6,07. Les valeurs de ce potentiel hydrogène dévoilent un léger gradient, d'une part, décroissant au bout du premier mois d'enfouissement et qui indique un milieu acide [36], ce qui signifie que la boue a été acidifiée par le relargage des additifs contenus initialement dans le polymère vers la boue, et d'autre part, croissant au-delà de cette période. Le changement du pH pour l'étude au laboratoire peut s'expliquer que les ions sont apportés de l'eau de l'arrosage, vu que l'eau desservie dans la ville de Tiaret a un pH de entre 6,5 et 7,6 ;
- Le pH des sols sableux décroît légèrement tout au long des trois mois d'enfouissement qui se maintient dans la fourchette de 9,86 à 8,95, la libération des ions H^+ aurait dû entraîner une baisse du pH en plus de l'alcalinité de la solution dans ce type de sol, ce qui indique un milieu basique[36] ; qui va entraîner un passage de cette solution dans les pastilles, donc on parlera de gain de masse d'où le phénomène de migration sera produit ;
- Contrairement à la boue et le sable, le pH du sol prélevée auprès d'un centre d'enfouissement technique CET croît légèrement au bout du premier mois d'enfouissement puis décroît et se maintient dans la fourchette 9,42 à 8,403 qui

présente un milieu alcalin qui pourrait être expliqué par la présence de matières organiques en quantités importantes.

Le pH, d'une manière globale, est resté pratiquement constant, variant de 6,07 à 9,86 auront pour conséquence l'altération physique et/ou chimique du sol. La dégradation hygrothermique des mélanges (les trois formulations réalisées) s'est bien produite.

➤ Evolution de la conductivité

Un sol est considéré salé, lorsque la conductivité électrique de l'extrait saturé est supérieure à 4 mS/cm à 25°C [37].

D'après Aubert, 1978[38], la conductivité électrique permet d'obtenir une estimation de la teneur globale en sels dissous surtout (Ca^+ , Mg^+) ; elle ne s'applique qu'aux terres salées et aux terres à taux de fertilisation très élevé. La figure III.2 illustre la variation de la CE en fonction du temps.

En analysant de la figure III.2, on remarque dans le cas de la boue, au bout d'un mois et demi (45 jours), la conductivité électrique présente des valeurs décroissantes au bout des 45 premiers jours d'enfouissement qui indique une perte de masse des trois formulations considérées d'où le relargage des additifs du polymère vers la solution du sol ; et au-delà de cette durée, on constate des valeurs croissantes qui indiquent un gain de masse donc le phénomène de sorption a eu lieu qui est dû à des différences de concentrations dans la solution, dans ce cas, il s'établit un gradient de concentration qui se manifeste par un processus de transport macroscopique dans lequel les substances dissoutes ou les ions sont entraînés par le mouvement d'ensemble du fluide. Dans le cas du sol sableux, la CE au bout des 15 premiers jours, et a augmenté dans l'intervalle de 15 à 60 jours. Cette légère diminution est à la masse des acides accumulées au cours de cette période vient gonfler l'eau et abaisse sa CE mais connaît de nouveau une évolution au-delà de cette période (60 à 90 jours). Par contre dans le cas du sol prélevé auprès de CET, les valeurs de la CE dévoilent un léger gradient décroissant tout au long de la période d'enfouissement et varient entre 2,21 à 3,62 mS/cm vu que ce sol est riche en matières organiques et pauvre en sels minéraux, ce qui va abaisser les valeurs de la CE.

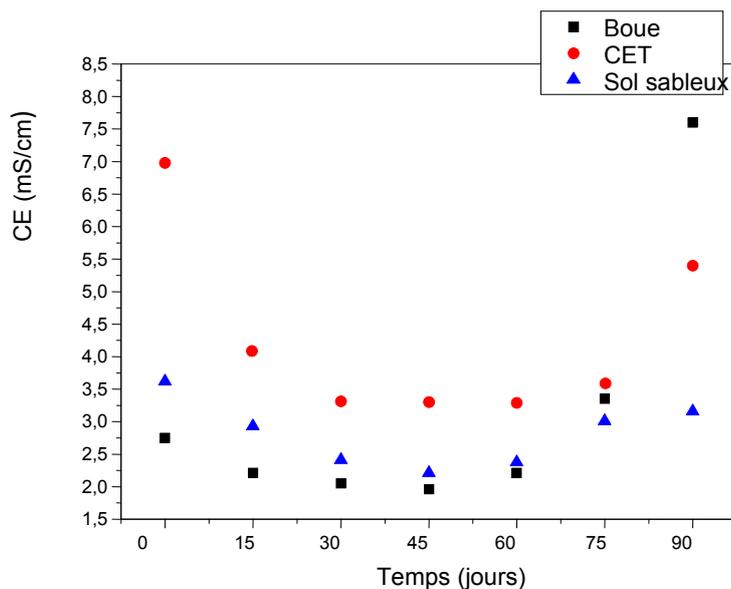


Figure III.2 : Variation de la conductivité électrique en fonction de temps

➤ Evolution du pH_{KCl}

L'eau pure est remplacée par une solution de KCl. Les ions K^+ remplacent les ions H^+ , qui sont libérés dans la solution. Le pH_{KCl} est toujours inférieur au pH_{eau} , de 0,5 à 1,5 unités. Plus la différence est importante, plus le sol dispose d'une acidité de réserve, plus il pourra s'acidifier facilement. La figure III.3 présente la variation du pH_{KCl} en fonction de temps.

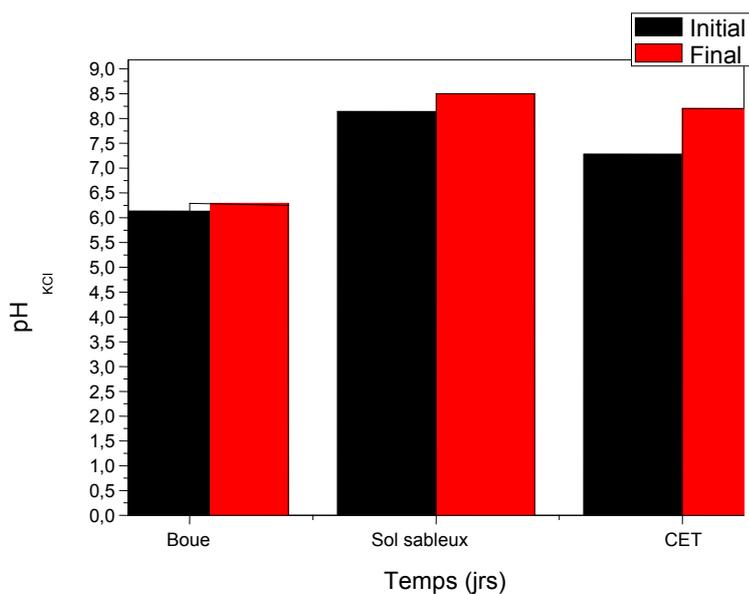


Figure III.3 : Variation du pH_{KCl} en fonction du temps

D'après les histogrammes de la figure III.3, on constate que les valeurs de pH_{KCl} des trois types de sols prélevés au bout de 90 jours sont voisines de celles de témoins donc le pH_{KCl} a connu un gradient léger croissant, ce qui permet de dire que le taux de l'acidité de réserve a légèrement augmenter après 3 mois d'enfouissement. En comparant le pH_{KCl} à celui du pH_{eau} , et à l'exception du pH de sol de CET, on constate que les valeurs de ces derniers sont très proches.

➤ Evolution de la matière organique

Plus la teneur de matière organique (MO) est élevée, plus le sol présente des potentialités de production plus importantes ; elle améliore les propriétés physiques (structure, porosité, circulation de l'eau et de l'air, capacité de rétention en eau) et chimique (capacité d'échange cationique, fixation réversible d'anions, libération d'oligo-éléments en se décomposant dans les sols). La figure III.4 illustre l'évolution de la teneur en MO.

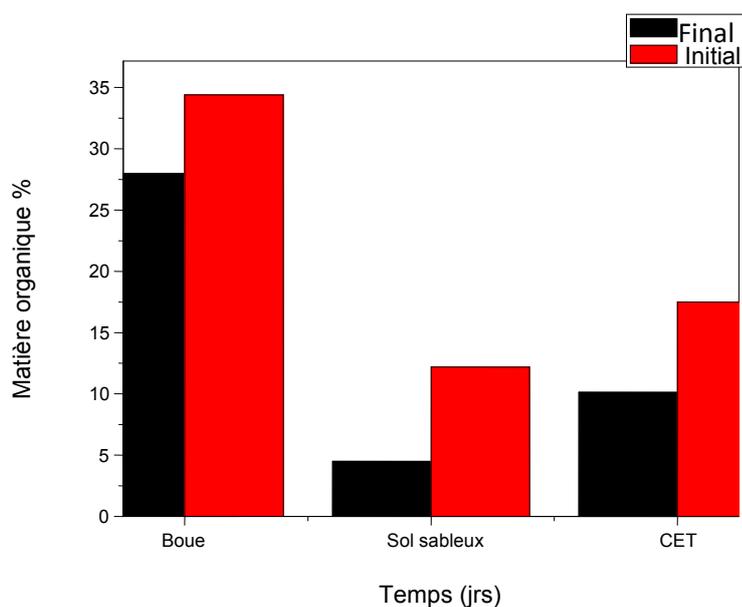


Figure III.4 : Variation de la matière organique en fonction du temps

Comparativement aux concentrations initiales, celles prélevées au bout de 90 jours présentent un gradient décroissant, ce qui indique que la teneur en matière organique a nettement diminué durant les 3 mois qui peut être expliquée par une consommation de cette dernière

par les microorganismes présents dans le sol. Par ailleurs, les processus d'oxydation des matières oxydables (organiques et minérales) par voie chimique peuvent donc être responsables d'une consommation élevée d'oxygène ce qui permet de réduire la teneur en MO.

➤ Evolution de l'humidité

Les résultats de l'humidité sont représentés dans la figure III.5 pour les sols avant et après enfouissement

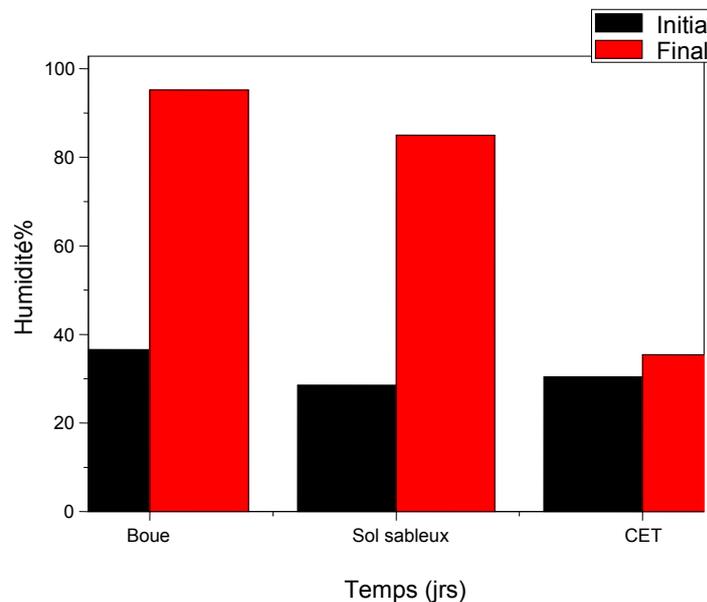


Figure III.5: Variation de l'humidité en fonction du temps

D'après les résultats obtenus, le taux d'humidité varie entre 30% et 95% qui sont favorables au développement des microorganismes qui à leurs tour consomment la matière organique présente dans le sol, d'où la diminution de leurs teneurs ; ce qui prouve que le pouvoir de rétention d'eau a augmenté.

➤ **Evolution du calcaire total**

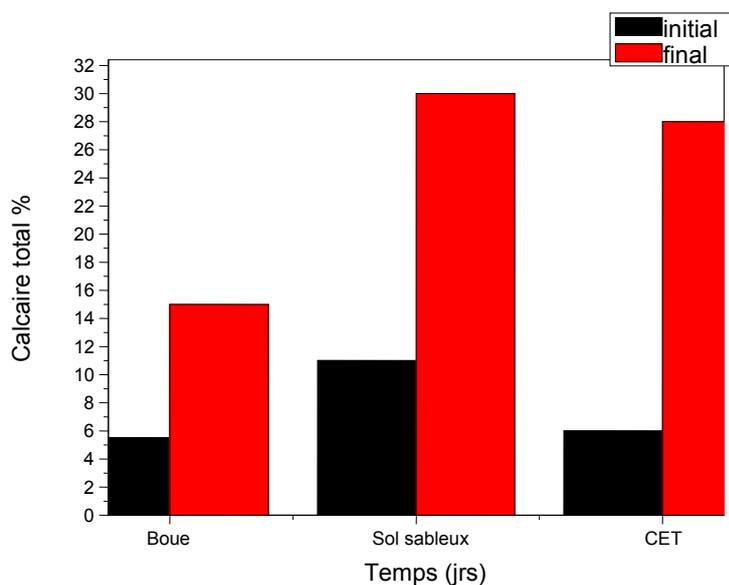


Figure III.6 : Variation du calcaire total en fonction du temps

D'après les résultats illustrés dans la figure III.5, on note que le taux de calcaire total des sols étudiés varie entre 5,5 et 28%. Le taux de calcaire des sols prélevés au bout de 90 jours d'enfouissement est presque quatre fois leurs taux initiaux. Par ailleurs, l'enfouissement a une influence positive sur la croissance du taux de calcaire

En comparant les valeurs obtenues à celles signalées par (Baize, 1988), nous constatons que le sol est modérément calcaire avant enfouissement et est fortement calcaire après enfouissement dans le cas des sols (CET et sol sableux) et reste modérément calcaire dans la boue.

➤ **Evolution du calcaire actif**

Le calcaire actif est la fraction du calcaire total susceptible de se dissoudre facilement et rapidement dans la solution du sol, son taux varie dans le même sens que le calcaire total [39]

La figure III.6 montre l'évolution du calcaire actif en fonction de temps.

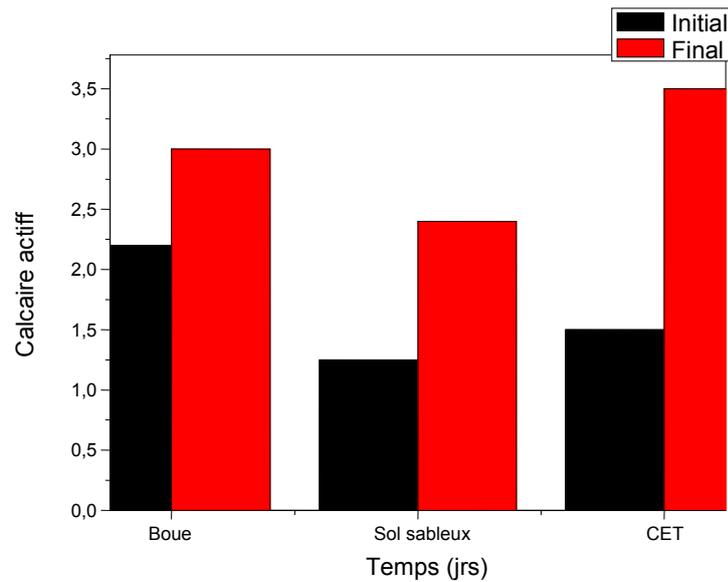


Figure III.7: Variation du calcaire actif en fonction du temps

Une analyse similaire à celle du calcaire totale, le taux de calcaire susceptible de se dissoudre a augmenté durant les 3 mois d'enfouissement.

➤ Evolution de la granulométrie

La granulométrie (tableau III.1), classe les éléments constitutifs du sol en fonction du diamètre des particules et aide à déterminer le pourcentage de chaque fraction [40]. Elle permet d'évaluer la perméabilité, la rétention en eau, l'aération, la capacité d'échange et en particulier les risques de battance selon la proportion existante entre les argiles et limons [41]

Tableau III.1 variation granulométrique du sol

Fraction granulométrique		Sols	Boue	Sable	CET
Granulométrie	A%		50	26	42
	LF%		17	12	20
	28		28	40	39
	SF%		14	52	18
	SG%		38	18	30

Les résultats analytiques obtenus (tableau 04) révèlent que les sols étudiés sont caractérisés par des textures suivantes :

- Le sol sableux a une texture loam sableux ;
- Le sol en provenance d'une décharge a une texture loam ;
- La boue a une texture loam limono argileux.

A noter que la texture granulométrique des sols avant et après l'enfouissement est identique.

➤ Analyse microbiologique du sol

L'analyse microbiologique s'est résumée au dénombrement de la flore totale de la terre, avant et après le vieillissement des plastiques durant 90 jours. Le tableau III.2 présente les résultats de dénombrement de la flore totale (SE=sans enfouissement ; AE= avec enfouissement).

Tableau III.2 : Dénombrement de la flore totale

	Dilution 10 ⁻⁵		Dilution 10 ⁻⁶		UFC/g
	SE	AE	SE	AE	/
Sol sableux	178	219	100	115	2,78.10 ⁸
Boue	273	279	126	158	3,80.10 ⁸
Sol de CET	189	274	123	145	3,32.10 ⁸

Le processus de dégradation des mélanges (PLA/00/00 ; PLA/HSE/00 ; PLA/00/HSE) dans les trois types de sols arrosés par l'eau de pluie de pH de 6,5 a été confirmé par le calcul de la biomasse (tableau III.2). On note une augmentation de la population bactérienne qui passe de $2,78.10^8$ UFC/g dans le sol sableux, à $3,80.10^8$ UFC/g de boue, $3,32.10^8$ UFC/g et de sol de CET pour une durée d'enfouissement de 90 jours.

III.2. Analyses des échantillons de mélanges plastiques

III.2.1. Essais de migration globale basée sur perte de masse

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents types de sols et les pastilles ayant subis des essais de migration ou de dégradation. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique, d'une part, le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le sol, et d'autre part, s'il y a eu une augmentation, on parle alors d'un gain de masse, ce qui signifie qu'il y a eu pénétration de la solution du sol dans le polymère. En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant.

➤ **Influence de la composition**

La figure III.8 illustre l'influence de la composition initiale du polymère sur la variation de la perte de masse en fonction du temps de contact.

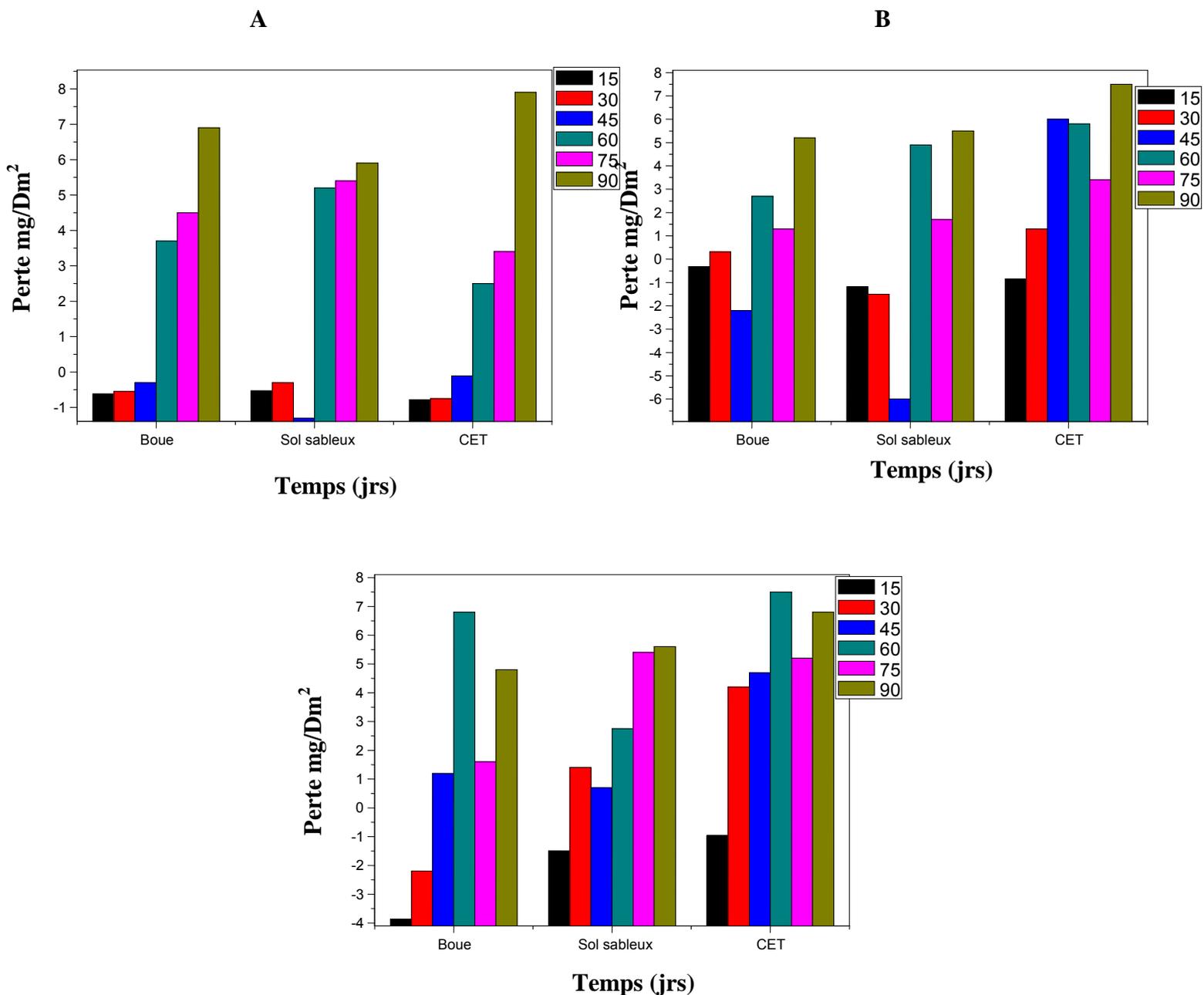


Figure III.8 variation de la perte de masse en fonction du temps selon la composition

A-PLA/00/00

B-PLA/HSE/00

C-PLA/00/HTE

D'après la figure III.8, on remarque dans le cas de la formulation à base de PLA seul, qu'il y'a eu un gain de masse durant les 3 mois dans le cas du sol CET et boue ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit donc la décomposition n'a pas été produite

L'histogramme du sol sableux présente une allure croissante durant les 30 premiers jours ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit au-delà de cette période, une perte de masse a été prononcée jusqu'à 45 jours, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le sol mais connu de nouveau un relargage

En ce qui concerne la formulation PLA/HSE/00, les histogrammes de la figure présente une allure croissante durant les 30 premiers jours pour la boue et le sol sableux et se prolonge jusqu'à 45 jour pour le CET ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit au-delà de cette période, une perte de masse a été prononcée jusqu'à 60 jours , ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le sol suivi d'une prise de masse jusqu'à 75 jours puis une perte de masse reflète le passage des additifs des pastilles vers le sol de nouveau

En ce qui concerne la formulation PLA/00/HTE qu'il y'a eu un, gain de masse durant les 45 premiers jours ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit entre (45-60) jours est une perte de masse, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le sol au delà de 60 jours une prise de masse a été noté

On conclut donc que la décomposition du PLA/00/HTE est plus prononcée que celle du PLA/HSE/00 et du PLA/00/00. Et celle du PLA/HSE/00 est plus importante que celle du PLA/00/00

➤ Influence du type du sol

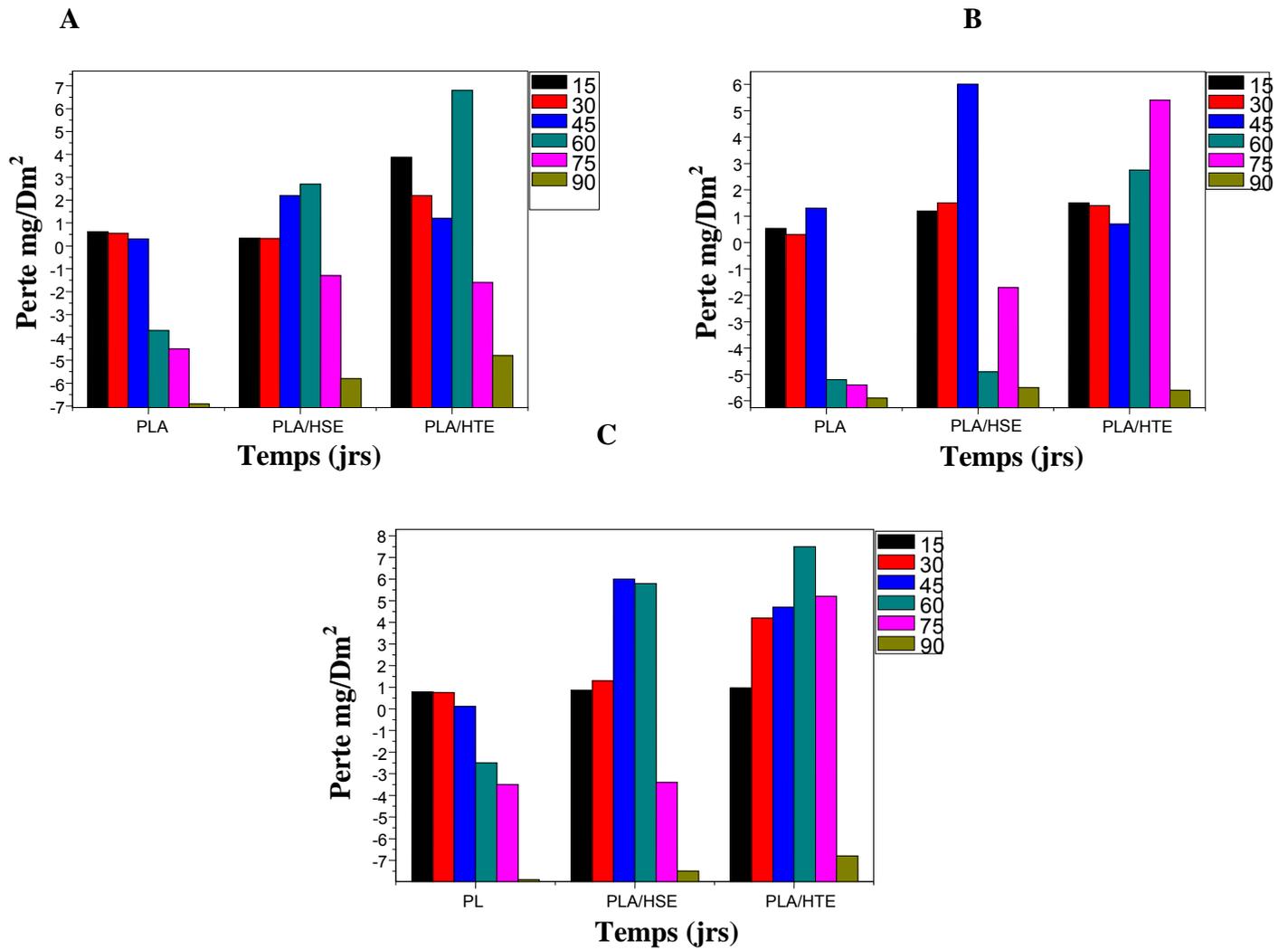


Figure III.9 variation de la perte de masse en fonction du temps selon le type de sol

A-boue

B-sable

C-sol CET

D'après cette figure on remarque que dans la boue (A) il y'a une prise de masse importante les 45 premiers jours suivi d'une perte de masse d'autant plus importante ce qui indique une bonne décomposition

Dans le cas du sol sableux (B) on remarque une prise de masse importante suivi d'une perte de masse moins importante que celle de la boue

Dans le sol CET (C) on remarque une prise de masse du PLA/00/HTE et le PLA/HSE/00 jusqu'à 45 jours puis une perte de masse jusqu'à 90 jours pour le PLA on constate une prise de masse durant les 90 jours

D'après nos interprétations on conclue que la dégradation est plus importante dans la boue suivi du sol CET et du sol sableux qui a connu une moins bonne décomposition

III.2.2 Etude de migration spécifique

Cette partie porte sur les caractéristiques de la formulation de polymère du PLA/00/00, PLA/HTE/00 et PLA/HSE/00

III.2.2.1 Application de la spectroscopie infrarouge

Dans cette partie, nous aborderons l'étude des interactions entre les différentes pastilles à base de PLA (PLA/00/00, PLA/HTE/00 et PLA/HSE/00) et les trois sols considérés (sol sableux, boue et sol de CET) en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier qui est une technique d'analyse très largement employée pour l'identification de composés ou pour la détermination de la composition d'un échantillon. C'est également une technique très appropriée pour l'étude des modifications de structure due à la dégradation dans les polymères.

➤ Identification du polymère et des additifs utilisés

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier. La figure III.13 représente la superposition des spectres infrarouges des trois formulations étudiées.

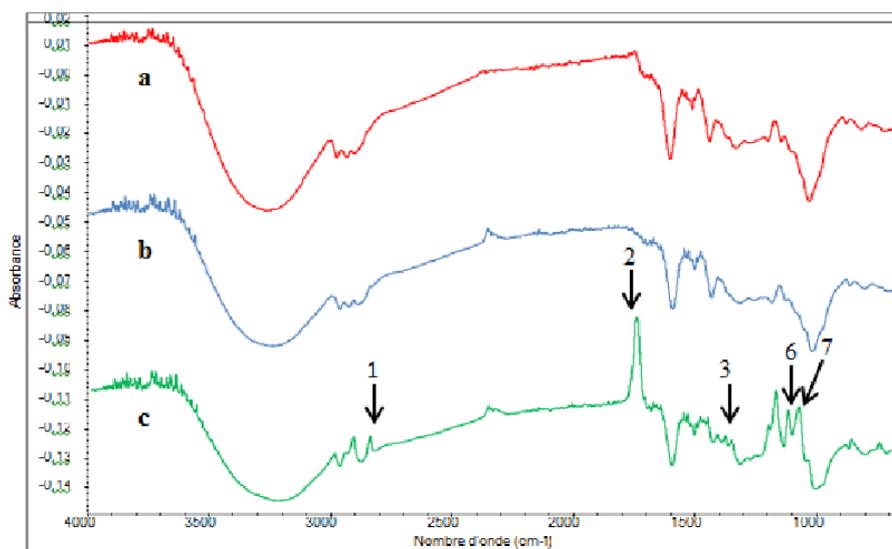


Figure III.10: Superposition des spectres infrarouges des formulations étudiées.

a- PLA/00/00 ; **b-** PLA/00/HSE ; **c-**PLA/HTE/00

En comparant le spectre du PLA seul avec ceux des deux formulations PLA/HTE/00 et PLA/00/HSE, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau III.1 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans les deux spectres des formulations PLA/HTE/00 et PLA/00/HSE et absentes dans celui du PLA seul en les attribuant à chaque additif présent.

Tableau III.3 : Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des formulations étudiées.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques	Mode de vibration
1	2850	(-C-H), (O=C-H) , (O-H)	Vibration d'élongation
2	1750	(C=O)	Vibration d'élongation
3	1418	(CH ₂), (CH ₃), (O-H)	Vibration déformation
4	1130	(C-O)	Vibration d'élongation
5	1085	(C-O)	Vibration d'élongation

➤ **Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les sols**

Selon les phénomènes d'interaction ayant lieu, on aura une modification de l'intensité des bandes caractéristiques. Une augmentation dans l'intensité correspondrait à une absorption du liquide par les pastilles de la formulation et inversement, une diminution de l'intensité correspondrait à une migration d'un ou plusieurs constituants.

Les figures III.11, III.12 et III.13 illustrent la superposition des spectres infrarouges des pastilles ayant été en contact avec les trois sols pendant 90 jours, 75 jours, 60 jours, 45 jours, 30 jours et 15 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Sachant que la bande à 1484 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 dans le PLA [43], nous avons effectué une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents en calculant les rapports d'absorbances suivants à partir des spectres des formulations obtenues après mise en contact et prélèvement des pastilles au bout de 0 jours, 90 jours, 75 jours, 60 jours, 45 jours, 30 jours et 15 jours :

A2994/A1484 : migration de tous les additifs

A1755/ A1484 : migration du DOP et/ou DOA et de l'HTE et/HSE

A1529/A1484 : migration de tous les additifs

A1383/A1484 : migration du DOP et/ou DOA et de l'HTE et/HSE

A891/A1484 : migration du DOP et/ou DOA et de l'HTE et/HSE

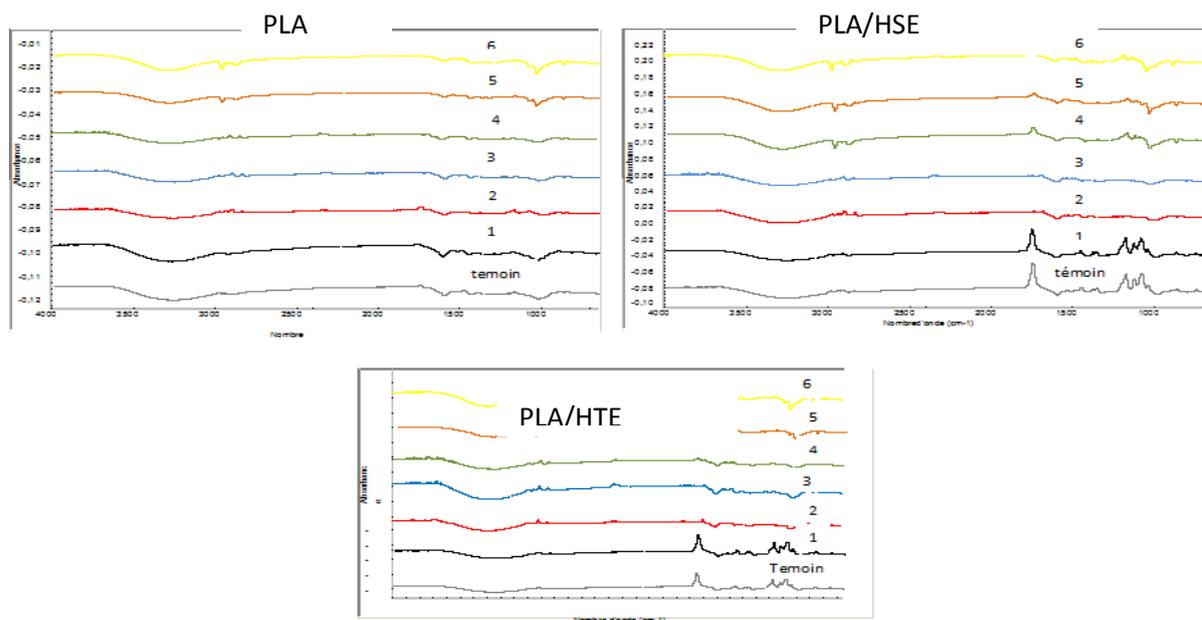


Figure III.11 : Superposition des spectres du témoin et les 6 prélèvements du PLA PLA/HSE ET PLA/HTE dans la boue

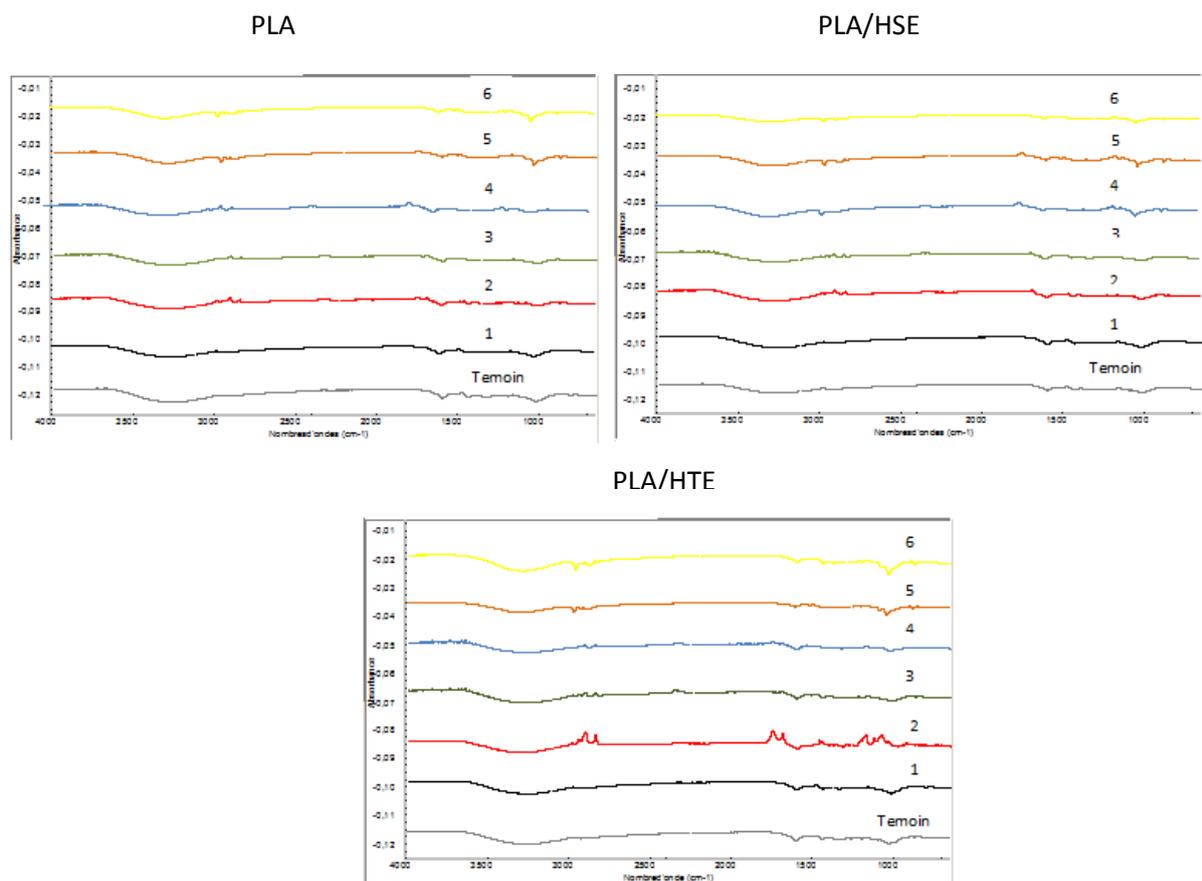


Figure III.12 : Superposition des spectres du témoin et les 6 prélèvements du PLA PLA/HSE ET PLA/HTE dans le CET

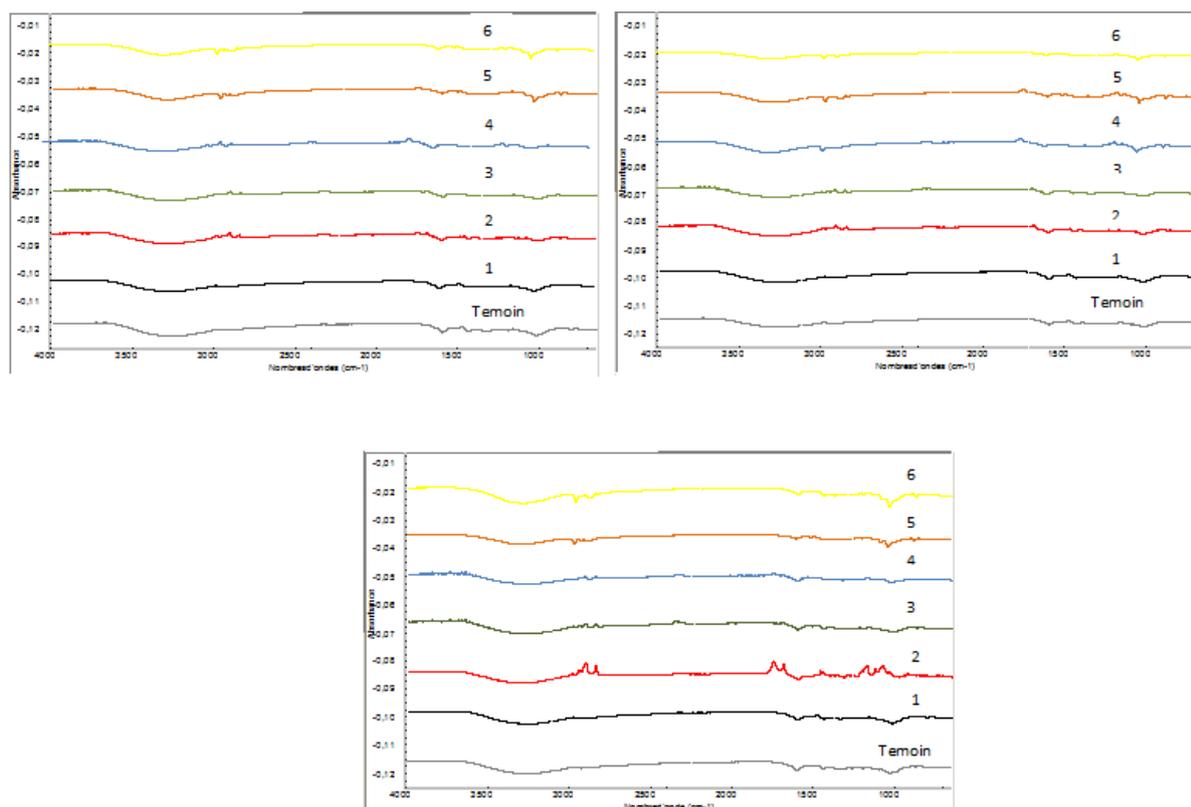


Figure III.13 : Superposition des spectres du témoin et les 6 prélèvements du PLA PLA/HSE ET PLA/HTE dans le sol sableux

L'étude des rapports d'absorbances A_{1755}/A_{1484} , A_{1529}/A_{1484} , A_{1383}/A_{1484} , A_{1130}/A_{1484} , A_{891}/A_{1484} renseigne sur la migration spécifique de plastifiants (HTE, complexe Ca, Zn, et/ou HSE) et de plastifiants (DOP et/ou DOA).

Les rapports A_{2994}/A_{1484} , A_{1418}/A_{1484} quant à leurs permettent d'étudier la migration globale de tous les additifs rentrant dans la fabrication de biopolymères à base de PLA.

Les figures III.4 et III.5 illustrent l'influence de la composition initiale de polymère et de types de sols sur les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en jours) lors des essais de migration et de dégradation réalisés pour les trois formulations étudiées.

➤ Influence de la composition :

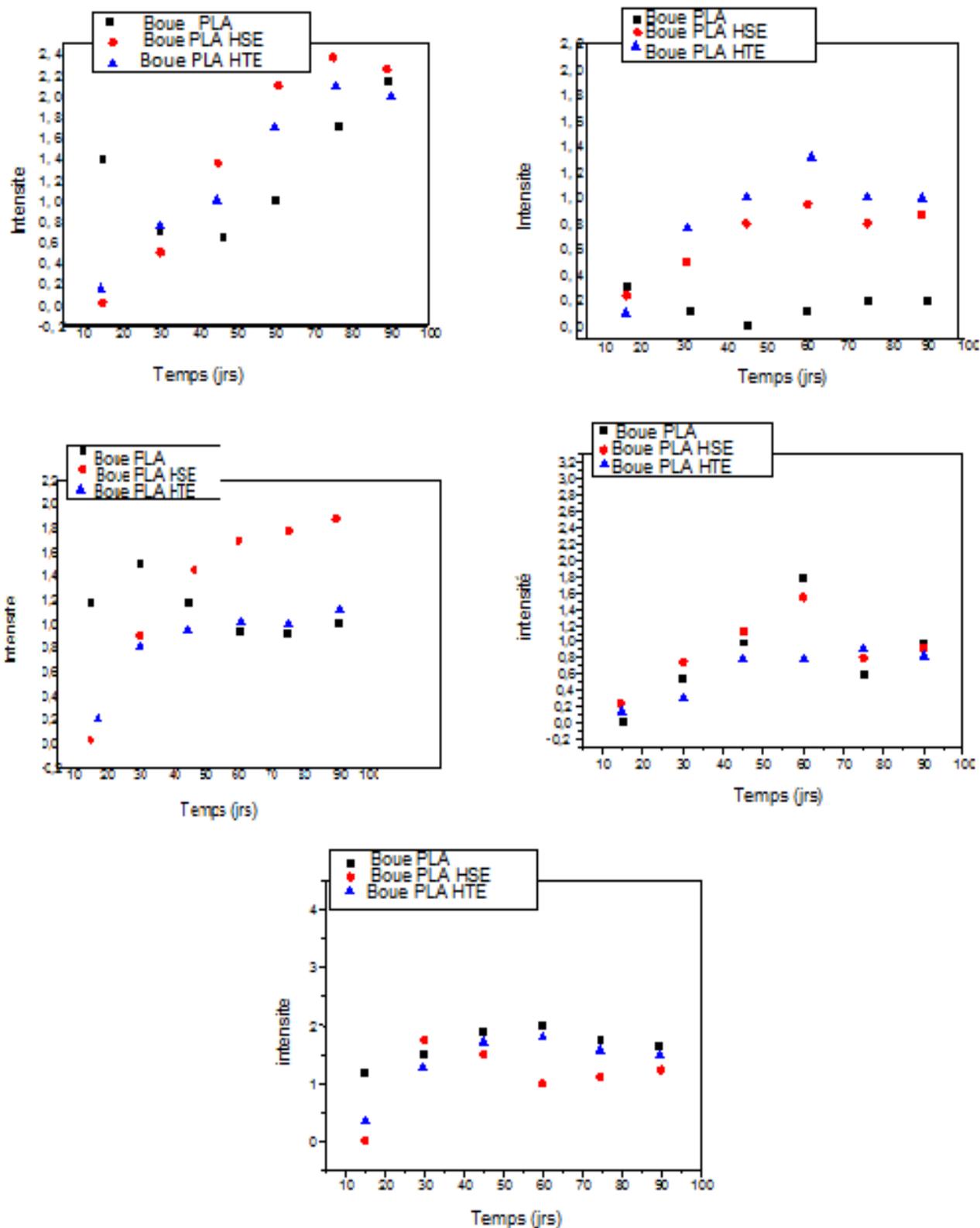


Figure III.14 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec la boue en fonction du temps

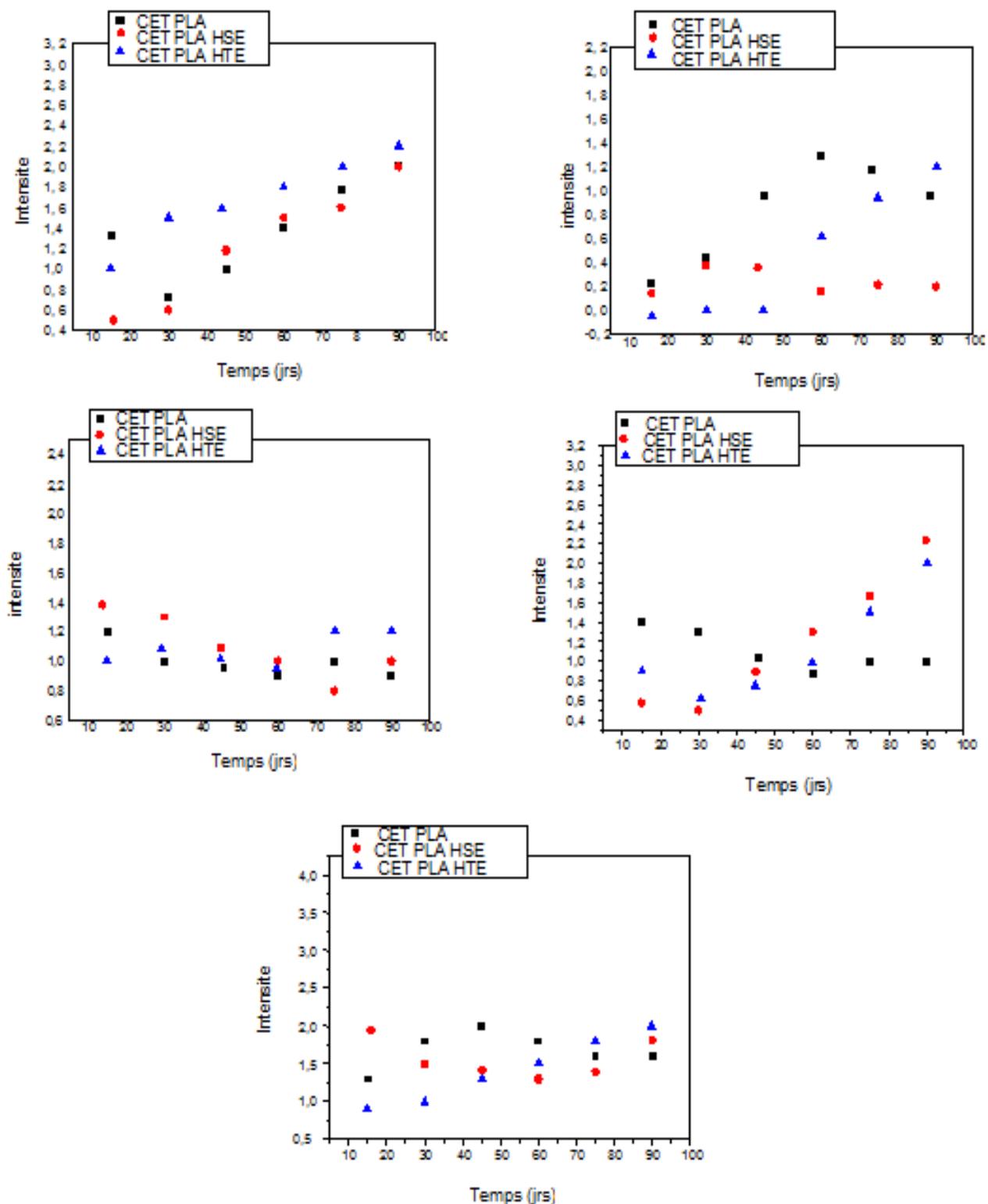


Figure III.15: Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol du centre d'enfouissement (CET) en fonction du temps

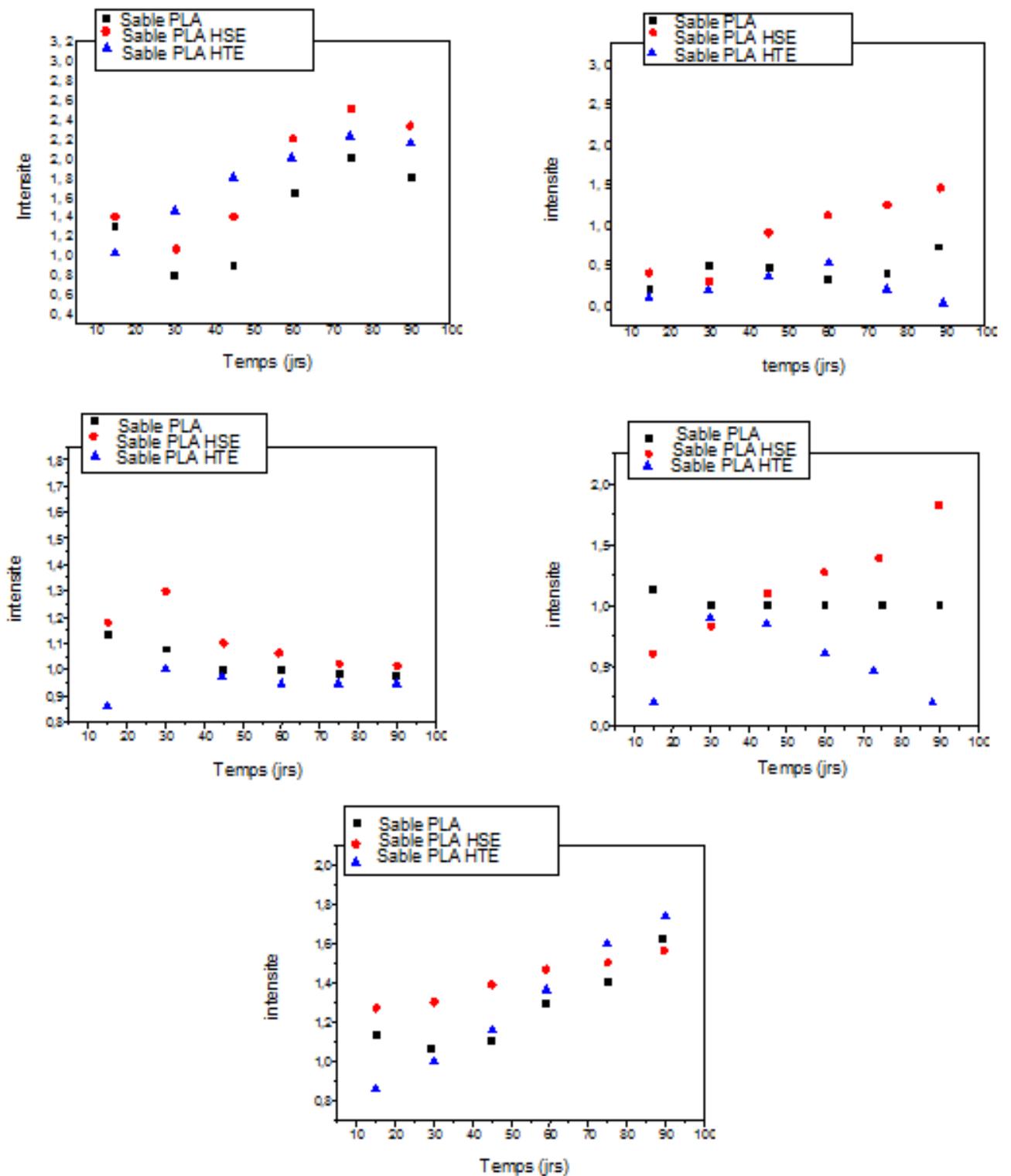


Figure III.16 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol sableux en fonction du temps

Influence de type du sol :

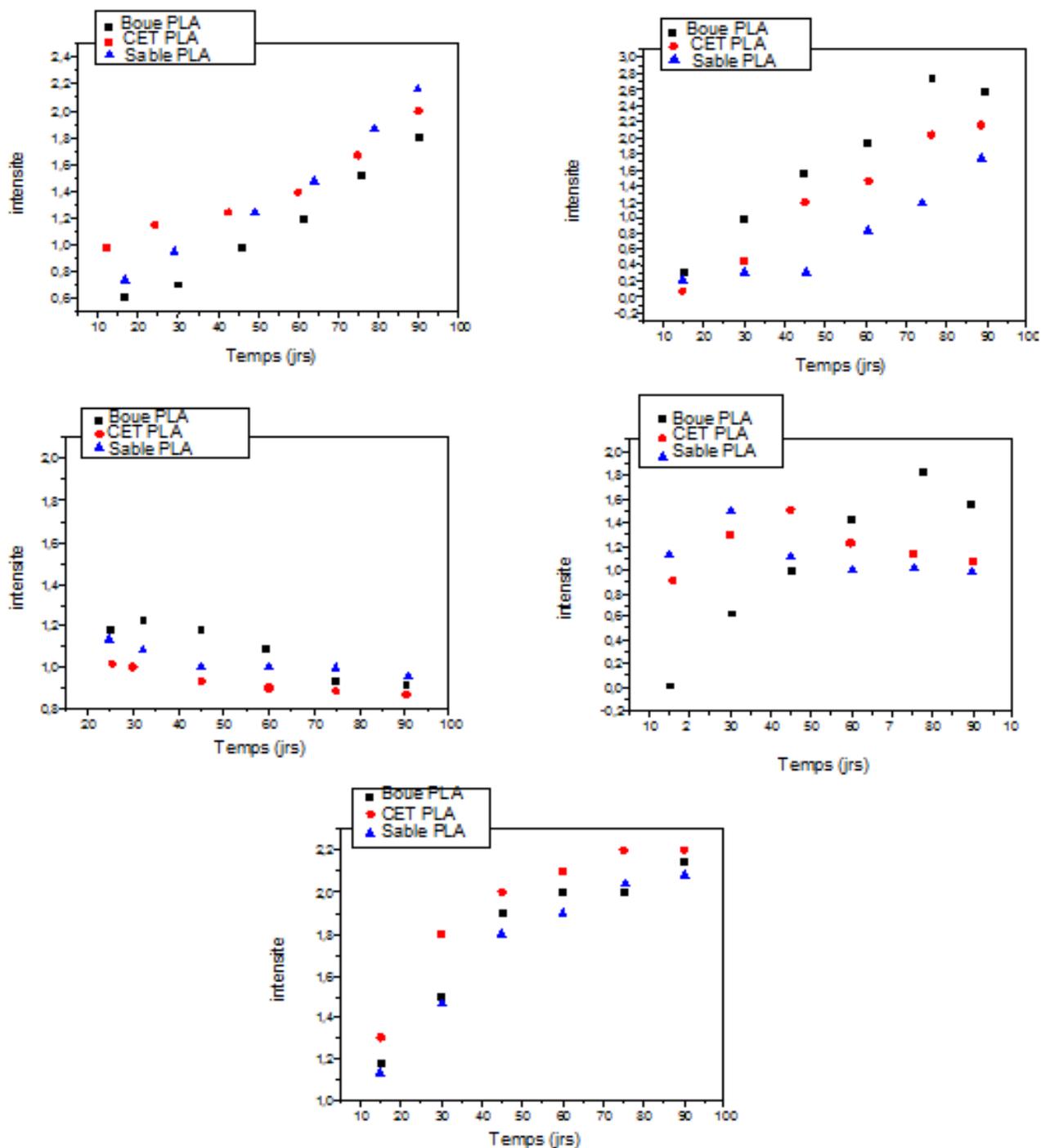


Figure III.17 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA ayant été au contact avec la boue en fonction du temps

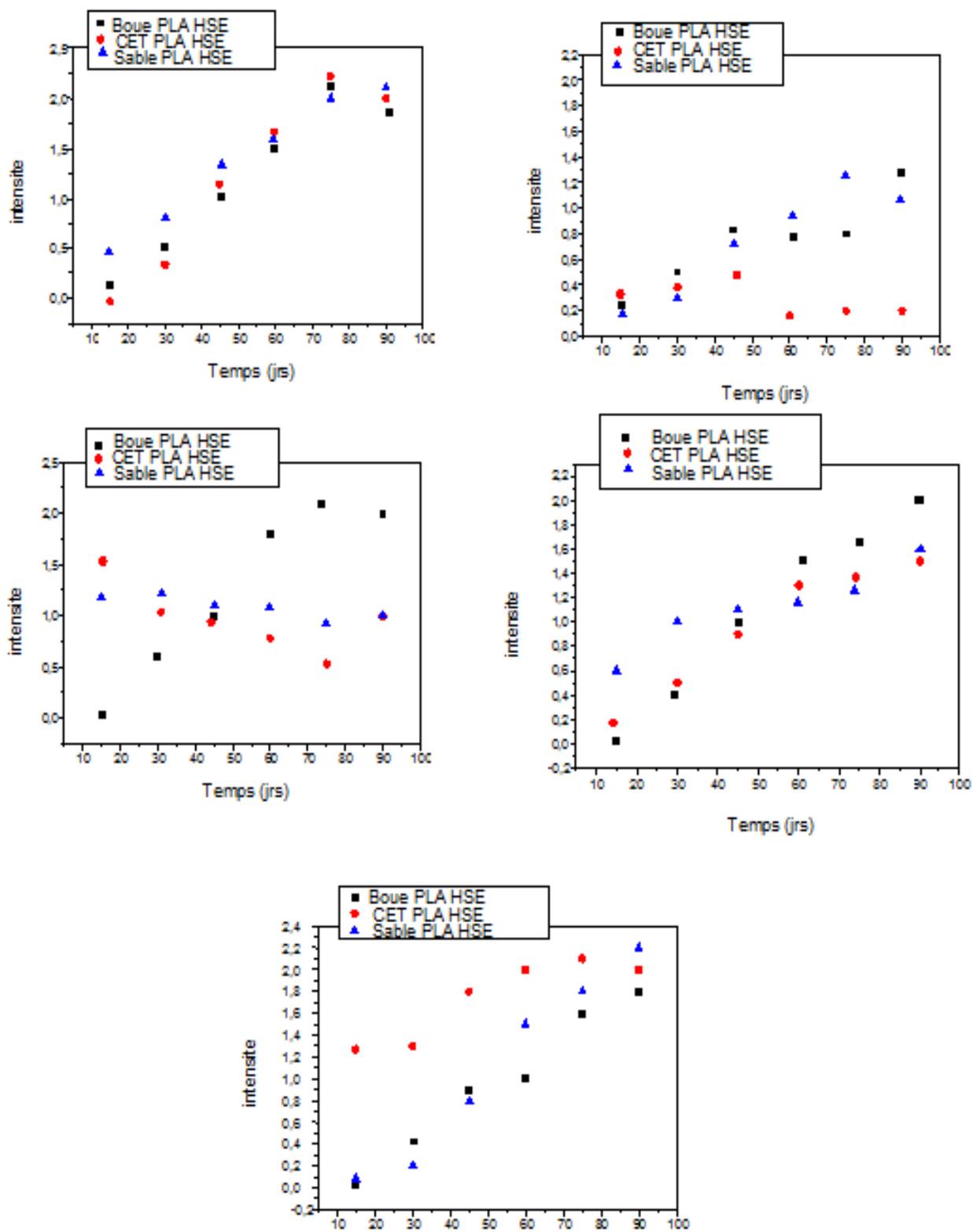


Figure III.18: Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA/ HSE/00 ayant été au contact avec la boue en fonction du temps

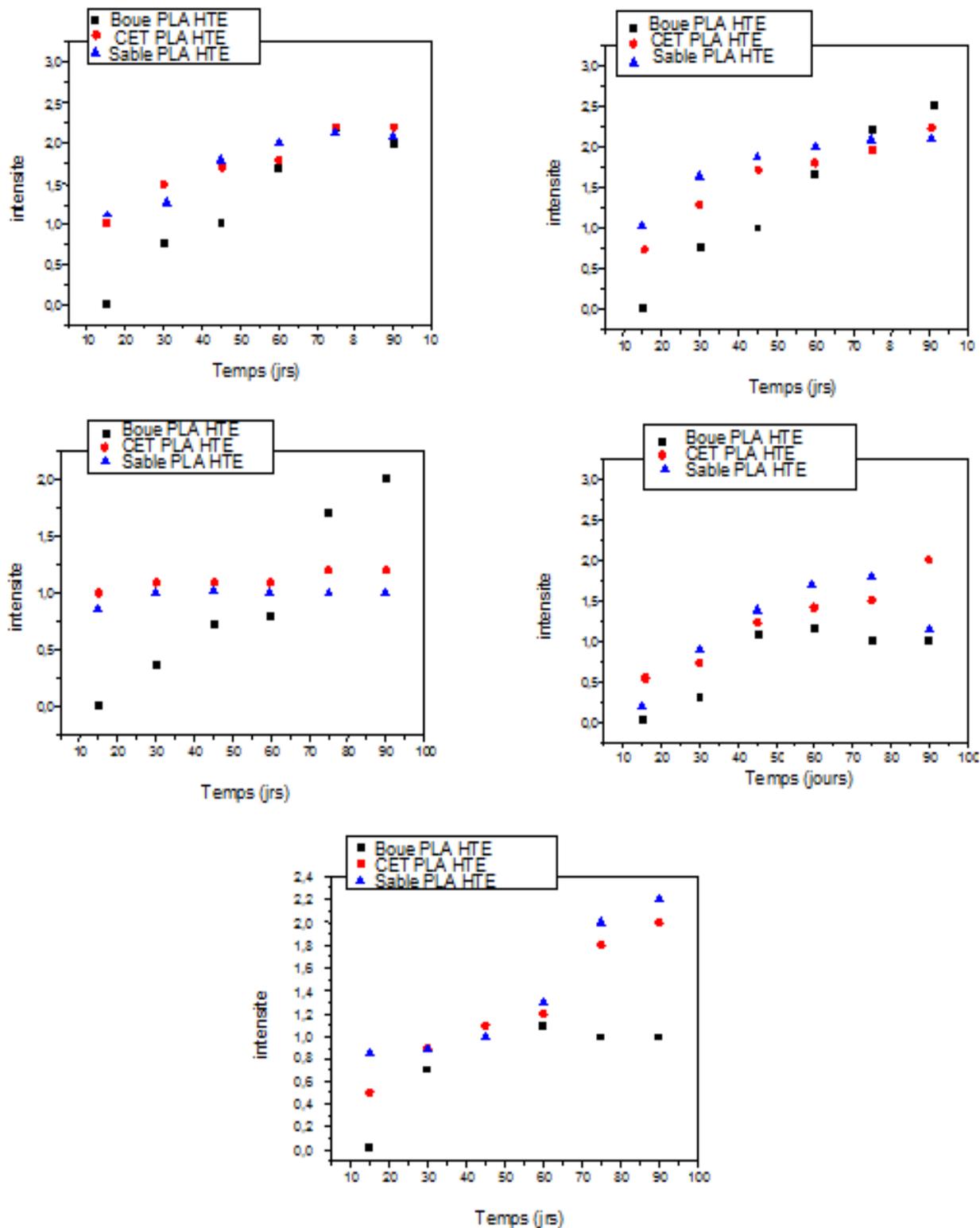


Figure III.19 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA/00/HTE ayant été au contact avec la boue en fonction du temps

La superposition des spectres infrarouges du témoin de chaque formulation suivi par les formulations enfouis dans les trois types de sols durant une période de 3 mois (90 jours) montre que pratiquement toutes les bandes des témoins et des autres formulations se situent dans les mêmes positions et la seule différence réside dans la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques attribuées aux constituants présents dans les pastilles utilisées .

Afin de confirmer la dégradation chimique nous avons analysé les échantillons avant et après dégradation chimique et biologique.

Les résultats montrent une augmentation de l'intensité des bandes aliphatiques C- H symétriques et asymétriques (2994cm^{-1}), une augmentation d'intensité de la large bande entre $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la formation de liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle et les groupements carboxyles ce qui est confirmé par le déplacement de la bande carbonyle de 1762 à 1755 cm^{-1} . L'apparition d'une bande à 1529 cm^{-1} montre la présence d'eau enfermée dans les fissures ainsi formées après dégradation. De plus, diminution de l'intensité des bandes à $1000\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ correspond à la liaison C-C. On note également l'augmentation de la bande à 891 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison O-H des acides carboxyliques. Ce qui dénote une dégradation significative.

Globalement une importante diminution d'intensité de toutes les bandes présentes avant vieillissement, ce qui confirme que des modifications structurales importantes ont un lieu pendant le vieillissement. L'influence de la nature (type) de sol sur le calcul des rapports d'absorbance dans le cas des trois formulations étudiés sont similaires à ceux obtenus dans le cas de l'étude de l'influence de la composition initiale du polymère. Les rapports calculés avant et après vieillissement dans les trois types de sols montrent que la dégradation du PLA seule est plus importante que celles de mélanges à base de l'HTE et de l'HSE. La même forte diminution de toutes les bandes après vieillissement est constatée, ce qui confirme la dégradation subie par le matériau comme l'ont déjà montré l'évolution de la perte de masse et les taux d'humidités des échantillons vieillis.

III.2.2 .2 Etude de la migration par spectroscopie Raman :

L'étude des spectres Raman des pastilles mise en contact avec les trois sols a été effectuée dans le but d'étudier la composition chimique du polymère ainsi que la structure semi cristalline et la concentration des molécules dans le polymère constitutif des trois formulations considérées à base de PLA. Les figures III.20 comportent la superposition des spectres Raman des pastilles avant et après enfouissement.

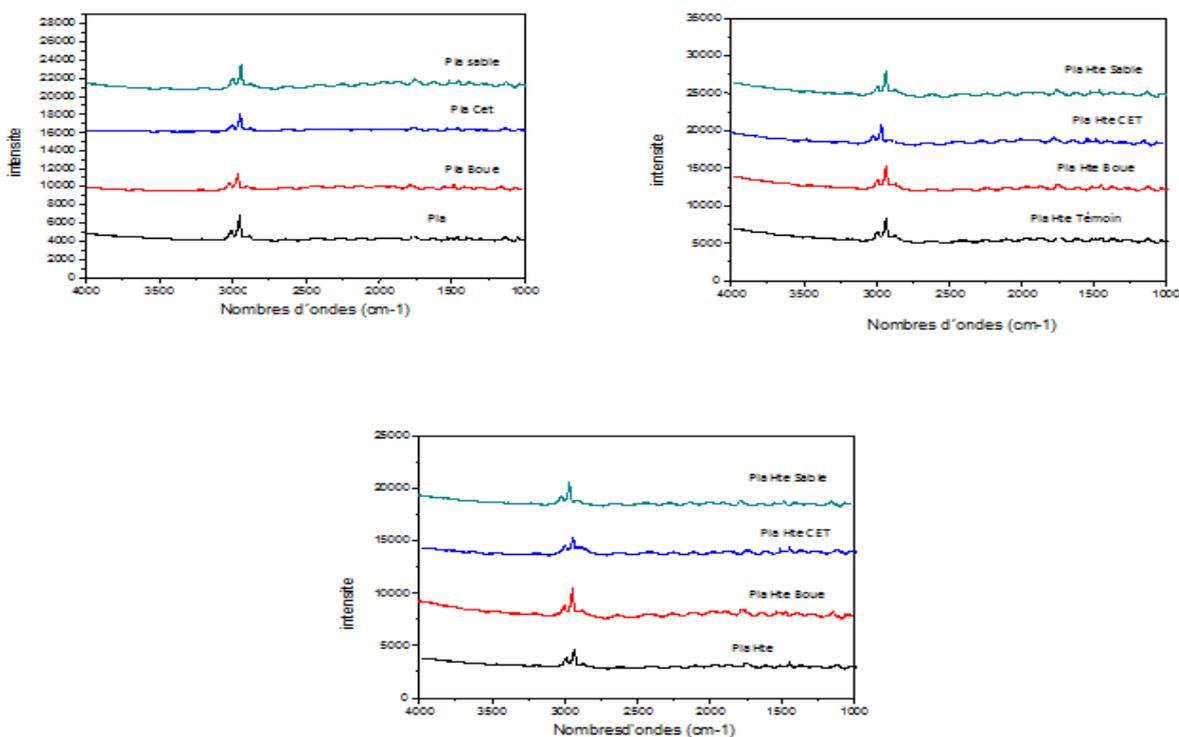


Figure III.20 : Superposition du PLA, PLA/HSE et PLA/HTE dans les 3 sols

L'examen préliminaire des spectres Raman de la pastille témoin et celles ayant été subis les essais de vieillissement révèlent des spectres quasi-identiques. De plus, tous les spectres montrent des pics très intense, ce qui est cohérent avec l'observation réalisée par l'IRTF. Par ailleurs, la présence totale des pics caractéristiques dans nos échantillons indique que la structure de chaque formulation est semi cristalline.

Nous observons que les spectres Raman obtenus présentent tous un pic très intense de déplacement Raman de $(2949-2839) \text{ cm}^{-1}$. Ensuite, la normalisation des spectres révèle quatre autres pics de déplacement Raman à 478 cm^{-1} , 807 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} . En effet, ces quatre déplacements Raman sont tous à l'origine de vibration de la liaison CH du PLA..

Afin de mieux visualiser l'influence de la concentration des additifs sur le taux de migration, nous avons réalisé un travail similaire à celui de l'ATR en calculant les différents rapports des intensités des pics les plus intenses.

Influence de la composition :

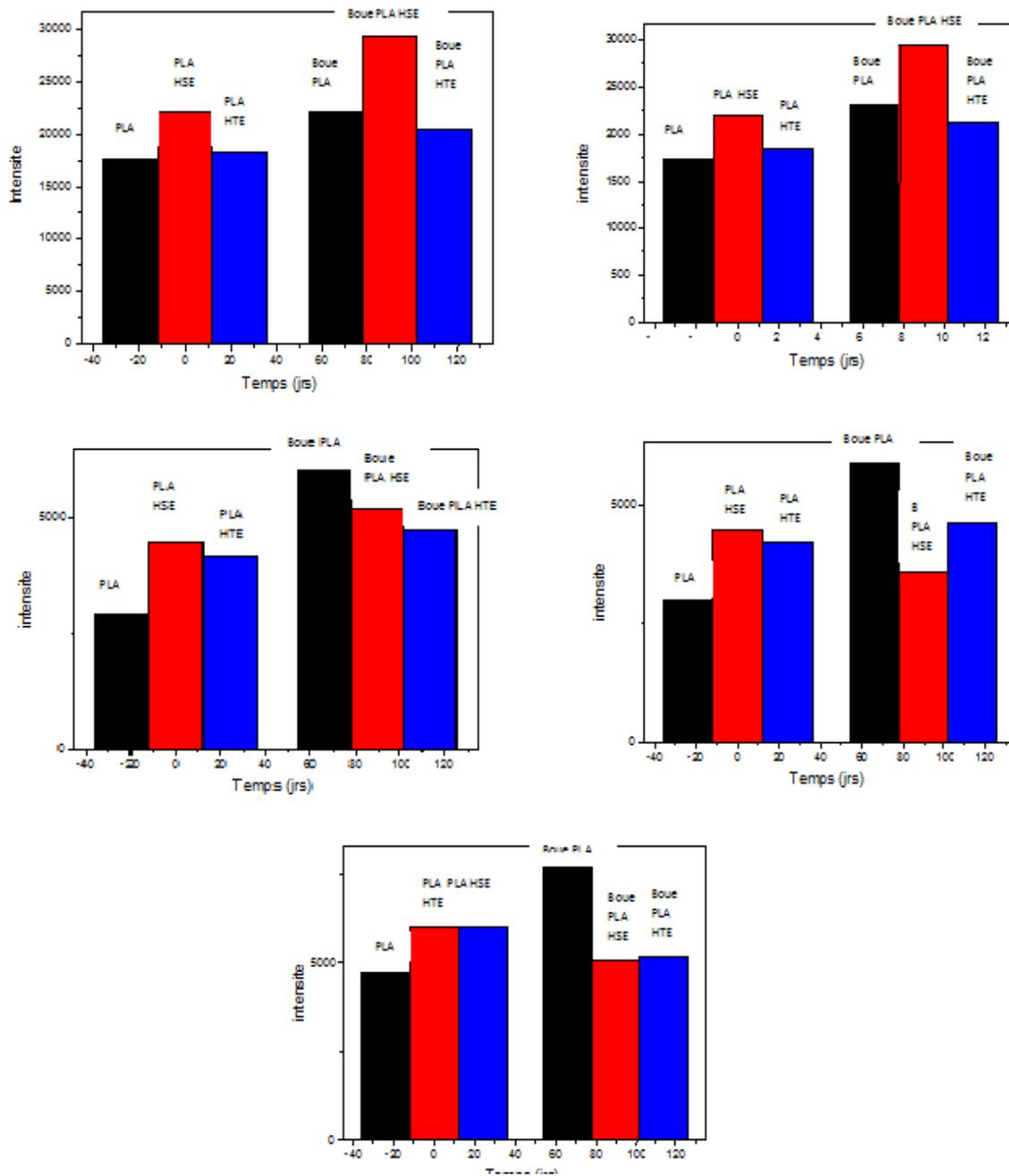


Figure III.21 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec la boue en fonction du temps

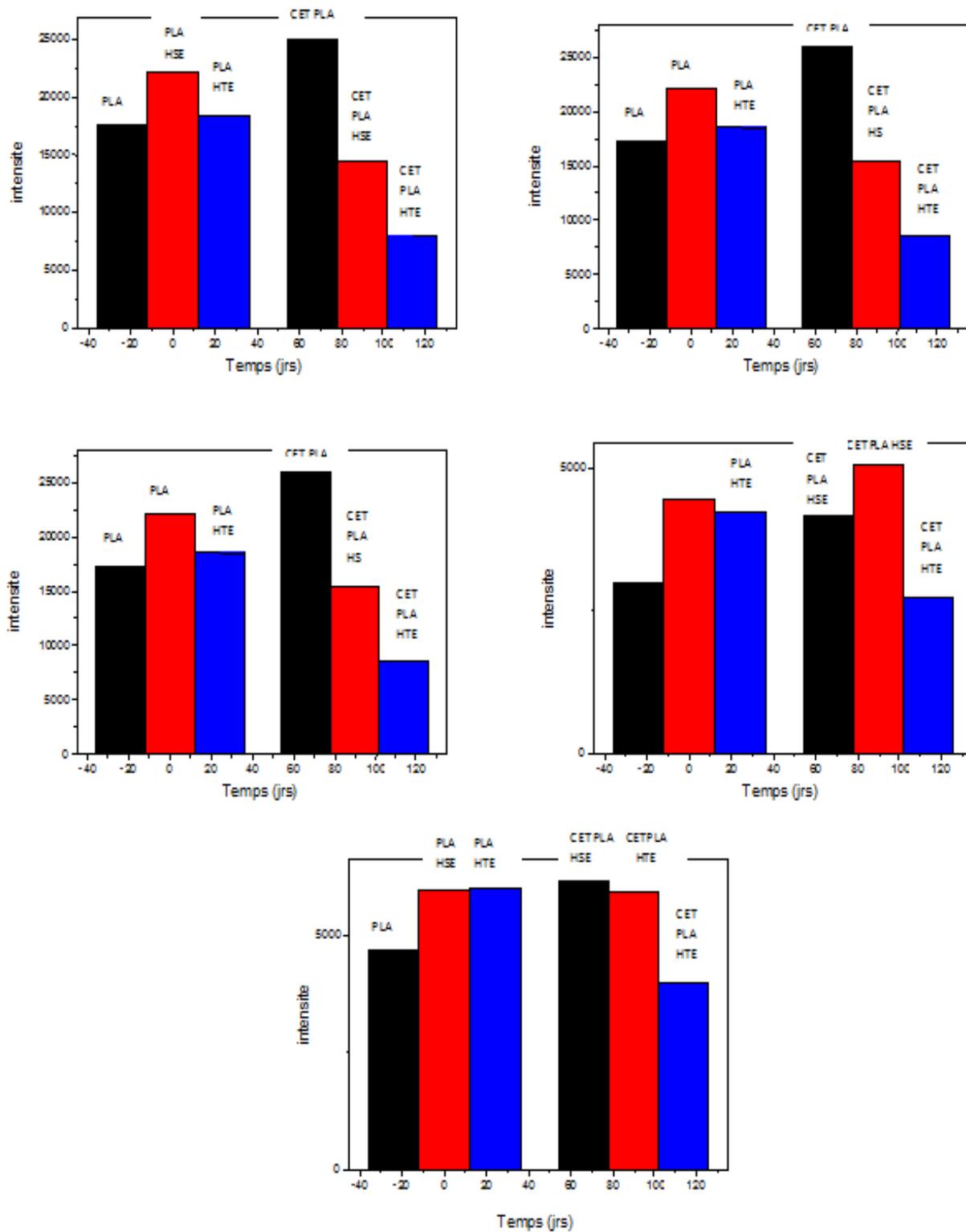


Figure III.22 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol du centre d'enfouissement (CET) en fonction du temps

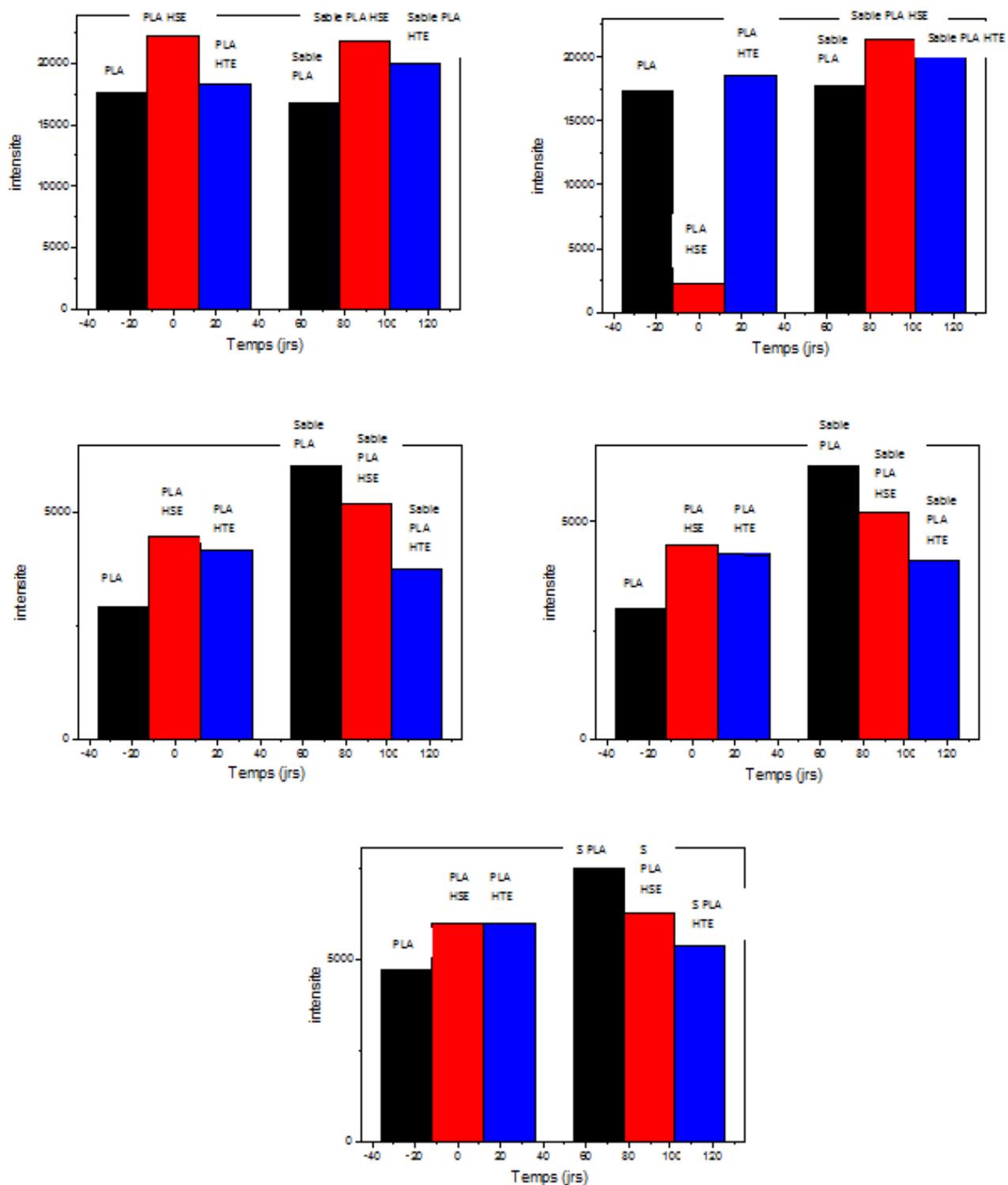


Figure III.23 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des pastilles ayant été au contact avec le sol sableux en fonction du temps

➤ Influence de type du sol :

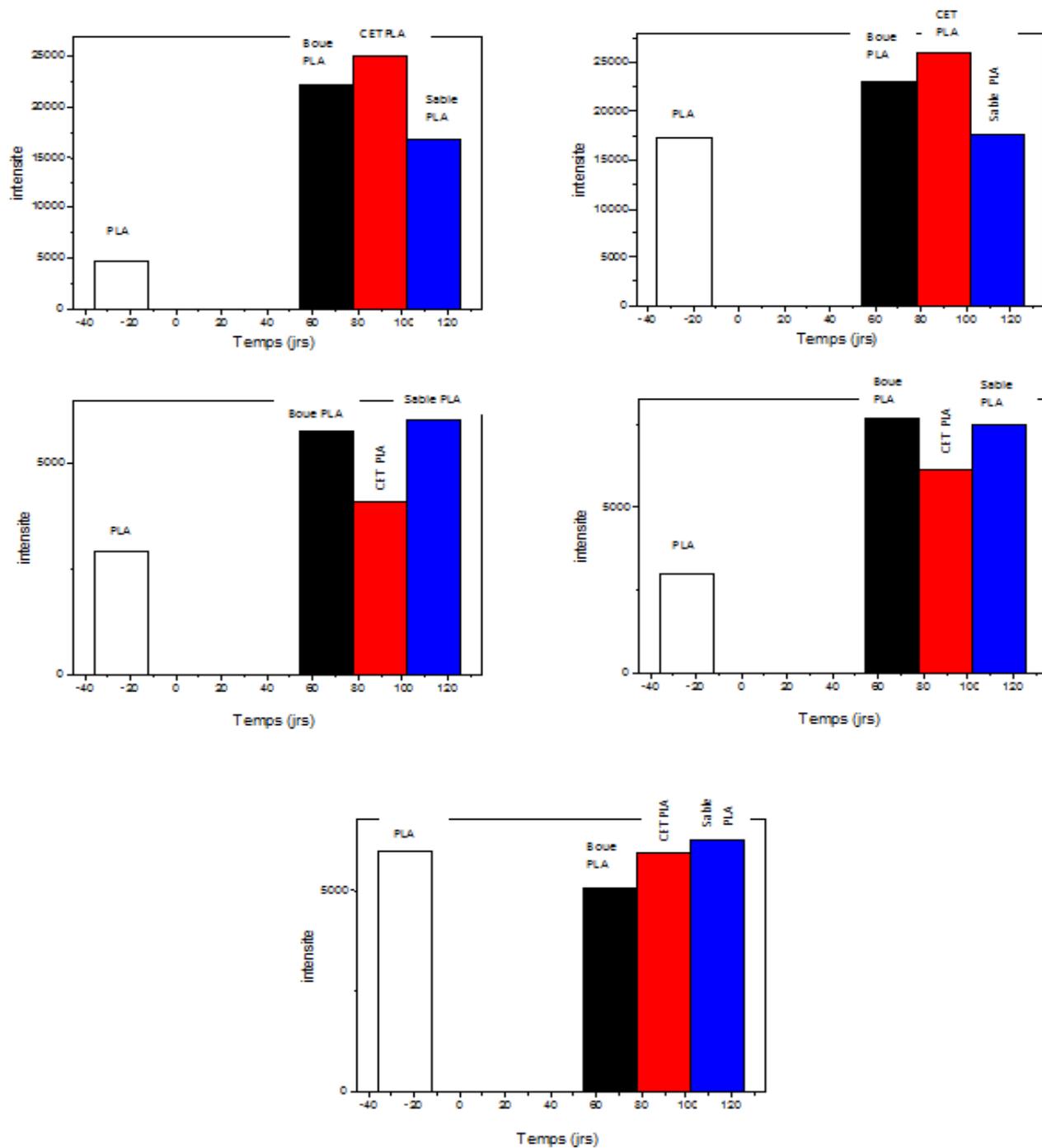


Figure III.24 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA ayant été au contact avec les trois sols en fonction du temps

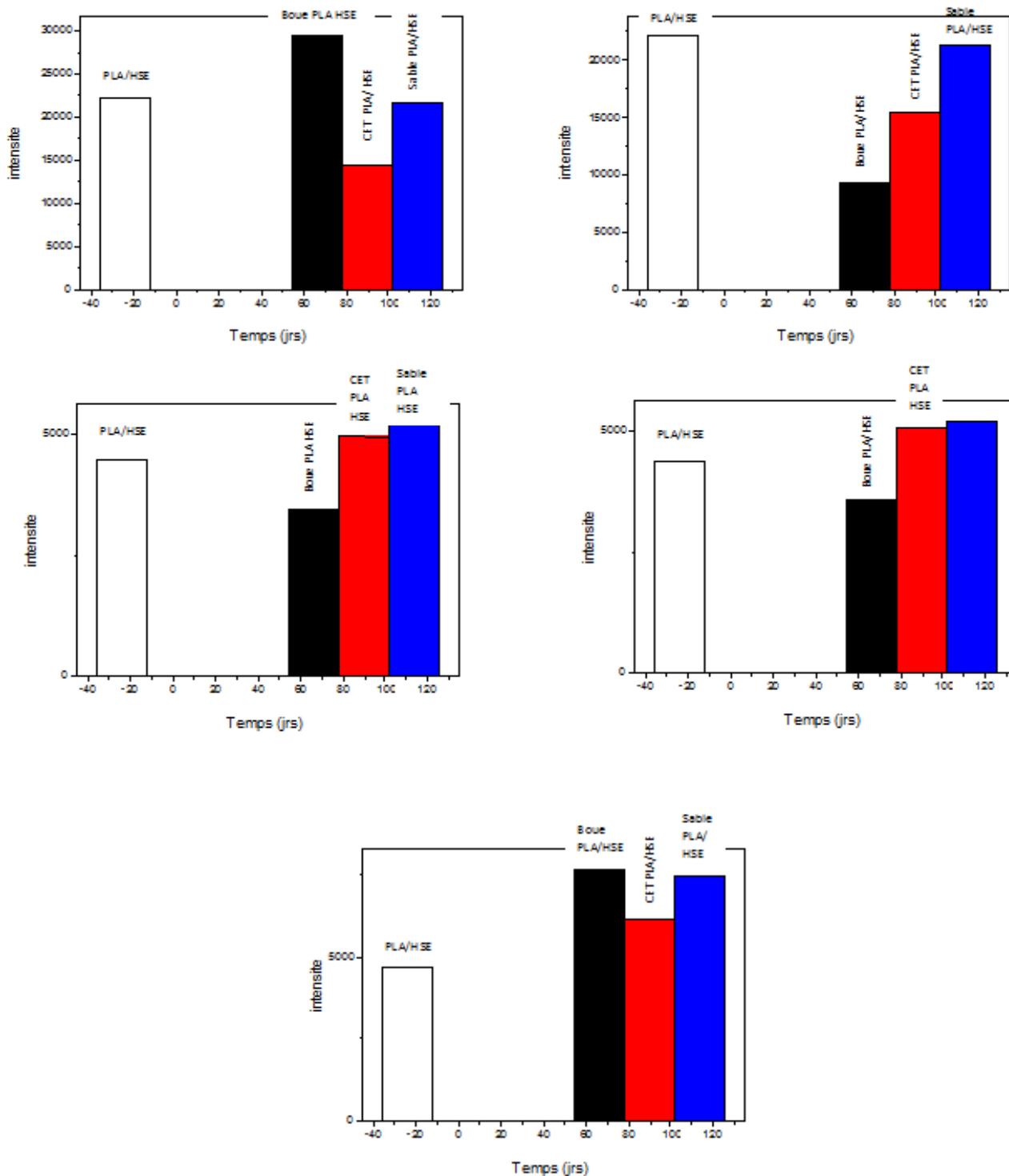


Figure III.25 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres du PLA/HSE ayant été au contact avec les trois sols en fonction du temps

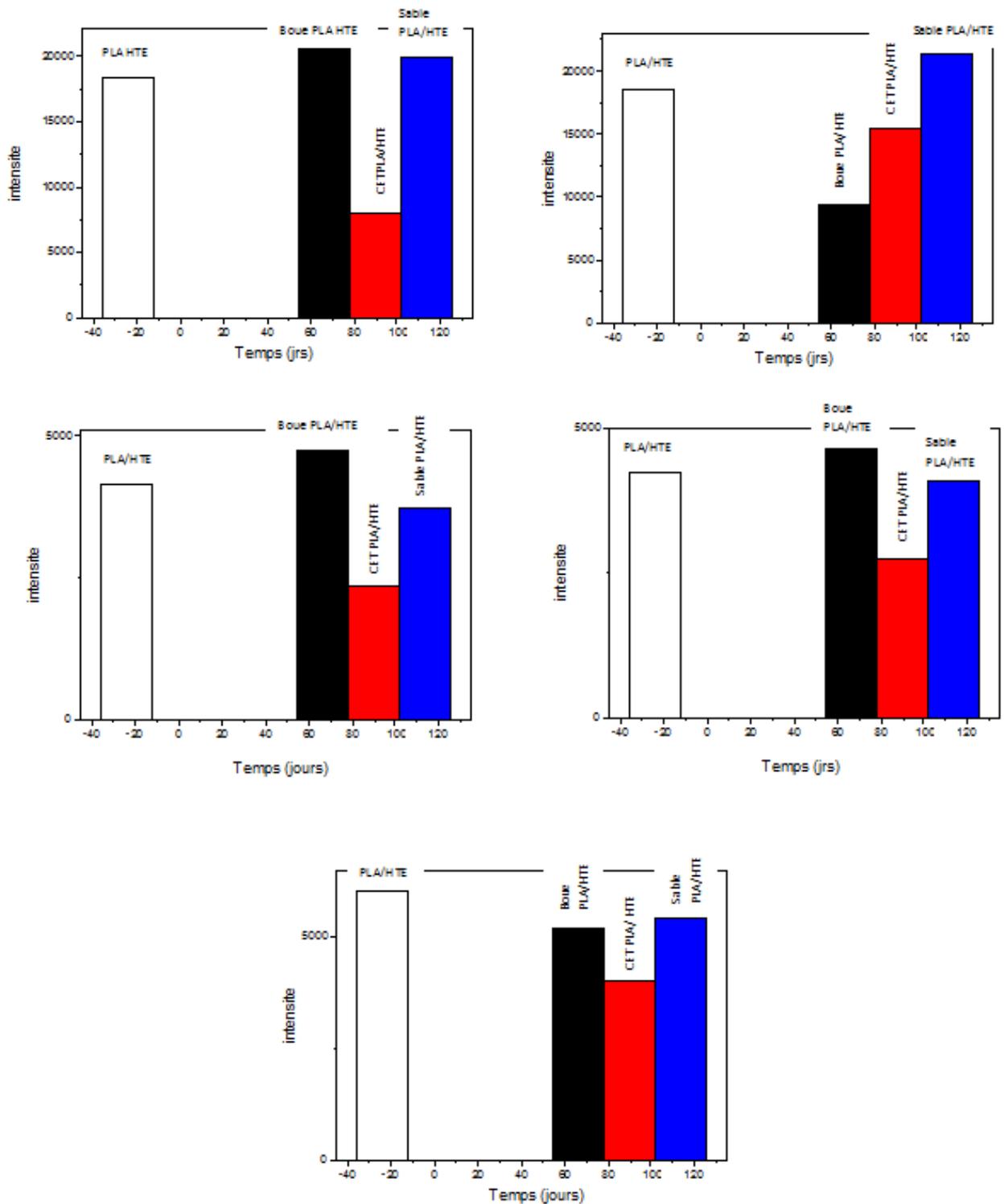


Figure III.26 : Variations des rapports des bandes caractéristiques issues des spectres des PLA/ HTE ayant été au contact avec les trois sols en fonction du temps

Selon les résultats illustrés par les figureson remarque qu'une augmentation des rapports d'intensité dans les mélanges à base de l'HTE et de l'HSE mis en contact avec les trois sols ainsi que ceux dans PLA seul, ce qui indique qu'il y a eu sorption de la solution de sol vers ces dernières. Ceci peut être expliqué que principalement dans la région amorphe du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long de la chaîne polymérique. Ces mouvements micro brownien peuvent avoir comme conséquence la formation des trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres, ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes qui viennent s'y loger.

Pour les derniers jours d'enfouissement, une diminution des rapports d'intensité, ce qui reflète la saturation des sites actifs et le relargage de certains additifs des pastilles vers le sol.

Nous tenons à signaler que la migration et la dégradation dans la formulation PLA est plus importante que dans le PLA/HSE et PLA/HTE, elle est gouvernée par un gradient de concentration et influencée par les mêmes paramètres notamment la température et la nature du milieu (sol).

III.2.2.3 Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est appliquée dans le but d'identifier la migration spécifique HTE et HSE à partir des pastilles des trois formulations (PLA/00/00, PLA/20/00, PLA/00/20) ayant été en contact avec les sols en utilisant la méthode de dissolution/précipitation par le chloroforme. A noter que la technique de l'étalon interne a été utilisée dans cette étude.

Les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (HSE, HTE) basées sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique ont été déterminés par **Boussoum (2016)**.

La quantification de l'HTE ou de l'HSE a été exécutée par la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (mode Impact Electronique : IE), en utilisant $m/z = 74$ qui correspond au pic standard de l'HTE [2, 3] et $m/z = 281$ qui caractérise le pic des esters méthyliques de l'HTE et de l'HSE en C18:2 [46]. L'analyse a été effectuée sur l'échantillon témoins de la formulation étudiée ainsi celui ayant subi les essais de migration.

L'HTE et/ou l'HSE a été trouvée dans les deux formulations. Les figures III.27 représentent, respectivement, les chromatogrammes de différents échantillons analysés et les

fragmentations correspondantes. Pour chaque chromatogramme, on détermine la concentration de l'HTE et/ou de l'HSE en établissant une courbe d'étalonnage (surface d'un pic en fonction des différentes concentrations).

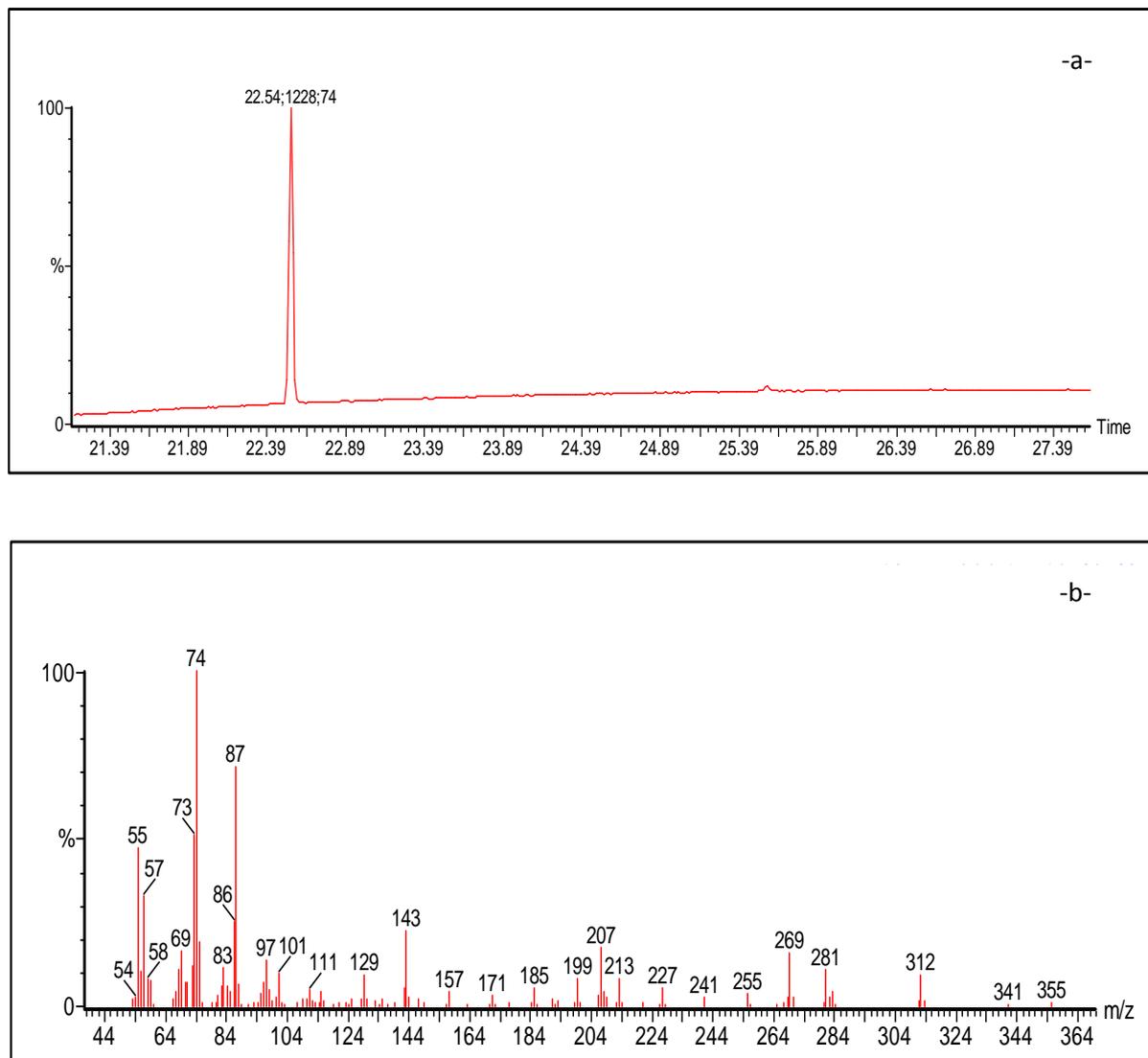


Figure III.27:-a- Chromatogramme du l'étalon interne de l'HTE (Méthylnonadecanoate).

-b- Fragmentation du pic standard du l'étalon interne de l'HTE.

20190408

, 08-Apr-2019 + 12:42:27

32

Scan E+
77.02
6.11e4

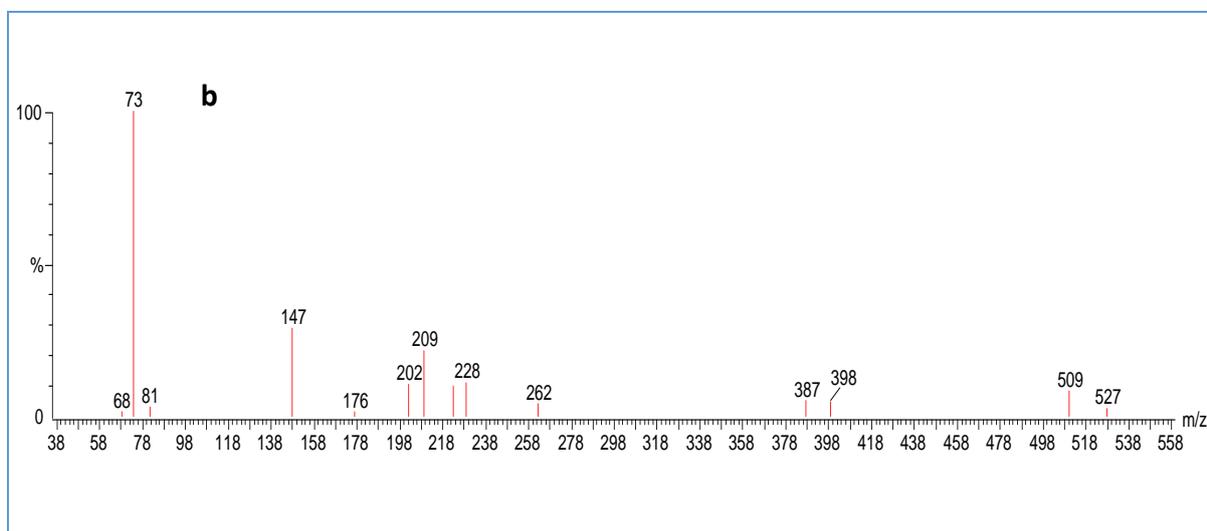
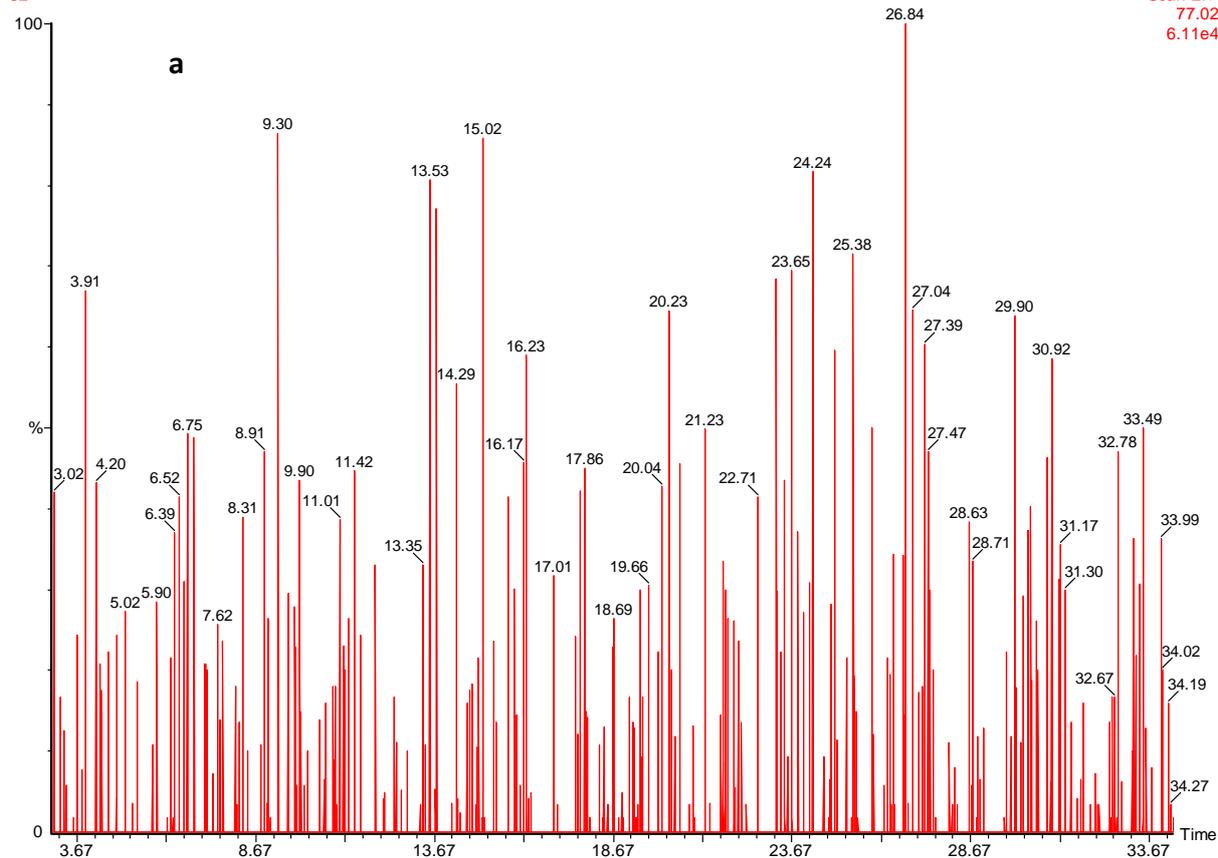


Figure III.28 : -a- Chromatogramme du produit d'extraction (dissolution/précipitation) par le chloroforme de (PLA/00/00) en fonction de temps dans le sol de CET

-b- Fragmentation de pic standard de produit d'extraction

20190408

, 08-Apr-2019 + 13:21:22

37

Scan E+
73.06
1.62e5

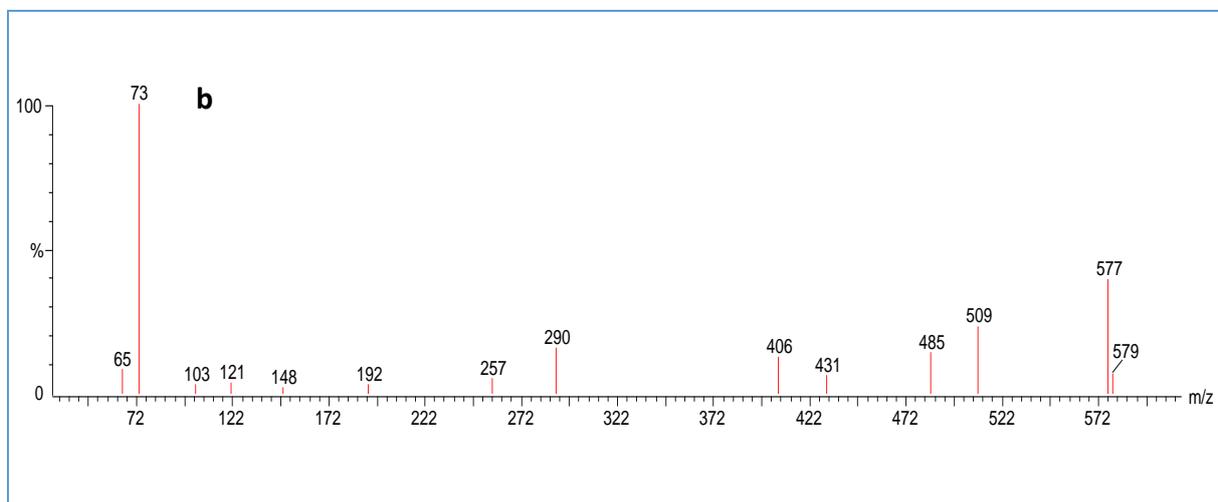
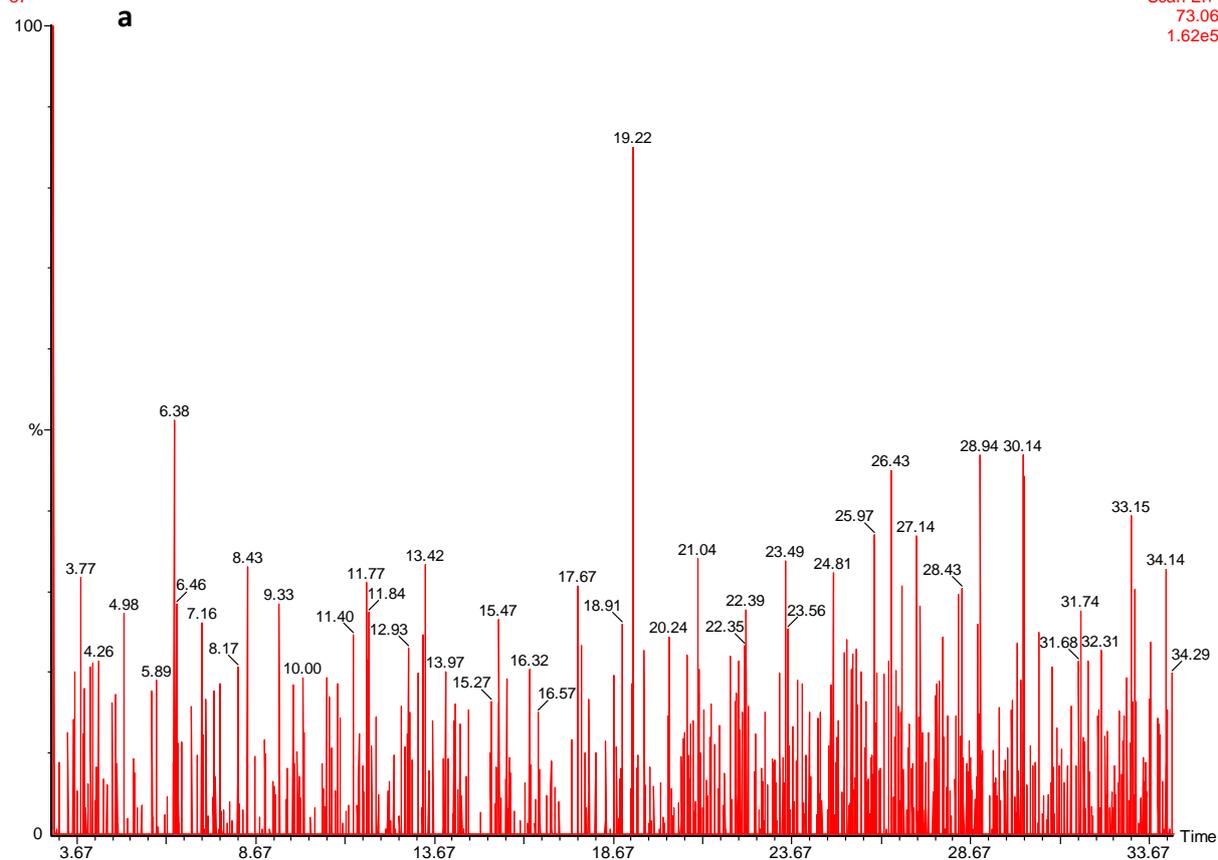


Figure III.29 : -a- Chromatogramme du produit d'extraction (dissolution/précipitation) par le chloroforme de (PLA/00/00) en fonction de temps dans le sol CET après 90j

-b- Fragmentation de pic standard de produit d'extraction

En observant les figures III.28 et III.29, on remarque la présence d'autres pics qui sont des isomères (structures différentes avec la même masse : $m/z=73$). Cela peut s'expliquer par la mauvaise séparation du produit d'extraction vis-à-vis de la colonne et/ou la présence des impuretés. De plus, on constate que les aires (surfaces) des pics standards de l'HTE dosé dans la formulation PLA/00/00 (90J) sont plus importantes que celle (0J), ce qui signifie que l'influence du paramètre vieillissement sur le processus migratoire. Ainsi, le pic ayant le rapport m/z égal à 73 est détecté à deux temps de rétention de 27.41 min et de 21.23min.

En exploitant la courbe d'étalonnage établi, la teneur en L'HTE et/ou HSE dans la formulation étudiée à base du PLA (0j) est de 0.88 ppm et de 2.19ppm à 90 jours d'enfouissement, ce qui dénote le phénomène de dégradation.

CONCLUSION

Au cours de cette étude le phénomène de migration globale et spécifique entre l'acide poly lactique et le milieu a été mis en évidence, tout en effectuant une caractérisation du sol avant et après l'enfouissement afin d'identifier l'impact de la dégradation sur le sol

Dans ce contexte, le présent travail avait pour objectif d'élaborer une étude pouvant préconiser des nouveaux matériaux biodégradables, à un prix de revient raisonnable. Pour se faire, des essais d'enfouissement ont été portés sur les pastilles de PLA en contact avec trois types de sol et cela durent 3 mois

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge (ATR), la spectroscopie Raman, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

- Le travail ainsi réalisé nous a permis de confirmer que le phénomène de migration a eu lieu à partir des pastilles de PLA vers le sol,

- L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que la migration dépend de type de sol et de la composition initiale du polymère

- Le Raman a mis en évidence l'utilité de l'incorporation des deux huiles époxydées le polymère initiale à base de PLA seul et que la migration et la dégradation dans la formulation PLA est plus importante que dans le PLA/HSE et PLA/HTE ;

- L'ATR nous a confirmé la dégradation subie par le matériau et de mettre en évidence la migration de l'HTE et de l'HSE

- L'analyse du CG-SM a permis d'obtenir le chromatogramme de l'HTE, du témoin et des pastilles ayant subi une migration et la quantité des deux huiles époxydées migré dans le cas des pastilles ayant subi des essais de migration et de dégradation des deux formulations (PLA/HSE et PLA/HTE) est plus importante que la formulation du PLA seul, ce qui dénote l'efficacité de l'incorporation de ces huiles époxydées comme des renforts pour lutter contre les pollutions de sols.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les sols utilisés, et que des facteurs tels que le temps de

contact, la composition initiale du polymère ainsi que la nature du sol ont une réelle influence. Comme perspectives à notre travail, on suggère :

- ✓ De développer d'autres approches expérimentales pour la caractérisation et la modélisation du comportement des polymères soumis au phénomène de transfert de masse, ainsi que des méthodologies qui pourront être élargies à l'étude du comportement de différents emballages.
- ✓ Faire cette étude sur une période plus longue et sur différents sols

Références

Bibliographiques

- [1]. M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.-L. Morgat, J. Coudane, H. Garreau. (2002) Degradable polymers in living environment: Where do you end up. *Polymer International* 51840-844.
- [2]. E. Rudnik. (2008) ,Compostable polymer materials. First edition, Elsevier Ltd London .
- [3]. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. (2008) Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26246-265.
- [4]. E. Chiellini, H. Gil, G. Braunegg, J. Buchert, P. Gatenholm, M. van der Zee. (2001) Biorelated polymers: Sustainable polymer science and technology. Kluwer Academic/Plenum Publishers ville
- [5]. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo. (2008) Polymerbiodegradation : Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere* 73 429-442.
- [6]. H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois. (2006) Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol.Agron. Soc. Environ.* 10(3) 185-196.
- [7]. C. Bastioli. (2005), Handbook of biodegradable polymers. Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom
- [8]. L. Yu. (2009) Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources. A John Wiley& Sons, INC, Publication New York
- [9] L. Belard, 2007, Thèse de Doctorat, Université de Reims.
- [10] V. Berthe, 2010 Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique.
- [11] M.R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, (2013), *Progress in Polymer Science*, 38,1653,
- [12]H. TSUJI AND Y. IKADA, (1998) , <<Blends of aliphatic polyesters>>. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution, *J.Appl.Polym.Sci*, 67 405 – 415.
- [13]R.E.DRUMRIGHT, P.R. GRUBER AND D.E. HENTON, (2000),<<PolylacticAcidTechnology>>, *Adv.Mater*, 12: p 1841-1846
- [14]S. SOLARSKI, M. FERREIRA AND E. DEVAUX, (2005), <<Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry>>, *Polymer*, 46: p11187-11192
- [15]D. Garlotta, (2001), A Literature Review of Poly(Lactic Acid) , *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2,

- [16]L-T. Lima, R. Aurasb, M. Rubino, (2008), Processing technologies for poly(lacticacid), Progress in polymer science, 33, 820-852
- [17]G-L. Siparsky, K-J. Voorhees, J-R. Dorgan, K. Schilling, Water Transport in
- [18]K-M. Nampoothiri, N-R. Nair, R-P. John, (2010), An overview of the recent developments in poly lactide (PLA) research, Bioresource Technology, 101, 8493-8501
- [19] L. Azouz, (2011), Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia,
- [20]AFEE (Association Française pour l'Etude des Eaux), (1989), <<Le rôle épurateur du sol>>, Tome 1, le sol, l'eau et les polluants, Tec & Doc,
- [21]P. DAVET, (1996), <<Vie microbienne du sol et production végétale>>, INRA édition
- [22]V-M. Ghorpade, A. Gennadios, M-A. Hanna, (2001), Laboratory composting of extruded poly (lactic acid) sheets, Bioresources Technology 76, 57-61.
- [23]G.Kale, R. Auras,S-P. Sing, R. (2007), Narayanan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, Polymer Testing, 26, 1049-1061.
- [24]G. Kale,R. Auras, S-P. Singh, (2006), Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions, Journal of Polymer and the Environment, 14, 317-33
- [25]S.Abdelnoor ,M.mounia , M.Sarra , Application du procédé de pretrempage en vue de reduire la contamination des emballages a basa de PP, mémoire de master en écologie fondamentale et appliquée , université ibn khaldoun ,tiaret
- [28]: N.COMBEA, A.ROSSIGNOL-CASTERA (2010),« Vegetable oils and frying ».EdtsElsevierMosson Paris, 44-51
- [29]:S.Khelil, H.Hennou, 2015/2016 etude d'un nouveau polymere issue de l'huile de tournosolUniversitykhmissMeliana
- [30] : J. LAMBERT, (2005), «les huiles végétales ». Thèse de doctoral, Institut Français des huiles végétales pures France
- [31]: J.V.CRIVELLO, R.NARAYAN, (1992),«Epoxidizedtriglycerides as renewable monomers in photo –initiated cationic polymerization». American Chemical Society, Vol.4(N°3)PP693-699
- [32]:Cossut J., Defrenne B., Desmedt C., Ferroul S., Garnet S., Roelstraete L., Vanuxeem M., Vidal D., 2002. Les corps gras : Entre tradition et modernité.
- DESS QUALIMAPA (Gestion de la Qualité Nutritionnelle et Marketing des Produits

Alimentaires), Institut Agro-Alimentaire de Lille Université des Sciences et Technologies de Lille, Institut d'Administration des Entreprises de Lille, pp 21-64.

[33] :Platon J. F., 1988. Raffinage de l'huile de soja.*AmericanSoybean Association*, 19: 3-30.

[34] : R.FARHI, C.MOREL, J.CHERON, (2006), (matières plastique & adjuvant et hygiène et sécurité), 3eme édition INRS, Paris

[35] :Skally,A .(2015). Analyses physico-chimique des sols agricoles : étude de cas . mémoire de licence en sciences et techniques,Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Maroc .

[36] Gagnard J., Huguet C. et Ryser J.P., 1988. L'analyse du sol et du végétal dans la conduite de la fertilisation, le contrôle de la qualité des fruits., Secrétariat générale OILB/SROP, Edition - Diffusion ACTA., 87 P

[37] Durand J.H., 1983. Les sols irrigables. Etude pédologique. Ed. Imprimerie Boudin, Paris, 339 p.

[38] Aubert G., 1978.Méthodes d'analyse des sols ; Edition CROP Marseille 2eme trim 1978, 189 p.

[39] Gautier M., 1988.La culture fruitière (Vol.2).Agriculture d'aujourd'hui Les productions fruitières. Ed : J.B. Baillièrre, 481 p

[40] Soltner D., (2000).Les bases de la production végétale, T I : le sol et son amélioration., 22e Edition, Editions Sciences et techniques agricoles "Le Clos Lorelle"- 49130 Saint-Gemmes-Sur-Loire., 472 P.

[42] Calvet G., et Villemin P., 1986. Interprétation des analyses de terre Ed. SCPA. 24 p

[43] : F.Rouessac, (1998), «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », 4ème édition, DUNOD, Paris

[44]: A.German,S.Lambin ,précis de microbiologie ,tome 2 ,81p

[46] : Norme ENV 1186-4, (1994), «Détermination des esters méthyliques d'acides gras »,

Résumé

Le présent travail avait pour objectif l'évaluation du comportement d'un biopolymère à base de l'acide polylactique renforcé par deux matériaux issus de sources naturelles renouvelables, dérivés de deux huiles époxydées, à savoir, l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée dans le sol ainsi que l'identification et la quantification des substances migrante. Pour ce faire, trois formulations PLA/HTE/HSE (100/0/0 ; 100/20/0 ; 100/0/20) ont été testées dans trois types de sols à savoir, le sable, la boue et un sol prélevé d'un CET. Des échantillons de chaque formulation sont enfouis dans des récipients contenant 3 kg de chaque type de sol.

Cette étude a requis l'utilisation de différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge (ATR), spectroscopie Raman, la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). De plus, une estimation de migration globale basée sur la perte de masse a été effectuée.

Le travail ainsi réalisé nous a permis de confirmer que le phénomène de migration a eu lieu.

Mots clés : PLA, migration, dégradation, HTE, HSE

Abstract

The objective of this work was to evaluate the behavior of a polylactique acid-based biopolymer reinforced with two materials from renewable natural sources, derived from two deoxidized oils, namely deoxidized sunflower oil and epoxidized soybean oil in the soil, and to identify and quantify migrating substances. To do this, three PLA/HTE/HSE formulations (100/0/0; 100/20/0; 100/20/0; 100/0/20) were tested in three soil types, namely sand, mud and soil collected d'un CET. Samples of each formulation are buried in containers containing 3 kg of each soil type.

This study required the use of different analytical techniques, namely infrared spectroscopy (ATR), Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance (NMR) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS). In addition, an overall migration estimate based on mass loss was performed.

The work carried out in this way has enabled us to confirm that the migration phenomenon has taken place.

Keywords : PLA, migration, dégradation, HTE, HSE

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تقييم سلوك البيوبوليمر المكون من الحمض البوليللاكتيك المزود بمادتين ذات مصدر طبيعي متجدد مصنفة ضمن الزيوت الأبيوكسيدية (زيت عباد الشمس و زيت فول الصويا) في التربة كما تم تحديد المواد المتقلة و تحديد كميتها أيضا و لهذا حضرنا ثلاث صيغ (اسيد بوليلكتيك قمنا (PLA) , اسيد بوليلكتيك زيت عبادا لشمس (HTE) اسيد بوليلكتيكزيت فول الصويا التربة (HSE) (100/0/0 ; 100/20/0 ; 100/0/20)). باختبارهم في ثلاثة أنواع من (تربة رملية, تربة من مركز الردم التقني, بقايا تصفية المياه) و ذلك عن طريق ردم أو دفن الصيغ الثلاثة في ثلاث كيلوغرام من كل نوع من التربة.

هذه الدراسة قد تطلبت أيضا استخدام تقنيات التحليل المختلفة إلا و هي التحليل الطيفي بالأشعة (ATR), مطياف الكتلة الكروماتوغرافيا الغازية, الرنين المغناطيسي النووي (CG/SM), مطيافية رامان.

وقد سمح لنا العمل المنجز بهذه الطريقة بتأكيد حدوث ظاهرة الهجرة من البوليمر إلى التربة.

الكلمات المفتاحية: PLA الهجرة, تاكل, HTE, HSE.

