

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 : Sciences de la Nature et de la Vie*

*Filière : Biotechnologie*

*Spécialité : Biotechnologie microbienne*

## THEME

# Développement et utilisation d'acide polylactique renforcé par des charges d'origine végétales

*Présenté par : Mlle Bessaci Wahiba*

*Mlle Farradj Soumia*

*Mme Yahiaoui Nadjoua*

*Soutenu publiquement le 28/09/2020 devant le jury :*

<b>Président :</b> Mr BENSALD M.O	MCA	Université de Tiaret
<b>Examinatrice :</b> Mme OULBACHIR K	Pr	Université de Tiaret
<b>Encadreur :</b> Mr BOUSSOUM M.O	MCA	Université de Tiaret

*Année Universitaire 2019-2020*

## *Remerciements*

*Nous remercions ALLAH, le tout puissant qui nous a aidés et qui nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'études.*

*Nous remercions tout particulièrement le professeur **Mr M.O.Boussoum** pour la qualité de son encadrement, ses précieux conseils et le temps qu'il a bien voulu nous consacré pour l'aboutissement de cette humble recherche.*

*Nos vifs remerciements vont également aux **membres du jury** pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et répondu à nos questions durant notre recherche.*

*Nous remercions tous les étudiants de notre promotion Master 2020, plus précisément ceux avec lesquels nous avons passé de très agréables moments.*

*On n'oublie pas nos parents pour leurs contributions, leurs soutiens et leurs patiences. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours soutenue et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tous et à toutes.*

## *Dédicace*

*A ALLAH tout puissant, d'avoir été mon guide pendant ces années*

*A **ma mère**, Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que tu as consenti pour mon instruction et mon bien être. Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*A mon **père**, Puisse Allah, le Très Haut, t'accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne te déçoive. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le Fruit de vos innombrables sacrifices.*

*A ma **mère Arbia** Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté.*

*A mes chers neveux et nièce **Mariam, Ghoffran et Wi Sal** que j'adore et je les souhaite que de la réussite et le bonheur dans leur vie.*

*A mes chères sœurs **IKRAM** et **AMINA** que j'aime profondément je vous souhaite que de la réussite et plein de succès dans votre vies. Ainsi que mes chers amis **Souad Djamila .Nour el houda. Souad. Fatiha. Rachida***

*Et surtout à mes collègues et binômes **NADJOUA** et **WAHIBA**, je te souhaite une bonne continuité*

*A tous mes professeurs ainsi qu'à tous les membres du département De SNV Une spéciale dédicace à toute ma promotion (Université IBN KHALDOUN Tiaret)*

*Avec qui j'ai passé des bons moments*

*A tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail.*

**SOUMIA**

## **Dédicace**

**A Allah ; tout puissant qui m'a donné la force, la santé et le courage de réaliser ce précieux travail :**

**A mon encadrant M.O BOUSSOUM**

**A mes très chers parents**

**A mes chers frères : ABDEL-GHAFOUR, AHMED, ABDEL-DJALIL**

**A mes chers sœurs : ZINA, IMENE, FATIHA**

**A mes grands parents**

**A toute ma famille**

**A mes chers amies : soudania, sabrina, soumia, nadjwa, Rachida, Naima**

**A mes chers cousines : KHADIDJA, AMINA, HOUDA, WAHIBA, KHAWLA, SOUIMA, LAMIA, LAMISSE**

**A toute l'équipe de laboratoire de la faculté S.N.V surtout : Saïda, samira**

**A toute la promotion Master biotechnologies microbienne**

**Enfin, à toute personne qui m'aime**

**WAHIBA**

# Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mon adorée et adorable Maman Fatima el mon père Lakhdar pour m'avoir donné la vie et la joie de vivre. Votre bonne éducation, vos conseils et vos bénédictions ne m'ont jamais fait défaut. Que ALLAH le tout puissant soit avec vous et vous accorde une meilleure santé. Toute ma gratitude et mes profonds sentiments.

Impossible de ne pas citer l'homme qui a été toujours présent pour moi : Mon marie FETHI pour avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années. Merci de tout mon cœur pour ton amour et ton appui moral. Que ALLAH, le tout puissant te prodigue une meilleure santé et t'assiste dans tout ce que tu entreprends.

Mes sœurs : Nessrine, Amel, ANFEL, et mes neveux Que ALLAH, les garde pour moi.

Mon BINOME : SOUMIA ; WAHIBA

À mes chères amies ; Souad, Maroua, Manel , qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie

Toute la famille YAHIAOUI et BOUFARROUDJ

A toute la promotion BIOTECHNOLOGIES MICROBIENNE.

**NADJOUA**

# Liste des abréviations

**CG/SM : Chromatographie phase Gazeuse/ Spectrométrie de Masse**

**FC : Formulation Commercial**

**HSE : Huile de soja époxydes**

**HTE : Huile de tournesol époxydes**

**IRTF-ATR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

**LC/MS-MS : Chromatographie liquide en phase inverse couplée à un détecteur UV à barrettes de diodes et à un spectromètre de masse**

**PLA : Poly Acide lactique**

**RMN : Résonance Magnétique Nucléaire**

## Liste des figures

### *Chapitre I*

Figure I.1. Organigramme du protocole en expérimentale .....	5
Figure I.2. Bain marie et les bocaux des échantillons .....	8
Figure I.3. Essais d'enfouissement dans le sol .....	8
Figure I.4. Spectroscopie RMN.....	12
Figure I.5. Spectroscopie IRTF.....	13
Figure I.6 .Chromatographie LC-MS/MS .....	14

### *Chapitre II*

Figure II.1. Influence de la composition initiale sur la variation de masse .....	1
Figure II.2. Influence de la température sur le taux de variation de masse .....	20
Figure II.3. Influence de la composition initiale en PLA sur l'évolution de pH .....	22
Figure II.4. Influence de la température sur l'évolution de pH .....	22
Figure II.5. Superposition des spectres infrarouge des formulations étudiés .....	23

## Liste des tableaux

### *Chapitre I*

Tableau I.1. Caractéristiques de PLA utilisé-----	6
Tableau I.2. Formulations réalisées-----	7

### *Chapitre II*

Tableau II.1. Composition du sol étudié-----	15
Tableau II.2. Evolution du taux d'humidité -----	15
Tableau II.3. Evolution de taux de variation de masse des éprouvettes -----	16
Tableau II.4. Evolution du Ph en fonction de temps d'enfouissement -----	17
Tableau II.5. Evolution de taux de la matière organique et calcaire dans le sol-----	18
Tableau II.6. Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des formulations étudiées -----	24



# Table de matières

Liste des Abréviations .....	i
Liste des figures .....	ii
Liste des Tableaux.....	iii
<b>Introduction</b>	

## ***CHAPITRE I***

### ***Méthodologie expérimentale***

I.1.Objectif.....	5
I.2 Duré et lieu de travail .....	5
I.3. Matériaux utilisés .....	6
I.3.1. Poly acide lactique.....	6
I.3.2. Huiles époxydes.....	6
I.3.3. Sol agricole .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.3.4 .Isooctane .....	6
I.3.5 .Préparation des échantillon .....	6
I.4. Dégradation de matériau.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.4.1. Dégradation chimique dans l'isooctane .....	7
I.4.2. Dégradation du matériau dans le sol.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
I.5. Mesure de la perte de masse (gravimétrie) .....	8
I.6.Analyse de sol .....	9
I.6.1. Evaluation du pH <sub>eau</sub> .....	9
I.6. 2. Evaluation du pH <sub>KCl</sub> .....	9

I.6.3. Evaluation de l'humidité.....	9
I.6.4. Matière organique total de sol .....	10
I.6.5. Calcaire active.....	10
I.6.6. Granulométrie.....	10
I. 6.7. Analyse microbiologiques.....	10
I. 6.7.1. Préparation des dilutions.....	10
I.6.7.2.Ensemencement sur boites de pétri.....	10
I.7.Analyses spectroscopiques.....	12
I.7.1.Résonance Magnétique Nucléaire.....	12
I.7.2.Spectroscopie Infra-Rouge(ATR).....	13
I.7.3.Chromatographie liquide (LC-MS/MS).....	13

## ***CHAPITRE II***

### ***Résultats et interprétations***

II.1. Etude du comportement des formulations dans le sol.....	15
II.1.1. Composition du sol utilisé.....	15
II.1.2. Taux de l'humidité .....	15
II.1.3. Taux de variation de masse .....	16
II.1.4. Evolution du pH .....	17
II.1.5. Evolution de la matière organique et du calcaire total .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.2. Dégradation chimique du matériau dans l'isooctane.....	18
II.2.1. Variation de perte de masse.....	18
II.2.2. Variation du pH.....	21
II.3. Etude de migration spécifique .....	23
II.3.1. Application de la spectroscopie infrarouge .....	23

**Conclusion**

**Références bibliographiques**

**Annexe**



*Introduction générale*

Bien que les préoccupations dans le domaine de l'environnement remontent à de nombreuses années (1965 aux États-Unis, 1973 pour le premier programme d'action de la Communauté européenne), c'est le sommet de l'Arche à Paris, en 1989, qui a marqué le départ d'une grande croisade écologique internationale, dans laquelle l'emballage joue un rôle souvent de révélateur, parfois de bouc émissaire :

- Révélateur, car l'emballage, indicateur de niveau de vie des pays industrialisés, est considéré par certains comme le corollaire fatidique d'une civilisation de consommation de masse.

- Bouc émissaire, car l'emballage, s'il est visuellement et effectivement polluant, n'entraîne en fait que 2 % des déchets produits en Europe (entre 1,4 et 3,5 % selon les pays).

L'emballage présente, en effet, d'un point de vue environnemental, deux contraintes majeures:

- Tout d'abord, il est produit à partir de ressources terrestres (matières premières et énergies) qui, pour la plupart, ne sont pas renouvelables ou le sont de plus en plus difficilement, alors que l'explosion démographique mondiale et le développement des niveaux de vie entraînent une demande de plus en plus importante d'emballage;

- De plus, l'emballage, après utilisation, encombre la nature. S'il n'était pas traité, il pourrait, à terme, nuire définitivement par son volume et par d'éventuelles pollutions qu'il pourrait lui-même générer.

Mais avant d'être néfaste, l'emballage est utile, nécessaire, indispensable. Sans minimiser ou négliger son influence sur l'environnement planétaire, il faut rappeler son caractère indispensable pour l'homme.

L'emballage optimise l'utilisation des ressources. Ainsi, les doses individualisées évitent le gaspillage des produits non consommés sur le moment, et qui peuvent se détériorer par la suite; les transformations industrialisées (telles celles des fruits, légumes, poulets) permettent l'utilisation de sous-produits (pour les nourritures ou aliments pour animaux, par exemple).

L'emballage, de par ses fonctions techniques et marketing, est devenu indispensable pour l'homme, même s'il peut entraîner des nuisances pour l'environnement.

C'est afin de réduire ces inconvénients sur l'environnement que des législations ont été mises en place. Si elles sont spécifiques à chaque pays, elles expriment cependant trois priorités :

— Réduire à la source les emballages en nombre et en poids tout en conservant les minima techniques requis pour leurs utilisations;

— Réutiliser les emballages, si cela est possible, et en tenant compte des critères d'hygiène, sécurité, aspect pratique, usage et économie;

— Valoriser les emballages, après utilisation, en récupérant tout ou partie des matières utilisées (recyclage) ou de l'énergie consommée (incinération propre avec récupération de calories).

Ainsi en France, un marquage spécifique, dit Point vert, permet d'identifier les produits, destinés aux ménages, dont les metteurs sur le marché (fabricants ou importateurs) sont en conformité avec la réglementation [1].

Sous la barrière du développement durable, les pressions environnementales ne cessent de s'accroître. Les fabricants d'emballage n'échappent pas à la règle.

La révision de la directive 94/62/CE sur les déchets donne le ton : 22,5 % des «packagings» en plastique devront être recyclés d'ici à 2048, contre 15% aujourd'hui. Le plastique... encore une fois, est pointé du doigt.

Pollution visuelle par les sacs de caisse, appauvrissement des ressources fossiles, incinération de déchets... Les griefs ne manquent pas. Dans ce contexte, l'industrie de l'emballage, première consommatrice de plastique en Europe, recherche des alternatives.

Une opportunité pour l'emballage biodégradable, qui devrait prendre son essor. A une condition : l'amélioration des propriétés des bioplastiques, souvent moindres que celles des polymères classiques comme le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (PP) ou le polyéthylène (PE). Et la différence se creuse encore avec les systèmes multicouches [2].

Le développement des plastiques biodégradables est devenu un objectif extrêmement important pour des plastiques qui ne polluent pas l'environnement. Les plastiques désintégrables qui contiennent de l'amidon de maïs, qui va se diviser en petites particules, sont fabriqués aux Etats Unis et au Canada, etc.

La désintégration du plastique dans ce cas semble être obtenue par la décomposition microbienne de l'amidon dans le plastique par action des microorganismes. Quand la quantité de l'amidon incorporé dans le plastique est faible, la désintégration souhaitée ne va pas avoir lieu [3].

D'un autre côté, si la quantité de l'amidon est grande, la désintégration du plastique aura certainement lieu, mais l'amidon incorporé est granulaire et dépourvu de quelque plasticité et donc les produits de la résine résultante comme les plaques résineuses sont significativement

inférieurs en propriétés mécaniques et requièrent une seconde transformation pour produire des récipients ou comme les produits comparés aux plastiques ordinaires ne contenant pas d'amidon [4].

Les recherches portent à la fois sur les biopolymères déjà utilisés et sur la mise au point de nouveaux matériaux ou mélanges. Preuve de cette montée en puissance, le nombre de publications scientifiques sur le sujet a triplé entre 1996 et 2000. Idem pour les brevets déposés, dont le nombre a augmenté de plus de 26% en quatre ans [5].

L'acide polylactique (PLA) est une alternative durable aux produits dérivés de la pétrochimie, comme le lactide à partir de laquelle il est finalement produit peut être obtenu par fermentation de sous-produits agricoles tels que l'amidon de maïs [1] ou d'autres substances riches en glucides comme le maïs, le sucre ou le blé.

Le PLA est plus cher que de nombreux produits en matière plastique à base de pétrole, mais il suffirait que son prix baisse pour que sa production augmente. La demande de maïs est de plus en plus importante en raison de son utilisation pour la fabrication de l'éthanol et surtout le PLA [6].

Pour empêcher l'accumulation des composés non dégradables dans la nature, il existerait deux solutions, actuellement objets de recherches : utiliser des souches microbiennes pouvant attaquer des produits jusque-là réputés non-dégradables ou développer des matériaux biodégradables par les souches communes. Un matériau est réputé biodégradable si des microorganismes suffisent à le détruire.

Des plastiques entièrement biodégradables, conçus à partir d'amidon de maïs, de seigle ou de blé sont maintenant fabriqués à l'échelle industrielle, peuvent remplacer aussi les plastiques issus du pétrole...

En modifiant la composition et le processus de plastification, on obtient des caractéristiques techniques - densité, module d'élasticité, résistance à la traction, déformation, etc. - tout à fait comparables à celles des polymères traditionnels, d'origine pétrochimique [7].

Pour but de concevoir à la fois un polymère biodégradable et à cout réduit, nous nous sommes intéressés à une solution intermédiaire, l'élaboration d'un polymère hybride, en incorporant un polymère dérivé des huiles époxydées (huile de tournesol époxydée, huile de soja époxydée) issu de ressource naturelle, dans l'acide polylactique (PLA) polymère biodégradable et hydrolysable issu de ressources renouvelables. L'objectif est de lui conférer une sensibilité aux attaques microbiennes en premier lieu la dégradation du PLA ensuite la fragmentation de cette matrice, et de réduire l'utilisation des additifs tels que les phtalates qui

ont un potentiel cancérigène. Pour cela, nous nous sommes intéressés à l'étude de leurs comportements dans le sol et dans l'isooctane. À cet effet, dans ce mémoire nous avons utilisé les quatre formulations [formulation commercialisée à une composition inconnue et trois autres formulation à base de PLA/HTE/HSE (100/0/0 ; 100/20/0 ; 100/0/20)] ont été testées. Des échantillons de chaque formulation sont enfouis dans des récipients contenant 5kg de sol pris dans la zone agricole de Medrissa, wilaya de Tiaret ainsi dans 100mL d'isooctane considéré comme un milieu simulateur gras. Trois échantillons ont été prélevés chaque 15 jour pour chaque formulation durant quatre mois d'enfouissement. L'évaluation du vieillissement biologique a été déterminée par l'évolution des paramètres physicochimiques et bactériologiques avant et après l'enfouissement dans le sol.

Le présent mémoire comporte :

- Le chapitre I décrit la méthodologie expérimentale adoptée.
- Le chapitre II regroupe les résultats obtenus et leur discussions. Il est suivi d'une conclusion générale.

# ***Chapitre I***

**Matériels**

**&**

**Méthodes**



# Chapitre I : Matériels et méthodes

## I.1. Objectif

Production de plastiques renouvelables, biodégradables et respectueux de l'environnement, possèdent les mêmes propriétés physiques et chimiques que plastique ordinaire. A cet effet un nouveau matériau a été réalisé et fera l'objet de notre étude.

## I.2. Durée et lieu de travail

Notre démarche expérimentale a été réalisée au sein des laboratoires des sciences des sols, biotechnologie végétale, Technologie alimentaire, écologie végétale et biochimie, de la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret durant une période de (05/03/2019) au (05/06/2020). Notre travail est résumé dans l'organigramme suivant :

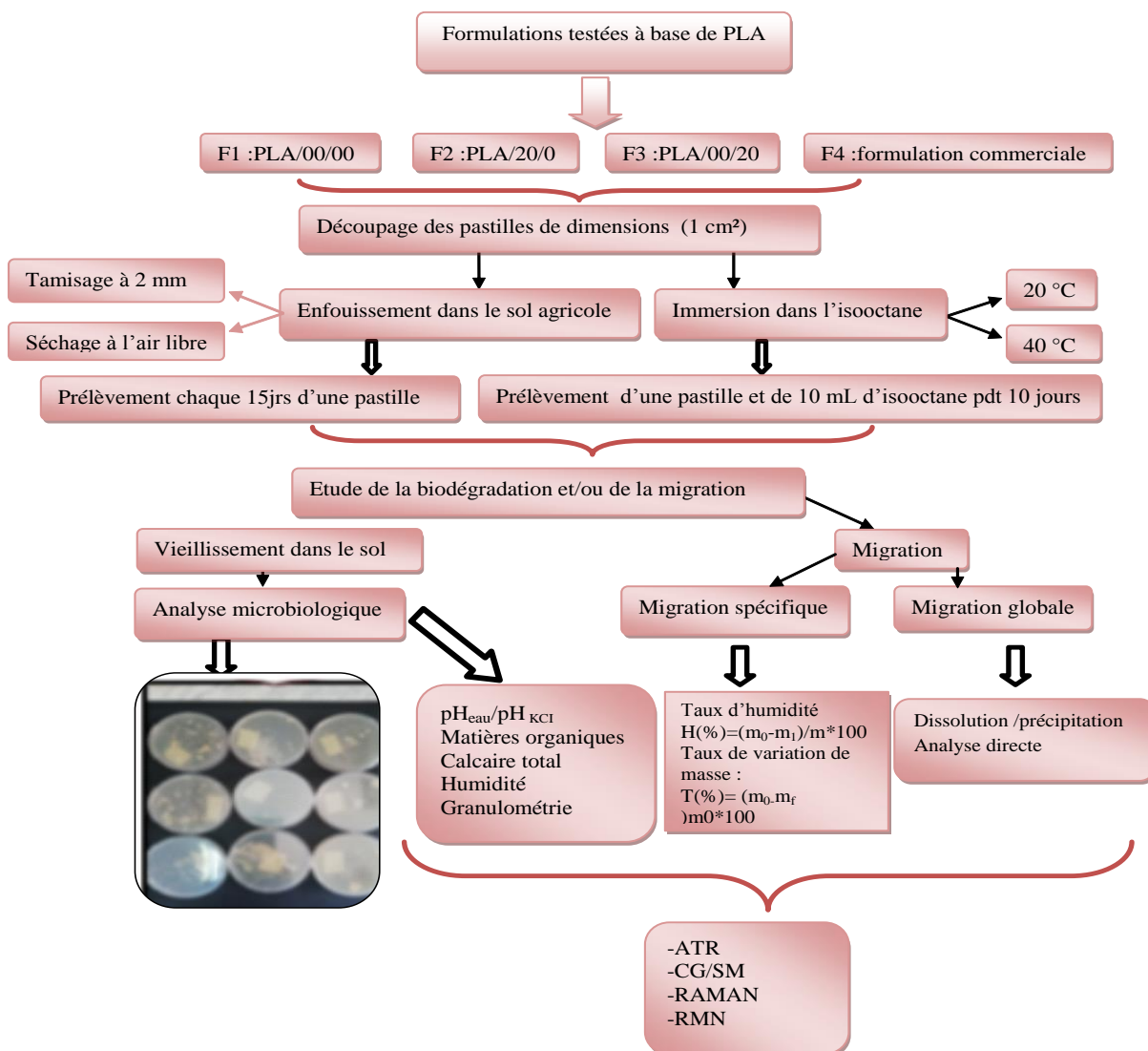


Figure I.1 : Organigramme du protocole expérimental

## Chapitre I : *Matériels et méthodes*

Ce chapitre est donc consacré à la présentation des produits et les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des différents modes de la dégradation de ce matériau.

### I.3. Matériaux utilisés

#### I.3.1. Poly acide lactique

Le poly acide lactique utilisé est produit par la compagnie *Nature Works LLC* sous le grade PLA 2003 D(France). Il est de couleur jaunâtre pale, dont ses principales caractérisations sont représentées dans le tableau I.1 [8].

*Tableaux I.1 : Caractéristiques de PLA utilisé [8].*

Propriétés	Valeurs
Densité	1.24
Point de fusion	180°C
Clarté	Transparent
Transition vitreuse	55-60 °C
Elongation à la capture	6%

#### I.3.2. Huiles époxydes

Nous avons intéressés de deux huiles de tournesol et de soja comme ressources naturelles renouvelables que nous avons modifiés chimiquement par la réaction d'époxydation pour obtenir deux huiles époxydes de tournesol (HTE) et de soja (HSE).

#### I.3.3. Sol agricole

Le sol choisi est pris de la zone agricole de Medrissa «Wilaya de Tiaret ». Il a été laissé l'air libre pendant une semaine broyé et passé au tamis de 2 mm.

#### I.3.4. Isooctane

Le vieillissement par hydrolyse des échantillons dans l'isooctane a été porté sur une durée de 10 jours avec agitation à deux températures de 20°C et de 40°C.

#### I.3.5. 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 époxyde

## Chapitre I : *Matériels et méthodes*

(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 I.2).

**Tableau I.2:** Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100g de PLA).

Formulations préparées	F1	F2	F3
PLA	100	100	100
HTE	00	10	00
HSE	00	00	10

De plus, une formulation en PLA commerciale de composition connue a été utilisée. Les échantillons ont pour dimensions de (10 x 10) mm<sup>2</sup>. On laissera un échantillon de chaque formulation à l'air libre. Ils ne subiront pas de vieillissement et seront considérés comme témoins. La dégradation de ces matériaux a eu lieu dans des milieux différents (Sol agricole et isooctane). L'évaluation de la perte de masse et du pH ont été suivies en fonction du temps.

### I.4. Dégradation de matériau

#### I.4.1. Dégradation chimique dans l'isooctane

Le vieillissement par hydrolyse des échantillons dans l'isooctane a été étudié sur une durée de 10 jours avec agitation à différentes températures 20 et 40°C.

Les échantillons des formulations PLA/HTE/HSE (100/00/00 ; 100/20/00 ; 100/00/20) ainsi préparés et la formulation commerciale sont mis dans des bocaux en verre remplis chacune de 100 ml d'isooctane aux températures choisies bien fermés, l'ensemble est immergé dans le bain marie secouer. La durée du vieillissement s'étale sur une durée de 10 jours (Fig. I.1). Un échantillon de chaque formulation et 10mL de liquide ont été prélevés chaque jour.

## Chapitre I : *Matériels et méthodes*



**Figure I.2.** Bain marie et les bocaux des échantillons

### **I.4.2. Dégradation du matériau dans le sol**

Le vieillissement a débuté début mars 2020 pour une durée de cinq mois dans un sol aérobie à la température ambiante. Trois prélèvements de chaque formulation, de sol et par quinze jours sont effectués. L'arrosage se fait à l'eau de pluie à pH de 6,5 dans chaque récipient pour compenser la perte d'eau et garder un taux d'humidité adéquat (Fig. I.2)



**Figure I.2 :** Essais d'enfouissement dans le sol

L'évaluation du vieillissement biologique a été déterminée par l'évolution de :

- pH de l'eau en fonction du temps,
- Perte de masse, en fonction du temps.

### **I.5. Mesure de la perte de masse (gravimétrie)**

Après le lavage ; les échantillons ont été séchés dans une étuve à une température de 105°C puis pesés, plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une masse constante. La perte de masse

## Chapitre I : *Matériels et méthodes*

a été calculée pour chaque échantillon à l'aide d'une balance analytique de précision ; selon la formule suivante :

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

$m_0$ : masse initiale de l'échantillon en gramme

$m_t$  : masse après le vieillissement en gramme.

$\Delta m$  : perte de masse qui donne une indication sur le taux de dégradation.

### I.6 Analyse du sol

#### I.6.1 Evaluation du pH<sub>eau</sub>

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 la biodégradation, le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) [09]. 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.

#### I.6.2 Evaluation du pH<sub>KCl</sub>

Le pH<sub>KCl</sub> correspond au pH<sub>eau</sub> d'une suspension de terre dans une solution de chlorure de potassium à 1mol/L. Après avoir déterminé le pH<sub>eau</sub>, 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<sub>KCl</sub> [09].

#### I.6.3. Evaluation de l'humidité

L'humidité a été déterminée selon la norme NF ISO 11465 [09], 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 (%) :**  $H = 100 \cdot [(m_0 - m_s) / m_0]$  ..... (I.2) où :

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

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

## Chapitre I : *Matériels et méthodes*

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

### I.6.4 Matière organique total de sol

La matière organique est mesurée selon la norme **NF-X31 071 [09]**. 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 :

$$MO=100. (m_1 - m_2) / m_0 \dots\dots\dots (I.3) \text{ où :}$$

$m_0$  : 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).

### I.6.5. Calcaire actif

Le calcaire actif est la fraction de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) qui s'altère rapidement et qui va fournir rapidement des ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) [09].

Dans un flacon de 250mL, on agite pendant 2heures 1g de sol avec 100mL d'oxalate d'ammonium **N/5**( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ). 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 ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) 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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'ensemble est chauffé à 60 °C et filtré en présence de la solution de permanganate [09].

### I.6.6 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 [09].

## **Chapitre I : Matériels et méthodes**

Dans un flacon, peser précisément 20g du sol dans 500 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30%v/v, après 24h de 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 : Na<sub>6</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> et 10.8g de carbonate de sodium : Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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<sub>0</sub>), 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 [09].

### **I.6.7 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 sol, avant et après le vieillissement des plastiques.

#### **I.6.7.1.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<sup>-1</sup>. 1mL est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir 10<sup>-2</sup> et de même pour les autres dilutions jusqu'au 10<sup>-7</sup>[09].

#### **I.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 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 [09].



# Chapitre I : *Matériels et méthodes*

## I.7. Analyses spectroscopiques

### I.7.1. Résonance Magnétique Nucléaire

La spectroscopie RMN (figure I.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,  $^1\text{H}$ -RMN, et du carbone 13,  $^{13}\text{C}$ -RMN, sont étudiées à des fréquences comprises entre 200 et 600MHz. Les échantillons sont solubilisés dans l'acétone et la RMN est utilisée 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,  $^1\text{H}$ -RMN**
  - Spectral width=20 ppm
  - Acquisition time = 4.089s
  - Number of scans = 16
  - Relaxation time = 1s
- **RMN du carbone 13,  $^{13}\text{C}$ -RMN en mode APT**
  - Spectral width=238.89 ppm
  - Acquisition time = 1.36s
  - Number of scans = 700
  - Relaxation time = 2s



**Figure I.4.** Spectroscopie RMN



## **Chapitre I : Matériels et méthodes**

### **I.7.2. Spectroscopie Infra-Rouge(ATR)**

La spectroscopie Infra-Rouge (figure I.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  $4\text{cm}^{-1}$  et 16 balayages.



**Figure I.5** : Spectroscopie IRTF -ATR

### **I.7.3. Chromatographie liquide (LC-MS/MS)**

La séparation des extraits a été réalisée par chromatographie liquide en phase inverse couplée à un détecteur UV à barrettes de diodes et à un spectromètre de masse de type triple

## **Chapitre I : Matériels et méthodes**

quadrupôle de marque Shimadzu LC-MS/MS 8030 (figure I.5). La séparation des composés est réalisée sur une colonne Phenomenex Luna 3u C18, thermo statée à 40°C. Les solvants utilisés pour l'élution sont l'eau et l'acétonitrile contenant chacun 0,1% l'acide formique. L'élution est effectuée en mode gradient avec un débit de 0,4mL/min et le volume d'injection de 2,0  $\mu$ L. La détection est effectuée en utilisant le détecteur UV à barrettes de diodes sur une gamme de détection comprise entre 190 et 800 nm. Les paramètres de détection MS sont : le gaz de nébulisation ( $N_2$ ) avec un débit 3,0 L/min, le gaz de séchage avec un débit 15 L/min, le voltage d'interface : 4,5 Kv, la pression du gaz 230 kPa, la CDL température : 250 °C, « block heater température » 400°C, gamme m/z 100-2000.



**Figure I.6** : Chromatographie LC-MS/MS

# Chapitre III

*Résultats  
&  
Interprétations*

## Chapitre II : Résultats & interprétations

Afin de pouvoir élaborer de nouveaux matériaux qui peuvent représenter des opportunités économiques pour l'Algérie à court, moyen et long termes, nous nous sommes intéressés à développer et à utiliser des polymères biodégradables renforcés ou non par des charges d'origine végétale (matériaux composites), en particulier pour des applications ciblées, ensuite nous avons suivi les performances de matériaux élaborés dans les conditions optimales préalablement déterminées. Intéressons-nous donc dans un premier temps à l'étude du comportement de ces derniers dans le sol.

### II.1. Etude du comportement des formulations dans le sol

#### II.1.1. Composition du sol utilisé

La granulométrie classe les éléments constitutifs du sol en fonction du diamètre des particules et aide à déterminer le pourcentage de chaque fraction (Soltner, 2000). 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 (Calvet et Villemin, 1986). La composition du sol est donnée dans le tableau II.1

**Tableau II.1** : Composition du sol étudié

Composition	Pourcentage (%)
Argile	26.15
Limon fin	11.49
Limon grossier	20.81
Sable fin	18.40
Sable grossier	23,15

Selon les résultats obtenus, le sol présente une texture sablo-limoneux (Annexe A1) Le sable permet l'infiltration de l'eau et de l'air, alors que l'argile favorise la rétention de l'eau.

#### II.1.2. Taux de l'humidité

L'étude de la variation du taux d'humidité H(%) renseigne sur le comportement des pastilles vis-à-vis du sol. Le tableau II.2 illustre l'évolution du taux d'humidité des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

**Tableau II.2.** Evolution du taux d'humidité (%)

Temps (jours)	H(%) F1	H(%) F2	H(%) F3	H(%) F4
15	39.28%	46.64%	30.33%	22.07 %

## Chapitre II : Résultats & interprétations

D'après les résultats obtenus, le taux d'humidité varie entre 22% et 47% 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. De plus, on note que le taux d'humidité le plus élevé est obtenu par la formulation F2 préparée à base de l'huile de tournesol époxydée qui sont plus élevés que ceux de F1 et F3, ainsi le plus faible est obtenu avec la formulation F4 (formulation commercialisée), ce qui signifie que la dégradation est plus prononcée avec la formulation F2 suivi de F1 et F3. En effet, cette différence (croissance du taux d'humidité) indique qu'il y a eu une pénétration de la phase aqueuse du sol agricole dans les quatre formulations étudiées, ce qui montre l'efficacité de l'incorporation des deux huiles époxydées dans la formulation à base de PLA seul.

### II.1.3. Taux de variation 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 différentes formulations étudiées et le sol 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.

Le tableau II.2 illustre l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

**Tableau II.3.** Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes (%)

Temps (jours)	$\tau(\%)$ F1	$\tau(\%)$ F2	$\tau(\%)$ F3	$\tau(\%)$ F4
15	39.28	46.64	30.33	22.07
120	31.92	53.71	29.41	19.79

D'après ce tableau, il ressort que dans le cas de la formulation F2, qu'il y'a eu un gain de masse durant les 4 mois dans sol ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit d'où la décomposition de cette formulation, par contre dans le cas des trois autres formulations une perte de masse a été prononcée, ce qui

## Chapitre II : Résultats & interprétations

reflète le passage des additifs des pastilles vers le sol, donc c'est le phénomène de migration qui a eu lieu.

On conclut donc que la décomposition du PLA/ HTE/00 (F2) est plus prononcée que celle du PLA/HSE/00 (F3) et du PLA/00/00 (F1) ainsi celle de F4 (formulation commercialisée). Ces résultats viennent de confirmer ceux obtenus avec la variation de taux d'humidité.

### II.1.4. Evolution du pH

Le premier paramètre auquel nous nous sommes intéressés lors de notre expérimentation est le pH (tableau II.4). En effet, il revêt une importance primordiale dans tous les processus de migration et de dégradation, il est donc nécessaire de s'y intéresser.

**Tableau II.4** : Evolution du pH en fonction de temps d'enfouissement

Avant l'enfouissement (0 jour)		Après l'enfouissement (120 jours)	
pH <sub>eau</sub>	pH <sub>KCl</sub>	pH <sub>eau</sub>	pH <sub>KCl</sub>
8.30	7.16	8.50	9.50

Le pH<sub>eau</sub> dans le sol se maintient dans une fourchette de 8.3 à 8.5. Les valeurs de ce potentiel hydrogène dévoilent un léger gradient croissant au bout des quatre (4) mois d'enfouissement et qui indique 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 au cours de l'altération physique et/ou chimique du sol.

La dégradation hygrothermique des mélanges (les trois formulations réalisées) s'est bien produite.

La valeur de pH<sub>KCl</sub> de sol prélevé au bout de 120 jours est plus importante de celle de témoins donc le pH<sub>KCl</sub> a connu un gradient croissant, ce qui permet de dire que le taux de l'alcalinité de réserve a augmenté après 4 mois d'enfouissement. En comparant le pH<sub>KCl</sub> à celui du pH<sub>eau</sub>, on constate que les valeurs de ces derniers sont très proches.

### II.1.5. Evolution de la matière organique et du calcaire total

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

## Chapitre II : Résultats & interprétations

décomposant dans le sol). Le tableau II.5 indique les taux de la matière organique et ceux du calcaire total du sol agricole.

**Tableau II.5** : Evolution du taux de la matière organique et du calcaire dans le sol

	Avant l'enfouissement	Après l'enfouissement
Taux de matière organique (KgMO/Kg de sol)	0.151	0.085
CaCO <sub>3</sub> (%)	15	16.36

Comparativement aux concentrations initiales, celles prélevées au bout de 120 jours présentent un gradient décroissant, ce qui indique que la teneur en matière organique a nettement diminué durant les 4 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. De plus, le relargage de l'HTE et/ou de l'HSE et de l'acide stéarique incorporé comme étant un lubrifiant dans la composition du polymère qui peuvent réduire la quantité de la matière organique par le phénomène d'oxydation de celle-ci.

D'après les résultats illustrés dans le tableau II.5, on note que le taux de calcaire total de sol agricole avant et après l'enfouissement reste pratiquement constant (varie entre 15 et 16%), ce qui nous permis de dire que le sol étudié est un sol modérément calcaire valeurs avant et après l'enfouissement comparativement aux valeurs signalées par (Baize, 1988).

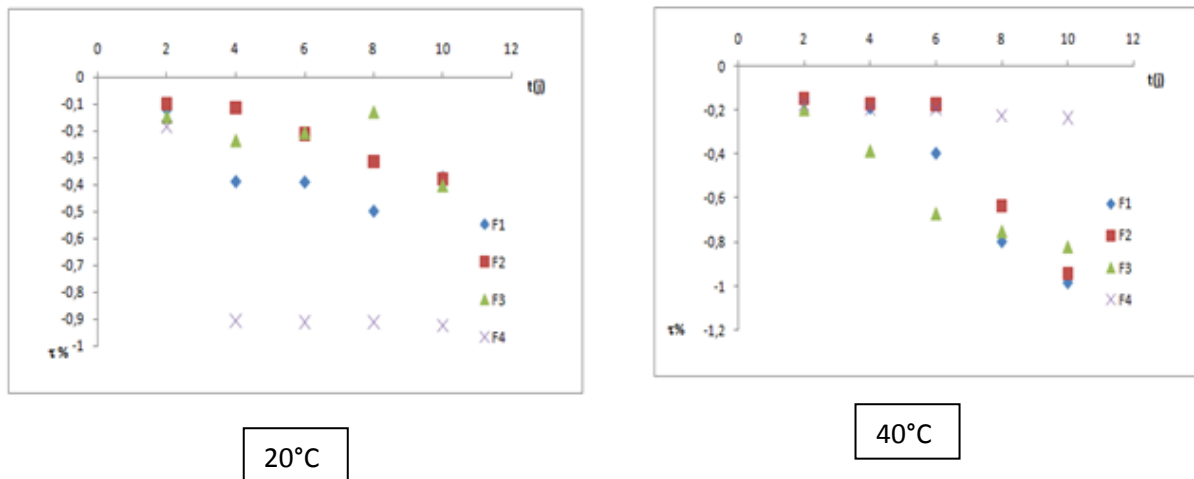
### II.2. Dégradation chimique du matériau dans l'isooctane

#### II.2.1. Variation de perte de masse

##### ✓ Influence de la composition initiale

La variation de masse observée après les essais de migrations a été représentée graphiquement en fonction de la durée de contact. La figure II.1 donne une idée sur l'allure des courbes et les taux de perte de masse sous l'effet de la température.

## Chapitre II : Résultats & interprétations



**Figure II.1.** Influence de la composition initiale sur la variation de masse

Nous constatons que l'allure de la courbe de la formulation F1 est décroissante du premier jour jusqu'au huitième jour, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles dans le sol, et donc qu'une migration de certains additifs a eu lieu, ce phénomène est due à la saturation des pores provoquant ainsi des interactions intermoléculaires qui facilite le relargage des additifs vers le sol, d'une part, et est croissante à partir du 8<sup>ème</sup> jour, c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit, d'autre part. Par ailleurs, des dépôts solides blancs ont été observés dans les échantillons prélevés lors des essais de migration avec agitation. De plus, une perte de transparence des pastilles provenant de toutes les formulations étudiées a été systématiquement remarquée. Ces observations sont les résultats des interactions qui ont lieu entre la matière plastique et le sol considérés. En revanche dans le cas des trois autres formulations, à savoir, F2, F3 et F4, l'allure des courbes est décroissante ce qui indique une migration des additifs.

Baner et Bieber [10] ont montré que la quantité de substances migrantes dans le cas d'un simulant alternatif des corps gras est plus importante que celle retenue pour un aliment. Cette grande migration est due essentiellement à la solubilité de l'additif dans le simulant gras.

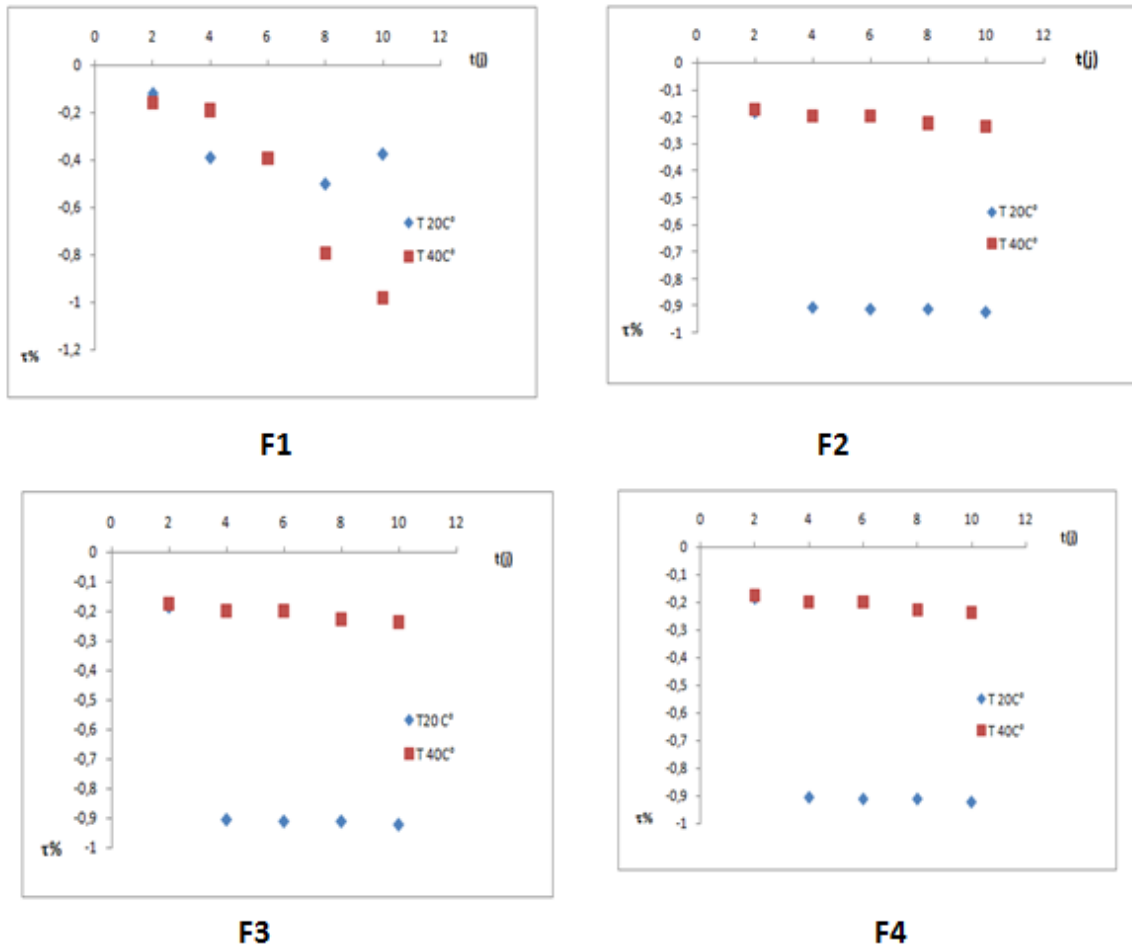
Boussoum et al [11-15] ont effectué des essais de migrations avec du PVC rigide et plastifié au DOP, à 40°C au contact de l'huile d'olive, l'éthanol aqueux 15%, acide acétique 3% et l'isooctane en fonction du temps de contact ont bien montré la diminution de la migration. La cinétique de diminution est toute fois, beaucoup plus marquée dans le cas de la formulation F2 comparativement à celles observées avec F3, F2 et F4.



## Chapitre II : Résultats & interprétations

### ✓ Influence de la température

La figure II.2 illustre l'influence de la température sur le taux de variation de masse ayant été en contact pendant 10 jours, avec le milieu en l'occurrence de l'isooctane à 20 et 40°C avec agitation dans le cas des quatre formulations étudiées.



**Figure II.2** : Influence de la température sur le taux de variation de masse

Il est bien clair que toutes les courbes présentent la même allure décroissante en fonction du temps; ce qui dénote une perte de masse qui est d'autant plus grande que la température élevée. Les résultats obtenus (Figure III.2) montrent que les taux de perte de masse à la température de 40°C sont beaucoup plus importants que ceux à la température de 20°C. Cet état de fait serait associé à la forte diffusion de solvant dans les formulations et qui ont été mal éliminés par séchage après les essais de migration, ce qui masque la réelle perte de masse.

## Chapitre II : Résultats & interprétations

Cette hypothèse pourrait être vérifiée par la spectroscopie IRTF où une augmentation de l'intensité devrait être observée. La dégradation hydrothermique dépend de la température. On conclue que la dégradation hydrothermique est favorisée par des températures supérieures à la température de transition vitreuse du PLA. De plus, la mise du PLA à une température supérieure a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation, ces phénomènes impliquent une perte importante des propriétés structurales du PLA qui consiste en la scission des liaisons esters des chaînes du polymère. Ces résultats concordent avec la littérature [16, 17].

Les résultats de la perte de masse montrent que mélange PLA/HTE/00 affiche une perte de masse de l'ordre de **-0.941%** au bout de 10 jours en comparaison à celle du PLA/HSE/00 qui est de l'ordre de **-0.824%** et celle de la formulation commerciale est de l'ordre de **-0.236** alors que celle du PLA/00/00 a atteint les **-0.982%**. L'incorporation de deux huiles époxydées dans le PLA résultent en un matériau biodégradable. Le PLA peut absorber de l'eau, ce qui entraîne l'hydrolyse des liaisons ester et provoque la rupture des chaînes macromoléculaires [16].

Nous pouvons conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interaction contenu /contenant.

### II.2.2. Variation du pH

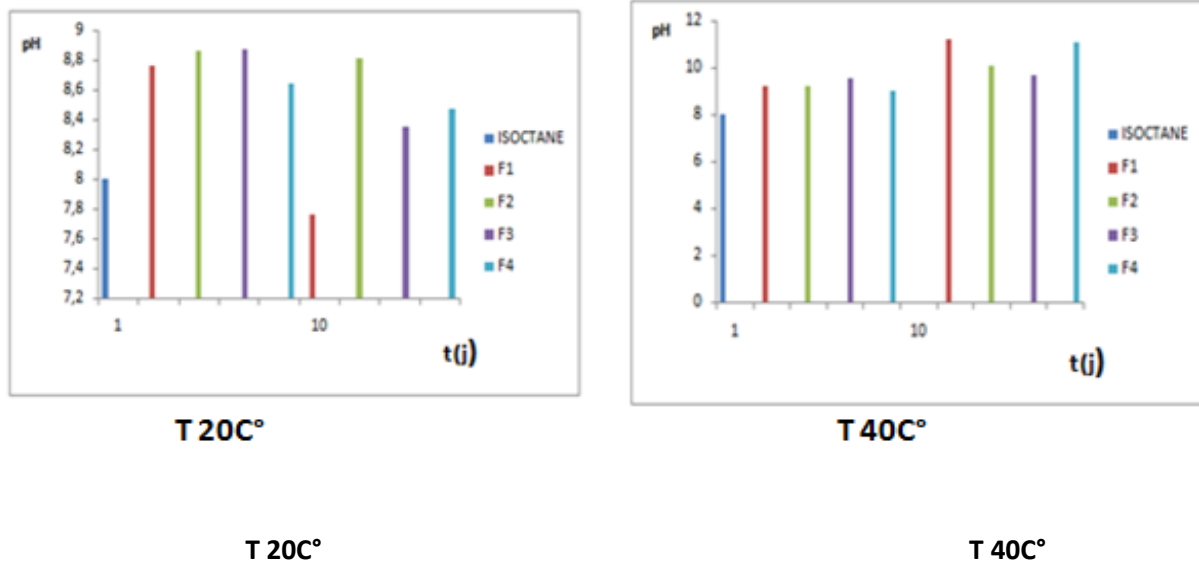
L'objectif de cette étude préliminaire est de pouvoir suivre l'évolution du pH de l'isooctane en fonction du temps de contact lors des essais de migration. Comme ces essais sont réalisés avec un milieu à pH initial constant à 8, une variation de ce dernier pourrait être liée au fait qu'il y ait interaction entre les pastilles à base de PLA et le milieu liquide.

Les figures II.3 et II.4 illustrent, respectivement, l'influence de la température et de la composition initiale en PLA sur l'évolution du pH en fonction du temps de contact dans le cas des quatre formulations étudiées.

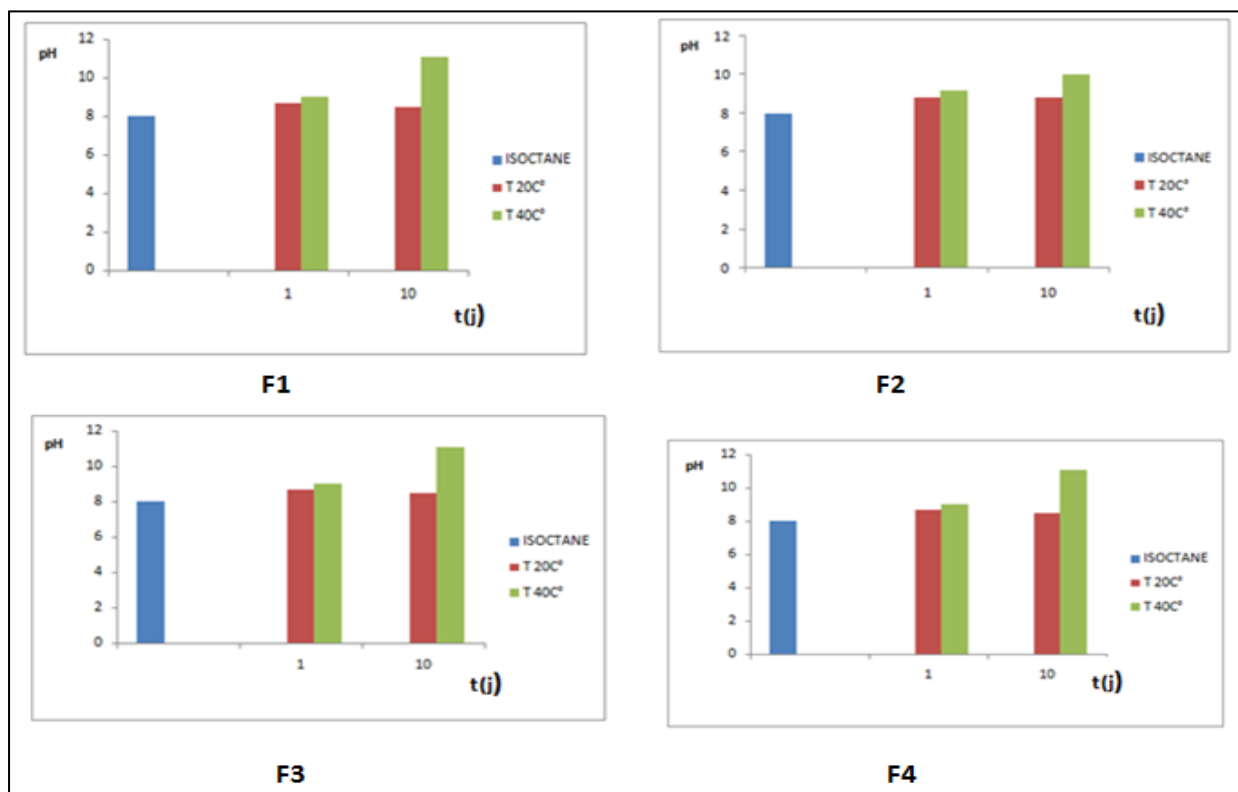
Les résultats illustrés par les deux figures précédentes montrent que le pH de l'isooctane a diminué légèrement au cours du temps par rapport au pH initial des quatre formulations à 20°C, cette variation pourrait être liée au transfert éventuel de certains composés des pastilles vers le milieu, d'une part, et au fait qu'il y eu des interactions entre les pastilles/isooctane, d'autre part. Par contre à 40°C, on remarque une augmentation de pH par rapport au pH

## Chapitre II : Résultats & interprétations

initial, ce qui décrit le phénomène de migration. Ce qui peut être expliqué par libération de l'acide stéarique présent dans les pastilles qui aurait dû entraîner une hausse du pH.



**Figure II.3** : Influence de la composition initiale en PLA sur l'évolution du pH



**Figure II.4** : Influence de la température sur l'évolution du pH

## Chapitre II : Résultats & interprétations

### II.3. Etude de migration spécifique

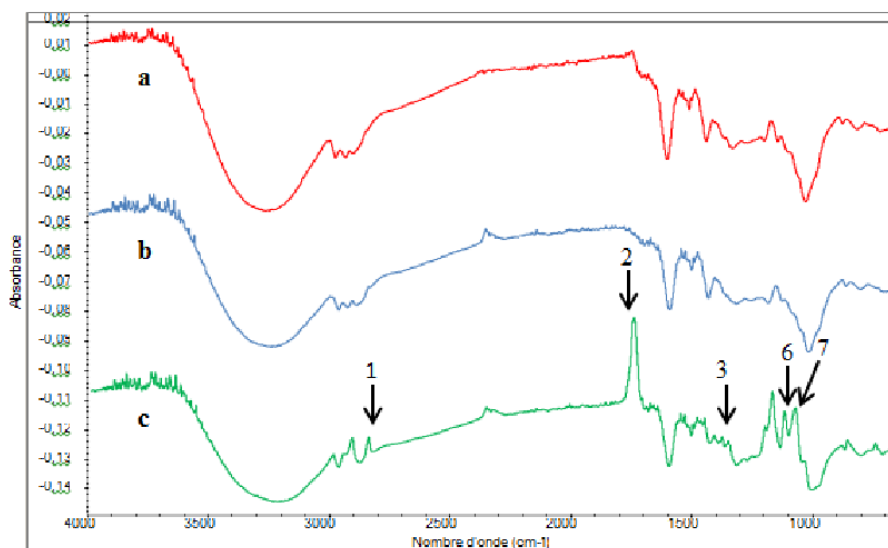
Cette partie porte sur les caractéristiques des quatre formulations étudiées.

#### II.3.1. 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/0, PLA/HSE/00 et la formulation commerciale) et le sol considéré en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF-ATR) qui est une technique d'analyse très largement employée pour l'identification de composés ou pour la détermination 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 II.5 représente la superposition des spectres infrarouges des trois formulations F1, F2 et F3.



**Figure II.5:** Superposition des spectres infrarouges des formulations étudiées.

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

## Chapitre II : Résultats & interprétations

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 II.3** : Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des formulations étudiées [19-23].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	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 <sub>2</sub> ), (CH <sub>3</sub> ), (O-H)	Vibration déformation
4	1130	(C-O)	Vibration d'élongation
5	1085	(C-O)	Vibration d'élongation

# *Conclusion générale*

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de l'acide polylactique (PLA), et une formulation commerciale ont été réalisées et étudiées. Les additifs utilisés sont l'huile de tournesol époxydée (HTE) et l'huile de soja époxydée (HSE).

L'étude a été réalisée en deux parties :

- Une étude du comportement dans le sol agricole.
- Une étude du comportement dans l'isooctane (l'hydrolyse chimique).

L'étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le travail ainsi réalisé nous a permis de confirmer que les phénomènes de migration et de dégradation ont eu lieu à partir des pastilles à base de PLA vers les deux milieux (sol et isooctane) ;

- L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que la migration et la dégradation dépendent de la température et de la composition initiale du polymère ;

- La variation de masse des différentes formulations dans l'isooctane a également présenté une cinétique de migration et/ou de dégradation en fonction du temps, ces dernières sont accentuées par l'élévation de la température.

- L'évaluation du pH nous a montré une variation en fonction du temps, cette variation est liée à la migration et/ou la biodégradation des additifs présents dans les pastilles de PLA. Cette variation est plus importante à haute température,

Les résultats montrent l'influence de la température sur l'hydrolyse du PLA.

- L'analyse par spectroscopie infrarouge (ATR) des films des trois formulations à l'exception de la formulation commerciale a révélé l'existence des bandes caractéristiques de l'HTE et de l'HSE incorporés initialement dans le polymère PLA

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les milieux utilisés, et que des facteurs tels que le temps de contact, la composition initiale du polymère ainsi que la température ont une réelle influence.

Il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude de :

- ✓ Prolonge la durée d'étude ;
- ✓ Faire une étude approfondie d'interaction PLA/HTE/HSE/isooctane;
- ✓ D'approfondir le processus de dégradation et isolement des souches dégradantes.

**Références**

**bibliographiques**



## Références bibliographiques

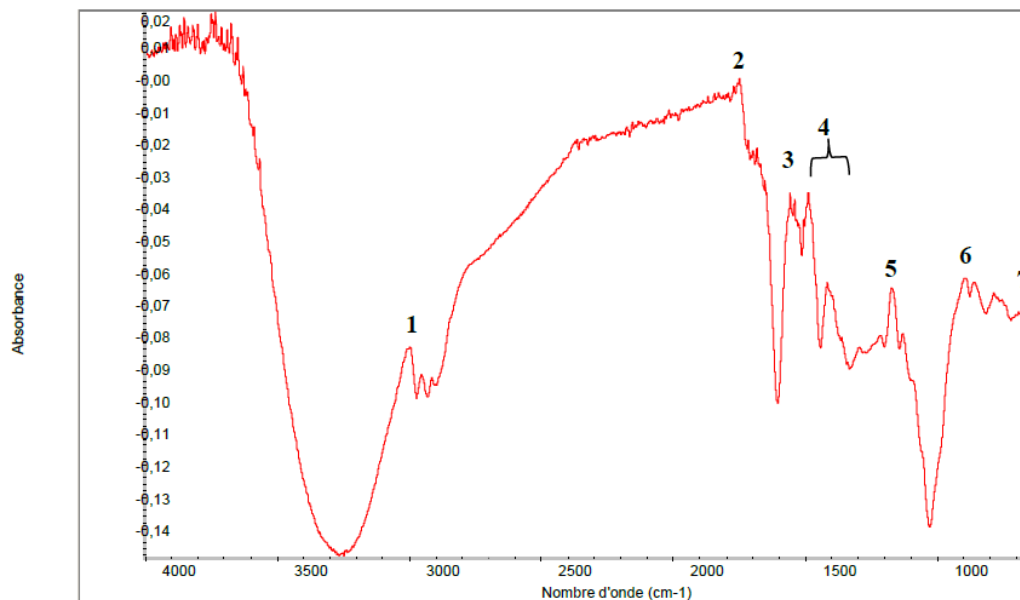
- [1] Pothet J. Emballage et environnement. 10/04/1998. *Techniques de l'ingénieur. A 9730*.
- [2] Tendence technologique. L'USINE NOUVELLE. N°2915. 29 AVRIL 2004. p.56.
- [3] Chomon P. « Emballages plastiques souples et semi-rigides. Polymères de grande diffusion ». *Techniques de l'ingénieur. Ag 6131. p.2-5*.
- [4] A. Iwamoto. « Enzymatic degradation of plastics ». Ibaraki Japan. 1994.
- [5] Polito T. « Éco-conception des emballages », (1998). *Techniques de l'ingénieur. AG 6280. p2-5*.
- [6] Royte, E. "Plastique de maïs à la délivrance". *Magasin Smithsonian. (Août. 2006)*.
- [7] Chimie de casserole [on line] [[www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/nouvprog/prem\\_1/docs/chim\\_cuisine/chim\\_casserole2-RP.doc](http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/nouvprog/prem_1/docs/chim_cuisine/chim_casserole2-RP.doc)], (2007)
- [8] Ainas. M, « Elaboration et caractérisation d'un matériau composite biodégradable à base de PLA /pomme de pin ». *Mémoire de Master université de Bejaïa 2017*.
- [9] Lahcene ; Nehar, « Etude de la biodégradation d'un acide poly lactique plastifié par des huiles époxydes dans le sol ». *Mémoire de Master, Université de Tiaret 2019*.
- [10]. Banner.A, etbieber.W, 1992, "Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials", *Food Additives and Contaminant. Vol .9, N°2, pp 137-148. 95*.
- [11]. Boussoum et N.Belhaneche-Bensemra, « Reducing the migration of additives from plasticized poly(vinyl chloride), *International journal of environments studies, Vol.68, N°6, December2011, 913- 923*.
- [12]. M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, 'Study and Optimization of aSoaking Treatment to Reduce Migration from Plasticized Polyvinyl Chloride', *Journal of Applied Polymer Science, Vol. 124, 1241–1248 (2012), 2011 Wiley Periodicals, Inc*.
- [13]. M.O.Boussoum, Y. R. Hocine, N.Belhaneche-Bensemra, 'Reducing the migration of additives from plasticized poly(vinyl chloride)', *International Journal of Environmental Studies, Vol.68, No. 6, December 2011, 913-923*.
- [14].M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, B.J. Hadj-Ali; "Study of methods to reduce contamination of food from food packaging based on plasticized PVC (argon plasma), *Algerian Journal of Environmental Science and Technology April edition. Vol.1. No3. (2015)*

- [15]. M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, "Environmental impact of the presence of phthalates (DOP) in food packaging", *Algerian Journal of Environmental Science and Technology Avril Edition.Vol.2. No1. (2016)*
- [16].M.O.Boussoum; N.Belhaneche-Bensemra, "Gas chromatography–mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from polyvinyl chloride in food aliments", *Revue Science des Matériaux, Laboratoires LARHYSS N°Spécial, pp...77-85, Janvier.2017*
- [17]. Lionel.S. (2011). « Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA » ,*Université de Haute Alsace - Mulhouse, Français. NNT : 2011 MULH 6151 .PP 172.*
- [18]. Lisa. K., & Imane, M. (2018). « Etude d'un composite à base de l'acide poly- lactide chargé d'un déchet de produit agroalimentaire », *Mémoire de Master En Génie Des Procédés UNIV-Mira Bejaia, p40*
- [19] : S.Krimm, V.L.Flou, J.J.Shipman & A.R.Berens, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », *J.Polym.Sci :Part A, Vol 1, PP 2621-2650 (1997).*
- [20] : M.D.Guillén, N.Cabo, « Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats », *J. Sci. Food Agric. 0022-5142, (1997).*
- [21] : R.M-Silverstein, Fx.Webster, « Spectrometric identification of organic compounds », *6<sup>ème</sup> édition/P.Cm, New york (1998).*
- [22] : F.Rouessac, «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », *4<sup>ème</sup> édition, DUNOD, Paris (1998).*
- [23] : G.Linden, «Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires », *édition Lavoisier, Paris (1991).*

**ANNEXES**



## Annexe A2

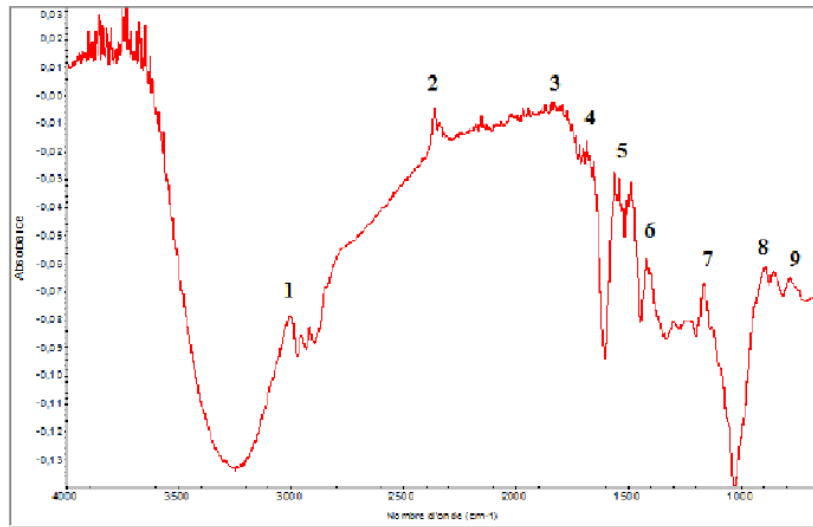


**Figure A.1.** Spectre IR des pastilles de PLA/00/00 étudiées.

**Tableau A.1 :** Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA /00/00 Étudiées.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2996 -2954	Elongation de (-C-H) (=C-H) (O=C-H) (O-H)
2	1750	Elongation de (C=O)
3	1558	Elongation de (C=C)
4	1489-1418	Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) (O-H)
5	1173	Elongation de (C-O)
6	887	Déformation de (C-H) (O-H)
7	786	Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (C-H)

### Annexe A3



**Figure A.2.** Spectre IR des pastilles de PLA/HTE/00 étudiées.

**Tableau A.2 :** Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA/HTE/00 étudiées

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	3007	Elongation de (-C-H) (=C-H) (O=C-H) (O-H)
2	2363	Elongation de (C=C)
3	1829	Elongation de (C-O)
4	1684	Elongation de (C=O)
5	1558	Elongation de (C=C)
6	1418	Déformation de (CH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) (O-H) Elongation de (O-H)
7	1165	Elongation de (C-O)
8	891	Déformation de (C-H) (O-H)
9	786	Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (C-H)

## Annexe A4

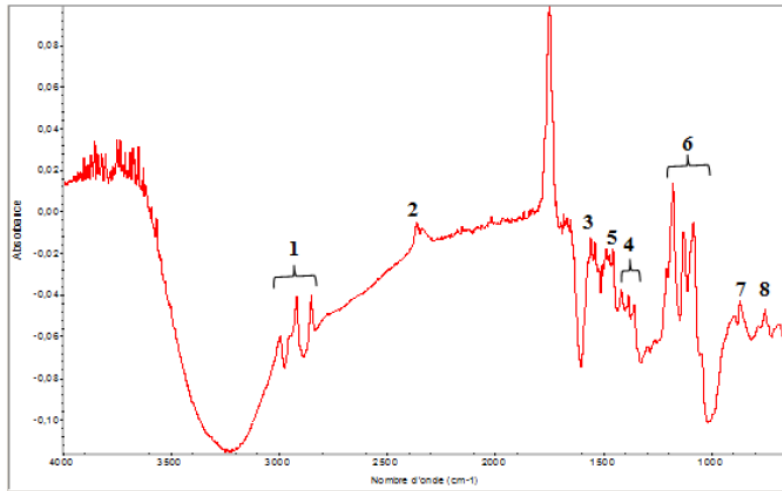


Figure A.5. Spectre IR des pastilles de PLA/00/HSE étudiées

Tableau A.3 Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA/00/HSE étudiées

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2996-2918-2860	Elongation de (-C-H) (=C-H) (O=C-H) (O-H)
2	2364	Déformation de (CH <sub>2</sub> ) (O-H)
3	1483-1457 -1418	Déformation de (CH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) (O-H)
4	1558	Elongation de (O-H)
5	1540	Elongation de (C=C)
6	1180-1130-1085	Elongation de (C=C)
7	871	Elongation de (C-O)
8	755	Déformation de (C-H) (O-H)
		Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (C-H)

## Résumé

Les plastiques sont devenus indispensables, ils sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... mais le traitement des déchets qu'ils engendrent est un problème de société tout autant que de protection de la vie. Une des stratégies qui pourrait permettre de résoudre ce fléau consiste à concevoir des matériaux biodégradables, cependant le coût de revient trop élevé reste l'inconvénient majeur de ces bioplastiques. Une alternative serait de minimiser les quantités de matières plastiques non dégradables par des substituts biodégradables, le but consiste à élaborer des nouveaux matériaux biodégradables, et avec un prix de revient raisonnable. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement dans le sol et dans l'isooctane d'un matériau nouveau élaboré à partir de l'acide polylactique (PLA) et de deux huiles époxydées (HTE et HSE). A cet effet quatre formulations à base de PLA ont été testées par vieillissement dans le sol agricole et dans l'isooctane. Des prélèvements ont été effectués en fonction du temps et caractérisés (variation de masse, variation de pH et la spectroscopie infrarouge).

Mots clés : Acide polylactique (PLA), biodégradation, hydrolyse chimique, biopolymères, HTE, HSE

## ABSTRACT

Plastics have become essential, they are used in very diverse fields: transport, construction, packaging, electronics, medical applications ... but the treatment of the waste they generate is a problem for society. as much as protection of life. One of the strategies that could make it possible to solve this scourge consists in designing biodegradable materials; however the excessively high cost price remains the major drawback of these bioplastics. An alternative would be to minimize the quantities of non-degradable plastics by biodegradable substitutes, the aim being to develop new biodegradable materials, and at a reasonable cost price. As part of this thesis, we are interested in the study of the behavior in the soil and in isooctane of a new material produced from polylactic acid (PLA) and two epoxidized oils (ESO and ESS). To this end, four formulations based on PLA were tested by aging in agricultural soil and in isooctane. Samples were taken as a function of time and characterized (variation in mass, variation in pH and infrared spectroscopy).

Key words: Polylactic acid (PLA), biodegradation, chemical hydrolysis, biopolymers, ESO, ESS

## ملخص

أصبحت المواد البلاستيكية ضرورية، فهي تستخدم في مجالات متنوعة للغاية: النقل، والبناء، والتعبئة، والإلكترونيات، والتطبيقات الطبية... لكن معالجة النفايات التي تولدها تمثل مشكلة للمجتمع. بقدر حماية الحياة. تتمثل إحدى الاستراتيجيات التي يمكن أن تجعل من الممكن حل هذه الآفة في تصميم مواد قابلة للتحلل، لكن سعر التكلفة المرتفع للغاية يظل العيب الرئيسي لهذه المواد البلاستيكية الحيوية. قد يكون البديل هو تقليل كميات المواد البلاستيكية غير القابلة للتحلل عن طريق البدائل القابلة للتحلل، والهدف هو تطوير مواد جديدة قابلة للتحلل، وبسعر تكلفة معقول. كجزء من هذه الأطروحة، كنا مهتمين بدراسة السلوك في التربة وفي الأيزوكتان لمادة جديدة منتجة من حمض (PLA) polylactic (poly) وزيوت إيبوكسيد (HTE و HSE). تم اختبار أربع تركيبات تعتمد على PLA عن طريق الشبخوخة في التربة الزراعية وفي isooctane. تم أخذ العينات كدالة للوقت وتمييزها (التباين في الكتلة، والتباين في درجة الحموضة، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء).

الكلمات الأساسية: حمض عديد حمض اللبنيك (PLA)، التحلل البيولوجي، التحلل المائي الكيميائي، البوليمرات الحيوية، HTE، HSE