

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département Du Génie De L'environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De L'environnement

## **THESE DE DOCTORAT D-LMD**

### **ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX BIODEGRADABLES A BASE D'ACIDE POLYLACTIQUE PLASTIFIE PAR DES HUILES EPOXYDEES**

Présenté par :

**BOUTI Mohamed**

Ingénieur D'état Et Master En Génie De l'Environnement De l'ENP

Sous la direction de **M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ-BENSEMRA** (Professeur à l'ENP)

#### **Composition du jury :**

Président :	M <sup>f</sup> A. CHERGUI	Pr	ENP
Directrice de thèse :	M <sup>me</sup> N. BELHANECHÉ-BENSEMRA	Pr	ENP
Co-directrice de thèse :	M <sup>me</sup> R. IRINISLIMANE	MCB	UMBB
Examineurs :			
	M <sup>f</sup> Y. KERCHICH	MCA	ENP
	M <sup>me</sup> N. LARDJANE	MCA	U. Tizi Ouzou
	M <sup>me</sup> D. HANK	MCA	ENSA



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique**



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département Du Génie De L'environnement

Laboratoire Des Sciences Et Techniques De L'environnement

## **THESE DE DOCTORAT D-LMD**

### **ETUDE DE NOUVEAUX MATERIAUX BIODEGRADABLES A BASE D'ACIDE POLYLACTIQUE PLASTIFIE PAR DES HUILES EPOXYDEES**

Présenté par :

**BOUTI Mohamed**

Ingénieur D'état Et Master En Génie De l'Environnement De l'ENP

Sous la direction de **M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ-BENSEMRA** (Professeur à l'ENP)

#### **Composition du jury :**

Président :	M <sup>f</sup> A. CHERGUI	Pr	ENP
Directrice de thèse :	M <sup>me</sup> N. BELHANECHÉ-BENSEMRA	Pr	ENP
Co-directrice de thèse :	M <sup>me</sup> R. IRINISLIMANE	MCB	UMBB
Examineurs :			
	M <sup>f</sup> Y. KERCHICH	MCA	ENP
	M <sup>me</sup> N. LARDJANE	MCA	U. Tizi Ouzou
	M <sup>me</sup> D. HANK	MCA	ENSA

## الملخص:

يتمثل العمل المنفذ في إطار هذه الأطروحة في تطوير مادة حيوية جديدة تعتمد على حمض متعدد اللكتيد (PLA) المملدن بالزيوت النباتية الإيبوكسية (HVE) ذات الأصول المتجددة من أجل زيادة إمكاناتها البيئية مع تحسين خصائصها الميكانيكية والحرارية والمورفولوجية. تم تعديل زيت عباد الشمس (HT)، أولاً، كيميائياً بواسطة تفاعل الإيبوكسيد للحصول على مادة بيو-مملدنة. تم تحسين معاملات الإيبوكسيد للحصول على زيت عباد الشمس إيبوكسيد (HTE) برقم أوكسيرين في حدود 5.5% و 6.5%. للتحقق في إمكانات HTE كملدن لـ PLA، تمت مقارنة تأثيره مع تأثير المملدن زيت فول الصويا الإيبوكسيدي التجاري (HSE). لهذا الغرض، تم تحضير وتمييز مخاليط تعتمد على PLA وزيوت نباتية إيبوكسيد (HTE و HSE) بمحتويات مختلفة (10، 20، 30 و 40% بالوزن). لهذا، تم تحديد الخصائص الميكانيكية والحرارية والصلوية. أخيراً، تمت دراسة التحلل الحيوي للمادة الحيوية الجديدة، من خلال تحديد مستوى ثاني أكسيد الكربون المنطلق وفقاً لاختبار قياس التنفس في التربة لمدة ستة أشهر، ومن خلال مراقبة فقدان الكتلة وفقاً لاختبار الدفن في التربة لمدة تسعة أشهر. كما تمت دراسة التحلل الكيميائي عن طريق التحلل المائي. أظهرت النتائج تأثير HTE في تحسين خصائص PLA من ناحية، وأنه يُظهر قابلية التحلل البيولوجي من ناحية أخرى.

**الكلمات المفتاحية:** حمض متعدد اللكتيد، عباد الشمس، تفاعل الأيبوكسيد، إيبوكسيد زيت عباد الشمس، إيبوكسيد زيت فول الصويا، ملدن حيوي، التحلل الحيوي.

## Abstract:

The work carried out within the framework of this thesis consists in developing a new biomaterial based on polylactic acid (PLA) plasticized by epoxidized vegetable oils (EVO) of renewable origins in order to increase their ecological potential while improving their mechanical, thermal and morphological properties. Sunflower oil (SO) was, first, chemically modified by epoxidation to obtain a bio-plasticizer. The epoxidation parameters have been optimized to obtain an epoxidized sunflower oil (ESO) with an oxirane number in the range of 5.5% and 6.5%. For this purpose, mixtures based on PLA and epoxidized vegetable oils (HTE and HSE) at different contents (10, 20, 30 and 40% by weight) were prepared and characterized. For this, the mechanical, thermal and morphological properties were determined. Finally, the biodegradation of the new biomaterial was studied, by determining the level of CO<sub>2</sub> released according to a respirometry test in the soil for a period of six months, and by monitoring the mass loss according to a burial test in the soil for nine months. Also, chemical degradation by hydrolysis was studied. The results showed the effect of HTE on improving the properties of PLA on the one hand, and that it exhibits biodegradability on the other hand.

**Keywords:** Poly(lactic acid), sunflower oil, epoxidation, epoxidized sunflower oil, epoxidized soybean oil, bioplasticizer, biodegradation.

## Résumé :

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse consiste à élaborer un nouveau biomatériau à base d'acide polylactique (PLA) plastifié par des huiles végétales époxydées (HVE) d'origines renouvelables afin d'augmenter leur potentiel écologique tout en améliorant leurs propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques. L'huile de tournesol (HT) a, d'abord, été chimiquement modifiée par époxydation afin d'obtenir un bio-plastifiant. Les paramètres de l'époxydation ont été optimisés afin d'obtenir une huile de tournesol époxydée (HTE) ayant un indice d'oxirane de l'ordre de 5,5 et 6,5%. L'effet plastifiant de l'HTE a été comparé à celui de l'huile de soja époxydée commerciale (HSE). A cet effet, des mélanges à base de PLA et d'huiles végétales époxydées (HTE et HSE) à différentes teneurs (10, 20, 30 et 40% en poids) ont été préparés et caractérisés. Pour cela, les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques ont été déterminées. En dernier lieu, la biodégradation du nouveau biomatériau a été étudiée, et ce, par la détermination du taux de CO<sub>2</sub> dégagé selon un test de respirométrie dans le sol pendant une durée de six mois, et par suivi de la perte de masse selon un test d'enfouissement dans le sol pendant neuf mois. De plus, la dégradation chimique par hydrolyse a été étudiée. Les résultats ont montré l'effet de l'HTE sur l'amélioration des propriétés du PLA, d'une part, et qu'elle présente une aptitude à la biodégradation, d'autre part.

**Mots clés :** Acide polylactique, huile de tournesol, époxydation, huile de tournesol époxydée, huile de soja époxydée, bioplastifiant, biodégradation.

# Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon cher père et à ma très chère mère,

à mes chères CHAIMA et LAMIS

Et surtout :

à ma chère épouse Dr. ABABSA K.

ainsi qu'à mes anges :

RACIM & MOATACIM BELLAH.

Mohamed

# REMERCIEMENTS

*" Je remercie le bon Dieu tout puissant pour nous avoir inspiré les bons pas pour accomplir ce travail "*

Le présent travail a été réalisé au *Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)* du département de *Génie de l'Environnement* de *L'École Nationale Polytechnique*.

Je tiens à remercier en premier lieu, ma directrice de thèse, Professeur **N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, de l'École Nationale Polytechnique, d'avoir bien voulu accepté de diriger ce travail ainsi que pour m'avoir encadré, pour la confiance qu'elle m'a accordée et pour le soutien qu'elle m'a apporté durant les années de préparation de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes sincères remerciements sont également pour madame **R. IRINISLIMANE** Maître de Conférences à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes (UMBB) pour sa disponibilité, ses encouragements et ses orientations tout au long de ce travail.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **A. CHERGUI**, Professeur à l'École Nationale Polytechnique (Alger), pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.

Je remercie également **Monsieur KERCHICH Yacine**, Maître de conférences (A) à l'ENP, **Madame LARDJANE Nadia**, Maître de Conférences (A) à l'Université de Tizi Ouzou, ainsi que **Madame HANK Dalila**, Maître de Conférences (A) à l'École Nationale Supérieure d'Agronomie (ENSA), pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes vifs remerciements sont également adressés à mademoiselle **Z. KAHLERRAS** pour son aide à la réalisation de l'époxydation de l'huile de tournesol et ses précieux conseils ainsi qu'à madame **H. IRINISLIMANE** pour son aide au niveau du LSTE.

Je remercie mes chers amis Amar **BENDIEB-ABERKANE** et Mohamed **ZIGHED** pour ses aides à la caractérisation par spectroscopie FTIR et MEB.

Je tiens à remercier aussi tout(e)s les enseignant(e)s du département Génie de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique ainsi que toutes mes collègues du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement pour leur aide et leurs conseils.

# TABLE DES MATIERES

## LISTE DES FIGURES

## LISTE DES TABLEAUX

## LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

INTRODUCTION GENERALE.....	13
CHAPITRE I « RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES » .....	16
I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES .....	17
I.1 INTRODUCTION AUX POLYMERES : .....	17
I.2 POLYMERES BIODEGRADABLES : .....	17
I.2.1 Agro-polymères ou polymères naturels : .....	19
I.2.2 Polyesters biodégradables : .....	19
I.3 PRODUCTION MONDIALE DES BIOPLASTIQUES : .....	21
I.4 L'ACIDE POLYLACTIQUE : .....	22
I.4.1 L'acide lactique : .....	23
I.4.2 Synthèse de l'acide polylactique : .....	24
I.4.2.1 Synthèse par polycondensation : .....	25
I.4.2.2 Approche de polymérisation azéotropique : .....	25
I.4.2.3 Polymérisation par ouverture de cycle : .....	25
I.4.3 Propriétés de l'acide polylactique : .....	27
I.4.3.1 Propriétés thermiques et cristallisation : .....	27
I.4.3.2 Propriétés mécaniques : .....	28
I.4.3.3 Propriétés optiques : .....	29
I.4.4 Dégradation de l'acide polylactique : .....	29
I.4.4.1 Hydrolyse chimique : .....	29
I.4.4.2 Biodégradation : .....	31
I.5 LES PLASTIFIANTS : .....	32
I.5.1 Principe d'action : .....	33
I.5.2 Plastification : .....	33
I.5.3 Mécanismes de la plastification : .....	34
I.5.3.1 Théorie de la lubrification : .....	34
I.5.3.2 Théorie du gel : .....	34
I.5.3.3 Théorie du volume libre : .....	35
I.6 LES HUILES VEGETALES : .....	36
I.6.1 Composition en acides gras : .....	38

I.6.2	Propriétés physiques des acides gras :.....	39
I.6.3	Propriétés chimiques des acides gras :.....	40
I.7	EPOXYDATION DES HUILES VEGETALES :.....	41
	<b>CHAPITRE II « METHODOLOGIE EXPERIMENTALE »</b> .....	42
II.1	MATERIAUX UTILISEES :.....	43
II.2	EPOXYDATION DE L’HUILE DE TOURNESOL :.....	44
II.2.1	Principe de la réaction :.....	44
II.2.2	Mode opératoire : .....	44
II.2.3	Lavage du mélange réactionnel :.....	45
II.2.4	Titrage de l’huile de tournesol époxydée (indice d’oxirane) :.....	45
II.3	PREPARATION DES FORMULATIONS PLASTIFIEES : .....	45
II.4	TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS DE PLA PLASTIFIES : .....	46
II.4.1	Caractérisation mécanique : .....	46
II.4.1.1	Essai de traction : .....	46
II.4.1.2	Dureté Shore D :.....	47
II.4.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	47
II.4.3	Caractérisation par microscope optique : .....	47
II.4.4	Caractérisation par microscope électronique à balayage :.....	48
II.4.5	Caractérisation thermique :.....	48
II.4.5.1	Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage :.....	48
II.4.5.2	Caractérisation par analyse thermogravimétrique :.....	49
II.5	ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DES FORMULATIONS REALISEES : .....	49
II.5.1	Caractérisation du sol utilisé : .....	49
II.5.1.1	Prétraitement du sol :.....	49
II.5.1.2	Détermination du pH :.....	50
II.5.1.3	Détermination de la granulométrie :.....	50
II.5.1.4	Dosage du carbone organique total : .....	50
II.5.1.5	Matière organique : .....	50
II.5.1.6	Détermination du phosphore assimilable : .....	50
II.5.1.7	Biomasse bactérienne :.....	51
II.5.2	Test de respirométrie :.....	51
II.5.2.1	Principe du test : .....	51
II.5.2.2	Incubation dans le sol :.....	51
II.5.2.3	Dispositif de captage de CO <sub>2</sub> :.....	52
II.5.2.4	Dosage du CO <sub>2</sub> dégagé :.....	53
II.5.3	Etude de la biodégradation par enfouissement dans le sol :.....	54
II.5.4	Etude de la biodégradation par hydrolyse : .....	54
	<b>CHAPITRE III « RESULTATS &amp; DISCUSSIONS »</b> .....	55



III.1	CARACTERISATION DU PLA PLASTIFIE :	56
III.1.1	PROPRIETES MECANIQUES :	56
III.1.1.1	Propriétés en traction :	56
III.1.1.2	Evolution de dureté Shore D :	59
III.1.2	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :	60
III.1.3	PROPRIETES THERMIQUES :	63
III.1.3.1	Caractérisation par analyse enthalpique différentielle :	63
III.1.3.2	Caractérisation par analyse thermogravimétrique :	64
III.1.4	ANALYSE MICROSCOPIQUE :	66
III.1.4.1	Analyse par microscopie optique :	66
III.1.4.2	Microscope électronique à balayage :	67
III.2	ETUDE DE LA BIODEGRADATION DU PLA PLASTIFIE :	68
III.2.1	Caractérisation du sol :	68
III.2.1.1	Biomasse microbienne :	69
III.2.2	Essai de respirométrie :	70
III.2.2.1	CO <sub>2</sub> quotidien dégagé par l'activité microbienne :	70
III.2.2.2	Production cumulée de CO <sub>2</sub> :	71
III.2.2.3	Taux de biodégradation :	72
III.2.3	Essai d'enfouissement dans le sol :	74
III.2.3.1	Variation de la perte de masse :	74
III.2.3.2	Caractérisation par microscopie optique :	75
III.2.4	Essai d'hydrolyse dans l'eau de mer :	78
III.2.4.1	Variation de la perte de masse :	78
III.2.4.2	Caractérisation par microscope optique :	79
	<b>CONCLUSION</b> .....	83
	<b>« REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES »</b> .....	85
	<b>« ANNEXES »</b> .....	96

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1</b> - Classification des polymères biodégradable.....	19
<b>Figure 2</b> - Structure chimique générique du polyhydroxyalcanoate.....	20
<b>Figure 3</b> - La production mondiale de plastique.....	21
<b>Figure 4</b> - Capacité de production globale des bioplastiques .....	22
<b>Figure 5</b> - Formes énantiomériques de l'acide lactique : (S)- et (R)- acide 2-hydroxypropanoïque... 23	
<b>Figure 6</b> - Vue d'ensemble des deux méthodes de fabrication de l'acide lactique : synthèse chimique et fermentation microbienne.....	24
<b>Figure 7</b> - Voies de synthèse de poly (acide lactique) (PLA) à partir d'acide lactique.....	24
<b>Figure 8</b> - Réaction de polymérisation par ouverture de cycle de l'acide lactique.....	26
<b>Figure 9</b> - Les trois formes isomériques semi-développées du lactide. ....	26
<b>Figure 10</b> - Schéma de l'hydrolyse chimique du PLA. ....	30
<b>Figure 11</b> - Comportement typique de (a) la masse molaire et de (b) la perte de masse pendant l'hydrolyse du PLA .....	31
<b>Figure 12</b> - Mécanisme de biodégradation .....	31
<b>Figure 13</b> - Insertion du plastifiant entre les chaînes du polymère.....	34
<b>Figure 14</b> - Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	35
<b>Figure 15</b> - Composition panoramique des corps gras. ....	37
<b>Figure 16</b> - Formation d'un triglycéride.....	37
<b>Figure 17</b> - Structure des principaux types de graisses saturées, mono-insaturées et polyinsaturées <i>oméga-3</i> et <i>oméga-6</i> . Les principales sources alimentaires de chacune des graisses sont indiquées en italique.....	38
<b>Figure 18</b> - Schéma simplifié de la réaction d'époxydation. ....	41
<b>Figure 19</b> - Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation. ....	44
<b>Figure 20</b> - Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol.....	44
<b>Figure 21</b> - Spécifications de l'éprouvette en forme haltère pour les tests de contrainte-déformation. 46	
<b>Figure 22</b> - Dispositif d'incubation dans le sol.....	52
<b>Figure 23</b> - Schéma simplifié du dispositif de captage de CO <sub>2</sub> . ....	53
<b>Figure 24</b> - Variation de la résistance à la traction du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.....	56
<b>Figure 25</b> - Variation de l'allongement à la rupture du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.....	58
<b>Figure 26</b> - Variation du module d'élasticité du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant. 59	
<b>Figure 27</b> - Variation de la dureté Shore D du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant... 59	
<b>Figure 28</b> - Spectres infrarouges des plastifiants.....	60
<b>Figure 29</b> - Spectres infrarouges du PLA en absence et présence de 20% en poids de plastifiant.....	61
<b>Figure 30</b> - Interactions chimiques proposées entre le PLA et les huiles végétales époxydés. ....	62

<b>Figure 31</b> - Thermogrammes DSC de PLA en absence et présence de 20% en poids de plastifiant....	63
<b>Figure 32</b> - Courbes thermogravimétriques du PLA en absence et en présence de 20 % en poids de plastifiant : (a) Perte de poids ; (b) Perte de poids dérivée.....	65
<b>Figure 33</b> - L'images de microscopie optique de PLA en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE <sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE <sub>6,5%</sub> (d). ....	67
<b>Figure 34</b> - L'images de microscopie électronique à balayage de PLA en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE <sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE <sub>6,5%</sub> (d).....	68
<b>Figure 35</b> - Composition granulométrique du sol.....	69
<b>Figure 36</b> - Biomasse bactérienne (UFC.10 <sup>6</sup> / g de sol). ....	70
<b>Figure 37</b> - Variation de la production quotidienne du CO <sub>2</sub> des différents substrats dans le sol en fonction du temps. ....	71
<b>Figure 38</b> - Variation de la quantité de CO <sub>2</sub> cumulée des différents substrats dans le sol en fonction du temps. ....	72
<b>Figure 39</b> - Variation du taux de biodégradation des différents substrats dans le sol en fonction du temps. ....	73
<b>Figure 40</b> - Evolution de la perte de masse des matériaux enfouis dans le sol en fonction du temps. .	74
<b>Figure 41</b> - Les images de microscopie optique du PLA, avant enfouissement dans le sol, en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE <sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE <sub>6,5%</sub> (d). ....	76
<b>Figure 42</b> - Les images de microscopie optique du PLA, après 225 jours d'enfouissement dans le sol, en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE <sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE <sub>6,5%</sub> (d).....	77
<b>Figure 43</b> - Evolution de la perte de masse des matériaux immergés dans l'eau de mer à 25 °C en fonction du temps. ....	78
<b>Figure 44</b> - Les images de microscopie optique du PLA, avant (a) et après 225 jours d'hydrolyse par l'eau de mer, en absence (b) et en présence de 20% en poids d'HSE (c), d'HTE <sub>5,5%</sub> (d) et d'HTE <sub>6,5%</sub> (e) après 225 jours d'hydrolyse par l'eau de mer. ....	80
<b>Figure 45</b> - Schéma de l'érosion en masse d'un matériau polymère.....	81
<b>Figure 46</b> - Etapes de dénombrement de la biomasse. ....	103

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> - Les températures de transition vitreuse et de fusion des différents copolymères du PLA .....	28
<b>Tableau 2</b> - Propriétés mécaniques des échantillons PDLLA avec différents masses moléculaires .....	28
<b>Tableau 3</b> - Les différents produits chimiques utilisés.....	43
<b>Tableau 4</b> - Formulations réalisées. ....	46
<b>Tableau 5</b> - Les données de l'ATG et de la DTG du PLA plastifié.....	66
<b>Tableau 6</b> - Caractéristiques du sol. ....	68
<b>Tableau 7</b> - Evolution de la perte de masse dans l'eau de mer. ....	79

# LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

<b>E</b>	Module d'Young
<b>HSE</b>	Huile de soja époxydée
<b>HT</b>	Huile de tournesol brute
<b>HTE</b>	Huile de tournesol époxydée
<b>HTE<sub>5,5%</sub></b>	Huile de tournesol époxydée à un indice d'oxirane de 5,5%
<b>HTE<sub>6,5%</sub></b>	Huile de tournesol époxydée à un indice d'oxirane de 6,5%
<b>HVE</b>	Huile végétale époxydée
<b>I<sub>A</sub></b>	Indice d'acide
<b>I<sub>I</sub></b>	Indice d'iode
<b>I<sub>oxirane</sub></b>	Indice d'oxirane
<b>I<sub>P</sub></b>	Indice de peroxyde
<b>I<sub>S</sub></b>	Indice de saponification
<b>Mt</b>	Million de tonne
<b>M<sub>w</sub></b>	Masse moléculaire
<b>PLA</b>	Acide poly(lactique)
<b>PLA/HSE</b>	Acide poly(lactique) plastifié par huile de soja époxydée
<b>PLA/HTE<sub>5,5%</sub></b>	Acide poly(lactique) plastifié par huile de tournesol époxydée à un indice d'oxirane de 5,5%
<b>PLA/HTE<sub>6,5%</sub></b>	Acide poly(lactique) plastifié par huile de tournesol époxydée à un indice d'oxirane de 6,5%
<b>T<sub>c</sub></b>	Température de cristallisation
<b>T<sub>f</sub></b>	Température de fusion
<b>T<sub>max</sub></b>	Température de dégradation maximale
<b>T<sub>onset</sub></b>	Température de début de dégradation
<b>T<sub>v</sub></b>	Température de transition vitreuse
<b>ΔH°<sub>m</sub></b>	Variation d'enthalpie de fusion
<b>σ</b>	Contrainte
<b>ε</b>	Allongement à la rupture

# **« INTRODUCTION GENERALE »**

## INTRODUCTION GENERALE

Dans le cadre d'améliorer la qualité de la vie quotidienne de l'homme que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus innovants, performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi autorisé la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20<sup>ème</sup> siècle. Aujourd'hui, les plastiques sont requises pour de nombreuses applications. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, l'agroalimentaire ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus comme : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique.

La grande importance et l'application dans différents domaines de ces matériaux justifie sa production croissante et sa consommation continue à travers le monde. Selon les chiffres de la *Fédération PlasticsEurope*, la production mondiale de plastique a atteint 359 millions de tonnes en 2018, et a continué de grimper en 2019, atteignant 368 millions de tonnes. L'association européenne a annoncé une baisse de 0,3% de la production mondiale de plastique en 2020, atteignant 367 millions de tonnes [1].

Plusieurs décennies d'exploitation intensive des plastiques pour des applications très diversifiées se sont traduites par l'accumulation de matières plastiques dans l'environnement, sources de nuisances visuelles, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux aquatiques. De plus, ces matériaux issus de la pétrochimie ne sont pas biodégradables et leurs déchets posent des problèmes de pollution environnementale, ce qui a poussé la communauté scientifique à chercher d'autres alternatives, parmi lesquelles figurent les polyesters biodégradables qui ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur caractère biodégradable qui offre des avantages évidents pour les utilisateurs et l'environnement.

Dans un but de développement durable et de réduction des impacts environnementaux, une alternative serait de minimiser les quantités de matières plastiques non dégradables et de les remplacer par des polymères biodégradables.

Dans cette optique, l'acide poly lactique (PLA) est l'un des candidats les plus prometteurs car il est biodégradable et produit à partir de ressources renouvelable. Son principal inconvénient est qu'il est fragile et cassant. Par conséquent, l'amélioration de ces propriétés pour satisfaire les applications désirées est nécessaire. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente étude qui a pour objectif d'améliorer la souplesse et la flexibilité du PLA, et ce, en incorporant l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme bio-plastifiant. L'HTE a été développée dans le cadre

des travaux de recherche de notre laboratoire par modification chimique de l'huile de tournesol [2]. Les performances de l'HTE sont comparées à celles d'un plastifiant commercial qui est l'huile de soja époxydée (HSE).

La réalisation de l'époxydation de l'huile de tournesol a été mise au point dans les travaux de Benaniba et *al.* [3]–[5]. L'huile de tournesol époxydée a été utilisée comme stabilisant thermique du polychlorure de vinyle (PVC) [3], [4], [6], [7]. Dans le cadre du présent travail, elle est utilisée comme plastifiant d'un polymère biodégradable, l'acide polylactique, avec comme application les emballages biodégradables.

Le présent travail s'est articulé autour de deux grandes parties. La première partie comporte deux étapes :

- La synthèse et la caractérisation de l'acide polylactique plastifié. Pour cela, l'huile de tournesol a d'abord été modifiée selon le procédé d'époxydation mis au point dans des travaux précédents [2]–[4]. Ensuite, la préparation de l'acide polylactique plastifié à différents pourcentage d'incorporation des huiles végétales époxydés. Les différents échantillons préparés ont été soumis à des tests de traction et de dureté.

Les matériaux obtenus à meilleur formulation ont été caractérisés par plusieurs techniques, à savoir, les caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les tests mécaniques (traction), thermiques (analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG)) et morphologique (microscope optique et microscopie électronique à balayage (MEB)).

La deuxième partie est l'étude de la biodégradabilité des nouveaux matériaux synthétisés. L'étude s'est réalisée dans un milieu solide (le sol) ainsi qu'un test d'hydrolyse dans un milieu liquide (l'eau de mer).

La biodégradation dans le sol a été suivie par deux méthodes :

1. La première méthode consiste à doser le CO<sub>2</sub> libéré (selon le test de respirométrie) ;
2. La deuxième méthode a porté sur le suivi de la perte de masse des échantillons enfouies dans le sol.

La dégradation des échantillons enfouies dans le sol et immergés dans l'eau de mer a été analysée par microscopie optique.



Le présent travail est constitué de trois chapitres :

- Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur les polymères biodégradables, l'acide polylactique, les plastifiants et les huiles végétales ;
- Le deuxième chapitre traite la méthodologie expérimentale ;
- Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus et des recommandations et perspectives seront proposées.

# **CHAPITRE I**

**« RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES »**

## I. RAPPELS BIBLIGRAPHIQUES

### I.1 INTRODUCTION AUX POLYMERES :

En 1920, Hermann Staudinger (*Chimiste allemand*) exposa l'hypothèse de macromolécule, postulant que les unités de construction monomères, appelées *mères* du grec *meros* qui signifie « partie », dans les polymères synthétiques et biologiques sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) dans la chaîne polymère, ce qui fut accepté dix ans plus tard (1930) [8]. Sa publication intitulée « Sur la polymérisation » (« Über Polymerisation ») en 1920 [9], avec sa publication « À propos de l'isoprène et du caoutchouc » (« Über Isopren und Kautschuk ») en 1922 où il utilisa pour la première fois le terme « *macromolécule* » [10], permirent, par la suite, de poser les bases de la « science des polymères » ou, comme Staudinger préférait l'appeler, de la « science macromoléculaire » [8]. Staudinger reçut le prix Nobel de chimie en 1953 « pour ses découvertes dans le domaine de la chimie macromoléculaire » [11].

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, ...), ce qui permit d'attribuer à Pierre-Gilles de Gennes un prix Nobel en 1991 pour ses travaux sur les cristaux et les polymères [12], [13].

Selon la définition de l'IUPAC, une macromolécule est une "*molécule de masse molaire élevée dont la structure résulte essentiellement de la répétition d'unités dérivées, de fait ou conceptuellement, de molécules de faible masse molaire*" [14].

Il est courant de parler de matières plastiques pour désigner la classe des matériaux organiques qui contiennent ces substances (grosses molécules constituées de chaînes d'atomes), en général synthétiques. Ils sont fabriqués à partir de matières chimiques de base appelées monomères, dérivées principalement de l'industrie pétrochimique.

### I.2 POLYMERES BIODEGRADABLES :

La biodégradation est une conversion de substances biochimiques en molécules simples ( $H_2O$ ,  $CO_2$  et  $CH_4$ ) par des micro-organismes [15]. La dégradation a lieu sous différents facteurs qui incluent les caractéristiques du polymère, telles que sa mobilité, cristallinité, poids moléculaire, type de groupes fonctionnels et additifs ajoutés.

Pendant la biodégradation du polymère, la colonisation par les micro-organismes (*bactéries, champignons et algues*) sur la surface du polymère conduit à réduire leur poids moléculaire, puis le polymère est converti en ses monomères, ensuite les monomères se décomposent en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), eau, méthane ( $\text{CH}_4$ ), biomasse, matière humique et autres substances naturelles appelés minéralisation [15], [16]. Leurs chaînes polymères peuvent également être décomposées par des processus non enzymatiques tels que l'hydrolyse chimique [17], [18].

Selon *Averous et Pollet* [19], les polymères biodégradables sont classés en deux groupes en fonction de la source de leur origine (**Figure 1**) :

- **Agro-polymères** : extraits directement de la biomasse et leurs dérivés, par exemple : les polysaccharides et les protéines.
- **Polyesters biodégradables ou bio-polyesters** : on trouve trois sous-groupes :
  - Polymères obtenus par fermentation, par exemple : polyhydroxyalcanoates (PHA) ;
  - Polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques (PLA) ;
  - Polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles. Il s'agit des polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et différents copolyesters aromatiques ou aliphatiques.

Généralement, les produits issus de la nature se dégradent beaucoup plus rapidement que ceux provenant de la pétrochimie, mais ne permettent pas de couvrir l'ensemble des applications. Il est alors apparu indispensable de s'intéresser et de synthétiser de nouveaux polymères biodégradables capables de remplacer la plupart des matériaux actuellement utilisés [20].

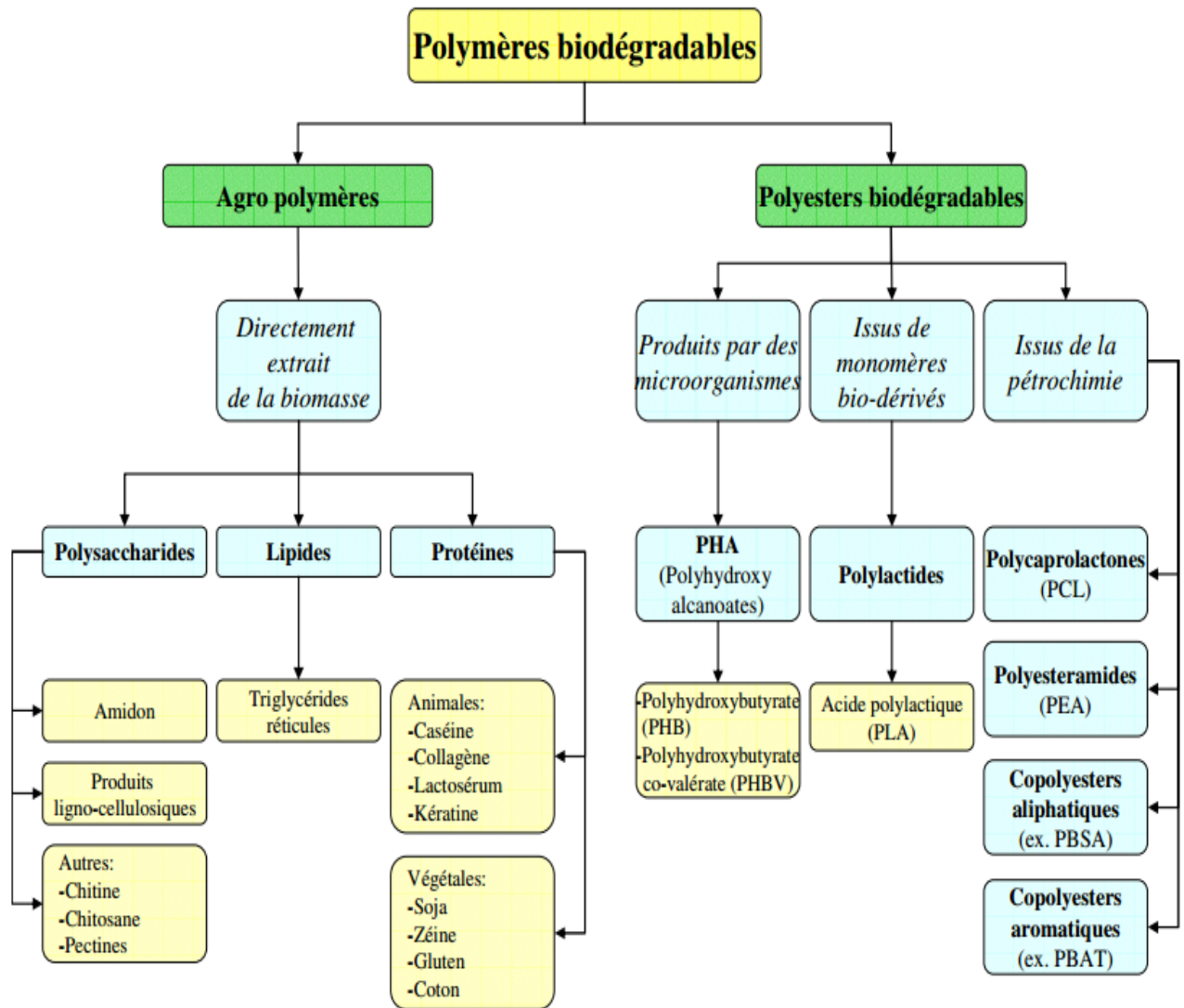


Figure 1 - Classification des polymères biodégradable [19].

### I.2.1 Agro-polymères ou polymères naturels :

Les agro-polymères sont formés dans la nature au cours des cycles de tous les organismes en croissance. Les polymères biodégradables naturels sont appelés biopolymères. Les polysaccharides, comme l'amidon et la cellulose, représentent la famille la plus caractéristique de ces polymères naturels. D'autres polymères naturels comme les protéines peuvent être utilisés pour produire des matériaux biodégradables. Ce sont les deux principales sources renouvelables de biopolymères. Une autre ressource est les lipides [21].

### I.2.2 Polyesters biodégradables :

Les polyesters sont des polymères qui contiennent le groupe fonctionnel ester dans leur chaîne, peuvent être biodégradables parce que les esters sont des molécules présentes dans la nature, et les enzymes spécifiques à l'ester sont communs (*estérase*) [22].

Trois exemples de polyesters biodégradables sont présentés dans les paragraphes suivants, chacun représente une classe différente de polymères :

- ***Polycaprolactone :***

Le polycaprolactone (PCL) est un polyester biodégradable, issu de ressources fossiles. Il a été observé que le PCL est dégradé par une large gamme de microorganismes aérobies et anaérobies présents dans les écosystèmes. *Penicillium sp. la souche 26-1* isolée du sol a été utilisée pour étudier la dégradation de la PCL à haut poids moléculaire. Il a été observé que le PCL était complètement dégradé en 12 jours [16], [23], [24].

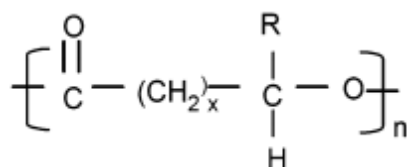
- ***Acide polylactique :***

L'acide polylactique (PLA) est un thermoplastique biodégradable et biocompatible qui peut être produit par fermentation à partir de ressources renouvelables. Il peut également être synthétisé soit par polymérisation par condensation d'acide lactique, soit par polymérisation par ouverture de cycle du lactide en présence d'un catalyseur. Des études écologiques sur l'abondance de micro-organismes dégradant le PLA dans différents environnements ont confirmé que les dégradeurs de PLA ne sont pas largement distribués et qu'il est donc moins sensible aux attaques microbiennes par rapport aux autres polymères aliphatiques microbiens et synthétiques [25].

- ***Polyhydroxyalcanoate :***

Le polymère le plus important de cette classe est le polyhydroxybuturate (PHB), un polyester produit par des micro-organismes. Ce polymère représente une forme de molécule de stockage d'énergie à métaboliser lorsque d'autres sources d'énergie ne sont pas disponibles. Le PHB est probablement le type de polyhydroxyalcanoate le plus courant, mais de nombreux autres polymères de cette classe sont produits par une variété d'organismes [26], [27].

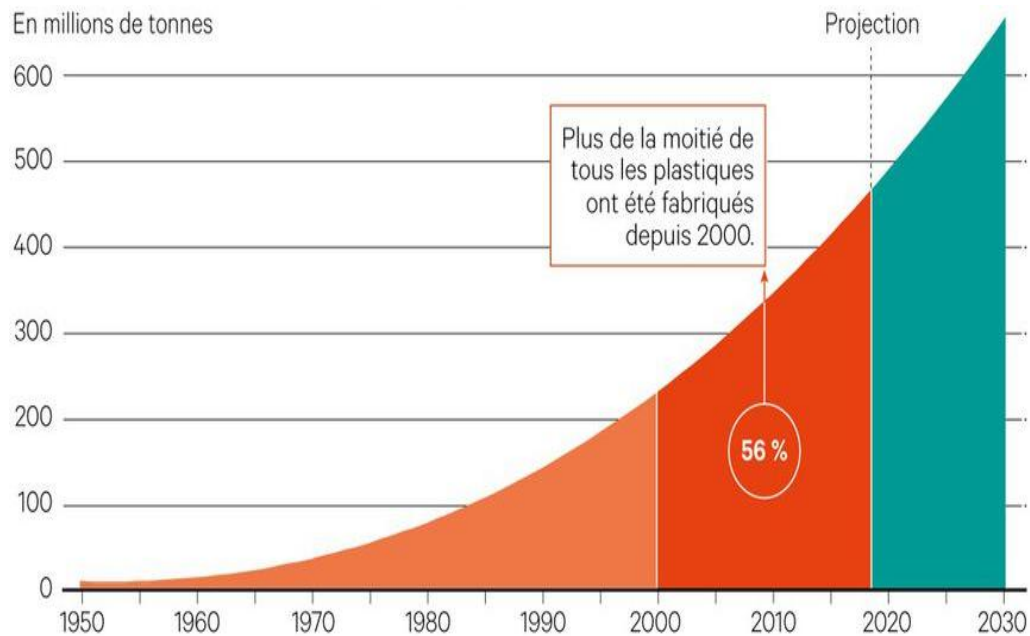
La **Figure 2** montre la formule générique pour les PHA, où x est 1 ou plus, et R peut être l'hydrogène ou des chaînes hydrocarbonées allant jusqu'à environ une longueur de C16.



**Figure 2** - Structure chimique générique du polyhydroxyalcanoate [19].

### I.3 PRODUCTION MONDIALE DES BIOPLASTIQUES :

Le monde a produit plus de plastique depuis 2000 que durant les 50 ans précédents, en majorité des produits à usage unique et des emballages et le phénomène s'accroît. Or, seule une fraction a été recyclée [28].

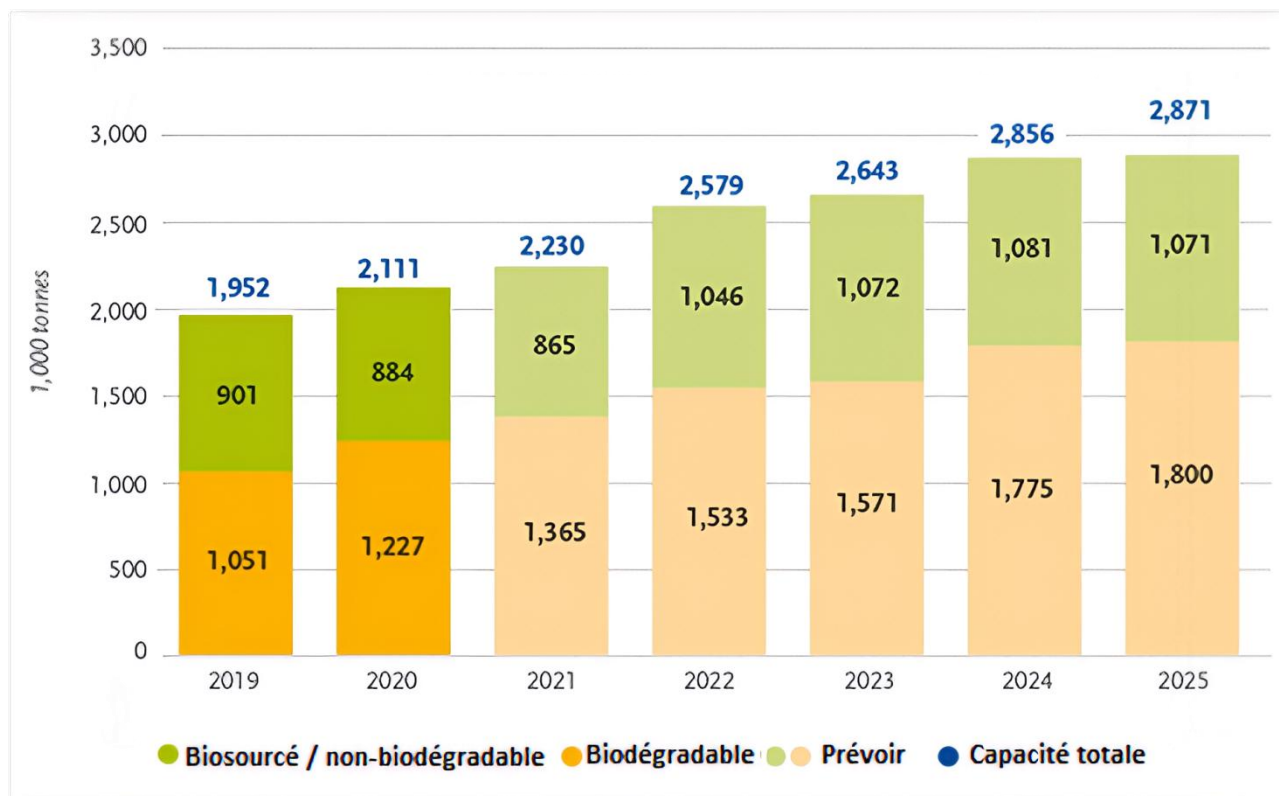


**Figure 3** - La production mondiale de plastique [28].

Selon les dernières données de marché compilées par *European Bioplastics* en coopération avec le *nova-Institute*, les capacités de production mondiale de bioplastiques devraient passer d'environ 2,11 millions de tonnes en 2020 à environ 2,87 millions de tonnes en 2025.

Les biopolymères nouveaux et innovants, tels que le PLA (acide polylactique), le PP biosourcé (polypropylène) et les PHA (polyhydroxyalcanoates) continuent d'afficher des taux de croissance élevés. Actuellement, les plastiques biodégradables, y compris le PLA, le PHA, les mélanges d'amidon et autres, représentent encore près de 60% (plus de 1,2 million de tonnes) des capacités de production mondiale de bioplastiques. La production de plastiques biodégradables devrait passer à 1,8 million en 2025, notamment en raison des taux de croissance importants de PHA et des nouveaux investissements pour la production de PLA aux États-Unis et en Europe (**Figure 3**) [29].

Le marché des bioplastiques est en croissance, des emballages, des produits de restauration, de l'électronique, de l'automobile, de l'agriculture et des jouets aux textiles et à plusieurs autres segments. L'emballage reste le plus grand domaine d'application des bioplastiques avec 47% (0,99 million de tonnes) du marché total des bioplastiques en 2020 [29].



**Figure 4 - Capacité de production globale des bioplastiques [29].**

Le marché du PLA est toujours très largement dominé par un acteur unique, la société américaine *Natureworks LLC*. En 2017, *Total Corbion PLA* a été créée, et est devenue un acteur majeur d'un marché en pleine croissance des bioplastiques.

#### **I.4 L'ACIDE POLYLACTIQUE :**

Le polylactide ou l'acide polylactique (PLA) est le leader sur le marché émergent des bioplastiques avec la meilleure disponibilité et la structure de coût la plus attractive. Le PLA est un matériau thermoplastique dont la rigidité est similaire au polystyrène (PS) ou au poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) [30].

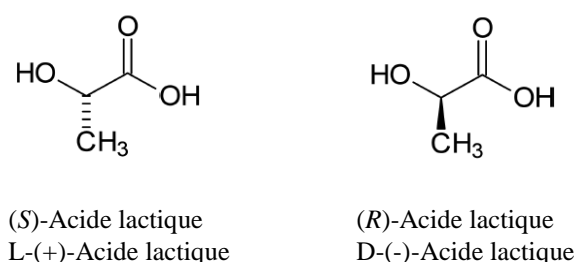
Le PLA est un polymère à haute résistance à la rupture et à module d'élasticité élevé [31]. En raison de ses caractéristiques biorésorbable et biocompatible dans le corps humain, le secteur du biomédical était son domaine d'application initial [32], tel que les fils de suture et les implants [33], [34]. En outre, plusieurs recherches ont montré que le PLA est potentiellement utilisable dans certains secteurs de l'emballage [35] et dans le domaine du textile [36]. Il est facilement traité par : extrusion, thermoformage, injection, soufflage, filage et étirage [31], pour produire des pièces moulées, films ou fibres.



### I.4.1 L'acide lactique :

L'acide lactique (LA) a été découvert en 1780 par le chimiste *Carl Wilhelm Scheele* qui a isolé «l'acide du lait» à partir du lactosérum [37], [38]. Dans les années 1880, la production industrielle d'acide lactique a commencé aux États-Unis [39], [40]. Plus tard en 1950, la première production commerciale d'acide lactique synthétique a commencé au Japon [40]. Dans les dernières années, la demande d'acide lactique a considérablement augmenté en raison de son utilisation comme monomère dans la préparation de poly (acide lactique).

L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) de formule  $C_3H_6O_3$  est le plus simple des  $\alpha$ -hydroxyacides. Il possède un atome de carbone chiral et existe sous deux formes énantiomères L-acide lactique et D-acide lactique (**Figure 5**).

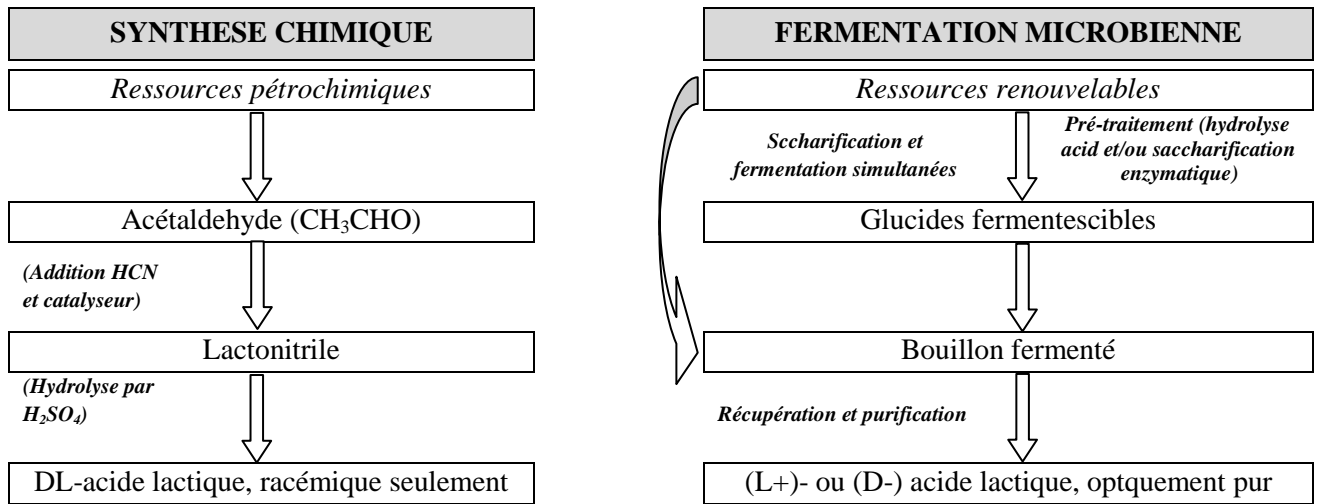


**Figure 5** - Formes énantiomériques de l'acide lactique : (S)- et (R)- acide 2-hydroxypropanoïque.

L'acide lactique produit dans le corps humain est sous forme L-énantiomérique. C'est pour cela que les applications biomédicales se sont concentrées sur la recherche et la production des polymères à base de L-lactide ou DL-lactide. L'isomère D- n'a pas beaucoup d'applications, sauf pour utilisation dans des produits chimiques médicaux particuliers.

La molécule d'acide lactique a un groupe fonctionnel hydroxyle (-OH) et un groupe fonctionnel d'acide carboxylique (-COOH), cette bi-fonctionnalité permet aux molécules d'acide lactique d'entraîner des réactions d'estérification intermoléculaire pour former des dimères, des trimères et des oligomères d'acide lactique plus longs.

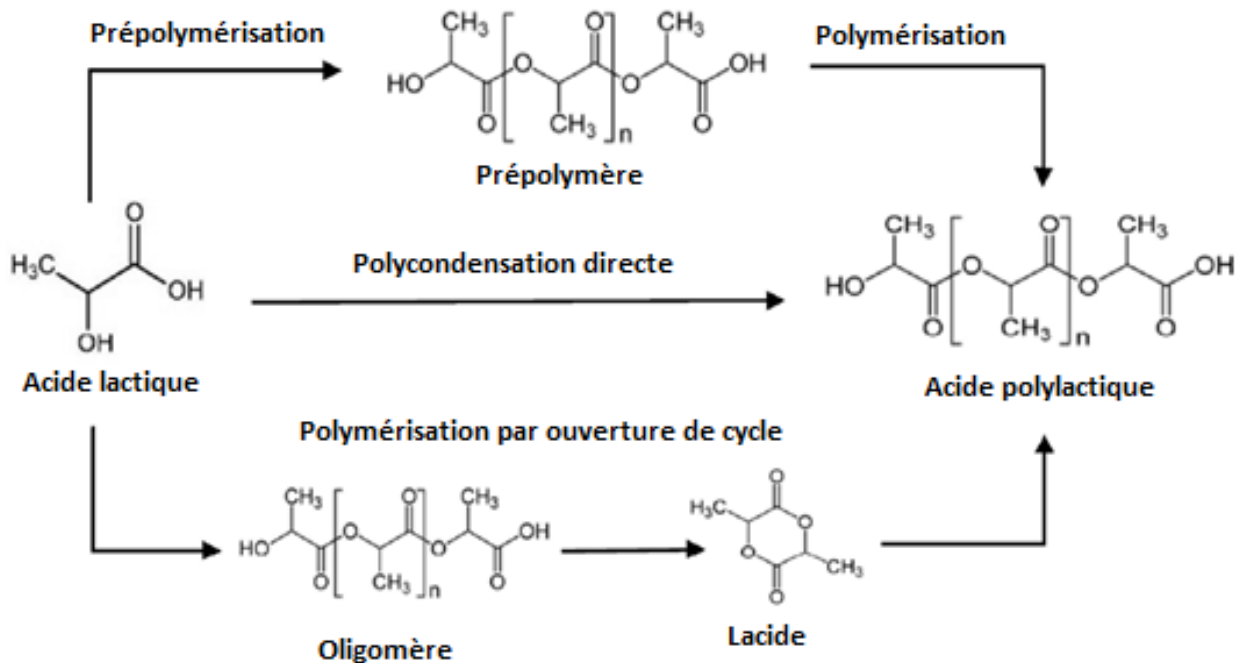
L'acide lactique peut être produit par fermentation microbienne ou par synthèse chimique (**Figure 6**) [41].



**Figure 6** - Vue d'ensemble des deux méthodes de fabrication de l'acide lactique : synthèse chimique et fermentation microbienne [41].

### I.4.2 Synthèse de l'acide polylactique :

En général, il existe trois voies pour produire le PLA à partir d'acide lactique, comme le montre la (Figure 7).



**Figure 7** - Voies de synthèse de poly (acide lactique) (PLA) à partir d'acide lactique [42].

#### I.4.2.1 Synthèse par polycondensation :

La polycondensation est un processus de formation de polymère en liant de petites molécules (monomères) ensemble, accompagnée de l'élimination des sous-produits (par exemple, l'eau et les alcools). Dans le cas du PLA, l'acide lactique est polymérisé par polycondensation directe, une réaction d'estérification entre le groupe hydroxyle d'un monomère et l'acide carboxylique d'un autre monomère produit simultanément un sous-produit, de l'eau. En raison de la difficulté à d'élimination complète de l'eau du mélange réactionnel hautement visqueux, le polymère produit par polycondensation directe est généralement de faible poids moléculaire ( $< 50\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et de faible qualité. C'est pourquoi de nombreuses méthodes de polycondensation nouvellement développées ont été proposées [43].

#### I.4.2.2 Approche de polymérisation azéotropique :

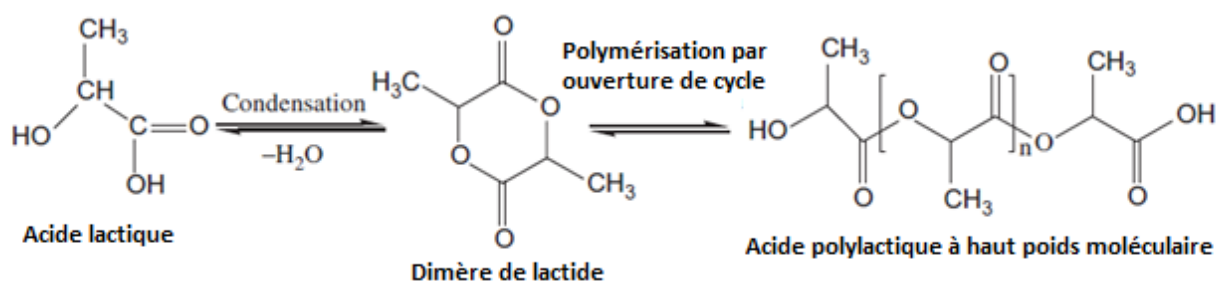
*Mitsui Toatsu chemicals* a développé un procédé de préparation de l'acide polylactique en conduisant une condensation azéotropique qui permet d'obtenir directement un polymère de haute masse molaire sans utiliser d'extenseurs de chaînes. Pour ce faire, l'acide lactique est distillé sous pression réduite pendant deux à trois heures à  $130^{\circ}\text{C}$  afin de retirer la majeure partie de l'eau produite par la réaction de condensation (déshydratation de l'acide lactique). Le procédé fournit un acide polylactique ayant d'excellentes propriétés et aptitude au traitement [31], [44].

#### I.4.2.3 Polymérisation par ouverture de cycle :

La polymérisation par ouverture du cycle est la méthode la plus utilisée par les grands producteurs de PLA tel *NatureWorks LLC*, *Shimadzu* et *Dupont*. Cette méthode a été brevetée par *Cargill Dow LLC* en 1992 et permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées, à moindre coût [45]. Elle commence par la fermentation du sucre issu des pommes, betteraves ou du maïs en acide lactique ; ce dernier pouvant se présenter sous deux formes isomériques : L-acide lactique ou D-acide lactique (**Figure 5**).

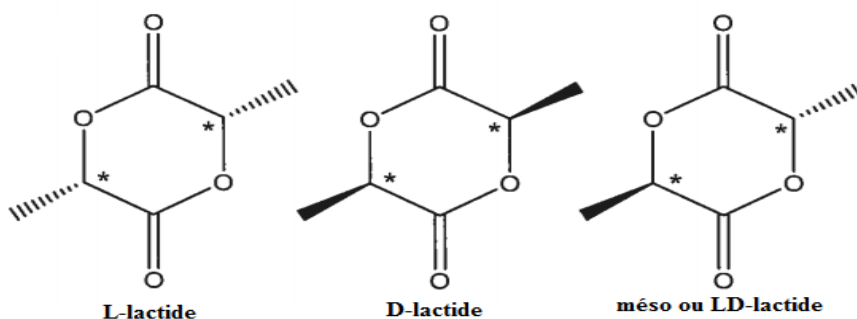
Rappelons que la synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50% D et 50% L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement du L-acide lactique à 99,5% et seulement 0,5% de l'isomère D-acide lactique.

L'acide lactique obtenu est, par la suite, pré-polymérisé pour donner un intermédiaire (un acide polylactique ou oligomère) de faible masse moléculaire, qui est transformé sous faible pression et en présence d'un catalyseur pour donner un mélange de lactide par dépolymérisation [46] (**Figure 8**).



**Figure 8** - Réaction de polymérisation par ouverture de cycle de l'acide lactique [46].

Le lactide est un dimère chiral qui possède deux carbones asymétriques, il est possible d'obtenir trois types de lactides : L,L-lactide, D,D-lactide et méso-lactide (ou LD-lactide) (**Figure 9**).



**Figure 9** - Les trois formes isomériques semi-développées du lactide.

Le PLA final sera obtenu par ouverture du cycle du lactide via une distillation sous pression et sans solvant. On peut ainsi par cette méthode produire des polymères de masses moléculaires élevées et de très grande pureté [31], [47]–[49].

La polymérisation directe et la polymérisation par ouverture de cycle sont les méthodes les plus couramment utilisées.

La nature chirale de l'acide lactique conduit à des formes distinctes de poly(lactide) : (poly(L-lactide) (PLLA), poly(D-lactide) (PDLA) et poly(DL-lactide) (PDLLA)) qui sont synthétisés à partir des monomères d'acides L-, D- et DL-lactique, respectivement, ou à partir des L,L-lactide, D,D-lactide et DL-lactide correspondants, respectivement [43]. Les stéréoisomères d'acide lactique L- et D- sont produits naturellement; cependant, la plupart de l'acide lactique dans la nature est de type L- ou parfois racémique.

### I.4.3 Propriétés de l'acide polylactique :

Les propriétés du PLA dépendent des isomères de ses composants, de la température de traitement, du temps de recuit et de la masse moléculaire ( $M_w$ ). Les propriétés du PLA (ex. : dureté, résistance à la traction, rigidité, point de fusion) sont fortement influencées par leur degré de cristallisation [50]. Le degré de cristallisation est influencé par la stéréochimie et l'histoire thermique telles que les conditions de refroidissement pendant la fabrication ou le traitement post-thermique.

#### I.4.3.1 Propriétés thermiques et cristallisation :

Le PLLA et le PDLA sont des polymères cristallins en raison de la pureté énantiomérique des monomères purs et de la stéréorégularité de la chaîne polymère. Inversement, PDLLA, qui est un copolymère équimolaire relativement aléatoire d'acide L- et D-lactique (ou L- et D-lactide), est totalement amorphe en raison de sa structure irrégulière. La configuration stéréochimique du PLLA (ou PDLA) et PDLLA est analogue à celle du polypropylène isotactique et du polypropylène atactique. Le PLA syndiotactique qui peut être polymérisé à partir d'une polymérisation stéréosélective du méso-lactide peut être considéré comme un copolymère DL-acide lactique alterné, analogue au polypropylène syndiotactique [51].

Les PLLA et PDLA purs ont les mêmes propriétés, c'est-à-dire, une température de transition vitreuse ( $T_v$ ) entre 50 et 70°C, une température de fusion ( $T_f$ ) entre 170 et 190°C, et une cristallinité d'environ 35%. Dans le cas du poly(lactide) syndiotactique, en raison de la configuration stéréotaxique différente, la température de transition vitreuse ( $T_v$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ) sont, respectivement, de 34 et 155 °C [51].

La cristallisation, le degré de cristallinité et les propriétés thermiques du PLLA dépendent de la masse moléculaire, des conditions de polymérisation, de l'historique thermique, de la pureté (composition stéréochimique), etc. Le PLA avec des teneurs élevées en L-lactide a des valeurs de ( $T_v$ ) plus élevées que celle du PLA de même teneur en D-lactide [52]. Le (Tableau 1) montre les températures de transition vitreuse et de fusion des différents PLA produits avec différents rapport de copolymères.

Il est établi que les propriétés des polylactides varient en fonction du rapport et de la distribution des deux isomères et de la masse moléculaire du polymère.

**Tableau 1** - Les températures de transition vitreuse et de fusion des différents copolymères du PLA [53].

Rapport copolymères (L/ D, L) PLA	T <sub>v</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
<b>100 / 0</b>	63	178
<b>95 / 5</b>	69	164
<b>90 / 10</b>	56	150
<b>85 / 15</b>	56	140
<b>80 / 20</b>	56	125

L'enthalpie de fusion ( $\Delta H^{\circ}f$ ) estimée pour un PLA énantiopur de cristallinité de 100% est : 93 J/g ; c'est la valeur la plus souvent mentionnée dans la littérature bien que des valeurs plus élevées (jusqu'à 148 J / g) aient également été rapportées [54].

#### I.4.3.2 Propriétés mécaniques :

Le PLA est un polymère thermoplastique brillant à haut module d'élasticité avec des propriétés comparables à celles du polystyrène (PS) [55].

En général, le PLA est fragile à température ambiante, se fracturant par craquelage. Il se caractérise par un module d'élasticité de 3–4 GPa et une résistance à la traction de 50–70 MPa, un allongement à la rupture de 2-10%, une résistance à la flexion d'environ 100 MPa et un module de flexion de 4-5 GPa. Plusieurs efforts pour améliorer les propriétés du PLA comprenaient la copolymérisation, le mélange avec d'autres polymères biodégradables et la plastification [31], [44], [56]–[58].

Le (Tableau 2) présente les résultats des propriétés mécanique des échantillons PDLLA avec différents masses moléculaires.

**Tableau 2** - Propriétés mécaniques des échantillons PDLLA avec différents masses moléculaires [59].

Echantillon	PDLLA I	PDLLA II	PDLLA III
Masse moléculaire (M <sub>w</sub> , Da)	47 500	75 000	114 000
<b>Propriétés de traction</b>			
Résistance à la traction (MPa)	40	44	44
Allongement à la rupture (%)	7.5	4.8	5.4
Module d'élasticité (MPa)	3 650	4 050	900
<b>Propriétés de flexion</b>			
Résistance à la flexion (MPa)	84	86	88
Déformation maximale (%)	4.8	4.1	4.2
Module d'élasticité (MPa)	3 500	3 550	3 600
<b>Dureté</b>			
Dureté Rockwell (échelle H)	78	72	76

### I.4.3.3 Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du PLA sont importantes dans les opérations de teinture de textiles et dans diverses applications d'emballage où la couleur et la clarté sont souhaitables. Cependant, la description des propriétés optiques n'est pas disponible dans la littérature.

*Hutchinson et al.* [60] ont déterminé les propriétés optiques du PLA avec différentes proportions de stéréo-isomères par des mesures ellipsométriques. Ils ont développé une équation pour l'indice de réfraction du PLA avec une large gamme de proportions de stéréo-isomères (teneur en L-) dans la gamme de longueurs d'onde de 300 à 1300 nm en utilisant des *coefficients de Cauchy* ( $A = 1,445 \pm 7,529 \times 10^{-4}$  ;  $B = 4,8916 \times 10^3 \pm 1,426 \times 10^2$  nm). L'indice de réfraction du PLA dans la gamme de longueurs d'onde de 300 nm à 1300 nm peut être décrit par l'équation suivante :

$$n(\lambda) = (1,445 \pm 0,00075) + (4892 \pm 143) \text{ nm}^2/\lambda^2$$

Le changement de l'indice de réfraction avec le changement de la longueur d'onde est appelé « *dispersion* » et cela a été calculé en prenant la dérivée de l'équation de *Cauchy* par rapport à la longueur d'onde [60].

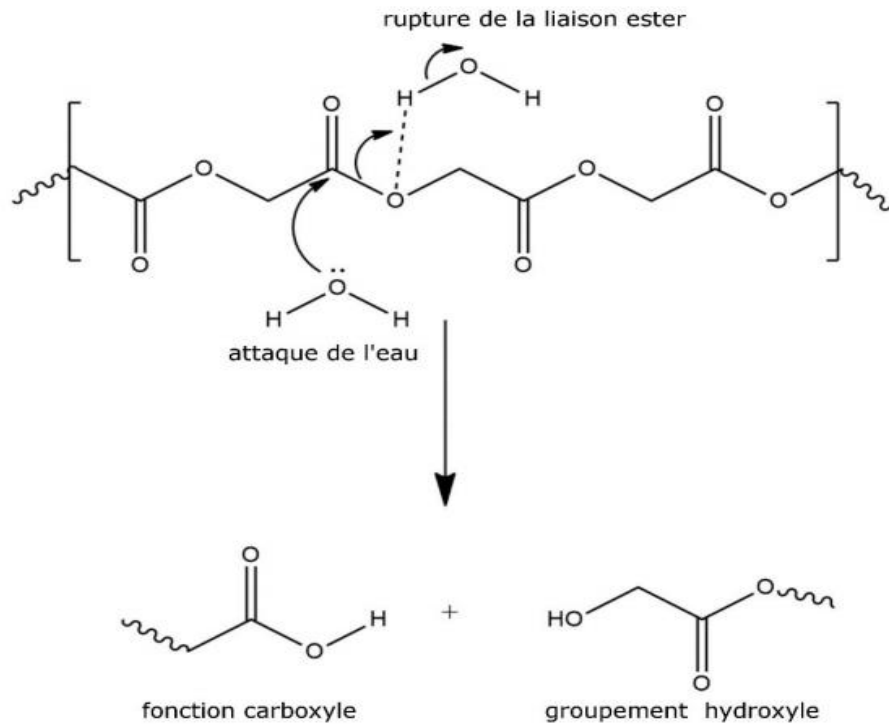
### I.4.4 Dégradation de l'acide polylactique :

La dégradation du PLA a été étudiée dans les corps animal et humain pour des applications médicales telles que les implants, les sutures chirurgicales et les matériaux d'administration de médicaments. Dans ces environnements, le principal mécanisme de dégradation se produit par un processus en deux étapes commençant par l'hydrolyse, suivi d'une attaque bactérienne sur les résidus fragmentés. Pendant la phase initiale de dégradation, les chaînes de polyester à haute masse moléculaire ( $M_w$ ) s'hydrolysent en oligomères à masse moléculaire inférieur. Quand la masse moléculaire moyenne atteint environ  $\sim 10,000$  Da, les micro-organismes présents dans le sol commencent à digérer les oligomères d'acide lactique à faible masse moléculaire, produisant du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [61], [62].

#### I.4.4.1 Hydrolyse chimique :

L'hydrolyse d'une substance est sa décomposition par l'attaque de l'eau. L'eau agit comme un nucléophile qui attaque le carbone insaturé du groupe carboxyle. Le PLA, comme tous les polyesters, peut se dégrader par hydrolyse à cause de la susceptibilité des liaisons esters à être attaquées par l'eau. Tel qu'il est montré dans la (**Figure 10**), la première étape du mécanisme de

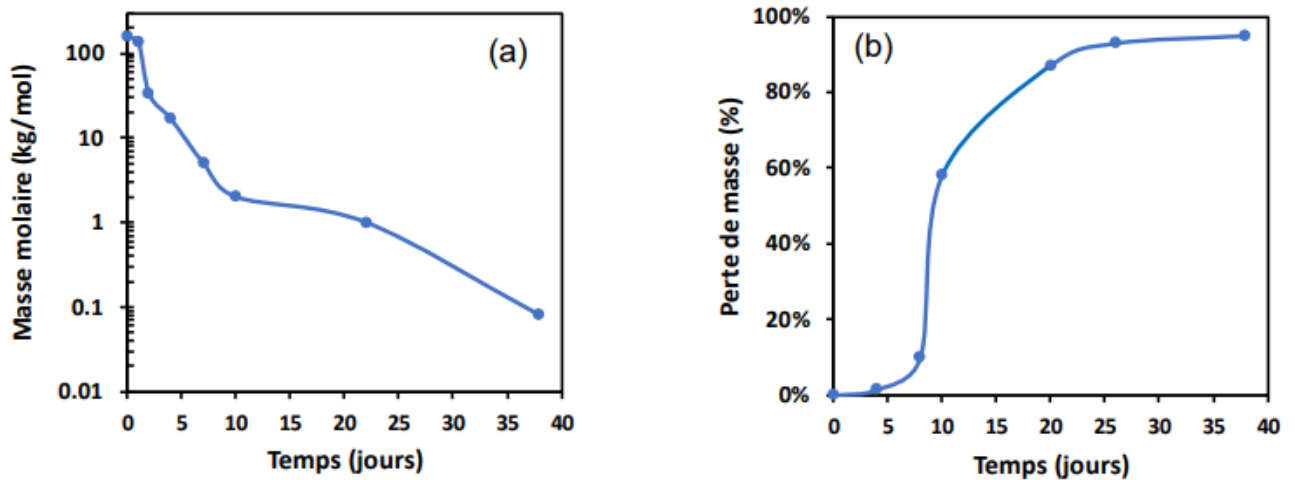
réaction consiste en l'attaque nucléophile de la molécule d'eau sur le site électrophile du polymère, soit la liaison ester, avec la formation d'un intermédiaire tétraédrique. Finalement, la fragmentation moléculaire de l'intermédiaire tétraédrique conduit à la scission des chaînes du polymère dans la fonction ester avec la formation de deux plus petites chaînes macromoléculaires ; une se terminant par une fonction carboxyle et l'autre se terminant par un groupement hydroxyle.



**Figure 10** - Schéma de l'hydrolyse chimique du PLA [63].

La (Figure 11) décrit le comportement typique de la perte de masse et la réduction de la masse molaire pendant l'hydrolyse du PLA. Ces courbes ont été obtenues pendant la dégradation hydrolytique du PDLA à 60°C [64].



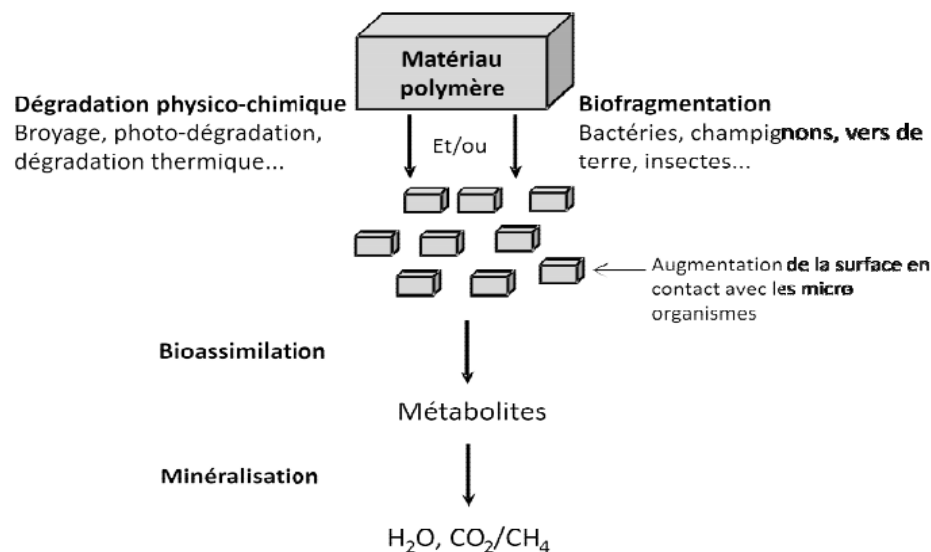


**Figure 11** - Comportement typique de (a) la masse molaire et de (b) la perte de masse pendant l'hydrolyse du PLA [64].

Le taux de cette dégradation hydrolytique est principalement fonction de la température et de l'humidité.

#### I.4.4.2 Biodégradation :

Le deuxième processus de dégradation du PLA est la biodégradation, c'est-à-dire, la décomposition enzymatique par les microorganismes. Les oligomères de faibles masses obtenus par hydrolyse sont assimilables par des bactéries naturellement présents dans l'environnement [65]. Elles interviennent pour poursuivre le processus de dégradation par la transformation des oligomères de faible masse moléculaire en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et l'eau en présence d'oxygène [66], ou méthane en anaérobie [67]. La (Figure 12) explique le mécanisme de la biodégradation du PLA.



**Figure 12** - Mécanisme de biodégradation [68].

La dégradation du PLA dépend d'une gamme de facteurs, tels que : masse moléculaire ( $M_w$ ), cristallinité, pureté, température, pH, présence de groupes terminaux carboxyle ou hydroxyle, perméabilité à l'eau et additifs agissant catalytiquement qui peuvent inclure des enzymes, des bactéries ou des charges inorganiques.

En effet, des études ont montré que la partie cristalline du PLA est beaucoup plus résistante à la biodégradation que la partie amorphe. Les polymères de masse moléculaire élevée se dégradent lentement comparés à ceux de faible masse moléculaire, et la température de fusion des polyesters affecte considérablement leur dégradation enzymatique. La biodégradation est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de fusion [69].

### I.5 LES PLASTIFIANTS :

Le plastifiant est une catégorie importante de composés non volatils de faible masse moléculaire, largement utilisés comme additifs dans l'industrie des polymères. Il est ajouté à un matériau pour améliorer la flexibilité et faciliter le processus de la mise en forme, la résistance à la fracture et les propriétés diélectriques en réduisant la température de transition vitreuse ( $T_v$ ), le module d'élasticité, la déformation, la dureté, la densité et la viscosité. Ces produits sont principalement des esters qui interagissent physiquement avec les polymères pour former une unité physique homogène par gonflement ou dissolution, ou par d'autres moyens [70], [71]. Le plastifiant affecte d'autres propriétés telles que le degré de cristallinité, la clarté optique, la conductivité électrique, la résistance au feu et la dégradation biologique [72].

Les plastifiants peuvent être divisés en deux types, plastifiant interne et plastifiant externe, selon leur principe d'action et leur mode d'action. Les plastifiants internes se fixent aux chaînes polymères par une liaison chimique, ils sont des parties inhérentes de polymère, qui peuvent co-polymériser ou être mis à réagir avec le polymère original. Les plastifiants externes sont des composés peu volatiles ajoutés aux polymères. Dans ce cas, les molécules de plastifiants agissent les une sur les autres avec les chaînes de polymère, mais ne sont pas chimiquement attachées par des liaisons et ne peuvent pas se perdre par évaporation, migration ou extraction [73].

Les principaux plastifiants utilisés sont : « *les phtalates* », ils trouvent leurs applications dans la cosmétique, le coating et les produits phytopharmaceutiques. Un certain nombre de ces substances (*ex. : di-2-éthylhexyle phtalate (DEHP)*) sont aujourd'hui bannies par le règlement européen REACH en raison de leur toxicité [74].

Plusieurs études ont été lancées sur la préparation et la caractérisation de bioplastifiants potentiels d'origine végétales. *Herman et al.* [75] ont breveté leur invention : « *plastifiants produits à partir d'huiles végétales* ».

### **I.5.1 Principe d'action :**

Les plastifiants ont des tailles et des faibles masses moléculaires, qui leur permettent de former des liaisons secondaires entre les chaînes de polymère et augmentent la distance intermoléculaire. Autrement dit, ils permettent d'occuper les espaces intermoléculaires entre les chaînes de polymère. Pour cette raison, les plastifiants réduisent les forces latérales des liaisons covalentes et par conséquent, augmentent le volume libre et la mobilité moléculaire, d'où, l'obtention d'un matériau plus mou et facilement déformable [76].

Les plastifiants occupent et agissent seulement sur les régions amorphes du polymère, tandis que les régions cristallines restent inchangées. Ils réduisent le module, la résistance à la traction, la dureté, la densité, la température de transition vitreuse, la charge électrostatique et la résistivité volumique d'un polymère. En revanche, ils augmentent la flexibilité, l'élongation à la rupture, la dureté, la constante diélectrique et le facteur de puissance. Afin d'éviter la séparation de phase, les plastifiants doivent être fortement compatibles avec le polymère de base [77].

Au-delà d'une concentration critique du plastifiant, il peut devenir incompatible avec le polymère, et par conséquent, une séparation de phase avec l'exclusion de plastifiant est observée [78].

### **I.5.2 Plastification :**

La plastification peut être réalisée soit par addition d'un composant (plastifiant), qui agit physiquement selon un processus de plastification externe, soit par greffage chimique de segments moléculaires ; il s'agit dans ce dernier cas d'une plastification interne [79].

Les plastifiants externes sont des substances peu volatiles ajoutées aux polymères. Dans ce cas, les molécules de plastifiants interagissent avec les chaînes de polymère, mais ne sont pas chimiquement attachées par des liaisons et peuvent se perdre par évaporation, migration ou extraction.

D'autre part, les plastifiants internes sont des parties inhérentes de polymère qui peuvent copolymériser ou réagir avec le polymère original [80]. Les plastifiants internes ont généralement

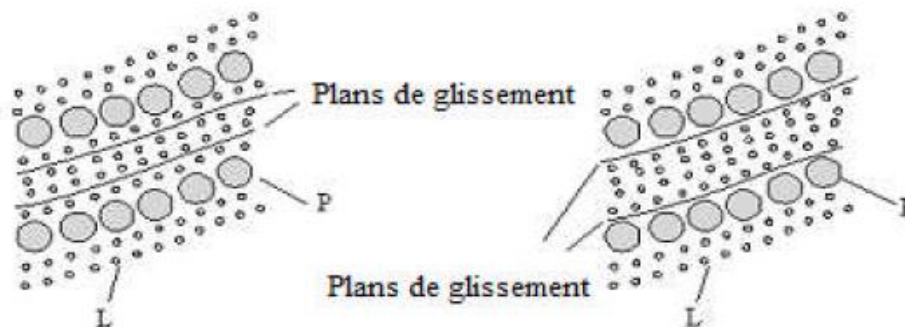
des structures encombrantes qui fournissent aux polymères plus d'espace pour se déplacer, par conséquent, ils ramollissent le polymère en abaissant la ( $T_v$ ) et réduisent le module élastique [81].

### I.5.3 Mécanismes de la plastification :

Dans le but de comprendre les mécanismes de la plastification, les premières théories sur la plastification ont été présentées avant l'année 1950, mais il n'y a pas une seule théorie qui explique toutes les modifications de propriétés. Cependant, grâce à leur simplicité, les "théories classiques" sont utilisées pour comprendre la plastification [82].

#### I.5.3.1 Théorie de la lubrification :

La théorie de la lubrification a été développée par *Kirkpatrick* [83], *Clark* [84], et *Houwink* [85]. Elle stipule que le plastifiant dans le PVC agit comme une molécule de lubrifiant permettant aux chaînes de polymère de se déplacer librement les unes sur les autres lorsqu'une force est appliquée au polymère plastifié. Elle suppose que les chaînes polymères non plastifiées ne se déplacent pas librement en raison d'irrégularités de surface. Dans ce modèle, un segment du plastifiant est fortement attiré par le polymère, tandis que les autres segments ne le sont pas. Le premier agit comme un solvant pour le polymère, tandis que le second agit comme un lubrifiant (**Figure 13**).



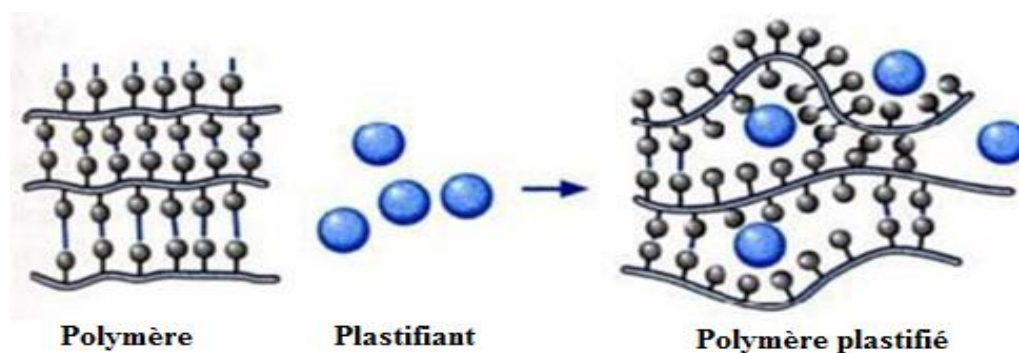
**Figure 13** - Insertion du plastifiant entre les chaînes du polymère [86], [87].

#### I.5.3.2 Théorie du gel :

Entre 1944 et 1947, la théorie du gel a été introduite par *Aiken* en parallèle avec la théorie de lubrification [88]. Selon cette théorie, le polymère plastifié existe dans un état intermédiaire entre solide et liquide, dit : *état de gel*, caractérisé par des forces d'attraction secondaires relativement faibles. Ces forces de liaison agissant entre le plastifiant et le polymère sont facilement surmontées par des contraintes externes appliquées, permettant la flexion, l'allongement ou la compression du polymère (**Figure 14**). Dans cette théorie, *Aiken* a proposé l'existence d'une structure de réseau de

gel tridimensionnel formée par des liaisons de macromolécules le long de leurs chaînes. *Aiken* a proposé deux possibilités : un équilibre dynamique dans le processus de solvation-désolvation, de sorte que le plastifiant peut diffuser à travers la structure polymère, ouvrant temporairement les contacts polymère-polymère, puis se déplacer, permettant à la structure de se refermer derrière lui dans une position différente. Et deuxièmement, un mécanisme statique, dans lequel les associations polymère-plastifiant ont des durées de vie qui sont longues par rapport à l'échelle de temps du mouvement des segments.

*Doolittle* [89]–[91] a été le premier auteur à présenter la théorie du gel et à montrer des résultats expérimentaux qui la soutiennent. Plus tard, la théorie a été confirmée et développée par *Cheyney et al.* [92]. et par *Alfrey et al.* [93].



**Figure 14** - Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [94].

### I.5.3.3 Théorie du volume libre :

La dernière théorie a été développée entre 1950 et 1983. La théorie du volume libre a d'abord été proposée sur la base des résultats de la température de transition vitreuse de divers polymères. Il a été observé qu'à la température de transition vitreuse, la viscosité des polymères est la même quelle que soit la structure chimique, elle s'est avérée être d'environ  $10^{12}$  Pa.s [95]. Il a été considéré que le frottement entre les molécules (ou la viscosité) devait être lié au volume entre elles et à la température de transition vitreuse. Par conséquent, il est admis que les transitions vitreuses se produisent à l'état physique où tous les matériaux présentent le même «*volume libre fractionnaire*» [96]. Selon la description précédente et d'autres observations, la théorie propose qu'entre des atomes et des molécules uniques, il y a un volume libre.

Une augmentation du volume libre génère une augmentation du mouvement des molécules de polymère qui est directement liée à la plastification. Le volume libre peut augmenter avec l'inclusion d'un composé compatible de faible masse moléculaire qui induit l'un des trois incréments

suivants : nombre de groupes terminaux, nombre ou longueur des chaînes latérales du polymère et possibilité de mouvement de la chaîne principale dans le polymère [97].

## I.6 LES HUILES VEGETALES :

Les huiles et graisses d'origine végétale et animale sont historiquement et actuellement la matière première renouvelable la plus importante du produit chimique industriel. Le marché mondial des huiles végétales a atteint un volume de production de 214,2 millions de tonnes en 2020. Le marché devrait croître à un taux de croissance annuel composé (TCAC) de près de 3% au cours de la période 2022-2027 pour atteindre un volume de production de 255,8 millions de tonnes en 2026 [98]. L'oléochimie classique traite préférentiellement le groupe carboxyle des acides gras. Certaines réactions à travers la double liaison (C=C), telles que l'hydrogénation, l'époxydation et l'ozonolyse sont également réalisées [99].

La production mondiale annuelle des principales huiles végétales (l'huile de palme et de grain de palme, l'huile de noix de coco, l'huile de soja, l'huile de coton, l'huile de cacahuète, l'huile de tournesol et l'huile d'olive) a augmenté de 47,8% en dix ans (de 140,8 Mt en 2009 [100] à 208,1 Mt en 2019 [101]).

Les huiles végétales sont obtenues par pression à froid ou par extraction à partir des graines et fruits des plantes oléagineuses. Ce sont des corps gras qui sont essentiellement composés d'acides gras saturés ou insaturés avec les *oméga-3*, *oméga-6* ou *oméga-9*. Etant un corps gras, l'huile végétale est à l'état liquide à température ambiante et n'est pas miscible dans l'eau ni dans l'alcool et ayant la propriété de se solubiliser dans les solvants organiques apolaires (éther, hexane, chloroforme,...).

Un corps gras (huile ou graisse) est composé d'une grande variété de constituants que la **(Figure 15)** présente de façon panoramique ; les triglycérides sont très largement majoritaires (95 – 99%) : ils sont composés de glycérol (3 – 5%) et d'acides gras (90 – 95%) **(Figure 16)**. D'autres constituants sont naturellement présents en plus faible quantité : des lipides à caractère polaire tels que les phospholipides (0,1 - 0,2 %) et des composés dits insaponifiables appartenant à une fraction non glycéridique (0,1 à 3 %) [102].

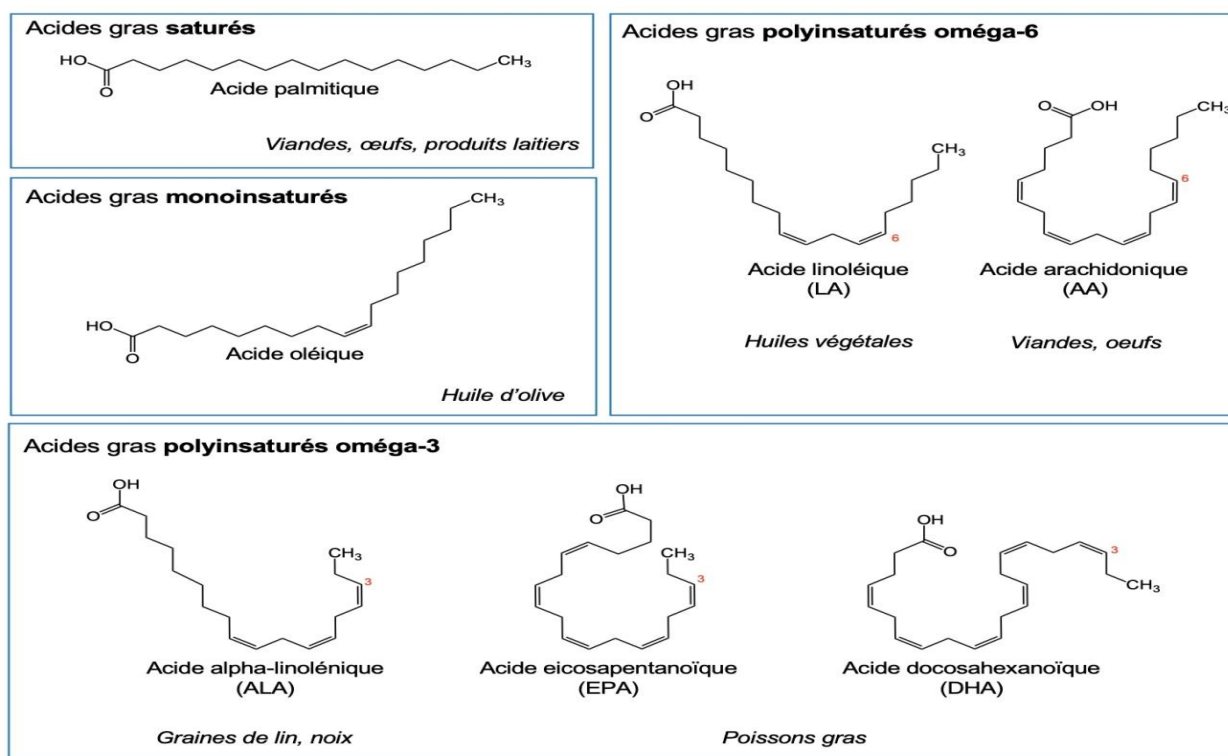


Le nombre de carbones qui composent la chaîne principale des acides gras, le degré d'insaturation et la stéréochimie des doubles liaisons sont les paramètres qui différencient les huiles entre elles et affectent leurs propriétés physico-chimiques [103].

### I.6.1 Composition en acides gras :

Selon leurs compositions en acides gras, les corps gras d'origine végétale (huiles, graisses, beurres végétaux) se répartissent en quatre principales familles [102] :

- **famille oléique** : où cet acide gras, principal représentant des acides gras mono-insaturés (AGMI), est majoritaire : huiles d'olive, d'arachide, de noisette, les variétés de tournesol et de colza riches en acide oléique et l'huile de colza elle-même ;
- **famille linoléique** : où cet acide gras (C18:2 *oméga-6*), acide gras polyinsaturé (AGPI), est majoritaire : huiles de soja, de tournesol, de germes de maïs et de pépins de raisin ;
- **famille  $\alpha$ -linoléique** : où cet acide gras (C18:3 *oméga-3*/AGPI) est présent en quantité significative : huiles de colza, de soja, de noix et de lin où cet acide gras est majoritaire ;
- **famille des corps gras riches en acides gras saturés (AGS)** : avec leurs principaux représentants (C12:0, C16:0, C18:0) présents en quantité moyenne à forte : les huiles de palme, les huiles de palmiste et de coprah riches en acide laurique (C12:0), le beurre de cacao et pour comparaison la matière grasse de beurre.



**Figure 17** - Structure des principaux types de graisses saturées, mono-insaturées et polyinsaturées *oméga-3* et *oméga-6*. Les principales sources alimentaires de chacune des graisses sont indiquées en italique [104].



## I.6.2 Propriétés physiques des acides gras :

### a) *Point de fusion* :

Il dépend de deux critères :

#### ✓ La longueur de la chaîne :

Une augmentation du nombre de carbones entraîne une augmentation de la température de fusion.

Exemples :

Acide butyrique (C4) :	$T_f = - 08 \text{ }^\circ\text{C}$
Acide palmitique (C16) :	$T_f = + 63 \text{ }^\circ\text{C}$
Acide stéarique (C18) :	$T_f = + 69 \text{ }^\circ\text{C}$

À température ambiante,

- les acides gras à nombre de carbone  $< 10$  sont : **liquides** ;
- les acides gras à nombre de carbone  $> 10$  sont : **solides**.

#### ✓ Le taux d'insaturation :

Une augmentation du nombre d'insaturations (doubles liaisons) entraîne une diminution de la température de fusion.

Exemples :

Acide stéarique (0 $\Delta$ ) :	$T_f = + 69 \text{ }^\circ\text{C}$
Acide oléique (1 $\Delta$ ) :	$T_f = + 16 \text{ }^\circ\text{C}$
Acide linoléique (2 $\Delta$ ) :	$T_f = - 5 \text{ }^\circ\text{C}$
Acide linoléique (3 $\Delta$ ) :	$T_f = - 11 \text{ }^\circ\text{C}$

À température ambiante, tous les acides gras insaturés sont liquides.

### b) *Solubilité* :

Les acides gras sont amphiphiles : possèdent deux pôles :

- Une chaîne : *hydrophobe* ;
- Une fonction acide : *hydrophile*.

Rapidement, le caractère apolaire de la chaîne l'emporte, seuls les acides gras en C<sub>4</sub> (voire C<sub>6</sub>) sont un peu solubles dans l'eau.

*c) Propriétés spectrales :*

Les acides gras absorbent dans le spectre ultraviolet. Leurs propriétés spectrales dépendent du nombre, du type (*cis* ou *trans*) et de la position de, ou des, doubles liaisons.

**I.6.3 Propriétés chimiques des acides gras :**

*a) Propriétés liées à la fonction carboxyle :*

- **Indice d'acide ( $I_A$ ) :**

$I_A$  : correspond au nombre de (mg) d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaires pour neutraliser les acides gras libres présents dans 1g de corps gras. ( $I_A$ ) s'exprime en (mg/g).

- **Estérification des alcools :**

La fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour former un ester d'acides gras. Les principaux alcools sont le glycérol et le cholestérol.

*b) Propriétés liées à la chaîne aliphatique :*

- *Les chaînes saturées :* sont très peu réactives ;

- *Les chaînes insaturées :* présentent les propriétés des doubles liaisons, en particulier les réactions d'addition ;

- **Indice d'iode ( $I_I$ ) :** L'indice d'iode renseigne sur le niveau d'insaturation d'une matière grasse. Il permet de déterminer un nombre moyen de doubles liaisons présentes sur ses acides gras constitutifs.

$I_I$  : correspond au nombre de (g) d'iode fixé par addition sur 100g de corps gras. Il s'exprime en g/100 g.

- **Indice de peroxyde ( $I_P$ ) :** nombre de milliéquivalent oxygène contenus dans 1kg de matière grasse et oxydant l'iodure de potassium avec libération de di-iode ;

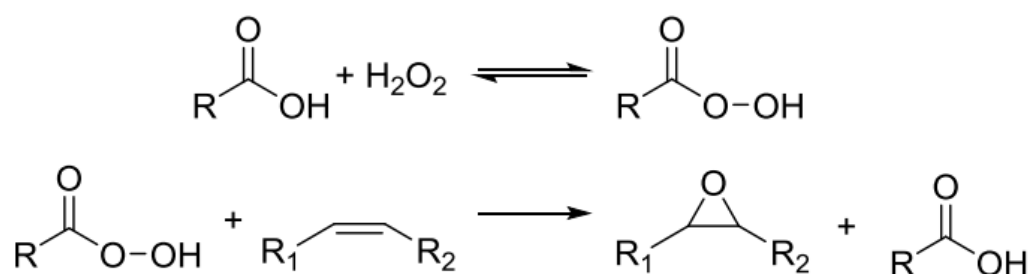
- **Indice d'oxirane ( $I_O$ ) :** C'est le nombre de grammes d'oxygène sous forme d'oxyrane fixé par 100g d'huile époxydée.

- **Indice de saponification ( $I_S$ ) :** C'est le nombre de (mg) de potasse (KOH) nécessaire pour transformer en savon les acides gras libres ou combinés d'un gramme de corps gras.

### I.7 EPOXYDATION DES HUILES VEGETALES :

Les triglycérides ne peuvent pas être utilisés à leur état naturel et doivent être modifiés chimiquement via leurs sites réactifs (les insaturations qui permettent d'introduire des fonctions particulières comme hydroxyle et époxyde et les fonctions ester qui se changent par des réactions de transestérification) [103], [104].

La méthode de production des huiles végétales époxydées (HVE) à l'échelle industrielle est celle de *Prileschajew* [105]. Elle consiste à faire réagir les huiles végétales avec un peracide (acide performique ou acide peracétique) en présence d'un catalyseur. En raison de leur faible stabilité, les peracides sont préparés *in-situ*, par la réaction des acides organiques avec le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La Figure II-1 montre les deux étapes principales de la réaction d'époxydation.



**Figure 18** - Schéma simplifié de la réaction d'époxydation.

Les cycles époxyde peuvent être activés par l'acide en subissant des attaques nucléophiles par l'eau, le peroxyde d'hydrogène, l'acide organique ou bien le peracide. Les réactions secondaires qui résultent de ces attaques diminuent significativement la sélectivité de la réaction, dépendant de l'acidité du milieu réactionnel.

# **CHAPITRE II**

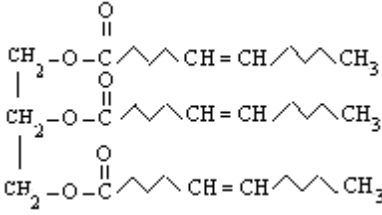
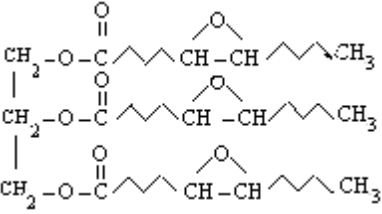
**« METHODOLOGIE EXPERIMENTALE »**

## II.1 MATERIAUX UTILISEES :

Le polymère utilisé dans cette étude est l'acide poly(lactique) (PLA), fabriqué par la société *NatureWorks* (USA). Ce produit est référencé sous la dénomination commerciale 2002D. Il se présente sous forme de graines blanches de densité = 1,23 ;  $T_v = 63^\circ\text{C}$  ;  $M_w = 215\ 000$  et D-isomer = 4,2%.

Les autres produits chimiques utilisés lors de cette étude sont présentés dans le (**Tableau 3**) :

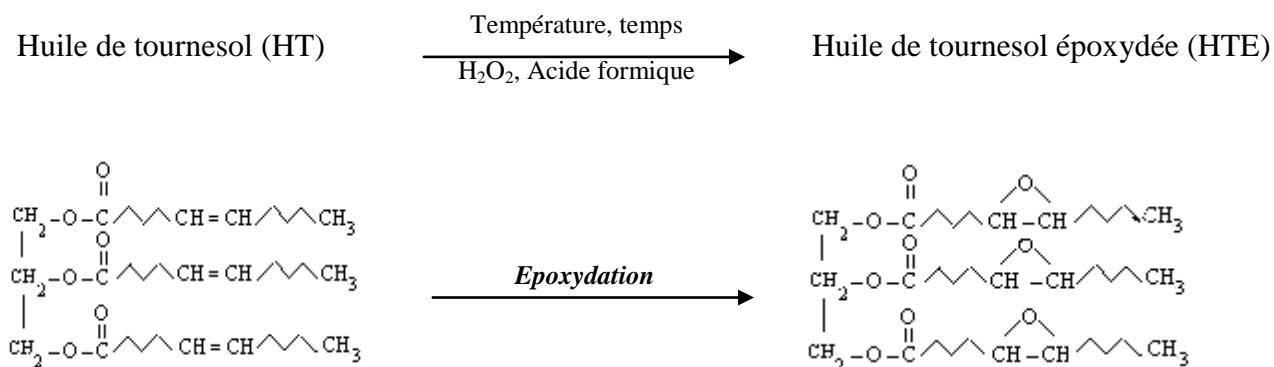
**Tableau 3** - Les différents produits chimiques utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Aspect	Producteur
Huile de tournesol	Huile de tournesol commerciale (100% tournesol)		Liquide huileux jaune	Cévital Béjaia - Algérie
Agent d'époxydation	Eau oxygénée	$\text{H}_2\text{O}_2$	Liquide	Biochem
Bio-plastifiants	Huile de tournesol époxydée (HTE)		Liquide visqueux blanc	Préparée au laboratoire (LSTE) ENP
	Huile de soja époxydée (HSE) Commerciale		Liquide huileux jaune	Akdeniz Kimya A.S. (Turquie)
Acides	Acide formique	$\text{HCOOH}$	Liquide	Panreac Química SA
	Acide acétique glacial	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Liquide	ChemLab NV
Solvant	Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	Liquide	Aldrich Co

## II.2 EPOXYDATION DE L'HUILE DE TOURNESOL :

### II.2.1 Principe de la réaction :

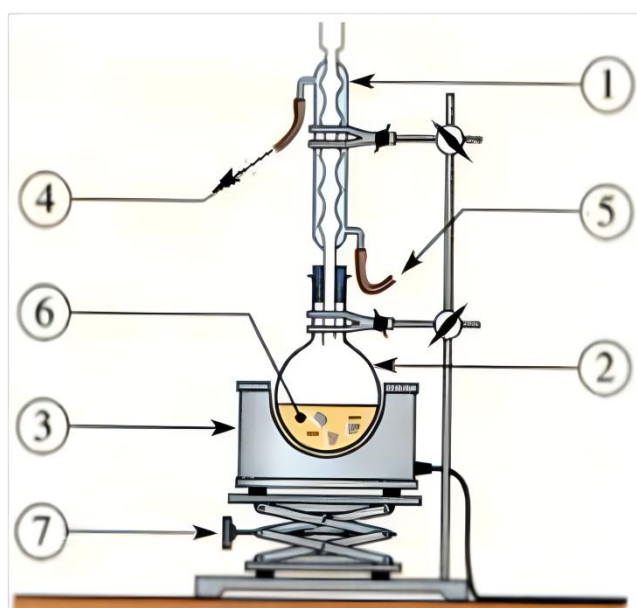
L'huile de tournesol époxydée (HTE) est obtenue par la réaction d'un peracide avec les insaturations des molécules d'huile végétale (**Figure 19**).



**Figure 19** - Structure chimique de l'huile de tournesol avant et après époxydation.

### II.2.2 Mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 250 mL, on introduit 20 mL d'huile de tournesol brute, 20 mL de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %) et 7,6 mL d'acide formique (98 %) (goutte à goutte). Le milieu réactionnel est agité à  $1500 \text{ tr.min}^{-1}$ , et chauffé à  $40^\circ\text{C}$  pendant 3 à 4 heures [2]. Le montage expérimental est illustré par la **Figure 20**.



- 1- Réfrigérant à boules ;
- 2- Ballon ;
- 3- Chauffe ballon + agitateur ;
- 4- Sortie d'eau ;
- 5- Entrée d'eau (par le bas du réfrigérant) ;
- 6- Mélange réactionnel ;
- 7- Support.

**Figure 20** - Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol.

### II.2.3 Lavage du mélange réactionnel :

Le produit de la réaction est refroidi et décanté pour la séparation des composés organiques solubles (huile époxydée) de la phase hydrosoluble. Le mélange réactionnel est alors mis dans une ampoule à décantée, puis lavé avec de l'eau distillée chaude, tout en testant l'acidité de l'eau de lavage. L'opération de lavage est arrêtée lorsque le pH de l'eau de lavage est neutre.

### II.2.4 Titration de l'huile de tournesol époxydée (indice d'oxirane) :

La quantification de la fonction époxyde (indice d'oxirane) a été mesurée selon la méthode AOCS Cd 9-57 [106]. Le protocole expérimental est donné en annexe.

Dans un Erlenmeyer fermé contenant 10 ml d'acide acétique glacial et 0,3 - 0,4 g (HTE), on ajoute 3 gouttes de l'indicateur violet de gentiane, puis on titre la solution par l'HBr goutte à goutte en agitant le mélange jusqu'à l'obtention d'une couleur bleu verte, ensuite on mesure le volume consommé.

Le violet de gentiane est préparé en mettant 0,1 g de cristal violet (poudre) dans 100 ml d'acide acétique glacial (100 %).

Avec la relation suivante on calcule l'indice d'oxirane :

$$I_{\text{oxirane}} (\%) = \frac{1,6 \cdot N_{\text{HBr}} \cdot V_{\text{dosage}}}{m_{\text{exactHTE}}} \quad [106]$$

Dans notre cas, deux indices d'oxirane ont été obtenus : 5,5 et 6,5%. Les deux échantillons d'HTE d'indices d'oxirane 5,5 et 6,5% ont été utilisés comme bioplastifiants.

## II.3 PREPARATION DES FORMULATIONS PLASTIFIEES :

Des quantités variables des deux bio-plastifiants : huile de soja époxydée ( $I_{\text{oxirane}} (\text{HSE}) = 5,9 \%$ ) et huile de tournesol époxydée ( $I_{\text{oxirane}} (\text{HTE}) = 5,5 \%$  et  $6,5 \%$ ) ont été mélangées avec le PLA pour donner plusieurs formulations souples (**Tableau 4**).

Les films plastifiés sont obtenus par dissolution de PLA dans le chloroforme à un rapport de 1/10, auxquels le plastifiant est rajouté avec une burette goutte à goutte sous agitation continue. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures. Il est versé ensuite dans un moule en céramique de dimensions  $10 \times 5 \times 5 \text{ cm}^3$ , et laissé sécher à l'air ambiant. (Par exemple : dissolution de 4,0 g de PLA dans 40,0 ml de chloroforme, et rajout de 0,8 g de l'huile époxydée) [107], [108].

**Tableau 4** - Formulations réalisées.

Formulation	PLA (%)	HTE ou HSE (%)
100 / 0	100	0
90 / 10	90	10
80 / 20	80	20
70 / 30	70	30
60 / 40	60	40

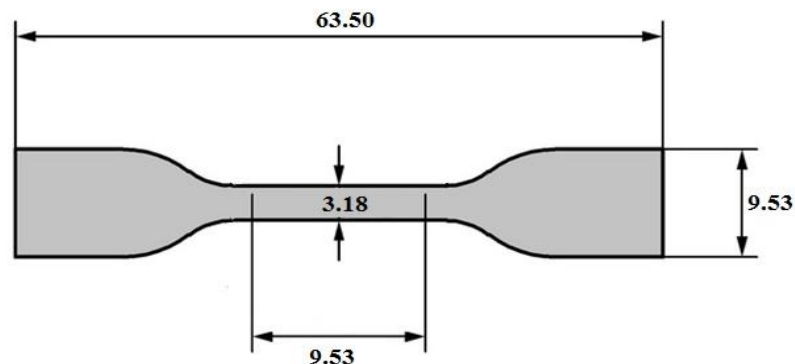
## II.4 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES FILMS DE PLA PLASTIFIES :

### II.4.1 Caractérisation mécanique :

#### II.4.1.1 Essai de traction :

L'essai a été effectué sur une machine de traction *MTS Criterion Eelctromechanical Universal Test System, Model 41 Séries 40* à température ambiante et à la vitesse de déplacement de  $10 \text{ mm.min}^{-1}$ . Un minimum de trois (03) échantillons a été testé pour chaque formulation.

Pour cet essai, des éprouvettes planes rectangulaires en forme d'haltère (**Figure 21**) sont obtenues par découpage selon la **norme ASTM D638 (type V)**. Pour chaque essai, l'éprouvette est solidement attachée dans les mâchoires de deux pièces (les mors), l'un fixé sur le bâti de la machine, l'autre sur une traverse mobile. Cette dernière sert à tirer sur l'échantillon à l'aide d'une force. On mesure simultanément cette force et l'allongement de l'échantillon jusqu'à la rupture.



**Figure 21** - Spécifications de l'éprouvette en forme haltère pour les tests de contrainte-déformation.

Les propriétés en traction (contrainte ' $\sigma$ ', allongement à la rupture ' $\varepsilon$ ', module d'Young ' $E$ ') sont évaluées à partir des courbes obtenues.



### II.4.1.2 Dureté Shore D :

La dureté est définie par la résistance d'une pièce à la pénétration d'un cône pointu (Shore D). L'éprouvette peut avoir une forme quelconque (carrée, rectangle, disque) à condition que ses dimensions soient suffisantes pour faire au moins cinq mesures en des emplacements différents distants entre eux d'au moins 10 mm et distants des bords de l'éprouvette d'au moins 15 mm. L'essai a été effectué selon la **norme ISO 868** à l'aide d'un duromètre Shore D modèle *Bareiss*. Un minimum de 05 mesures a été effectué pour chaque échantillon.

### II.4.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur les ondes infrarouges. Quand une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, cette dernière absorbe une partie de l'onde qui correspond aux liaisons présentes dans la molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si la longueur d'onde correspond à l'énergie cinétique associée à un mode particulier de vibrations de la molécule. L'instrument a besoin d'un spectre de longueurs d'onde entre  $4.000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  car c'est dans ce domaine que la majorité des composés organiques produisent un spectre d'absorption unique.

La spectroscopie FTIR envoie au même moment, deux ondes infrarouges monochromes. L'une traverse l'échantillon, tandis que l'autre ne traverse rien pour être utilisée comme référence. L'appareil envoie donc des ondes monochromatiques de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  et la différence en transmission entre les deux ondes est comparée.

Afin d'identifier les groupes fonctionnels sur les échantillons préparés, une caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre *Nicolet iS10* à haute résolution avec 32 scans dans la gamme de longueur d'onde comprise entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### II.4.3 Caractérisation par microscope optique :

La microscopie optique est une technique utilisée pour observer attentivement un échantillon par l'agrandissement d'une lentille avec la lumière visible. Elle est basée sur les interactions de la lumière avec la surface d'un spécimen observable. L'information est véhiculée à travers un système optique composé de lentilles permettant de visualiser des objets ou des détails invisibles à l'œil.

Dans notre étude, Les échantillons ont été observés par microscopie optique avec un appareil de type OPTIKA® piloté par un ordinateur à un grossissement de 100 fois en utilisant une lentille composée de 10/0,40 et une lumière transmise.

#### **II.4.4 Caractérisation par microscope électronique à balayage :**

Ce type de microscopie permet d'avoir une vision rapide de la topographie de la surface de l'échantillon. Le principe du MEB est qu'un faisceau d'électrons émis par un canon balaye la surface de l'échantillon ; l'interaction matériau-électrons incidents génère ainsi des électrons secondaires caractéristiques de la topographie de l'échantillon ainsi que des électrons rétro diffusés qui sont quant à eux plutôt caractéristiques de la composition de l'échantillon, chaque type d'électron émis est recueilli sur un détecteur spécifique. Le nombre de ces électrons est proportionnel au volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend de l'intensité et de la tension d'accélération du faisceau incident.

La morphologie des échantillons a été observée par microscope électronique à balayage *MEB-FEI Quanta 650*. L'observation a été réalisée sur des surfaces de rupture des échantillons préparés.

#### **II.4.5 Caractérisation thermique :**

##### **II.4.5.1 Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage :**

L'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères. Le principe de cette technique repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser. Des échantillons d'environ 12.0 mg ont été conditionnés dans des creusets en aluminium, sous atmosphère inerte d'azote ( $N_2$ ), laquelle permet d'empêcher toute réaction d'oxydation de l'échantillon lorsque des risques potentiels sont encourus. Chaque échantillon a été équilibré à 20 °C, puis la température a été augmentée de 10 °C.min<sup>-1</sup> à 200 °C. A cette température, une isotherme a été maintenue pendant une minute, puis l'échantillon a été refroidi à la même vitesse et chauffé à nouveau à 200°C à 10°C/min.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil *NETZSCH STA 409PC/PG. OriginPro 2018* a été utilisé pour analyser les données.

La température de transition vitreuse ( $T_v$ ) est déterminée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique. Les endothermes de fusion sont caractérisées par la température de fusion ( $T_f$ ) (mesurée au maximum du pic).

#### **II.4.5.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrique :**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.).

Les essais de dégradation thermique en mode dynamique ont été réalisés à l'aide d'un appareil *NETZSCH STA 409PC/PG*. Chaque échantillon de 12,0 mg est déposé dans un creuset en aluminium. Tous les échantillons ont été testés de 20 à 500 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup> sous une atmosphère d'azote.

### **II.5 ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE DES FORMULATIONS REALISEES :**

#### **II.5.1 Caractérisation du sol utilisé :**

Les analyses de caractérisation de l'échantillon de sol ont porté sur le pH, l'humidité, la granulométrie, la matière organique, l'azote, le carbone organique total et le phosphore assimilable.

L'étude expérimentale a été réalisée sur un échantillon de sol agricole. Le prélèvement du sol utilisé correspond à la couche superficielle du sol où les microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés. Les protocoles appliqués à la caractérisation du sol sont données en annexe.

##### **II.5.1.1 Prétraitement du sol :**

Le prétraitement a été effectué conformément à la **norme ISO 11464:2006**. Le sol a été séché à l'air où il a été étalé en une couche de 30 mm, sur une surface en céramique n'absorbant pas l'humidité du sol et ne présentant pas de risque de contamination, et sans exposition directe au soleil à une température ambiante de 25 °C pendant 48h.

Les matières indésirables (racines de plantes, restes de végétations, pierres ...ect) ont été éliminées avant d'effectuer le passage (par broyage / désagrégation) de l'échantillon du sol à travers un tamis de 2 mm d'ouverture.

### II.5.1.2 Détermination du pH :

La mesure du pH du sol a été effectuée conformément à la **norme ISO 10390 : 2005**, elle rend compte de la concentration en ions  $H_3O^+$  à l'état dissocié dans le liquide surnageant. Ces ions sont en équilibre avec ceux présents à l'état non dissocié, retenus sur le complexe argilo-humique.

### II.5.1.3 Détermination de la granulométrie :

La méthode à la pipette de ROBINSON a été utilisée pour déterminer les différentes fractions de particules minérales plus petites que  $38\mu m$  conformément à la **norme ISO 11277**. La méthode est basée sur la différence de vitesse de sédimentation entre les particules légères et les plus grosses. La sédimentation des particules résulte des deux forces opposées : gravité et friction entraînant un mouvement dans un milieu fluide.

### II.5.1.4 Dosage de la matière oxydée :

Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate de potassium ( $K_2CrO_7$ ) en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sels de Mohr en présence de diphenylamine dont la couleur passe successivement par le bleu foncé, brun noirâtre, violet puis vert.

### II.5.1.5 Matière organique :

La détermination de la teneur en matière organique (MO) du sol passe par le dosage du carbone organique du sol. On admet que la MO contient 58% de carbone organique ce qui donne un rapport de  $100/58 = 1,72$ .

### II.5.1.6 Détermination du phosphore assimilable :

L'extraction d'acide phosphorique a été faite avec une solution 0,5N de bichromate de sodium ajusté à  $pH = 8,5$ . Le dosage est basé sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique.

La présence simultanée du complexe phosphate-molybdate et d'acide ascorbique provoque, par la chaleur, le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates.

### II.5.1.7 Biomasse bactérienne :

Cette partie a été réalisée afin de comparer le nombre de micro-organismes initiaux du sol blanc et celui du sol enrichi par les différentes substances à la fin de l'essai d'enfouissement dans le sol. Pour cela, on doit procéder par la méthode de dénombrement sur des boîtes de pétri (milieu solide) selon la **norme Afnor NF V08-010 :1996**.

## II.5.2 Test de respirométrie :

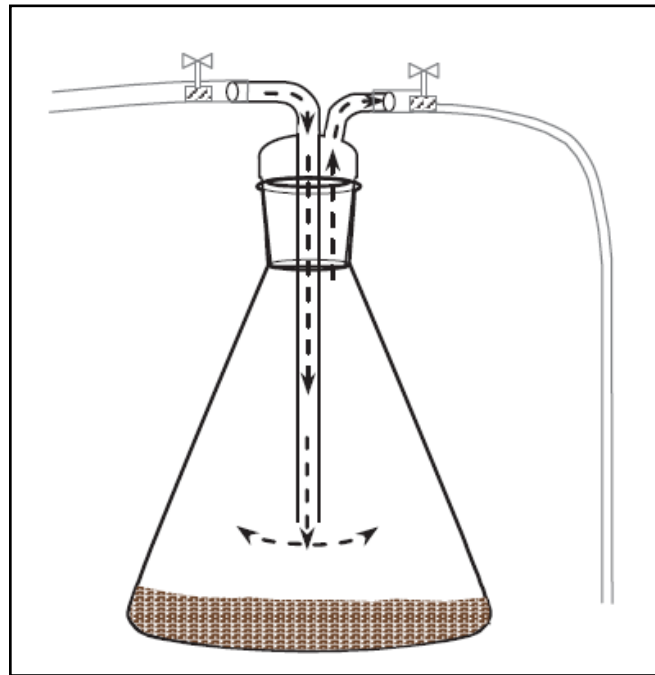
### II.5.2.1 Principe du test :

Le test de respirométrie consiste à mesurer la production de CO<sub>2</sub>, la consommation d'oxygène ou la croissance microbienne dans un milieu contrôlé. Le principe repose sur l'exposition du matériau à une source de micro-organismes ou inoculum [109]. L'activité des micro-organismes s'accompagne d'une consommation d'oxygène et donc d'une production concomitante de CO<sub>2</sub>. Le dégagement du CO<sub>2</sub> lors de la minéralisation d'un substrat organique permet d'estimer l'activité métabolique globale de la population microbienne d'un sol.

Dans ce travail, la biodégradation des substrats a été suivie par la mesure de la quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) produite par les micro-organismes pendant la durée de l'essai, et ce, dans un milieu solide : le sol [110], [111]. Le CO<sub>2</sub> produit en continu est poussé par un air exempt de CO<sub>2</sub> (qui assure l'aération) et piégé dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Un dosage titrimétrique est effectué afin de déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> produite.

### II.5.2.2 Incubation dans le sol :

L'étude a porté sur les formulations suivantes : PLA, PLA/HSE (20 t%), PLA/HTE<sub>5,5%</sub> (20 t%) et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> (20 t%). Selon la norme ASTM D5988-03, une quantité de chaque substrat de 300 mg est mélangée avec une quantité de sol de 100 g préparé auparavant et une quantité d'eau équivalente à 80 % de la capacité maximale de rétention du sol. Les différents mélanges sont introduits dans des fioles coniques de 500 mL (**Figure 22**). Deux répétitions sont assurées pour chaque substrat y compris le sol blanc (vierge).



**Figure 22** - Dispositif d'incubation dans le sol.

### II.5.2.3 Dispositif de captage de CO<sub>2</sub> :

Le dispositif de captage de CO<sub>2</sub> est composé d'une pompe à air reliée à un premier erlenmeyer de 1L contenant une solution d'hydroxyde de barium (Ba(OH)<sub>2</sub>, 1 eq-g.L<sup>-1</sup>), suivi d'un second contenant de l'hydroxyde de sodium (NaOH, 1 eq-g.L<sup>-1</sup>) pour capter le CO<sub>2</sub> de l'air lors de l'aération (air exempt de CO<sub>2</sub>), un erlenmeyer de 1L contenant de l'eau distillée (humidification de l'atmosphère dans les fioles d'incubation), un erlenmeyer vide de 1L (empêchement des remontées d'eau dans la rampe), une rampe de plusieurs issues qui sont directement reliées aux fioles d'incubation. Chacune de ces dernières est reliée à des flacons de captage de CO<sub>2</sub> libéré par l'activité microbienne. Ces flacons sont remplis à 50mL, de (NaOH, 0,5 eq-g.L<sup>-1</sup>) (**figure 23**).

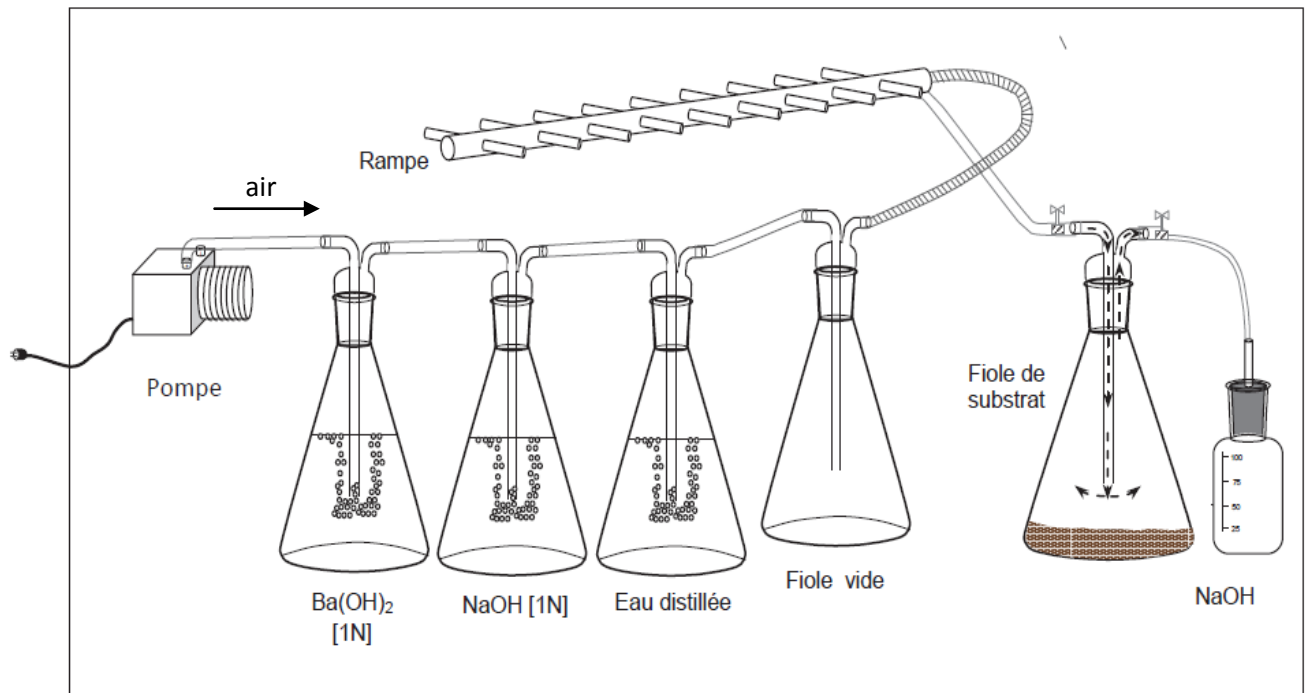
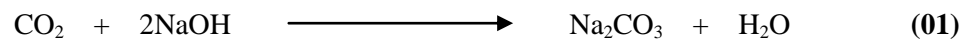


Figure 23 - Schéma simplifié du dispositif de captage de CO<sub>2</sub>.

#### II.5.2.4 Dosage du CO<sub>2</sub> dégagé :

Le CO<sub>2</sub> dégagé lors de l'activité microbienne est fixé par la soude (NaOH, 0,5 eq-g.L<sup>-1</sup>) selon la réaction suivante :



L'excès de soude est dosé volumétriquement par l'acide chlorhydrique (HCl, 1eq-g.L<sup>-1</sup>), et ce, en présence de quelques gouttes de BaCl<sub>2</sub>.

Le taux de biodégradation est calculé par la formule (f-01) :

$$\% \text{ de biodégradation} = \frac{CO_{2(sol+substrat)} - CO_{2(sol)}}{CO_{2th}} \times 100 \quad (f-01)$$

Où :

CO<sub>2 (sol+substrat)</sub> : est la quantité cumulée de CO<sub>2</sub> libérée par le mélange (sol/substrat) en mg par récipient ;

CO<sub>2 (sol)</sub> : est la quantité moyenne de CO<sub>2</sub> libéré par le sol blanc en mg par récipient ;

CO<sub>2th</sub> : est la teneur théorique de CO<sub>2</sub> susceptible d'être produite par le matériau d'essai (substrat) en mg par récipient. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$CO_{2,th} = m \cdot X_c \cdot 44/12$$

Où :

m : masse de l'échantillon incorporé dans le sol ;

X<sub>c</sub> : teneur massique e carbone du matériau à déterminer à partir de la formulation ou à calculer par analyse élémentaire ;

12 et 44 : masse molaire de C et CO<sub>2</sub>, respectivement.

### II.5.3 Etude de la biodégradation par enfouissement dans le sol :

Dans des récipients inertes remplis de la même quantité de sol séché et tamisé à 2 mm de diamètre, on a enfoui dans chaque récipient les échantillons suivants : PLA, PLA/HSE (20 t%), PLA/HTE<sub>5,5%</sub> (20 t%) et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> (20 t%). Après avoir été retirés, les échantillons ont été soigneusement lavés à l'eau pour les débarrasser de toute les traces de sol puis, séchés à 50 °C pendant 12H, pesés puis remis dans leurs milieux. L'opération est répétée jusqu'à 90 jours [112].

La perte de masse est calculée par la formule (f-02) :

$$\% \text{ perte de masse} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{f-02})$$

Où : m<sub>0</sub> : masse initiale.

m<sub>t</sub> : masse au temps (t).

### II.5.4 Etude de la biodégradation par hydrolyse :

Quatre autres échantillons ont été immergés dans des cuves d'eau de mer à température ambiante (25 °C). Cette eau de mer, directement prélevée dans la plage de Jijel, est filtrée et continuellement renouvelée. La température de 25°C correspond à la température de la surface de l'eau. Les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer ont porté sur la température, le pH, la salinité et la conductivité. La température de l'eau varie entre 23 et 26°C. Le pH varie également et est généralement compris entre 7,7 et 8,2. Les données concernant la salinité et les valeurs de conductivité sont comprises dans la moyenne des données rencontrées dans la littérature. Après avoir été retirés, les échantillons ont été soigneusement lavés, séchés à 50 °C pendant 12H, pesés puis remis dans leurs milieux. L'opération est répétée jusqu'à 90 jours.

La perte de masse est calculée selon l'équation (f-02) :

$$\% \text{ perte de masse} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{f-02})$$

Où : m<sub>0</sub> : masse initiale.

m<sub>t</sub> : masse au temps (t).



# **CHAPITRE III**

**« RESULTATS & DISCUSSIONS »**

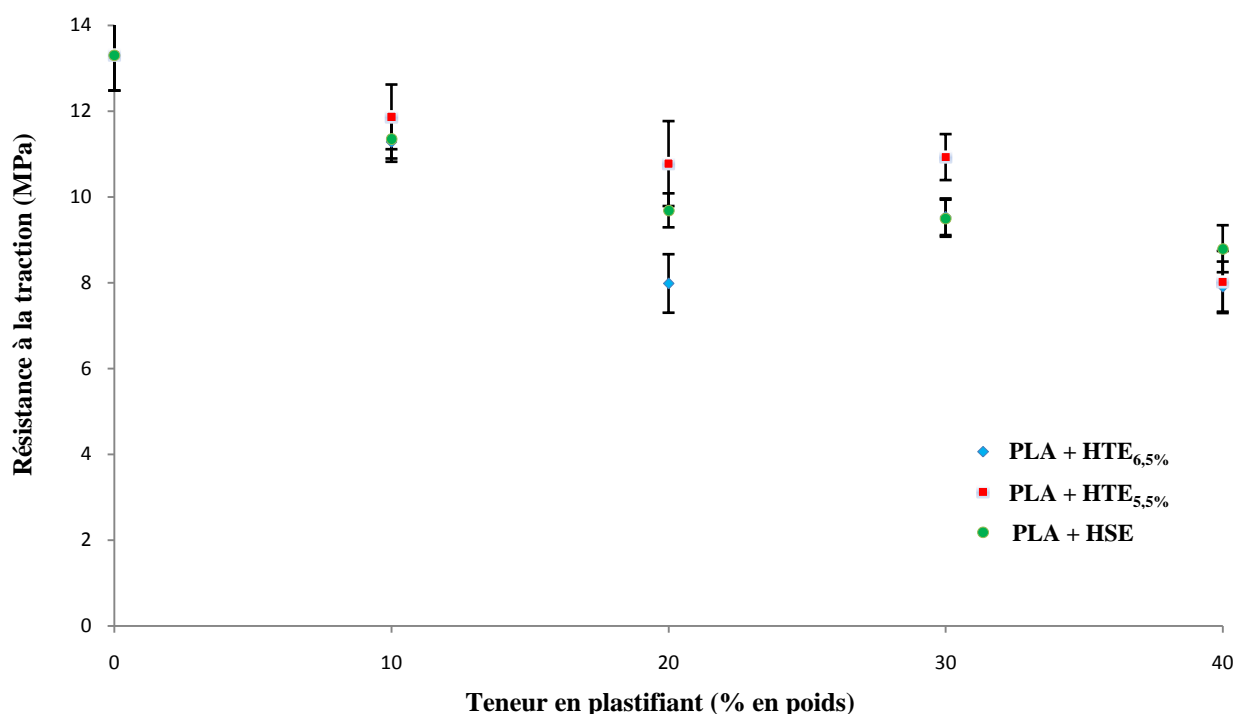
### III.1 CARACTERISATION DU PLA PLASTIFIE :

#### III.1.1 PROPRIETES MECANIQUES :

##### III.1.1.1 Propriétés en traction :

Les résultats des mesures de traction (la résistance à la traction, le module d'Young et l'allongement à la rupture) sont représentés graphiquement sur les (Figures 24, 25 et 26). La rigidité, la fragilité et l'extensibilité limitée sont les principales caractéristiques des matériaux à base de PLA.

##### a) Contrainte à la rupture :



**Figure 24** - Variation de la résistance à la traction du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.

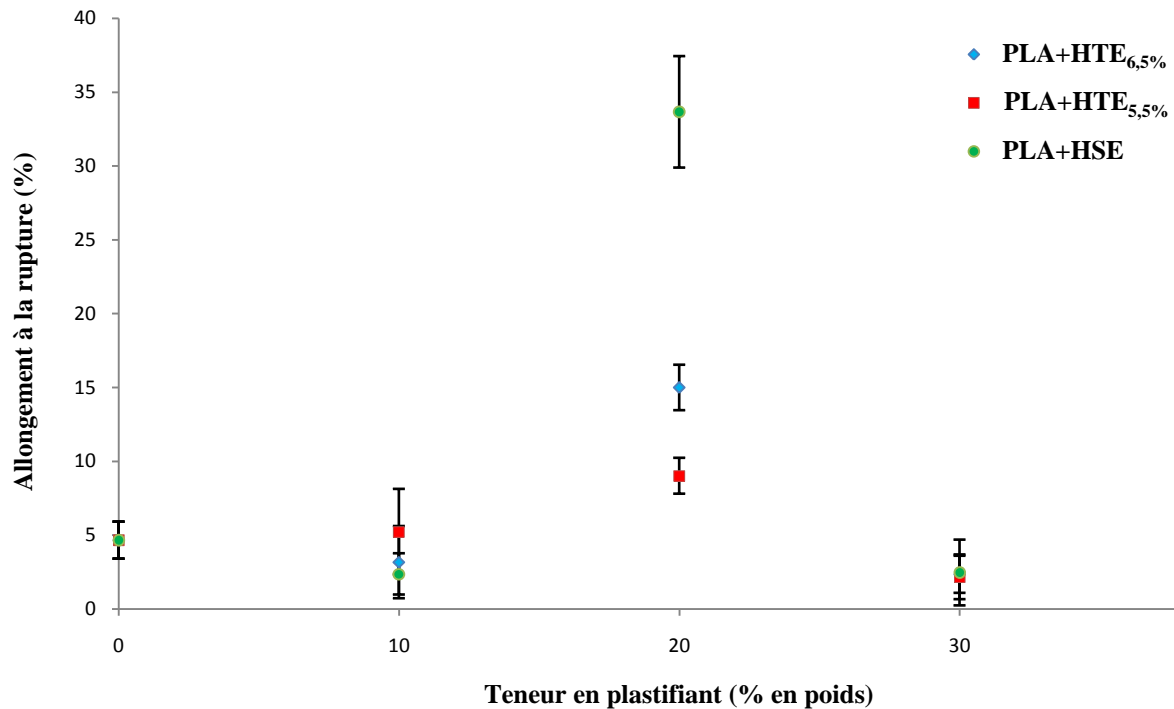
La résistance à la traction élevée observée pour des teneurs en plastifiant faibles a pour raison la domination des liaisons hydrogène fortes, de Van Der Waals ou des forces ioniques produites par les interactions intermoléculaires polymère-polymère face aux interactions polymère-plastifiant. La résistance à la traction du PLA/HVE (20% en poids) est inférieure à celle du PLA pur (13 MPa) et est d'environ 11 MPa, 10 MPa et 8 MPa pour PLA/HTE<sub>5,5%</sub>, PLA/HSE et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> respectivement. La contrainte à la traction du PLA plastifié a diminué avec l'augmentation de la teneur en plastifiants. Ces résultats montrent que la plastification du PLA par les huiles végétales époxydées a amélioré la ductilité. Le PLA/HTE<sub>6,5%</sub> (20% en poids) a présenté des propriétés

mécaniques flexibles supérieures à celles du PLA modifié par HSE et HTE<sub>5,5%</sub>, cela indique l'effet de la teneur en époxy de l'HVE (valeur O.O). La contrainte à la traction a diminué avec l'augmentation de la teneur en plastifiant. La présence du plastifiant diminue les forces intermoléculaires et améliore la mobilité des chaînes polymères du PLA, provoquant une augmentation de la flexibilité et de l'extensibilité du PLA.

En général, le plastifiant est introduit dans une matrice polymère pour surmonter la fragilité causée par les interactions intermoléculaires étendues. Or, la présence des plastifiants HTE et HSE a diminué ces forces intermoléculaires et amélioré la mobilité des chaînes polymères PLA, provoquant une augmentation de la flexibilité et de l'extensibilité du PLA [113], [114].

#### b) Allongement à la rupture :

L'effet de la teneur en plastifiant sur l'allongement à la rupture du PLA plastifié est présenté dans la **figure 25**. L'efficacité du plastifiant peut être évaluée en tenant compte de la souplesse du PLA ou d'un allongement à la rupture de 5%. L'augmentation de la teneur en plastifiant de 0% à 20% en poids a conduit à une légère augmentation de l'allongement de l'échantillon, de 5% à 9% pour le PLA/HTE<sub>5,5%</sub>, ce qui est 2 fois supérieur à celui du PLA pur. Pour le PLA/HTE<sub>6,5%</sub> et le PLA/HSE, l'allongement a augmenté de manière significative de 5% à 16% et 34%, respectivement ; il est respectivement 3 fois et 6,7 fois supérieur à celui du PLA pur. Cela représente une augmentation globale en pourcentage d'environ 80%, 211% et 573%, pour PLA/HTE<sub>5,5%</sub>, PLA/HTE<sub>6,5%</sub> et PLA/HSE respectivement, par rapport au PLA pur, calculé comme le rapport en pourcentage de la variation en allongement à la rupture (respectivement 9% - 5%, 16% - 5% et 34% - 5%) à l'allongement à la rupture du PLA pur (5 %). Il est évident que les mélanges contenant 20 % en poids de plastifiants ont l'allongement à la rupture le plus élevé. Il s'agit donc de la teneur optimale en plastifiant, et elle a été utilisée pour les études ultérieures. La comparaison de l'HTE par rapport à l'HSE à la teneur optimale en plastifiant (20% en poids) montre que l'HSE présente le meilleur allongement à la rupture en raison de sa faible masse moléculaire et de sa bonne compatibilité avec le PLA, tandis que l'HTE<sub>6,5%</sub> présente un meilleur allongement à la rupture que l'HTE<sub>5,5%</sub>. L'augmentation de l'allongement des films peut s'expliquer par le fait que les plastifiants diminuent les liaisons intermoléculaires entre les chaînes de PLA (interaction polymère-polymère) en remplissant l'espace entre les chaînes polymères et en les remplaçant par des liaisons hydrogènes formées entre les chaînes plastifiant et polymère (interaction plastifiant-polymère). Une telle perturbation et reconstruction des interactions des chaînes polymères réduit la rigidité et favorise le comportement ductile des films en permettant une plus grande mobilité des chaînes [115].



**Figure 25** - Variation de l'allongement à la rupture du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.

L'ajout de plus de 20% en poids de plastifiant au PLA entraîne une diminution de l'allongement à la rupture car le PLA devient saturé de plastifiant et une séparation de phases se produit. *Ferri et al.* [116] ont rapporté qu'une fois la teneur optimale en plastifiant atteinte, un excès de plastifiant entraîne une diminution de l'allongement aux valeurs de rupture en raison d'une éventuelle séparation de phases. La résistance à la traction diminue progressivement avec la teneur en HTE<sub>6,5%</sub>, tandis que l'allongement à la rupture augmente, ceci est attribué au niveau de teneur en époxy (valeur O.O) qui favorise la mobilité des chaînes. La comparaison entre l'HTE<sub>6,5%</sub> et l'HSE à la teneur choisie de 20% en poids montre que l'HTE présente des propriétés mécaniques similaires à celles de l'HSE.

### c) Module d'élasticité (module d'Young) :

L'effet de la concentration du plastifiant sur les valeurs de module d'Young des échantillons plastifiés est illustré à la **figure 26**. La faible valeur du module de traction correspond à un échantillon flexible. Les valeurs du module de traction ont diminué régulièrement avec l'ajout de plastifiants, ce qui signifie que les échantillons de PLA ont perdu leur rigidité et sont devenus plus flexibles avec l'ajout du plastifiant.

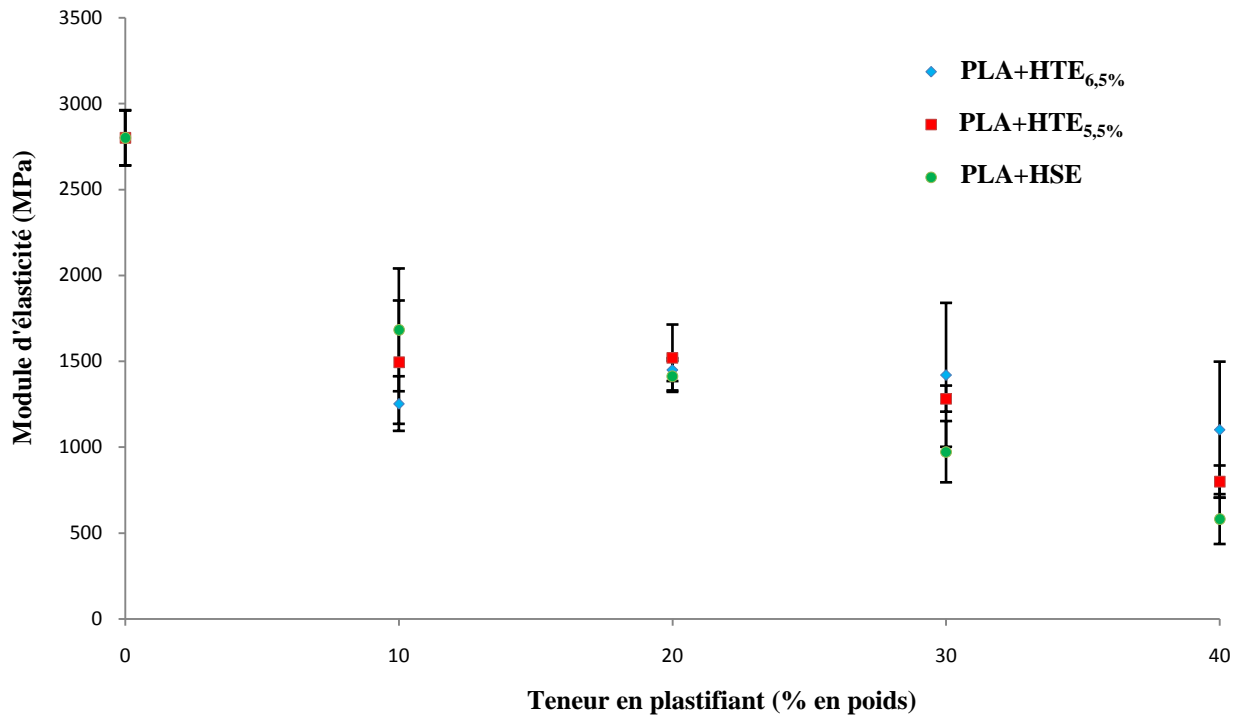


Figure 26 - Variation du module d'élasticité du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.

### III.1.1.2 Evolution de dureté Shore D :

La figure 27 montre l'évolution de la dureté Shore D en fonction des teneurs en plastifiants (HSE et HTE).

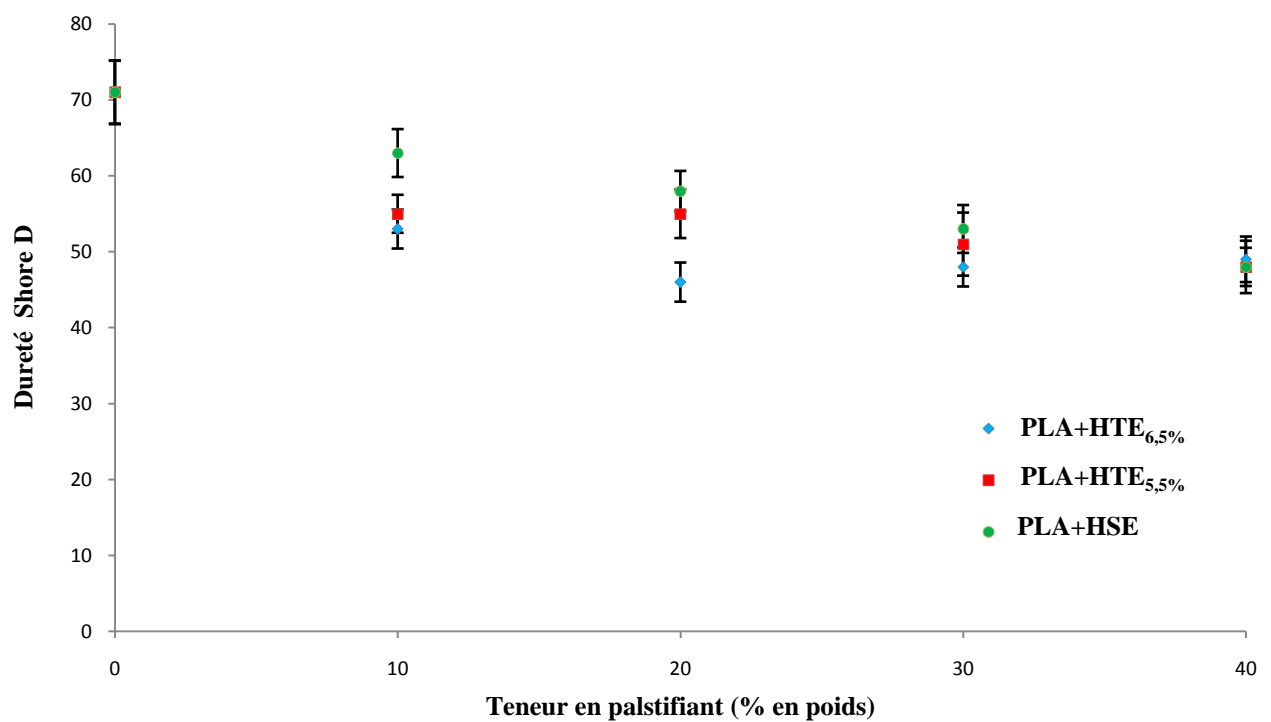


Figure 27 - Variation de la dureté Shore D du PLA plastifié en fonction de la teneur en plastifiant.

L'ajout de plastifiants conduit à des matériaux plus mous avec une dureté décroissante à mesure que la teneur en plastifiant augmente. Néanmoins, au niveau de 20% en poids considéré comme optimal, la meilleure efficacité peut être observée pour PLA/HTE<sub>6,5%</sub> par une diminution de 71 à 46. Ces résultats sont en accord total avec l'essai de traction, indiquant ainsi la haute efficacité de HTE<sub>6,5%</sub> contre HTE<sub>5,5%</sub> et HSE pour la plastification du PLA.

On peut considérer que les propriétés mécaniques sont affectées par la teneur en huile végétale époxydée (HVE) et la teneur en epoxy (O.O), par cet effet, les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères ont été diminuées et la mobilité de leurs chaînes a été augmentée d'où l'amélioration de la flexibilité du PLA.

L'efficacité de plastification peut être évaluée en tenant compte de la flexibilité des échantillons. Les valeurs de la résistance à la traction, de l'allongement à la rupture et de la dureté Shore D présentent HTE<sub>6,5%</sub> comme un plastifiant efficace en comparaison avec l' HTE<sub>5,5%</sub> et l'HSE.

Dans le reste de cette étude, l'effet des plastifiants à 20 % en poids va être considéré.

### III.1.2 ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour étudier les interactions connues des groupes fonctionnels du PLA avec les huiles végétales époxydées et comparer les différents PLA plastifiés. La **figure 28** montre les spectres infrarouges de l'HSE, l'HTE<sub>6,5%</sub> et l'HTE<sub>5,5%</sub> de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

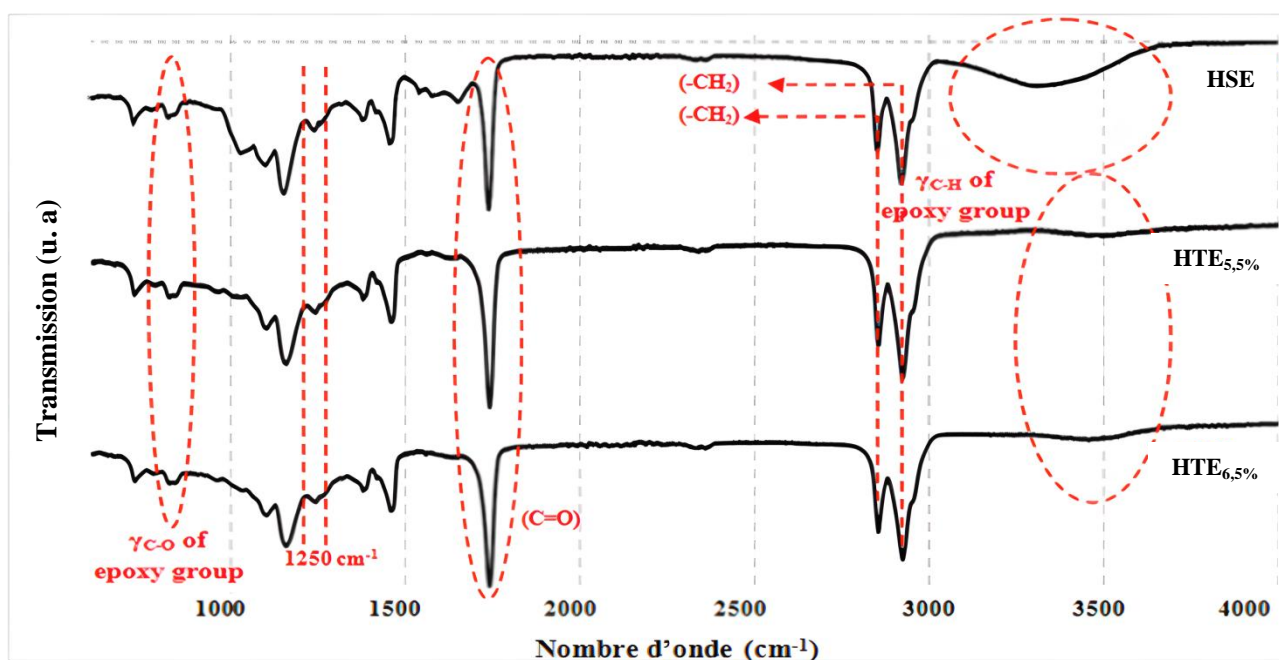
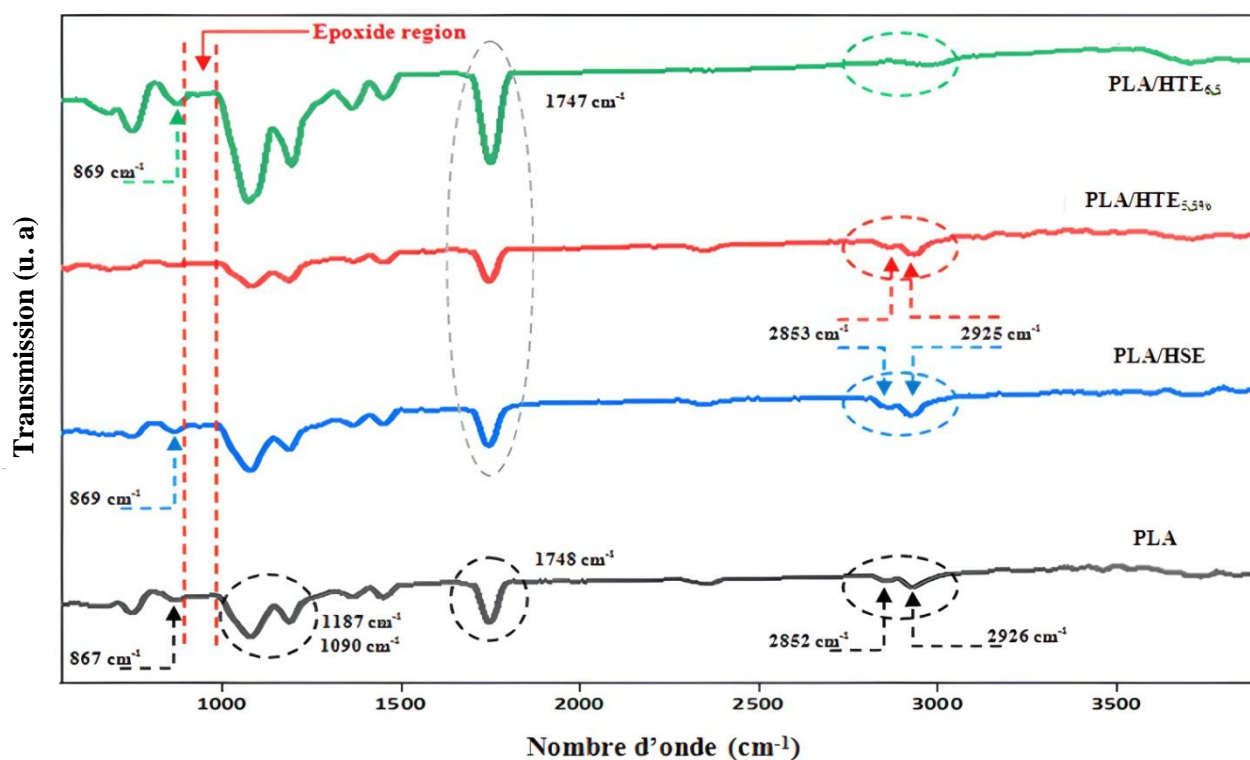


Figure 28 - Spectres infrarouges des plastifiants.

Les spectres FTIR de HSE, HTE<sub>6,5%</sub> et HTE<sub>5,5%</sub> présentent les deux absorptions caractéristiques du cycle oxirane qui se trouvent aux alentours de 915 cm<sup>-1</sup> et 3500 cm<sup>-1</sup>, correspondant au groupe époxy  $\gamma_{C-O}$  et à la tension C-H du groupe méthylène du cycle époxy, respectivement. Cependant, cette deuxième bande n'est pas très utile car son intensité est faible et est très proche des fortes absorptions de O-H.

La **figure 29** montre les spectres FTIR du PLA en absence et en présence de 20% en poids de HSE, HTE<sub>5,5%</sub> ou HTE<sub>6,5%</sub> de 500 à 4000 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 29** - Spectres infrarouges du PLA en absence et présence de 20% en poids de plastifiant.

Le groupe ester du PLA présente les bandes caractéristiques suivantes :

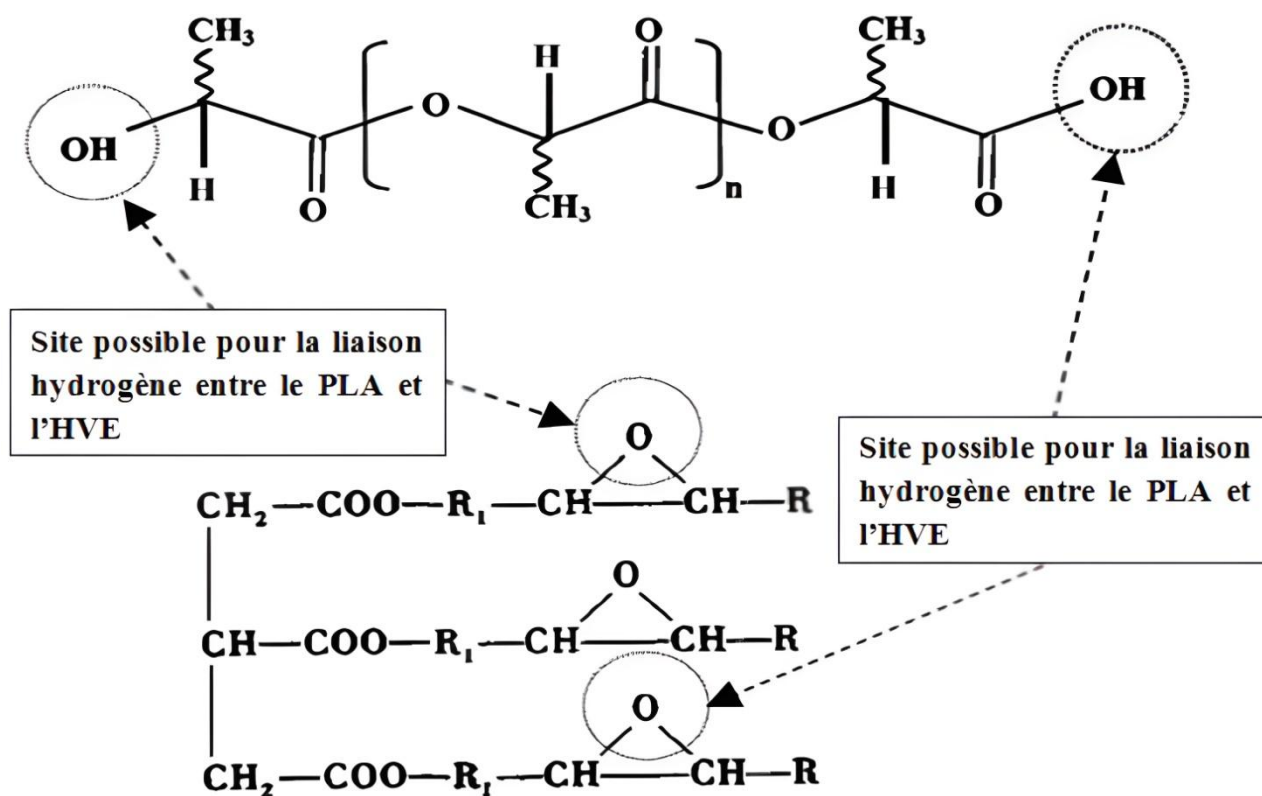
- à 1748 cm<sup>-1</sup> : correspondant à la vibration d'étirement du groupe carbonyle C=O ;
- à 1187 et 1090 cm<sup>-1</sup> : correspondant aux vibrations de valence asymétrique et symétrique respectivement de C-O-C de la chaîne aliphatique.

En outre, il a été rapporté que les bandes à 871 et 756 cm<sup>-1</sup> sont liés aux régions amorphe et cristalline du PLA [117]. La vibration d'étirement de l'époxyde ( $\gamma_{C-O}$ ) et la vibration d'étirement à 1250 cm<sup>-1</sup> ont disparu dans le PLA plastifié indiquant la possibilité d'interaction entre HVEs et PLA. Les vibrations d'étirement de CH<sub>2</sub> et C=O dans le PLA se situent à 2926 cm<sup>-1</sup>, 2852 cm<sup>-1</sup> et 1748 cm<sup>-1</sup>. Dans le cas des huiles végétales époxydés, elles se situent à des fréquences légèrement différentes (2918 cm<sup>-1</sup>, 2854 cm<sup>-1</sup> et 1752 cm<sup>-1</sup>). Avec l'incorporation de plastifiants dans le PLA,

on les trouve à  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2853\text{ cm}^{-1}$  et  $1747\text{ cm}^{-1}$ , ce qui peut indiquer des interactions intermoléculaires et la miscibilité. On observe également une modification de l'intensité de ces bandes.

Les résultats de la spectroscopie FTIR indiquent que les mélanges PLA-HVE pourraient former des interactions via des liaisons hydrogènes. *Xu et al.* [118] ont proposé qu'une liaison hydrogène pourrait se former entre les groupes hydroxyles du PLA et le groupe oxirane de l'HVE (**Figure 30**). Egalement, l'interaction entre PLA et HVE pourrait être attribuée à la possible liaison hydrogène qui se produit entre le groupe carbonyle (c'est-à-dire à partir d'une liaison ester) dans PLA et le groupe époxy dans HVE.

En outre, on peut constater qu'une petite bande à environ  $3500\text{ cm}^{-1}$  (région d'absorption caractéristique pour la déformation par étirement des liaisons O-H) est visible pour le PLA pur, ce qui indique la présence de groupes hydroxyle dans le PLA pur. Il est également intéressant de noter que cette bande caractéristique du PLA a disparu avec l'incorporation des plastifiants, et s'est déplacée vers le haut pour donner une bande large similaire à celle des plastifiants. Par conséquent, le groupe hydroxyle terminal (-OH) dans le PLA pourrait éventuellement interagir avec les groupes oxirane (C-O-C) des plastifiants par liaison hydrogène comme proposé.



**Figure 30** - Interactions chimiques proposées entre le PLA et les huiles végétales époxydées.

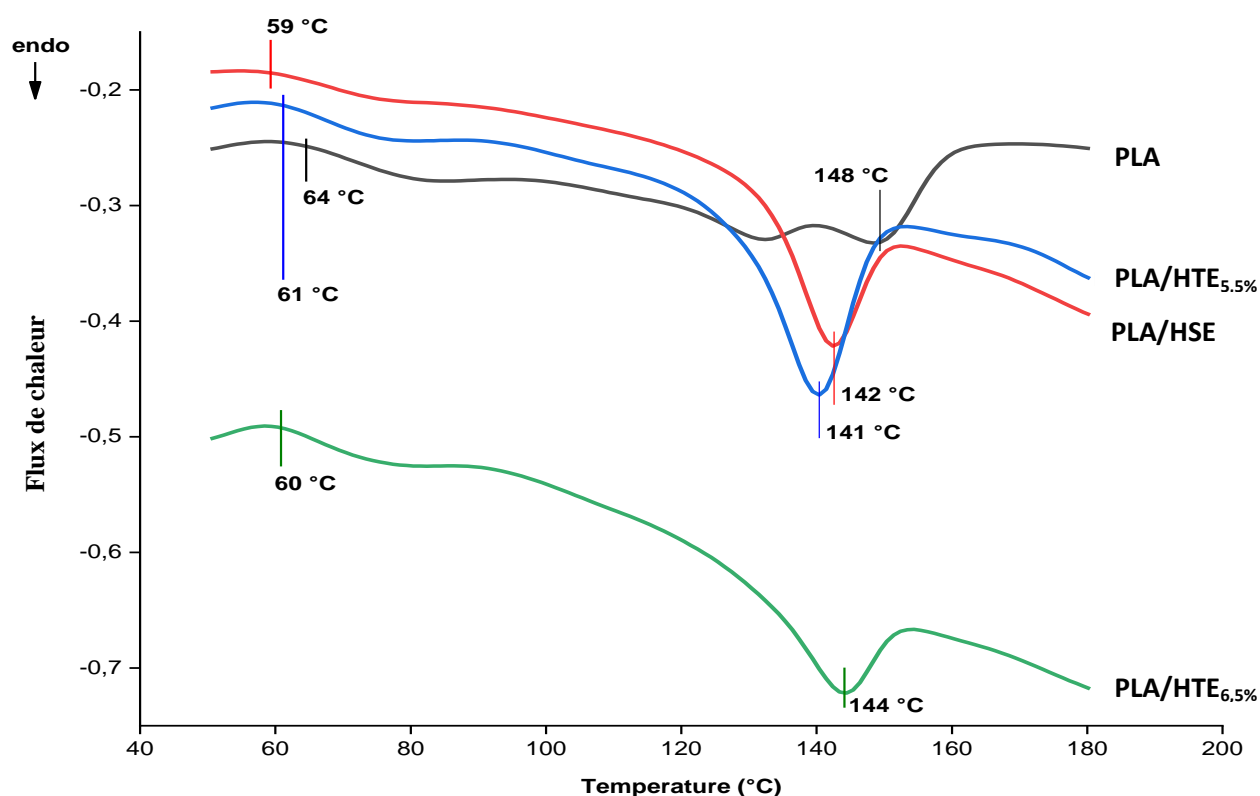


Par comparaison des résultats FTIR de PLA/ESO<sub>6,5%</sub> avec PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HSE, on constate que l'augmentation de l'intensité de l'absorption (C=O) à 1747 cm<sup>-1</sup>, et l'apparition de l'absorption de (-OH) à 3650 cm<sup>-1</sup> pour PLA/HTE<sub>6,5%</sub> est plus forte que les mêmes pics pour PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HSE. En outre, un petit déplacement du pic d'étirement (C-O) de 1090 cm<sup>-1</sup> (PLA pur) à 1095 cm<sup>-1</sup> dans PLA/HTE<sub>5,5%</sub> a été observé. Ce déplacement indique la miscibilité et l'interaction entre le PLA et de l'HTE<sub>6,5%</sub>.

### III.1.3 PROPRIETES THERMIQUES :

#### III.1.3.1 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle :

Les températures de transition vitreuse ( $T_v$ ) de tous les échantillons avec différentes formulations des plastifiants ont été déterminées en utilisant la DSC. La  $T_v$  est un paramètre important dans la caractérisation d'un polymère afin d'évaluer l'effet du plastifiant incorporé. La **figure 31** montre les courbes DSC de formulations réalisées.



**Figure 31** - Thermogrammes DSC de PLA en absence et présence de 20% en poids de plastifiant.

Tous les échantillons montrent une seule  $T_v$  déterminée par la déviation endothermique sur la ligne de base de la courbe. Les plaques de PLA plastifiées présentent des valeurs de  $T_v$  comprises entre 59°C et 61°C. L'échantillon du PLA présente une température de transition vitreuse à 64°C. Nous

avons constaté que l'incorporation des plastifiants diminue les valeurs de  $T_v$  jusqu'à 59 °C (PLA/HSE), 61 °C (PLA/HTE<sub>5.5%</sub>, 20% en poids) et 60 °C (PLA/HTE<sub>6.5%</sub>, 20% en poids). Ceci indique l'excellent effet plastifiant des huiles époxydées. La  $T_v$  de tous les mélanges PLA/plastifiant est inférieure à celle du PLA pur, ceci est lié à une augmentation de la mobilité des chaînes polymères en raison de la pénétration des molécules de plastifiant dans la matrice PLA.

Aucun pic de cristallisation ( $T_c$ ) n'a été observé, peut-être en raison de la teneur importante en D-isomère du PLA. Il est possible de noter que le comportement de cristallisation des mélanges de PLA a été affecté de manière insignifiante par les plastifiants. Dans le balayage de chauffe du PLA plastifié, un seul pic ( $T_m$ ) est apparu à 142 °C, 141 °C et 144 °C, pour PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5.5%</sub> et PLA/HTE<sub>6.5%</sub> respectivement. Le déplacement vers le bas de la  $T_m$  de ce film plastifié indique la miscibilité accrue des composants dans les mélanges. D'après les courbes DSC, aucune trace de fusion ou de cristallisation séparée des plastifiants n'a été détectée confirmant que la séparation de phases ne s'est pas produite.

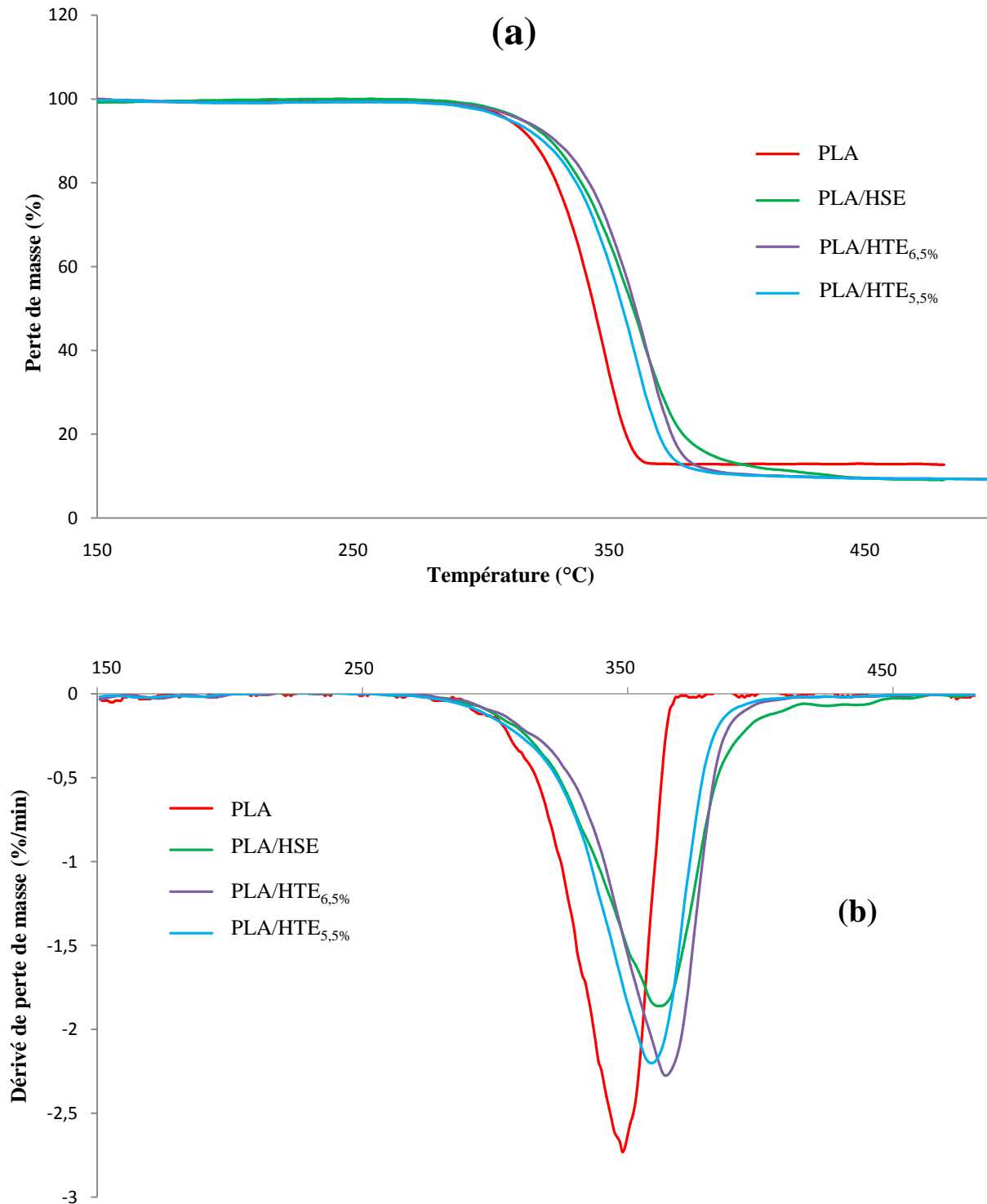
### III.1.3.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrique :

L'étude des polymères plastifiés doit prendre en compte l'impact du plastifiant sur la stabilité thermique. La dégradation thermique du PLA plastifié a été étudiée par analyse thermogravimétrique.

D'après les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) illustrés dans les **figures 32(a) et 32(b)**, l'ajout de 20% en poids d'HVE dans le PLA a amélioré la stabilité thermique du PLA, comme le montrent les températures de début de dégradation ( $T_{onset}$ ) du PLA/ESBO (290 °C), PLA/ESO<sub>5.5%</sub> (288 °C) et PLA/ESO<sub>6.5%</sub> (291 °C) qui sont supérieurs à celui du PLA pur (280 °C). Cependant, la présence de 20% en poids de HVE retarde la température de la dégradation. La présence de plastifiant avec une bonne dispersion dans la matrice du PLA agit comme une barrière pour empêcher l'oxydation, ainsi que, entrave la perméabilité des produits de dégradation volatils hors des matériaux de mélange et aide à retarder le processus de dégradation thermique [119].

A partir des thermogrammes (**Figure 32(a) et 32(b)**) et du **tableau 5**, on constate que la valeur de la température de dégradation maximale ( $T_{max}$ ) augmente avec l'addition de l'HVE dans le PLA, on peut observer : (365 °C) pour PLA/HTE<sub>6.5%</sub>, (359 °C) pour PLA/HTE<sub>5.5%</sub> et (363 °C) pour PLA/HSE comparé au PLA (348 °C). Il a été rapporté dans la littérature que l'augmentation de la stabilité thermique du PLA plastifié par les HVEs était due à leur forte interaction et à la bonne dispersion du plastifiant dans le PLA [120], [117].

On a pu constater que l'HTE<sub>6,5%</sub> a présenté un meilleur effet sur la stabilité thermique du PLA que l'HTE<sub>5,5%</sub> et légèrement supérieur à celui de l'HSE, confirmant sa bonne interaction avec le PLA en raison de sa teneur en époxy. L'investigation thermique a confirmé les résultats de la caractérisation mécanique et de la spectroscopie FT-IR montrant que HTE<sub>6,5%</sub> est le plastifiant le plus efficace par rapport à l'HTE<sub>5,5%</sub> et l'HSE.



**Figure 32** - Courbes thermogravimétriques du PLA en absence et en présence de 20 % en poids de plastifiant : (a) Perte de poids ; (b) Perte de poids dérivée.

Le **tableau 5** résume les données de l'ATG et de la DTG du PLA plastifié par les différentes huiles époxydées considérées.

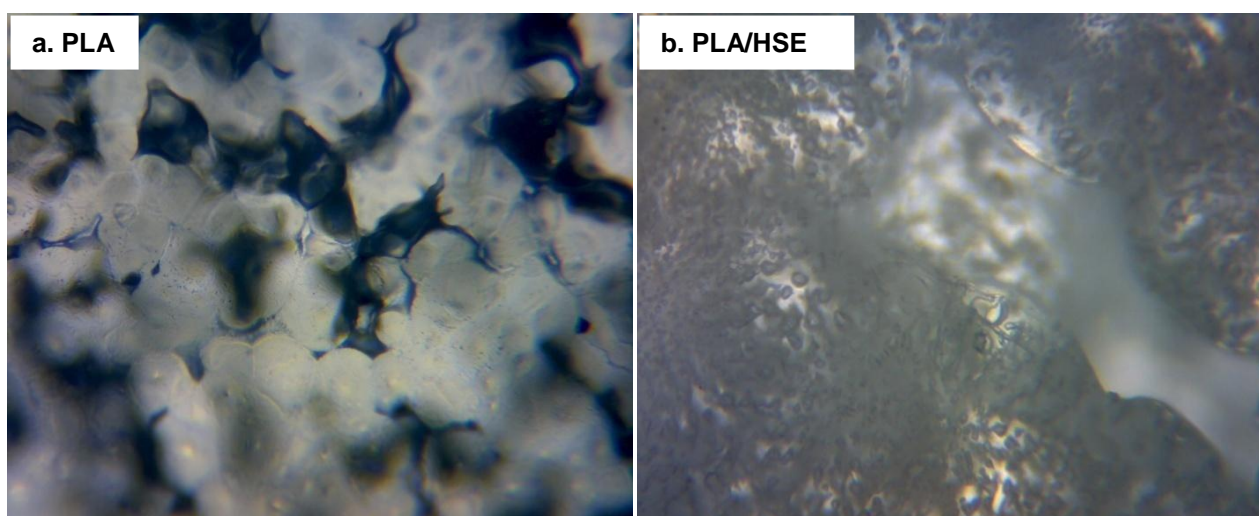
**Tableau 5** - Les données de l'ATG et de la DTG du PLA plastifié.

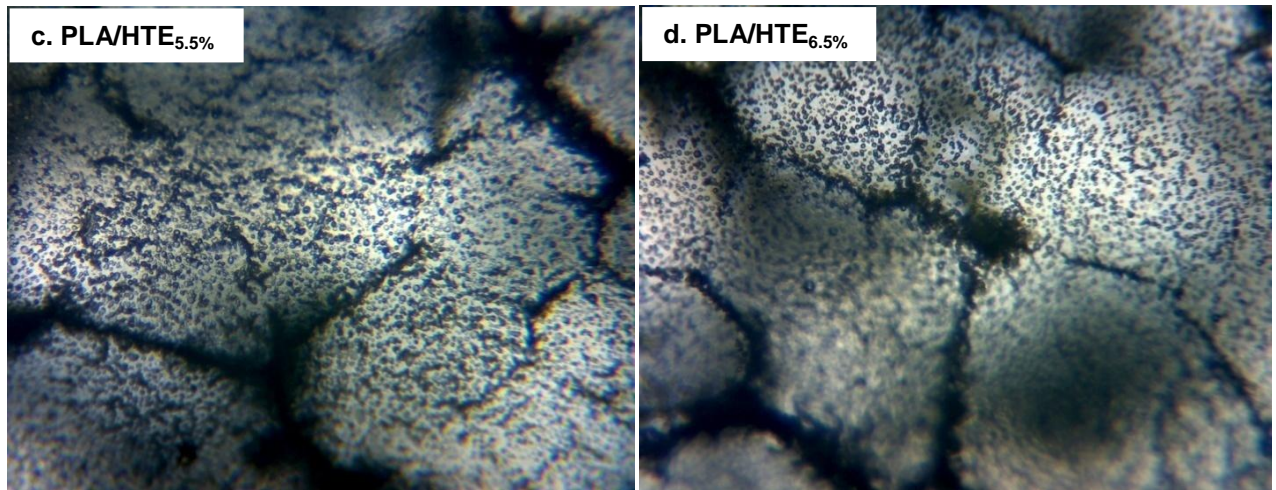
Formulation	PLA	PLA/HSE	PLA/HTE <sub>5,5%</sub>	PLA/HTE <sub>6,5%</sub>
T <sub>onset</sub> (°C)	280	290	288	291
T <sub>max</sub> (°C)	348	363	359	365
Perte de masse (%)	86	90	88	88

### III.1.4 ANALYSE MICROSCOPIQUE :

#### III.1.4.1 Analyse par microscopie optique :

Les surfaces des formulations sélectionnées (PLA, PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub>) ont été étudiées par microscopie optique pour avoir une vision claire de la modification des surfaces. Les **figures 33(a)** à **(d)** montrent les images optiques de PLA, PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub>, respectivement. Le PLA présente une surface non uniforme (**Figure 33(a)**) qui peut être due au procédé mis en œuvre (dissolution du PLA dans le chloroforme). Un aspect hétérogène a été obtenu lorsque les huiles végétales époxydées sont incorporées dans le PLA, qui peut s'expliquer par une bonne dispersion des bio-plastifiants dans la matrice PLA, comme montrent les **figures 33(b)** à **(d)**.

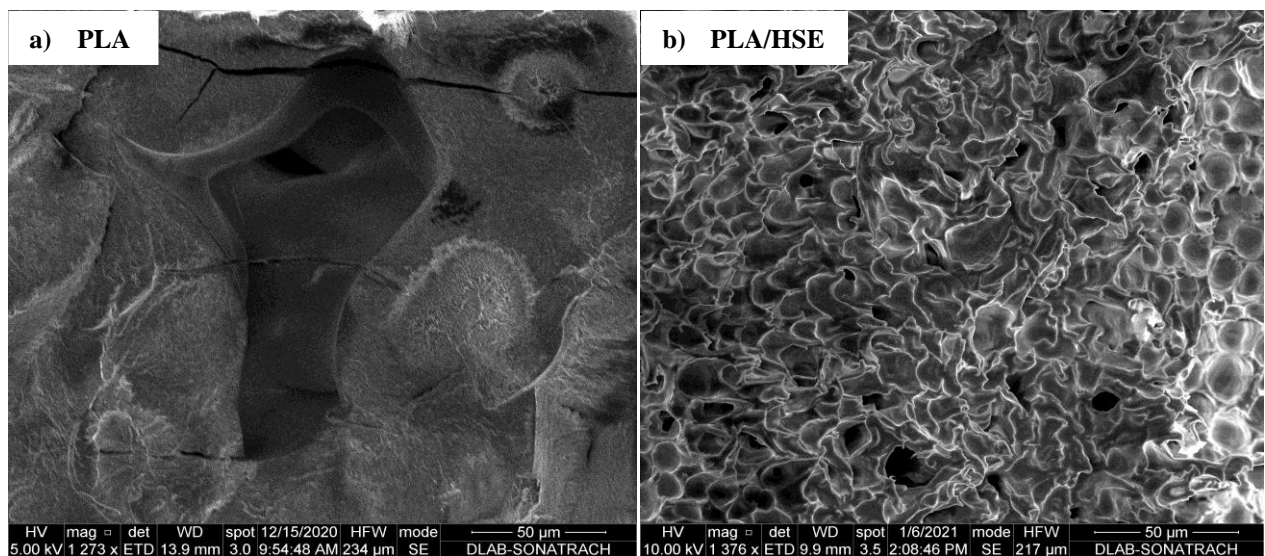


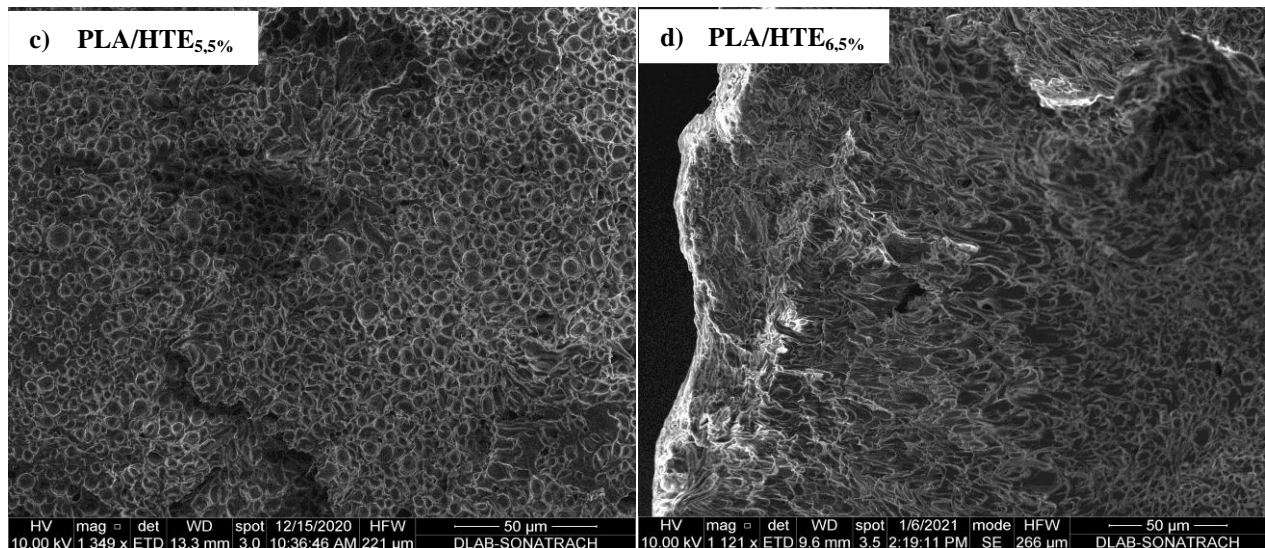


**Figure 33** - L'images de microscopie optique de PLA en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE<sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE<sub>6,5%</sub> (d).

### III.1.4.2 Microscope électronique à balayage :

Les surfaces fracturées des formulations sélectionnées ont été étudiées par microscope électronique à balayage. Le PLA présentait une surface lisse, homogène et plate, correspondant à son comportement cassant tel que rapporté par *Silverajah et al* [113]. L'ajout de 20% en poids de bio-plastifiant à la matrice PLA a révélé un changement remarquable de morphologie. Les micrographies du PLA plastifié (**Figure 34 (b) à (d)**) ont présenté des surfaces inégales avec la présence de fibrilles dues à l'étirement ou à la déformation du plastique, ces morphologies indiquent une bonne adhérence entre les composants sans vides, produisant une morphologie à phase unique. Cette interface PLA-HVE est liée aux interactions chimiques entre le PLA et le plastifiant qui a donné une répartition homogène résultant en une bonne miscibilité.





**Figure 34** - L'images de microscopie électronique à balayage de PLA en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE<sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE<sub>6,5%</sub> (d).

## III.2 ETUDE DE LA BIODEGRADATION DU PLA PLASTIFIE :

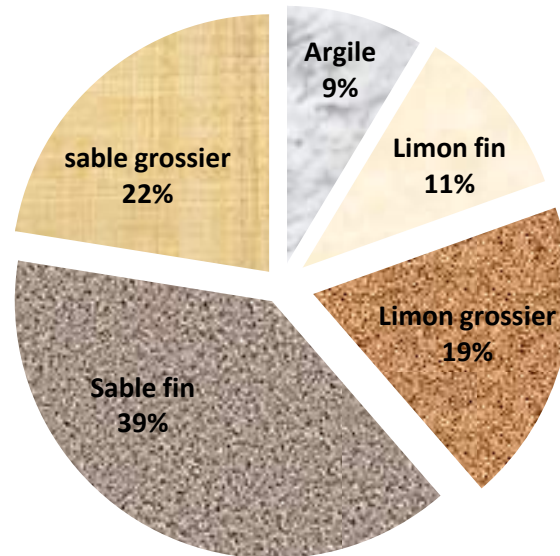
### III.2.1 Caractérisation du sol :

Les paramètres physico-chimiques de l'échantillon de sol sont regroupés dans le **tableau 6**.

**Tableau 6** - Caractéristiques du sol.

Caractéristiques		Teneur
pH eau (pH Sol)		7,09
Capacité de rétention en eau (%)		8,78
Humidité (%)		12,62
Caractéristiques biochimiques	C <sub>organique</sub> (%)	4,02
	Matière organique (%)	6,83
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)	48,30
	N (%)	6,50.10 <sup>-2</sup>
	Rapport : C/N	61,85
Granulométrie	Argile (%)	8,55
	Limon fin (%)	10,80
	Limon grossier (%)	18,90
	Sable fin (%)	38,50
	Sable grossier (%)	22,25
Biomasse initiale N <sub>0</sub> : (UFC.10 <sup>6</sup> /g du sol)		1,55

L'examen granulométrique (**Figure 35**) montre que notre sol est caractérisé par une texture sablo-limoneuse ; d'après l'analyse granulométrique, on constate que le sable est la fraction la plus dominante, en deuxième lieu vient le limon, tandis que le taux d'argile est faible.

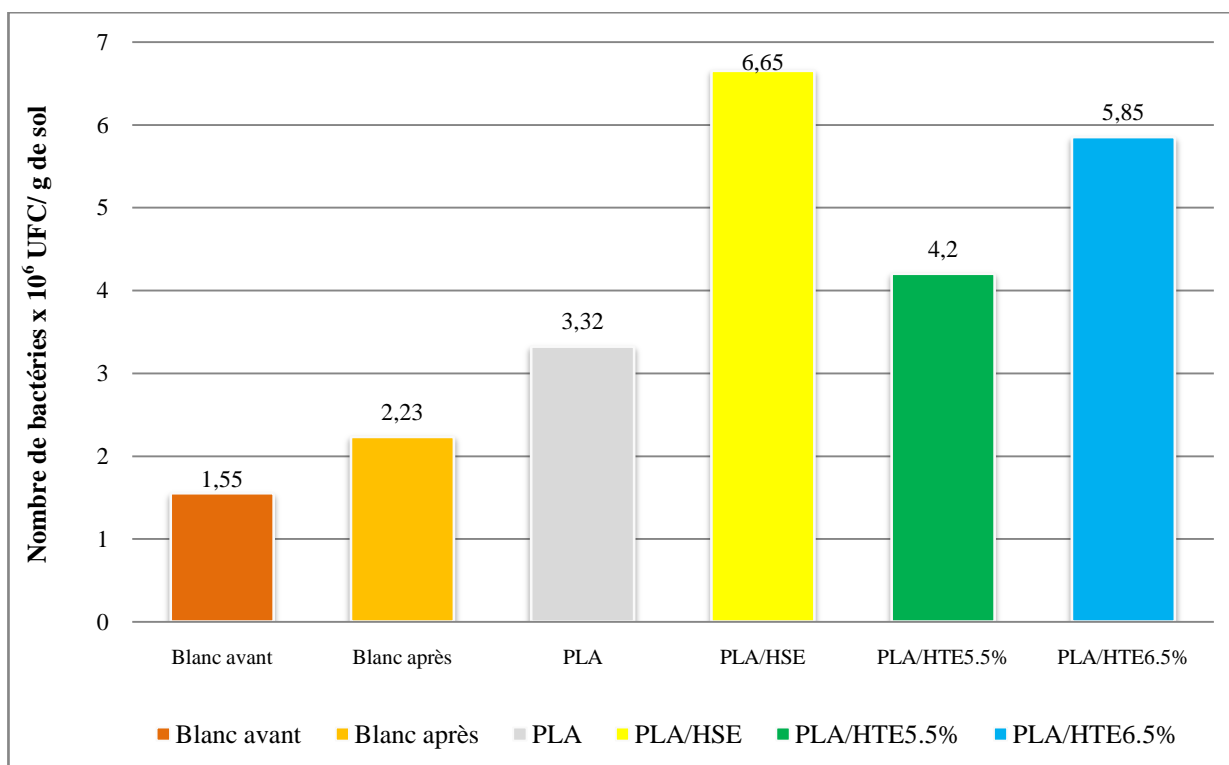


**Figure 35** - Composition granulométrique du sol.

#### III.2.1.1 Biomasse microbienne :

La **figure 36** représente le nombre de bactéries dans le sol avant l'essai de respirométrie (sol blanc) et après l'essai de respirométrie (sol blanc et différentes substances organiques).

Une légère augmentation de la quantité de biomasse microbienne a été constatée dans le sol blanc après incubation, ce qui peut être expliqué par les conditions optimales de développement bactérien : température proche de 30°C, aération, humidité et la matière organique présente naturellement dans le sol. Après l'essai de respirométrie, on peut observer une forte augmentation dans le nombre de bactéries pour les sols contenant : PLA, PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub>.



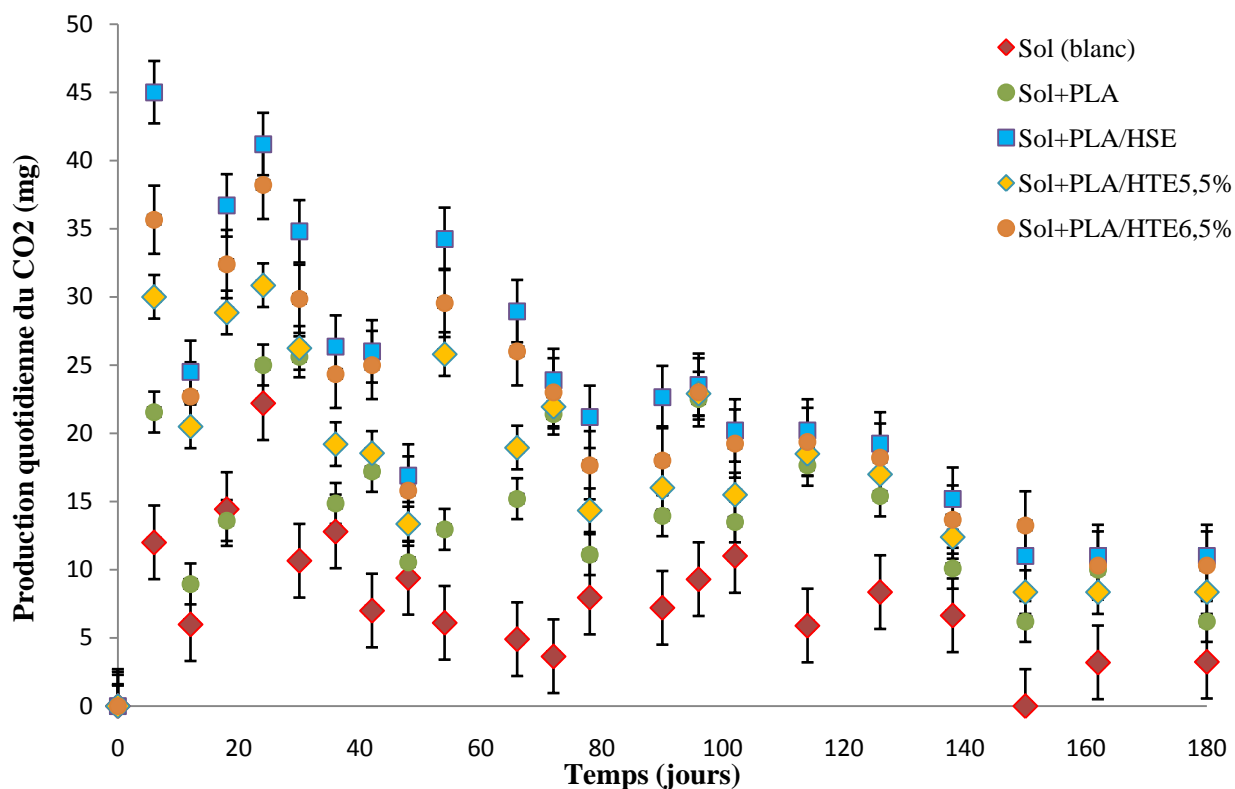
**Figure 36** - Biomasse bactérienne (UFC.10<sup>6</sup> / g de sol).

### III.2.2 Essai de respirométrie :

#### III.2.2.1 CO<sub>2</sub> quotidien dégagé par l'activité microbienne :

La **figure 37** représente les courbes de la production quotidienne du CO<sub>2</sub> des substrats enrichis par PLA, PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> obtenus après incubation. D'après les résultats, on constate que la production quotidienne du CO<sub>2</sub> commence au premier jour de l'essai. La production quotidienne du CO<sub>2</sub> des substrats enrichis par PLA, PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> dépasse celle produite par le sol de référence (sol blanc), dans la quasi-totalité des prélèvements et pendant toute la durée de l'essai. Cela démontre le caractère biodégradable des matériaux préparés. Egalement, on observe que la production quotidienne du CO<sub>2</sub> des substrats enrichis par PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> dépasse la production quotidienne du substrat enrichis par le PLA. Cela peut être justifié par l'effet des huiles végétales époxydées qui sont naturellement biodégradables sur la biodégradabilité du PLA qui devient plus sensible à l'attaque des micro-organismes. Au bout de la 24<sup>e</sup> journée, on constate un optimum de production quotidienne de CO<sub>2</sub>. Cet optimum a lieu après la phase d'adaptation des micro-organismes. Après cet optimum, la production quotidienne du CO<sub>2</sub> se stabilise.

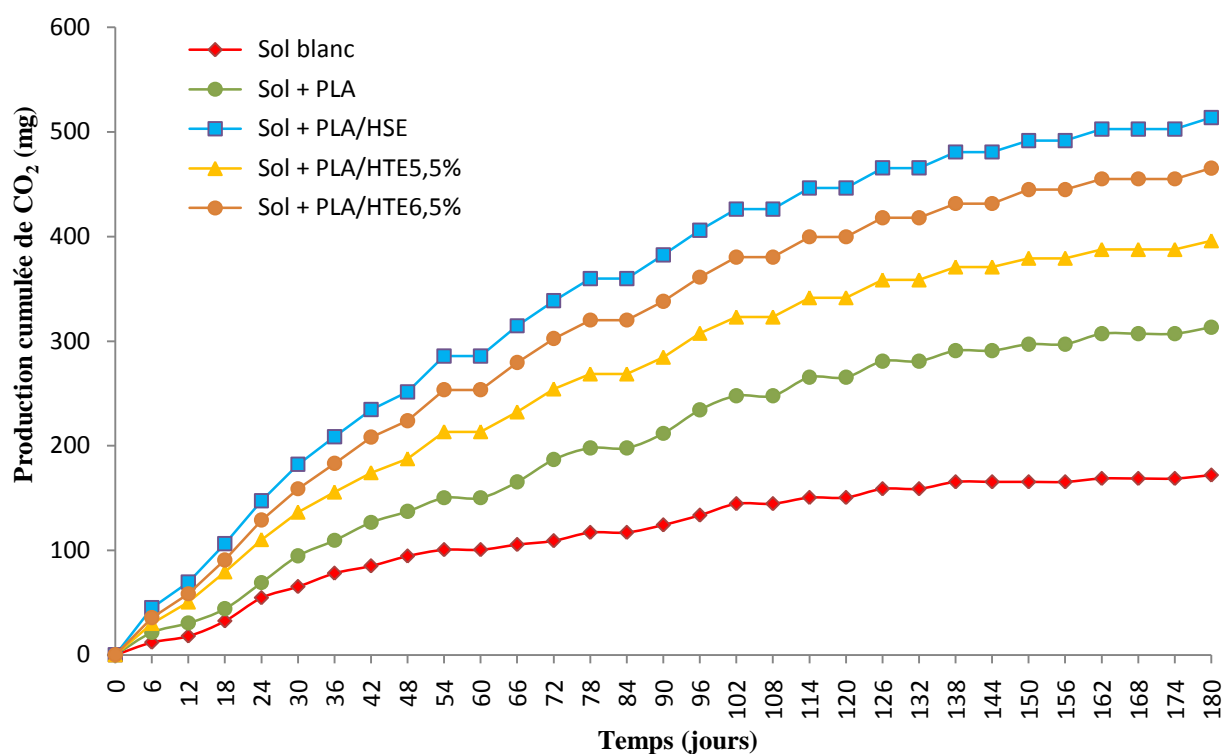




**Figure 37** - Variation de la production quotidienne du CO<sub>2</sub> des différents substrats dans le sol en fonction du temps.

### III.2.2.2 Production cumulée de CO<sub>2</sub> :

La **figure 38** représente les courbes du dégagement cumulé de CO<sub>2</sub> en fonction de temps. On constate que la production cumulée de CO<sub>2</sub> dans les substrats enrichis par PLA, PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> dépasse la production cumulée de CO<sub>2</sub> dans le sol blanc (référence), également, on observe qu'elle est plus élevée dans les substrats enrichis par PLA/HSE, PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> que dans le substrat enrichi par le PLA pendant tout l'essai. Au bout de cent deux jours, la production cumulée de CO<sub>2</sub> dans le sol blanc atteint un palier, tandis que pour les autres substrats, ce palier commence à apparaître à partir de cent quarante jours. L'accumulation du CO<sub>2</sub> journalier pour le substrat enrichi par PLA/HTE<sub>6,5%</sub> est supérieure à celle du substrat enrichi par PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et proche de celle du substrat enrichi par PLA/HSE.



**Figure 38** - Variation de la quantité de CO<sub>2</sub> cumulée des différents substrats dans le sol en fonction du temps.

### III.2.2.3 Taux de biodégradation :

Le taux de biodégradation des échantillons est représenté dans le **figure 39**. Le pourcentage de biodégradation est le rapport entre le CO<sub>2</sub> produit par le matériau sur la quantité maximale de CO<sub>2</sub> qui pourrait théoriquement être produit par la minéralisation totale du matériau, et est calculé, à partir de la **norme ISO 14855** [122], par l'équation (**f-01**) citée avant.

D'après la figure 39, la cinétique s'est déroulée en trois phases de croissance bactérienne :

- **La première phase (phase de latence) :**

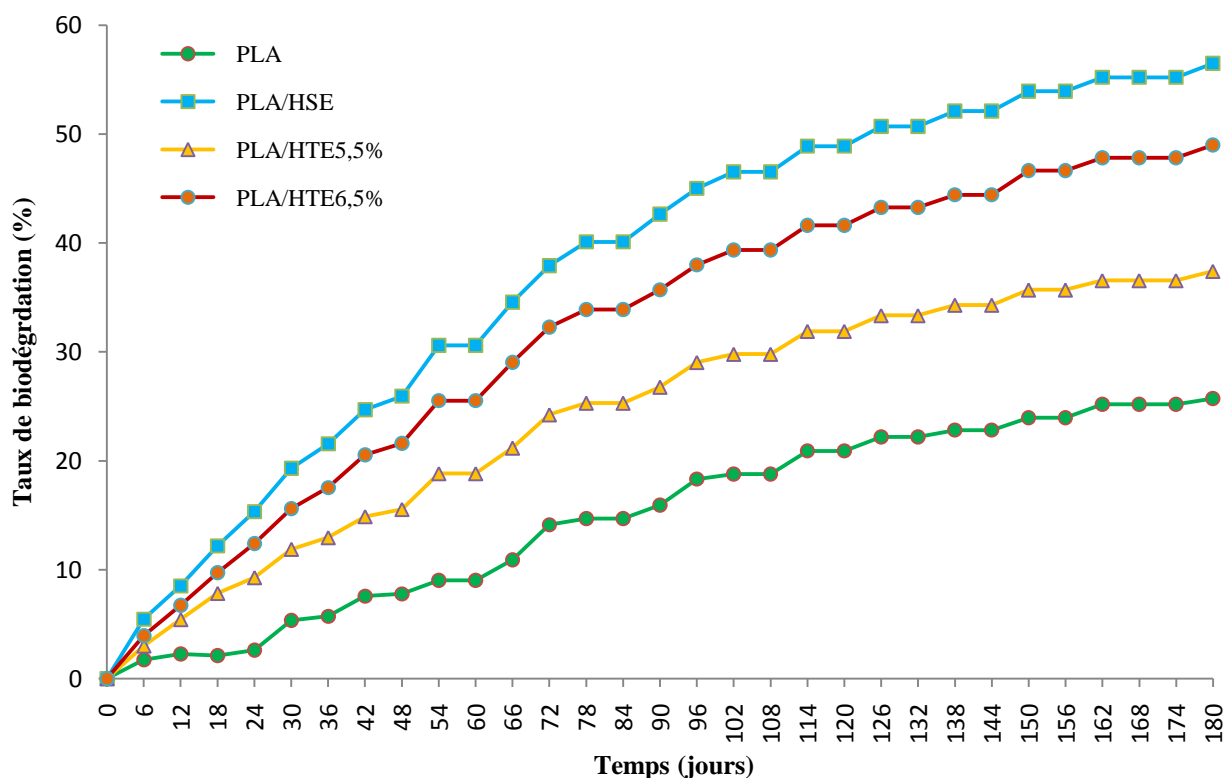
Pendant les vingt-quatre (24) premiers jours, on peut observer un faible dégagement de CO<sub>2</sub> qui est justifié par la phase d'adaptation des micro-organismes ;

- **La deuxième phase (phase de dégradation) :**

Entre le vingt-quatrième jour (24) et le cent soixante-deuxième (162) jour, les matières les plus facilement métabolisables se dégradent en grandes quantité par les micro-organismes ; pour le sol (blanc), cette phase s'est arrêtée vers le quatre-vingt-seizième (96) jour.

- **La troisième phase (phase stationnaire) :**

Cette phase est représentée par un palier. Les composés facilement biodégradables diminuent, conduisant à un ralentissement de l'activité microbienne. Une très faible activité des micro-organismes se caractérise par un très faible dégagement de CO<sub>2</sub>, et peut être liée à la biodégradation des substances les plus résistantes, ces substances sont présentées par des chaînes de polymère plus longues.



**Figure 39** - Variation du taux de biodégradation des différents substrats dans le sol en fonction du temps.

A la fin de l'essai, on observe un taux de dégradation de :

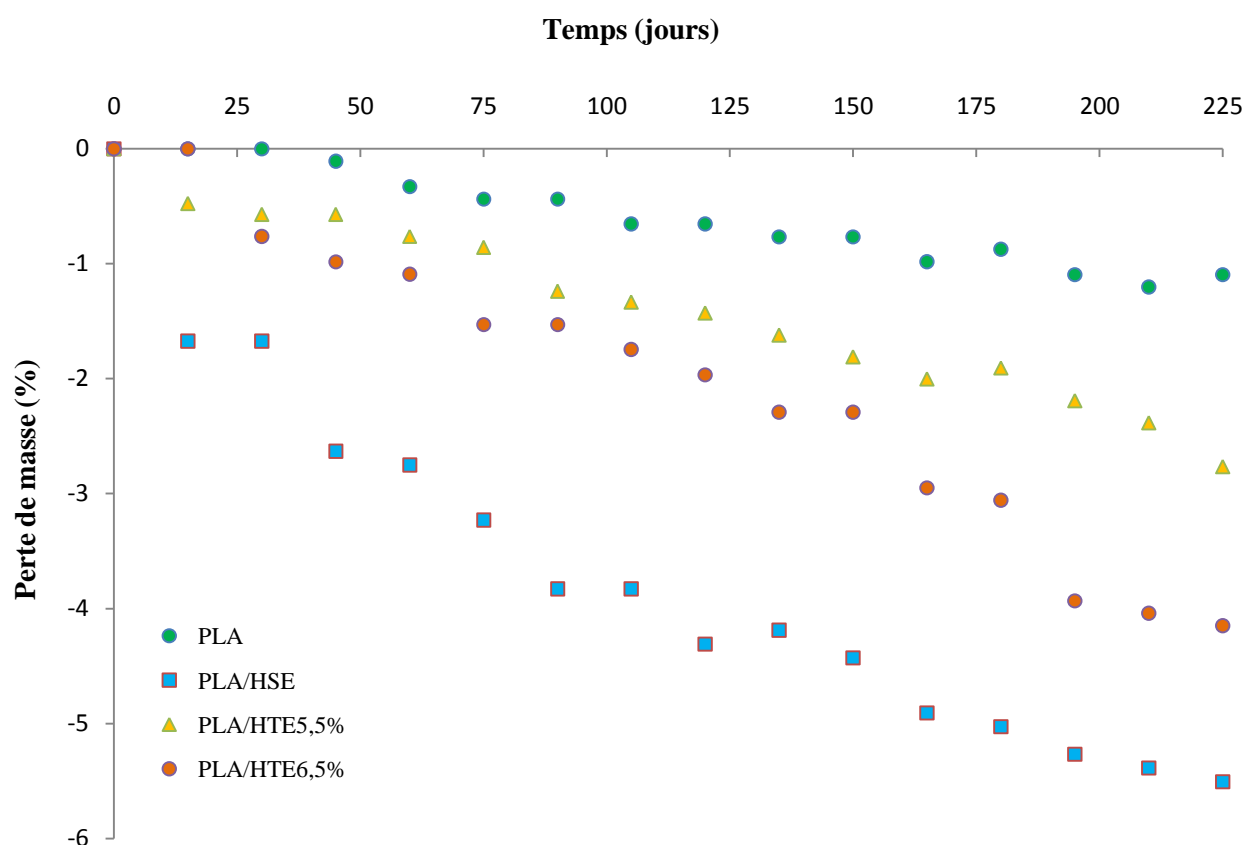
- 56,50 % pour le substrat : PLA/HSE ;
- 49,02% pour le substrat : PLA/HTE<sub>6,5%</sub> ;
- 37,40% pour le substrat : PLA/HTE<sub>5,5%</sub> ;
- 25,73% pour le substrat : PLA.

On constate que l'incorporation des huiles végétales époxydées à la matrice PLA a augmenté le taux de dégradation. Egalement, on remarque que le taux de dégradation du PLA/HTE<sub>6,5%</sub> est proche de 7,48% de celui du PLA/HSE (56,50% - 49,02% = 7,48%). Le taux de dégradation de PLA/HTE<sub>6,5%</sub> est supérieur à celui du PLA/HTE<sub>5,5%</sub> de : 11,62% (49,02% - 37,40% = 11,62%), cela peut être dû à la différence d'indice d'oxirane.

### III.2.3 Essai d'enfouissement dans le sol :

#### III.2.3.1 Variation de la perte de masse :

Un problème majeur de l'utilisation du PLA comme matériau biodégradable est leur dégradation lente par rapport à d'autres matériaux biodégradables [123]. La **figure 40** représente l'évolution de la perte de masse des matériaux enfouis dans le sol en fonction du temps. Toutes les courbes ont une allure décroissante, ce qui dénote une perte de masse due à la migration des HVEs dans le sol et/ou à la biodégradation du PLA. La perte de masse augmente dans l'ordre suivant : PLA < PLA/HTE<sub>5,5%</sub> < PLA/HTE<sub>6,5%</sub> < PLA/HSE. Il est clair que l'ajout de plastifiants favorise la perte de masse.



**Figure 40** - Evolution de la perte de masse des matériaux enfouis dans le sol en fonction du temps.

Les résultats montrent que l'échantillon de PLA pur a révélé une faible perte de masse (1,09 %) par rapport aux autres échantillons après 225 jours d'enfouissement. D'autre part, la perte de masse de l'échantillon PLA/HTE<sub>6,5%</sub> (20%) est supérieure à celle de PLA/HTE<sub>5,5%</sub> (20%). Ces résultats montrent l'effet de l'indice d'oxirane sur la dégradation du matériau. L'échantillon PLA/HSE

présente la plus grande perte de masse (5,50 %) à la fin du 225<sup>e</sup> jour d'enfouissement. Ces résultats montrent parfaitement l'effet du plastifiant sur la biodégradation du matériau.

### III.2.3.2 Caractérisation par microscopie optique :

Les échantillons ont été examinés au microscope optique, à ( $t = 0$ ) jour et après 225 jours d'enfouissement, pour une mise en évidence de leur état de surface. Ces observations ont été réalisées sur toute l'étendue de la surface de chaque échantillon sous quatre objectifs (x4, x10, x40, x100). Les agrandissements (x4, x10) ont permis, cependant, de bien visualiser l'état de surface et de mettre en évidence avec précision les différentes modifications affectant la surface des échantillons.

La **Figure 41** illustre les images de microscopie optique du PLA en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE<sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE<sub>6,5%</sub> (d) avant enfouissement dans le sol. Ces images montrent que les échantillons présentent un aspect lisse et homogène à l'œil nu, et une planéité de surface.

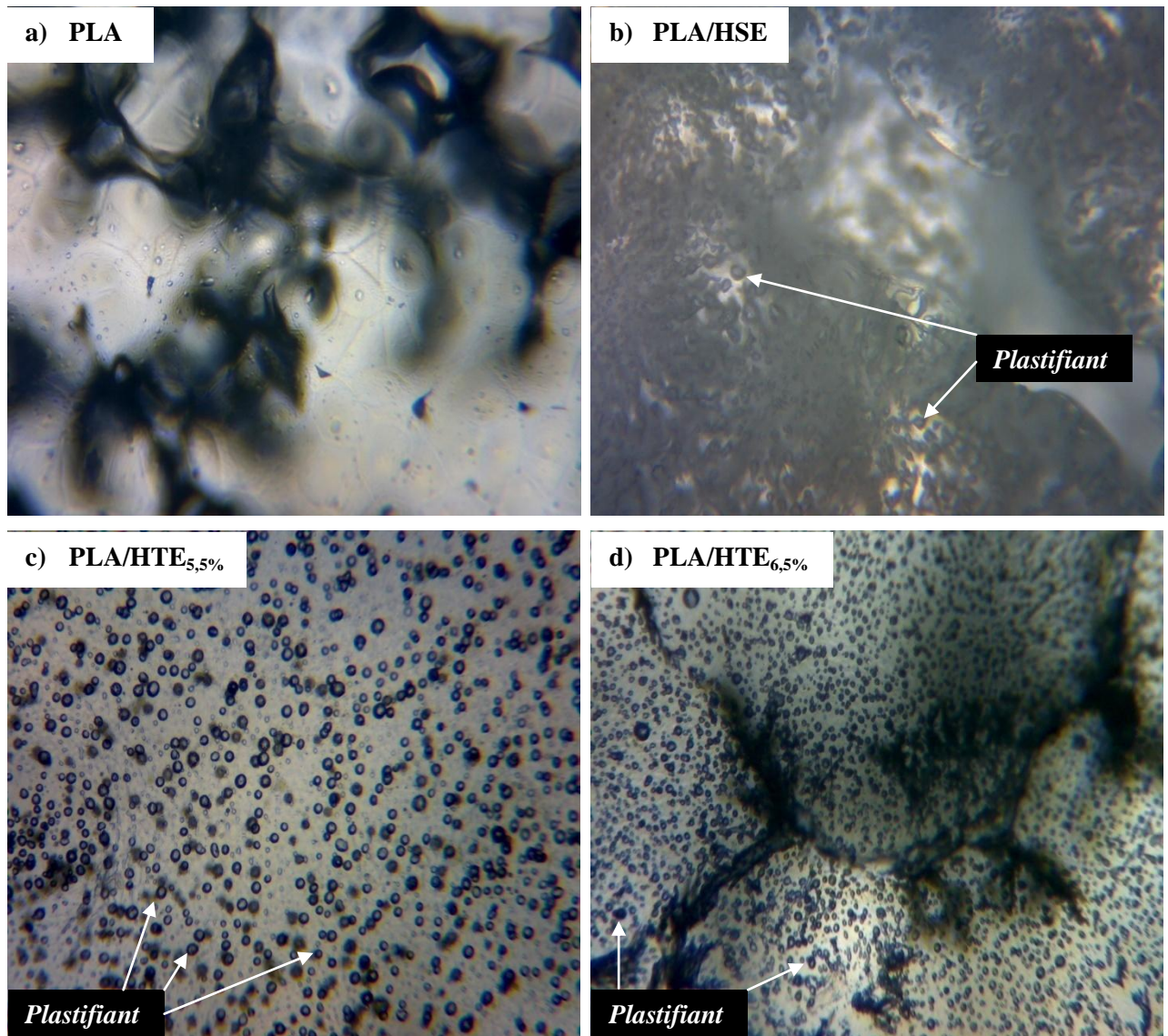
De plus, d'après la **Figure 41**, on peut observer clairement la présence des plastifiants sous forme de grosses particules dispersées dans la matrice PLA. ((**Figures 41 (b), (c) et (d)**)).

Après enfouissement de 225 jours dans le sol, l'observation sous microscope optique montre des attaques de bactéries sous formes de piqûres, déformations et crevasses (**Figure 42**).

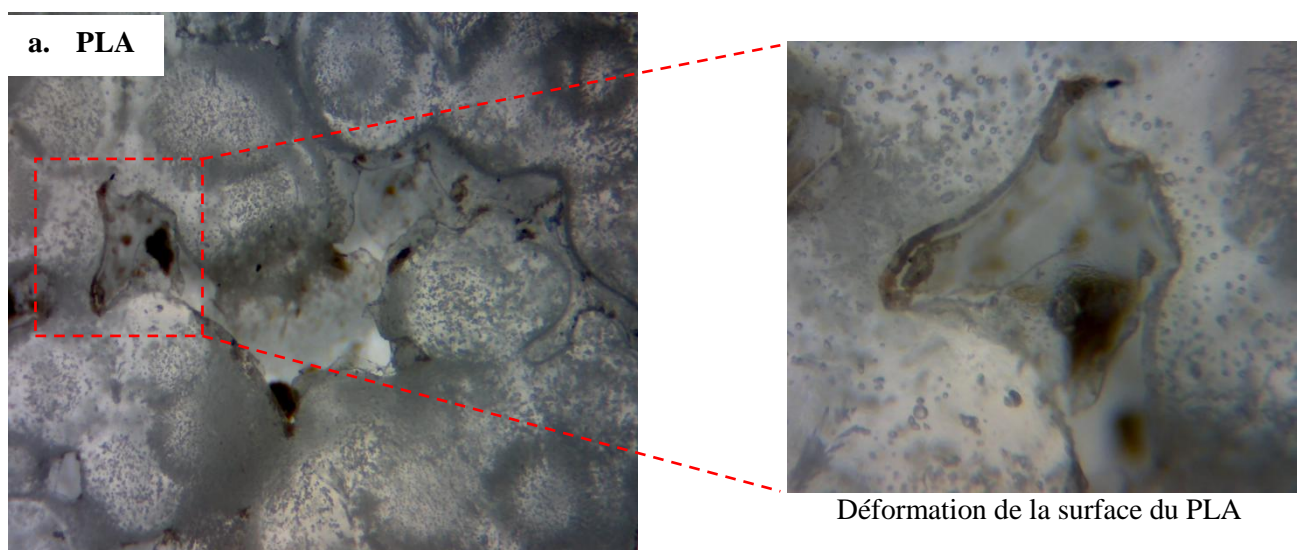
L'échantillon PLA/HSE (**Figure 42 (b)**) ne présente pas de déformations ou formes de dégradation claires, cela est probablement dû à la faible transparence de l'échantillon.

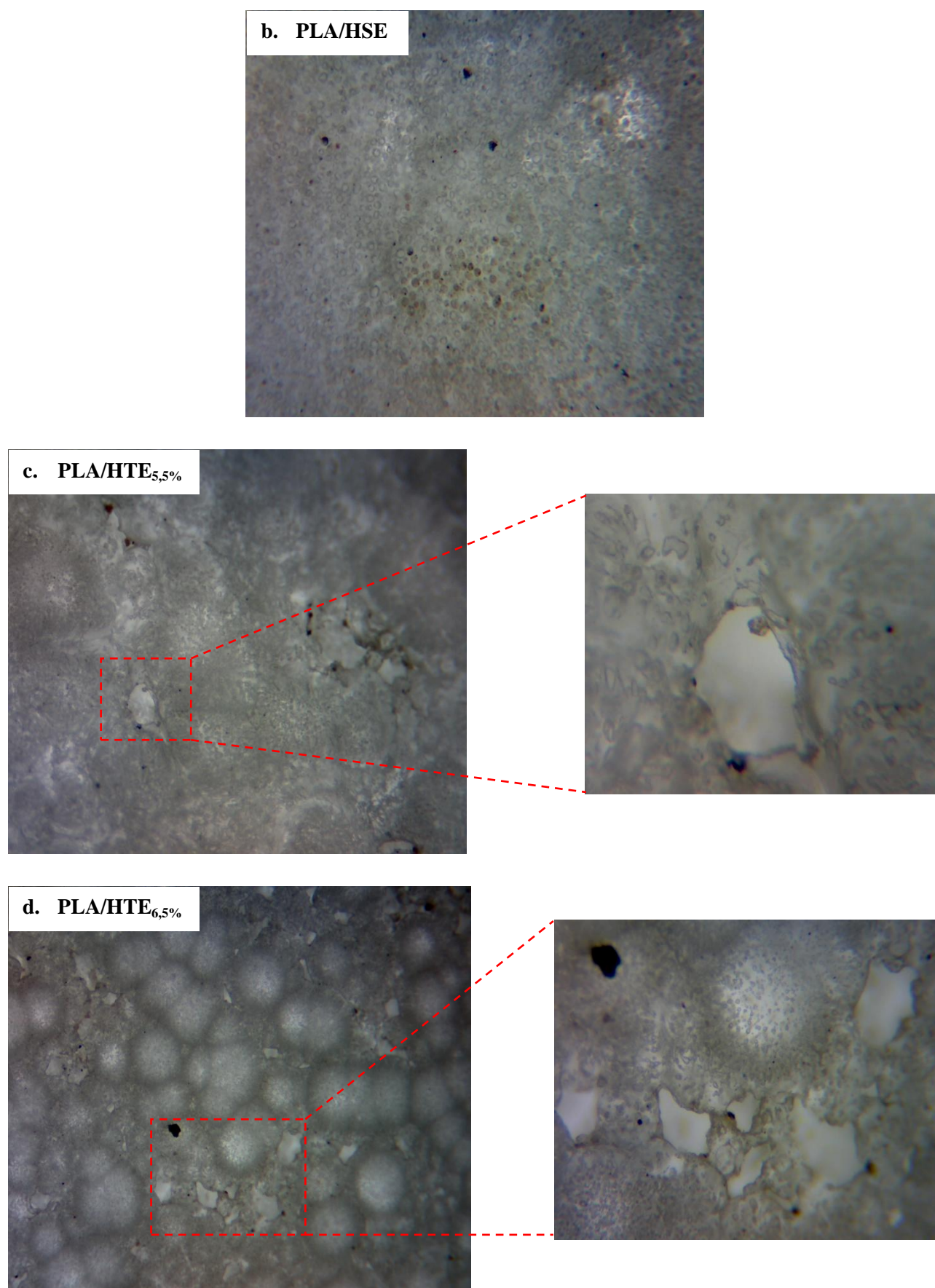
Les images des échantillons de PLA/HTE<sub>5,5%</sub> et PLA/HTE<sub>6,5%</sub> (**Figures 42 (c), (d)**) indiquent une variabilité notable des caractéristiques de surface. En effet, les déformations et crevasses au niveau de la surface de l'échantillon PLA/HTE<sub>6,5%</sub> sont beaucoup plus nombreuses que celles au niveau de la surface de l'échantillon PLA/HTE<sub>5,5%</sub>. D'autre part, les images des échantillons de PLA plastifiés (**Figures 42 (b), (c), (d)**) illustrent une diminution d'apparence de plastifiants, ce qui peut être expliqué par le fait que l'attaque bactérienne commence par la dégradation des plastifiants.

Les images obtenues par microscopie optique confirment les résultats obtenus lors de l'étude de la perte de masse.



**Figure 41** - Les images de microscopie optique du PLA, avant enfouissement dans le sol, en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE<sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE<sub>6,5%</sub> (d).



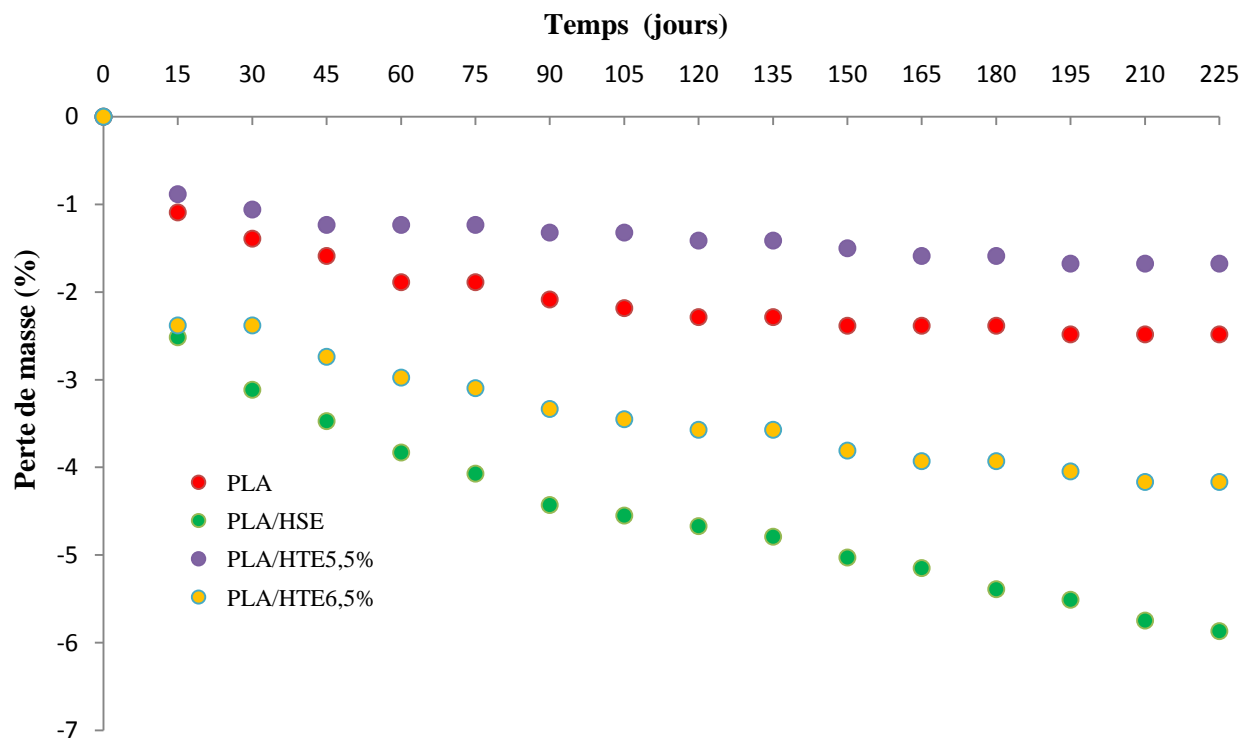


**Figure 42** - Les images de microscopie optique du PLA, après 225 jours d'enfouissement dans le sol, en absence (a) et en présence de 20% en poids d'HSE (b), d'HTE<sub>5,5%</sub> (c) et d'HTE<sub>6,5%</sub> (d).

### III.2.4 Essai d'hydrolyse et biodégradation dans l'eau de mer :

#### III.2.4.1 Variation de la perte de masse :

La **figure 43** représente l'évolution de la perte de masse des matériaux par hydrolyse dans l'eau de mer en fonction du temps.



**Figure 43** - Evolution de la perte de masse des matériaux immergés dans l'eau de mer à 25 °C en fonction du temps.

On constate que les échantillons immergés dans l'eau de mer présentent des courbes de perte de masse décroissantes. Les quatre (04) échantillons montrent des taux de pertes de masse relativement importants dans les premiers 30 jours de l'essai. A partir de 30<sup>e</sup> jour d'immersion dans l'eau de mer, la cinétique de dégradation par hydrolyse évolue lentement jusqu'au 225<sup>e</sup> jour où on enregistre les taux de perte de masse cités dans le **tableau 7** :



**Tableau 7** - Evolution de la perte de masse dans l'eau de mer.

Echantillons	PLA	PLA/HSE	PLA/HTE <sub>5,5%</sub>	PLA/HTE <sub>6,5%</sub>
Perte de masse après 30 jours	1,39	3,11	1,06	2,36
Perte de masse après 225 jours	2,48	5,87	1,68	4,13

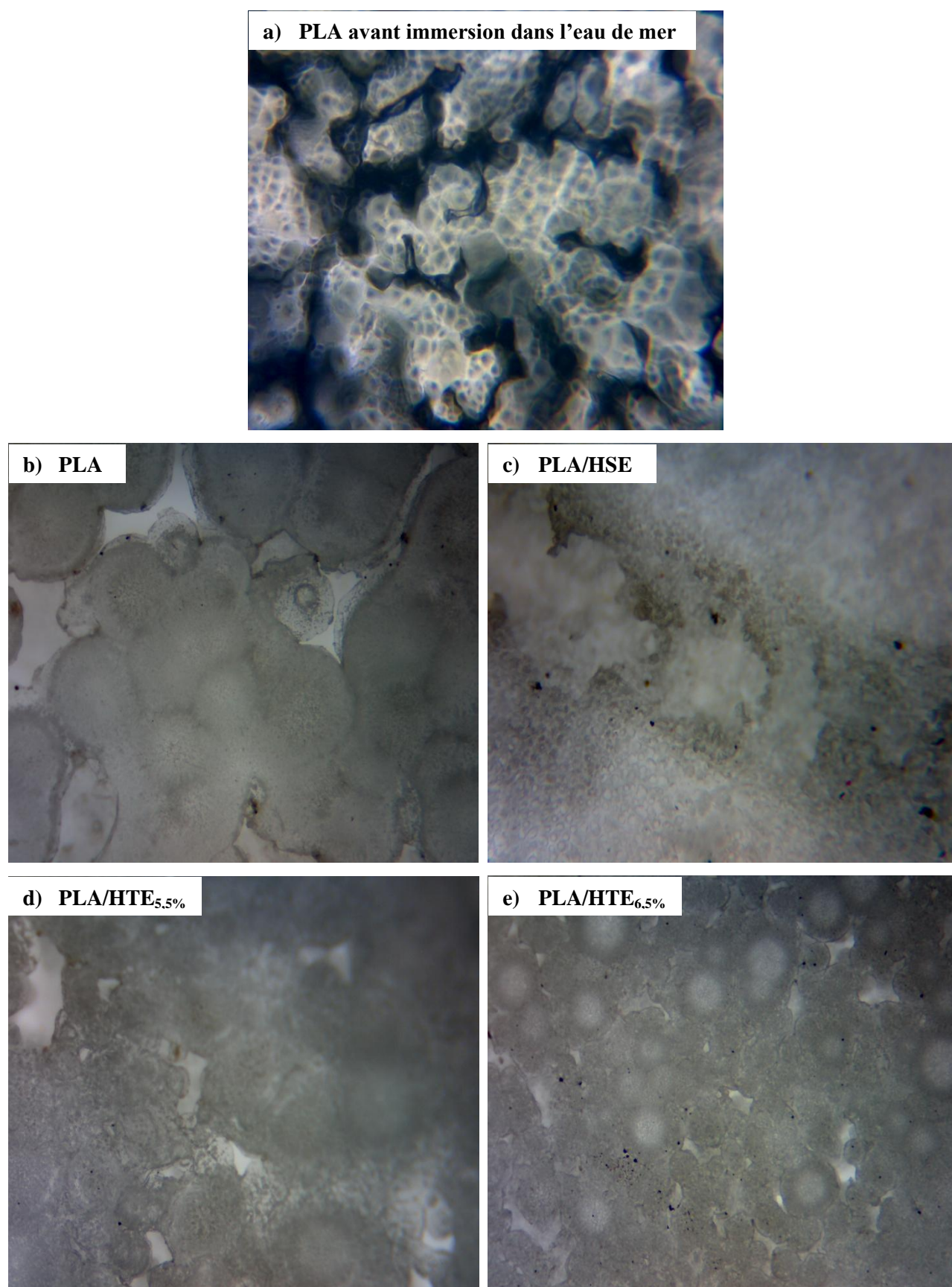
Le PLA présente une dégradation hydrolytique justifiée par une perte de masse de 2,48 % après 225 jours d'immersion dans l'eau de mer. L'incorporation des plastifiants (HTE<sub>6,5%</sub> ou HSE) dans la matrice du PLA a augmenté la perte de masse à 4,13 % et 5,87 % respectivement. La perte de masse des échantillons étudiés est due à la dégradation par hydrolyse de la liaison ester qui est susceptible de subir une attaque nucléophile par la molécule d'eau provoquant la scission des chaînes du polymère, ainsi qu'à la migration des huiles époxydées dans l'eau.

### III.2.4.2 Caractérisation par microscope optique :

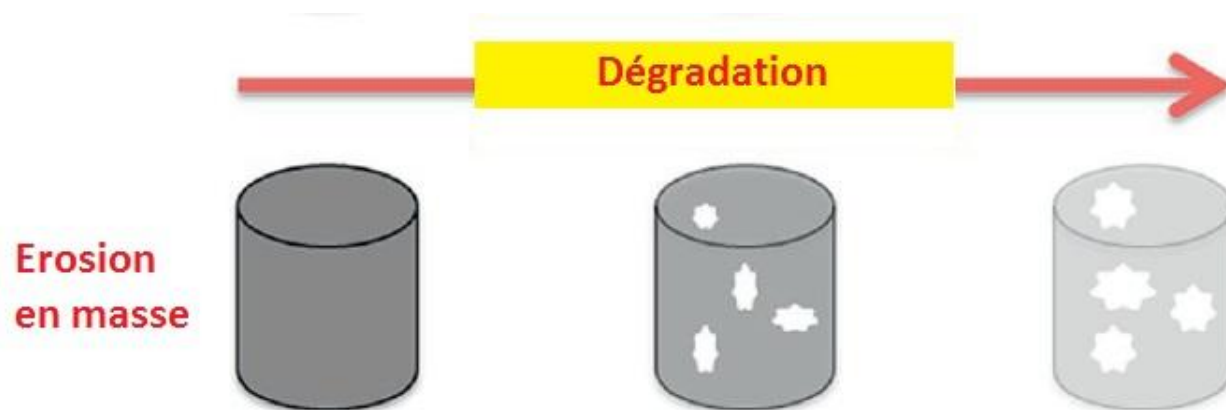
Afin d'analyser les modifications de surfaces des films de PLA et PLA plastifiés, suite à leur immersion dans l'eau de mer, leur morphologie a été observée par microscopie optique. Comme l'illustre la **Figure 44**, la comparaison des surfaces avant et après 225 jours d'immersion dans l'eau de mer, l'hydrolyse semble avoir causé une dégradation importante des surfaces qui conduit à la formation de nouvelles surfaces rugueuses. Il est cependant à noter qu'après hydrolyse, les surfaces des échantillons ont été décomposées, ce qui explique la perte de masse observée et ce qui conduit à la formation d'une morphologie de surface rugueuse. Les constituants des échantillons ont diffusé ou ont été dissous par l'eau de mer.

Les images de microscopie optique illustrent des pertes de matériaux par régions et en profondeur, ce qui explique le mécanisme d'érosion en masse (**Figure 45**) ; mécanisme responsable de la dégradation par scission hydrolytique du PLA [124]. De plus, les **figures 44 (b), (c) et (d)** présentent plus de formes de dégradation que celle au niveau du PLA pur, ce qui explique l'effet du plastifiant dans l'accélération de la dégradation par hydrolyse du matériau.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de l'étude de la perte de masse.



**Figure 44** - Les images de microscopie optique du PLA, avant (a) et après 225 jours d'hydrolyse par l'eau de mer, en absence (b) et en présence de 20% en poids d'HSE (c), d'HTE<sub>5,5%</sub> (d) et d'HTE<sub>6,5%</sub> (e) après 225 jours d'hydrolyse par l'eau de mer.



**Figure 45** - Schéma de l'érosion en masse d'un matériau polymère [124].

# **« CONCLUSION GÉNÉRALE »**

## CONCLUSION GÉNÉRALE :

Le travail réalisé a porté sur l'élaboration de nouveaux biomatériaux qui ont été préparés avec succès à partir de ressources naturelles renouvelables à base de l'acide poly(lactique) et d'huile de tournesol chimiquement modifiée. Cette dernière a montré qu'elle ne diffère pas des autres huiles végétales, et qu'à travers son époxydation, elle peut plastifier l'acide poly(lactique), en améliorant ses propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques.

L'acide poly(lactique) (PLA) a été plastifié avec l'HSE, l'HTE<sub>5,5%</sub> et l'HTE<sub>6,5%</sub> par solvation dans le chloroforme. Quatre teneurs en plastifiants ont été considérées : 10%, 20%, 30% et 40%.

Les essais mécaniques ont montré que les HVEs entraînent une diminution de la contrainte à la rupture et une augmentation de l'allongement à la rupture. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la quantité d'HVE incorporée ; d'une part, et avec l'augmentation de l'indice d'oxirane, d'autre part. Ces résultats sont dus au fait que les molécules du plastifiant s'insèrent entre les chaînes du polymère et réduisent les interactions inter-chaînes. L'effet de l'HTE<sub>6,5%</sub> est meilleur par rapport à l'HTE<sub>5,5%</sub> et similaire à celui de l'HSE. La dureté shore D des formulations plastifiées présente des valeurs inférieures par rapport au PLA seul. La caractérisation mécanique a permis de choisir la meilleure formulation PLA/HVE : 80/20 qui a été utilisée pour le reste de la caractérisation et l'étude de biodégradabilité.

L'analyse par spectroscopie IRTF a montré qu'il y a certaines interactions moléculaires entre le PLA et l'HTE. Une liaison hydrogène intermoléculaire pourrait se former entre le groupe ester du PLA et le groupe oxirane de l'HTE, et également entre le groupe oxirane dans l'HTE et les groupes hydroxyles terminaux de la chaîne principale du PLA.

D'après les propriétés thermiques et mécaniques, l'HTE<sub>6,5%</sub> est un plastifiant plus efficace que l'HTE<sub>5,5%</sub>, en raison de liaisons hydrogènes plus importantes avec les groupes hydroxyle du PLA, et ses performances sont similaires à celles de l'HSE. De plus, les valeurs de  $T_v$  ont diminué de 64 °C (PLA pur) à 59 °C (PLA/HSE), 61 °C (PLA/HTE<sub>5,5%</sub>) et 60 °C (PLA/HTE<sub>6,5%</sub>) pour une teneur de 20% en poids de plastifiant, ce qui confirme l'effet plastifiant des HVEs.

D'autre part, les mélanges de PLA ont présenté une température de dégradation plus élevée que le PLA pur, confirmant une plus grande capacité à résister à la dégradation thermique pour les mélanges de PLA par rapport au PLA pur. L'analyse par microscopie optique et microscope électronique à balayage a montré une modification de la morphologie fragile du PLA avec l'incorporation d'HVE.

La biodégradation des matériaux élaborés a été étudiée par l'essai de la respirométrie, l'enfouissement dans le sol et l'hydrolyse par l'eau de mer.

A partir des résultats du test de respirométrie, le taux de biodégradation a varié de 25,73% à 56,50%, soit : 25,73% pour le PLA, 37,40% pour le PLA/HTE<sub>5,5%</sub>, 49,02% pour le PLA/HTE<sub>6,5%</sub> et 56,50% pour le PLA/HSE, et ce, dans un sol agricole légèrement renforcé par la biomasse microbienne et dans des conditions de température et d'humidité similaires au climat algérien (28°C et 60-70% d'humidité).

Les mêmes formulations ont montré une perte de masse par enfouissement dans le sol variante entre 1,09% et 5,50%. soit : 1,09% pour le PLA, 2,76% pour le PLA/HTE<sub>5,5%</sub>, 4,15% pour le PLA/HTE<sub>6,5%</sub> et 5,50% pour le PLA/HSE. Ces résultats montrent que la plastification du PLA par des huiles végétales époxydées a accéléré le phénomène de la biodégradation.

Dans le cas de l'étude de l'effet de l'hydrolyse par l'eau de mer, la perte de masse a été de 2,48% dans le cas du PLA, et de 1,68% pour PLA/HTE<sub>5,5%</sub>, 4,13% pour PLA/HTE<sub>6,5%</sub> et de 5,87% dans le cas du PLA/HSE. L'étude de l'effet de l'hydrolyse par l'eau de mer a montré que ces matériaux sont hydrolysables.

Comme perspectives pour mieux approfondir ce travail, on peut envisager les études suivantes :

- Plastification du PLA par un mélange d'HSE et HTE<sub>6,5%</sub> optimisé et l'étude des propriétés mécaniques, thermiques et de l'aptitude à la dégradation ;
- Vieillessement naturel et artificiel des formulations de PLA plastifié par HSE et HTE<sub>6,5%</sub> ;
- L'analyse structurale par spectroscopie FTIR et morphologique par MEB des échantillons des tests de respirométrie et d'enfouissement dans le sol et d'hydrolyse ;
- L'effet de la température, la salinité et l'acidité des milieux aqueux sur le taux de dégradation par hydrolyse du PLA et PLA plastifié.
- Biodégradation par hydrolyse suivie d'une biodégradation par enfouissement dans le sol, et caractérisation des formulations de test.

# **« REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES »**

## Références Bibliographiques

- [1] “Plastics Europe,” *Plastics - the facts 2020 An analysis of European plastics production, demand and waste data*, 2020. [plasticseurope.org/fr/resources/market-data/](http://plasticseurope.org/fr/resources/market-data/).
- [2] M. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, “Epoxidation of sunflower oil with peroxyacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes,” *Energy Ed. Sci. Technol.*, vol. 21, pp. 71–82, Jun. 2008.
- [3] M. . Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, “Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no. 3, pp. 501–505, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00170-7.
- [4] M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, “Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 82, no. 2, pp. 245–249, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00178-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00178-2).
- [5] M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, “Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by  $^1\text{H}$  NMR,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 109, no. 12, pp. 1186–1193, Dec. 2007, doi: 10.1002/ejlt.200700114.
- [6] D. Atek, N. Belhaneche-Bensemra, and M. Turki, “Migration of Epoxidized Sunflower Oil and Dioctyl Phthalate from Rigid and Plasticized Poly(vinyl chloride),” *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 59, no. 5, pp. 342–352, Mar. 2010, doi: 10.1080/00914030903478909.
- [7] N. Lardjane, N. Belhaneche-Bensemra, and V. Massardier, “Migration of new bio-based additives from rigid and plasticized PVC stabilized with epoxidized sunflower oil in soil,” *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 8, p. 209, Aug. 2013, doi: 10.1007/s10965-013-0209-2.
- [8] H. Frey and T. Johann, “Celebrating 100 years of ‘polymer science’: Hermann Staudinger’s 1920 manifesto,” *Polymer Chemistry*, vol. 11, no. 1. 2019, doi: 10.1039/c9py90161b.
- [9] H. Staudinger, “Über Polymerisation,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 53, no. 6, 1920, doi: 10.1002/cber.19200530627.
- [10] H. Staudinger and J. Fritschi, “Über Isopren und Kautschuk. 5. Mitteilung. Über die Hydrierung des Kautschuks und über seine Konstitution,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 5, no. 5, 1922, doi: 10.1002/hlca.19220050517.
- [11] NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021, “The Nobel prize, Hermann Staudinger, facts.,” <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/facts/>, Apr. 28, 2021. .
- [12] P. Combette Ernoult, Isabelle., G’Sell, Christian., *Physique des polymères. Tome I, Tome I.* Paris: Hermann, 2005.
- [13] NobelPrize.org. Nobel Media AB 2021, “The Nobel prize, Pierre-Gilles de Gennes, facts.,” <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1991/gennes/facts/>, Apr. 28, 2021. .



- [14] A. D. Jenkins, P. Kratochvíl, R. F. T. Stepto, and U. W. Suter, “Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 68, no. 12, pp. 2287–2311, 1996, doi: doi:10.1351/pac199668122287.
- [15] Y. Zheng, E. K. Yanful, and A. S. Bassi, “A Review of Plastic Waste Biodegradation,” *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 25, no. 4, pp. 243–250, Jan. 2005, doi: 10.1080/07388550500346359.
- [16] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, “Biological degradation of plastics: A comprehensive review,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, no. 3, pp. 246–265, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.12.005>.
- [17] A. Merkli, C. Tabatabay, R. Gurny, and J. Heller, “Biodegradable polymers for the controlled release of ocular drugs,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 3, pp. 563–580, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00048-8).
- [18] L. G. Griffith, “Polymeric biomaterials,” *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 263–277, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00299-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00299-2).
- [19] Luc Avérous and Eric Pollet, *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, 1st ed. London: Springer London, 2012.
- [20] J. F. Kennedy and C. J. Knill, “Biodegradable polymers and plastics. Edited by M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, G. Scott and E. Chiellini. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992. pp. xiv + 302, price £45.00. ISBN 0-85186-207-1,” *Polym. Int.*, vol. 33, no. 4, pp. 437–438, Apr. 1994, doi: <https://doi.org/10.1002/pi.1994.210330418>.
- [21] R. Chandra and R. Rustgi, “Biodegradable polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 7, pp. 1273–1335, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00039-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00039-7).
- [22] F. Razza and F. D. Innocenti, “Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability,” *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, vol. 7, no. S3, pp. S301–S309, Aug. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/apj.1648>.
- [23] M. Shima, “Biodegradation of plastics,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 12, no. 3, pp. 242–247, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(00\)00206-8](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(00)00206-8).
- [24] A. C. Palmisano and C. A. Pettigrew, “Biodegradability of Plastics,” *Bioscience*, vol. 42, no. 9, pp. 680–685, Oct. 1992, doi: 10.2307/1312174.
- [25] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, “Biodegradability of Plastics,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, pp. 3722–3742, 2009, doi: 10.3390/ijms10093722.
- [26] L. L. Madison and G. W. Huisman, “Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic,” *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, vol. 63, no. 1, pp. 21–53, Mar. 1999, doi: 10.1128/MMBR.63.1.21-53.1999.
- [27] T. V. Ojumu, J. Yu, and B. O. Solomon, “Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer,” *African J. Biotechnol.*, vol. 3, no. 1, Jan. 2004, doi:

- 10.5897/AJB2004.000-2004.
- [28] F. É. B. F. F. P. Heinrich-Böll-Stiftung, “Atlas du plastique 2020 - Faits et chiffres sur le mondes des polymères synthétiques,” Mar. 2020.
- [29] European bioplastics, “Bioplastics market data,” 2020. <https://www.european-bioplastics.org/market/>.
- [30] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliekersl, and S. de Vos, “Production and Purification of Lactic Acid and Lactide,” in *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 1–18.
- [31] D. Garlotta, “A Literature Review of Poly(Lactic Acid),” *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2001, doi: 10.1023/A:1020200822435.
- [32] R. K. Kulkarni, K. C. Pani, C. Neuman, and F. Leonard, “Polylactic Acid for Surgical Implants,” *Arch. Surg.*, vol. 93, no. 5, pp. 839–843, Nov. 1966, doi: 10.1001/archsurg.1966.01330050143023.
- [33] Cutright DE, Hunsuck EE, and Beasley JD, “Fracture reduction using a biodegradable material, polylactic acid.,” *J Oral Surg*, vol. 29, no. 6, pp. 393–397, 1971.
- [34] D. E. Cutright and E. E. Hunsuck, “Tissue reaction to the biodegradable polylactic acid suture,” *Oral Surgery, Oral Med. Oral Pathol.*, vol. 31, no. 1, Jan. 1971, doi: 10.1016/0030-4220(71)90044-2.
- [35] S. Obuchi and S. Ogawa, “Packaging and Other Commercial Applications,” in *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 457–467.
- [36] M. Mochizuki, “Textile Applications,” in *Poly(Lactic Acid)*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 469–476.
- [37] C. W. Scheele, “Om Mjölkocheddssyra, about milk and its acid.,” *Kongliga Vetenskaps Acad. Nya Handl. New Proc. R. Acad. Sci.*, vol. 1, pp. 116–124, 1780.
- [38] “The Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele,” *Nature*, vol. 128, no. 3242, pp. 1023–1024, 1931, doi: 10.1038/1281023a0.
- [39] G. Graefe, “Holten, C. H.: Lactic Acid, Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives (Milchsäure, Eigenschaften und Chemie der Milchsäure und ihrer Derivate). With Contributions by A. Müller (Analytical Chemistry), D. Rehbinder (Biochemistry). Edited by Stichting ILRA – International Research Association, Kopenhagen. Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1971. 566 Seiten mit 98 Abb. und 181 Tab., Englisch, Leinen DM 135,—,” *Starch - Stärke*, vol. 25, no. 1, p. 34, Jan. 1973, doi: <https://doi.org/10.1002/star.19730250108>.
- [40] C. A. Russell, “H. Benninga. A History of Lactic Acid Making: A Chapter in the History of Biotechnology. Dordrecht, Boston and London: Kluwer, 1990. Pp. xxi + 478. Illus. ISBN 0-7923-0625-2. £53.00, Dfl. 150.00.,” *Br. J. Hist. Sci.*, vol. 24, no. 4, pp. 474–475, 1991, doi:

DOI: 10.1017/S0007087400027692.

- [41] T. B. Vickroy, "Comprehensive biotechnology," *Dic Pergamon, Toronto*, 1985.
- [42] B. Gupta, N. Revagade, and J. Hilborn, "Poly(lactic acid) fiber: An overview," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 4, pp. 455–482, Apr. 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005.
- [43] A. P. Gupta and V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 10, pp. 4053–4074, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045>.
- [44] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, "The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 3, no. 4, pp. 225–234, Oct. 1995, doi: 10.1007/BF02068677.
- [45] P. R. Gruber, E. S. Hall, J. J. Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, and R. L. Borchardt, "Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity," US5142023A, 1992.
- [46] A.-C. Albertsson and I. K. Varma, "Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 6, pp. 1466–1486, Nov. 2003, doi: 10.1021/bm034247a.
- [47] G. B. Kharas, F. Sanchez-Riera, and D. K. Severson, *Polymers of lactic acid*. 1994.
- [48] M. H. Hartmann, "High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers," in *Biopolymers from Renewable Resources*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 367–411.
- [49] S.-H. Hyon, K. Jamshidi, and Y. Ikada, "Synthesis of polylactides with different molecular weights," *Biomaterials*, vol. 18, no. 22, pp. 1503–1508, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00076-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00076-8).
- [50] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, Sep. 2010, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [51] T. M. Ovitt and G. W. Coates, "Stereoselective Ring-Opening Polymerization of meso-Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(lactic acid)," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 16, pp. 4072–4073, Apr. 1999, doi: 10.1021/ja990088k.
- [52] J. R. Dorgan, J. Janzen, M. P. Clayton, S. B. Hait, and D. M. Knauss, "Melt rheology of variable  $L$ -content poly(lactic acid)," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 49, no. 3, pp. 607–619, May 2005, doi: 10.1122/1.1896957.
- [53] D. M. Bigg, *Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. In Technical papers of the annual technical conference-Society of plastics engineers incorporated*. 1996.

- [54] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 367–392, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [55] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, “Polylactic Acid Technology,” *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 23, pp. 1841–1846, Dec. 2000, doi: [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E).
- [56] A. Södergård and M. Stolt, “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1123–1163, Jul. 2002, doi: [10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [57] H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura, “Microstructure and Thermomechanical Properties of Glassy Polylactides with Different Optical Purity of the Lactate Units,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 286, no. 11, pp. 705–713, Nov. 2001, doi: [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20011101\)286:11<705::AID-MAME705>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20011101)286:11<705::AID-MAME705>3.0.CO;2-Q).
- [58] I. Engelberg and J. Kohn, “Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study,” *Biomaterials*, vol. 12, no. 3, pp. 292–304, 1991, doi: [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90037-B](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90037-B).
- [59] G. Perego, C. GD, and C. Bastioli, “Effect of Molecular-Weight and Crystallinity on Poly(Lactic Acid) Mechanical-Properties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 1, pp. 37–43, 1996, doi: [10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960103\)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N).
- [60] M. H. Hutchinson, J. R. Dorgan, D. M. Knauss, and S. B. Hait, “Optical Properties of Polylactides,” *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 2, pp. 119–124, 2006, doi: [10.1007/s10924-006-0001-z](https://doi.org/10.1007/s10924-006-0001-z).
- [61] K. Hamad, M. Kaseem, H. W. Yang, F. Deri, and Y. G. Ko, “Properties and medical applications of polylactic acid: A review,” *Express Polym. Lett.*, vol. 9, no. 5, pp. 435–455, 2015, doi: [10.3144/expresspolymlett.2015.42](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.42).
- [62] J. Lunt, “Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1, pp. 145–152, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1).
- [63] K. Ginjupalli, G. V. Shavi, R. K. Averineni, M. Bhat, N. Udupa, and P. Nagaraja Upadhya, “Poly( $\alpha$ -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 144, pp. 520–535, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.024>.
- [64] S. Li and S. McCarthy, “Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide),” *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 35–44, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00226-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00226-3).

- [65] A. Torres, S. M. Li, S. Roussos, and M. Vert, "Poly(lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 62, no. 13, pp. 2295–2302, Dec. 1996, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961226\)62:13<2295::AID-APP14>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961226)62:13<2295::AID-APP14>3.0.CO;2-2).
- [66] H. Cai, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, "Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, no. 16, pp. 2701–2708, Sep. 1996, doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19961130\)34:16<2701::AID-POLB2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19961130)34:16<2701::AID-POLB2>3.0.CO;2-S).
- [67] J. F. Zhang and X. Sun, "POLY (LACTIC ACID)-based bioplastics," in *Smith, R., Biodegradable Polymers for Industrial Application*, E. W. Publishin and Limited., Eds. Kansas State University, USA, 2005.
- [68] D. Wyart, "Les polymères biodégradables," *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
- [69] Y. Tokiwa and B. P. Calabia, "Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 72, no. 2, pp. 244–251, 2006, doi: [10.1007/s00253-006-0488-1](https://doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1).
- [70] H. Herma, "The technology of plasticizers. Van J. KERN SEARS und JOSEPH R. DARBY. SPE Monograph Series. New York: John Wiley & Sons 1982, XI, 1166 S., Lwd. £ 97.50," *Acta Polym.*, vol. 34, no. 8, p. 520, Aug. 1983, doi: <https://doi.org/10.1002/actp.1983.010340813>.
- [71] K. Tauer, "Fundamental principles of polymeric materials, second edition. Stephen L. Rosen. A volume in the SPE monograph series. A wiley-interscience publication. John Wiley & Sons, Inc. 1993, 420 pages," *Acta Polym.*, vol. 44, no. 4, p. 210, Aug. 1993, doi: <https://doi.org/10.1002/actp.1993.010440409>.
- [72] E. Białeczka-Florjańczyk and Z. Florjańczyk, "Chapter 22 - Solubility of Plasticizers, Polymers and Environmental Pollution," T. M. B. T.-T. Letcher Solubility and Environmental Issues, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2007, pp. 397–408.
- [73] F. T. Sejidov, Y. Mansoori, and N. Goodarzi, "Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 240, no. 1–2, pp. 186–190, 2005, doi: [10.1016/j.molcata.2005.06.048](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.06.048).
- [74] J. officiel de l'Union Européenne, *Le règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil*. .
- [75] P. BENECKE, Herman, D. ELHARD, Joel, and R. VIJAYENDRAN, Bhima, "Plastifiants produits a partir d'huiles vegetales," EP1294799B1, 2004.
- [76] G. Wypych, *Handbook of plasticizers: Third edition*. Ontario, Canada: ChemTec Publishing, 2017.
- [77] J. K. Fink, *A Concise Introduction to Additives for Thermoplastic Polymers*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

- [78] L. Yang and A. T. Paulson, "Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films," *Food Res. Int.*, vol. 33, no. 7, pp. 563–570, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(00\)00092-2](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(00)00092-2).
- [79] C. G. Overberger and P. H. Vandewyer, "Introduction a la Chemie Macromoleculaire. G. Champetier and L. Monnerie, Eds. Masson et Cie, Paris, 1969, 737 pp.," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Lett.*, vol. 8, no. 4, p. 304, Apr. 1970, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1970.110080418>.
- [80] F. Skociety of the Plastics Industry. Joel., *Plastics engineering handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc*, vol. 29, no. 08. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- [81] R. Sothornvit and J. M. Krochta, "23 - Plasticizers in edible films and coatings," in *Food Science and Technology*, J. H. B. T.-I. in F. P. Han, Ed. London: Academic Press, 2005, pp. 403–433.
- [82] E. Purwanto, "The Synthesis of Polyol from Rice Bran Oil ( RBO ) through Epoxidation and Hydroxylation Reactions," The university of adelaide, 2010.
- [83] A. Kirkpatrick, "Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect," *J. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 4, pp. 255–261, Apr. 1940, doi: 10.1063/1.1712768.
- [84] F. Clark, "Plasticizer," *Chem. Ind.*, vol. 60, pp. 225–230, 1941.
- [85] R. Houwink, *Proc. XI Cong. Pure Appl. Chem.* London, 1947.
- [86] N. Platzter, "The technology of plasticizers, J. Kern Sears and Joseph R. Darby, SPE Monograph Series, Wiley, New York, 1982, 1166 pp. Price: \$130.00," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 20, no. 8, p. 459, Aug. 1982, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1982.130200810>.
- [87] A. MARCILLA and M. BELTRÁN, "MECHANISMS OF PLASTICIZERS ACTION," in *Handbook of Plasticizers*, Elsevier, 2017, pp. 119–134.
- [88] W. Aiken, T. Alfrey Jr., A. Janssen, and H. Mark, "Creep behavior of plasticized vinylite VYNW," *J. Polym. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 178–198, Apr. 1947, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1947.120020206>.
- [89] A. K. Doolittle, "Mechanism of Solvent Action," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, no. 3, pp. 239–244, Mar. 1944, doi: 10.1021/ie50411a012.
- [90] A. K. Doolittle, "Mechanism of Solvent Action. Influence of Molecular Size and Shape on Temperature Dependence of Solvent Ability," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 38, no. 5, pp. 535–540, May 1946, doi: 10.1021/ie50437a025.
- [91] E. M. Beavers, *The technology of solvents and plasticizers*, vol. 32, no. 5. New York: Wiley, 1955.
- [92] P. B. Stickney and L. E. Cheyney, "Plasticizers for rubbers and resins," *J. Polym. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 231–245, Apr. 1948, doi: <https://doi.org/10.1002/pol.1948.120030210>.

- [93] T. Alfrey, N. Wiederhorn, R. Stein, and A. Tobolsky, "Some studies of plasticized polyvinyl chloride," *J. Colloid Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 211–227, 1949, doi: [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(49\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0095-8522(49)90005-7).
- [94] T. Jean-Pierre, *Matières plastiques : structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation / J.-P. Trotignon, ... J. Verdu, ... A. Dobraczynski, M. Piperaud*, [Édition m. La Plaine-Saint-Denis] Paris: AFNOR Nathan, 2006.
- [95] T. G. Fox and P. J. Flory, "Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 581–591, Jun. 1950, doi: 10.1063/1.1699711.
- [96] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707, Jul. 1955, doi: 10.1021/ja01619a008.
- [97] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*. Ontario, Canada: ChemTec Publishing, 2012.
- [98] Expert Market Research, "Global Vegetable Oil Market And Forecast 2021-2026," 2020. [Online]. Available: <https://www.expertmarketresearch.com/reports/vegetable-oil-market-report>.
- [99] H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zobelein, and J. Falbe, "Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 27, no. 1, pp. 41–62, Jan. 1988, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.198800411>.
- [100] I. M. GmbH, "Oil World Annual 2012," Hamburg, 2012.
- [101] I. M. GmbH, "Oil World Annual 2020," Hamburg, 2020.
- [102] O. Morin and X. Pagès-Xatart-Parès, "Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel," *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 19, no. 2, pp. 63–75, Mar. 2012, doi: 10.1051/ocl.2012.0446.
- [103] A. Boyer, "Design de nouveaux synthons dérivés de l'acide oléique : application à la synthèse de polyuréthanes ," *Lcpo*. 2010.
- [104] E. Nationale, S. D. E. Chimie, and M. Desroches, "Sciences et Techniques du Languedoc Fonctionnalisation d ' huiles végétales et de leurs dérivés pour la formulation de nouveaux revêtements polyuréthanes agro-ressourcés Par," 2011.
- [105] N. Prileschajew, "Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, vol. 42, no. 4, pp. 4811–4815, Nov. 1909, doi: 10.1002/cber.190904204100.
- [106] "AOCS, Oxirane Oxygen, Official and Recommended Methods of the American Oil Chemists' Society, 3rd edn., American Oil Chemists' Society, Champaign, Method Cd 9-57, reapproved 1989." .

- [107] E. A. J. Al-Mulla, W. M. Z. W. Yunus, N. A. B. Ibrahim, and M. Z. A. Rahman, “Properties of epoxidized palm oil plasticized polylactic acid,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 7, pp. 1942–1946, Apr. 2010, doi: 10.1007/s10853-009-4185-1.
- [108] F. Ali, Y.-W. Chang, S. C. Kang, and J. Y. Yoon, “Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends,” *Polym. Bull.*, vol. 62, no. 1, pp. 91–98, Jan. 2009, doi: 10.1007/s00289-008-1012-9.
- [109] V. SABIN CHIARILLI, “Essais normalisés d’environnement des plastiques,” *Tech. l’ingénieur Essais Norm. développement sécurité des Plast.*, vol. base docum, no. ref. article : am3521, 2011.
- [110] ASTM International, *ASTM D5988-03, Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting*. West Conshohocken, PA, 2003.
- [111] *ISO 17556:2019 Plastics — Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved*. 2019.
- [112] KADEM Sihem, “Biocomposites à base d’huile de tournesol et des fibres naturelles,” Ecole nationale polytechnique, 2019.
- [113] V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, H. A. Hassan, and C. B. Woei, “A Comparative Study on the Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Oil Blend,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 13, no. 5, pp. 5878–5898, 2012, doi: 10.3390/ijms13055878.
- [114] N. Prempeh, J. Li, D. Liu, K. Das, S. Maiti, and Y. Zhang, “Plasticizing effects of epoxidized sun flower oil on biodegradable polylactide films: A comparative study,” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 56, no. 6, pp. 856–863, Nov. 2014, doi: 10.1134/S0965545X14060182.
- [115] P. H. Daniels, “A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction,” *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 219–223, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/vnl.20211>.
- [116] J. M. Ferri, M. D. Samper, D. García-Sanoguera, M. J. Reig, O. Fenollar, and R. Balart, “Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid),” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 11, pp. 5356–5366, Jun. 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9838-2.
- [117] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, “An Overview of Polylactides as Packaging Materials,” *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, Sep. 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [118] Y.-Q. Xu and J.-P. Qu, “Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly(lactic acid),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 6, pp. 3185–3191, Jun. 2009,



doi: 10.1002/app.29797.

- [119] E. A. Jaffar Al-Mulla, "Preparation of new polymer nanocomposites based on poly(lactic acid)/fatty nitrogen compounds modified clay by a solution casting process," *Fibers Polym.*, vol. 12, no. 4, pp. 444–450, Jul. 2011, doi: 10.1007/s12221-011-0444-2.
- [120] N. Burgos, V. P. Martino, and A. Jiménez, "Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 2, pp. 651–658, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009.
- [121] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim, Y. Y. Then, and Y. Y. Loo, "Epoxidized vegetable oils plasticized poly(lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties.," *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16024–16038, Oct. 2014, doi: 10.3390/molecules191016024.
- [122] O. internationale de Normalisation, "ISO/FDIS 14855-2, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting," 2007.
- [123] S. S. Ray and M. Okamoto, "Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 24, no. 14, pp. 815–840, Sep. 2003, doi: 10.1002/marc.200300008.
- [124] Y. Fu and W. J. Kao, "Drug release kinetics and transport mechanisms of non-degradable and degradable polymeric delivery systems," *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 7, no. 4, pp. 429–444, Apr. 2010, doi: 10.1517/17425241003602259.

# « ANNEXES »

## DETERMINATION DE L'INDICE D'OXIRANE

L'indice d'oxirane de l'huile de tournesol époxydée a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57).

Il se fait en deux étapes :

- **Préparation de la solution de HBr dans l'acide acétique glaciale :**

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Concentration : } C_{\text{HBr}} = 0.1 \text{ N (0.1 mol.L}^{-1}\text{)}. \\ \text{Volume : } V_{\text{HBr}} = 500 \text{ mL.} \end{array} \right.$$

Calcule :

Données :  $p = 40.0\%$  ;  $d = 1.49$  ;  $M = 80.9 \text{ g.mol}^{-1}$ .

$$\text{Formule : } c = \frac{d \cdot 1000 \cdot p}{M}$$

$$\text{Soit : } c \cdot v_0 = C_{\text{HBr}} \cdot V_{\text{HBr}} \quad \rightarrow \quad v_0 = \frac{C_{\text{HBr}} \cdot V_{\text{HBr}}}{c} \quad \rightarrow \quad v_0 = \frac{0.05}{c} ;$$

- Prendre  $v_0$  de la solution mère ;
- Compléter avec l'acide acétique glacial à 500 mL ;

Vérifier la concentration de HBr dans l'ac. Acétique glacial.

- **Vérification de la concentration de HBr dans l'ac. Acétique glacial :**

- Peser 1.6 g de KHP dans un verre de montre ;
- Faire le séchage dans l'étuve à 120°C pendant 2h ;
- Faire sortir le KHP séché de l'étuve, et peser 0.4g ;
- Dans un bécher sous agitation, mettre :
  - La masse de 0.4 g KHP ;
  - Volume 10 mL de l'acide acétique glacial ;
  - Ajouter l'indicateur coloré « Violet de gentiane », à peu près c'est 4 gouttes ;
- Ce mélange dans le bécher doit être titré par la solution de HBr dans l'ac. Acétique glacial considéré à concentration inconnue (le but est de vérifier cette concentration).
- Tirer le volume de dosage  $V_{\text{dosage}}$  d'HBr ;
- L'introduire dans la formule suivante :

$$N_{\text{exact HBr}} = \frac{m}{0,2042 \cdot V_{\text{dosage}}}$$

- Refaire cette dosage deux (2) autres fois ;
- Prendre la valeur moyenne de  $N_{\text{exact HBr}}$  sur 3 essais de dosage.

Alors, la solution de HBr dans l'acide acétique glacial est de :

**Concentration :  $[HBr] = N_{\text{exact HBr}} = \text{connue}$  ;**

**Volume :  $V_{\text{HBr}} = 500 \text{ mL}$ .**

- **Titrage de l'huile de tournesol époxydé par la solution d'HBr dans l'acide acétique glacial :**

Pour faire le dosage de l'HTE par l'HBr, procéder comme suit :

- Mettre dans un bécher, sous agitation, une masse d'HTE ( $m_{\text{exactHTE}}$ ) ;
- Ajouter l'indicateur coloré « violet de gentiane » ;
- Mettre dans la burette la solution de HBr, de volume et concentration connues ;
- Faire le dosage volumétrique ;
- Tirer le volume de dosage approprié  $V_{\text{dosage}}$ , au point de virage ;
- Introduire  $V_{\text{dosage}}$  dans la formule de l'indice d'oxirane suivante :

$$I_{\text{oxirane}} \% = \frac{1,6 \cdot [HBr] \cdot V_{\text{dosage}}}{m_{\text{exactHTE}}}$$

## ANALYSE DU SOL

### 1. pH du sol (ISO 10390)

On ajoute à l'échantillon du sol qui est équivalent à 20 ml, cinq fois ce volume en eau. Après une agitation pendant 10 min et 2h de repos on effectue la lecture à l'aide d'un pH-mètre.

### 2. Humidité (ISO 11465)

L'humidité est déterminée selon la norme **AFNOR (NF X31-A02)**.

Le principe est un séchage à l'étuve à  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  d'une masse donnée de l'échantillon du sol  $m_i$  pendant 24h. L'humidité du sol est définie comme étant la différence entre la masse de la prise d'essai de l'échantillon de sol avant ( $m_i$ ) et après séchage ( $m_f$ ) rapportée à la masse initiale ( $m_i$ ).

$$\text{H}\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

$m_i$  : la masse en gramme de la prise d'essai avant séchage.

$m_f$  : la masse en gramme de la prise d'essai après séchage.

### 3. DETERMINATION DU PHOSPHORE ASSIMILABLE (ISO 11263)

Le dosage de phosphore assimilable se fait en trois étapes :

#### Etape 1 : L'extraction

- Peser 5g de terre fine, ajouter 100ml de  $\text{NaHCO}_3$  (0.5N) ;
- Ajouter une pincée de charbon actif jusqu'à l'obtention d'une solution claire ;
- Agiter pendant 1h puis filtrer.

#### Etape 2 : Complexation et réduction.

- Prélever 5ml du filtrat ;
- Ajouter 3ml du réactif chloro-sulfo-molybdique et laisser le  $\text{CO}_2$  se dégager ;
- Ajouter 15ml d'eau distillée ;
- Ajouter 2ml d'acide ascorbique, puis chauffer au bain marie à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5mn, jusqu'au développement d'une couleur bleue.

#### Etape 3 : dosage par calorimétrie

- Passer au calorimètre pour effectuer une lecture de la densité optique ;
- Passer également à la gamme étalon pour le calcul du coefficient de lecture (C).

#### CALCUL

Le phosphore assimilable dosé est exprimé sous la forme de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en ppm.

La formule de calcul est la suivante :

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (ppm)} = X \cdot \frac{U}{v} \cdot \frac{V}{P}$$

X : concentration obtenue en fonction du coefficient de lecture ( $X = Lx/C$ )

U : volume colorimétrique (25ml)

v : volume de la prise d'essai (5ml)

V : volume de la solution d'extraction (100ml)

P : poids de la prise d'essai de terre (5g)

#### 4. DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL (ISO 11261)

Ce dosage se fait en deux étapes :

##### Étape 1 : Minéralisation

- On introduit 0,5 g de terre dans un matras de KJELDAHL, on ajoute de l'eau distillée et on agite légèrement puis on le laisse reposer pendant 30 minutes ;
- On rajoute : une pincée de l'indicateur colorée, 20 ml d'acide sulfurique concentré ;
- On porte à la rampe d'attaque ; on chauffe d'abord doucement jusqu'à ce que l'eau soit évaporée puis on augmente la chaleur et on laisse bouillir ;
- On continue le chauffage une heure après la décoloration et on laisse refroidir ;
- Après refroidissement, on verse le contenu des matras dans des fioles de 100 ml, on ajoute de l'eau distillée pour rassembler tous ce qui a au fond des matras ;
- On complète dans les fioles avec de l'eau distillée à 100 ml.

##### Étape 2 : Distillation et dosage

- Dans un erlenmeyer, on met 10 ml de l'acide borique à 2% et 3 gouttes d'indicateur coloré ;
- On plonge le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation dans la solution contenant dans l'erlenmeyer ;
- Après avoir l'agiter, on prélève 20 ml de la solution de la terre (la solution mère) qu'on le met dans le matras de KJELDAHL ;
- On ajoute à ce dernier 20 ml de la soude (1N) puis on commence à chauffer et distiller jusqu'à ce que 50 ml de distillat soit recueillis ;
- On abaisse l'erlenmeyer et on lave le tube avec de l'eau distillée ;
- Le dosage des  $\text{NH}_3$  se fait par titrage avec l'acide sulfurique (0.005N) ;
- On arrête le dosage quand la couleur bleu disparaît ;
- L'essai à blanc a été fait avec la même quantité de réactifs.

**CALCUL**

$$N_{\text{Total}}(\%) = N \cdot (X - Y) \cdot \frac{V}{v} \cdot \frac{100}{P}$$

X : nombre en (ml) d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour le dosage de l'échantillon.

Y : nombre en (ml) d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) utilisé pour le blanc.

N : normalité de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (0.05N).

P : poids de l'échantillon.

V : volume de la fiole jaugée (100 ml).

v : volume prélevé de la fiole (20 ml).

**5. CARBONE ORGANIQUE TOTAL**

- On pèse 0.25 g de terre séchée à l'air libre qu'on met dans un ballon de 250 ml puis on ajoute :  
10 ml de la solution de bichromate de potassium (0,2 N) ;
- 15 ml de la solution d'acide sulfurique concentré ;
- On couvre le ballon par un verre de montre et on le place sur une chauffe ballon ;
- Après la chute de la première goutte d'eau, on compte 5 minutes et on retire le ballon ;
- On laisse refroidir et on transpose son contenu dans une fiole jaugée de 200 ml puis on complète avec de l'eau distillée ;
- On prélève 20 ml de cette solution et on les transpose dans un erlenmeyer auquel on rajoute :  
150 ml d'eau distillée, 0,5 g de fluorure de sodium (NaF) et 4 à 5 gouttes de solution de diphénylamine ;
- En agitant, on titre l'excès de bichromate avec le sel de *Mohr* jusqu'à obtention d'une couleur verte ;
- On refait le même mode opératoire avec un témoin (sans sol).

**CALCUL**

La formule qui permet de calculer le taux de carbone organique totale dans le sol est la suivante :

$$C_{\text{Organique Total}}(\%) = \frac{(Y-X) \cdot 0,615 \cdot \left(\frac{100}{V}\right) \cdot \left(\frac{100}{P}\right)}{1000}$$

Avec :

X : Volume de solution de sel de *Mohr* utilisée pour doser l'échantillon de sol (ml) ;

Y : volume de solution de sel de *Mohr* utilisé pour le dosage du témoin (ml) ;

V : volume de l'aliquote (20ml) ;

P : poids de la prise d'essai.

## 6. MATIERES ORGANIQUES

La matière organique est mesurée selon la norme (*NF X 31-071*). On met dans l'étuve à 105°C pendant 1h, une masse bien déterminée d'un échantillon du sol ( $m_1$ ), ensuite on l'introduit dans un four à 550°C pendant 20 min ( $m_2$ ), la matière organique totale est égale à :

$$\text{MatOrg (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

## 7. ANALYSE BIOLOGIQUE DU SOL

La détermination de la masse microbienne du sol se fait en deux étapes :

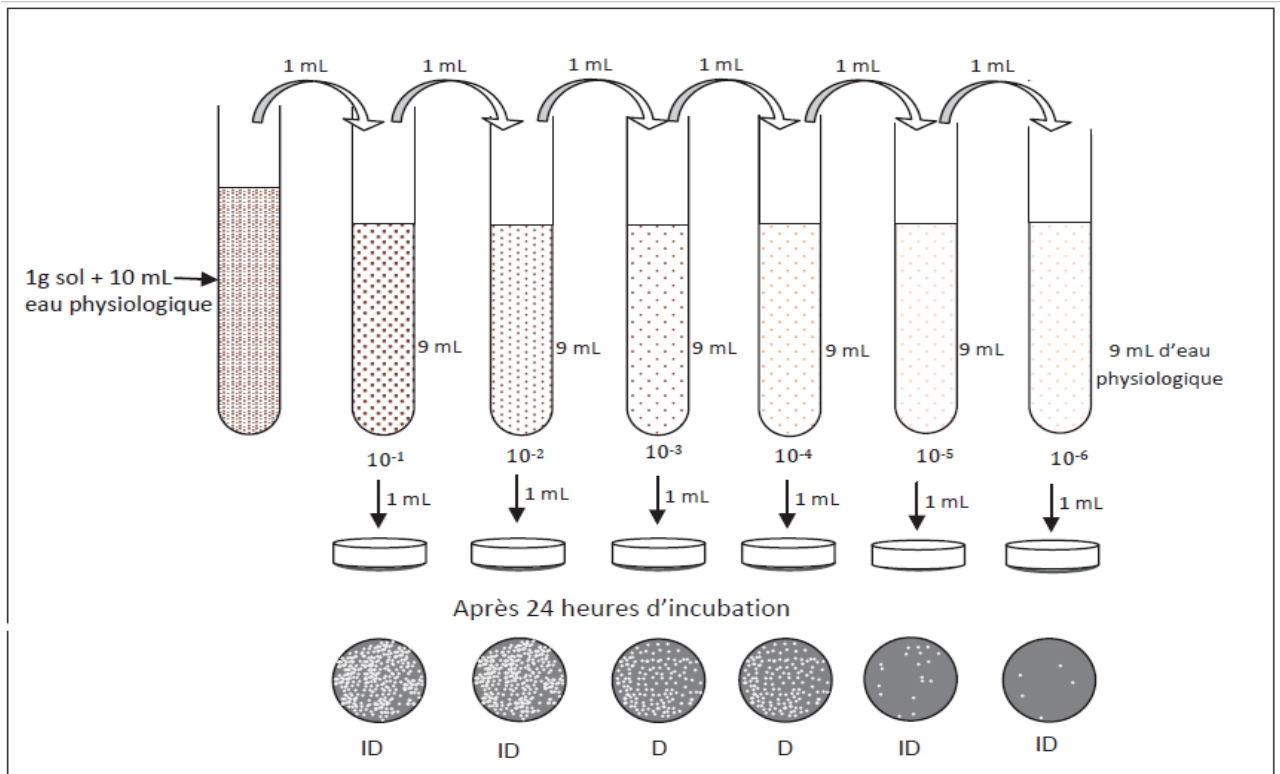
### PREPARATION DES DILUTIONS

- On prépare sept tubes à essais numérotés de 1 à 7, le premier tube contient 10 ml d'eau distillée et les six autres contenant chacun (9ml) d'eau distillée ;
- On prépare une solution mère dans le premier tube où on mélange 1 g de sol dans 10 ml d'eau distillée sur laquelle on effectue des dilutions successives jusqu'à 6 dilutions ;
- On agite bien la solution mère et on prélève 1 ml de cette dernière à l'aide d'une micropipette qu'on dilue dans 9 ml d'eau distillée qui se trouve dans le deuxième tube, on obtient alors une solution 10 fois diluée (dilution  $10^{-1}$ ) ;
- Prélever ensuite 1 ml de ce deuxième tube pour être transféré dans le troisième tube pour obtenir une dilution de  $10^{-2}$ , et ainsi de suite afin de préparer les dilutions  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$ .

### DENOMBREMENT

A partir des dilutions préparées, et à l'aide d'une micropipette, on ensemence 1 ml de chaque solution dans une boîte de pétri et on verse la gélose nutritive déjà préparée. Après une incubation dans une étuve microbiologique à 37°C pendant 48 heures, les bactéries qui ont été invisibles à l'œil nu se multiplient en développant des colonies qui sont dénombrées.





**Figure 46** - Etapes de dénombrement de la biomasse.