

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



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme de master

Domaine : Science De La Nature Et De La Vie

Filière : Biotechnologie

Spécialité : biotechnologie microbienne

THEME

***Détermination des antioxydants phénoliques d'un polymère
à base de PLA en milieu marin***

Préparé par : -Chorfi Rima

-Megtit Aouali

-Benazouz nesrine

Soutenu Publiquement le 14/07/2021

Devant le Jury :

Nom et prénoms

Grade

Qualité

-Mr M,O, BOUSSOUM

MCA

Encadreur

Mr. Ali Nehri

MCB

Présidente

- Mr S. KADI

MCA

Examineur

Année universitaire 2020 /2021

Remerciements

On remercie ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mr Boussoum, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Et nous remercions les membres du jurés Mr.KADI Samir Mme.MEZOUAR Djamila , qui a eu l'honneur à d'accepter la présidence de ce Jury Mémoire. Je lui suis reconnaissant et son intérêt pour ce travail.

Nos remerciement s'adresse également à tout nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Nos remerciement tous les ingénieurs de labo écologie Senouci wahiba , Youbi mériem , kedada khansaa , Aichouche imene , Aissa Halima

Enfin, nous remercions tous les enseignants du Département de science de la Nature et de la Vie.

Merci à tous



*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné
à la vie. Qui s'est sacrifié pour mon bonheur et
ma réussite, à ma mère .*

*A mon père, qui a été mon ombre durant toutes
les années des études, qui à me donner l'aide, a
m'encourager et a me protéger que dieu les
gardes et les protèges.*

*A mes Adorable sœurs Fatima, Houria et mes
frères Mohamed, Khaled, Mokhtar, Messoud.*

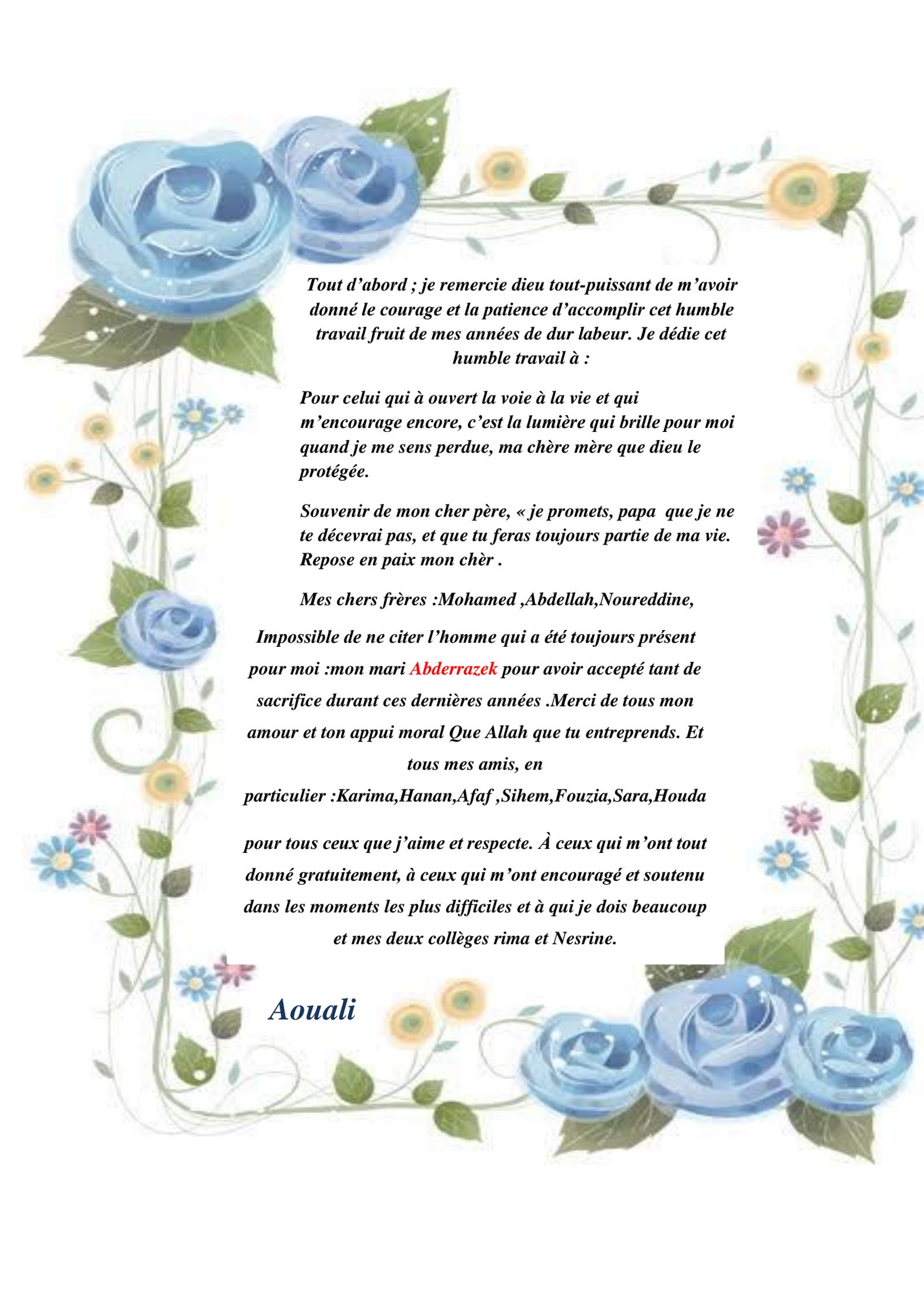
*A mes très chers amis
Karima, wahiba, Sihem, Oumaima, mes collègues
Nesrine et Aouali.*

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

Rima



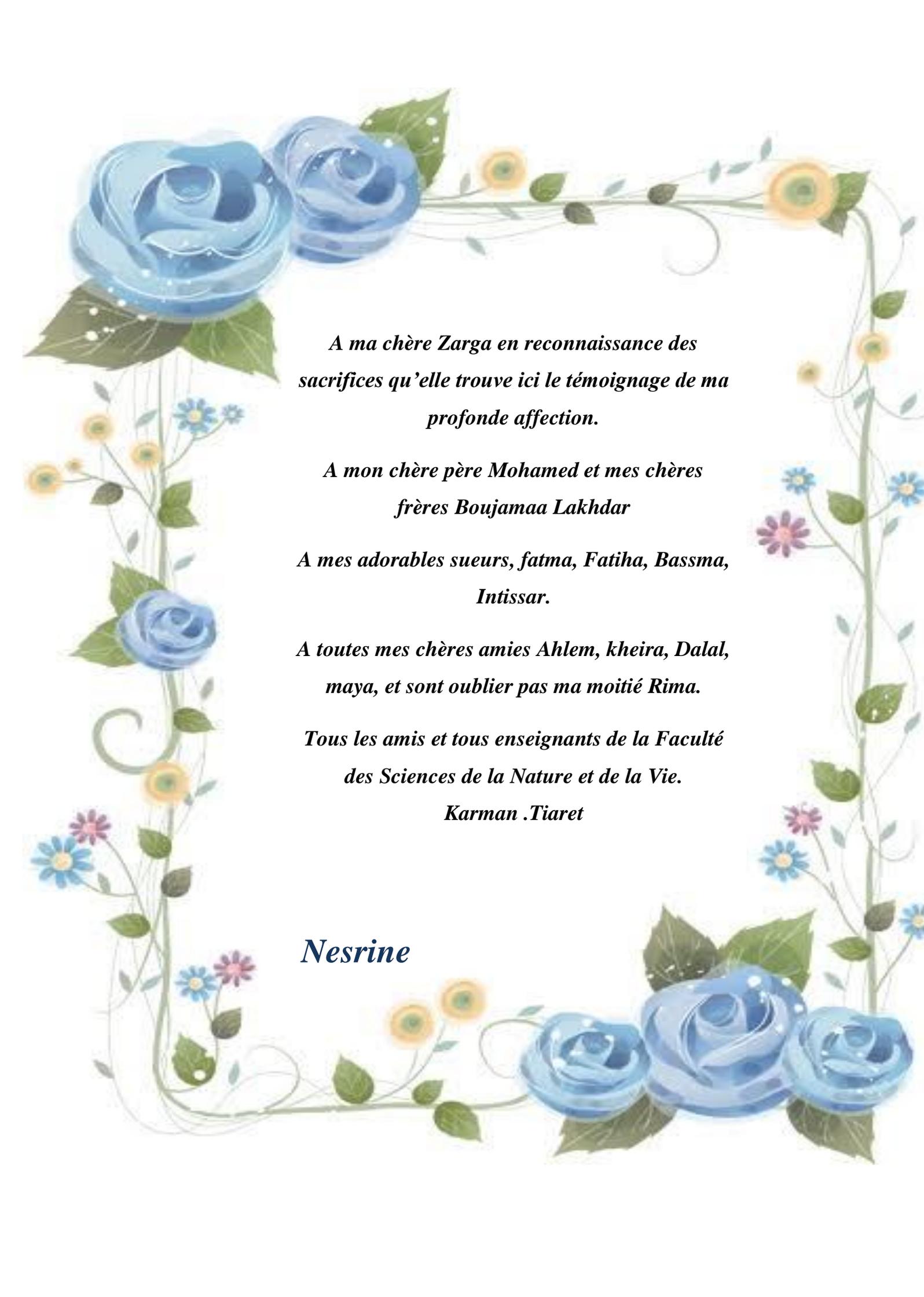
Tout d'abord ; je remercie dieu tout-puissant de m'avoir donné le courage et la patience d'accomplir cet humble travail fruit de mes années de dur labeur. Je dédie cet humble travail à :

Pour celui qui à ouvert la voie à la vie et qui m'encourage encore, c'est la lumière qui brille pour moi quand je me sens perdue, ma chère mère que dieu le protégée.

Souvenir de mon cher père, « je promets, papa que je ne te décevrai pas, et que tu feras toujours partie de ma vie. Repose en paix mon chère .

*Mes chers frères :Mohamed ,Abdellah,Noureddine, Impossible de ne citer l'homme qui a été toujours présent pour moi :mon mari **Abderrazek** pour avoir accepté tant de sacrifice durant ces dernières années .Merci de tous mon amour et ton appui moral Que Allah que tu entreprends. Et tous mes amis, en particulier :Karima,Hanan,Afaf ,Sihem,Fouzia,Sara,Houda pour tous ceux que j'aime et respecte. À ceux qui m'ont tout donné gratuitement, à ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments les plus difficiles et à qui je dois beaucoup et mes deux collègues rima et Nesrine.*

Aouali



A ma chère Zarga en reconnaissance des sacrifices qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde affection.

A mon chère père Mohamed et mes chères frères Boujamaa Lakhdar

A mes adorables sœurs, fatma, Fatiha, Bassma, Intissar.

A toutes mes chères amies Ahlem, kheira, Dalal, maya, et sont oublier pas ma moitié Rima.

Tous les amis et tous enseignants de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie.

Karman .Tiaret

Nesrine

Introduction	10
Chapitre I :Materiels Et Methodes	13
I.1. Durée et lieu de travail	14
I.2.Matériaux utilisés	15
I.2.1. Acide polylactique	15
I.2.2. Huiles époxydées.....	15
I.3. Milieux utilisés.....	15
I.4. Préparation des échantillons	16
I.5. Mode opératoire des essais de migrations	17
I.6.Vieillessement dans l'eau de mer.....	18
I.7.Méthodes de mesures et d'analyses	18
I.7.1.Mesure de la perte de masse (gravimétrie)	18
I.7.2.Mesure de la conductivité électrique	18
I.7.3.Mesure du pH	19
I.8. Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration.....	19
I.8.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	19
I.8.2. Spectroscopie UV-visible	19
Chapitre II :Resultats Et Discussions	21
II.1 Cinétique de la migration globale	22
II.1.1 Etude da la variation de masse	22
II.1.1.1 Influence de la composition initiale.....	22
II.1.1.2 Influence de la température	24
II.2.2. Estimation de la migration globale	25
II.1.3 Variation du pH	26
II.1.4 Variation de la conductivité électrique	29
II.3 Etude de la migration basée sur les techniques d'analyse	31
II.3.1 Analyse des interactions par IRTF	31
II.3.1.1 Identification du polymère et des additifs utilisés	31

II.5. Spectroscopie UV-visible.....	34
Conclusion	36
Reference bibliographiques	38
Resumé.....	40

Liste des figures

Figure I. 1 : Organigramme du protocole expérimental	18
Figure I. 2 : Installation expérimentale des essais de migration.....	21
FIGURE II. 1 : Influence de la composition initiale en fonction de temps du contact.....	27
Figure II. 2 Influence de la température sur la variation de masse en fonction du temps en contact .	28
Figure II.3. L'influence de la température sur le PH en fonction de temps en contact	31
Figure II.4. L'influence de la composition initiale de PH sur la température en fonction de temps de contact.....	32
Figure II.5. L'influence de la conductivité électrique sur la température en fonction du temps de contact.....	33
Figure II.6. L'influence de la température sur la conductivité électrique en fonction du temps de contact.....	34
FigureII.5. Spectre IR de la pastille de PLA/00/00 étudiée.....	36
FigureII.6. Spectre IR des pastilles de PLA/HSE/00 étudiée	36
FigureII.7. Spectre IR des pastilles de PLA/HTE/00 étudiée	37
FigureII.8. Spectre IR des pastilles de PLA/00/HSE+HTE étudiée	38

Liste des tableaux

Tableau I. 1: Caractéristiques de PLA utilisé [4].	19
Tableau I. 2 Différents produits chimiques utilisés	20
I. 3: Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PLA)	21
80°C	27
TABLEAU II. 1. Estimation de la migration globale (mg/dm ²).	30
Tableau II.5.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge	36
Tableau II.4.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge	37
Tableau II.5.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge	37
Tableau II.6.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge	38
Tableau.II.7. Teneurs de DOP et de HTE et/ou HSE.	39

Introduction

Introduction

Au 20^{ème} siècle, pour répondre à nos besoins en matériaux, une grande variété de polymères synthétiques ont été développés pour être utilisés comme fibres synthétiques ou comme plastiques à la place des matériaux jusqu'à alors issus des ressources naturelles : les fibres naturelles, le bois, etc... Ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... De nos jours, plus de 150 millions de tonnes de plastiques sont produits annuellement dans le monde entier et la production de ces derniers ainsi que leur consommation continue d'augmenter. Ces plastiques sont pour la plupart dérivés du pétrole et les anticipations concernant l'épuisement de cette matière première ne leur donnent pas beaucoup d'avenir. Les polymères dérivés du pétrole sont en particulier inappropriés pour des applications de courte durée car leur dégradabilité est insuffisante quand ils deviennent des déchets. Ce manque de dégradabilité est alors à l'origine des problèmes de pollutions. Les polymères et plus spécifiquement les matériaux plastiques se sont largement imposés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, l'agriculture ou encore l'emballage où ils assurent un rôle de protection et de conservation favorisant une meilleure qualité de vie. Leurs applications étant cependant majoritairement éphémères (pour les emballages notamment), ces plastiques se sont rapidement avérés être une source de pollution considérable tant au niveau visuel que de la préservation de nos milieux naturels, cela d'autant plus que leur production mondiale annuelle est en constante progression [1]. Cette problématique a engendré une prise de conscience quant à la nécessité de mettre en place des matériaux plastiques plus respectueux de l'environnement composés de matières premières renouvelables et à courte durée de vie-, les polymères biodégradables.

Les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés ne rivalisent pas encore avec celles des polymères pétrochimiques classiques tels que le polyéthylène et le polypropylène. Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des polymères biosourcés, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères [1, 2]. Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure dans le domaine des

Matériaux polymères, la mise au point de polymères issus de ressources renouvelables est en pleine croissance. En effet, l'intérêt écologique de ces matériaux réside dans le fait qu'ils contiennent intrinsèquement la solution de leur élimination du fait qu'ils peuvent être assimilés directement par les micro-organismes du sol. Quant aux retombées économiques, l'emballage alimentaire présente à titre d'exemple un fort potentiel de développement. Dans le secteur de l'emballage, premier secteur demandeur en plastique, l'emballage alimentaire est celui qui présente la croissance la plus élevée. C'est de là que découle intérêt pour le développement d'un nouvel emballage alimentaire biodégradable [2]. On a choisi le polyacide lactique (PLA), vu leur disponibilité, leur coût, leur biodégradabilité et surtout leur propriétés complémentaires. Le PLA est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques-unes comme le biomédical, sacs d'emballage, ustensiles ménagers ou dans le textile habillement [3]. Malgré une bonne transparence et une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante, le PLA présente des propriétés mécaniques et barrières moyennes pour devenir un bon emballage alimentaire.

Notre tentative a été faite pour améliorer la souplesse et d'autres propriétés en mélangeant le PLA avec d'autres huiles végétales, à savoir, l'huile de soja époxydée et l'huiles de tournesol époxydée que nous avons modifié chimiquement par la réaction d'époxydation, sont testées. Pour cela, quatre formulations PLA/HTE/HSE (100/00/00 ; 100/20/00 ; 100/00/20 ; 100/10/10) ont été élaborées. Des prélèvements ont été effectués en fonction du temps. Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles des quatre formulations à trois températures : 20 et 40 et 80°C pendant 10 jours avec agitation continue ainsi la variation du pH l'eau de mer. Cela, en plus des méthodes analytiques à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR) et la spectroscopie UV-visible ont été appliquées.

Ce manuscrit s'articule en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation des produits et les techniques expérimentales utilisées pour l'étude des différents modes de la migration de ce matériau. Le deuxième chapitre comportera les résultats obtenus. Il est suivi d'une conclusion.

Chapitre I

Matériels

Et

Méthodes

Le présent chapitre est consacré à la présentation des produits et des techniques expérimentales utilisées permettant d'étudier le phénomène de migration de nouveau matériau élaboré.

I.1. Durée et lieu de travail

Notre démarche expérimentale a été réalisée dans les laboratoires de technologie alimentaire, d'écologie végétale et d'écologie animale au sein la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie ainsi au laboratoire de génie physique de la faculté de Sciences de Matière, de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, dans la période allant du 12/04/2021 au 20/06/2021.

L'organigramme expérimental est illustré dans le schéma I.1.

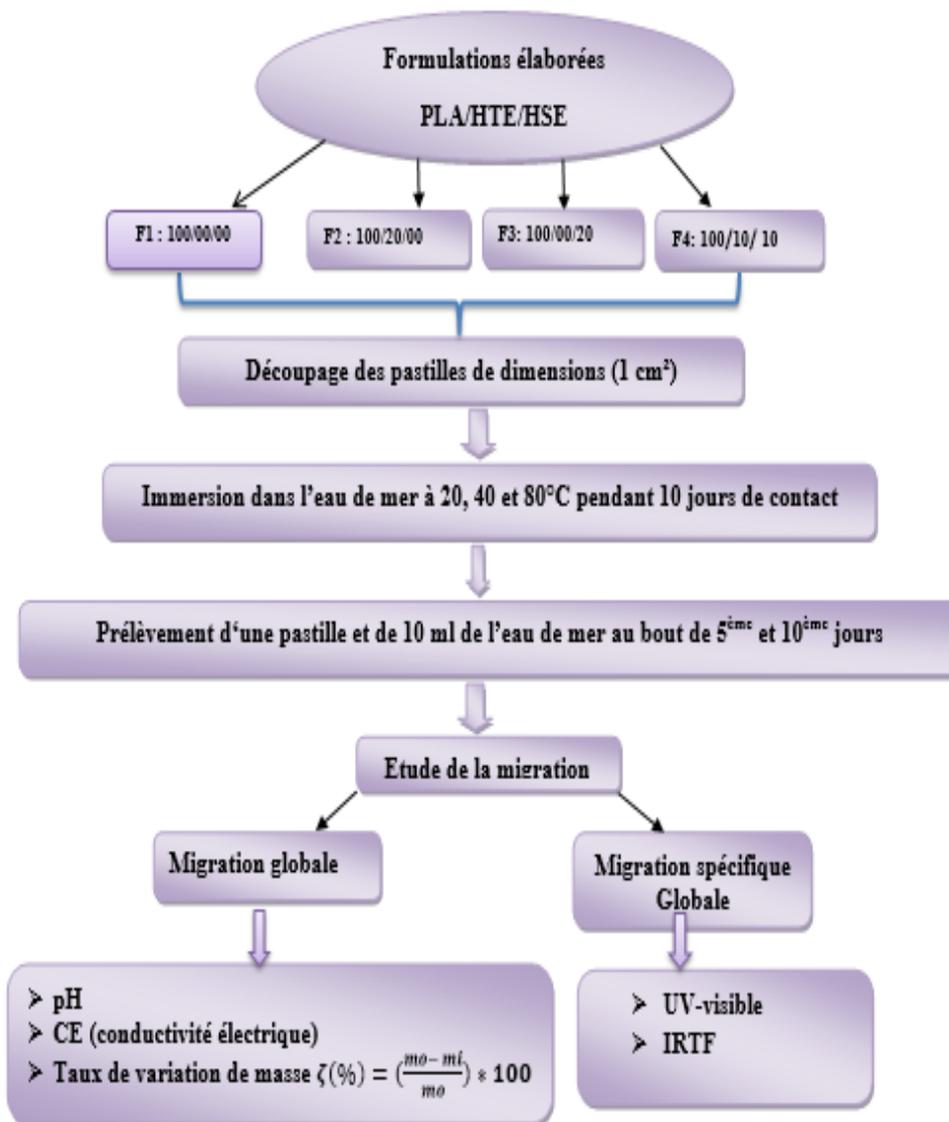


Figure I. 1 : Organigramme du protocole expérimental

I.2. Matériaux utilisés

I.2.1. Acide polylactique

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique thermoplastique linéaire sous forme de grains de couleur jaunâtre. Ses principales caractéristiques sont présentées dans le tableau I.1 [4].

Tableau I. 1: Caractéristiques de PLA utilisé [4].

<i>Propriétés</i>	<i>Valeurs</i>
Densité	1.24
Point de fusion	°C180
Clarté	Transparent
Transition vitreuse	Transition vitreuse 55-60 °C
Allongement à la rupture	6%

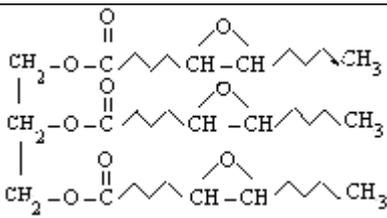
I.2.2. Huiles époxydées

Dans une optique de chimie verte respectueuse de l'environnement et intégrant le concept de développement durable, nous nous sommes intéressés à deux huiles de tournesol et de soja comme ressources naturelles renouvelables que nous avons modifiées chimiquement par la réaction d'époxydation pour obtenir deux huiles époxydées : huile de tournesol époxydée (HTE) et huile soja époxydée (HSE).

I.3. Milieux utilisés

L'eau de mer a été collectée à la plage d'Ain Safia d'Oran-Algérie- caractérisée par un pH de 8.18 et d'une conductivité électrique de l'ordre de $24,5 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le tableau II.2 représente l'ensemble des produits chimiques utilisés lors de cette étude.

Tableau I. 2 Différents produits chimiques utilisés

Produits utilises	Formules chimiques
HTE	
HSE	$ \begin{array}{c} R_1-CH-CH-R_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} $ <p> $R_1: CH_3(CH_2)_m$ $R_2: (CH_2)_n CO_2$ </p>
Chloroforme	$CHCl_3$
Acide nitrique	HNO_3
Acide sulfurique	H_2SO_4
Ethanol	CH_3OH

I.4. Préparation des échantillons

Les différentes formulations des plastiques étudiées ont été réalisées par dissolution. 100g de polymère PLA (grains), découpés en fines lamellés est dissous à chaud et sous agitation magnétique dans le chloroforme, pendant 2h, 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.3).

I. 3: Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PLA)

Formulations élaborées	PLA	HTE	HSE
F1	100	00	00
F2	80	20	00
F3	80	00	20
F4	80	10	10

Un échantillon de chaque formulation sera laissé à l'air libre. Ils ne subiront pas de vieillissement et seront considérés comme des témoins.

I.5. Mode opératoire des essais de migrations

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE [17-20] qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, températures et durées de contact.

On appellera dispositif de migration l'ensemble flacons, pastilles plastiques, aliment et/ou liquide simulant alimentaire. Le dispositif de migration est constitué d'un tube à essai à fermeture hermétique contenant ? mL de l'eau de mer dans lequel est immergé 4 pastilles à base de PLA découpées de chaque formulation, d'une épaisseur de $(2 \pm 0,1)$ mm et d'une surface de $(10 \pm 0,1)$ mm². Ces dernières sont séparées les unes des autres par une bague en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable (**FigurI.2**).

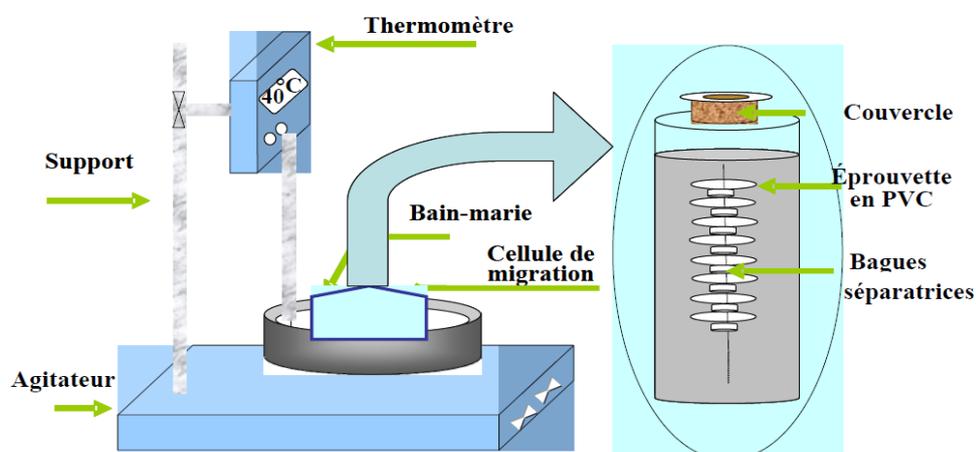


Figure I. 2 : Installation expérimentale des essais de migration.

I.6.Vieillessement dans l'eau de mer

Les différentes pastilles de périmètre 10 mm et de masse moyenne ($0,800\pm 0,010$ g) ont été découpées en carrés, prélevées avec de l'eau distillée.

Le vieillissement par hydrolyse des échantillons dans l'eau de mer a été porté sur une durée de 10 jours avec agitation aux températures de 20, 40 et 80°C.

Les échantillons des formulations (F1, F2, F3, F4) ainsi préparés sont mis dans des tubes à essais remplie de 10 ml d'eau de mer aux températures choisies fermés, l'ensemble est immergé dans le bain marie. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 mL de liquide a été réalisé chaque 48 heures. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque

prélèvement; pour ce faire, une balance analytique de marque GIBERTINI E42 S-B de précision 0,0001g a été utilisée. Ainsi, il a été possible d'étudier l'effet de la température et celui de la composition initiale de l'échantillon (polymère) sur le phénomène migratoire.

I.7.Méthodes de mesures et d'analyses

I.7.1.Mesure de la perte de masse (gravimétrie)

La mesure de la variation de masse des pastilles est effectuée dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles avec l'eau de mer. L'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps a été suivie. Elle est calculée en appliquant la relation suivante [4].

$$\tau (\%) = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100$$

Où :

m_t : masse de la pastille prélevée au temps t après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante.

m_0 : masse initiale de la pastille avant immersion dans l'eau de mer.

I.7.2.Mesure de la conductivité électrique

La conductivité électrique d'une solution dépend des substances dissoutes qu'elle contient, sa mesure permet d'évaluer la quantité totale de solides dissous dans l'eau. La conductivité des solutions a été mesurée avec HANNA EC214 en $ms \cdot cm^{-1}$.

I.7.3. Mesure du pH

Le pH exprimé par une valeur numérique représente la concentration en ions hydrogène du milieu lors du contact des pastilles en fonction de temps. Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre (HANNA HI2211 et calibré avec des solutions standards tamponnées à pH 4 et pH 7).

I.8. Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration

I.8.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et détermination des impuretés dans les polymères et structurales de polymère qui rentre dans la formation du plastique des emballages alimentaires et d'effectuer une étude qualitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Le spectromètre utilisé est de marque JASCO : FT/IR-430 relié à un ordinateur par l'intermédiaire du quel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires programmées sont :

- Résolution : 2 cm^{-1} ;
- Nombre de scans : 40 ;
- Domaine de fréquence. ; (4000 – 400) cm^{-1}

On introduit dans un bécher 1/4 de la pastille à base de PLA et 3 à 4mL de THF (tétrahydrofurane). Ce dernier est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur. Une fois la pastille dissoute, on verse délicatement le contenu sur des supports en verre en faisant en sorte de verser des couches fines pour avoir des films fins. Une fois secs, les films sont retirés à l'aide de l'eau distillée et placés dans des enveloppes à l'abri de l'humidité.

I.8.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour caractériser le stabilisant thermique (HTE) et le plastifiant (DOP) ainsi l'étude cinétique de leurs migrations. L'appareil utilisé est de Marque , le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200, 800] nm appliquée aux mélanges étalons.

Les échantillons sont analysés sous formes de films et liquides absorbants à 210, 230, 238 et 280nm pour stabilisants, charges et plastifiants, respectivement. Ces films sont obtenus suivant le même protocole décrit lors de la préparation des échantillons destinés à l'analyse

par la spectroscopie IRTF. Les films sont placés dans des portes échantillons, qui ont la même dimension que la cellule de l'appareil, puis analysés.

Chapitre II

Resultats

Et

Discussions

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 l'eau de mer.

II.1 Cinétique de la migration globale

II.1.1 Etude de la variation de masse

L'étude préliminaire des interactions est effectuée en se basant sur la variation de masse des échantillons ayant été en contact avec l'eau de mer afin d'estimer la migration des différents additifs du PLA incorporés dans la fabrication d'un biomatériau. L'évolution du taux de perte de masse τ (%) des pastilles en fonction du temps du contact en jours a été suivie,

Avec [5] :

$$\tau (\%) = [(m_t - m_0)] * 100 / m_0 \dots \dots \dots [4]$$

L'intérêt de suivre l'évolution de perte de masse représenté par la relation (II .1) réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit l'eau de mer et les pastilles à base du PLA. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu et s'il y a une augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse, ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu dans la pastille. En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide-liquide).

II.1.1.1 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 (figure II.1) qui donne une idée sur l'allure des courbes et les taux de perte de masse sous l'effet de la température. D'une manière générale, il est bien clair que toutes les courbes présentent la même allure décroissante en fonction du temps au bout de cinq premiers jours de contact; ce qui dénote une perte de masse qui signifie le relargage des additifs contenus initialement dans les pastilles élaborées vers l'eau de mer d'où la contamination de ce dernier et au-delà de cette période, les courbes présentent une allure linéaire, ce qui dénote une la saturation des ports des pastilles d'où un taux de variation de masse reste constant. Ainsi, comme le montre la figure II.1, nous remarquons que la perte de masse la plus élevée correspond à la formulation renforcée simultanément par les deux huiles époxydées (HTE et HSE) suivi des trois formulations

PLA//HTE/00, PLA//00/HSE et PLA//00/00 et cela à deux températures de 20 et 40°C ce qui montre le degré de biodégradabilité de ses formulations par rapport à la formulation témoins. Par contre, dans le cas des essais réalisés à 80°C, la biodégradabilité est plus prononcée dans le cas de PLA/00/00 suivi de PLA/HSE/00 et PLA/00/HTE ainsi PLA/HTE/HSE. Ce qui confirme les résultats obtenus auparavant.

D'une manière générale, notre investigation innovante a permis de réduire le phénomène de dégradation de biopolymère élaboré.

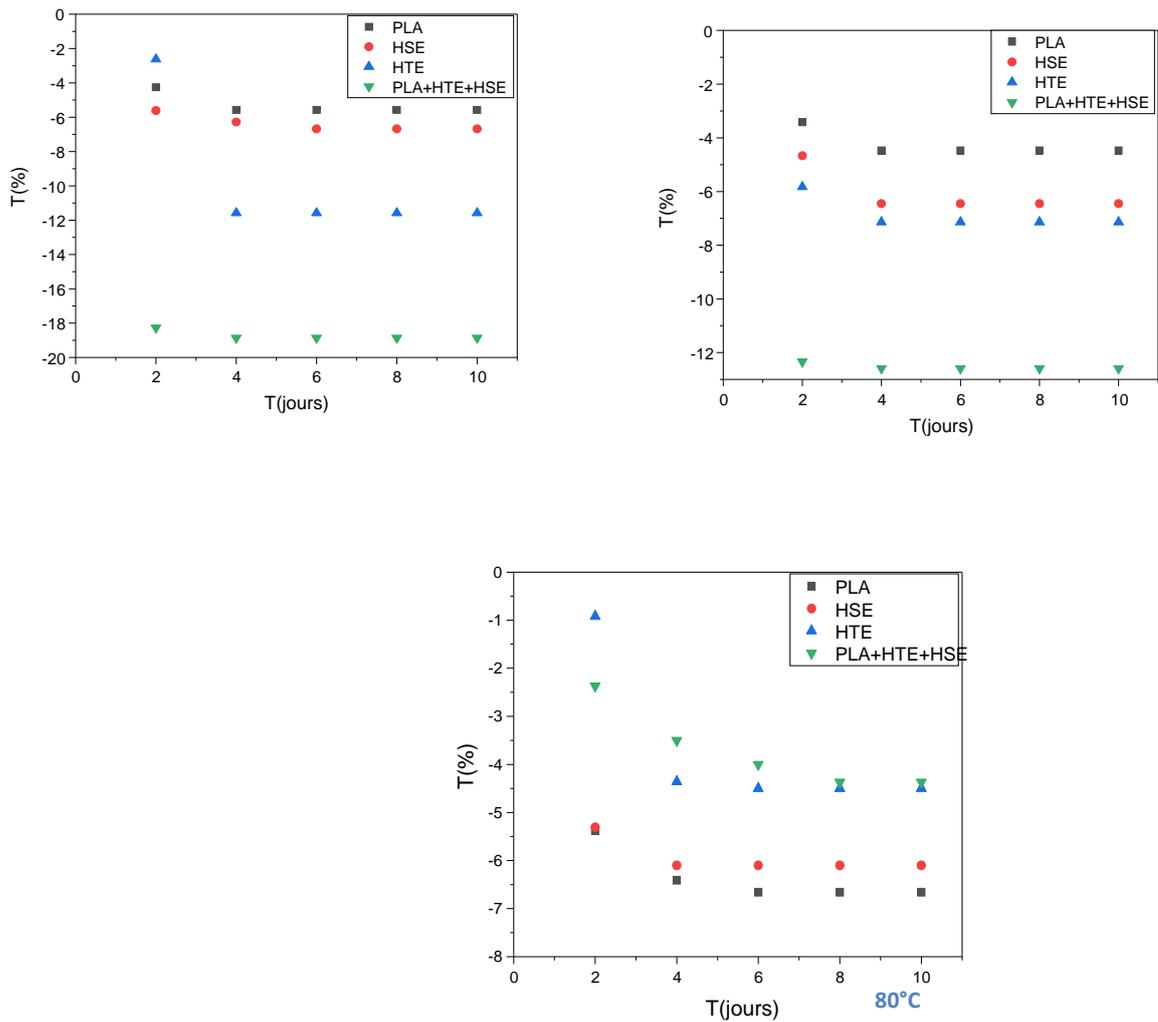


FIGURE II. 1 : Influence de la composition initiale en fonction de temps du contact.

II.1.1.2 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 l'eau de mer à 20, 40 et 80 °C avec agitation dans le cas des quatre formulations élaborées.

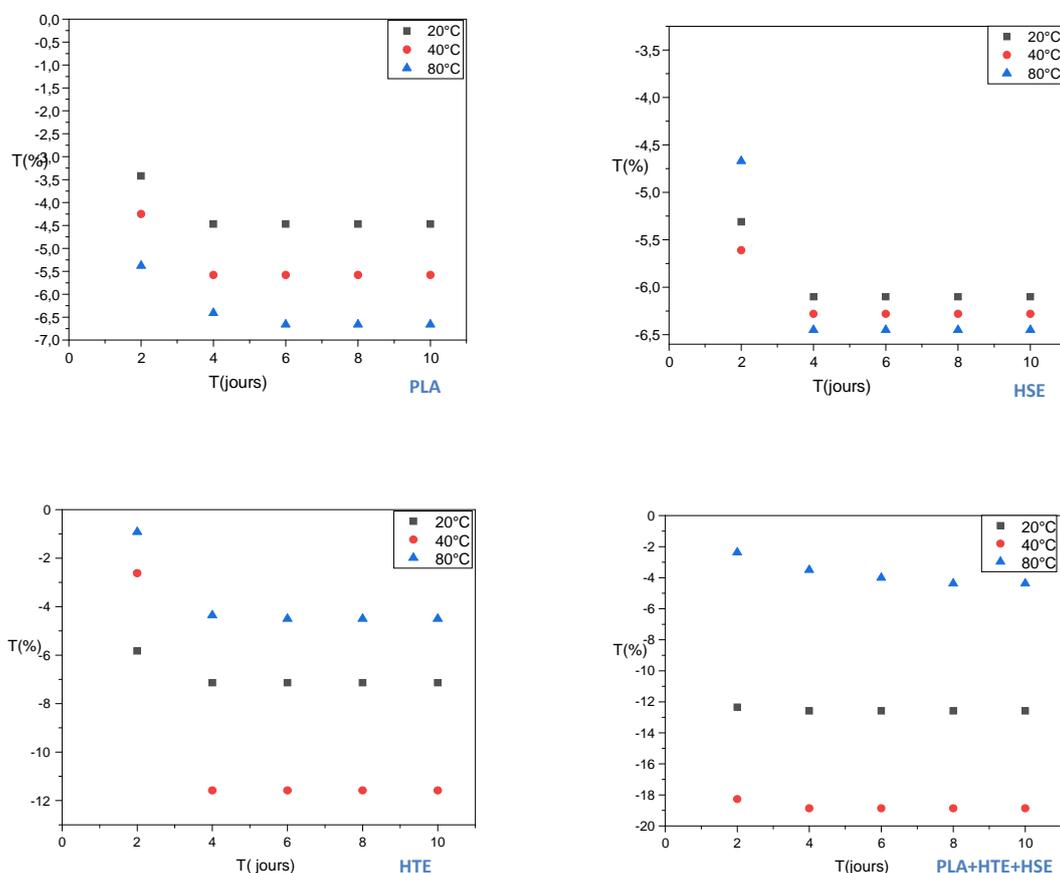


Figure II. 2 Influence de la température sur la variation de masse en fonction du temps en contact

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 II.2) montrent que les taux de perte de masse à la température de 80 et 40°C sont beaucoup plus importants que ceux de la température de 20°C. Cet état de fait serait associé à la forte diffusion de l'eau de mer dans les quatre formulations et qui a été mal éliminé par séchage après les essais de migration, ce qui masque la réelle perte de masse.

Cette hypothèse pourrait être vérifiée par la spectroscopie IRTF où une augmentation de l'intensité devrait être observée. La dégradation hygrothermique dépend de la température. On conclue que la dégradation hygrothermique 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 [6] et [7]. Les résultats de la perte de masse montrent que mélange PLA/HTE/00 affiche une perte de masse de l'ordre de % au bout de 10 jours en comparaison à celle du PLA/00/HSE qui est de l'ordre de -1.33% alors que celle du PLA/00/00 a atteint les -1.66%. En effet, le PLA peut absorber de l'eau, ce qui entraîne l'hydrolyse des liaisons ester et provoque la rupture des chaînes macromoléculaires [6].

En définitive, l'incorporation de deux huiles époxydées dans le PLA résultent en un matériau biodégradable.

II.2.2. Estimation de la migration globale

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques. Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation de la migration globale a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le (tableau II.1).

TABLEAU II. 1. Estimation de la migration globale (mg/dm²).

Formulations		Eau de mer		
		20°C	40°C	80°C
Température				
Migration globale (mg/dm²)	F1	0,0230	0,0054	0,0026
	F2	0,0415	0,0160	0,0102
	F3	0,0500	0,0550	0,0046
	F4	0,0650	0,0070	0,0119

D'après le tableau II.2, on constate que toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10 mg/dm², ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité de milieu utilisé. De plus, les valeurs des migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas de la formulation F1 suivi de F3 et de F2 ainsi F4, ce qui confirme l'efficacité de cette approche pour réduire la migration globale des additifs. Par ailleurs, le taux de migration globale est plus notable dans le cas des essais ayant été réalisé à 80 et 40 °C comparativement à celui de 20°C, cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant le phénomène d'interaction polymères/milieu.

Suite aux résultats obtenus ; nous pouvons conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interaction contenu / contenant.

II.1.3 Variation du pH

Le pH est un paramètre très important rend compte de la concentration en ions H₃O⁺ à l'état dissocié dans le liquide surnageant. Il agit à la fois sur la spécification du contenu en solution, et sur le comportement chimique du contenant. Il est donc nécessaire de s'y intéresser de son influence. L'objectif de cette étude est de pouvoir suivre l'évolution du pH lors de contact des pastilles avec l'eau de mer en fonction du temps lors des essais de migration. Les figures II.4

Illustrent, respectivement, l'influence de la composition initiale, de la température et de la nature de milieu au contact sur l'évolution de pH en fonction de temps.

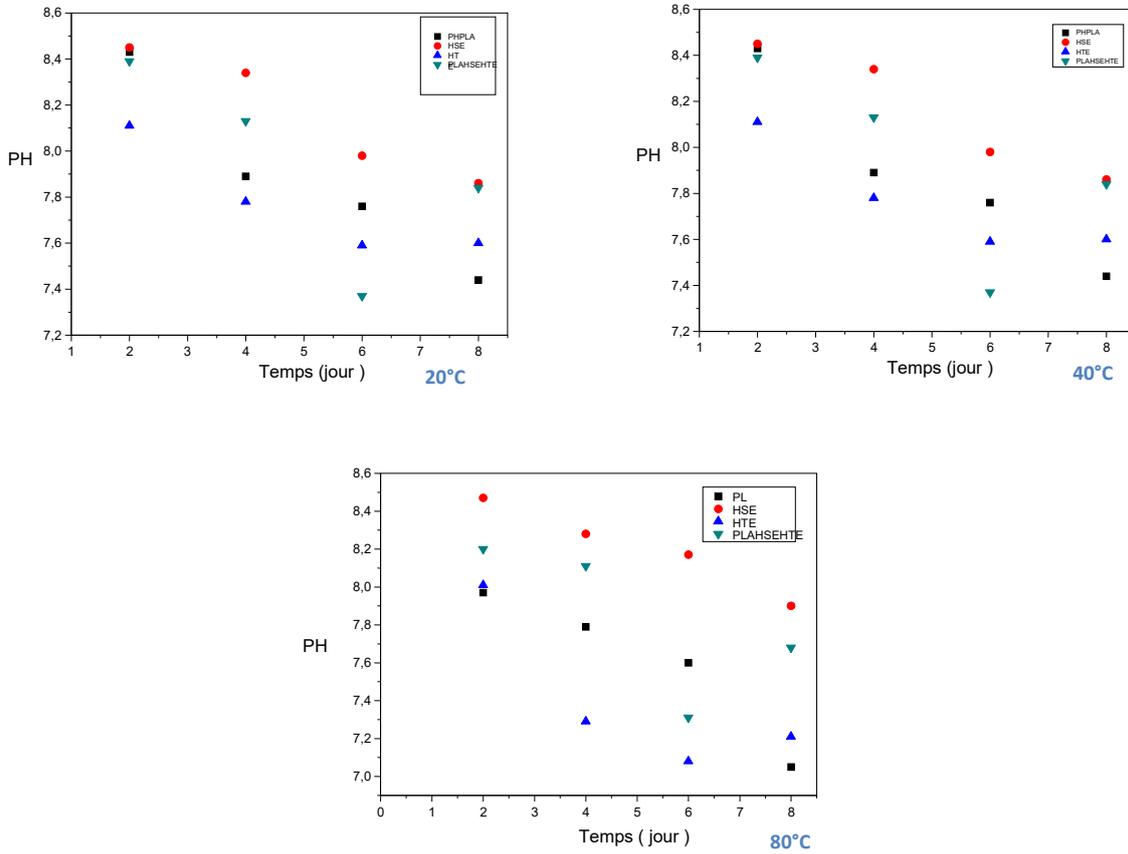


Figure II.3. L'influence de la température sur le PH en fonction de temps en contact

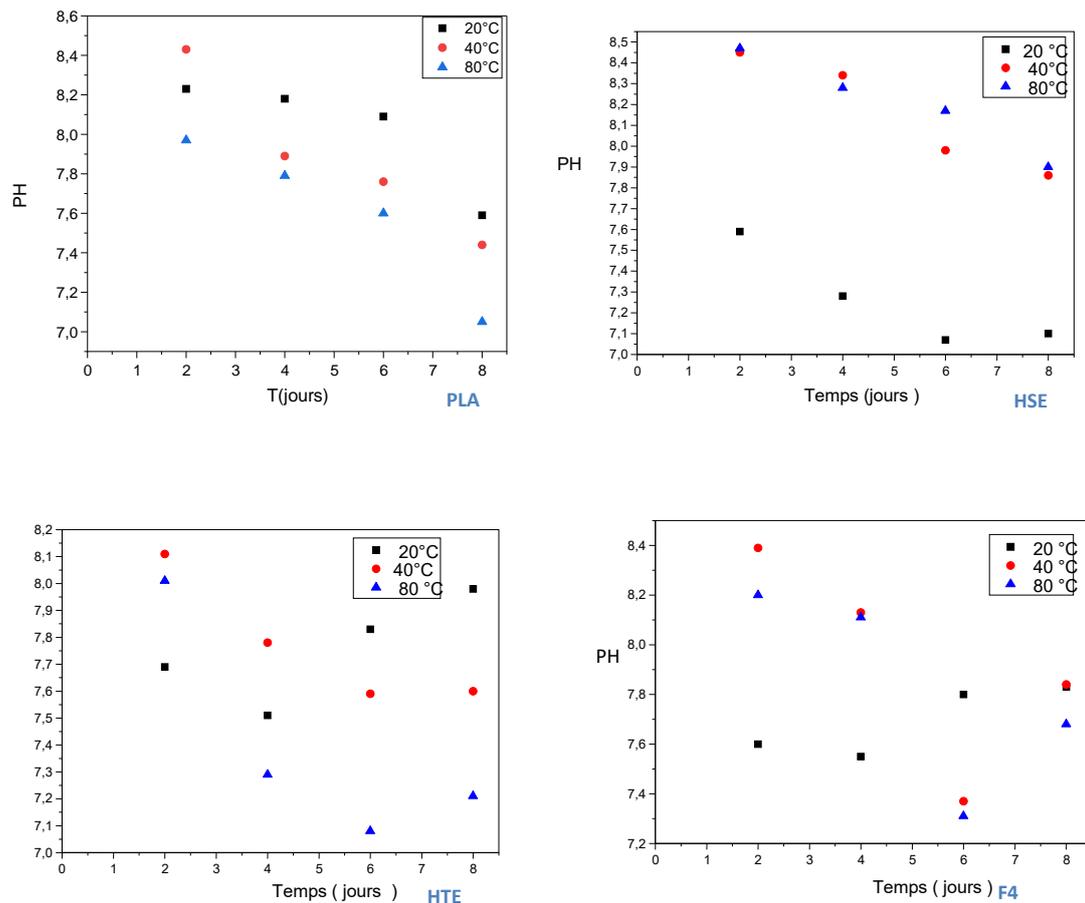


Figure II.4. L'influence de la composition initiale de PH sur la température en fonction de temps de contact

Généralement les résultats illustrés par les figures II.3 à II.4 montrent :

✓ qu'au bout des quatre premiers jours de de contact dans le milieu et à trois températures différentes 20 et 40 et 80°C, l'allure de toutes les courbes est décroissante, les valeurs de pH sont légèrement inférieures au pH initial et cela pour la formulation PLA/00/00, ce qui décrit le phénomène de rélargie. Par ailleurs pour les formulations PLA/HTE/00 et PLA/00/HSE et PLA/HSE/HTE, l'allure des courbes de pH est croissante qui présente des valeurs supérieures au pH initial, cette variation pourrait être liée au fait qu'il y eu des interactions entre les éprouvettes/milieu et au transfert éventuel de certains composés des éprouvettes vers le milieu à 20 et 40 et 80°C.

✓ La cinétique d'augmentation ou de diminution de pH est remarquable à 40 et 80 °C pour les formulations PLA/HTE/00, PLA/00/HSE, PLA/HSE/HTE, l'on observe dans l'eau de mer à 20 °C pour la formulation PLA/00/00.

✓ Une diminution plus rapide du pH pour la température 40 et 80°C contrairement à celle de 20°C, cela est dû à la concentration élevée des ions hydroniums, ce qui confirme que la température est un paramètre favorisant le transfert des additifs de polymère vers le milieu.

✓ Les facteurs de température, de la composition initiale et de la nature de milieu présentent des effets significatifs sur la variation du pH.

II.1.4 Variation de la conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) est un paramètre physico-chimique très important qui permet d'apprécier le degré de minéralisation de l'eau dans la mesure où la plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent se forme d'ions chargé électriquement. Les figures II.5 à II .6 illustrent, respectivement, l'influence de la composition initiale, de la température et la nature de milieu au contact sur l'évolution de la CE en fonction de temps.

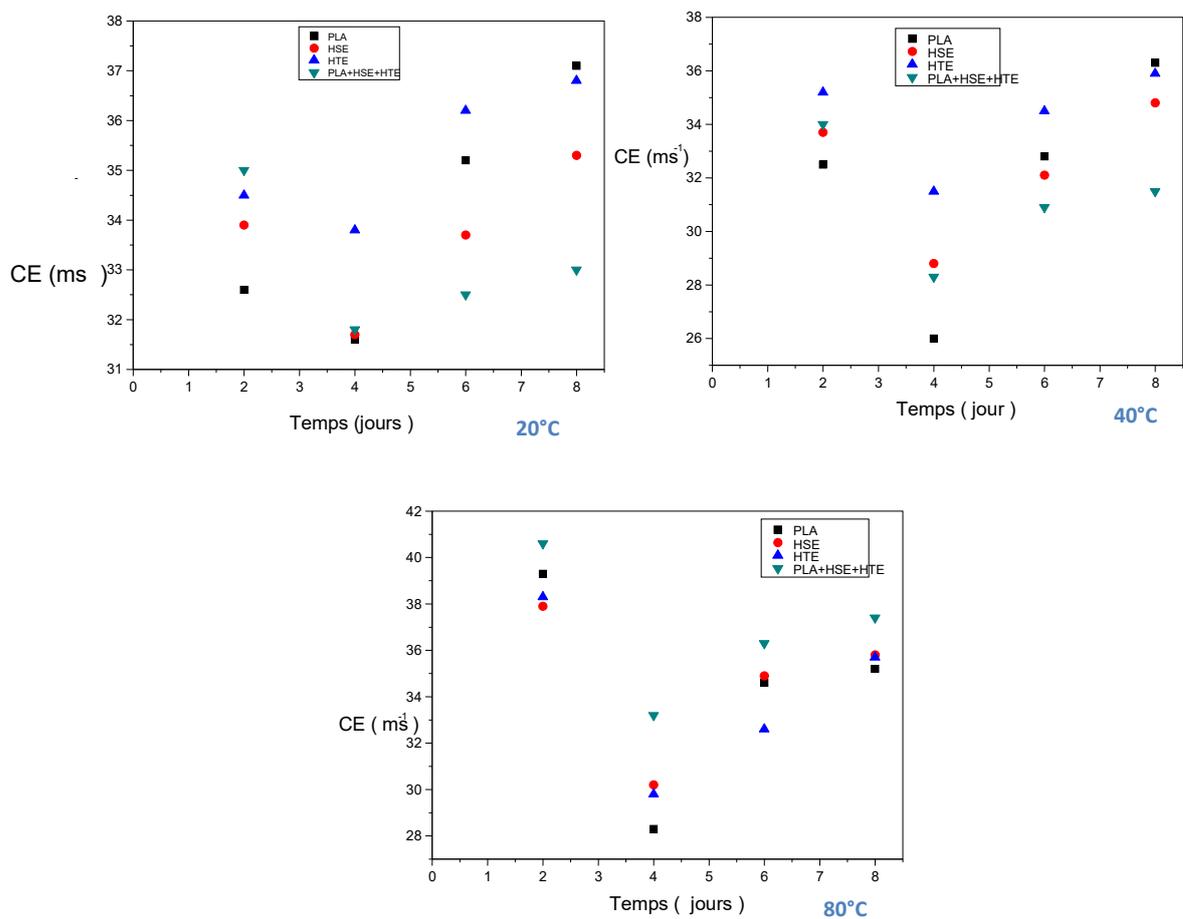


Figure II.5. L'influence de la conductivité électrique sur la température en fonction du temps de contact

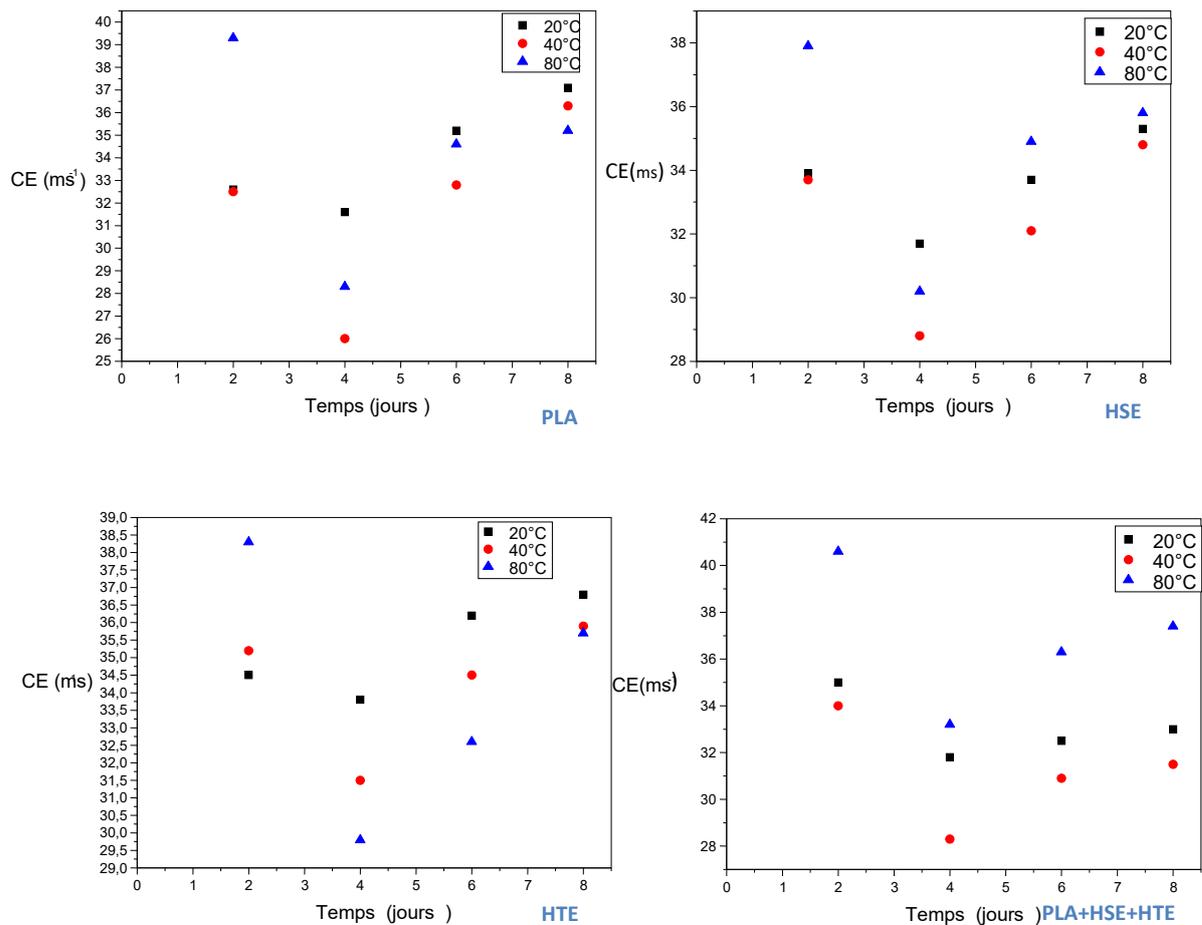


Figure II.6. L'influence de la température sur la conductivité électrique en fonction du temps de contact

Les résultats montrent que la CE est plus importante dans le cas de l'eau de mer riche en sels. La conductivité dépend non seulement de la quantité d'ions mais également de la nature des ions en solution; les sels se dissocient en paires d'ions (anions et cations) qui autorisent le passage du courant électrique. En effet, tous les ions n'ont pas la même conductivité ionique molaire. Plus la température augmente plus la conductivité augmente, ce qui favorise le processus de diffusion de polymère au contact d'une solution. Ce phénomène est plus remarquable à 40 et 80°C contrairement à celle de 20°C sachant que l'activité ionique d'une solution varie avec la température. D'après les courbes illustrées dans la figure II.6 on observe dans l'eau de mer que l'allure des courbes est décroissante dans les deux jours premiers pour les quatre formulations. Cette diminution peut être expliquée par le transfert de certains éléments minéraux du milieu vers les éprouvettes. Par contre, au-delà de 4ème jours, la conductivité croît légèrement. Cette variation confirme qu'il y ait interaction entre les éprouvettes et le milieu.

II.3 Etude de la migration basée sur les techniques d'analyse

II.3.1 Analyse des interactions par IRTF

Dans cette partie, nous aborderons l'étude des interactions entre les différentes éprouvettes à base de PLA et le milieu considérés en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La spectroscopie infrarouge 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.

II.3.1.1 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. Il est à noter que les spectres de toutes les formulations utilisées sont donnés dans la figure II.7 représente la superposition des spectres infrarouges des trois formulations étudiées

Dans cette section, nous étudierons les interactions entre différentes pastilles à base de PLA (PLA/00/00, PLA/HTE/00, PLA/HSE/00; PLA/HTE/HSE) et l'isooctane par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

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.

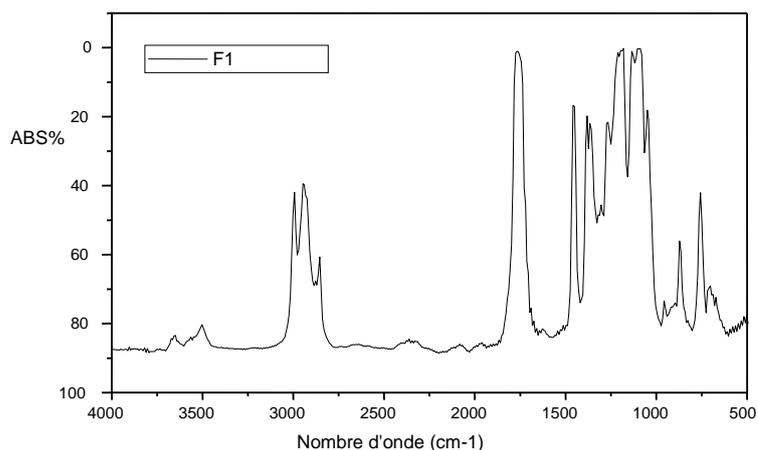


Figure II.5. Spectre IR de la pastille de PLA/00/00 étudiée

Tableau II.5. Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	2996	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	2850	Elongation de (-C-H), (O=C-H), (O-H)
3	1760	Elongation de (C=O)
4	887	Déformation de (-C-H) (O-H)

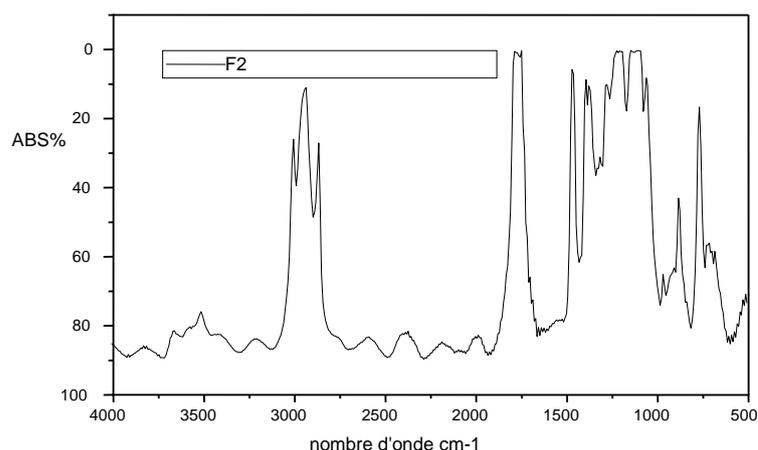
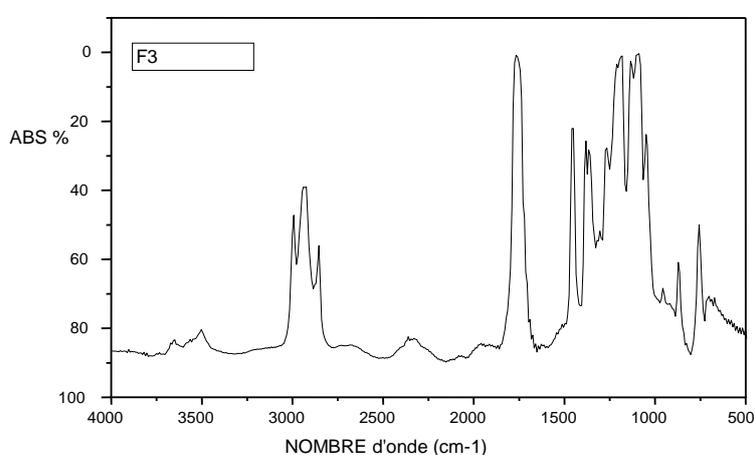


Figure II.6. Spectre IR des pastilles de PLA/HSE/00 étudiée

Tableau II.4.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	3002	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	1418	Déformation de (CH ₂) (CH ₃) (O-H)
3	891	Déformation de (C-H) (O-H)
4	876	Elongation de (CH ₂) (C-H)



FigureII.7. Spectre IR des pastilles de PLA/HTE/00 étudiée

Tableau II.5.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	2801	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	1415	Déformation de (CH ₂) (CH ₃) (O-H)
3	884	Déformation de (C-H) (O-H)
4	790	Elongation de (CH ₂) (C-H)

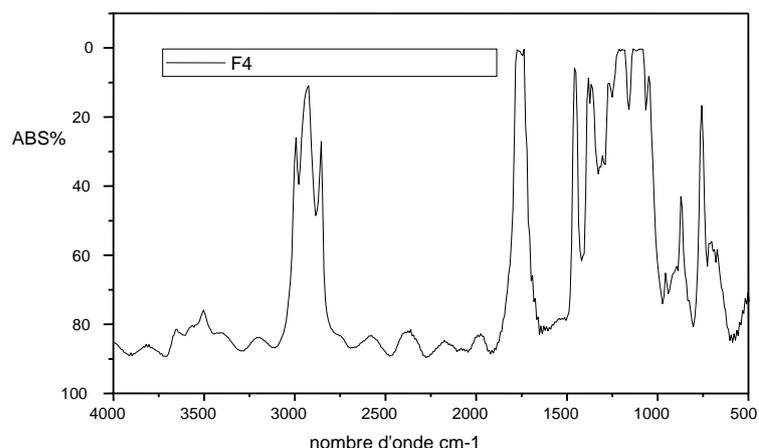


Figure II.8. Spectre IR des pastilles de PLA/00/HSE+HTE étudiée

Tableau II.6. Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	20918	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	1457	Déformation de (CH ₂) (CH ₃) (O-H)
3	877	Déformation de (C-H) (O-H)
4	755	Elongation de (CH ₂) (C-H)

II.5. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis est appliquée pour déterminer les teneurs de plastifiant et de stabilisant thermique entrant dans les quatre formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans l'eau de mer.

L'analyse spectroscopique montre que le maximum d'absorption se situe à 238 nm (groupe carbonyle) pour le DOP (plastifiant) et à 200,230 et 280 nm pour le stabilisant (HTE et/ou HSE). Il est à noter que les courbes d'étalonnage des deux additifs (DOP, HTE).

L'étude de la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE (tableau II.7) donne une idée sur le degré de dégradation des quatre formulations dans l'eau de mer.

De ce tableau, il ressort que dans le cas des quatre formulations, il y a une diminution de la concentration des deux additifs dans l'eau de mer durant 10 jours de contact, ce qui traduit le passage d'additifs dans des pastilles, il y a donc un phénomène de dégradation qui se produit. On peut conclure que la décomposition de F3 est plus prononcée que la décomposition de F2 et F4, ainsi que la décomposition de F1. Ces résultats viennent de confirmer les résultats obtenus auparavant.

Tableau.II.7. Teneurs de DOP et de HTE et/ou HSE.

		20°C				
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)			
		λ (nm)	238	210	230	280
Formulation	F1	11,304	0,696	8,234	8,250	
	F2	10,727	0,452	6,059	8,105	
	F3	10,914	0,528	6,227	8,250	
	F4	11,101	0,646	6,049	8,250	
		40°C				
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)			
		λ (nm)	238	210	230	280
Formulation	F1	11,021	0,293	6,518	8,250	
	F2	10,770	0,194	6,039	8,148	
	F3	10,582	0,151	6,141	8,105	
	F4	10,914	0,105	6,029	8,013	
		80°C				
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)			
		λ (nm)	238	210	230	280
Formulations	F1	10,893	0,422	6,089	8,250	
	F2	10,256	0,161	5,834	7,844	
	F3	11,128	0,508	6,260	8,250	

Chapitre II : Résultats Et Discussions

	F4	10,748	0,392	6,118	8,250
--	-----------	--------	-------	-------	-------

Conclusion

Conclusion

L'étude de la migration des additifs suscités a montré l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact et la teneur initiale en biopolymère (PLA).

L'application de différentes techniques d'analyse telles que l'UV-visible et l'IRTF a permis de suivre les cinétiques de migration.

Nous avons également effectué une étude préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles ayant en contact avec l'eau de mer ainsi que l'étude de l'évolution de pH en fonction du temps de contact.

A la lumière de tous les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

➤ Les résultats obtenus à partir des essais de variation de masse ont montré la présence de deux phénomènes d'interaction qui sont la migration et la pénétration;

➤ Les résultats ont bien montré que l'évolution de taux de migration dépend des facteurs suivants: temps de contact, température et composition initiale du polymère. En effet, les interactions étudiées sont plus importantes dans le cas l'eau de mer à la température 40°C qu'à 20°C. Par ailleurs, c'est les formulations où les huiles époxydées ont été ajoutés qui présentent des taux de variation de masse les plus faibles, ce qui montre l'efficacité de l'incorporation de ces derniers sur le phénomène de migration ;

➤ Les migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm² ;

➤ L'évaluation du pH de l'eau de mer qui s'est manifestée par une augmentation dû au transfert éventuel des constituants des pastilles vers e milieu;

➤ La spectroscopie FTIR a permis d'effectuer des analyses qualitatives et semi quantitatives qui permettent l'identification des espèces migrantes.

➤ Enfin, nous pouvons dire que toutes les analyses effectuées par les différentes techniques d'analyse sont concordantes quant à la migration des additifs HTE et DOP des pastilles en PLA vers les milieux considérés.

A partir de là, il serait intéressant d'approfondir l'étude de la migration spécifique du DOP et de l'HTE par CG /SM.

Référence

bibliographies

Références Bibliographiques

- [1] A, shah. F, hasan.A, hameed.S, ahmed.Biological degradation of plastic. A comprehensive review, *biotechnol adv* 26.246.265.2008.
- [2] F. T. Sejidov, Y. Mansoori, N. Goodarzi. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240, 186-190, 2005.
- [3] S. L. Rosen. *Fundamental principles of polymeric materials*. New York: Wiley; 1993.
- [4] Nature work LLC (France).
- [5] Boussoum, M. O., Hocine, Y. R. (2012). Reducing the migration of additives from plasticised poly (vinyl chloride). *International Journal of Environmental Studies*, (January), p37–41.
- [6] Lionel.S .(2011). Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA ,Université de Haute Alsace - Mulhouse, Français. NNT : 2011MULH6151 .PP172.
- [7] Lisa. K., & Imane, M. (2018). Mémoire de Master En Génie Des Procédés UNIV-Mira Bejaia Etude d'un composite à base de l'acide poly- lactide chargé d'un déchet de produit agroalimentaire, p40.

Résumé

Résumé

Le choix d'une matière plastique pour une application déterminée, les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressource renouvelables. Le but de notre travail consiste à élaborer des nouveaux matériaux biodégradables, et avec un prix de revient raisonnable. Nous sommes intéressés à l'étude du comportement d'un biomatériau élaboré à partir de l'acide polylactique (PLA) renforcé ou non par deux huiles époxydées (HTE et HSE) dans le milieu marin. Pour se faire des essais de migration ont été effectués à 20, 40 et à 80°C avec agitation dans l'eau de mer. Le phénomène

de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles des quatre formulations et la variation du pH de milieu considéré. Cette étude a requis l'utilisation de deux techniques d'analyse : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectroscopie UV-visible.

D'une manière générale, cette étude a permis de mettre en évidence la biodégradabilité de nouveaux matériaux élaborés.

Mots clés : Acide polylactique, migration, biodégradation, biopolymères, HTE, HSE.

Summary

The choice of a plastic material for a specific application, environmental constraints and new regulations concerning the recycling of plastic waste have pushed manufacturers to develop new materials from renewable resources. The goal of our work is to develop new biodegradable materials, and with a reasonable cost price. We are interested in studying the behavior of a biomaterial produced from polylactic acid (PLA) reinforced or not by two epoxidized oils (HTE and HSE) in the marine environment. To do this, migration tests were carried out at 20, 40 and 80 ° C with stirring in sea water. The phenomenon migration is studied based on a preliminary analysis based on the variation of mass of the pellets of the four formulations and the variation in the pH of the medium considered. This study required the use of two analytical techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and UV-visible spectroscopy.

In general, this study has demonstrated the biodegradability of new materials developed.

Keywords: Polylactic acid, migration, biodegradation, biopolymers, HTE, HSE.

ملخص

دفع اختيار مادة بلاستيكية لتطبيق معين ، والقيود البيئية واللوائح الجديدة المتعلقة بإعادة تدوير النفايات البلاستيكية ، الشركات المصنعة إلى تطوير مواد جديدة من الموارد المتجددة. الهدف من عملنا هو تطوير مواد جديدة قابلة للتحلل ، وبسعر تكلفة معقول. نحن مهتمون بدراسة في البيئة البحرية. (HTE و HSE) معزز أو غير معزز بزيت إيبوكسيد (PLA) سلوك مادة حيوية منتجة من حمض عديد اللينيك للقيام بذلك ، تم إجراء اختبارات الهجرة عند درجات حرارة 20 و 40 و 80 درجة مئوية مع التقليب في مياه البحر. الظاهرة تتم دراسة الهجرة بناءً على تحليل أولي يعتمد على تباين كتلة حبيبات الصيغ الأربعة والتباين في الأس الهيدروجيني للوسط المعتبر. تطلبت هذه الدراسة استخدام تقنيتين تحليليتين: التحليل الطيفي والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية (FTIR) بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه بشكل عام ، أتاحت هذه الدراسة إثبات قابلية التحلل البيولوجي للمواد الجديدة التي تم تطويرها

HTE ، HSE. الكلمات المفتاحية: حمض عديد اللينيك ، الهجرة ، التحلل البيولوجي ، البوليمرات الحيوية ،