

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Monsieur AMROUCHE Yassine

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THÈME

Etude du comportement d'un nouveau matériau à base d'un
mélange PEbd/PLA dans le sol et dans l'eau

Soutenu le : 29/06/2011 devant le jury suivant :

Président :	M. H. GRIB	Maître de conférences à l'ENP
Promotrices :	Mme. B. BOUBEKEUR Mme. N. BELHANECHÉ	Maître-assistante à l'Université de Boumerdes Professeur à l'ENP
Examinatrice:	Mme. Y. DJEMAI-ZOGLACHE	Maître-assistante à l'ENP
Invité:	M. H. BALOUL	Doctorant à l'ENP

PROMOTION 2010/2011

« REMERCIEMENTS »

Il n'y a guère au monde un plus bel excès que celui de la reconnaissance...

Au bout de mes cinq années d'études au sein de l'Ecole Polytechnique, j'ai le grand plaisir d'exprimer ma grande gratitude envers les personnes en qui j'ai trouvé un soutien.

Mes premières pensées se dirigent tout naturellement vers mes deux directrices de thèse madame Boubekour, Bahia maître assistante à l'université de Boumerdes, et madame Belhaneche Naima, professeur à l'ENP, pour le formidable encadrement qu'elles m'ont accordé tout au long de ce travail. Je ne peux que les remercier, non seulement pour leurs compétences scientifiques, mais aussi pour leurs qualités humaines et pour la confiance qu'elles m'ont toujours témoignée. Merci Beaucoup...

Je remercie sincèrement monsieur Grib Hocine, maître de conférences à l'école polytechnique d'Alger, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse également ma profonde reconnaissance à madame Djemai-Zoghlache Yamina maître assistante à l'ENP, et monsieur Baloul Hakim Doctorant à l'ENP, pour avoir accepté de juger mon travail et de participer à mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

A tous mes amis de longue date... en particulier Samir, pour ne cesser de m'encourager, me conseiller, et Amel, pour me faire constamment sentir à quel point je suis unique... Merci.

Je remercie bien évidemment mes amis de l'école, ainsi que toutes les personnes avec qui j'ai partagé des moments agréables au laboratoire et ailleurs, merci à Nadia, Nazim, Bachir, Mehdi, Zaki, Yasmine, Rym, Lilia, Chaïma, Amina, Doria, Imed, et Walid.

Je ne pourrai terminer cette page sans dire un énorme MERCI à ma famille. Merci Papa pour ta sagesse, et ton regard plein de fierté... Merci

Maman pour ta tendresse, tes sacrifices.. Merci Imene, Latifa, et Hayet pour être ce que vous êtes, des sœurs que, pour le monde entier je ne cesserai pas d'aimer... Tout ce que je suis est le fruit de vos sacrifices et j'espère être toujours à la hauteur. Que le Bon Dieu vous protège...

(-;

... A mon ordinateur qui, malgré quelques signes de révolte, a toujours supporté mes horaires de travail, a créé, ouvert, modifié, traité, converti et enregistré pas moins de 1000 fichiers informatiques dans mon dossier « PFE » ...

(-;

Table de matières :

REMERCIEMENTS	i
TABLE DE MATIERES	ii
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	v
LISTE DES ANNEXES	vi
LISTE DES PRINCIPALES ABREVIATIONS	vii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : L'ACIDE POLYLACTIQUE	4
I.1 Introduction :	4
I.2. Monomère (l'acide lactique) :	5
I.3. Historique de l'acide polylactique :	5
I.4. Procédés de fabrication de l'acide polylactique :	6
I.5. Propriétés :	8
I.6. Applications :	9
I.7. Perspectives :	11
I.8. Impact environnemental :	12
CHAPITRE II : LE POLYETHYLENE BASSE DENSITE	13
II.1. Introduction :	13
II.2. Historique du PEbd :	14
II.3. Procédés de fabrication du PEbd :	15
II.3.1. Les polyéthylènes basse densité ramifiés (ou radicalaires) (PEbdr) :	15
II.3.2. Les polyéthylènes basse densité linéaires (PEbdl) :	17
II.4. Propriétés du PEbd.....	19
II.4.1. Propriétés thermiques.....	19
II.4.2. Propriétés physiques.....	19
II.4.3. Propriétés chimiques	19
II.4.4. Miscibilité, réactivité.....	19
II.4.5. Propriétés mécaniques.....	20
II.4.6. Propriétés électriques	20
II.5. Applications :	21
II.6. Impact environnemental.....	21

CHAPITRE III : GENERALITES SUR LE SOL	22
III.1. Définition :.....	22
III.2. Constituants et organisation du sol :	22
III.2.1. Organisation du sol : phase solide liquide et gazeuse :.....	22
III.2.2. Constituants du sol :.....	24
III.2.2.1 Constituants minéraux :	24
III.2.2.2 Constituants organiques :.....	25
III.2.2.3 Complexe argilo-humique :	25
III.2.3. Granulométrie des constituants (Texture du sol) :.....	26
III.3. Activité biologique du sol.....	27
III.3.1. La faune du sol.....	27
III.3.1.1. La composition :	27
III.3.1.2. Le rôle	28
III.3.2. La flore du sol.....	28
III.3.2.1. Composition et classement	28
III.3.2.2. Facteurs favorisant la flore du sol.....	28
III.4. Pollution des sols	29
CHAPITRE IV : LA DEGRADATION DES POLYMERES	31
IV.1. Biodégradation des polymères :.....	31
IV.1.1 Introduction	31
IV.1.2. Définition de la biodégradation	31
IV.1.3. Processus de la biodégradation.....	32
IV.1.4. Facteurs influençant la biodégradation.....	33
IV.1.5. Normes et projets de normes	34
IV.2. Hydrolyse chimique des polymères :.....	36
IV.2.1. Introduction	36
IV.2.2. Définition :.....	37
IV.2.3. Facteurs influençant l'hydrolyse :	37
CHAPITRE V : MATERIELS ET METHODES UTILISES	39
V. 1. Méthodologie expérimentale :	39
V.1.1. Dégradation biologique dans le sol :.....	40
V.1.2. Dégradation chimique dans l'eau de pluie :.....	40
V.1.2.1. Hydrolyse à température ambiante :	40
V.1.2.2. Hydrolyse à température élevée:.....	40
V.2. Appareillages et méthodes d'analyse :.....	41

V.2.1. Evolution de la perte de masse :.....	41
V.2.2. Evolution du pH :.....	41
V.2.3. Evolution de l'humidité du sol :.....	41
V.2.4. Evolution de la matière organique dans le sol :.....	41
V.2.5. Analyse du sol :.....	42
V.2.6. Analyse microbiologique :.....	42
V.2.6.1. Méthode de dilutions :.....	42
V.2.6.2. Dénombrement :.....	42
V.2.7. Observation microscopique :.....	43
V.2.8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :.....	43
V.2.8.1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge.....	43
V.2.8.2. Vibration de valence et vibration de déformation.....	44
V.2.8.3. Préparation des échantillons :.....	45
CHAPITRE VI : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	46
VI.1. Evolution de la perte de masse	46
VI.1.1. Dans le sol :.....	46
VI.1.2. Dans l'eau :.....	47
VI.1.2.1. A Température ambiante :.....	47
VI.1.2.2. A Température élevée :.....	47
VI.2. Evolution du pH.....	48
VI.2.1. Dans le sol :.....	48
VI.2.2. Dans l'eau :.....	48
VI.3. Evolution de l'humidité du sol	48
VI.4. Evolution de la matière organique dans le sol.....	48
VI.5. Analyse du sol	48
VI.5.1. Analyse granulométrique :.....	48
VI.5.2. Matière organiques :.....	48
VI.5.3. Réserves minérales :.....	49
VI.6. Analyse microbiologique.....	49
VI.7. Observation microscopique.....	50
VI.8. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	52
VI.8.1. Echantillons vieillis dans le sol	52
VI.8.2 Echantillons vieillis dans l'eau de pluie à 80°C	56
CONCLUSION GENERALE.....	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	62
ANNEXES.....	65

Liste des Figures

Figure I. 1. Structure de l'acide lactique -CH ₃ CH(OH)COOH [3].	5
Figure I. 2. Les deux énantiomères de l'acide lactique [3].	5
Figure I. 3. Représentation chimique de la polymérisation du PLA [5].	6
Figure I. 4. Processus d'élaboration du PLA à partir du plan de maïs [4].	7
Figure I. 5. Croissance du marché des polymères biodégradable [11].	10
Figure II. 1. Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène [16].	14
Figure III. 1. Volumes et masses des constituants solides, liquides et gazeux du sol [23].	23
Figure III. 2. Les diverses formes de contamination des sols et leurs conséquences [31].	30
Figure IV. 1. Processus de la biodégradation d'un matériau [35].	33
Figure IV. 2. Quelques groupements polaires présents dans les polymères hydrosolubles [42].	36
Figure V. 1. Interféromètre de MICHELSON [51].	44
Figure VI. 1. Evolution de la perte de masse pour les différentes formulations dans le sol.	46
Figure VI. 2. Evolution de la perte de masse pour les différentes formulations dans l'eau à 80°C.	47
Figure VI. 3. Photos du PEbd seul.	50
Figure VI. 4. Photos mélange PEbd/PLA (80/20).	50
Figure VI. 5. Photos mélanges PEbd/PLA (50/50).	51
Figure VI. 6. Photos mélanges PEbd/PLA (20/80).	51
Figure VI. 7. Photos du PLA seul.	52
Figure VI. 8. Spectres IR du PEbd vieilli dans le sol.	53
Figure VI. 9. Spectres IR du mélange PEbd/PLA (80/20) vieilli dans le sol.	54
Figure VI. 10. Spectres IR du mélange PEbd/PLA (50/50) vieilli dans le sol.	55
Figure VI. 11. Spectres IR du PLA vieilli dans le sol.	56
Figure VI. 12. Spectre IR du mélange PEbd/PLA (80/20) vieilli dans l'eau.	57
Figure VI. 13. Spectre IR du mélange PEbd/PLA (50/50) vieilli dans l'eau.	58
Figure VI. 14. Spectre IR du PLA vieilli dans l'eau.	58

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile [8].	9
Tableau I. 2. Sociétés présentes sur le marché du PLA [12].	11
Tableau I. 3. Polymères biobasés biodégradables : Marché 2010 et prévisions 2020 [14].	11
Tableau II. 1. Paramètres techniques du PEBDr [20].	17
Tableau II. 2. Propriétés mécanique des différents types du PEBD [21].	20
Tableau II. 3. Propriétés électriques du PEBD [21].	20
Tableau III. 1. Classification des principales phases minérales retrouvées dans les sols [24].	24
Tableau VI. 1. Granulométrie du sol.	48
Tableau VI. 2. Evolution de la concentration en micro-organisme en UFC.	49

Liste des Annexes

Annexe 1. <i>Comparaison des classes granulométrique dans 4 systèmes de classification [23].</i>	65
Annexe 2. <i>Exemple de certification de biodégradabilité sur le PLA (HYCAIL®).</i>	66
Annexe 3. <i>Représentation du graphique triangulaire.</i>	67
Annexe 4. <i>L'évolution de la perte de masse pour les différentes formulations dans le sol.</i>	68
Annexe 5. <i>L'évolution de la perte de masse pour les différentes formulations dans l'eau à 80°C.</i>	68

Liste des principales abréviations :

°C	Degré Celsius
DPM	Distribution du poids moléculaire.
g	Gramme.
GPa	Giga pascal.
Mi	Matières inorganiques
MOS	Matières organiques du sol
mn	Minute
MPa	Méga pascal
PE	Polyéthylène
PEbd	Polyéthylène basse densité
PEbdL	Polyéthylène basse densité linéaire
PEbdr	Polyéthylène basse densité radicalaire
PEhd	Polyéthylène haute densité
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLA	Acide Polylactique
ppm	Partie par million
Tv	Température de transition vitreuse
UFC	Unité Formant colonie

INTRODUCTION GENERALE

*Quand le dernier arbre
sera abattu, La dernière
rivière empoisonnée, Le
dernier poisson pêché,
Alors vous découvrirez Que
l'argent ne se mange pas.*

[Proverbe Cri
(Indiens du Canada)]

La prise de conscience actuelle face aux problèmes de pollution et la nécessité de protéger l'environnement ont focalisé l'attention sur le devenir après usage des matériaux polymères appelés communément " plastiques ". Ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... De nos jours, plus de 150 millions de tonnes de plastiques sont produits annuellement dans le monde entier. La production de ces derniers ainsi que leur consommation ne cesse d'augmenter [1]. Ils sont devenus indispensables, mais le traitement des déchets qu'ils engendrent est un problème de société tout autant que de protection de la vie.

Les déchets plastiques représentent un vrai désastre environnemental, du fait de leur imperméabilité, les matières plastiques mises en décharges favorisent la formation de poches de gaz (par exemple, le méthane), ce qui augmente le risque d'incendies et d'explosions dans les décharges non contrôlées ; ils sont aussi responsables d'une pollution visuelle causée par les emballages (sachets, boîtes, gobelets, bouteilles..) rencontrés partout: accrochés aux grillages et aux arbres, accumulés dans les fossés, bouchant les canaux d'évacuation d'eaux usées, dans les rues, dans les champs, en forêt, en mer. En marge de la nocivité des sachets, leur fabrication contribue également à l'épuisement des réserves naturelles de pétrole, source d'énergie fossile, donc non renouvelable, que la nature a mis des millions d'années à fabriquer.

Diverses solutions sont actuellement envisagées et mises en œuvre : recyclage, incinération, pyrolyse, compostage, dégradation chimique et biodégradation.

Une des stratégies qui pourrait permettre de résoudre ces difficultés de façon radicale consiste à concevoir des matériaux qui, une fois utilisés, seront facilement éliminés/assimilés par l'environnement. De tels polymères sont dits biodégradables, ils peuvent être recyclés totalement par l'intermédiaire de la nature, solution choisie par elle-même pour les biopolymères et les matériaux vivants.

En pratique, la substitution reste limitée pour des raisons de propriétés physiques souvent incompatibles avec les applications visées (résistance à l'humidité, tenue en température, propriétés mécaniques) et surtout pour des raisons de coût trop élevé qui reste l'inconvénient majeur de ces matériaux vivants.

Une alternative serait de minimiser les quantités de matières plastiques non dégradables par des substituts biodégradables et éco-compatibles, en plus de l'intérêt purement scientifique et du challenge que représente la miscibilité des polymères, il y a d'autres raisons pour approfondir les recherches sur les mélanges polymères, notamment:

- i) Des raisons technologiques: Recherche de «nouveaux matériaux » avec de nouvelles propriétés,
- ii) Des besoins industriels: «polymères modifiés »pour des applications spécifiques nouvelles,
- iii) Raisons économiques: élaboration des matériaux moins coûteux, avec de bonnes propriétés à partir des polymères issus de sources renouvelables.
- iv) Des considérations environnementales : Le recyclage des matériaux.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement dans le sol et dans l'eau d'un matériau nouveau élaboré à partir de l'acide polylactique (PLA) issu de sources renouvelables complètement biodégradable et hydrolysable [2], et le polyéthylène basse densité (PEbd) issu du pétrole mais possédant des propriétés intéressantes et utilisé en masse dans l'industrie des matières plastiques.

A cet effet, cinq formulations de PEbd/PLA (0/100, 80/20, 50/50, 20/80, 100/0) ont été testées.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres. Les deux premiers chapitres sont consacrés à une description de nos deux matériaux d'étude, en l'occurrence l'acide polylactique et le

polyéthylène basse densité. Différents aspects sont abordés, leurs procédés de fabrication, leurs propriétés, domaines d'application, mais également leurs impacts sur l'environnement.

Le troisième chapitre porte sur le sol, son organisation, ses constituants, son activité biologique ainsi que la pollution du sol.

Le quatrième chapitre présente un rappel théorique de la biodégradation des polymères, et s'intéresse particulièrement aux processus et aux facteurs influençant la biodégradation et l'hydrolyse chimique. Ce chapitre introduit également les normes et les projets de normes sur la biodégradabilité.

Il ne s'agit pas de présenter ici une étude bibliographique exhaustive, mais de proposer une synthèse destinée à apporter les éléments nécessaires pour les travaux présentés dans ce mémoire.

Enfin une partie expérimentale comportera le matériel utilisé et les résultats obtenus. Elle est suivie d'une conclusion.

L'ACIDE POLYLACTIQUE

*Je crois que dans ce monde
la principale raison de
vivre
C'est la découverte*

[James Dean]

I.1 Introduction :

L'acide polylactique (PLA), un polymère issu de l'amidon de maïs, s'est vite distingué pour sa polyvalence en termes de possibilités de transformation et la variété des applications. Sur un plan commercial: l'origine végétale, mais aussi et surtout la compostabilité de son matériau.

En effet, à la différence des plastiques traditionnels, le PLA possède la particularité de se transformer dans ses éléments constitutifs (dioxyde de carbone et eau), au bout d'une courte période, en milieu spécifique. Son emploi à large échelle représentait donc une solution à l'épineuse question de l'élimination des déchets d'emballages, mais aussi aux problèmes – très médiatisés d'ailleurs – de pollutions des sols et des océans. [2]

L'acide polylactique copolymères a largement été étudié. Il a gagné une popularité croissante comme un composant de matières biodégradables dans les applications pharmaceutiques, biomédicales et environnementales. Le PLA figure parmi les biopolymères les plus demandés, car c'est l'un des moins chers, et l'on maîtrise bien sa transformation en bouteilles ou en films [2].

I.2. Monomère (l'acide lactique) :

L'acide 2-hydroxypropanoïque, encore appelé acide lactique, le monomère de l'acide polylactique, est l'acide organique que l'on rencontre dans l'organisme des animaux et des plantes. C'est un acide carboxylique hydroxylé de formule $C_3H_6O_3$.

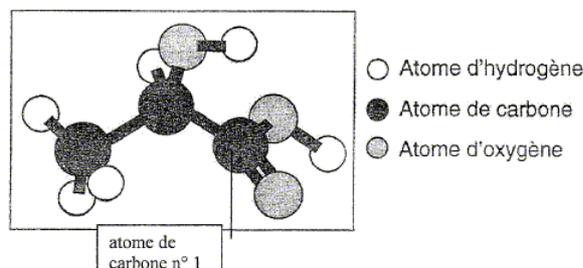


Figure I. 1. Structure de l'acide lactique $-CH_3CH(OH)COOH$ [3].

L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (voir **Figure I.2**)

- (R)-acide lactique ou D(-)-acide lactique
- (S)-acide lactique ou L(+)-acide lactique

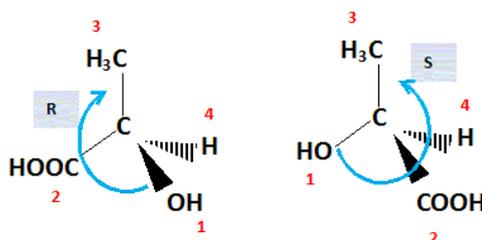


Figure I. 2. Les deux énantiomères de l'acide lactique [3].

I.3. Historique de l'acide polylactique :

Comme son nom l'indique, c'est dans le lait que, en 1780, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) a trouvé un acide qu'il a séparé en cristallisant un sel de calcium. Scheele avait découvert « l'acide lactique » mais il pensait avoir trouvé un composant du lait et non un produit de fermentation du lait. L'acide lactique a été ainsi employé pendant des siècles comme conservateur dans beaucoup de produits alimentaires [4].

Ainsi, l'acide polylactique, un polyester aliphatique biodégradable, produit à partir des ressources renouvelables, a suscité beaucoup d'attention dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs. Les monomères d'acide lactique sont obtenus à partir de la fermentation de féculé de maïs et de sucre. La polymérisation de l'acide lactique produit un polyester thermoplastique biodégradable possédant une biocompatibilité et des propriétés physiques assez bonnes comparées aux autres biopolymères [5].

1.4. Procédés de fabrication de l'acide polylactique :

L'acide lactique est aisément obtenu par la fermentation des amidons, habituellement du maïs. La polymérisation du dimère cyclique correspondant, lactide, fournit l'acide polylactique, un polyester thermoplastique biodégradable de plus en plus important. Puisqu'un catalyseur toxique est normalement employé pour cette polymérisation, un autre catalyseur plus bénin est souhaitable pour le PLA : le catalyseur sodium est alors utilisé [6]. Le procédé de polymérisation est décrit sur la **Figure I.3**.

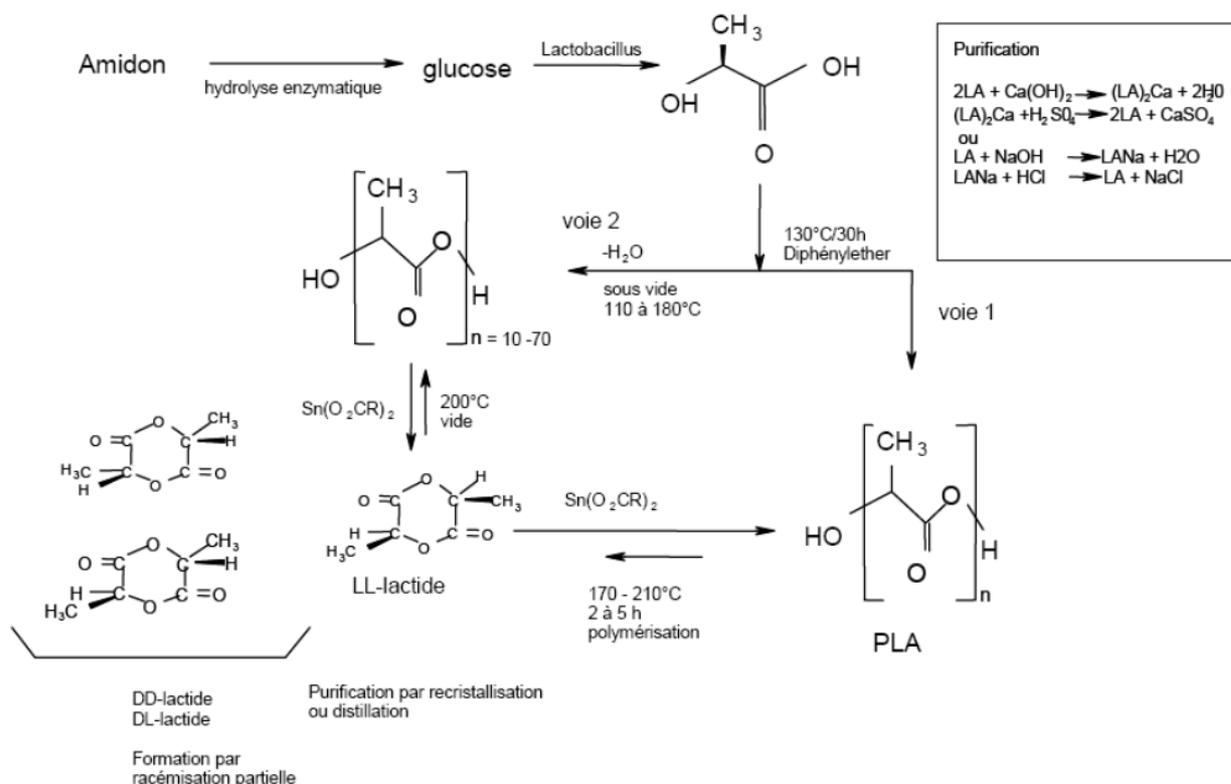


Figure I. 3. Représentation chimique de la polymérisation du PLA [5].

La **Figure I.4** représente d'une façon plus explicite l'origine de l'amidon ainsi que sa transformation en acide polylactique :

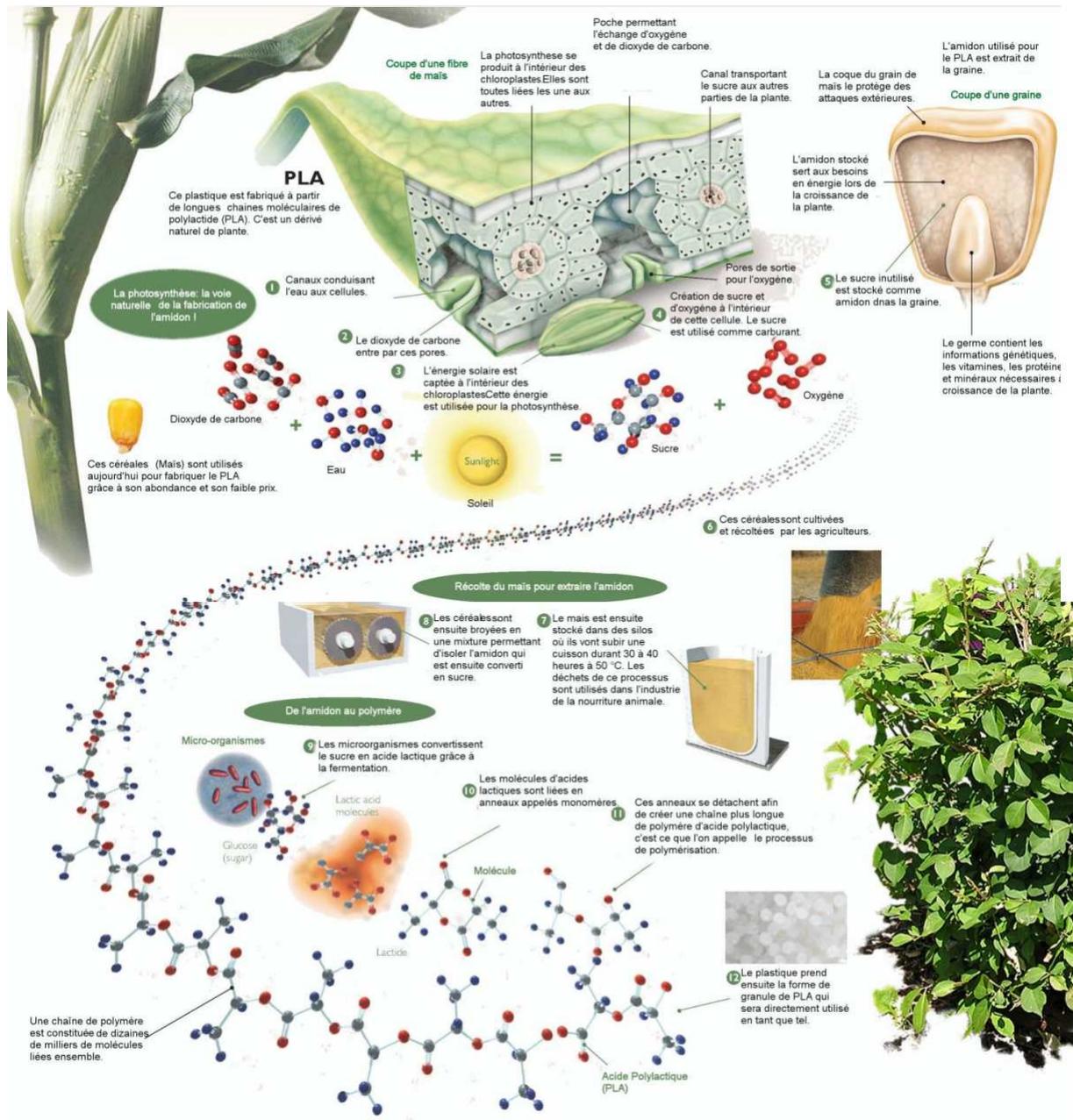


Figure I. 4. Processus d'élaboration du PLA à partir du plan de maïs [4].

I.5. Propriétés :

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure linéaire, biodégradable et thermoplastique [7]. Il possède des propriétés particulières de biocompatibilité.

Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation.

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes de PLA existent : le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T_g) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- Une rigidité importante ;
- De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- Des propriétés de barrière aux gaz (O_2 , CO_2) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- Une tension superficielle permettant une impression facile ;
- Une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur. Le **Tableau I.1** présente les températures de fusion de différents PLA et de quelques polymères d'origine fossile.

Tableau I.1. Températures de fusion de différents PLA et de polymères d'origine fossile [8].

Polyester	Température de fusion (°C)
PLA	130
P(L)LA	180
Stéréo-complexes de PLA ⁽¹⁾	230
Nylon	215
Fibres polyester	255
PET	255

(1) mélange de P(L)LA et de P(D)LA de plus haute cristallinité

La température de fusion du P(L)LA peut être augmentée de ~50 °C en mélangeant le P(L)LA avec le P(D)LA [8]. Le P(D)LA et le P(L)LA forment un stéréo-complexe hautement régulier de plus grande cristallinité. La stabilité en température est maximisée lorsqu'un mélange 50/50 est employé.

I.6. Applications :

Les applications du PLA étaient limitées au domaine biomédical à cause de la biocompatibilité de ces matériaux vis-à-vis des tissus humains. Mais il est vite apparu sur le marché des emballages dits bio, fabriqués en PLA, d'une part, pour sa biodégradabilité une fois à l'état de déchet mais aussi pour son caractère non toxique vis-à-vis des aliments, d'autre part il est aussi utilisé dans le domaine des textiles. On commence à le voir arriver dans le domaine des emballages de matériel électronique, comme les coques de téléphone et autres gadgets. Il va de soi que le PLA est bien parti pour remplacer les plastiques traditionnels non techniques compte tenu de sa biodégradabilité [5].

Cette course à la biodégradabilité des plastiques semblait logique, dans un contexte de forte croissance, où l'actualité environnementale se focalisait essentiellement sur les problématiques de surconsommation et d'élimination des déchets. La donne a changé depuis. Au milieu de la décennie 2000-2010, les bioplastiques – le PLA en particulier – ont commencé à devenir une réalité industrielle comme le témoignent les dizaines d'applications (barquettes, bouteilles, étiquettes, sacherie) dans des domaines variés (alimentaire, cosmétique) aux quatre coins du monde. Certes, la résine n'était pas miraculeuse. Sa perméabilité aux gaz et sa faible résistance à la chaleur – la température de transition vitreuse du PLA est de 60°C –, ne lui permettaient pas de suppléer aux propriétés barrière de certains films utilisés dans le conditionnement des viandes ou de résister à un passage au four à micro-ondes [10].

Les matériaux biodégradables séduisent aussi parce qu'ils offrent des propriétés physiques et des caractéristiques mécaniques intéressantes.

Leur emploi n'a cessé de progresser, notamment dans la filière de l'agriculture biologique, pour qui il était essentiel de se doter d'un emballage qui soit, aussi, le plus « bio » possible. Mont-Blanc Primeurs en France, Sainsbury's en Grande-Bretagne, et, plus récemment, l'italien Filogea, comptent parmi ces producteurs de produits bio qui se sont tournés vers les bioplastiques [10].

Le raisonnement est simple : alors que d'un côté, les ressources fossiles comme le pétrole, sont destinées à s'épuiser, de l'autre, les ressources végétales pourront, elles, continuer de fournir à volonté la matière première dont l'industrie a besoin. L'argument devient d'autant plus important que les cours des plastiques ont commencé à flamber à partir de 2008, du fait de la concentration de l'offre et des hausses des prix du pétrole, rendant les bioplastiques plus compétitifs qu'ils ne l'étaient auparavant. A cette période, le rapport de prix entre un 1 kg de polyéthylène téréphtalate (PET) et 1 kg de PLA est de l'ordre de 1 à 1,5-2 alors qu'il était plutôt de 1 à 4 en 2000 [10].

La **figure I.5** représente la croissance du marché mondial des polymères biodégradables :

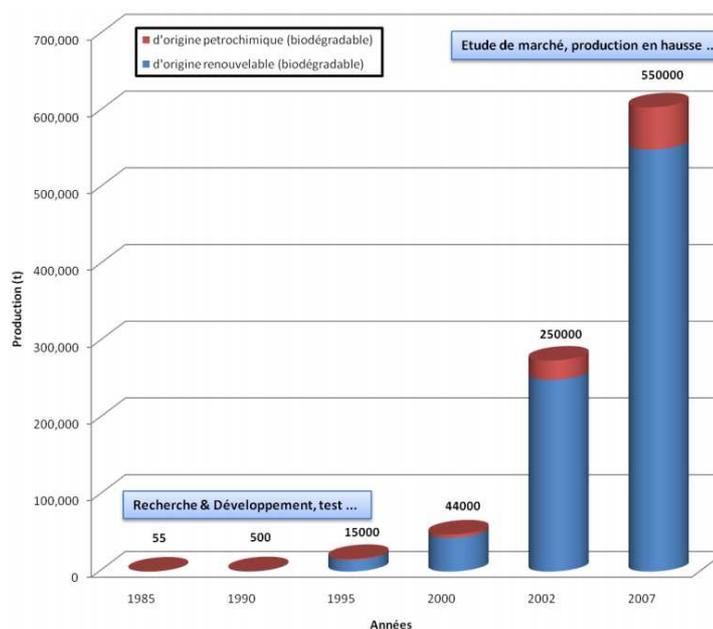


Figure I. 5. Croissance du marché des polymères biodégradable [11].

Quelques sociétés importantes présentes sur le marché du PLA sont reprises au **Tableau I.2**.

Tableau I. 2. Sociétés présentes sur le marché du PLA [12].

Société	Pays	Produit
NatureWorks (filiale de Cargill)	Etats-Unis	PLA
Mitsui Toatsu	Japon	PLA
Futerro (BE, joint venture entre Galactic et Total)	Belgique	Au stade de l'unité de démonstration de PLA
PURAC Biomaterials	Pays-Bas	PLA
Uhde Inventa-Fischer	Allemagne	PLA
De Saedeleir (DS Fibres)	Belgique	Transformation du PLA
Huhtamaki	Finlande	Transformation du PLA
Hisun Biomaterials ²⁶	China	PLA

1.7. Perspectives :

Le PLA a de beaux jours devant lui, ne serait-ce que si l'on regarde la croissance mondiale annuelle de l'acide lactique qui est actuellement de 15% [13]. L'acide polylactique était jusqu'à présent principalement utilisé dans le domaine médical et pharmaceutique, marchés à haute valeur ajoutée.

Enfin l'utilisation de l'acide polylactique pour des applications de commodité impose une chute de son coût de production afin d'avoir un prix final comparable aux polymères conventionnels. C'est ce qu'une multitude de sociétés ont su développer afin de répondre à un besoin de plus en plus fort.

Les volumes de polymères biobasés biodégradables dans trois domaines d'application ainsi que leurs parts de marché dans chacun de ces domaines ont également été estimés pour 2010 et 2020 par le groupe EU-RRM de l'ERRMA (**Tableau I.3**).

Tableau I. 3. Polymères biobasés biodégradables : Marché 2010 et prévisions 2020 [14].

Domaine d'application	Volume total marché EU 2010 (t)	Volume « biobasé » marché EU 2010 (t)	Part de marché « biobasé » EU 2010 (%)	Volume total marché EU 2020 (t)	Volume « biobasé » marché EU 2020 (t)	Part de marché « biobasé » EU 2020 (%)
Sacs poubelle et à provisions	1.000.000	30.000	3,0	480.000	260.000	54,2
Vaisselle	220.000	3.000	1,4	220.000	33.000	15,0
Paillage pour l'agriculture	147.000	2.000	1,4	147.000	40.000	27,2
Total	1.367.000	35.000	2,6	847.000	333.000	39,3

Il ressort du **Tableau I.3** que les applications des polymères biobasés biodégradables dans les sacs poubelle et à provisions devraient connaître une croissance exceptionnelle dans les prochaines années, passant de 3 % de part de marché en 2010 à 54,2 % en 2020.

Actuellement, des sociétés très actives dans le secteur des polymères biobasés incluent Cargill (à travers sa filiale, NatureWorks, Etats-Unis), Novamont (Italie), BASF (Allemagne), Biotec (Allemagne), Braskem (Brésil), DOW (Etats-Unis), DuPont (Etats-Unis), Procter & Gamble (Etats-Unis), Roquette (France), Eastman (Pays-Bas), Solvay (Belgique), Coca-Cola (Etats-Unis) et UCB (Royaume-Uni).

I.8. Impact environnemental :

L'un des atouts de ces matériaux est d'être entièrement biodégradables ce qui permettrait de réduire de quelques précieux pour-cent l'accumulation des déchets plastiques et leurs nuisances à l'environnement et à l'être humain.

Le cycle biologique est entièrement bouclé en ce sens qu'au départ d'excédents agricoles, plus particulièrement de (poly) saccharides, la technologie visée produira de l'acide lactique, brique de synthèse du lactide et de l'acide polylactique, les matériaux polymères/composites en rentabilisant les sous-produits de la chaîne de production, et retournera à la biomasse après biodégradation [13].

En d'autres termes, le bilan de production de gaz à effet de serre et de déchets non transformables par la nature est nul, contrairement aux matériaux conventionnels actuellement utilisés et issus d'énergies fossiles non renouvelables [13].

POLYETHYLENE

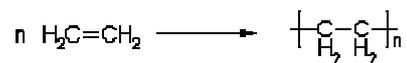
BASSE DENSITE

*Il ne sert à rien à l'homme
de gagner la Lune s'il vient
de perdre la Terre.*

[François Mauriac]

II.1. Introduction :

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène [15] :



Les PE (polyéthylènes) font partie des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'ils ont des propriétés qui leur confèrent une malléabilité à chaud et une thermoplasticité réversible [16].

Ils sont de natures différentes selon les modes de polymérisation :

- À partir d'une méthode à haute pression, on obtient un polymère très ramifié (**Figure I.1**) appelé le polyéthylène basse-densité PEbd.
- À l'inverse on utilise un procédé à basse pression pour obtenir le polyéthylène haute densité PEhd (linéaire donc plus compact que le précédent d'où son nom).

Il existe par ailleurs un autre type de PE, le PEmd (moyenne densité), c'est un intermédiaire entre les deux formes et n'a pas de caractéristique particulière ou intéressante. Il semble juste convenable de voir la répartition entre ces différentes formes sur la **figure II.1**.

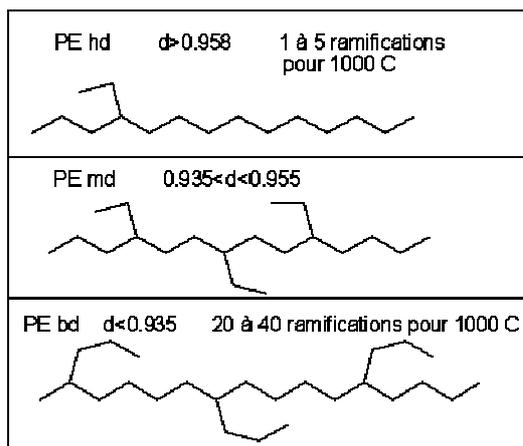


Figure II. 1. Conformations globales de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène [16].

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au polyéthylène basse densité PEbd qui est produit par polymérisation de l'éthylène, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300 °C.

II.2. Historique du PEbd :

Le polyéthylène est la polyoléfine (thermoplastique) la plus anciennement préparée industriellement [17].

Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins, les chimistes d'IG Farben avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et, bien plus tôt, en 1890, Bamberger et Tschirner du polyéthylène linéaire $(-\text{CH}_2)_n-$ à partir du diazométhane dissous dans de l'éther.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société ICI, qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170 °C et 1 400 bar, fabrique accidentellement en 1933, puis, volontairement en 1935, les premiers grains de polyéthylène.

Ensuite commence la période du développement industriel :

- en 1937, la première unité pilote est mise en service et l'on démarre des études sur les procédés en autoclave et tubulaire ;
- en 1939, ICI met en service une usine de 100 t /an de capacité ;
- en 1944, le procédé d'ICI est l'objet d'une variante : la polymérisation est réalisée par BASF dans un réacteur tubulaire à des pressions atteignant 4000 bar ;

- en 1946, 24 usines fonctionnent déjà aux États-Unis et en Grande-Bretagne ;
- en 1954, les premières unités industrielles sont démarrées en France par Éthylène Plastique (actuellement Enichem) sous licence ICI (procédé en autoclave) ;
- en 1964, la première unité industrielle en France est mise en route selon le procédé tubulaire par Aquitaine Organico (actuellement Elf Atochem).

De 1970 à 1980, les deux procédés haute pression ont été développés. La capacité mondiale a triplé pour atteindre 15 millions de tonnes en 1980.

La même décennie a vu le développement des procédés par catalyse organométallique pour la production de polyéthylène haute densité (PE-HD) et de polyéthylènes basse densité linéaires (PE-BDL), respectivement homopolymère de l'éthylène et copolymères éthylène - oléfine (Dupont of Canada, Union Carbide, Enichem).

En 1978, Union Carbide a lancé le polyéthylène linéaire par un procédé en lit fluidisé. En quinze ans, la capacité mondiale a atteint 10 millions de tonnes stoppant le développement de nouvelles capacités utilisant le procédé haute pression.

De 1980 à 1992, la capacité mondiale en PE-BD ramifié a peu évolué. En 1992, elle approchait les 17 millions de tonnes.

II.3. Procédés de fabrication du PEbd :

Les PEbd sont classés, en deux familles suivant le mode de fabrication :

II.3.1. Les polyéthylènes basse densité ramifiés (ou radicalaires) (PEbdr) :

Polymérisés en présence d'un 'générateur-initiateur' de radicaux libres, ils sont obtenus par des procédés de fabrication à haute pression à des températures allant de 150 à 300°C. Ces procédés conduisent à des PE contenant des ramifications courtes (2 à 5 C) et longues (> 5 C) [18].

La réaction de polymérisation est très exothermique, l'enthalpie de polymérisation étant de l'ordre de $3,6 \times 10^6$ J par kilogramme de polymère formé [19]. La proportion d'éthylène polymérisée est de 10 à 25 %. Le temps de séjour en réacteur est très court (environ 30 s) [19]. Deux types de réacteurs sont utilisés pour la production de PEbdr : soit un bac à agitation (procédé autoclave) ou réacteur tubulaire.

Le choix entre le réacteur tubulaire ou autoclave est principalement dicté par les propriétés du produit que l'industriel souhaite obtenir. En principe, le procédé tubulaire est préféré pour fabriquer des résines avec des bonnes propriétés optiques, alors que seul le procédé autoclave peut fabriquer de bonnes résines de revêtement par extrusion et des produits copolymères plus homogènes. Des produits d'utilisation générale peuvent être fabriqués par les deux technologies. Le niveau de conversion de l'éthylène obtenu dans le procédé tubulaire est généralement supérieur à celui obtenu dans le procédé autoclave. Cependant, en raison du niveau de pression inférieur, qui caractérise ce dernier, la consommation énergétique finale par tonne de polyéthylène produite peut être la même pour les deux procédés. Des facteurs importants, qui influent sur le niveau de conversion et sur la consommation énergétique sont :

- la distribution du poids moléculaire (DPM) de la résine polyéthylène à produire : des produits à DPM plus amples sont produits à des niveaux de conversion d'éthylène supérieurs à ceux des produits à DPM étroite.
- le transfert de chaleur : pour le procédé tubulaire, la conversion de l'éthylène peut être augmentée ultérieurement tout en maintenant la qualité du produit désirée (5 à 15 % d'augmentation de conversion) par l'intensification de la capacité de transfert de chaleur (augmentation de la zone d'échange thermique en allongeant le réacteur et/ou en améliorant le coefficient de transfert de chaleur)
- système d'initiation : l'optimisation du système d'initiation peut entraîner un niveau de conversion plus élevé pour les mêmes propriétés de produit. Le procédé autoclave est habituellement exploité avec des initiateurs organiques. Les usines tubulaires ne peuvent fonctionner qu'avec l'oxygène, les peroxydes/oxygène ou le peroxyde uniquement comme système d'amorçage. L'introduction d'un initiateur organique exigera l'emploi de solvants d'hydrocarbures comme les particules chargées de peroxyde pour l'injection de l'initiateur.

La sélection du réacteur (tubulaire ou autoclave) et l'état de la technologie utilisée influent sur le niveau de conversion, sur la pression d'utilisation exigée et sur la consommation énergétique; cependant, la conception du produit et les exigences de qualité pour l'utilisation peuvent comporter un impact plus fort sur ces paramètres. La différence dans les applications ciblées et les exigences de qualité DPM pourraient facilement aboutir à une différence de 20 % tant dans le niveau de conversion que dans les exigences énergétiques parmi les résines produites. Les différences dans le mélange de produit et dans les cibles

qualitatives pourraient facilement expliquer une déviation de 10 % de la consommation énergétique des usines, qui utilisent la même technologie et les mêmes équipements [20].

Le **tableau II.1** illustre les paramètres techniques du PEbdr selon le procédé utilisé:

Tableau II. 1. Paramètres techniques du PEbdr [20]

Type de produit	PEbdr	PEbdr
Type de réacteur	Réacteur tubulaire	Réacteur autoclave
Dimensions mécaniques	diamètre intérieur du tuyau : 25 à 100 mm L/D ~ 10 000 à 50 000	volume : 250 à 1500 litres
Pression d'utilisation	200 à 350 MPa	100 à 250 MPa
Température opératoire	140 à 340°C	180 à 300°C
Initiateurs	oxygène et/ou peroxydes organiques 0,2 à 0,5 g/kg PE	peroxydes organiques 0,2 à 1 g/kg PE
Conversion en polymère	jusqu'à 36 %	jusqu'à 20 %
Capacité maximum habituelle de l'installation	300 000 t/an	200 000 t/an

II.3.2. Les polyéthylènes Basse Densité linéaires (PEbdl) :

Les principaux procédés de fabrication du PEbdl sont les procédés en phase gazeuse et en solution. En Europe, le rapport entre les procédés de fabrication du PEbdl en phase gazeuse et en solution est de l'ordre de 60 à 40 [20].

La sélection du procédé repose sur les facteurs suivants :

- propriétés du produit désiré
- choix des α oléfines
- densité du produit
- distribution du poids moléculaire unimodale ou bimodale
- accès à la technologie
- aspects économiques généraux

Le procédé en phase gazeuse est le procédé préféré pour fabriquer les polymères constitués de butène-1 comme le comonomère, alors que le procédé en solution est préféré pour la transformation des produits basés sur l'octène-1 comme le comonomère. L'hexène-1

peut être facilement utilisé dans les deux procédés. Les résines d'hexène-1 et d'octène-1 ont des propriétés mécaniques meilleures que celles des résines à base de butène-1.

- *Le procédé en phase gazeuse* : le polymère est conservé dans la phase solide, alors que le monomère et le comonomère sont utilisés comme un support gazeux pour maintenir le lit fluidisé et éliminer la chaleur. L'exigence d'un état solide impose une limite maximum à la température opératoire ainsi qu'une capacité de densité inférieure du polymère. La dernière génération des procédés en phase gazeuse peut être exploitée en mode condensation, ce qui améliore considérablement l'élimination de la chaleur et la productivité du réacteur. A cet effet, un comonomère (l'hexène-1) et/ou un solvant « condensable » (par exemple l'hexane) est ajouté au procédé. En condensant ces composants dans le circuit de recyclage, la capacité d'élimination de la chaleur est fortement intensifiée. Les procédés PEbd1 en phase gazeuse peuvent aussi produire du PEhd.

- *Le procédé en solution* : le polymère est dissous dans la phase solvant/comonomère. Des α oléfines supérieures forment un bon mélange avec le solvant d'hydrocarbure (généralement dans la gamme C6 à C9) ; alors que l'utilisation du butène-1 en tant que comonomère peut nécessiter une pression d'utilisation plus élevée pour garantir des conditions de phase unique. Le procédé de solution est très versatile dans la capacité de densité du polymère. En général, les réacteurs du procédé en solution fonctionnent de manière adiabatique bien qu'il soit possible d'inclure des réfrigérants de circulation dans le système de réacteur. L'utilisation des réfrigérants améliorera le rapport polymère/solvant du flux du réacteur et ainsi elle réduira la quantité d'énergie nécessaire pour l'évaporation de la fraction de solvant. Le rapport polymère/solvant réalisable peut être limité par une température opératoire maximum du système catalyseur, par la capacité d'élimination de la chaleur et par une viscosité de procédé admissible maximum. La viscosité de procédé ne devrait pas avoir une influence négative sur le mélange de réacteur et/ou la capacité d'élimination du transfert de chaleur.

La technologie du procédé en phase gazeuse est généralement disponible, elle est proposée par de nombreux fournisseurs de technologie, notamment BP, Basell, etc. La mise en place des procédés en phase gazeuse est, en principe, générique et les informations confidentielles concernant le mode de condensation, le fonctionnement du réacteur dual, les systèmes catalyseurs, etc. font l'objet d'un droit de propriété.

Le procédé en solution a un caractère moins générique. Les compagnies, ayant fortement pris pied dans le domaine de la technologie du procédé en solution, sont entre autres Mitsui, Nova Chemicals (procédé Sclairtech), Dow et DSM (procédé Stamicarbon Compact). Les différences de mise en place et de conditions opérationnelles sont considérées comme des informations confidentielles.

II.4. Propriétés du PEbd

Blanchâtre, semi-opaque, souple, flexible et dur - même à basses températures - avec des propriétés électriques remarquables mais une faible résistance à la température. Il a également une très bonne résistance chimique mais a tendance à se rompre sous charge ; il a une faible résistance aux UV.

II.4.1. Propriétés thermiques

Les températures de fusion et de ramollissement augmentent avec la masse volumique du PEbdr et des PEbdl. Pour les PEbdr, la température de fusion se situe entre 105 et 115 °C. À masses volumiques identiques, les PEbdl ont une température de fusion plus élevée que les PEbdr, de l'ordre de 115 à 125 °C.

II.4.2. Propriétés physiques

Les matériaux en polyéthylène sont opaques en forte épaisseur et transparent en films. La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Le PEbd est très peu perméable à la vapeur d'eau, par contre leurs propriétés barrières sont assez faibles pour d'autres gaz.

II.4.3. Propriétés chimiques

En général, les PEbd présentent une bonne résistance chimique ; ils sont :

- très résistants aux acides faibles ;
- résistants aux acides forts non oxydants ;
- très résistants aux bases faibles et fortes ;
- résistants aux solvants organiques au-dessous de 80 °C, mais perméables.

II.4.4. Miscibilité, réactivité

Les PEBD peuvent être mélangés à d'autres polymères; des mélanges à base de PEBDR et de PE linéaire sont utilisés pour augmenter les propriétés mécaniques et l'étirabilité des films des polymères.

II.4.5. Propriétés mécaniques

A la température ambiante ces matériaux semi cristallins sont au dessus de leur température de transition vitreuse; leur phase amorphe est caoutchoutique ; ce qui influe sur les propriétés mécanique.

Tableau II. 2. Propriétés mécanique des différents types du PEbd [21]

Propriétés	Unités	PEbd	PEbdI
Masse volumique	g/cm ³	0.918-0.935	0.915-0.940
Indice de fluidité (190°C)	g/10 min	0.2-6	0.9-4
Contrainte au seuil d'écoulement (traction)	MPa	8-15.5	9-20
Résistance rupture	MPa	9-23	20-30
Allongement rupture	%	150-1000	600-1200
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	200-600
Dureté shore D	–	40-47	46-63

II.4.6. Propriétés électriques

Les polyéthylènes sont d'excellents isolants électriques pour des conditions d'ambiance variées. Ils ont une résistivité et une rigidité diélectrique élevées.

Tableau II. 3. Propriétés électriques du PEbd [21]

Propriétés	Unités	PEbd	PEbdI
Masse volumique	kg/m ³	0.918-0.935	0.915-0.940
Permittivité relative à -10 ⁶ Hz-	–	2.28-2.3	
Facteur de pertes diélectriques -10 ⁶ Hz-	–	2.10 ⁻⁴	
Rigidité diélectrique	kV/mm	>65 pour épaisseur de 0.4mm	
Résistivité transversale	Ω.cm	1.10 ¹⁸	

II.5. Applications :

Les propriétés du PEbd déterminent ses applications. Grâce à sa bonne résistance chimique, on l'utilise sous forme de films pour les emballages alimentaires. Les principales applications du PEbd sont des produits souples : sacs, films, sachets, sacs poubelle, récipients souples (bouteilles de shampoing, tubes de crèmes cosmétiques ...).

II.6. Impact environnemental

Les problèmes liés à l'environnement par la consommation importante de thermoplastiques courants, tels que le PEbd, issus du pétrole dans l'emballage génère d'énormes quantités de déchets, stockées dans des décharges, occupant un grand espace.

Du fait de leur imperméabilité, les matières plastiques mises en décharges favorisent la formation de poches de gaz (par exemple, le méthane), ce qui augmente le risque d'incendies et d'explosions dans les décharges non contrôlées.

A la surface des décharges non contrôlées, ils sont emportés par le vent et s'accrochent aux plantes. Ils enlaidissent le paysage. C'est une pollution visuelle. Les matières plastiques n'étant pas biodégradables, elles restent dans l'environnement et prennent des années à se décomposer si elles ne sont pas traitées (valorisées).

Certains produits de combustion sont toxiques pour l'homme, d'autres peuvent jouer un rôle dans des pollutions de l'atmosphère comme les pluies acides.

GENERALITES SUR LE SOL

[...] *The soil technology era ended when we had to ask and answer questions on the landscape scale. The research questions had to change. Natural variability had to be taken into account, and lack of equilibrium had to be accepted. [...]*

WARKENTIN, 1992, Soil Science For Environmental-Quality – How Do We Know What We Know? *Journal of Environmental Quality* 21, p. 163-166. (Cité par Baveye et al., 2006)

III.1. Définition :

Le sol est la couche superficielle, meuble, de la croûte terrestre d'épaisseur variable, qui résulte de l'altération des roches sous-jacentes (roche mère) et de la dégradation des matières organiques, sous l'influence d'agents biologiques (végétation, faune du sol, etc.), chimiques et physiques (précipitations, variations de température, etc.) [22].

III.2. Constituants et organisation du sol :

III.2.1. Organisation du sol : phase solide liquide et gazeuse :

Le sol est constitué de 3 phases entremêlées : Une phase solide, constituée de minéraux, d'associations de minéraux et de constituants organiques; une phase liquide constituée d'eau, aussi appelée solution du sol ; et une phase gazeuse, aussi appelée l'atmosphère du sol, dont la constitution est proche de l'air atmosphérique. Chacune de ces phases peut être caractérisée indépendamment des autres, mais elles sont en réalité intimement mêlées. Ce mélange n'est pas 'amorphe', et on distingue différents échelles d'organisation dans l'agencement de ces constituants. Le sol est un milieu tridimensionnel organisé, structuré, qui peut être observé sur des échelles dont les dimensions varient de plusieurs ordres de grandeur, depuis l'agencement des feuillets minéraux des argiles qui composent sa phase solide, jusqu'à l'agencement complexe des couches de sol qui constituent la couverture pédologique.

Bien que ces trois phases soient entremêlées, chacune d'elle peut être définie par sa masse, et par le volume qu'elle occupe dans le sol. La **figure III.1** illustre la répartition des masses et des volumes du sol, comme deux points de vue sur un même objet.

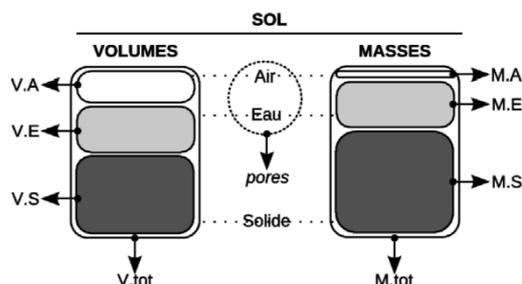


Figure III. 1. *Volumes et masses des constituants solides, liquides et gazeux du sol [23].*

Les particules minérales et les constituants organiques ne sont pas regroupés en bloc comme le suggère la **figure III.1**, mais sont disposés selon un arrangement complexe qui dégage des **espaces libres**, la **porosité**, parfois appelée abusivement '**vides**' du sol. Le volume total du sol est donc constitué du volume occupé par la phase solide, et du volume des espaces libres [23].

Les volumes libres sont occupés par la phase liquide (l'eau) et par la phase gazeuse du sol (l'air). La phase liquide remplit une partie des espaces libres, et la phase gazeuse remplit les espaces laissés libres par le solide et par la phase liquide. Si l'eau vient à percoler ou à s'évaporer, de l'air la remplace. Si de l'eau supplémentaire s'infiltré dans le sol, elle chasse l'air des espaces libres. En résumé, la phase solide (minérale) occupe un volume constant (ou considéré comme tel à court terme) dans le sol. La phase liquide (eau), en quantité très variable, occupe tout ou partie du volume laissé libre par la phase solide. La phase gazeuse (air) occupe l'espace restant.

Le 'sol sec' est une appellation commune pour désigner le sol sans sa phase liquide (remplacée par de l'air). On obtient ce sol sec par un séchage prolongé à 105°C, mais le terme désigne aussi communément la phase solide d'un sol (sol qui n'a pas forcément été séché). Ainsi, on exprimera l'abondance des différentes fractions qui constituent la phase solide du sol en unité de masse par unité de masse de sol sec (e.g. : g de CaCO₃ . kg de sol sec⁻¹).

La solution du sol désigne la phase liquide du sol et les éléments solubles ou en suspension qui s'y trouvent. Ces éléments peuvent être des substances chimiques, des molécules organiques ou des particules en suspension (colloïdes).

III.2.2. Constituants du sol :

La phase solide du sol est constituée de deux parties de nature chimique distinctes. Une partie minérale, de loin la plus abondante, qui dérive des matériaux géologiques aux dépens desquels le sol s'est développé, et une partie organique, qui dérive des débris végétaux tombés au sol et progressivement altérés et intégrés à celui-ci.

III.2.2.1 Constituants minéraux :

Les constituants minéraux représentent « l'ensemble des composés provenant de la désagrégation et de l'altération des roches sous-jacentes ». Elles constituent habituellement plus de 95% du sol [24].

Les phases minérales sont classées en fonction de leur composition chimique. Le **tableau III.1** présente les principales phases minérales du sol.

Tableau III. 1. Classification des principales phases minérales retrouvées dans les sols [24]

Classe minéralogique	Minéral	Formule chimique
Halogénures	Halite	NaCl
Sulfates	Gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Sulfures	Pyrite	FeS ₂
Carbonates	Calcite	CaCO ₃
	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
Oxydes et hydroxydes		
Aluminium	Gibbsite	Al(OH) ₃
Fer	Hématite	α-Fe ₂ O ₃
	Goethite	α-FeOOH
	Maghémite	γ-Fe ₂ O ₃
	Magnétite	Fe ₃ O ₄
Titane	Anatase	TiO ₂
	Ilménite	FeTiO ₃

Silicates		
Néosilicates	Olivine	$(Mg, Fe)_2SiO_4$
Inosilicates	Pyroxènes	$(Mg, Fe)SiO_3$
	Amphiboles	$Ca_2(Fe, Mg)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
	Chlorites	$(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 3Mg(OH)_2$
Phyllosilicates	Argiles	
	-Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	-Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	-Smectite	$(Na, Ca_{0.5})_{0.3}(Al, Mg)_2 [Si_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$
	Feldspaths	$(K, Na)AlSi_3O_8$
Tectosilicates	Silice	
	-Quartz	SiO_2
	-Cristobalite	SiO_2
	-Opale	$SiO_2 \cdot nH_2O$
	Ø	Imogolite
	Allophane	$xSiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot yH_2O$ $x \approx 0,8-2, y \approx 2,5$

III.2.2.2 Constituants organiques :

Les matières organiques du sol (MOS) peuvent être définies comme « l'ensemble des composés carbonés organiques qui sont issus des résidus des plantes, des microorganismes et des animaux ». Les MOS correspondent ainsi à un mélange hétérogène de composés organiques d'origines très variées [25].

Les MOS représentent en général 0,5 à 10% de la masse du sol [26]. Elles jouent néanmoins un rôle majeur dans le comportement global du sol. Elles participent entre autres à la qualité de la structure du sol et à sa stabilité vis-à-vis de facteurs extérieurs comme le vent, la pluie ou le passage d'engins agricoles. Elles stimulent l'activité biologique du sol en fournissant de l'énergie et des éléments nécessaires au développement des organismes vivants. Elles permettent également de retenir les micropolluants dans le sol et de maintenir la qualité de l'eau [24].

III.2.2.3 Complexe argilo-humique :

La matière organique est intimement mêlée à la matière minérale du sol, notamment les fractions les plus fines (argiles), et forme avec elles ce que l'on appelle le complexe argilo-humique [27]. Outre le fait qu'il est l'un des principaux ligand / ciment qui soude les particules de plus grande taille (limon, sable) entre elles, le complexe a une importance capitale pour les interactions entre la phase solide du sol et les molécules solubilisées dans sa phase liquide (soluté de la solution du sol).

III.2.3. Granulométrie des constituants (Texture du sol) :

La texture des sols se réfère à la proportion des différentes particules des sols à l'état primaire. Les unités texturales sont le sable, le limon et l'argile.

Les méthodes d'analyse granulométriques sont nombreuses. Les principales sont : les tamis superposés, la combinaison hydromètre-pipette, la centrifugation, l'élutriation et la décantation.

On définit différents types de sols :

- Sol sableux
- Sol argileux
- Sol limoneux

La connaissance de la texture permet d'indiquer les tendances du sol quant à ses qualités physiques :

- Les sols riches en sables sont perméables, filtrants, ce d'autant plus que le sable est grossier.
- Si aux éléments grossiers, s'adjoignent beaucoup de sable fin et de limon, ceux-ci tendent à colmater les interstices entre les éléments grossiers, rendant le sol plus ou moins imperméable.
- Si des proportions suffisantes d'argile s'ajoutent aux limons et aux sables, surtout en présence d'humus, une structure fragmentaire peut prendre naissance, garantissant, à la fois, une perméabilité tout en retenant assez d'eau pour la végétation.

La texture du sol agit aussi sur la distribution et l'activité des organismes du sol et sur leurs interactions [28]. Par exemple, elle influence la survie des bactéries, en affectant leur niveau de protection contre les nématodes ou les protozoaires [29]. La pression de prédation des nématodes bactérivores sur les bactéries est plus élevée dans les sols sableux que dans les sols limoneux et argileux [30].

III.3. Activité biologique du sol

Habité en surface et dans son épaisseur par de nombreux organismes, le sol est un milieu biologique où se développe une activité intense. Plantes, animaux et bactérie mêlent constamment leurs activités et leurs actions et agissent ainsi sur le sol pour un bon équilibre.

III.3.1. La faune du sol

III.3.1.1. Composition :

La faune du sol peut être classée en deux sous-groupes :

- **La macro-faune** : elle est constituée par des animaux mesurant plus de 2 mm.
 - Mammifères, rongeurs et insectivores
 - Vers de terre
 - Arthropodes (insectes, arachnides et myriapodes)
 - Mollusques (escargots, limaces)
- **La micro-faune** : elle est constituée par des animaux mesurant moins de 2 mm.
 - Nématodes
 - Rotifères et tardigrades
 - Protozoaires

III.3.1.2 Rôle

Le rôle de la faune dans le sol est triple :

- **Une action sur l'état physique du sol :**
 - Création de galeries, aération, drainage,
 - Fragmentation de la matière organique
 - Brassage énergétique de ces fragments
 - Malaxage et transport des matières organiques dans tout le profil du sol,
 - Formation d'agrégats stables et amélioration de la porosité, donc de la structure et de la stabilité structurale du sol (par le biais de la fabrication d'humus).

- **une action chimique :**
 - lutte contre le lessivage en remontant les éléments minéraux lessivés hors d'atteinte des racines, et enrichissement en minéraux assimilables. Leurs déjections sont considérablement plus riches en potassium, phosphore et magnésium assimilables.
 - amélioration de l'assimilabilité des éléments minéraux grâce à cette prédigestion notamment par les vers de terre.
 - mobilisation sous forme organique d'une partie des éléments minéraux présents dans le sol.

- **une action biologique :**
 - stimulation de la flore microbienne du sol avec une sélection et un rajeunissement permanents des souches les mieux adaptées.
 - limitation d'invasions extérieures par des parasites.

III.3.2. La flore du sol

III.3.2.1 Composition et classement

On retrouve dans cette flore :

- **Les algues** : leur chlorophylle les rend autotrophes. Elles vivent dans les deux premiers centimètres du sol.
- **Les champignons** : 1000 à 1500 kg/ha. Ce sont des êtres hétérotrophes.
- **Les actinomycètes** : ce sont des êtres unicellulaires ramifiés comme les moisissures.
- **Les bactéries** : on en trouve de quelques kg à plusieurs tonnes à l'hectare.

On peut les classer en fonction de leur milieu de vie :

- **Aérobies** : nécessitent la présence d'air.
- **Anaérobies** : vivent en absence de l'air.

III.3.2.2 Les facteurs favorisant la flore du sol

- **l'aération** : la plupart des micro-organismes utiles ont besoin d'air, donc ils sont aérobies.
- **l'humidité** Elle doit être en moyenne de 18 à 20 %.

- **la température :**
 - Activité nulle à 0°C
 - Moyenne à 10 - 15°C
 - Optimale à 30°C.
- **le pH** (optimum de 6 à 7,5) : voisin de la neutralité.
- la **présence de calcium échangeable** (pour neutraliser les acides organiques formés lors de l'activité microbienne)
- la quantité de **matières organiques** : un apport stimule la flore du sol mais une quantité élevée peut-être un signe d'une mauvaise décomposition.
- la présence de la faune.

Enfin, le mode d'exploitation peut plus ou moins favoriser l'activité de la flore et de la faune du sol. Par exemple des apports d'engrais ou d'amendements auront un effet bénéfique alors que le tassement lié à des interventions en conditions humides et l'emploi de pesticides (en particulier s'il s'agit de produits de désinfection du sol) auront un effet dépressif.

III.4. Pollution des sols

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle ou agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrant dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part.

Les principaux polluants sont les métaux lourds (plomb, cadmium, cuivre, zinc), les produits phytosanitaires (fongicides, herbicides, insecticides) et les engrais utilisés en trop grandes quantités (phosphore, potassium, magnésium).

La **figure III.2** qui suit résume les diverses formes de contaminations des sols et leurs conséquences :

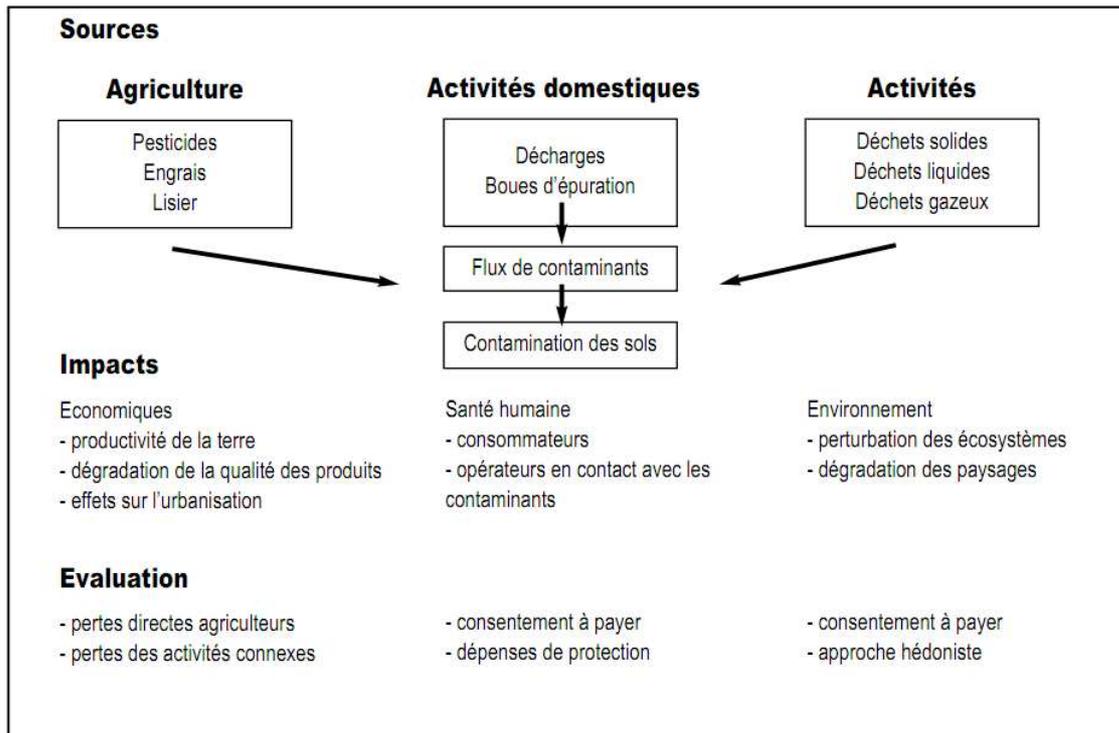


Figure III. 2. Les diverses formes de contamination des sols et leurs conséquences [31]

LA BIODEGRADATION ET L'HYDROLYSE CHIMIQUE DES POLYMERES

*L'œil qui s'obstine finit
toujours par découvrir
une étoile*

[Fr. Niedzietski]

IV.1. Biodégradation des polymères :

IV.1.1 Introduction

Les concepts de biodégradation et de biodégradabilité sont anciens et se sont appliqués d'abord à certains produits chimiques en raison de leur impact sur l'environnement. Ces produits bénéficient depuis longtemps d'un cadre réglementaire au niveau mondial, s'appuyant sur des méthodes de mesure reconnues [32]. Ainsi on dénombre actuellement une vingtaine de normes (européennes et internationales - ISO) concernant la biodégradabilité des matériaux, selon le milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et selon le matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical).

Dans ce chapitre nous avons pris une approche qui vise principalement la compréhension du travail effectué donc nous n'allons pas trop détailler les mécanismes de la biodégradation.

IV.1.2. Définition de la biodégradation

Selon le dictionnaire, "biodégradable se dit d'un produit qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologiques". D'autres terminologies existent et varient selon les auteurs, les méthodes de mesures ou le site de biodégradation (sol, eau, compost, décharge). D'une manière générale, un consensus s'est dégagé autour de la notion

d'impact sur l'environnement et la définition suivante semble faire l'unanimité : " On dit qu'un matériau est 'biodégradable' s'il se dégrade par *une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂ et/ou CH₄, H₂O, chaleur, résidus minéraux non toxique à l'environnement, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse* [32,33]". Cette définition se retrouve dans la plupart des normes en vigueur (ISO, CEN).

IV.1.3. Processus de la biodégradation

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes, sommairement elle se réalise en deux phases :

– Une première phase correspondant à une détérioration du produit, appelée désintégration. Elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV, ou thermique comme la phase pasteurisation en compostage). Les micro-organismes ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes, racines, voire rongeurs) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de bio fragmentation. Cette première phase est très utile car elle a pour résultat le morcellement du matériau qui, ainsi, sera plus facilement accessible aux micro-organismes (augmentation de la surface de contact). D'après la norme NF EN 13432 [34], on parle de désintégration lorsqu'il y a fracture d'un matériau en petits fragments, 90% ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.

– Une deuxième phase correspondant à la biodégradation proprement dite. Il s'agit ici de l'attaque du matériau par les micro-organismes qui vont, grâce à leurs enzymes le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄ et d'eau. Cette deuxième phase est souvent concomitante à la première. La biodégradabilité peut être partielle ou totale d'où le concept de "plastique biodégradable environnementalement acceptable" introduit par certains auteurs. Lorsque la biodégradation est partielle, les résidus ou sous-produits doivent être non toxiques pour l'homme et l'environnement.

La **figure IV.1** résume les processus de la biodégradation d'un matériau :

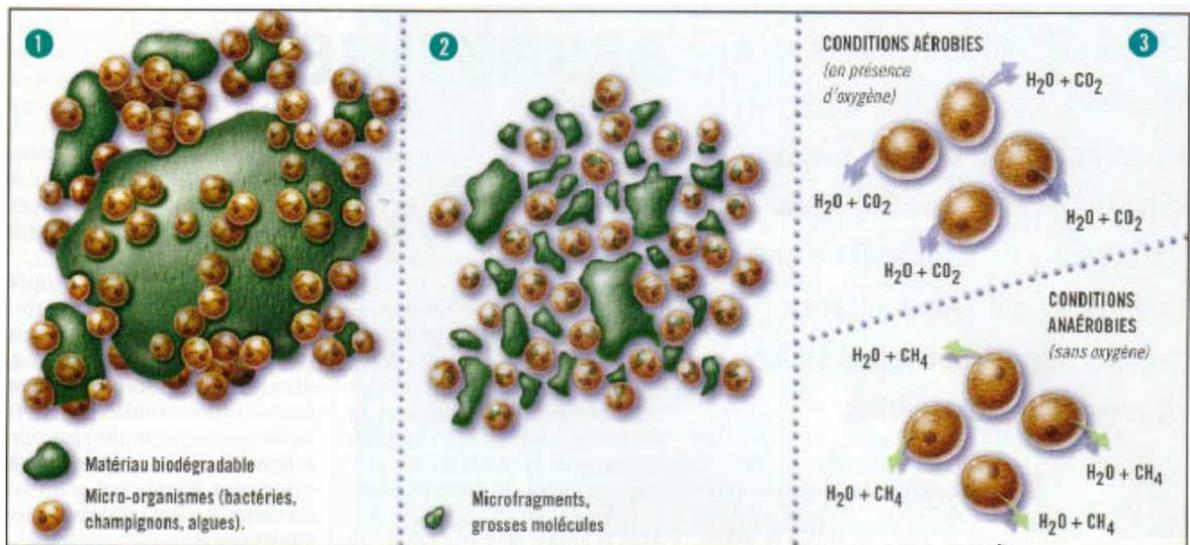


Figure IV. 1. Processus de la biodégradation d'un matériau [35].

IV.1.4. Facteurs influençant la biodégradation

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

- **Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation** : Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé.

Quatre éléments rentrent en ligne de compte :

- (i) *La température* : qui favorise l'activité microbienne [36-38],
- (ii) *La teneur en eau du milieu* : qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer [37]
- (iii) *Le pH* : [39]
- (iv) la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments.

Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature.

- **Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation** : Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux, la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de

dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène « d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophilie, porosité).

- **La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau :** étant donné que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées, les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sa biodégradabilité [40,41] Le degré de polymérisation (agencement des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation. Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Parmi les autres facteurs, on peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation; enfin, la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère, telles que les liaisons ester et même des doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci.

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

En général plus le matériau est épais, plus lente est la dégradation, notamment si on considère que le mécanisme de dégradation est une érosion de surface. Cependant, des additifs peuvent inhiber, même à faible dose, la croissance microbienne s'ils contiennent des éléments toxiques.

IV.1.5. Normes et projets de normes

Il n'existe pas de normes sur la définition de la biodégradabilité. Toutefois, comme évoqué ci-dessus, il existe des normes pour mesurer la biodégradation et aussi des textes fixant le vocabulaire. En ce qui concerne les matériaux solides, la seule norme qui fait référence actuellement est la norme harmonisée européenne 13432 (NF EN 13432) qui donne les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation (voir

annexe 2). Cette norme ne tient pas compte des déchets d'emballage qui peuvent se trouver dans l'environnement par des moyens incontrôlés (déchets sauvages). Elle arrête 4 critères d'acceptation :

- **Composition** : la norme établit un taux maximal de solides volatils, de métaux lourds et de fluor acceptables dans le matériau initial.
- **Biodégradabilité** : Le seuil acceptable de biodégradabilité est d'au moins 90% au total, ou 90% de la dégradation maximale d'une substance de référence.
- **Désintégration** : c'est l'aptitude du produit à se fragmenter sous l'effet du compostage. Le seuil de refus est de 10% de la masse initiale au-dessus du tamis de 2 mm.
- **Qualité du compost final et écotoxicité** : elle ne doit pas être modifiée par les matériaux d'emballage ajoutés au compost et ne doit pas être dangereuse pour l'environnement. La norme impose de réaliser des tests éco-toxicologiques sur le compost final et exige une performance supérieure à 90% de celle du compost témoin correspondant.

Ces 4 critères doivent être tous remplis pour que le matériau soit déclaré apte au compostage.

La norme NF EN 13432 a servi de base pour l'élaboration de la norme NFU 52-001 « matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture, qui a pris effet depuis le 20 février 2005. Cette norme se propose de clarifier le débat en ce qui concerne les différentes terminologies utilisées pour les matériaux biodégradables et de trouver un langage commun pour tous : scientifiques, prescripteurs, distributeurs, utilisateurs et industriels. Par ailleurs, elle devra apporter des garanties sur la biodégradabilité des matériaux, les critères d'éligibilité, les performances et l'absence de risques éco-toxicologiques. D'autres projets européens de norme sur la biodégradabilité sont en préparation. Le plus avancé est le projet intitulé "évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage – méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré".

IV.2. Hydrolyse chimique des polymères :**IV.2.1. Introduction**

De par ses propriétés, l'eau est un solvant très différent de tous les solvants organiques communs. Tout d'abord, l'eau possède une constante diélectrique élevée $\epsilon_r = 78,54$, contre 4,6 pour le benzène et 32,6 pour le méthanol. La force électrostatique existant entre des ions de charges opposées étant inversement proportionnelle à ϵ_r , l'eau est un très bon solvant pour dissoudre les ions. D'autre part, sa forte entropie de vaporisation $\Delta S_{\text{vap}} = 109,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ comparée à celle des autres liquides (souvent proche de $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), fait de l'eau un liquide très structuré grâce aux liaisons hydrogènes qui existent entre les molécules d'eau. L'introduction d'un soluté modifie cette structure très ordonnée. Les solutés hydrophiles non-ioniques comme les sucres forment avec l'eau des liaisons hydrogènes. Avec de simples solutés ioniques tel que Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Fe^{3+} ou encore SO_4^{2-} , les molécules d'eau s'orientent autour des ions grâce à des interactions ion-dipôle. Les solutés hydrophobes tels que les alcanes forment des régions d'immiscibilité autour desquelles les molécules d'eau s'orientent et sont liées par des liaisons hydrogènes.

Pour qu'un polymère soit hydrosoluble, il doit posséder des groupements polaires ou ionisables tels que $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{O}-\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ (**Figure IV.2**). En général, il possède aussi des groupements hydrophobes ou une chaîne principale essentiellement hydrophobe. C'est pourquoi les conséquences de l'introduction d'un polymère dans l'eau sont extrêmement complexes et dépendent étroitement des conditions expérimentales (pH, concentration du polymère, température) [42].

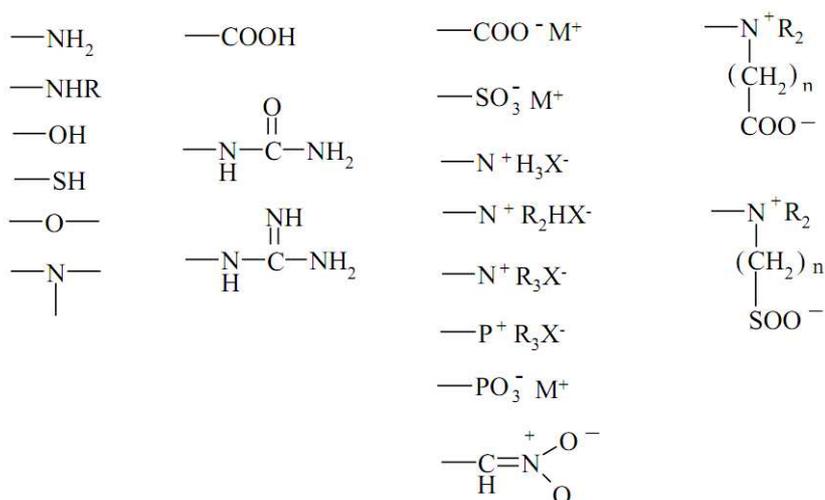


Figure IV. 2. Quelques groupements polaires ou ionisables présents dans les polymères hydrosolubles [42].

IV.2.2. Définition :

L'hydrolyse implique une réaction entre l'eau et un autre composé menant au clivage de celui-ci [43-45]. D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse.

L'hydrolyse basique de l'acide polylactique (PLA) engendre une rupture statistique de la chaîne alors que l'hydrolyse acide engendre une dégradation en bout de chaîne [46].

IV.2.3. Facteurs influençant l'hydrolyse :

La solubilité du polymère dans l'eau dépend de plusieurs facteurs :

- **Sa composition chimique** : de petits changements de cette composition peuvent avoir des répercussions importantes sur l'hydrosolubilité du polymère. Ainsi, l'acide polyacrylique [CH(CO₂H)-CH₂]- est facilement soluble dans l'eau alors que le poly(acrylate de méthyle) – [CH(CO₂CH₃)-CH₂]- ne l'est pas.

- **Sa structure moléculaire** : des polymères de même composition chimique peuvent avoir des comportements différents en solution dans l'eau à cause de leur structure moléculaire et des interactions intermoléculaires qui en découlent. Par exemple, l'amylose et la cellulose (qui sont issues du glucose), l'amylose est hydrosoluble tandis qu'il existe très peu de solvants pour la cellulose. La différence vient du fait que les unités glucose sont liées en α pour l'amylose et en β pour la cellulose. Ceci permet, dans le cas de la cellulose, la formation de fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires conduisant à une structure dans laquelle les molécules de solvants pénètrent difficilement.

- **La température** : la plupart des polymères en solution dans un solvant organique sont solubles au-dessus de la température supérieure de solubilité et deviennent insolubles quand ils sont refroidis. Par contre, les polymères hydrosolubles possèdent une température inférieure critique de solubilité (LCTS : lower critical solution temperature) qui est difficilement accessible par l'expérience et au-dessus de laquelle ils ne sont plus solubles. La température inférieure critique de solubilité est atteinte en raison de l'effet de la température

sur la structure de l'eau. L'effet hydrophobe intervient et les liaisons hydrogènes sont rompues.

- **Les co-solutés** : la présence de co-solutés peut parfois entraîner une séparation de phase.

- **Le pH** : la modification du pH de la solution aqueuse peut provoquer une séparation de phase.

La nature des groupements fonctionnels, leur masse molaire, la composition et la structure du polymère (linéaire, branché ou en étoile) ainsi que l'équilibre hydrophile/hydrophobe sont responsables des propriétés du polymère.

MATERIELS

ET METHODES UTILISES

*Les méthodes sont les
habitudes de l'esprit et les
économies de la mémoire*

[Rivarolo]

V. 1. Méthodologie expérimentale :

Les problèmes liés à l'environnement par la consommation importante des thermoplastiques courant, tel que le polyéthylène dans divers secteurs génère d'énormes quantités de déchets. Afin de réduire ce fléau, les nouvelles recherches s'orientent vers les thermoplastiques biodégradables issus de ressources naturelles renouvelables, tel que l'acide polylactique. L'élaboration de nouveaux matériaux à base de mélanges de polymères permet d'obtenir divers matériaux offrant un avantage économique et environnemental.

Le présent travail porte sur l'étude d'un nouveau matériau en mélangeant l'acide polylactique (PLA), thermoplastique biodégradable et le polyéthylène basse densité (Pebd), thermoplastique courant.

Nous avons utilisé cinq formulations Pebd/PLA (100/0 ; 80/20 ; 50/50 ; 20/80 ; 0/100). L'évolution de la perte de masse dans le sol et dans l'eau de pluie à été suivie en fonction du temps.

Des éprouvettes du matériau élaboré aux dimensions : $(15 \times 10 \times 5) \text{ mm}^3$ avec une masse allant de 0,5 à 0,7g ont été utilisées.

L'étude comporte deux parties :

V.1.1. Dégradation biologique dans le sol :

Le sol choisi est un mélange de :

+ 60% d'un sol pris de la ferme de l'INA (Institut National d'Agronomie).

+ 30% d'un sol pris d'Ain Taya (Est d'Alger).

+ 10% d'un compost.

Le mélange a été séché à l'air libre pendant 48h, puis passé au tamis de 2mm.

15 échantillons sont enfouis dans des récipients contenant 2 kg de sol.

Le vieillissement s'est effectué sur une durée de 4 mois et demi, à température ambiante, avec un arrosage toutes les semaines avec une eau de forage. Trois prélèvements ont été faits au bout de la première quinzaine, ensuite au bout de chaque mois.

V.1.2. Dégradation chimique dans l'eau de pluie :

Nous avons étudié l'hydrolyse des échantillons dans l'eau de pluie à température ambiante et à température élevée (80°C).

L'eau de pluie a été collectée à Ain Taya et Blida.

V.1.2.1. Hydrolyse à température ambiante :

Les échantillons sont mis dans des béchers contenant 100mL d'eau de pluie.

Le vieillissement s'est effectué sur une durée de 2 mois et demi. Trois échantillons pour chaque formulation ont été prélevés chaque semaine.

V.1.2.2. Hydrolyse à température élevée:

Les échantillons sont mis dans un bain-marie à 80°C, une quantité d'eau est rajoutée chaque semaine.

Le vieillissement s'est effectué pour une durée d'un mois et demi. Trois prélèvements ont été faits, tous les 10 jours.

V.2. Appareillages et méthodes d'analyse :

V.2.1. Evolution de la perte de masse :

Les échantillons sont pesés avant enfouissement dans le sol ou immersion dans l'eau de pluie afin de noter la masse moyenne initiale (m_0). Après le prélèvement, les échantillons sont essuyés, puis séchés à l'étuve à 45°C pendant 2h, ensuite ils sont est pesés pour avoir la masse moyenne (m_t).

La perte de masse est calculée par l'équation suivante :

$$\Delta m = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Δm : la perte de masse en grammes.

m_0 : la masse initiale avant enfouissement dans le sol ou immersion dans l'eau.

m_t : masse prélevée au temps t.

V.2.2. Evolution du pH :

- Le pH du sol est déterminé à l'aide d'un pH-mètre selon la norme (NF X 31 103). 50 mL d'eau distillée sont mélangés à 5g d'échantillon de sol avec une agitation de 30mn. La lecture du pH est ensuite effectuée.
- Le pH de l'eau de pluie est directement lu à partir d'un pH mètre.

V.2.3. Evolution de l'humidité du sol :

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

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

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

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

H : taux d'humidité (%) (kg eau/ kg de matière humide).

V.2.4. Evolution de la matière organique dans le sol :

Selon la norme (NF X 31 071), l'échantillon du sol d'une masse donnée est introduit dans une étuve pendant une heure à la température de 105°C puis dans un four à 550°C pendant vingt minutes. La matière organique est déterminée comme suit :

$$MO = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

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

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

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

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

V.2.5. Analyse du sol :

L'analyse du taux de carbone, azote, et phosphore, ainsi que l'analyse granulométrique du sol a été réalisée à l'agence nationale des ressources hydrauliques (ANRH) de Bir Mourad-Rais.

V.2.6. Analyse microbiologique :

La charge microbienne totale est évaluée par le dénombrement des germes totaux.

V.2.6.1. Méthode de dilutions :

- Préparer des tubes à essais contenant chacun neuf millilitres d'eau physiologique stérile ;
- Préparer la solution mère en mélangeant un gramme de sol sec avec dix millilitres d'eau physiologique stérile ;
- Agiter la solution;
- Préparer, à partir de cette suspension, une série de dilutions ;
- Prélever à l'aide d'une micropipette un millilitre de la solution mère et la transférer ; dans un deuxième tube contenant neuf millilitres d'eau physiologique, pour obtenir une dilution de 10^{-1} ;
- Prélever ensuite un millilitre de ce deuxième tube pour être transféré dans un troisième tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} , et ainsi de suite.

V.2.6.2. Dénombrement :

- En milieu stérile, prélever un millilitre de chaque dilution à l'aide d'une micropipette et verser ensuite dans la gélose nutritive.
- Après une incubation de 48 heures à 37°C , les colonies sont dénombrées manuellement et à l'oeil nu.
- Le calcul de la concentration en micro-organismes présents dans l'échantillon essai est une moyenne pondérée à partir des résultats de 2 dilutions successives.

- Pour que le calcul soit valable, il est nécessaire de compter sur au moins une boîte contenant au moins 30 colonies.
- la concentration en micro-organismes est ensuite exprimé par UFC/g (Unité formant une colonie par gramme) elle est calculée par une multiplication des nombres de colonies par les dilutions effectuées.

V.2.7. Observation microscopique :

Les échantillons enfouis dans le sol ont été observés par un microscope numérique *Optika DM-15&20* relié à un ordinateur avec un agrandissement $\times 10$ afin de détecter les différentes modifications structurales de la surface du matériau.

Des photos ont été prises avant et après vieillissement.

V.2.8. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence ou l'absence d'une liaison particulière.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation ;
- Vibrations de déformation angulaire.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR [47].

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [48].

V.2.8.1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

V.2.8.1.1. Source : Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300cm⁻¹), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100cm⁻¹) [49].

V.2.8.1.2. Détecteur : De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique [50].

V.2.8.1.3. Interféromètre : La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchiée sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur [49,51].

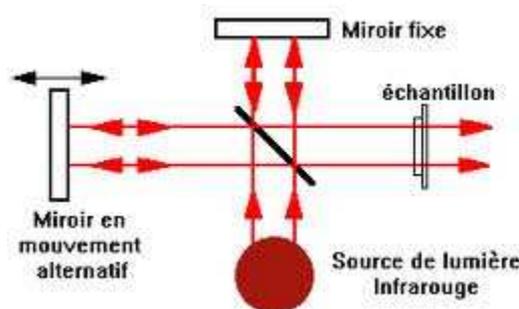


Figure V. 1. *Interféromètre de MICHELSON* [51]

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinaient sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par transformée de FOURIER [49].

V.2.8.2. Vibration de valence et vibration de déformation

On appelle vibration de valence ou élongation, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques : c'est le cas de $>CH_2$, $-CO_2$. Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'onde et donc qui nécessite l'absorption de l'énergie la plus forte est toujours la vibration asymétrique. Elle se trouve dans la zone du spectre IR de 4000cm^{-1} à 1000cm^{-1} .

Les vibrations de déformations plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "empreinte digitale" (1600 à 600cm^{-1}). Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique [49].

Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques présents. (voir **annexe 3**)

V.2.8.3. Préparation des échantillons :

Pour l'analyse spectrale infrarouge, nous avons préparé des films en plastiques et des pastilles de KBr pour les échantillons enfouis dans le sol et immergés dans l'eau de pluie respectivement.

- Préparation des films :

- Pour le PEbd vierge : on fait fondre un échantillon dans un solvant « le p-xylène » à 40°C sous agitation pendant 2h, puis on fait couler le mélange obtenu sur des verres de montre en essayant de réaliser des surfaces plus ou moins homogènes. Les films sont séchés.
- Pour le PLA vierge : on utilise le même procédé que pour le PEbd mais à température ambiante, le solvant utilisé étant le tétrahydrofurane (THF).
- Pour le PEbd/PLA (20/80), on fait fondre, d'abord, l'échantillon dans du THF pendant près de 1h, puis on ajoute le p-xylène.
- PEbd/PLA (50/50), on fait fondre d'abord l'échantillon dans du p-xylène sous agitation pendant 1h, puis on ajoute le THF. On étale le mélange obtenu sur des verres de montre qu'on laissera quelques minutes à l'air libre pour sécher.
- PEbd/PLA (80/20), on fait fondre d'abord l'échantillon dans du p-xylène sous agitation pendant 1h, puis on ajoute le THF.

On obtient une surface plus ou moins lisse qu'on essayera de décoller depuis les côtés pour la déposer entre deux feuilles de papier blanc.

- Préparation des pastilles de KBr :

Mélanger de petite particule de l'échantillon avec 200 mg de KBr dans un mortier propre et sec. Broyer le solide trois à quatre fois pendant une dizaine de secondes en le rassemblant avec la spatule entre chaque broyage. Transférer ensuite la totalité de la poudre dans le moule à pastiller. Mettre le moule sous la presse, brancher la pompe à vide pour extraire l'air, attendre une à deux minutes puis appliquer la force pré-réglée (10000 kg → 7391 bars) pendant 3 minutes. Supprimer la pression puis extraire délicatement la pastille en utilisant la presse.

RESULTATS

ET INTERPRETATIONS

...il y avait dans le monde un langage qui était compris de tous... . C'était le langage de l'enthousiasme, des choses que l'on fait avec amour, avec passion, en vue d'un résultat que l'on souhaite obtenir ou en quoi l'on croit

[Paulo Coelho]

Ce chapitre présentera l'ensemble des résultats et interprétations.

VI.1. Evolution de la perte de masse

VI.1.1. Dans le sol :

L'évolution de la variation de masse est illustrée dans la **figure VI.1**.

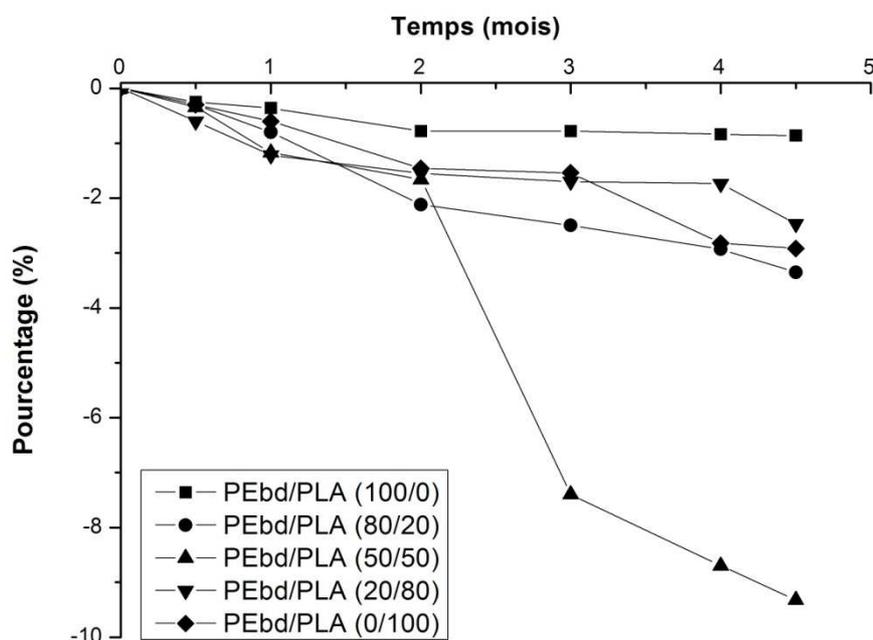


Figure VI. 1. Evolution de la perte de masse pour les différentes formulations dans le sol.

L'échantillon (50% PLA, 50% PEbd) a donné les meilleurs résultats avec une perte de masse avoisinant les 10% en 4 mois et demi.

VI.1.2. Dans l'eau :

VI.1.2.1. A Température ambiante :

Il n'y a pas eu de perte de masse si ce n'est une absorption d'eau qui s'est ensuite évaporée à l'étuve avant la pesée.

VI.1.2.2. A Température élevée :

La **figure VI.2** regroupe les pertes de masses en pourcentage des différentes formulations dans l'eau à 80°C.

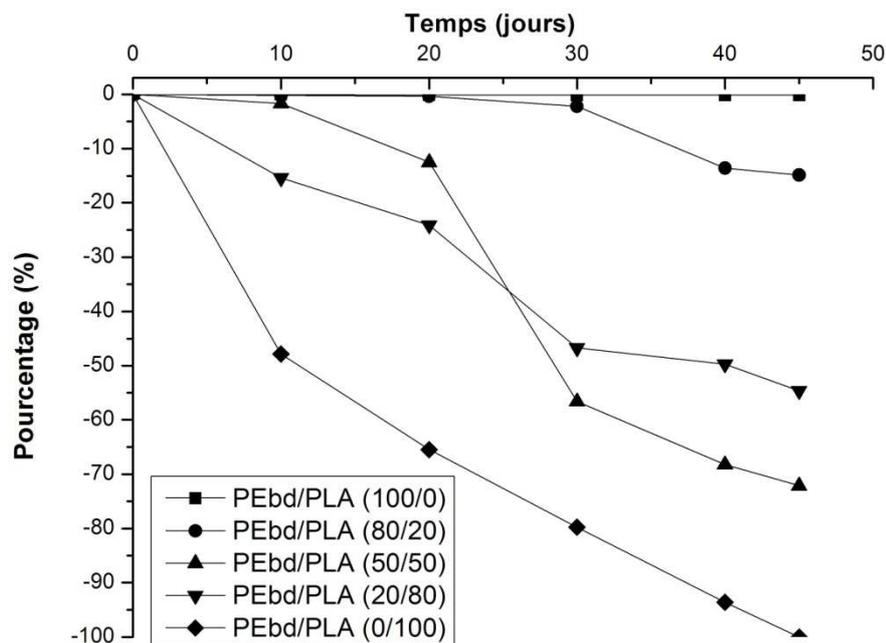


Figure VI. 2. Evolution de la perte de masse pour les différentes formulations dans l'eau à 80°C

Les résultats obtenus montrent que la formulation 100% PLA est complètement hydrolysable. De même pour la formulation F5 qui présente une dégradation chimique de 72% en 45 jours.

VI.2. Evolution du pH

VI.2.1. Dans le sol :

Le pH du sol est stable et légèrement basique aux environs de 8,32.

VI.2.2. Dans l'eau :

Le pH de l'eau de pluie était de 6,5.

VI.3. Evolution de l'humidité du sol

L'humidité du sol est contrôlée chaque semaine par un arrosage à l'eau de forage et elle varie de 20 à 30%.

VI.4. Evolution de la matière organique dans le sol

Le taux de la matière organique a été compris entre 3,34 à 6,32% de la masse totale.

VI.5. Analyse du sol

VI.5.1. Analyse granulométrique :

Le **tableau VI.1** illustre la composition du sol utilisé.

Tableau VI. 1. *Granulométrie du sol.*

Argile	19 %
Limon fin	17 %
Limon grossier	06%
Sable grossier	43%
Sable fin	12%

Notre sol a une texture équilibrée (voir **annexe 4**). Le sable permet l'infiltration de l'eau et de l'air alors que l'argile favorise la rétention de l'eau.

VI.5.2. Matières organiques :

Les teneurs en carbone et azote sont les suivantes :

Carbone (C) : 19,4 %

Azote (N) : 1,56 %

Le rapport C/N est égal à 12,43. Il est considéré comme un résultat satisfaisant [52,54].

VI.5.3. Réserves minérales :

Les réserves minérales sont les suivantes :

P_2O_5 total : 1,60 ‰

P_2O_5 assimilable : 190,40 ppm

D'où le rapport C/N/P = $194/15,6/1,90 = 97/7,8/1,9 = 6,5$ qui est acceptable comparé au rapport habituellement admis pour les études de biodégradation qui est de l'ordre de 100/10/1 [53].

VI.6. Analyse microbiologique

Les résultats de l'analyse microbiologique effectuée à 2 mois, 3 mois, et 4 mois, sont regroupés dans le **tableau VI.2**.

Tableau VI. 2. Evolution de la concentration en micro-organisme en UFC.

	Dilutions	Nombre de Colonies	Dilution de la solution mère (1g/10ml)	Pour revenir à 1	Nombre réel	<i>Moyenne arithmétique</i>
2 mois	10^{-1}	Indénombrable	-	-	-	$2\ 300\ 000 / 2 =$
	10^{-2}	170	X 10	X 100	1 700 000	1 150 000
	10^{-3}	60	X 10	X 1000	600 000	UFC/g
3 mois	10^{-1}	Indénombrable	-	-	-	$3\ 100\ 000 / 2 =$
	10^{-2}	220	X 10	X 100	2 200 000	1 550 000
	10^{-3}	90	X 10	X 1000	900 000	UFC/g
4 mois	10^{-1}	Indénombrable	-	-	-	$3\ 900\ 000 / 2 =$
	10^{-2}	270	X 10	X 100	2 700 000	1 950 000
	10^{-3}	120	X 10	X 1000	1 200 000	UFC/g

Nous remarquons une augmentation de la population bactérienne.

VI.7. Observation microscopique

Les photos prises pour les échantillons enfouis dans le sol pendant différents temps sont données dans les **figures VI.3 à VI.7**.

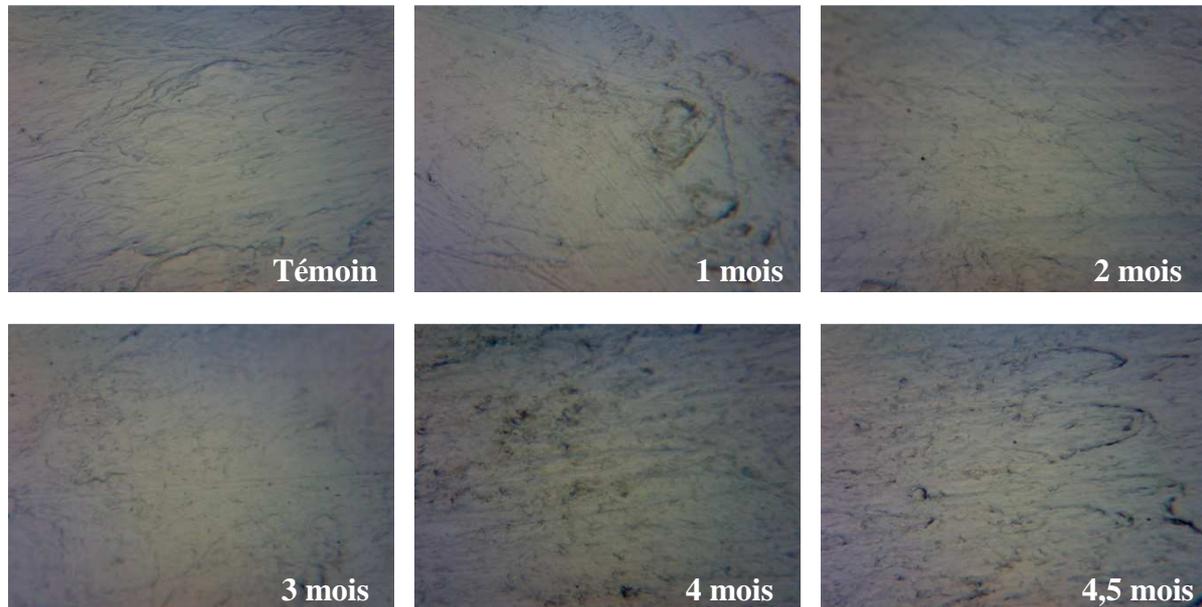


Figure VI.3. Photos du PEbd seul.

Nous constatons qu'il n'y a pas de changement visible sur la surface du PEbd seul.

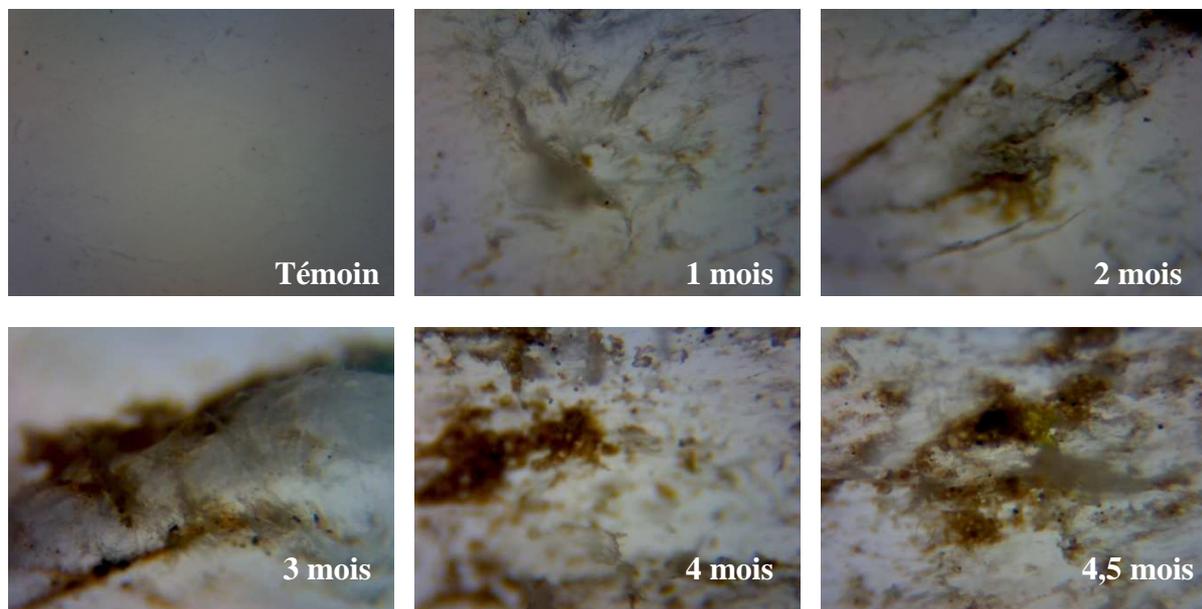


Figure VI.4. Photos du mélange PEbd/PLA (80/20).

Nous avons observé des petits pores que le sol a occupés d'où la couleur marron sur les photos.

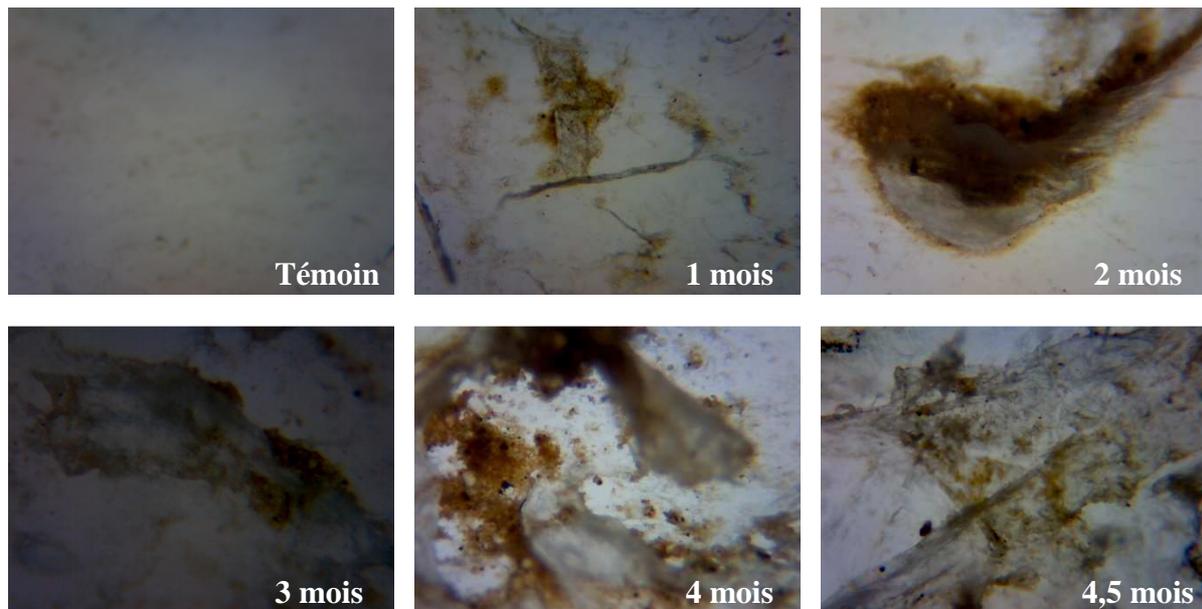


Figure VI.5. Photos du mélange PEbd/PLA (50/50).

La valeur la plus importante en perte de masse dans le sol est obtenue par le mélange PEbd/PLA (50/50). Sa surface a été attaquée dès le premier mois. Nous constatons des pores au bout de deux mois avec une détérioration de la couche extérieure au 4^{ème} mois.

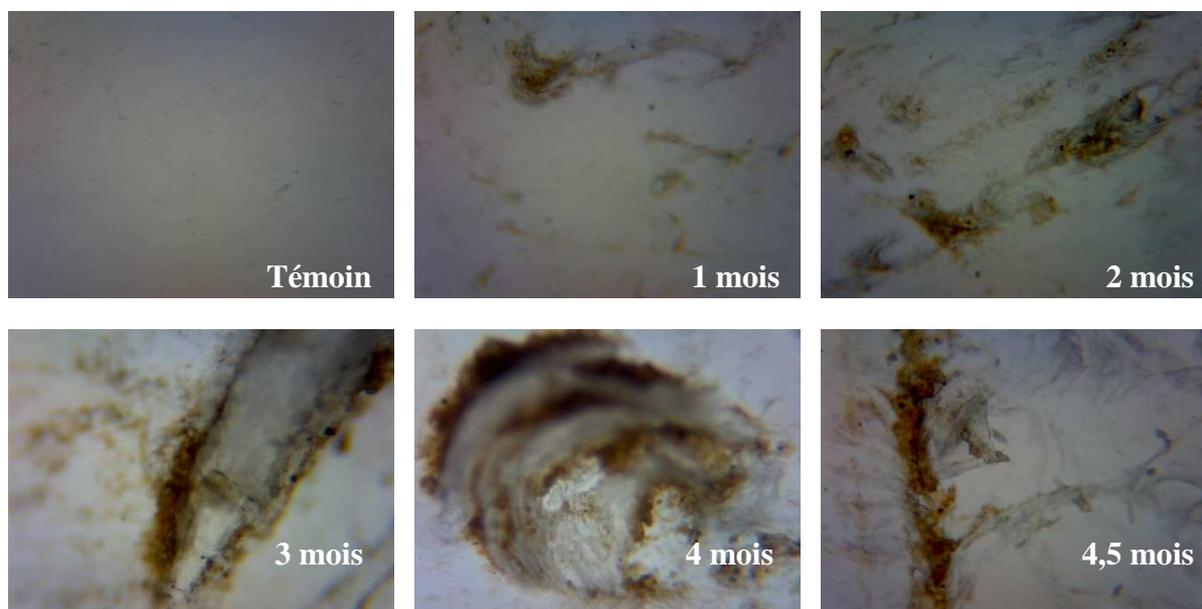


Figure VI.6. Photos du mélange PEbd/PLA (20/80).

Le mélange PEbd/PLA (80/20) présente les mêmes aspects que le mélange (50/50) mais à un faible degré.

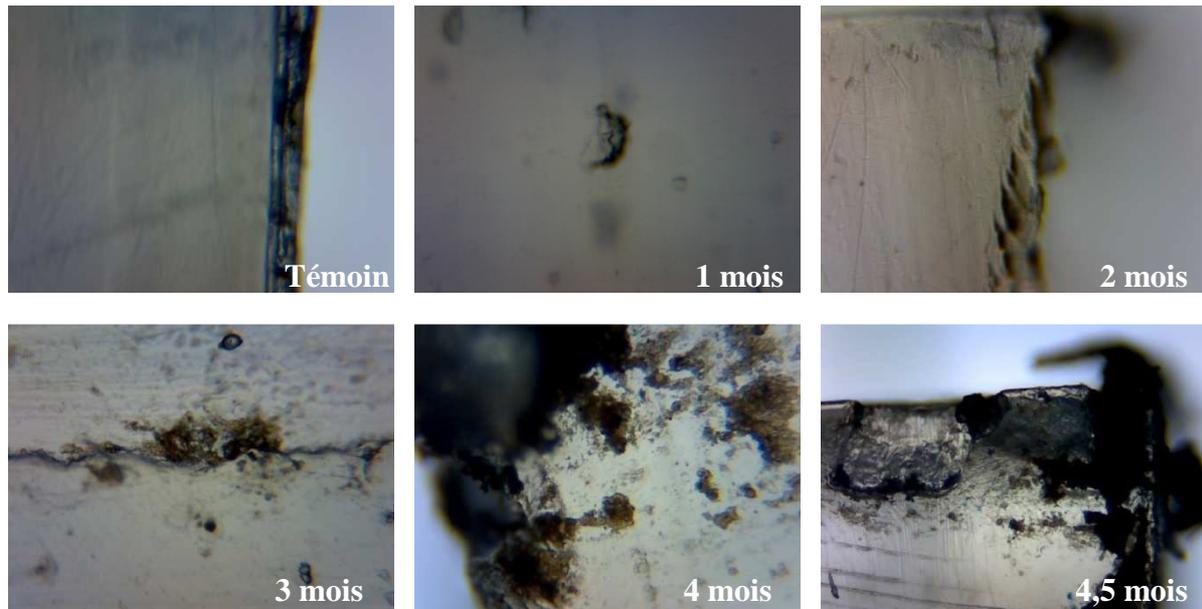


Figure VI.7. Photos du PLA seul.

Les photos montrent que le PLA est attaqué sur les bords et non sur sa surface comme sa surface est rigide, elle requiert une attaque mécanique, chimique, et thermique avant qu'elle ne soit biologique.

VI.8. Analyse par La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

VI.8.1. Echantillons vieillis dans le sol :

Les spectres des échantillons vieillis dans le sol sont donnés dans les figures VI.8 à VI.11.

Dans le cas du PEbd seul (**Figure VI.8**), nous remarquons que les trois spectres sont identiques. La structure du PEbd est restée inchangée pendant la période de vieillissement. Il est à noter en particulier que :

- Les trois spectres se confondent aux deux fortes bandes à 2932 et 2848 cm^{-1} ce qui se traduit par la vibration élongation de la liaison « -C-H » pour -CH_2 et/ou -CH_3 .
- Ils se confondent également pour la bande moyenne à 1464 cm^{-1} qui indique la déformation dans le plan de la liaison C-H du -CH_2
- La bande à 750 cm^{-1} prouve la présence d'une chaîne $\text{-(CH}_2)_n$ où $n > 4$.

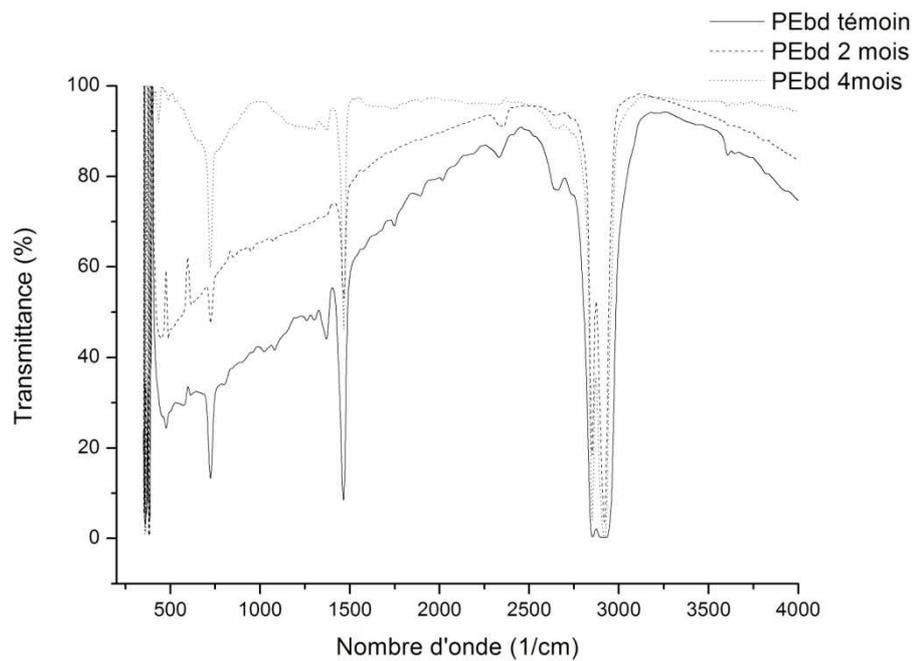


Figure VI. 8. Spectres IR du PEbd vieilli dans le sol.

Les spectres obtenus dans le cas du mélange PEbd/PLA (80/20) (**Figure VI.9**) sont identiques mais présentent des variations de l'intensité de certaines bandes. Nous notons en particulier :

- Une augmentation de l'intensité est observée aux deux fortes bandes à 2919 et 2854 cm^{-1} indiquant l'élongation de la liaison -C-H du -CH , -CH_2 ou -CH_3 .
- Une augmentation de l'intensité de la bande moyenne vers 1765 cm^{-1} indiquant une fonction -C=O .
- Une augmentation des deux faibles bandes à 1463 et 1363 cm^{-1} , qui confirme la présence du -CH_2 et -CH_3 , respectivement.
- Les bandes moyennes à 1212, 1134 et 1091 cm^{-1} qui confirment l'élongation CO.

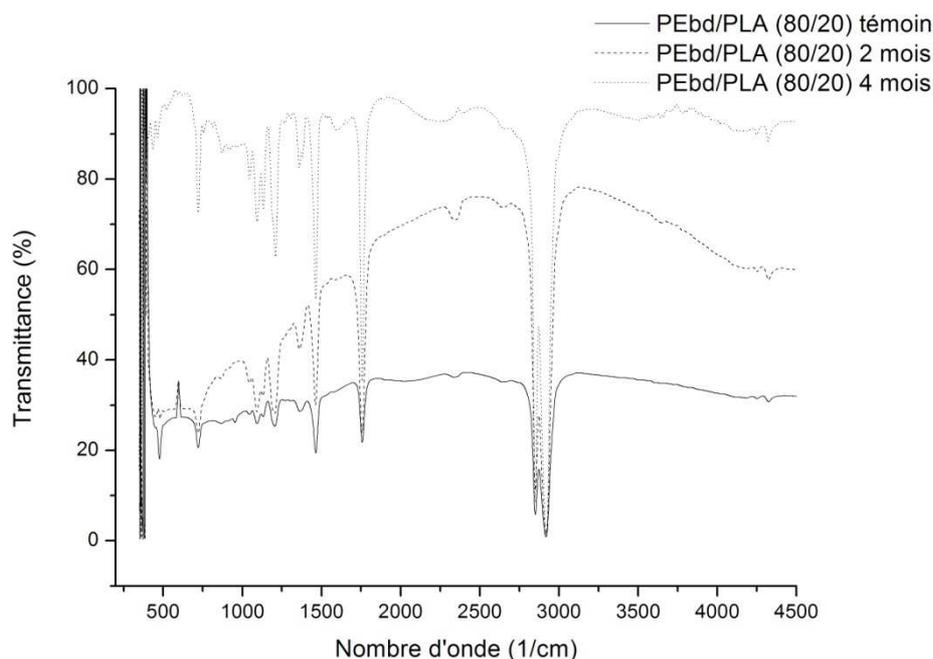


Figure VI. 9. Spectres IR du mélange PEbd/PLA (80/20) vieilli dans le sol.

Les modifications d'intensités des bandes notées seraient dues à des modifications structurales liées à la biodégradation du PLA.

Pour le mélange PEbd/PLA (50/50) (**Figure VI.10**) nous remarquons :

- Une augmentation de l'intensité des bandes à 2919 et 2854 cm^{-1} indiquant une élongation de la liaison -C-H du -CH , -CH_2 ou -CH_3
- Il y a également une augmentation de l'intensité de la bande moyenne vers 1765 cm^{-1} indiquant une fonction -C=O .
- Une augmentation des deux bandes faibles à 1463 et 1363 cm^{-1} , liées à la présence de -CH_2 et -CH_3 , respectivement.
- Les bandes moyennes à 1212, 1134 et 1091 cm^{-1} confirment l'élongation CO .

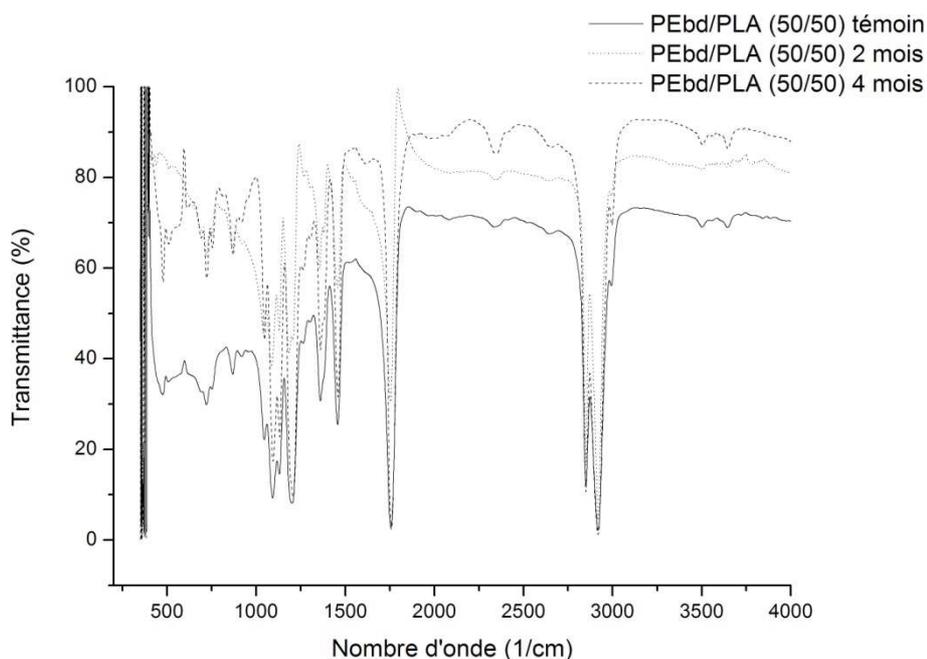


Figure VI.10. Spectres IR du mélange PEbd/PLA (50/50) vieilli dans le sol.

Dans le cas du PLA seul (**Figure VI.11**) nous avons déjà cité que sa surface est rigide, et par microscopie numérique nous avons constaté qu'il est rarement attaqué en surface mais généralement sur les coté, c'est pour cela que nous n'avons pas eu une perte de masse considérable. Les résultats sont confirmés par l'analyse spectroscopique IR dont les spectres sont identiques à quelques exceptions :

- Une diminution de l'intensité des faibles bandes vers 3642 et 3508 cm^{-1} , présents dans les aldéhydes et les cétones.
- Une augmentation de l'intensité des 3 bandes à 1187 , 1087 et 1079 cm^{-1} , liées à l'élongation CO.
- Une augmentation également de la faible bande vers 920 cm^{-1} qui indique une déformation dans le plan de la liaison -C-H
- Apparition d'une petite bande à 2500cm^{-1} qui représente le CO_2 .

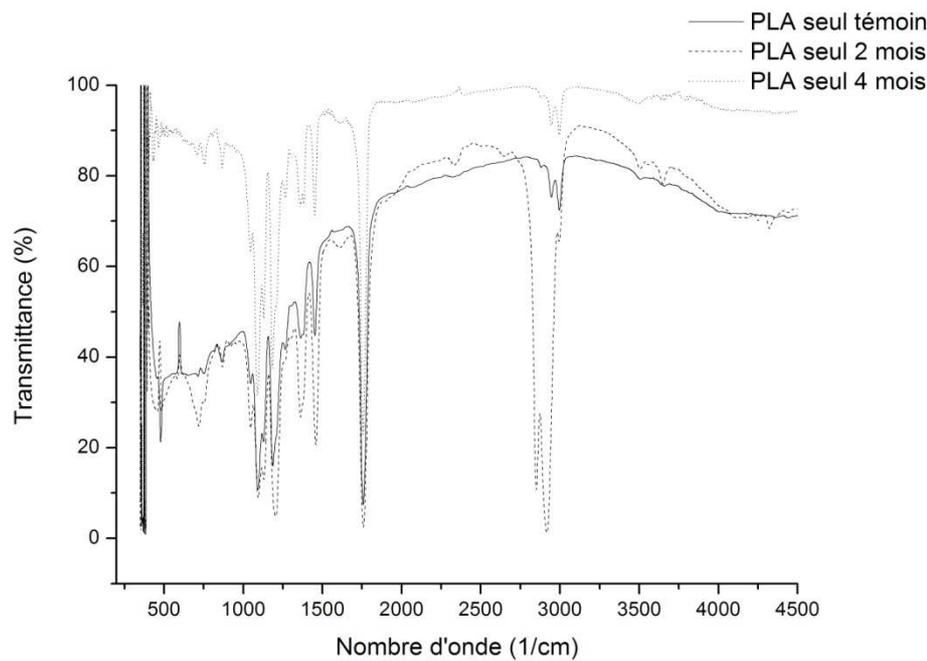


Figure VI. 11. Spectres IR du PLA vieilli dans le sol.

VI.8.2 Echantillons vieillis dans l'eau de pluie à 80°C :

Les spectres des échantillons vieillis dans l'eau de pluie à 80°C ont regroupés dans les figures VI.12 à VI.14.

Pour le mélange PEbd/PLA (80/20) nous remarquons :

- Disparition des deux fortes bandes à 2919 et 2854 cm^{-1} dues à l'élongation de la liaison -C-H du -CH, -CH₂ ou -CH₃
- Apparition d'un petit pic à 2500 cm^{-1} qui représente le CO₂.
- La bande carbonyle à 1765 cm^{-1} à presque disparu.
- Le 3 bandes à 1187, 1087 et 1079 cm^{-1} , liées à l'élongation CO ont presque disparu.

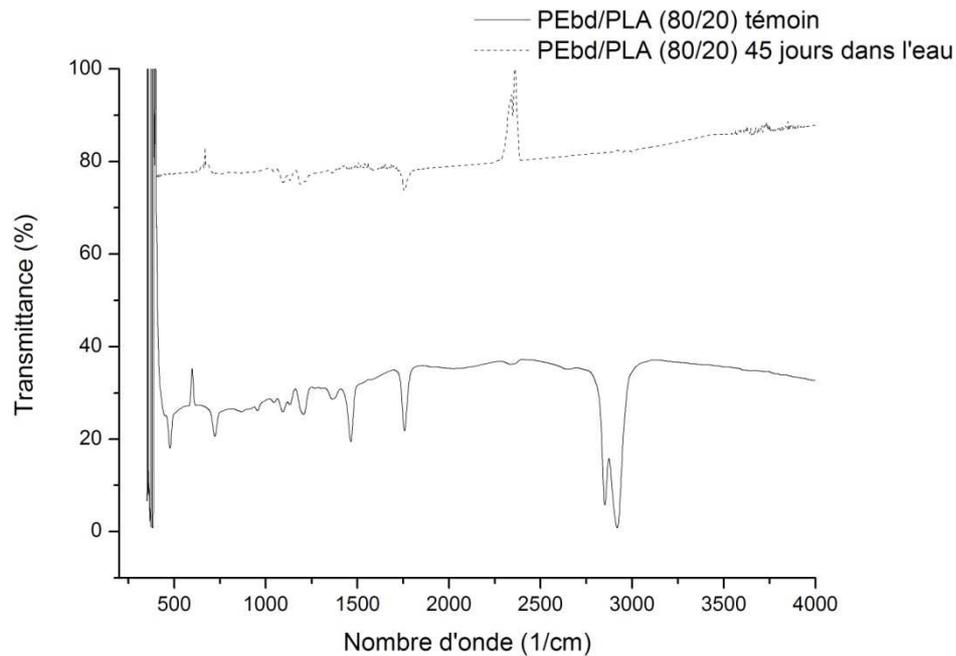


Figure VI. 12. Spectres IR du mélange PEbd/PLA (80/20) vieilli dans l'eau

Pour le mélange PEbd/PLA (50/50) (**Figure VI.13**) nous constatons :

- La disparition des faibles bandes vers 3642 et 3508 cm^{-1} , présents dans les aldéhydes et les cétones.
- La diminution de l'intensité des deux fortes bandes à 2919 et 2854 cm^{-1} indiquant une élongation de la liaison -C-H du -CH , -CH_2 ou -CH_3 .
- L'apparition d'une bande à 2500 cm^{-1} due au CO_2 .
- La bande carbonyle à 1765 cm^{-1} à presque disparu.
- Les trois bandes à 1187 , 1087 et 1079 cm^{-1} dues à l'élongation CO ont disparu.

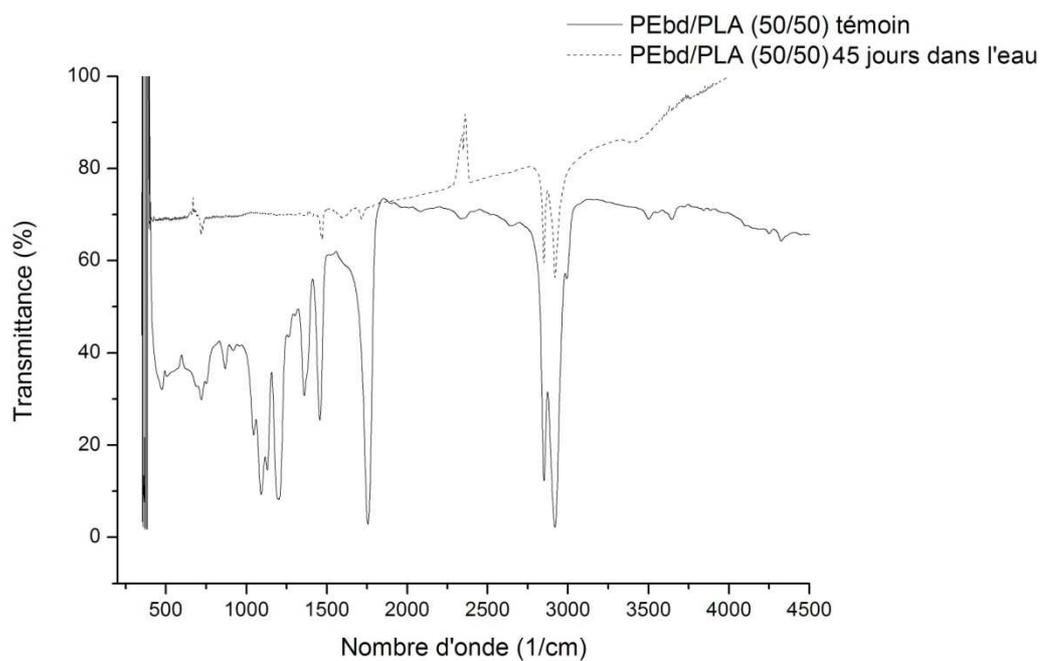


Figure VI. 13. Spectres IR du mélange PEbd/PLA (50/50) vieilli dans l'eau.

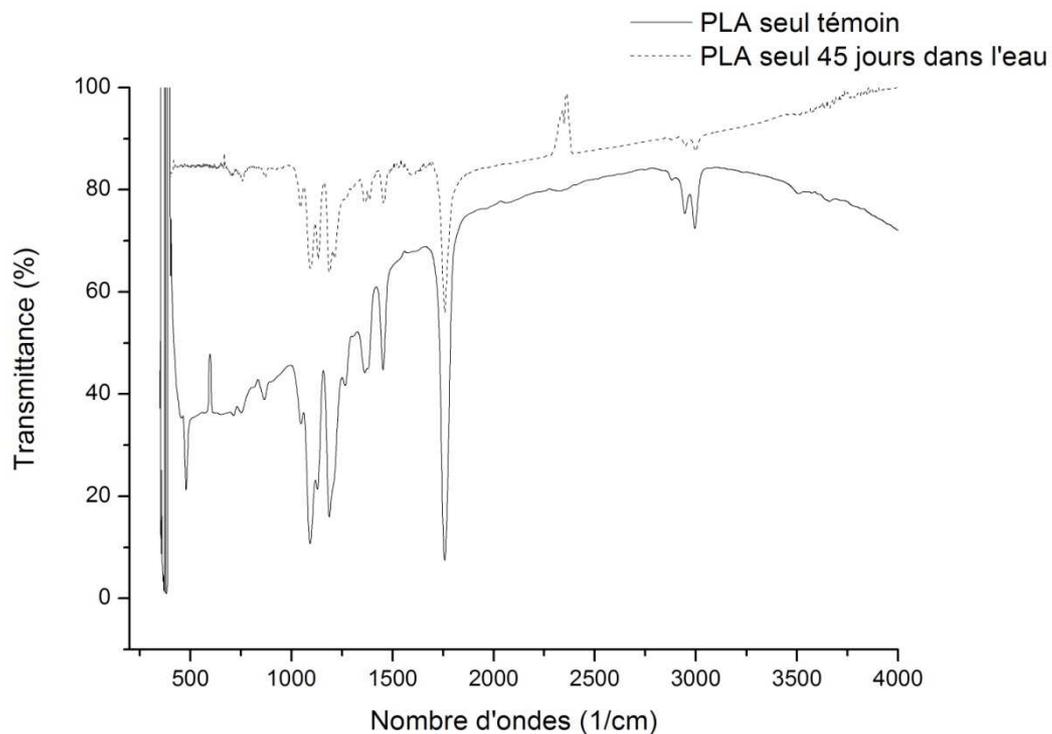


Figure VI. 14. Spectres IR du PLA seul vieilli dans l'eau.

Un changement remarquable du spectre du PLA après 40 jours dans l'eau peut être noté (**Figure VI.14**) :

- Forte diminution de l'intensité de la bande à 1765cm^{-1} liée à la fonction C=O.
- Diminution de l'intensité des bandes à 1000- 1500 correspondant à la liaison C-C.
- Apparition d'une bande à 2500 cm^{-1} qui représente le CO_2 .

Toutes ces modifications indiquent des changements importants dans la structure des mélanges étudiés, notamment dans le PLA qui est très sensible à l'hydrolyse.

CONCLUSION GENERALE

*L'effort de tous
compose la somme du
progrès*

[Victor Hugo]

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de PEbd/PLA ont été considérées. Différentes compositions (0/100, 80/20, 50/50, 20/80, 100/0) ont été testées dans deux milieux différents :

- Etude du comportement biologique du matériau dans le sol.
- Etude du comportement chimique du matériau dans l'eau de pluie.

Les résultats obtenus permettent de porter les conclusions suivantes :

L'analyse physico-chimique et microbiologique du sol a montré qu'il appartient au type de sol argileux-sableux. Avec un pH basique, une humidité de 20-30%, et un rapport C/N=12,5 ce qui signifie une bonne activité biologique dans le sol.

Les variations de masses des différentes formulations dans le sol ont présenté une allure décroissante en fonction du temps. La plus grande valeur de perte de masse a été obtenue pour la formulation PEbd/PLA (50/50).

Les photos obtenues par microscope numérique ont bien montré la dégradation de la surface du matériau.

La variation de masse des différentes formulations dans l'eau de pluie à 80°C a également présenté une allure décroissante en fonction du temps. La formulation PEbd/PLA (0/100) a présenté une hydrolyse importante alors que la formulation (50/50) a présenté une perte de masse de 72% en 45 jours.

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

Par ailleurs, les résultats sont confirmés par l'analyse spectroscopique IR, où nous n'avons pas eu de grands changements dans les spectres des échantillons enfouis dans le sol si ce n'est l'intensité des bandes, mais nous avons noté la disparition de quelques bandes et l'apparition de nouvelles bandes dans le cas des échantillons vieillissés dans l'eau.

Par rapport aux objectifs visés par ce travail, cette étude a bien mis en évidence la dégradation chimique et biologique du matériau issu du mélange (PEbd/PLA).

Ce travail destiné à chercher les conditions de dégradation de ce nouveau matériau après usage constitue une base pour de futures études, l'extension vers d'autres études de biodégradabilité semble tout particulièrement indiquée.

– Références bibliographiques

1. **Bonduelle C.**; *Hétérocycles Oxygénés : Synthèse, Réactivité et Application à la Préparation de Polymères Biodégradables* ; Thèse de doctorat ; Université Toulouse III - Paul Sabatier ; 2008.
2. **Haas J.**; *biopolymères entre substitution et nouveau matériau* ; magazine : 'Formule Verte' ; N°3 (Octobre 2010) ; pp. 22-25.
3. **Raclot C.**; [on line] *cours chimie organique* ; www.chimix.com, 2008
4. **Wilhelm Scheele C.**; (1742-1786), Biographie [on line], www.carl-wilhelm-scheele.com/
5. **Euvrard A. & Fournier T.**; *Polymères et biodégradabilité état des lieux et perspectives*; thèse de Master ; université de Nice ; 2007.
6. **Chen, H.-Y.; Zhang, J.; Lin, C.-C.; Reibenspies, J. H; Miller, S.** *Efficient and controlled polymerization of lactide under mild conditions with a sodium-based catalyst*; A. Green Chem. Vol.9 (2007); pp. 1038-1040
7. **Wertz J.L.**; Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech ; Note de synthèse 28 janvier 2011.
8. **P.A. Mariage**, Galactic, 2009, Communication
9. [On line] : http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
10. **Tiziano Polito** ; *Les bioplastiques affinent leurs discours* ; Emballage magazine ; N°929 (novembre2010), pp. 26-27
11. **IBAW**; International Biodegradable Polymers Association & Working Groups, 2007.
12. **Jarroux N.**; *Les biopolymers: différentes familles, propriétés et applications* ; Technique de l'ingénieur ; réf : AM3580, 2008.
13. **MatériaNova** ; le projet MABIOLAC ; Conférence de presse du 14 novembre 2005.
14. Europe 2020 - Flagship initiative 'Innovation Union' and 'Resource Efficient Europe'. Contribution of ERRMA to EU- Public / Private Innovation Partnership 'Building the bio Economy 2020'. Executive Summary.2010
15. **Douminge L.**; *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolet ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence* ; Thèse de doctorat ; Université de la Rochelle ; 2010.
16. **Schultz N.**; *Comparaison entre les polyéthylènes haute et basse densité PEhd et PEbd* ; Cours Chimie ; Université de Strasbourg ; 2000.
17. **Levresse B.**; *Polyéthylène basse densité* ; Technique de l'ingénieur ; Réf : J6539 ; 1993.
18. **Gobley O., Da cruz F., Basset J.M, Marangelli C., Niccolai V., Lucas C.**; *Method for transformation and/or recycling of polymers or copolymers*; in: WIPO Patent Application WO/2003/087173; 2003.
19. **Chouiref C.C.**; *Etude du recyclage matière du polyéthylène basse densité régénéré avec le polystyrène en présence d'un agent compatibilisant* ; Thèse de Magister ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger ; 2007.
20. **European Commission**; Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers; 2007.

21. **Carrega M.**; *Matières plastiques* ; In : Aide mémoire l'usine nouvelle ; 2005.
22. **Mermoud A.** ; Cours de Physique du sol ; École Polytechnique Fédérale de Lausanne ; 2006.
23. **Moeys J.**; *Variabilité spatiale et déterminismes agro-pédologiques du devenir d'un herbicide dans l'horizon de surface* ; Thèse de doctorat ; AgroParisTech ; 2007.
24. **De Junet A.**; *Caractérisation et dynamique des matières organiques stabilisées au sein des complexes organo-minéraux de sols tropicaux* ; Thèse de doctorat ; Université de La Réunion ; 2008.
25. **Swift R.S.**; *Organic matter characterization*; In: Methods of Soil Analysis; 1996.
26. **Schnitzer M.**; *Soil organic matter- The next 75 years*, In: Soil Science 151; pp. 41-58; 1991.
27. **Gobat J-M., Aragno M., Matthey W.** ; *Le sol vivant* ; In : Presses polytechniques et universitaires romandes ; Lausanne ; 3ème édition, 820 p; 2003.
28. **Lavelle P & Spain A** ; *Soil Ecology* ; In : Kluwer Academic Publishers ; Dordrecht Netherlands ; p654 ; 2001.
29. **Van Overbeek & Van Elsas** ; *Adaptation of bacteria to soil conditions : Applications of molecular physiology in soil microbiology* ; In : Modern soil microbiology ; Marcel Dekker, INC ; New York ; pp441-477 ; 1997.
30. **Hassink J, Neutel A.M & De Ruiter P.C.**; *C and N mineralization in sandy and loamy grassland and soils : the role of microbe and microfauna*; In: Soil Biology and biochemistry 26; pp. 1565-1571; 1994.
31. **Rainelli P.**; *Le sol, un patrimoine menacé ?* ; Le point scientifique, Congrès : Forum, Paris, 24 octobre 1996.
32. **Bew H.**; *Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables* ; Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques ; note de synthèse I ; 2005.
33. **Lenz R.W.**; *Biodegradable Polymers*; In: Advances in Polymer Science; p.1-40 ; 1993.
34. **Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V., & Silvestre F.**; *Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives*; in Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation; pp. 207-26; 1998.
35. **Dekeyser O., Fiatte L., Saquet M., Laloi L.**; *Les bioplastique 'PLA'* ; 2006.
36. **Lotto, N.T., Calil M.R., Guedes C.G.F., Rosa D.S.**; *The effect of temperature on the biodegradation test*; In: Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems; pp.659-662; 2004.
37. **Copinnet, A., et al.**; *Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films*; In: Chemosphere, pp. 763-773; 2004.
38. **Agarwal, M., K.W. Koelling, & J.J. Chalmers**; *Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment*; In: Biotechnology Progress, pp. 517-526; 1998.
39. **Li, S.M. & S. McCarthy**; *Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(DL-lactide)*; In: Biomaterials; pp. 35-44; 1999.
40. **Eldsater, C., et al.**; *The biodegradation of amorphous and crystalline regions in filmblown poly(epsilon-caprolactone)*; In: Polymer; pp. 1297-1304; 2000.

41. **Saha, S.K. & H. Tsuji;** *Effects of molecular weight and small amounts of D-lactide units on hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid)s*; In: Polymer Degradation and Stability; pp. 1665-1673; 2006.
42. **Hassouna F.;** *Etude des mécanismes de photo-transformation de polymères hydrosolubles en milieu aqueux* ; thèse de Doctorat ; université Blaise Pascal, 2006.
43. **Clarival A.M., & Montfort Windels F.;** *Les polymères biodégradables* ; CRIF Centre de recherche collective des secteurs ; 2003.
44. **Chen Y.W., et al.;** *Hydrolytic and enzymatic degradation of liquid-crystalline aromatic/aliphatic copolyesters*; Biomacromolecules; pp. 11-16; 2004.
45. **Olewnik, E., W. Czerwinski, & J. Nowaczyk;** *Hydrolytic degradation of copolymers based on L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate*; Polymer Degradation and Stability; pp. 24-31; 2007.
46. **Amass, W., A. Amass, & B. Tighe;** *A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies*; In: Polymer International 47, pp. 89-144; 1998.
47. **Gordon S.H, James C.;** *A method for measuring degradation of individual components in multicomponent biodegradable plastics by Fourier Transform Infrared Spectrometry*; In: Journal of Polymers and the Environment; pp. 125-134; 2000.
48. **Krimm C., Flot V.L, Shipman J.J., & Berens A.R.;** *Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs*; In: J.Polym.Sci: Part A; Vol:1; pp. 2621-2650; 1997.
49. **Silverstein R.M., Webster F.;** *Spectrometric identification of organic compounds*; In: 6ème édition/P.Cm, New York; 1998.
50. **Krogh A., Vedelsby J.;** *Neural Networks Ensembles, Cross Validation and Active Learning*; In: Advances in Neural Information Processing Systems 7; Cambridge MA; 1995.
51. **Vandegans J., DeKersabiec A.M.;** *Spectrométrie d'absorption atomique*; Techniques de l'ingénieur; pp.1-20 ; 1999.
52. **Calvet R.;** *Le sol : propriétés et fonction* ; Vol :1 ; p169 ; 2003.
53. **Berthelin J., Block JC., Dutarte P., Ferard JF., Henry AL., Leyval C., Morel JL., Munier-Lamy C., Sinaj S** ; *Traitement biologique des sols pollués au cours d'activités industrielle : réflexions sur une grille méthodologique permettant de définir la faisabilité d'un objectif de dépollution* ; In : Compte rendu du contrat d'Etude avec l'agence de l'EAU ; Rhin-Meuse ; 1995.
54. **Culot M.;** *Filières de valorisation agricole des matières organiques* ; In : Document réalisé à la demande du Cabinet du Ministre Benoît Lutgen ; p.30 ; 2005.

Annexes :

Annexe 1. Comparaison des classes granulométriques dans 4 systèmes de classification [23]

		SYSTEME				
		CSSC	USDA	UNIFIE	AASHO	
DIAMETRE DES PARTICULES (mm)	CALIBRE DES TAMIS	0002	ARGILE FINE	ARGILE	COLLOIDES	
		001	ARGILE GROSSIERE			
		002	LIMON FIN	LIMON	TERRE FINE (limon ou argile)	ARGILE
		003				
		004				
		006	LIMON MOYEN	LIMON	LIMON	LIMON
		008				
		01	LIMON MOYEN	LIMON	LIMON	LIMON
		02				
		03	LIMON GROSSIER	SABLE TRES FIN	SABLE TRES FIN	SABLE FIN
		04				
		06	SABLE TRES FIN	SABLE TRES FIN	SABLE TRES FIN	SABLE FIN
		08				
		1	SABLE FIN	SABLE FIN	SABLE FIN	SABLE FIN
		2				
3	SABLE MOYEN	SABLE MOYEN	SABLE MOYEN	SABLE MOYEN		
4						
6	SABLE GROSSIER	SABLE GROSSIER	SABLE MOYEN	SABLE GROSSIER		
8						
1.0	SABLE TRES GROSSIER	SABLE TRES GROSSIER	SABLE MOYEN	SABLE GROSSIER		
2.0						
3.0	GRAVIER	GRAVIER FIN	SABLE GROSSIER	GRAVIER FIN		
4.0						
6.0		GRAVIER	GRAVIER FIN	GRAVIER MOYEN		
8.0						
10	GRAVIER	GRAVIER GROSSIER	GRAVIER GROSSIER	GRAVIER GROSSIER		
20						
30	CAILLOUX	CAILLOUX	CAILLOUX	BLOCS DE FIERRE		
40						
60	CAILLOUX	CAILLOUX	CAILLOUX	BLOCS DE FIERRE		
80						

PIERRES

AASHO - American Association of State Highway Officials
 USDA - United States Department of Agriculture
 CSSC - Canada Soil Survey Committee (Comité canadien de Pédologie)

Annexe 2. Exemple de certification de biodégradabilité sur le PLA (HYCAIL®).

DIN CERTCO
Gesellschaft für Konformitätsbewertung mbH



CERTIFICAT

pour le/les produit/s

Gobelets pour boissons froides

la conformité aux exigences de la norme

DIN EN 13432:2000-12

Programme de certification des produits en plastique biodégradable

et lui attribue le droit d' utilisation du label



approprié le contrat de licence numéro en contact avec le numéro d'enregistrement.

Numéro d'enregistrement: 7P0102

Le certificat est valable jusqu'au 2011-10-31.

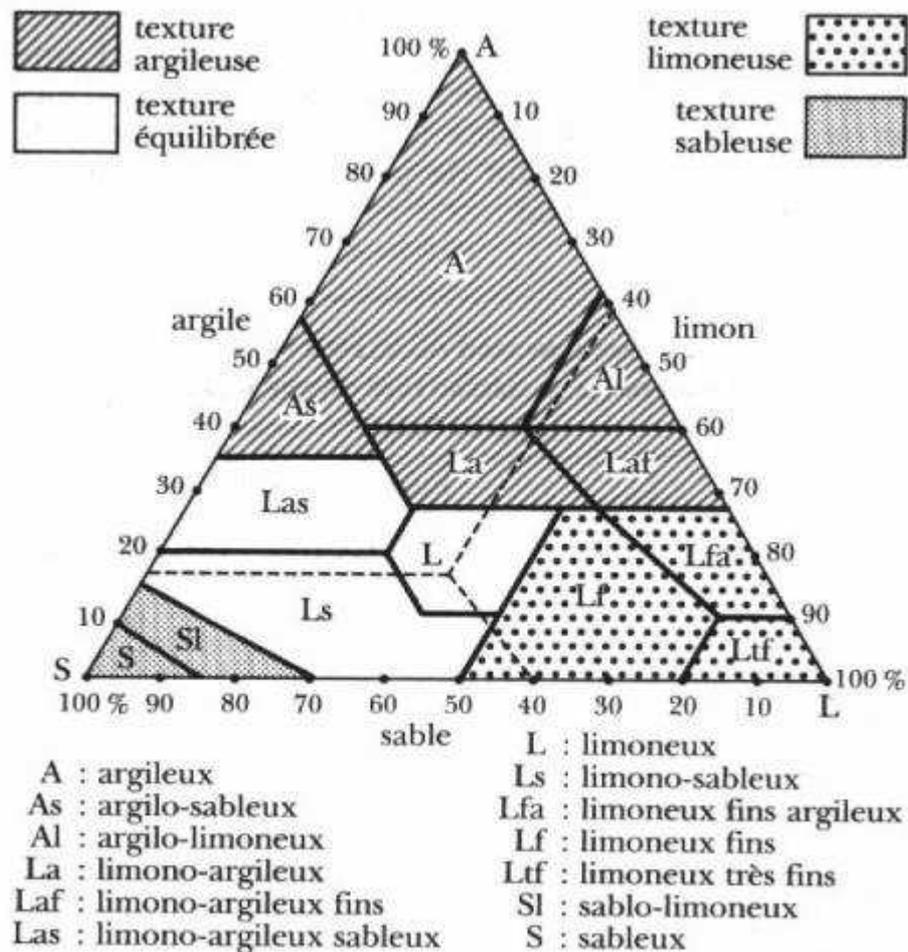
D'autres indications cf. l'annexe.
DIN CERTCO Gesellschaft für
Konformitätsbewertung mbH
Alboinstraße 56, 12103 Berlin



2008-06-30
Dipl.-Ing. Dipl.-Wl.-Ing. Sören Scholz
- Chef de l'organisme de certification -



Annexe 3. Représentation du graphique triangulaire.



TRIANGLE DES TEXTURES
 (d'après U.S. département of agriculture)

Annexe 4. Evolution de la perte de masse en pourcentage pour les différentes formulations dans le sol.

	15 jours	1 mois	2 mois	3 mois	4 mois	4,5 mois
PEbd V	-0,25	-0,36	-0,78	-0,78	-0,84	-0,86
F2	-0,30	-0,80	-2,12	-2,50	-2,93	-3,35
F5	-0,34	-1,17	-1,66	-7,40	-8,70	-9,32
F8	-0,60	-1,22	-1,55	-1,70	-1,74	-2,47
PLA V	-0,30	-0,60	-1,46	-1,54	-2,82	-2,92

Annexe 5. Evolution de la perte de masse en pourcentage pour les différentes formulations dans l'eau à 80°C.

	10 jours	20 jours	30 jours	40 jours	45 jours
PEbd V	-0,04	-0,12	-0,14	-0,16	-0,16
F2	-0,20	-0,34	-2,20	-13,57	-14,90
F5	-1,68	-12,52	-56,63	-68,22	-72,12
F8	-15,43	-24,10	-46,73	-49,75	-54,64
PLA V	-47,85	-65,48	-79,80	-93,62	-100

ملخص :

البلاستيك أصبح لا يستغنى عنه، و يستعمل في شتى المجالات المختلفة : كالنقل، البناء، التغليف، الإلكترونيك، التطبيقات الطبية، و لكن معالجة البقايا التي يخلّفها هو مشكل المجتمع و خاصة لحماية الحياة.

إحدى الإستراتيجيات التي تمكن من حل هذا المشكل العويص تتمثل في تصميم المواد القابلة للتحلل الحيوي، و في هذه الحالة السعر المرتفع، يبقى العائق الأول لهذا البلاستيك الحيوي.

و البديل هو تقليل كمية المواد البلاستيكية الغير قابلة للتحلل، ببدائل قابلة للتحلل، و الهدف أن يكون لدينا مواد جديدة قابلة للتحلل و بمبلغ و أسعار معقولة.

و في إطار هذه المذكرة، قام إهتمامنا بدراسة السلوك في التربة و الماء لمادة جديدة مستخلصة من حمض متعدد اللبني (PLA) من أصل نباتي و متعدد الإيثيلان منخفض الكثافة (PEbd) مستخرج من البترول. و لهذا الغرض خمس تركيبات لـ PEbd/PLA (0/100 , 80/20 , 50/50 , 20/80, 100/0) تم اختبارها بعد ردمها في التربة و في الماء.

عينات قد إستخرجت على حساب الوقت وتم تمييزها (التغير في الكتلة، المجهر الضوئي، الطيفي الأشعة تحت الحمراء).

الكلمات الرئيسية: متعدد الإيثيلان منخفض الكثافة، حمض متعدد اللبني، التحلل الحيوي، التحلل المائي الكيميائي، البوليمار الحيوي.

Résumé :

Les plastiques sont devenus indispensables, ils sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... mais le traitement des déchets qu'ils engendrent est un problème de société tout autant que de protection de la vie.

Une des stratégies qui pourrait permettre de résoudre ce fléau consiste à concevoir des matériaux biodégradables, cependant le coût de revient trop élevé reste l'inconvénient majeur de ces bioplastiques.

Une alternative serait de minimiser les quantités de matières plastiques non dégradables par des substituts biodégradables, le but consiste à élaborer des nouveaux matériaux biodégradable, et avec un prix de revient raisonnable.

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement dans le sol et dans l'eau d'un matériau nouveau élaboré à partir de l'acide polylactique (PLA) d'origine végétale et du polyéthylène à basse densité (PEbd) issu du pétrole. A cet effet cinq formulations de PEbd/PLA (0/100, 80/20, 50/50, 20/80, 100/0) ont été testées par vieillissement dans le sol et dans l'eau.

Des prélèvements ont été effectués en fonction du temps et caractérisés (variation de masse, microscope optique et spectroscopie infrarouge).

Mots clés : Polyéthylène basse densité (PEbd), acide polylactique (PLA), biodégradation, hydrolyse chimique, biopolymères,

Abstract:

Plastics have become indispensable, they are used in fields as diverse as transportation, construction, packaging, electronics, medical applications ... but the waste they generate is a social problem as well as protection of life.

One strategy that could help solve this problem is to develop biodegradable materials; however the cost too high is the major drawback of these bioplastics.

An alternative would be to minimize the amount of non-degradable plastics by biodegradable substitutes, the goal is to have new materials, both biodegradable and with an affordable price.

As part of this brief, we were interested in the study of behavior in soil and water of a new material made from polylactic acid (PLA) of plant origin and polyethylene at low density (LDPE) from oil. For this purpose five formulations of LDPE / PLA (0 / 100, 80/20,50/50, 20/80, 100 / 0) were tested by aging in the soil and water.

Samples were made over time and characterized (mass change, optical microscope and infrared spectroscopy).

Keywords: Low density polyethylene (LDPE), polylactic acid (PLA), biodegradation, chemical hydrolysis, biopolymers.