

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
Republique Algerienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ibn Khaldoun –Tiaret-



Faculté Sciences de la Nature et de la Vie

Département de Nutrition et Technologie Agroalimentaire

de fin d'études Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Biotechnologie

Spécialité : Biotechnologie microbienne

Thème :

*Elaboration d'un biopolymère renforcé par des huiles époxydées*

*en vue de réduire un additif cancérigène (phtalates).*

Présenté par :

BENAHMED Chahrazed  
MERZOUK Maroua  
OUIDAH Hassina

Sous la direction de

M<sup>r</sup> M.O. BOUSSOUM

Soutenu publiquement le 14/07/2021.

Jury :

- Président: M<sup>r</sup> ALI NEHARI AEK
- Encadrant : M<sup>r</sup> BOUSSOUM M.O
- Examinatrice : M<sup>me</sup> OULBACHIRE K

Grade

MCA ; U.Tiaret  
MCA ; U.Tiaret  
Pr; U.Tiaret

Année universitaire:2020/2021

## *Remerciements*

*Nous remercions ALLAH, le tout puissant qui nous a Aidé 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 Mimouna, 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 Djamel, 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.*

*Impossible de ne pas citer l'homme qui a été toujours présent pour moi : Mon marié Yassine pour avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années. Merci de tout mon coeur 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.*

*A ma belle-mère Khaldia Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu m'as porté. A mes chers nièces Yara, Serine, Ikhlâs et wejdane que j'adore et je les souhaite que de la réussite et le bonheur dans leur vie; A mes frères Younes et Ibrahim ; A mes chères sœurs Zineb, Nadjet, Amina , Siham et Sarah que j'aime profondément je vous souhaitez que de la réussite et plein de succès dans votre vies., je 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.*

*Chahrazed*

## *Dédicace*

*Ma adorée et adorable Maman Saadia pour m'avoir donné la vie et la joie de vivre. Ta bonne éducation, tes conseils et tes bénédictions ne m'ont jamais fait défaut. Que Dieu le Tout Puissant soit avec Toi et t'accorde une meilleure santé.*

*A ma cher tante : Djazia*

*Mes vénérés et Idoles pères: Ahmed et Bakhti, En guise de reconnaissance de l'immense bien que vous allez faire pour moi concernant mon éducation qui aboutit aujourd'hui à la réalisation de cette recherche.*

*Toute ma gratitude et mes profonds sentiments.*

*Que Dieu le Tout Puissant te prodigue une meilleure santé et t'assiste dans tout ce que tu entreprends.*

*A ma chère sœur : Fatima*

*A mes frères : Kadi , Mohamed et Mahmoud*

*A Toutes mes camarades de la spécialité Biotechnologie microbienne*

*A toute ma famille grands et Petits*

*Maroua*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à :*

*Mon père Amhamed 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 vos et  
vous accorde une meilleure santé.*

*Ma sœur : Khadidja et mes neveux Adem, Yahia et Ahmed.*

*À mes chères frères : Abdallah, Safi, Ahmed.*

*Mes amies, qui ont toujours été à mes côtés et avec qui j'ai partagé les  
meilleurs moments de ma vie*

*Toute la famille Ouidah et Benameur*

*A toute la promotion Biotechnologies Microbienne*

*Hassina*

### **Liste des abréviations**

<b>HSE :</b>	Huile de soja époxydes
<b>HTE :</b>	Huile de tournesol époxydes
<b>IRTF :</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>PLA :</b>	Acide poly lactique
<b>DOP :</b>	Di-Octyle Phtalate
<b>PVC :</b>	polychlorure de vinyle
<b>CEE :</b>	Commission des communautés européennes

## *LISTE DES FIGURES*

---

### **Chapitre I**

<b>Figure I.1.</b> Organigramme du protocole en expérimentale .....	5
<b>Figure I.2.</b> Bain marie et les bocaux des échantillons .....	7
<b>Figure I.3.</b> Essais d'enfouissement dans le sol .....	8

### **Chapitre II**

<b>Figure II.1.</b> Influence de la composition initiale sur la variation de masse .....	17
<b>Figure II.2.</b> Influence de la température sur le taux de variation de masse .....	18
<b>Figure II.3.</b> Influence de la composition initiale en PLA sur l'évolution de pH .....	19
<b>Figure II.4.</b> Influence de la température sur l'évolution de pH .....	20
<b>Figure II.5.</b> Spectre IR des pastilles de PLA/00/00 étudiées .....	22
<b>Figure II.6.</b> Spectre IR des pastilles de PLA/HSE/00 étudiées .....	23
<b>Figure II.7.</b> Spectre IR des pastilles de PLA/HTE/00 étudiées .....	23
<b>Figure II.8.</b> Spectre IR des pastilles de PLA/00/HSE+HTE étudiées .....	24
<b>Figure II.9.</b> superposition des spectres infrarouges des formulation étudiées F1/F2/F3/F4 .....	25

## *LISTE DES TABLEAUX*

---

### **Chapitre I**

<b>Tableau I.1.</b> Caractéristiques de PLA utilisé .....	6
<b>Tableau I.2.</b> Formulations réalisées .....	7

### **Chapitre II**

<b>Tableau II.1.</b> Composition du sol étudié .....	13
<b>Tableau II.2.</b> Evolution du taux d'humidité .....	14
<b>Tableau II.3.</b> Evolution de taux de variation de masse des éprouvettes .....	14
<b>Tableau II.4.</b> Evolution du Ph en fonction de temps d'enfouissement .....	15
<b>Tableau II.5.</b> Evolution de taux de la matière organique et calcaire dans le sol .....	16
<b>Tableau II.6.</b> Estimation de la migration.....	21
<b>Tableau II.7.</b> Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA/00/00 étudiées.....	22
<b>Tableau II.8.</b> Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA/HSE/00 étudiées.....	22
<b>Tableau II.9.</b> Principales bandes caractéristiques du spectre infra rouge des pastilles de PLA/HTE/00 étudiées.....	23
<b>Tableau II.10.</b> Principales bandes caractéristiques du spectre infra rouge des pastilles de PLA/00/HSE+HTE étudiées.....	24
<b>Tableau II.11.</b> Principales bandes caractéristiques du spectre infra rouge des pastilles de formulations étudiées.....	25
<b>Tableau II.12.</b> la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE.....	25
<b>Tableau II.13.</b> la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE.....	26
<b>Tableau II.14.</b> DO des bactéries en contact des biopolymères synthétisés en fonction de temp (solution du sol $10^{-3}$ ).....	26
<b>Tableau II.15.</b> DO des bactéries en contact des biopolymères synthétisés en fonction de temp (solution du sol $10^{-5}$ ).....	27
<b>Tableau II.16.</b> DO des bactéries en contact des biopolymères synthétisés en fonction de temp (solution du Isooctane).....	27



# *TABLE DE MATIERES*

---

Liste des Abréviations .....	I
Liste des figures .....	II
Liste des Tableaux.....	III
Introduction	

# CHAPITRE I

## Méthodologie expérimentale

I.1 Duré et lieu de travail.....	4
I.2. Matériaux utilisés .....	6
I.2.1. Poly acide lactique .....	6
I.2.2. Huiles époxydes .....	6
I.2.3. Sol agricole .....	6
I.2.4 .Isooctane .....	6
I.2.5 .Préparation des échantillon .....	6
I.3. Dégradation de matériau .....	7
I.3.1. Dégradation chimique dans l'isooctane .....	7
I.3.2. Dégradation du matériau dans le sol .....	8
I.4. Mesure de la perte de masse (gravimétrie) .....	8
I.5. Analyse de sol .....	8
I.5.1. Evaluation du pH eau .....	8
I.5. 2. Evaluation du pHKCl.....	9
I.5.3. Evaluation de l'humidité .....	9
I.5.4. Matière organique total de sol .....	9
I.5.5. Calcaire actif .....	9
I.5.6. Granulométrie .....	10
I. 5.7. Analyse microbiologiques .....	10
I. 5.7.1. Préparation des dilutions.....	11
I.5.7.2.Ensemencement sur boites de pétri.....	11
I.6. Analyses spectroscopiques.....	11
I.6.1. Spectroscopie Infra-Rouge(IRTF) .....	12

## **CHAPITRE II**

### **Résultats et interprétations**

II.1. Etude du comportement des formulations dans le sol .....	13
II.1.1. Composition du sol utilisé .....	13
II.1.2. Taux de l'humidité .....	13
II.1.3. Taux de variation de masse .....	14
II.1.4. Evolution du pH .....	15
II.1.5. Evolution de la matière organique et du calcaire total .....	15
II.2. Dégradation chimique du matériau dans l'isooctane.....	16
II.2.1. Variation de perte de masse.....	16
II.2.2. Variation du pH .....	16
II.3. Etude de migration globale .....	21
II.3.1. Application de la spectroscopie infrarouge .....	21
II.3.2. Application de la spectroscopie UV-visible.....	25
II.5.1 Analyses microbiologique.....	26

### **Conclusion**

### **Références bibliographiques**

### **Annexe**

# *Introduction Générale*

L'emballage alimentaire est un assemblage de matériaux destinés à protéger le produit. Il contient temporairement un aliment pour l'isoler de son environnement, le conserver, le transporter ou pour le mettre en valeur dans un objectif commercial ou esthétique. La couche interne de cet emballage doit être « apte au contact alimentaire ». L'emballage doit montrer aussi l'information nutritionnelle et la date limite de consommation des aliments (**Riquet, 1998**).

Les matières plastiques ont acquis depuis de nombreuses années une place particulièrement importante dans l'industrie agroalimentaire ainsi que celui des produits pharmaceutiques et cosmétiques (**Durand, 1996**). Ils la doivent à la grande variété des polymères et matériaux qui en dérivent comme à la facilité de leur adaptation à de multiples usages, ainsi qu'à la sécurité que leur confère l'usage unique sur le plan de l'hygiène et de l'emploi par le consommateur. Les matières plastiques contiennent de nombreux adjuvants : antioxydants, lubrifiants, agents nucléons, agents antistatiques...etc (**Fontanille et al., 2013**).

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. Pour 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 minimales 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) (**Pothen, 1998**).

Parmi les matériaux plastiques les plus courants, on s'intéresse à l'acide polylactique (PLA) qui 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 ou d'autres substances riches en glucides comme le maïs, le sucre ou le blé (**Feigenbaum et Barthelemy, 2006**).

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.

Le but de ce travail est de rechercher une nouvelle formulation pour les emballages plastiques, qui soit, à la fois, plus ou moins biodégradable et à un prix abordable et 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 élaboré quatre formulations à base de PLA chargées ou non par des huiles époxydées (100/00/00, 100/20/00, 100/00/20, 100/10/10) ont été testées.

Pour le renfort, notre choix est porté sur deux huiles (tournesol et soja), polymères dérivés de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de soja époxydée issus de ressources naturelles renouvelables. En effet ces, huiles sont ajoutées dans le but de combler le manque mécanique et thermique de matrice en PLA pour obtenir des matériaux avec des propriétés compétitives à ceux des résines pétrochimiques.

Pour ce faire, les essais de migration ont porté sur des éprouvettes découpées à partir des quatre formulations réalisées –PLA/HTE/HSE- de compositions différentes (100/00/00, 100/20/00, 100/00/20, 100/10/10), en contact avec deux milieux, d'une part, l'isooctane considéré comme un milieu simulateur gras sur une durée de 10 jours sous l'effet d'une agitation contenue, à deux températures différentes de 20 et 40°C, et d'autre part, le sol durant deux mois d'enfouissement dans des récipients contenant 3kg de sol pris dans la zone agricole de sidi Abed, wilaya de Tiaret. Un échantillon de chaque formulation a été prélevé chaque 15 jour. 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-*

## *Matériel et méthodes*



**I.1. Durée et lieu de travail**

Notre approche expérimentale a été réalisée aux laboratoires de sciences du sol, biotechnologie végétale, technologie alimentaire, écologie végétale, biochimie, biotechnologie microbienne et microbiologie de la faculté des sciences de la nature et de la vie ainsi au laboratoire physique de sciences la matière, de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, dans une période allant du 01/04 au 30/06/2021.

Ce chapitre est donc consacré à la présentation des produits et de techniques expérimentales permettant d'étudier différentes méthodes de dégradation de nouveaux biomatériaux élaborés à base de l'acide polylactique (PLA) renforcé ou non par des huiles époxydées biosourcées. Notre protocole expérimental est résumé dans l'organigramme ci-dessous (schéma I.1).

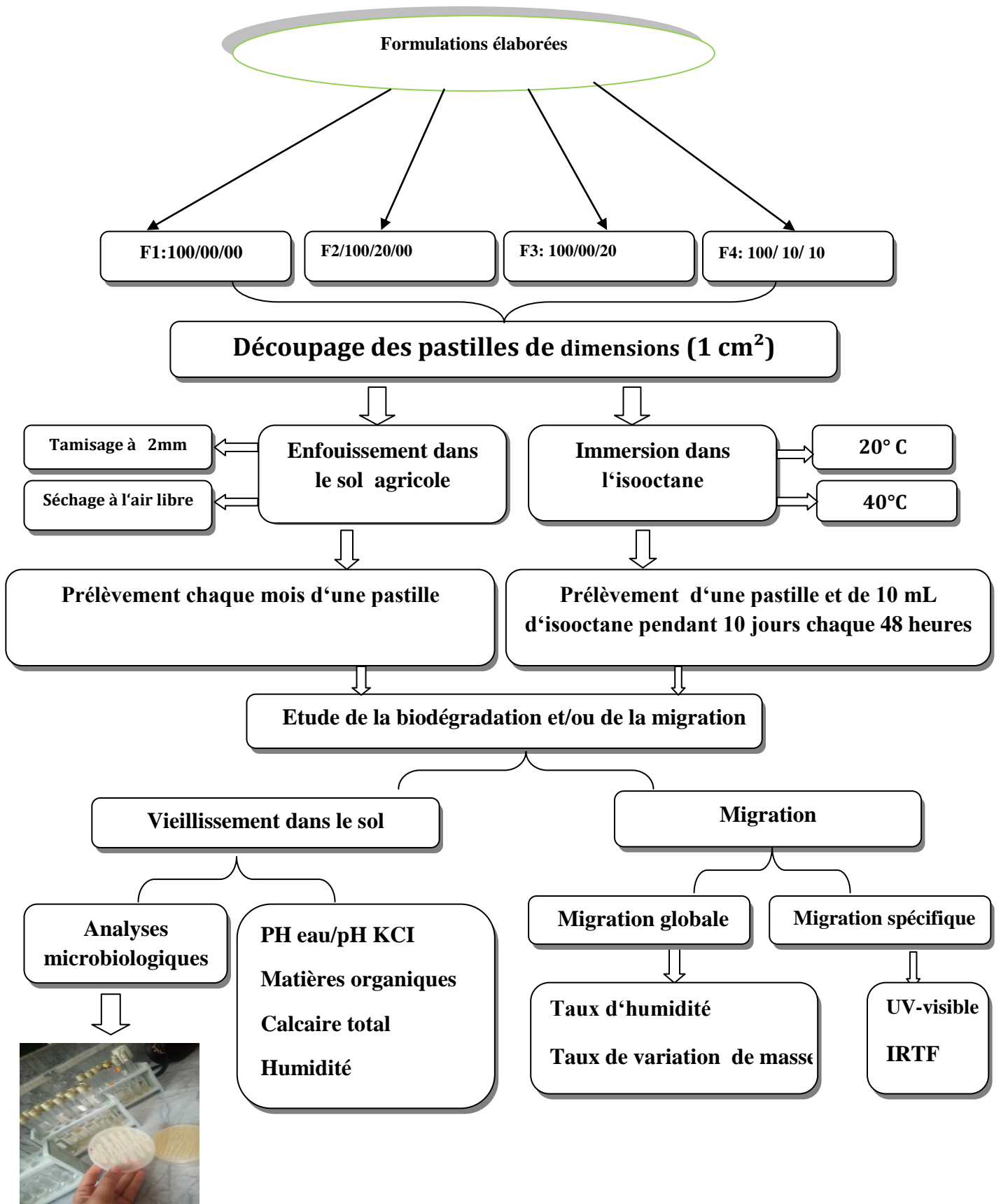


Schéma I.1 : Organigramme du protocole expérimental

## I.2. Matériaux utilisés

### I.2.1. Acide polylactique

L'acide polylactique multi-usage est fabriqué par Nature Works LLC sous le grade PLA classe 2003 D (France). Il est de couleur jaune clair, ses caractéristiques principales sont présentées dans le tableau I.1 (Ainas, 2017).

**Tableaux I.1 :** Caractéristiques de PLA utilisé (Ainas, 2017).

Propriétés	Valeurs
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

Nous nous intéressons à deux huiles de tournesol et de soja en tant que ressources naturelles renouvelables, que nous avons modifiées chimiquement par réaction d'époxydation pour obtenir deux huiles époxydées.

### I.2.3. Sol agricole

Le sol sélectionné a été prélevé dans la zone agricole de Sidi Abed de Sougeur « Wilaya de Tiaret », séché à l'air libre pendant deux jours, broyé et tamisé à 2 mm.

### I.2.4. Isooctane

Le vieillissement par hydrolyse des échantillons dans l'isooctane a été réalisé dans une période de 10 jours sous agitation à deux températures de 20 et de 40°C.

### I.2.5. Préparation des échantillons

Différentes formulations des plastiques élaborées ont été réalisées par dissolution de 20g de la résine de PLA dans 150mL de chloroforme pendant 2 heures sous agitation et sous ébullition, puis 4 g de chacune des huiles époxydées ont été ajoutés. Le mélange parfaitement

homogène ainsi obtenu est placé entre deux plaques pendant 5 minutes pour obtenir l'épaisseur désirée. (Tableau. I. 2).

Un échantillon de chaque formulation sera laissé à l'air libre. Ils ne subiront pas de vieillissement et seront considérés comme des témoins. La dégradation de ces matériaux s'est produite dans divers environnements. L'évaluation de la perte de masse et du pH a été suivie en fonction du temps.

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

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

### I.3. Dégradation de matériau

#### I.3.1. Dégradation chimique dans l'isooctane

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

Les formulations préparées sont placés dans des flacons en verre, chacun rempli de 100 ml d'isooctane à température choisie, bien fermés, dont le tout est immergé dans un bain marie secouer pour une période de vieillissement de 10 jours. Un échantillon de chaque formulation ainsi que 10 ml de liquide ont été prélevés chaque deux jours.



**Figure I.1:** Installation des essais de migration

### I.3.2. Dégradation du matériau dans le sol

Le vieillissement a débuté avril 2021 pour une durée de 3 mois en sol aérobie à température ambiante. Quatre échantillons sont prélevés sur chaque formulation, dans le sol, et toutes les deux semaines. Afin de compenser les pertes d'eau et de maintenir une humidité adéquate, l'irrigation se fait avec de l'eau de robinier avec un pH de 5,6 dans chaque récipient.

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.



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

### I.4. 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 a été calculée pour chaque échantillon à l'aide d'une balance analytique de précision selon La formule suivante:

$$\text{Perte de masse (\%)} : \tau (\%) = 100 \cdot [(m_0 - m_t) / m_0]$$

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

$m_t$ : masse après le vieillissement en gramme

$\tau$  : perte de masse qui donne une indication sur le taux de dégradation

### I.5. Analyse du sol

#### I.5.1. Evaluation du pH eau

En général, les événements de pollution entraînent des modifications des propriétés physico-chimiques /ou microbiologiques de l'environnement. Il est donc nécessaire de suivre l'évolution du pH.

Le pH du sol pour la biodégradation est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390) (Nehar, 2019). Un échantillon de 10 g de sol est prélevé et mélangé pendant une heure dans

un bécher contenant 50 ml d'eau distillée bouillante. Le sol est laissé à décanter pendant 5 minutes et la sonde du pH-mètre est insérée dans l'interface sol-eau.

### I.5.2. Evaluation du pH<sub>KCl</sub>

Le pH<sub>KCl</sub> correspond au pH de l'eau d'une suspension de sol dans une solution de chlorure de potassium à 1 mol/L. dans la même solution en , ajouter 3.79g de KCl et placer l'échantillon sous agitation pendant ½ heure, le laisser reposer quelques secondes puis mesurer le pH . (Nehar, 2019).

### I.5.3.Evaluation de l'humidité

L'humidité a été déterminée selon la norme NF ISO 11465, le Principe est basé sur le séchage en étuve à 105°C d'une masse connue d'échantillon de sol à une masse constante. L'humidité exprimée en pourcentage est égale à:

$$\text{Humidité (\%)} : H(\%) = 100. [(m_0 - m_s) / m_0].$$

**m<sub>0</sub>**: Masse du sol initiale avant le séchage en gramme .

**m<sub>s</sub>** : masse constante du sol après le séchage en gramme.

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

### I.5.4.Matière organique totale de sol

La matière organique est mesurée selon la norme **NF-X31 071 [37]**. Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à : **MO= 100. (m<sub>1</sub> - m<sub>2</sub>)/ m<sub>0</sub>**

**m<sub>0</sub>** : masse de la prise d'essai avant séchage (g)

**m<sub>1</sub>** : masse de la prise d'essai après séchage à l'étuve (g) ;

**m<sub>2</sub>** : masse de la prise d'essai après calcination (g) ;

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

### I.5.6.Calcaire actif

Le calcaire actif est la fraction de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) qui s'altère rapidement et qui va fournir rapidement des ions calcium (Ca<sup>2+</sup>).

Dans un flacon de 250mL, on agite pendant 2heures 1g de sol avec 100mL d'oxalate d'ammonium N/5(CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). 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.

### **I.5.7. Granulométrie**

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

Dans un flacon, peser précisément 20g du sol dans 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 :  $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$  et 10.8g de carbonate de sodium :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et dissoudre le tout dans 1000 mL d'eau distillée sous agitation pendant 2h). Passer l'échantillon au travers de tamis (0,05 mm et 0,2 mm) et le transvider dans une éprouvette de 1L d'eau distillée à l'aide d'une pipette de Robinson en faisant trois lectures (mélanger 25 fois le tube après chaque lecture). La lecture se fait à des intervalles différents ; immédiatement ( $t_0$ ), après 4mn et 40s et en fin après 4h39mn. Introduire les capsules contenant les échantillons prélevés à l'aide de la pipette de robinson dans l'étuve pendant 15h à 105C ensuite les peser afin de faire les calculs désirés.

### **I.6. Analyse microbiologique**

Cette partie de nos travaux a été réalisée pour mettre en évidence et confirmer la biodégradation de certains des additifs entrant dans la composition de la nouvelle formulation à base de PLA étudiée en dénombrant la flore totale du sol, avant et après vieillissement de la pastille.

**I.6.1.Préparation des dilutions**

Un échantillon de sol d'une masse de 1g est mis dans un bécher contenant 10mL d'eau physiologique, après 5 minutes d'agitation à l'aide de vortex, la solution mère est obtenue. Prélever 3 tubes à essai contenant chacun 9 mL d'eau physiologique stérile. Prélever 1 mL de chacune des 3 dilutions et placer dans un deuxième tube pour obtenir  $10^{-2}$  et de même pour les autres dilutions jusqu'à  $10^{-7}$  (Lahcene, Nehar, 2019).

**I.6.2.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.

**I.6.3.Repiquage**

Dans des conditions stériles, prélever une colonie à l'aide d'une pipette pasteur stérile étaler en stries sur une nouvelle boîte de milieu de culture nutritive laisser incubé à 37°C pendant 24H.

**I.6.4.Isolement**

Dans des conditions stériles, prélever une colonie bactérienne à l'aide d'une anse de platine, faire une suspension avec ces bactéries, introduire l'anse dans un tube d'eau physiologique stérile, dans l'eau frotter l'anse sur la paroi de tube, pour disperser les bactéries.

**I.7. Méthodes d'analyses utilisées****I.7.1. 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 duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires programmées sont :

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

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.7.2. 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 migration. L'appareil utilisé est de marque .... , le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [180, 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-*  
*Résultats & Interprétations*

Nous sommes particulièrement intéressés par le développement et l'utilisation de polymères biodégradables, renforcés par des huiles végétales, pour des applications ciblées, afin de pouvoir développer de nouveaux matériaux pouvant représenter des opportunités économiques pour l'Algérie à court, moyen et long terme. Puis surveiller les performances des matériaux produits dans des conditions optimales prédéterminées. Voyons d'abord 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 distribution granulométrique classe les éléments qui composent le sol selon le diamètre des particules et permet de déterminer le pourcentage de chaque fraction (**Stolt, 2002**). Il permet d'évaluer la perméabilité, la rétention d'eau, l'aération, la capacité d'échange et surtout les risques de battage en fonction du rapport existant entre l'argile et le limon (**Verrier, 1992**), La composition du sol étudié est donnée dans le tableau II.1.

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

Composition	Pourcentage (%)
Argile	27.10
Limon fin	12.43
Limon grossier	21.55
Sable fin	16.45
Sable grossier	22.47

D'après les résultats obtenus, le sol a une texture sablo-limoneuse (Annexe A2). Alors que le sable permet à l'eau et à l'air de s'infiltrer, et l'argile favorise la rétention d'eau.

### II.1.2. Taux de l'humidité

L'étude de la variation de la teneur en humidité H(%) donne un aperçu du comportement des granulés par rapport au sol. Le tableau II.2 illustre l'évolution de taux d'humidité en fonction du temps d'enfouissement des quatre formulations élaborées.

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

Temps (jours)	H(%) F1	H(%) F2	H(%) F3	H(%) F4
60	22.7 %	37.10 %	45.32 %	28.08 %

Selon les résultats obtenus, le taux d'humidité est compris entre 22% et 45%, ce qui est favorable au développement des micro-organismes, qui à leur tour consomment la matière organique présente dans le sol, et donc une diminution de leur teneur, ce qui prouve que la capacité à retenir l'eau a augmenté. De plus, il est à noter que les taux d'humidité les plus élevés sont obtenus pour la formulation F3 préparée à partir d'huile de soja époxydée, ce qui est plus élevé que pour F2 et F4, donc le plus bas est obtenu pour la formulation F1, ce qui signifie que la dégradation est plus prononcée pour la formulation F3 suivi de F2 et F4 et F1. En effet, cette différence suggère que la phase aqueuse de sol agricole a pénétré dans les quatre formulations étudiées.

### II.1.3. Taux de variation de masse

L'intérêt de suivre l'évolution de ce taux (Tableau II.3) réside dans la détermination de la nature du phénomène se produisant entre les différentes formulations étudiées et le sol collecté ayant subi des tests d'immigration ou de décrue. En effet, s'il y a une diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique, d'une part, le relargage d'une certaine quantité d'additifs du polymère au sol, et d'autre part, s'il y a une augmentation, alors on parle de gain de masse, ce qui veut dire qu'il y a eu pénétration de la solution du sol dans le polymère. En définitive, le sens du changement de taux s'avère très révélateur de la nature du phénomène en cours.

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

Temps (jours)	$\tau$ (%) F1	$\tau$ (%) F2	$\tau$ (%) F3	$\tau$ (%) F4
30	-5.74	-6.25	-7.2	-8.2
60	-5.3	-10.7	-17.5	-10.01

Ce tableau montre que dans le cas de les quatre formulations, il y a une perte de masse dans le sol durant deux mois, ce qui traduit le passage d'additifs dans des granulés de sol, il y a donc un phénomène de migration 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 avec un changement d'humidité.

#### II.1.4. Evolution du pH

Le premier paramètre qui nous a intéressés lors de notre expérience est le pH (tableau II.4). En fait, il est crucial dans tous les processus de migration et de dégradation, il est donc important de s'y intéresser.

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

Avant l'enfouissement (0 jour)		Après l'enfouissement (60 jours)	
pH eau	pH <sub>KCl</sub>	pH eau	pH <sub>KCl</sub>
8.15	7.01	8.18	7.10

Le pH<sub>eau</sub> dans le sol se maintient dans la fourchette allant de 8.15 à 8.18. Les valeurs de ce potentiel hydrogène dévoilent un léger gradient croissant au bout des deux mois d'enfouissement et qui indique un milieu alcalin qui pourrait être expliqué par la présence de matières organiques en quantités importantes. Les pH, d'une manière globale, sont restés pratiquement constants auront pour conséquences l'altération physique et/ou chimique du sol. La dégradation hygrothermique des mélanges (les quatre formulations réalisées) s'est bien produite.

La valeur de pH<sub>KCl</sub> de sol prélevé au bout de 60 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 2 mois d'enfouissement. En comparant le pH<sub>KCl</sub> à celui du pH eau, 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

décomposant dans le sol). Le tableau II.5 illustre les taux de la matière organique et du calcaire de sol collecté.

**Tableau II.5:** taux de la matière organique et du calcaire total du sol agricole

	Avant l'enfouissement	Après l'enfouissement
Taux de matière organique ( KgMO/Kg de sol )	1.92	0.961
CaCO <sub>3</sub> (%)	15.7	17

Par rapport aux concentrations initiales, celles prélevées après 60 jours d'enfouissement présentaient un gradient décroissant, ce qui indique que la teneur en matière organique était nettement réduite pendant les deux mois, ce qui pourrait s'expliquer par une consommation ultérieure par les microorganismes du sol. De plus, les processus d'oxydation des matériaux qui peuvent être oxydés par des moyens chimiques peuvent être responsables d'une consommation élevée d'oxygène, qui à son tour peut réduire la teneur en MO. De plus, la libération d'HTE et d'HSE dans la composition de biopolymère peut réduire la quantité de matière organique du fait de leur oxydation. Par contre, dans le cas d'augmentation de CaCO<sub>3</sub> il y a un phénomène de minéralisation de la matière organique après l'enfouissement, car une quantité de matière organique est transformé en CaCO<sub>3</sub>.

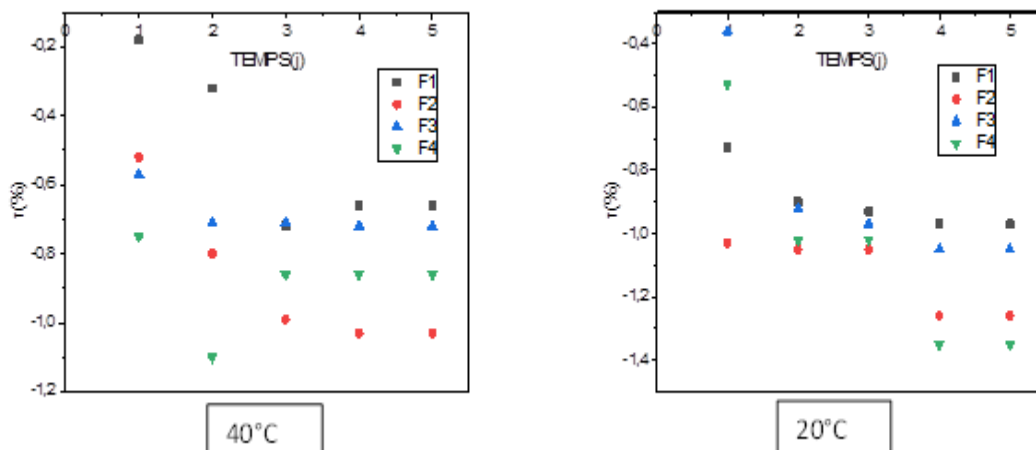
## II.2. Dégradation chimique du matériau dans l'isooctane

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

#### II.2.1.1 Influence de la composition initiale

Changements de poids observés après les tests de migration ont été tracés en fonction de la durée de contact. La figure II.1 donne une idée de l'allure des courbes et du taux de perte de masse due à la température.

Nous constatons que l'allure de courbe de la formulation F1 est décroissante du 2<sup>ème</sup> jour jusqu'au 5<sup>ème</sup> jour, ce qui reflète le passage des additifs des éprouvettes dans l'isooctane et donc qu'une migration de certains additifs a eu lieu, ce phénomène est dû à la saturation des pores provoquant ainsi des interactions intermoléculaires qui facilite le relargage des additifs vers l'isooctane, d'une part, et est croissante à partir du 5<sup>ème</sup> jour, c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit, d'autre part.



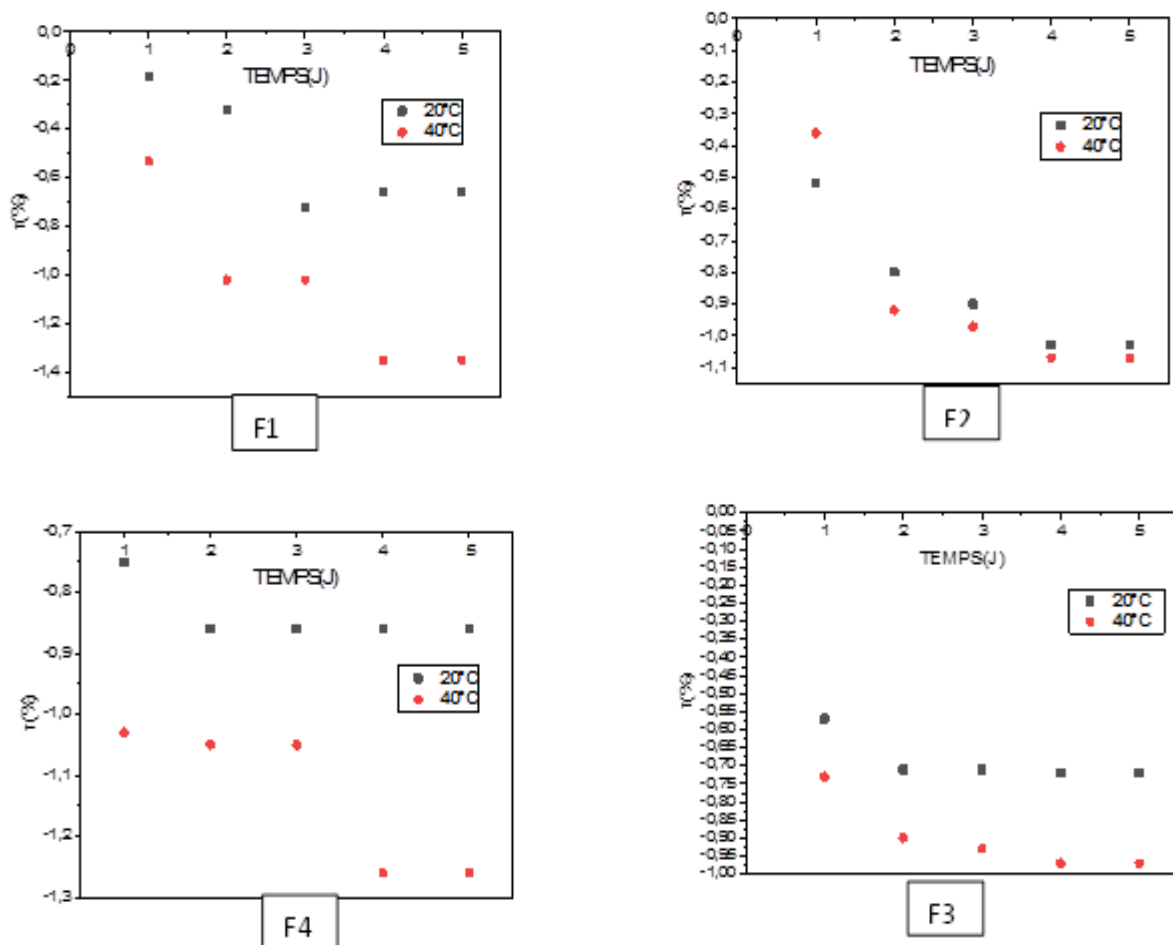
**Fig. II .1.**Influence de la composition initiale sur la variation de masse

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 éprouvettes 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 considéré. 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 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 des additifs dans le simulant gras. Boussoum et *al* 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 F4, F3 et F1.

### II.2.1.2. Influence de la température

La figure II.2 illustre l'effet de la température sur le taux de variation de masse dans l'isooctane à température 20°C et 40°C des quatre formulations élaborées.



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

Les résultats montrent que les taux de perte de masse à 40 °C sont beaucoup plus élevés qu'à 20 °C. Ceci peut être attribué à une forte diffusion du solvant dans les formulations et mal éliminé par séchage après des tests de migration, masquant la véritable perte de masse. Cela représente une perte de masse d'autant plus importante que la température augmente.

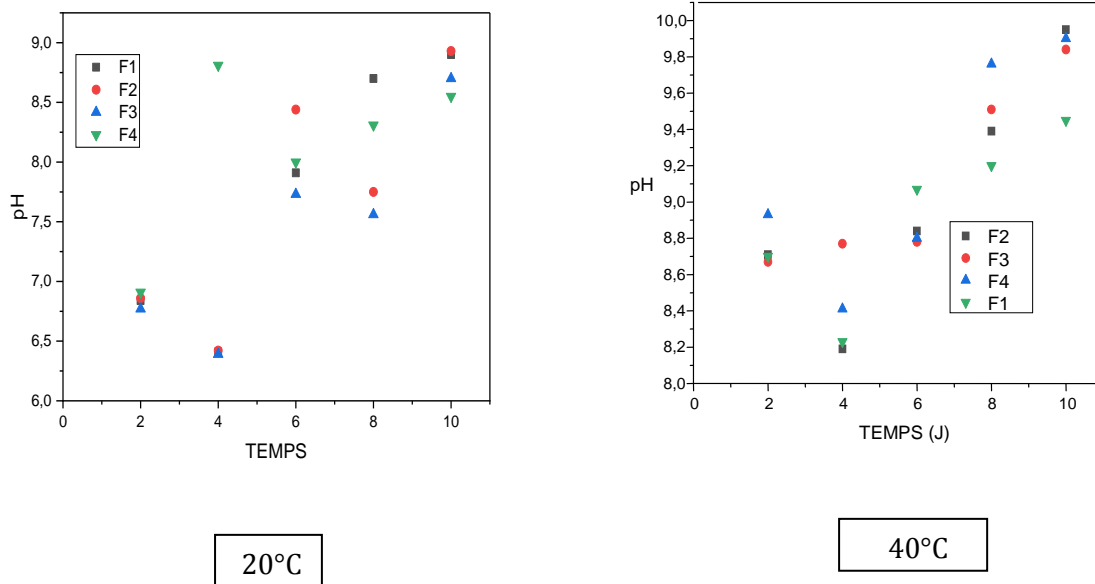
Cette hypothèse pourrait être vérifiée par la spectroscopie IRTF où une augmentation de l'intensité devrait être observée. La dégradation hydrothermique dépend de la température, On conclue que la dégradation hydro -thermique est favorisée par des températures supérieures à la température de transition 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 structurelles du PLA qui consiste en la scission des liaisons esters des chaînes du polymère. Ces résultats concordent avec la littérature (**Lionel, 2011, Lisa & Imane, 2018**).



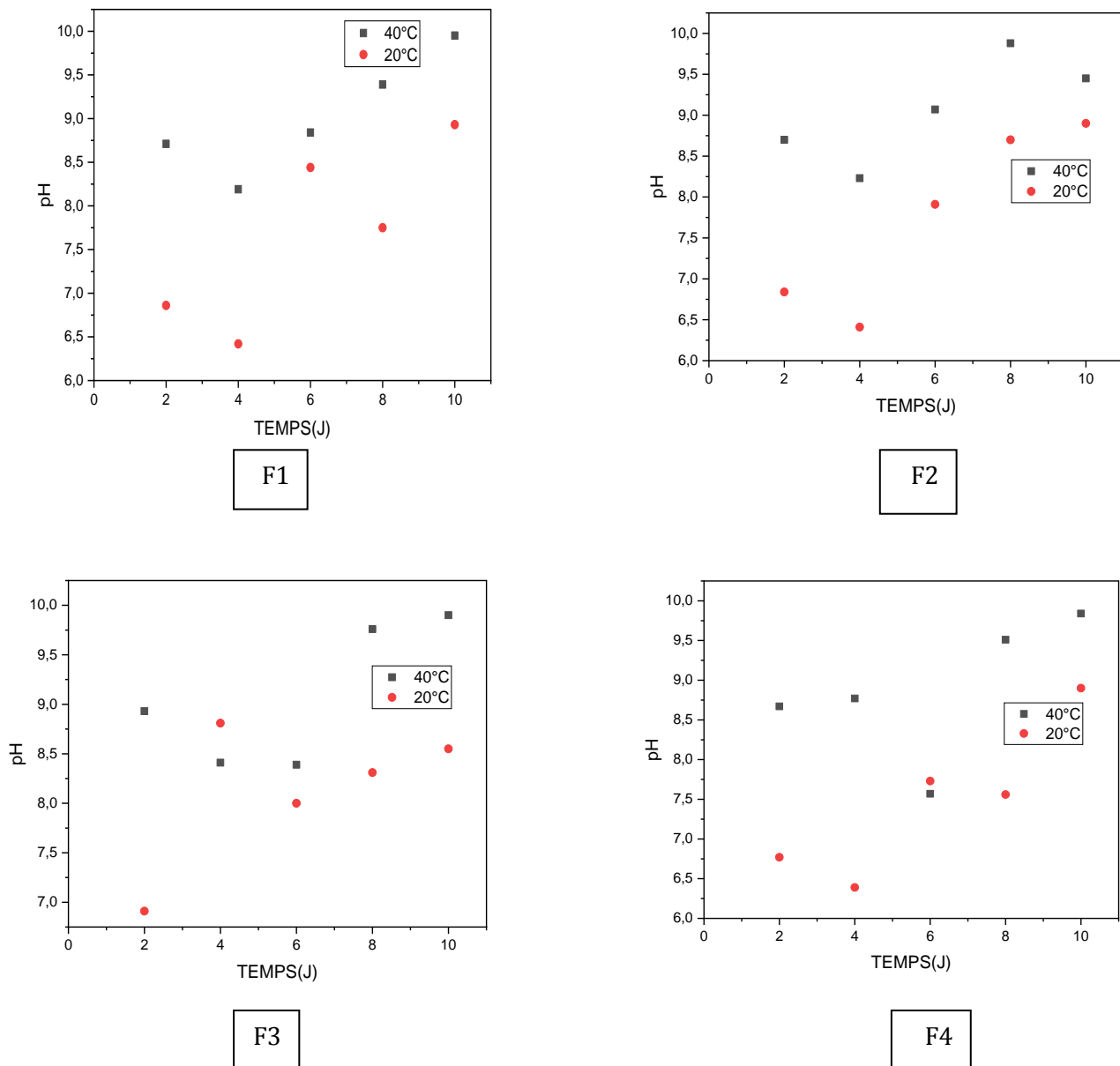
Les résultats de perte de masse ont montré que la pastille PLA/HTE/00 présentait une perte de masse de -1.28%, PLA/HSE/00 à l'ordre de -1.05% et PLA/00/00 à l'ordre de -0,97% tandis que le PLA/HTE/HSE à un ordre de -1.35%. L'incorporation de trois formulations renforcées par les huiles époxydées à base de PLA donne un matériau biodégradable. On peut conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interactions contenu/contenant.

### II.2.2. Variation du pH

Les figures II.3 et II.4 montrent l'effet de la température et de la composition initiale du PLA sur l'évolution du pH en fonction du temps de contact dans les quatre formulations étudiées.



**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

Les résultats illustrés par les deux figures précédentes montrent que le pH de l'isooctane à 40°C augmente au cours du temps par rapport au pH de l'isooctane à 20°C des quatre formulations, ce qui a défini le phénomène de migration. Ceci peut s'expliquer par la libération d'acide stéarique présent dans les éprouvettes, qui devrait conduire à une augmentation du pH.

### II.3. Estimation de la migration globale

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.6.).

**Tableau II.6.** Estimation de la migration globale(g/dm<sup>2</sup>)

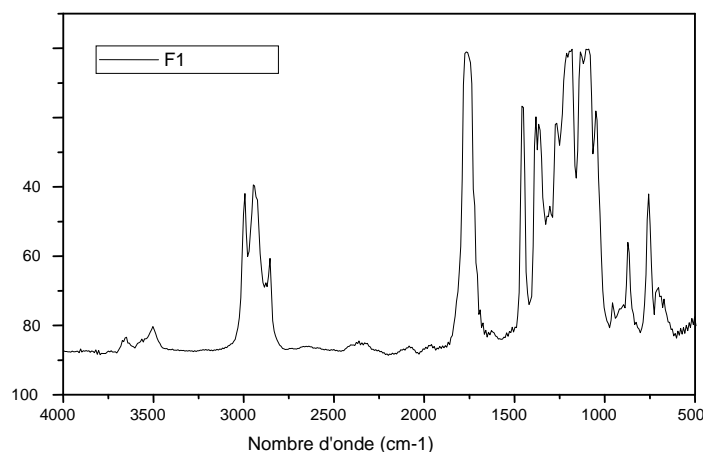
	Température Formulations	Isooctane	
		20°C	40°C
Migration globale (g/dm <sup>2</sup> )	F1	0,008-	-0,0025
	F2	0,0094-	-0,0077
	F3	-0,0111	-0,0052
	F4	-0,0066	-0,0084

D'après le tableau III.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 0.1 g/dm<sup>2</sup>, ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité des milieux utilisés. De plus, les valeurs des migrations globales obtenues dans le cas de l'isooctane sont plus notable dans le cas des essais ayant été réalisé à 40°C comparativement à ceux de 20°C, cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant le phénomène d'interaction polymères/milieux. Suite aux résultats obtenus, nous pouvons conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interaction contenu / contenant.

### II.4. Application de la spectroscopie infrarouge

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 le sol considérées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, une technique analytique très largement utilisée pour identifier des composés ou déterminer la composition d'échantillons. C'est également une technique très appropriée pour étudier les changements structuraux dus à la dégradation des polymères.

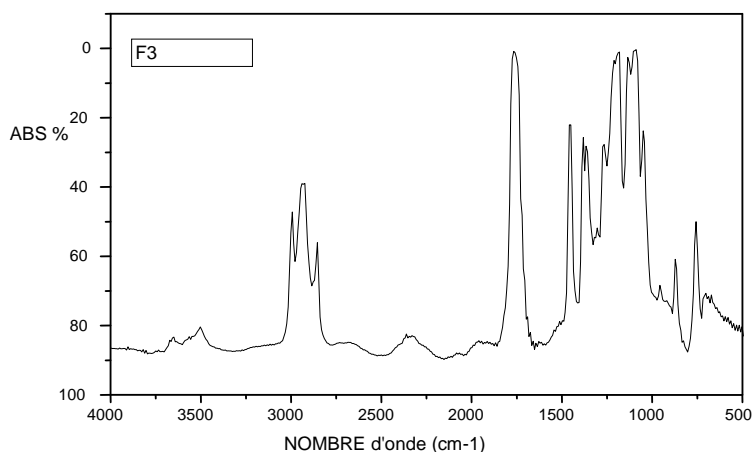
Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, 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 des pastilles de PLA/00/00 étudiées

**Tableau II.7.** Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA/00/00 étudiées

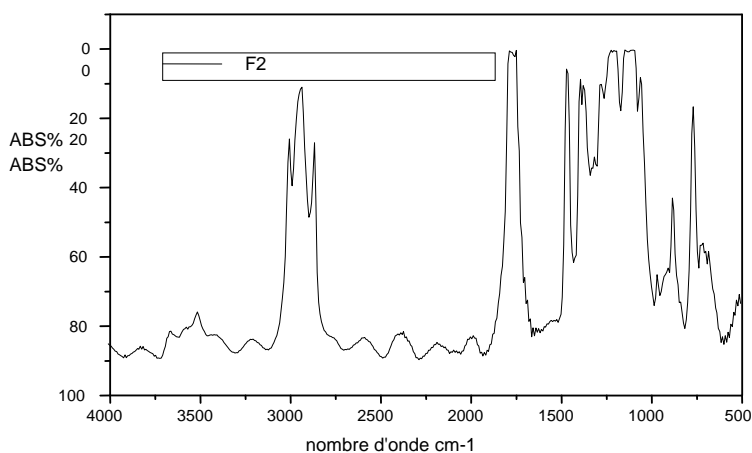
N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	2996	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	2850	Elongation de (-C-H), (O=C-H) , (O-H)
3	1760	Elongation de (C=O)
4	887	Déformation de (-C-H) (O-H)



FigureII.6. Spectre IR des pastilles de PLA/HSE/00 étudiées

Tableau II.8.Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des pastilles de PLA/HSE/00 étudiées

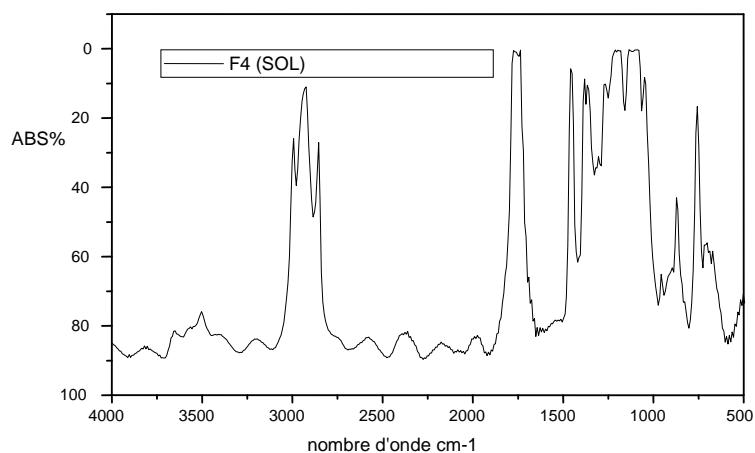
N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	3002	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	1418	Déformation de (CH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) (O-H)
3	891	Déformation de (C-H) (O-H)
4	876	Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (C-H)



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

**Tableau II.9.**Principales bandes caractéristiques du spectre infra rouge des pastilles de PLA/HTE/00 étudiées

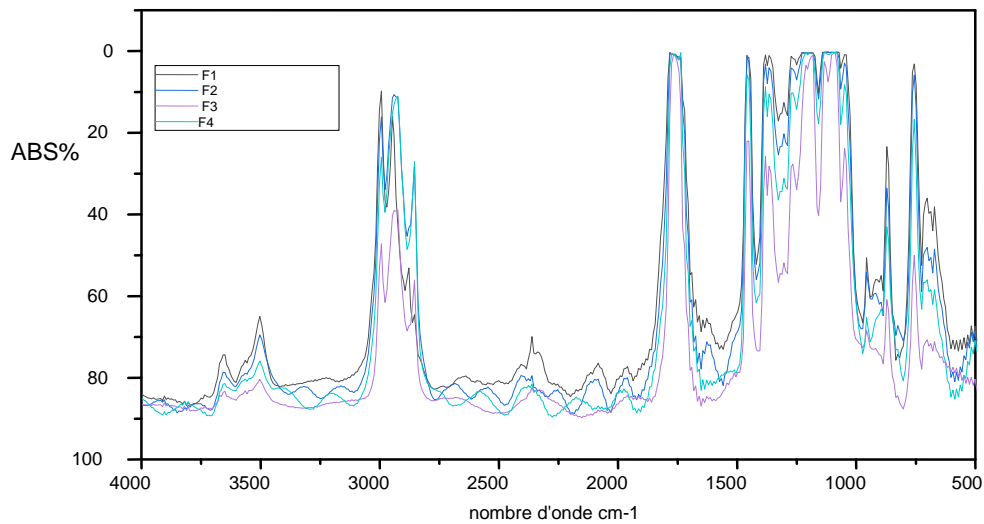
N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	2801	Elongation de (-C-H) (=C-H) (=O-C-H) (C-H)
2	1415	Déformation de (CH <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) (O-H)
3	884	Déformation de (C-H) (O-H)
4	790	Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (C-H)



**FigureII.8.** Spectre IR des pastilles de PLA/00/HSE+HTE étudiées

**Tableau II.10.**Principales bandes caractéristique du spectre infra rouge des pastilles de PLA/00/HSE+HTE étudiées

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 <sub>2</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) (O-H)
3	877	Déformation de (C-H) (O-H)
4	755	Elongation de (CH <sub>2</sub> ) (C-H)



**FIG I.9.** Superposition des spectres infrarouges des formulations étudiées.

**f1-** PLA/00/00 , **F2-**PLA/HTE/00 , **F3-**PLA/HSE/00 , **f4-**PLA/00/HTE+HSE

**Tableau I.11 :** Principales bandes caractéristiques du spectre infrarouge des formulations étudiées

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration
1	3498	<i>Elongation de (-C-H) (=C-H) (O=C-H) (O-H)</i>
2	2996	<i>Elongation de (-C-H) (=C-H) (O=C-H) (O-H)</i>
3	1489	<i>Elongation de (CH<sub>2</sub>) (CH<sub>3</sub>) (O-H)</i>
4	887	<i>Déformation de (C-H) (O-H)</i>
5	786	<i>Elongation de (CH<sub>2</sub>) (C-H)</i>

## 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'isooctane.

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).

### ➤ Cas sol

L'étude de la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE (tableau II.9) donne une idée sur le degré de dégradation des quatre formulations dans le sol.

**Tableau II.10** la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE

		Avant l'enfouissement			
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)		
		$\lambda$ (nm)	238	210	230
Formulati	F1	0,064	0.049	0,039	0.033
	F2	5.668	2.316	1.326	1.65
	F3	11.92	2.475	2.204	1.914
	F4	4.65	3.267	0.049	2.772
		Après l'enfouissement			
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)		
		$\lambda$ (nm)	238	210	230
Formulation	F1	0.513	1.990	0.603	0.0198
	F2	0.518	2.316	0.320	0.449
	F3	0.010	0.017	1.069	1.353
	F4	2.299	3.267	2.171	2.772

De ce tableau, il ressort que dans le cas des quatre formulations, il y a une diminution de la concentration des deux additifs dans le sol enfoui durant deux mois, ce qui traduit le passage d'additifs dans des granulés de sol, 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.

➤ **Cas des pastilles en contact avec l'isooctane**

Le tableau II.15 la variation de la teneur en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'isooctane

**Tableau II .12**Teneurs en DOP et en HTE et/ou HSE dans l'isooctane

		20°C				
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)			
		$\lambda$ (nm)	238	210	230	280
Formulati	F1	0.085	0.095	0.09	0.095	
	F2	1.85	1.11	1.14	0.79	
	F3	0.54	0.74	0,60	0.29	
	F4	1.71	0.56	1.07	0.48	
		40°C				
		[DOP](ppm)	[HTE] et/ou [HSE](ppm)			
		$\lambda$ (nm)	238	210	230	280
Formulati	F1	1.44	0.85	0.82	0.95	
	F2	0.13	0.330	0.33	0.0002	
	F3	1.81	1.089	1.12	1.22	
	F4	0.26	0.198	0.19	0.198	

### II.5.1.Analyses microbiologiques

**Tableau II.13.** DO des bactéries en contact des biopolymères synthétisés en fonction de temp (solution du sol  $10^{-3}$ ).

DO(625nm)	Duré(H)	F1	F2	F3	F4
	Témoin	0,09	0,13	0,08	0,08
	24	0,117	0,15	0,043	0,11
	48	0,339	0,194	0,309	0,139
	72	0,314	0,47	0,719	0,376

**TableauII.14.** DO des bactéries en contact des biopolymères synthétisés en fonction de temp (solution du sol  $10^{-5}$ ).

DO(625 <sub>nm</sub> )	Duré(H)	F1	F2	F3	F4
	T <sub>émoin</sub>	0,13	0,08	0,117	0,085
	24	0,15	0,094	0,156	0,18
	48	0,19	0,28	0,784	0,44
	72	0,47	0,26	0,457	0,29

**TableauII.13.** DO des bactéries en contact des biopolymères synthétisés en fonction de temp (solution du Isooctane).

DO(625 <sub>nm</sub> )	Duré(H)	F1	F2	F3	F4
	T <sub>émoin</sub>	0,08	0,10	0,11	0,13
	24	0,15	0,13	0,137	0,209
	48	0,20	0,348	0,315	0,163
	72	0,309	0,507	0,367	0,396

L'étude des rapports d'absorbances de deux souches isolées de sol et d'isooctane (dans l'eau physiologique) a été réalisée. D'une façon générale on remarque que dans les trois cas étudiés, les rapports d'absorbances ont augmenté, respectivement, pour F3 à partir de 2ème jours de contact (48h) dont laquelle la densité optique a augmenté d'une façon significative; suivie par F1 , ensuite F4 puis F2.

Dans le cas du sol, on observe que la dégradation dans la solution de  $10^{-5}$  est plus importante par rapport à celle de la dilution de  $10^{-3}$  pour l'ensemble des biopolymères utilisés, particulièrement pour F3 dont lequel il se déroule une biodégradation remarquable qui se commence à partir de 2ème jours de contact dans le cas de la solution  $10^{-5}$  et à partir de 3ème jour dans le cas de la solution  $10^{-3}$ .

Dans le cas de souche prélevée d'isooctane, on observe que le biopolymère qui se dégrade significativement est la F2 à partir de 3ème jour de contact; suivie par F4 et F3 puis F1.

Après les résultats présentés dans le tableau; on observe que la biodégradation en générale est importante dans le sol (solution de sol  $10^{-5}$ ) par rapport à l'isooctane.

Ainsi que la souche prélevée d'isooctane dégrade le biopolymère à base de l'huile époxydée de la tourne au sol avec un rendement important ainsi pour l'huile de soja époxydée de la même teneur dans la biodégradation des biopolymères.

# *Conclusion*

## *Conclusion*

---

Les matériaux d'emballage doivent vendre ce qu'ils protègent et protéger ce qu'ils vendent en constituant une barrière inerte entre l'aliment et l'environnement extérieur.

Cependant, de nombreuses substances volontairement incorporées dans les emballages sont susceptibles de migrer vers l'aliment affectant ainsi les propriétés mécaniques du plastique et entraînant des modifications de denrées alimentaires les rendant nocives pour la santé dans certaines circonstances.

L'objectif principal de notre étude consiste à renforcer une nouvelle matrice à base de PLA par les huiles époxydées pour obtenir un matériau biodégradable et à un prix raisonnable.

Les principales conclusions tirées de notre travail sont les suivantes :

- Les résultats ont bien montré que l'évolution de taux de migration est dépend des facteurs suivants: température, composition et la nature de milieu. En effet, les interactions étudiées sont plus importantes dans le cas d'isooctane 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. Toutefois, les migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm<sup>2</sup>.

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

- 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 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 (IRTF) des films des quatre formulations 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 élaborées et les milieux considérés, et que des facteurs tels que le

## *Conclusion*

---

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. **Ainas. M**, « Elaboration et caractérisation d'un matériau composite biodégradable à base de PLA /pomme de pin ». Mémoire de Master université de Bejaïa 2017.
2. Algerian Journal of Environmental Science and Technology April edition. Vol.1. No3. (2015).
3. alimentaires, Mémoire de Magister En Génie Des Procédés Univ-Abbas Setif, P79dziri estimation
4. **A-M. Riquet**, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris (1998).
5. **Boussaha .B. (2011)**, Etude de la plastification du pvc par des huiles naturelles
6. **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. ,
7. **Boussoum et Hocine .,** 2012.(GRAVIMETRIE)
8. **Durand.C**, «Généralité sur perméabilité aux arômes », industrie agroalimentaire, 1 ,215-211avril (1996( N°4,
9. **F.Rouessac**, «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », 4èmeédition, DUNOD, Paris (1998)
10. **Feigenbaum. A, Barthelemy. E, (2006)** , Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson , *Agence française de sécurité sanitaire des aliments*
11. **Fontanille.M, Gnanou.Y**, « Chimie et physico-chimies des polymère », Ed.Dunod, p4, Paris(2013).
12. for polyvinyl chloride and deuterated analogs », J.Polym.Sci :Part A, Vol 1, PP 2621-2650(1997).
13. **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..
14. **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.
15. **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*,



16. **M.D.Guillén, N.Cabo**, « Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats », *J.Sci. Food Agric.* 0022-5142, (1997).
17. **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)
18. **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*, Janvier.2017
19. **Polito T.** « Éco-conception des emballages », (1998). *Techniques de l'ingénieur. AG 6280.*
20. **Pothet J.** Emballage et environnement. 10/04/1998. *Techniques de l'ingénieur. A 9730.*
21. **S.Krimm, V.L.Flou, J.J.Shipman & A.R.Berens**, « Infrared spectroscopy and assignment
22. **Stolt.M . ( 2002)**. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition , *Progress in Polymer Science.*
23. **Verrier,P. (1992)**, Plastifiants. *Techniques de l'Ingénieur*, AM3231., 14

# *Annexes*

Annexe 1: Courbes d'étalonnages du DOP et de l'HTE analysés par CG/SM

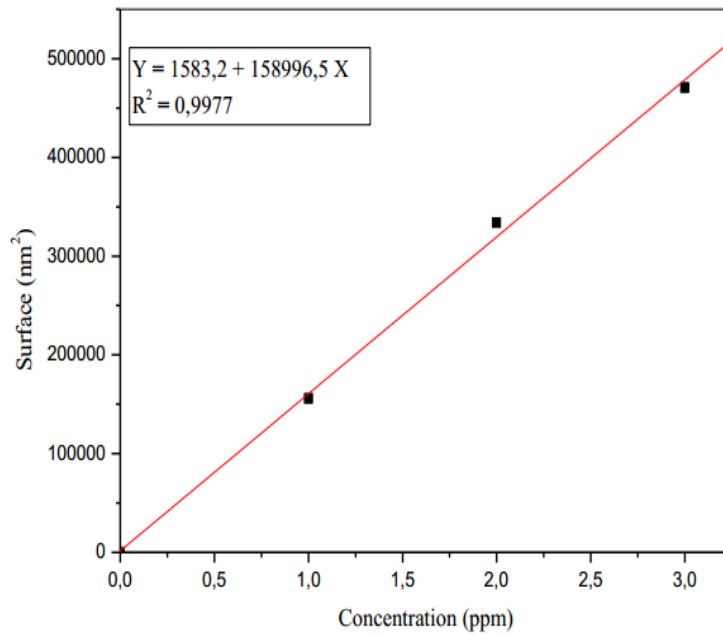


Figure A 1 : courbe d'étalonnage du DOP

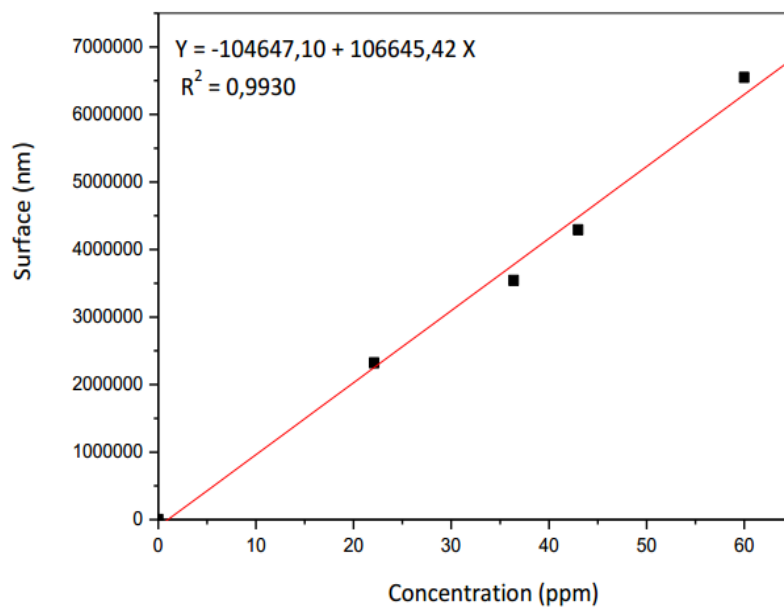
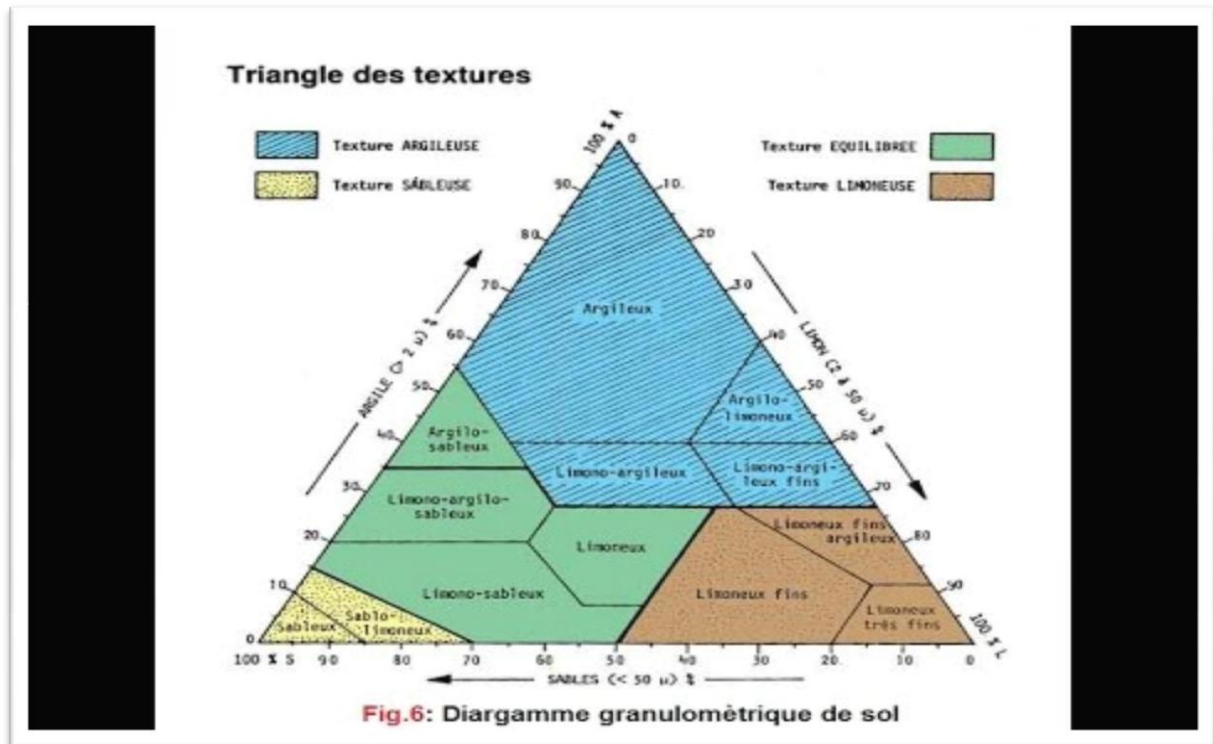


Figure A1: courbe d'étalonnage de l'HTE



**Annexe A.2. Représentation du graphique triangulaire**

## Résumé

Dans le cadre de ce mémoire ; notre travail s'inscrit dans l'optique de développer une approche visant à réduire les interactions contenu- contenant basé sur le mélanges de différentes compositions à base d'acide polylactique (PLA), et de deux huiles époxydées (tournesol et soja). nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement 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), HTE, HSE

## ABSTRACT

As part of this thesis; our work is to develop an approach aimed at reducing content-container interactions based on the mixture of different compositions based on polylactic acid (PLA), and two epoxidized oils (sunflower and soybean). we are interested in the study of the behavior 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), HTE, HSE

## ملخص

كجزء من هذه الأطروحة ؛ يتمثل عملنا في تطوير نهج يهدف إلى تقليل تفاعلات حاوية المحتوى بناءً على مزيج من التركيبات المختلفة القائمة على حمض اللاكتيك واثنين من زيوت الإيبوكسيد (عباد الشمس وفول الصويا). نحن مهتمون بدراسة السلوك في التربة الزراعية وفي الأيزوكتان  
تم أخذ العينات كدالة للوقت وتمييزها (التباين في الكتلة ، والتباين في درجة الحموضة ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء)

الكلمات الأساسية: حمض اللاكتيك (PLA) ، HTE ، HSE