

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'environnement

Laboratoire de génie de l'environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'environnement

# Etude de la biodégradation de matériau PEBD/PLA/PE-GMA dans différents milieux

Présenté par :

Hadjer BENALI  
Dehbia NOUANI

Sous la direction de Mme N. BELHANECHÉ Enseignante à l'école nationale polytechnique, d'Alger

Présenté(e) et soutenue publiquement le (11/06/2016)

## Composition du Jury :

Président : Mr A. CHERGUI

Pr, ENP

Promotrices : Mme. N BELHANECHÉ  
Mme. B. BOUBEKEUR

Pr, ENP

MCB, Université de Boumerdes

Examineur : Mr. H. BALOUL

MAA, Université de Boumerdes

**ENP 2016**

اللهم إني أسألك

علما نافعا

وعملا متقبلا

ورزقا طيبا

## ملخص:

البلاستيك أصبح لا يستغنى عنه، ويستعمل في شتى المجالات المختلفة: كالنقل، البناء، التغليف، الإلكترونيك، التطبيقات الطبية، ولكن معالجة البقايا التي يخلقها هو مشكل المجتمع وخاصة لحماية الحياة. إحدى الاستراتيجيات التي يمكن من حل هذا المشكل العويص تتمثل في تصميم المواد القابلة للتحليل، وفي هذه الحالة السعر المرتفع، يبقى العائق الأول لهذا البلاستيك الحيوي. والبديل هو تقليل كمية المواد البلاستيكية الغير قابلة للتحليل، والهدف ان يكون لدينا مواد جديدة قابلة للتحليل وبمبلغ وأسعار معقولة. وفي إطار هذه المذكرة، ارتكز اهتمامنا على دراسة سلوك في التربة والماء لمادة جديدة مركبة من حمض متعدد اللبني (PLA) من أصل نباتي ومتعدد الاثيلان منخفض الكثافة (PEBD) المستخرج من البترول. ولهذا الغرض قمنا باختبار تركيبة PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) بعد ردمها في التربة والماء. عينات قد استخرجت على حساب الوقت وتم تمييزها (ضياح الكتلة، المجهر الالكتروني المسح، طيف الاشعة تحت الحمراء).

الكلمات المفتاحية: متعددة الاثيلان منخفض الكثافة، حمض متعدد اللبني، التحلل الحيوي، التحلل المائي الكيميائي، البوليمر الحيوي.

## 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 behaviour 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, samples of LDPE / PLA / PE-GMA (20/80/5) were tested by aging in the soil and in water. Samples were made over time and characterized (mass change, sweeping electronic microscope and infrared spectroscopy).

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

## Résumé :

Les plastiques sont devenus indispensables, ils sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales... mais le traitement des déchets qu'ils engendrent est un problème de société tout autant que de protection de la vie. Une des stratégies qui pourrait permettre de résoudre ce fléau consiste à concevoir des matériaux biodégradables, cependant le coût de revient trop élevé reste l'inconvénient majeur de ces bioplastiques. Une alternative serait de minimiser les quantités de matières plastiques non dégradables par des substituts biodégradables, le but consiste à élaborer des nouveaux matériaux biodégradables, et avec un prix de revient raisonnable. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement dans le sol et dans l'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 des échantillons de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) 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 électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge).

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

# *Remerciements*

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

Tout d'abord, nous tenant à remercier ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.

Nos premières pensées se dirigent tout naturellement vers nos deux directrices de thèse Madame BELHANECHÉ Naima, professeur à l'ENP et Madame BOUBEKEUR Bahia maître de conférences à l'Université de Boumerdes, pour le formidable encadrement qu'elles nous ont accordé tout au long de ce travail.

On ne peut que les remercier, non seulement pour leurs compétences scientifiques, mais aussi pour leurs qualités

humaines et pour la confiance qu'elles nous ont toujours  
témoignée. Merci Beaucoup...

Nous remercions sincèrement Monsieur A. CHERGUI, Professeur à  
l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, de nous avoir fait l'honneur  
de présider notre jury de thèse.

Nous adressons également notre profonde reconnaissance à Monsieur  
BALOUL Hakim, pour avoir accepté de juger notre travail et de  
participer à notre jury de thèse en tant qu'examineur.

On tient aussi à remercier tout le personnel de laboratoire de la  
station de traitement des eaux de Taksebt, Tizi Ouzou (SEAAL) qui  
nous ont aidé à réaliser les analyses microbiologiques on nous

procurant tout le matériel nécessaire.

Un grand merci à M. AKKOUHE, Professeur à l'INH de Boumerdes  
et M.

L. NAITBOUDA du CDTA Alger, pour le soutien, leurs aides ainsi  
que leurs accueils dans leurs laboratoires, ils nous ont fait profiter  
de leurs  
riches connaissances scientifiques.

Nous adressons nos remerciements à nos parents qui nous ont toujours  
soutenu, à tous nos proches petits et grands, spécialement nos  
meilleurs amis, qui nous ont été d'un très grand soutien moral, et par  
leur présence et encouragements.

À nos ordinateurs qui, malgré quelques signes de révolte, ont toujours  
supporté nos horaires de travail, ont créé, ouvert, modifié, traité,

converti et enregistré pas moins de 1000 fichiers informatiques dans  
notre dossier « OUR PROJECT »

Nos remerciements vont enfin à tous ceux qui ont participé de près  
ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci...

# Dédicaces

*On dédie cette thèse à...*

*A nos très chers parents*

*Affables, honorables, aimables : vous  
représentez pour nous le symbole de la  
bonté par excellence, la source de  
tendresse et l'exemple du dévouement qui  
n'a pas cessé de nous encourager et de  
prier pour nous ;*

*Votre prière et votre bénédiction nous ont  
été d'un grand secours pour mener à bien  
nos études ; vous avez tout fait pour que  
vos enfants suivent le bon chemin dans  
leur vie et leurs études ;*

*On vous dédie ce travail en témoignage  
de votre profond amour ;*

*Mais Aucune dédicace ne saurait être  
assez éloquente pour exprimer ce que  
vous méritez pour tous les sacrifices que  
vous n'avez cessé de nous donner depuis  
notre naissance, durant notre enfance et  
même à l'âge adulte ;*

*Ce travail est le fruit de vos sacrifices ;*

*Puisse Dieu, le tout puissant, vous  
préservier et vous accorder santé, longue  
vie et bonheur.*

*A nos frères : Acheraf, Missipsa, Khayr  
El Dine, Boussad, Abd El-Ghani et  
Remdane pour leur soutien et leur amour.*

*A nos sœurs : Amina, Khadidja, Hadjer,  
Ranya, Aya Hibate El Rahman et Jedjiga  
pour leur amour et soins.*

*A nos petites nièces adorées Hadil et*

*Jouri.*

*A nos grandes familles chacun avec son  
nom.*

*A tous nos ami(e)s, merci pour votre  
soutien et vos conseils.*

*A toute la promotion de génie de  
l'environnement 2013/2016.*

*Merci à tous.*

**Hadjer et Dehbia**

**Sister forever...**

# Sommaire

# TABLE DES MATIERES

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale... 24

## CHAPITRE 1. GENERALITES SUR LE PLA

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1.1. Introduction</b>                         | <b>27</b> |
| <b>1.2. L'acide lactique</b>                     | <b>27</b> |
| 1.2.1. Définition                                | 28        |
| 1.2.2. Source de l'acide lactique                | 28        |
| 1.2.2. Formation de l'acide lactique             | 29        |
| <b>1.3. Le PLA</b>                               | <b>30</b> |
| 1.3.1. Définition                                | 30        |
| 1.3.2. Synthèse                                  | 31        |
| <b>1.3.3. Propriétés du PLA</b>                  | <b>33</b> |
| 1.3.3.1. La biodégradabilité                     | 34        |
| 1.3.3.2. La stéréochimie                         | 34        |
| 1.3.3.3. Propriétés physiques                    | 34        |
| 1.3.3.4. Propriétés thermiques                   | 35        |
| 1.3.3.5. Propriétés mécaniques                   | 35        |
| 1.3.3.6. Stabilité-dégradation                   | 36        |
| <b>1.3.4. Les applications de PLA</b>            | <b>37</b> |
| 1.3.4.1. Applications textiles                   | 37        |
| 1.3.4.2. Application en médecine et en pharmacie | 38        |
| 1.3.4.3. En agriculture                          | 39        |
| 1.3.4.4. En emballage                            | 40        |
| 1.3.4.5. Autres applications                     | 40        |

## CHAPITRE 2. GENERALITES SUR LE PEBD

|   |           |
|---|-----------|
| <b>2.1. Introduction</b>                      | <b>43</b> |
| <b>2.2. Structure du polyéthylène</b>         | <b>43</b> |
| <b>2.3. Polyéthylène basse densité (PEBD)</b> | <b>45</b> |
| 2.3.1. Synthèse du PEBD                       | 46        |

|  |    |
|--|----|
| <i>2.3.2. Propriétés physico-chimiques</i> .....             | 46 |
| <i>2.3.3. Propriétés mécaniques</i> .....                    | 48 |
| <i>2.3.4. Propriétés thermiques</i> .....                    | 49 |
| <b>2.4. Additifs du PEBD</b> .....                           | 50 |
| <b>2.5. Applications</b> .....                               | 50 |
| <b>2.6. La production et le marché mondial du PEBD</b> ..... | 51 |
| <b>2.7. Les avantages et inconvénients du PEBD</b> .....     | 51 |

## **CHAPITRE 3. GENERALITES SUR LE SOL**

|   |    |
|---|----|
| <b>3.1. Introduction</b> .....                        | 54 |
| <b>3.2. Définition</b> .....                          | 54 |
| <b>3.3. Formation du sol</b> .....                    | 55 |
| <i>3.3.1. Phase solide inorganique</i> .....          | 55 |
| <i>3.3.2. Phase solide organique</i> .....            | 56 |
| <i>3.3.3. Phase aqueuse</i> .....                     | 57 |
| <i>3.3.4. Phase gazeuse</i> .....                     | 58 |
| <b>3.4. Les composants vivants du sol</b> .....       | 58 |
| <i>3.4.1. La faune du sol</i> .....                   | 59 |
| <i>3.4.2. La flore du sol</i> .....                   | 59 |
| <b>3.5. Les types de sol</b> .....                    | 59 |
| <b>3.6. Propriétés physico-chimiques de sol</b> ..... | 60 |
| <i>3.6.1. Texture du sol</i> .....                    | 60 |
| <i>3.6.2. Structure de sol</i> .....                  | 60 |
| <i>3.6.3. Porosité</i> .....                          | 60 |
| <i>3.6.4. Perméabilité</i> .....                      | 60 |
| <i>3.6.5. pH</i> .....                                | 60 |
| <i>3.6.6. Capacité d'échange ionique</i> .....        | 61 |
| <b>3.7. Les fonctions multiples du sol</b> .....      | 61 |
| <b>3.8. Les fonctions écologiques du sol</b> .....    | 62 |

## **CHAPITRE 4. LA DEGRADATION DES POLYMERES**

|   |    |
|---|----|
| <b>4.1. Introduction</b> .....                                | 64 |
| <b>4.2. Définition de la dégradation</b> .....                | 64 |
| <b>4.3. Les différents mécanismes de la dégradation</b> ..... | 65 |
| <i>4.3.1. Dégradation chimique dans le Sol</i> .....          | 66 |
| 4.3.1.1. Hydrolyse Enzymatique .....                          | 67 |
| 4.3.1.2. Hydrolyse Chimique .....                             | 67 |
| 4.3.1.3. La dégradation thermique des polymères .....         | 68 |
| 4.3.1.4. La dégradation mécanique .....                       | 68 |
| 4.3.1.5. La Photo-oxydation .....                             | 68 |
| <b>4.4. La biodégradation</b> .....                           | 69 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.4.1. Dégradation et terminologie</b> .....                                     | <b>70</b> |
| <b>4.4.2. Les éléments clés pour la biodégradation</b> .....                        | <b>73</b> |
| <b>4.4.3. Méthodes de mesure et d'évaluation de la biodégradabilité</b> .....       | <b>74</b> |
| <b>4.4.5. Mécanisme général de la biodégradation</b> .....                          | <b>74</b> |
| 4.4.5.1. Première étape (détérioration du polymère, bio-fragmentation) .....        | 74        |
| 4.4.5.2. Deuxième étape (bio-assimilation et minéralisation) .....                  | 75        |
| <b>4.4.6. Les facteurs biologiques de la biodégradation</b> .....                   | <b>77</b> |
| 4.4.6.1. Les microorganismes.....   | 78        |
| 4.4.6.2. Les enzymes .....  | 79        |
| <b>4.4.7. Mesure de la biodégradabilité des polymères</b> .....                     | <b>79</b> |
| 4.4.7.1. Méthodes Microbiologiques .....  | 80        |
| 4.4.7.2. Méthode respirométrique.....   | 81        |
| 4.4.7.3. Des changements de morphologie et de poids du polymère.....                | 81        |
| 4.4.7.4. Méthode enzymatique .....  | 82        |
| <b>4.4.8. Paramètres influençant la biodégradation des matériaux</b> .....          | <b>82</b> |
| 4.4.8.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation.....             | 82        |
| 4.4.8.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation .....             | 83        |
| 4.4.8.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau ..... | 83        |
| 4.4.8.4. Le procédé de fabrication du matériau.....                                 | 83        |

## CHAPITRE 6. MATERIELS ET METHODES

|  |           |
|--|-----------|
| <b>5.1. Introduction</b> .....   | <b>85</b> |
| <b>5.2. Les produits utilisés</b> .....                                      | <b>87</b> |
| 5.2.1. <i>Le polyéthylène</i> .....  | 87        |
| 5.2.2. <i>L'acide poly lactique</i> .....                                    | 87        |
| 5.2.3. <i>Le poly (éthylène-Co-méthacrylate de glycidyle) (PE-GMA).</i> .... | 88        |
| 5.2.4. <i>Le sol</i> .....   | 88        |
| <b>5.3. Préparation des échantillons</b> .....                               | <b>88</b> |
| <b>5.4. Dégradation du matériau</b> .....                                    | <b>89</b> |
| 5.4.1. <i>La dégradation chimique dans l'eau distillée</i> .....             | 89        |
| 5.4.2. <i>La biodégradation du matériau dans le sol</i> .....                | 89        |
| <b>5.5. Méthodes de mesure et d'analyse</b> .....                            | <b>90</b> |
| 5.5.1. <i>Mesure de la perte de masse (gravimétrie)</i> .....                | 90        |
| 5.5.2. <i>Evolution du pH</i> .....  | 91        |
| 5.5.3. <i>Evaluation de l'humidité du sol</i> .....                          | 91        |
| 5.5.4. <i>Matière organique totale de sol</i> .....                          | 92        |
| 5.5.5. <i>Analyse du sol</i> .....   | 92        |
| 5.5.6. <i>Caractéristiques bactériologiques du sol</i> .....                 | 92        |
| 5.5.7. <i>Masse volumique des échantillons</i> .....                         | 93        |
| <b>5.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</b> .....   | <b>93</b> |
| <b>5.7. La microscopie électronique à balayage (MEB)</b> .....               | <b>95</b> |
| <b>5.8. réparation des échantillons</b> .....                                | <b>96</b> |

## CHAPITRE 6. RESULTATS ET DISCUSSIONS

|  |            |
|--|------------|
| <b>6.1. Essai de vieillissement dans l'eau distillée.....</b>                          | <b>99</b>  |
| <i>6.1.1. Evolution de la perte de masse en fonction de la température .....</i>       | <i>99</i>  |
| <i>6.1.2. Evolution du Ph en fonction de la température .....</i>                      | <i>101</i> |
| <i>6.1.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge .....</i>      | <i>103</i> |
| <i>6.1.4. Les analyses microscopiques MEB.....</i>                                     | <i>104</i> |
| <b>6.2. Essai de vieillissement dans le sol .....</b>                                  | <b>105</b> |
| <i>6.2.1. Analyse du sol.....</i>  | <i>105</i> |
| <i>6.2.2. Evolution de la perte de masse .....</i>                                     | <i>106</i> |
| <i>6.2.3. Caractérisation des échantillons vieillis par spectroscopie infrarouge .</i> | <i>112</i> |
| <i>6.2.4. Les analyses microscopiques MEB.....</i>                                     | <i>113</i> |
| <b>6.3. La densité des échantillons.....</b>   | <b>114</b> |
| <br>   |            |
| <b>CONCLUSION .....</b>  | <b>117</b> |
| <b>Les références bibliographiques .....</b>   | <b>118</b> |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 1.1</b> : Structure de L et D - acide lactique.....   | 28 |
| <b>Figure 1.2</b> : Fermentation lactique du glucose.....   | 30 |
| <b>Figure 1.3</b> : Structure chimique du poly (acide lactique).....  | 31 |
| <b>Figure 1.4</b> : Réaction de polycondensation d'acide lactique en acide poly lactique.....                 | 32 |
| <b>Figure 1.5</b> : Synthèse du PLA.....  | 33 |
| <b>Figure 2.1</b> : Structure de polyéthylène basse densité PEBD.....   | 44 |
| <b>Figure 2.2</b> : Structure de polyéthylène basse densité linéaire (PEBD)L.....                             | 44 |
| <b>Figure 2.3</b> : Structure de polyéthylène haute densité PEHD.....   | 45 |
| <b>Figure 4.1.</b> Voies de dégradation des polymères dans l'environnement.....                               | 66 |
| <b>Figure 4.2</b> : Principales étapes du processus de biodégradation.....                                    | 73 |
| <b>Figure 4.3</b> : Mécanisme général de la biodégradation des plastiques.....                                | 75 |
| <b>Figure 4.4</b> : Mécanisme de biodégradation des polymères.....  | 76 |
| <b>Figure 4.5</b> : Schéma des étapes de la dégradation des polymères en conditions aérobie et anaérobie..... | 77 |
| <b>Figure 4.6</b> : Organisation générale d'une bactérie.....   | 78 |
| <b>Figure 5.1</b> : Schéma directeur des expériences effectuées.....  | 86 |
| <b>Figure 5.2</b> : Echantillons du matériau.....   | 88 |
| <b>Figure 5.3</b> : Bain marie et les bocaux des échantillons.....  | 89 |
| <b>Figure 5.4</b> : La Biodégradation des échantillons dans le sol.....                                       | 90 |
| <b>Figure 5.5</b> : Protocole de mesure de la densité par la méthode du pycnomètre.....                       | 95 |
| <b>Figure 5.6</b> : Le spectre électromagnétique.....   | 95 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure 5.7</b> : Schéma représentant la partie centrale d'un interféromètre de Michelson.....  | 96  |
| <b>Figure 5.8</b> : Représentation schématique d'un MEB.....  | 98  |
| <br>  |     |
| <i>Figure 6.1</i> : Evolution de la perte de masse du PEBD en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 45°C et 60°C.....  | 100 |
| <i>Figure 6.2</i> : Evolution de la perte de masse de PLA en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 45°C et 60°C.....   | 100 |
| <i>Figure 6.3</i> : Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 45°C et 60°C.....           | 101 |
| <i>Figure 6.4</i> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement à 45°C.....   | 102 |
| <i>Figure 6.5</i> : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement à 60°C.....   | 102 |
| <i>Figure 6.6</i> : Evolution de pH du milieu contenant le mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement... ..   | 103 |
| <i>Figure 6.7</i> : Evolution de pH du milieu en fonction du temps de vieillissement à la température de 60 °C... ..  | 103 |
| <i>Figure 6.8</i> : Evolution de pH du milieu en fonction du temps de vieillissement à la température de 45°C... ..   | 104 |
| <b>Figure 6.9</b> : Spectre FTIR du mélange PEBD/PLA/PE-GMA, PLA avant et après vieillissement pendant 5 semaines dans l'eau distillée.....                                       | 105 |
| <b>Figure 6.10</b> : Image MEB du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), a, b, c (après 5 semaines de vieillissement dans l'eau distillée à la température de 60°C); d (Témoin) ..... | 106 |
| <i>Figure 6.11</i> : Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en   |     |

|   |            |
|---|------------|
| <i>fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose à température ambiante...</i>   | <i>107</i> |
| <b>Figure 6.12</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol en anaérobiose à température ambiante...</i>   | <i>108</i> |
| <b>Figure 6.13</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol arrosé avec de l'eau de robinet acidulée pH=5...</i>   | <i>108</i> |
| <b>Figure 6.14</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol arrosé avec de l'eau distillée...</i>  | <i>109</i> |
| <b>Figure 6.15</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose arrosé avec de l'eau distillée à température ambiante...</i>                   | <i>110</i> |
| <b>Figure 6.16</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose arrosé avec l'eau de robinet acidulée à pH = 5 à température ambiante...</i>   | <i>111</i> |
| <b>Figure 6.17</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en anaérobiose arrosé avec l'eau distillée à température ambiante...</i>                    | <i>111</i> |
| <b>Figure 6.18</b> : <i>Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en anaérobiose arrosé avec l'eau de robinet acidulée à pH = 5 à température ambiante...</i> | <i>112</i> |
| <b>Figure 6.19</b> : <i>Evolution de la perte de masse de mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), PEBD et PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose arrosé avec l'eau distillée à 60°C...</i>  | <i>112</i> |

**Figure 6.20 :** Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose arrosé avec l'eau de robinet acidulée à  $pH = 5$  à  $60^{\circ}C$ ..... 113

**Figure 6.21 :** Spectres FTIR du Mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant et après vieillissement dans le sol aérobie à  $pH=5$ ..... 114

**Figure 6.22 :** Spectre FTIR du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), PLA avant et après vieillissement dans le sol pendant 2 semaines à la température de  $60^{\circ}C$ ..... 114

**Figure 6.23 :** Image MEB du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), a, b (après 4 semaines de vieillissement dans le sol à la température de  $60^{\circ}C$ ) ; c (Témoin)..... 115

## Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau 2.1</b> : Propriétés physiques du PEBD.....   | 48  |
| <b>Tableau 2.2</b> : Propriétés mécaniques du PEBD.....  | 49  |
| <b>Tableau 3.1</b> : Classement des particules minérales du sol en fonction de leur taille<br>.....  | 56  |
| <b>Tableau 4.1</b> : Définitions générales d'un polymère biodégradable (ou plastique) proposées par<br>les organismes de normalisation... .. | 71  |
| <b>Tableau 5.1</b> : Les principales caractéristiques du PEBD.....   | 87  |
| <b>Tableau 5.2</b> : Propriétés du PLA 2002D [fiche technique « Nature Works »]... ..  | 87  |
| <b>Tableau 5.3</b> : caractérisations de PE-GMA.....   | 88  |
| <b>Tableau 6.1</b> : Composition du sol... ..  | 107 |
| <b>Tableau 6.2</b> : <i>Caractéristiques de sol</i> ... ..   | 107 |
| <b>Tableau 6.3</b> : <i>Evolution du nombre de colonies dans le sol</i> ... ..   | 109 |
| <b>Tableau 6.4</b> : Évolution de la densité des échantillons.....   | 116 |

## Liste des abréviations :

PEBD : Polyéthylène basse densité

PEbdr : Polyéthylène basse densité radicalaire

PEbdl : Polyéthylène basse densité linéaire

g : gramme

cm : centimètre

mm : millimètre

min : minute

MPa : méga pascal

mm Hg : millimètre mercure (1 atm=760 mm Hg)

ROP : ring opening polymerization (polymérisation par ouverture d'anneau)

PLA : acide polylactique (polylactic acid)

PET : polyéthylène téréphthalate

IRTF : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

PE-GMA : Poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)

T<sub>v</sub> : Température de transition vitreuse (°C)

T<sub>f</sub> : Température de (°C)

**INTRODUCTION**

**GENERALE**

## ***INTRODUCTION GENERALE***

---

Le développement des matières plastiques d'origine synthétique et leurs exploitations intensives pour des usages courants, se sont traduits par l'accumulation dans l'environnement de déchets non biodégradables à durée de vie très longue. Ces plastiques représentent une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. Plusieurs solutions ont alors été mises en place pour réduire leur impact sur l'environnement. Par exemple, il a été donné une nouvelle vie à ces polymères par recyclage pour la fabrication de nouveaux matériaux ou encore en valorisant le produit par incinération afin de produire de l'énergie. Cependant la première méthode se heurte aux problèmes de tri et de nettoyage des matières rejetées. La valorisation quant à elle se confronte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre et la réduction des émissions de dioxyde de carbone issu de matières carbonées fossiles [1].

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 [1] :

- ▮ Des raisons technologiques : Recherche de « nouveaux matériaux » avec de nouvelles propriétés,
- ▮ Des besoins industriels : « polymères modifiés » pour des applications spécifiques nouvelles,

## ***INTRODUCTION GENERALE***

---

- ▮ Raisons économiques : élaboration des matériaux moins coûteux, avec de bonnes propriétés à partir des polymères issus de sources renouvelables.
- ▮ 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 poly lactique (PLA) issu de sources renouvelables complètement biodégradable et hydrolysable, et le polyéthylène basse densité (PEbd) issu du pétrole mais possédant des propriétés intéressantes et utilisé en masse dans l'industrie des matières plastiques.

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 poly lactique 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 ainsi que son activité biologique.

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.

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.

*CHAPITRE 1*

*GENERALITES SUR LE*

*PLA*

## **1.1. Introduction**

La valorisation de la biomasse est poussée par deux facteurs. D'une part, l'industrie des matières plastiques doit faire face à une diminution des ressources pétrolières et d'autre part à une prise de conscience des populations de l'impact des matières plastiques sur notre environnement. Ainsi, les politiques actuelles se basent sur trois grands principes : le respect de l'environnement et des êtres vivants, la réduction des déchets et des matières polluantes et le remplacement partiel ou total des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables, dans un contexte de valorisation de la biomasse et principalement de son utilisation dans la fabrication de polymères à partir de ressources renouvelables. Cependant, de nombreux verrous scientifiques, technologiques et économiques restent encore à lever pour voir les bio- polymères commencer à prendre des parts de marché significatives par rapport aux polymères pétrochimiques.

Un retour en arrière est-il envisageable ? En combinant des propriétés nouvelles, une fiabilité dans l'approvisionnement et la qualité, un avantage écologique avéré et un coût compétitif, les polymères naturels peuvent jouer un rôle important dans les années futures. Il faut donc rechercher de nouvelles applications, des conditions de synthèse et de transformation nouvelles, propres et reproductibles ainsi que des coûts réduits alliés à des propriétés originales [1].

Ce chapitre bibliographique concernera le cas particulier du PLA. On se focalisera sur sa préparation ainsi que sur ses propriétés et ses applications.

## **1.2. L'acide lactique**

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies, soit par synthèse pétrochimique, soit par fermentation biotechnologique.

La synthèse pétrochimique conduit à l'acide lactique racémique optiquement inactif, un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L(-) et D(-) .

La synthèse par fermentation est préférée dans l'industrie des biopolymères. En effet elle présente plusieurs avantages comparés à la synthèse pétrochimique. Elle est effectuée principalement à partir de ressources renouvelables, essentiellement le maïs. De plus, la réaction de production de l'acide lactique peut être orientée vers l'énantiomère D(-) ou L(+) avec ou sans différent coproduit [2].

### 1.2.1. Définition

L'acide 2-hydroxypropanoïque, ou lactique, est l'acide organique le plus présent dans la nature. Il est produit par les animaux, les hommes, les plantes, les microorganismes, mais peut aussi dériver de l'acétaldéhyde, de l'éthanol, de l'acétylène, ou de l'éthylène [3].

La formule brute de l'acide lactique est  $C_3H_6O_3$ . Il possède un carbone asymétrique rendant la molécule chirale, et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme lévulactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. La **figure I.1** présente les deux isomères [4].



*Figure 1.1 : Structure de L et D - acide lactique.*

### 1.2.2. Source de l'acide lactique

L'acide lactique est un produit de fermentation du dextrose qui est une matière première 100% agricole, annuellement renouvelable, dérivée souvent du maïs. En général, la plupart des sucres simples obtenus à partir de sous-produits agricoles peuvent être utilisés pour cette production. Ces sucres incluent le glucose, le maltose et le dextrose de maïs ou de l'amidon

de pomme de terre ou de riz ; le saccharose de la canne à sucre ou de la betterave, et le lactose du lactosérum de fromage. Actuellement, le maïs est la source de dextrose.

La tendance future peut être d'employer les matières présentes dans la biomasse à base lignocellulosiques, telles que la paille de maïs, de riz et de blé, les herbes et la bagasse (les résidus des tiges à cannes à sucre dont on a extrait le jus) [6].

### **1.2.2. Formation de l'acide lactique**

La fermentation lactique du glucose, produit de l'acide lactique (réaction 1), ne génère pas d'émissions de CO<sub>2</sub>, contrairement à la fermentation éthylique, qui partant aussi de glucose produit de l'éthanol (réaction 2) :



Quand une molécule de glucose entre dans la cellule pour y fournir de l'énergie, elle subit une série de réactions appelées glycolyse. Le procédé, qui ne nécessite pas d'oxygène, consiste à diviser la molécule de glucose en deux molécules de pyruvate (CH<sub>3</sub>-CO-COO<sup>-</sup>) en générant aussi 2 molécules d'ATP et 2 molécules de NADH (réaction 3) :



La glycolyse est un procédé de régénération de l'ATP. La fermentation lactique est le type le plus simple de fermentation. Le NADH issu de la glycolyse donne ses électrons supplémentaires aux molécules de pyruvate formées en régénérant le NAD<sup>+</sup>, qui est à nouveau disponible pour la glycolyse. La réduction du pyruvate donne l'acide lactique.

Dans la fermentation lactique, le pyruvate sert comme accepteur d'électron final pour former l'acide lactique. La voie fermentaire conduit à 99,5 % d'acide L-lactique et 0,5 % d'acide D-lactique [5] (figure 1.2)

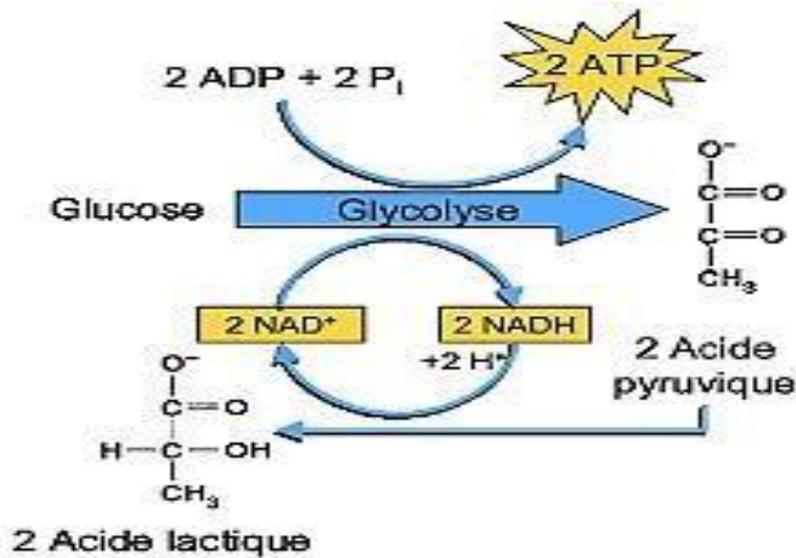


Figure 1.2 : Fermentation lactique du glucose [5]

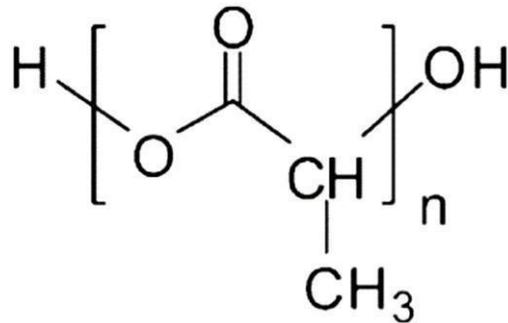
L'acide lactique est impliqué dans le cycle de Krebs (processus ultime de dégradation de métabolites donnant du dioxyde de carbone et de l'eau). Il peut aussi être facilement préparé par la fermentation de dextrose de maïs, de mélasse, de fécule de pomme de terre, de betterave, qui en sont les principales sources d'obtention industrielles.

L'acide lactique est un monomère de base, obtenu par fermentation bactérienne en utilisant des *Lactobacillus*, qui est ensuite polymérisé par polycondensation (par chauffage) en donnant le PLA [7]

### 1.3. Le PLA

#### 1.3.1. Définition

Le poly (acide lactique) ou acide poly lactique ou polylactide (PLA) (**figure I.3**) est un polyester aliphatique biodégradable qui appartient à la famille des thermoplastiques et qui a reçu un intérêt considérable comme alternative aux polymères non-biodégradables. L'intérêt principal de ce polymère réside dans la disponibilité et le faible coût de son monomère, l'acide lactique [8].



*Figure 1. 3. Structure chimique du poly (acide lactique).*

### **1.3.2.Synthèse**

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique et leur fabrication remonte à 1930. La conversion de l'acide lactique en polymère de haute masse moléculaire se fait par deux voies de polymérisation.

Les polymères obtenus par polycondensation à partir de l'acide lactique sont généralement référencés sous le nom de poly (acide lactique) et ceux obtenus par polymérisation par ouverture de cycle du lactide sont dénommés poly (lactide). Les deux sont généralement nommés PLA [4].

La première voie consiste en une polymérisation par polycondensation (**figures 1.4, 1.5**) cette approche nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse moléculaire est limitée à environ 20 000. L'inconvénient majeur de la polycondensation réside dans la formation d'eau durant cette polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130 °C) par distillation azéotropique avec un solvant (le diphényléther, par exemple) et pendant un temps relativement long (30-40 h) [6].

La polycondensation de l'acide lactique en un polymère de faible masse molaire, cassant et vitreux, inutilisable sans utilisation d'un agent couplant externe pouvant augmenter sa masse moléculaire.

Ce polymère peut être composé soit d'une seule configuration d'unités lactyles, soit de combinaisons d'unités L et D dans différentes proportions [4].



*Figure 1.4. Réaction de polycondensation d'acide lactique en acide poly lactique.*

Le second chemin, le plus utilisé et le plus étudié permettant de synthétiser le PLA, est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide (POC), (**figure 1.5**), permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse moléculaire s'élève à > 100 000 g/mol. Le procédé est breveté par *Cargill Inc.* (NatureWork LLC) en 1992. Il comprend deux étapes :

La première étape consiste en la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur Organométallique (octoate d'étain  $\text{Sn}(\text{O}_2\text{Cr})_2$ ). Un mélange de L-lactide, D-lactide et mésolactide est obtenu. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier les lactides. En effet, les propriétés des polymères dépendent de la stéréostructure.

La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octoate d'étain). La polymérisation est plus rapide (2 à 5 h). Par ailleurs, cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence du solvant [6].

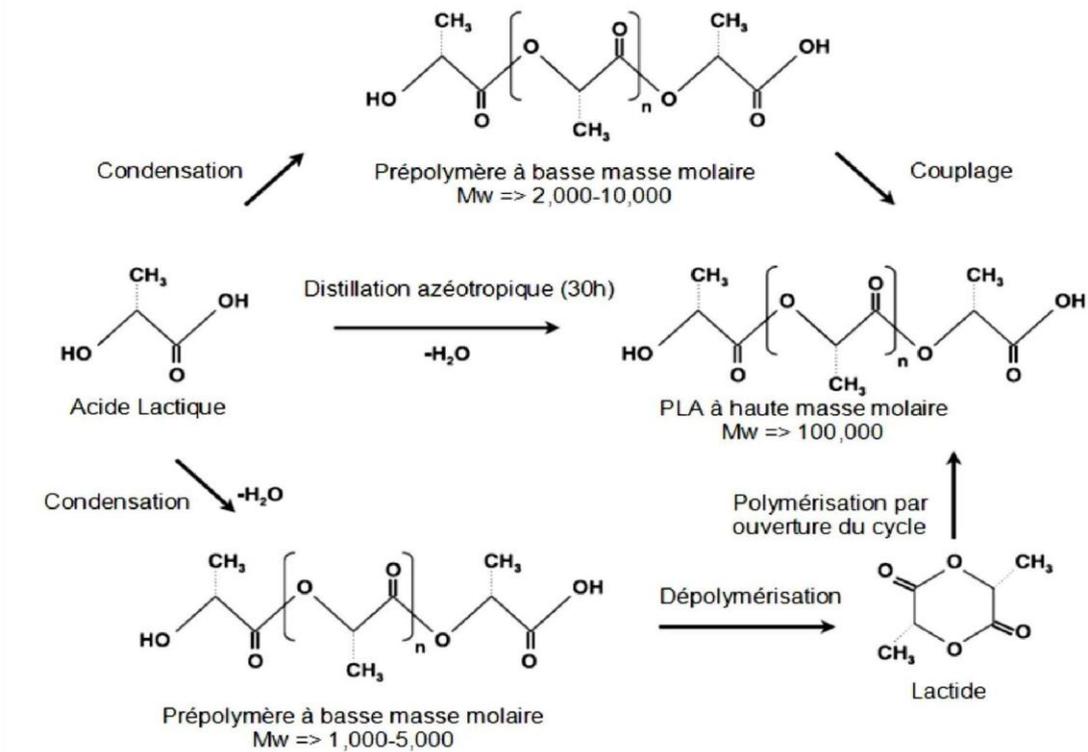


Figure 1.5. Synthèse du PLA [6]

L'intérêt principal du PLA réside dans la disponibilité et le faible coût de l'acide lactique. Ses applications se sont limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité (fil de suture qui se résorbe naturellement). Cargill Dow LLC (USA) a développé une production à partir d'amidon de maïs.

### 1.3.3. Propriétés du PLA

Les propriétés du PLA (physiques, thermiques, mécaniques, etc.) ainsi que sa biodégradabilité dépendent fortement de la stéréochimie des unités répétitives (L, D ou DL) et de leur distribution le long de la chaîne, de la cristallinité, de la tacticité et de la masse moléculaire [8]. De par sa structure chimique, ce biopolymère présente des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

### **1.3.3.1. La biodégradabilité**

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub>O [9].

### **1.3.3.2. La stéréochimie**

La composition stéréochimique du PLA a un effet significatif sur son point de fusion, la vitesse de cristallisation, l'étendue de sa cristallinité et ses propriétés mécaniques. Le poly (D-lactide) ou poly (L-lactide) purs ont un point de fusion à l'équilibre cristallin à 207°C. Or la présence de cristallites imparfaits, d'impuretés et de faible racémisation fait que le point de fusion typiques du PLA varie entre 170 °C et 180°C.

Un mélange en quantités égales de poly (L-lactide) et poly (D-lactide) purs à une température de fusion plus élevée (230°C) et de meilleures propriétés mécaniques que les deux polymères purs. La résistance à la traction du stéréo-complexe est de 50 MPa tandis que celle du poly (L-lactide) pur est de 31 MPa [19, 25, 26].

La température de transition vitreuse est entre 55 et 60°C pour le poly (L-lactide) ayant une masse volumique (Mv) = de 23-66 kilo Dalton (kDa ) et entre 49 et 52°C pour le poly (D, L-lactide) ayant une Mv de 47.5-114 kDa.

### **1.3.3.3. Propriétés physiques**

Les propriétés physiques du polylactide sont liées à la pureté énantiomérique des stéréo-copolymères de l'acide lactique. L'homo-PLA est une macromolécule linéaire ayant une architecture moléculaire qui est déterminée par sa composition stéréochimique. Le PLA peut être produit totalement amorphe ou cristallin.

Les résines PLA contenant plus de 93% d'acide L-lactique sont semi-cristallines, alors que le PLA avec 50-93% d'acide L-lactique est complètement amorphe. Par conséquent, le rapport L/D induit ou réduit la cristallinité du polymère. Les deux méso et D-lactide induisent des torsions dans une architecture très régulière du poly (L-lactide).

Pratiquement la majorité du PLA est constituée de copolymères L et D, L-lactide puisque sa production contient souvent des impuretés méso-lactide [11]. La densité du PLA cristallin est de 1.29 contre 1.25 pour le matériau amorphe. Le PLA cristallise lentement comme le PET.

### **1.3.3.4. Propriétés thermiques**

En fonction des conditions de préparation, le poly (L-lactide) cristallise en différentes formes [31]. La forme  $\alpha$  présente un diagramme de diffraction bien défini. Cette structure est plus stable que la structure  $\beta$  et possède une température de fusion de 185°C par rapport à 175°C pour la structure  $\beta$ . Cette dernière peut être formée avec un rapport d'étirage élevé et à haute température d'étirage [10]. La forme  $\gamma$  est obtenue par cristallisation épitaxiale.

L'orientation de la chaîne augmente la résistance mécanique du PLLA. Si l'orientation est effectuée à basse température, elle mène à un PLLA ayant un meilleur module sans avoir une augmentation significative de la cristallinité. Pour déterminer le taux de cristallinité par DSC « *calorimétrie différentielle à balayage* », la valeur la plus souvent mentionnée dans la littérature concernant l'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin est de 93 J/g [10].

La température de transition vitreuse ( $T_v$ ) du PLA varie de 50 à 80°C, tandis que la température de fusion,  $T_f$ , varie de 130 à 180°C. Par exemple, le PLA énantiomériquement pur est un polymère semi-cristallin ayant une  $T_v$  de 55°C et une  $T_f$  de 180°C. Pour le PLA semi-cristallin, la  $T_f$  dépend des différents paramètres du procédé utilisé et de la structure initiale du PLA. La  $T_f$  augmente avec le poids moléculaire (MW) jusqu'à une valeur maximale. En outre, la cristallinité diminue avec l'augmentation de MW. La  $T_v$  est également déterminée par la proportion des différents types de lactide. La  $T_f$  diminue avec la présence de méso-lactide dans la structure [10].

### **1.3.3.5. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques du PLA dépendent de son processus de production et de son état amorphe ou semi-cristallin. Le PLA amorphe présente un module de traction entre 2.05 et 3.25 GPa. La contrainte à la rupture et l'élasticité varient entre 32 et 68 MPa et entre 3 et 20%, respectivement. Les polyoléfines présentent une résistance à la traction inférieure à celle

du PLA mais les déformations à la rupture de PEBD et PEHD sont beaucoup plus élevées que celle du PLA [10].

### **1.3.3.6. Stabilité-dégradation**

La stabilité thermique des polyesters aliphatiques est en général limitée du fait de la fragilité de la liaison carbonyle à haute température. Sördergård et Stolt (2002) [12] rapportent que les réactions impliquées dans cette dégradation thermique peuvent être la thermo-hydrolyse, la dépolymérisation, la dégradation thermo-oxydative, ou des réactions de trans-estérification. La dégradation thermique semble de plus corrélée à l'hygroscopicité du polymère. De façon générale, un polymère chauffé à 10°C au-dessus de sa température de fusion pendant une longue durée subit une diminution significative de sa masse molaire [13].

L'hydrolyse des polymères conduit à une fragmentation des molécules. L'hydrolyse du PLA ne doit pas se produire en usage, sauf dans le cas d'un usage médical, mais est requise en fin de vie.

Cette hydrolyse débute par une phase d'absorption d'eau, suivie d'une dissociation des liaisons esters, au hasard, puisque la réactivité de toutes les liaisons est équivalente. Le degré de cristallinité influence le taux d'hydrolyse, car les portions cristallines réduisent la capacité d'absorption d'eau.

Pour la dégradation en milieu biologique, Sördergård et al Stolt (2002) [12] rapportent que certaines enzymes comme les pronases, protéinase K, et broméline, ont un effet significatif sur le taux d'hydrolyse, de la même façon que les ficines, estérase, et trypsine dans une moindre mesure. D'autres microorganismes sont capables d'utiliser les polymères à base d'acide lactique comme source de carbone. *Fusarium moniliforme* et *Penicillium roqueforti* dégradent des polymères hydrolysés d'acide lactique racémique.

En résumé, la dégradation du PLA dans l'environnement se produit en deux étapes :

- ▮ Les chaînes de polyesters de forte masse molaire s'hydrolysent en oligomères de plus faible masse. Cette réaction peut être accélérée par des molécules acides ou basiques, ainsi que par la température et l'humidité.
- ▮ La fragilisation du plastique se poursuit jusqu'à ce que la masse molaire soit inférieure à 40000 g.mol<sup>-1</sup>. C'est à ce stade que les microorganismes commencent à convertir les oligomères en dioxyde de carbone, eau et humus [12].

### ***1.3.4. Les applications de PLA***

Les caractéristiques rhéologiques du PLA en font un polymère adapté à l'extrusion de feuilles, au filage de fibre, mais aussi au thermoformage, à la formation de films entre autres. Le mécanisme de dégradation du PLA convient idéalement dans des applications dans l'environnement ou la récupération du produit n'est pas désirée comme les films agricoles et les sacs.

Du fait des développements technologiques et des optimisations en termes de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique [2]. Nous allons citer les principales applications du PLA.

#### **1.3.4.1. Applications textiles**

La facilité du processus de fusion, couplée avec un spectre de propriétés uniques, a conduit à faire connaître l'emploi des fibres de PLA par une grande variété de secteurs. Ces fibres s'emploient dans des structures textiles très variés par le liage, le liage thermique, le cardage, le tricotage et le tissage.

La diversité des filaments obtenus sous différentes formes et morphologies avec de bonnes propriétés mécaniques a conduit à cette large gamme d'applications. Les applications principales des fibres de PLA ne sont pas limitées aux vêtements et à l'ameublement comme draps, garnissage de couettes, couvertures, matelas et tapis.

Quelques applications potentielles commercialement intéressantes incluent les essuie-tout domestiques et industriels, les couches culottes, les produits d'hygiène féminins, les vêtements jetables, la doublure de chaussure et les tissus résistants aux UV pour l'usage extérieur (tentes, couverture de la terre, etc.).

Cette fibre est en effet résistante aux ultraviolets, ce qui devrait également la rendre performante également pour les textiles de maison. Enfin, certains fabricants pensent l'utiliser, en la mélangeant à de la laine ou du coton, pour la lingerie ou les vêtements de sport extrême.

Des vêtements ont déjà été réalisés en utilisant cette matière en 100% "fibre de maïs" ou en mélange avec de la laine, du coton ou de la viscose, aussi bien en chaîne et trame qu'en maille. On la trouve également dans des applications diverses telles que la filtration et les géotextiles.

La fibre de PLA présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres artificielles [8].

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport, car elle est résistante aux odeurs [16]

### **1.3.4.2. Application en médecine et en pharmacie**

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Le PLA est utilisé pour les fils de suture et les implants médicaux. Ce biopolymère est bien toléré et ne présente aucune toxicité pour l'organisme [2]. L'acide poly lactique est déjà devenu un matériau important dans l'industrie médicale, où il a été utilisé pendant plus de 25 ans. C'est un polymère biodégradable, biocompatible et biorésorbable en plus de sa résistance mécanique élevée et ses propriétés de moulage excellentes, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques.

Ses propriétés mécaniques et sa capacité d'absorption font du polymère de PLA un candidat idéal pour des implants osseux ou de tissus mous (traumatologie faciale, fixation orthopédique, attaches, vis et broches, ligaments artificiels, ophtalmologie et orthodonties), et pour des fils de sutures résorbables (chirurgie d'œil, chirurgie de conjonction, chirurgie de poitrine et d'abdomen), implants, peau artificielle, matériel de réparation chirurgicale (réparation des vaisseaux sanguins) et l'ingénierie tissulaire (dispositifs orthopédiques, dispositifs ostéosynthèse, «scaffold» dans la médecine régénérative) .

Puisque le PLA est assimilé par le corps humain, il a été utilisé pour des applications importantes dans le système de libération de médicaments. La plupart de ces systèmes ont été fondés sur l'érosion du polymère contenant le médicament, selon laquelle le médicament est libéré graduellement par la dégradation par hydrolyse et/ou les modifications morphologiques dans le polymère [6].

### **1.3.4.3. En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage à base de PLA s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps.

Une autre application intéressante repose sur la production des bandes d'ensemencement. Il s'agit de bandes qui contiennent les semences réparties régulièrement ainsi que des nutriments. Elles se biodégradent dans le sol au fur et à mesure que les semences germent et s'enracinent.

En agriculture marine, le PLA est employé pour confectionner les cordes et les filets de pêche [9].

**1.3.4.4. En emballage**

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent, toutefois, la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi, l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables) [6].

Le PLA connaît actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ce biopolymère permet de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage [2].

**1.3.4.5. Autres applications**

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à propriétés améliorées. Comme exemple, on peut citer le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant [14].

Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC.

De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux

Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en

## ***CHAPITRE 1. GENERALITES SUR LE***

---

remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques.

Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Sa propriété antibactérienne et antifongique évite les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores. Les bio-composites sont également utilisés comme isolants dans le domaine de la construction [6].

*CHAPITRE 2*

*GENERALITES SUR*

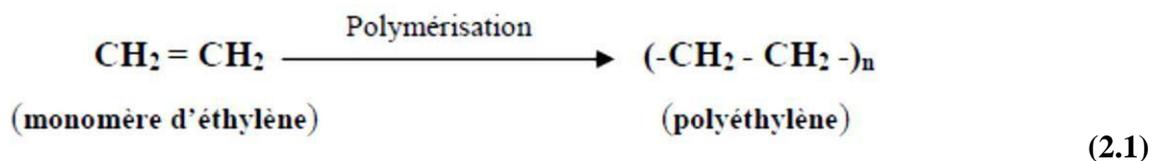
*LE PEBD*

## 2.1. Introduction

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation continue de la production des produits d'emballage en plastique. Les polyoléfines (PE, PP, etc..) constituent la famille de polymères la plus employée. Ils sont des matériaux synthétiques qui peuvent être facilement produits pour donner des produits finis avec différentes propriétés. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation des câbles électriques, etc... [17].

## 2.2. Structure du polyéthylène

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique, transparent, inerte, facile à manier, il est partiellement cristallin et résistant au froid. Il appartient à la famille des polyoléfines et son nom vient du fait qu'il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ) en une structure de formule générique :  $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_n$ . Ce polymère (PE) est la seule polyoléfine qui puisse être préparée par voie radicalaire [18].



Avec : Énergie de la liaison C-H  $\approx 4,4$  eV ; Énergie de la liaison C-C  $\approx 3,7$  eV [19]

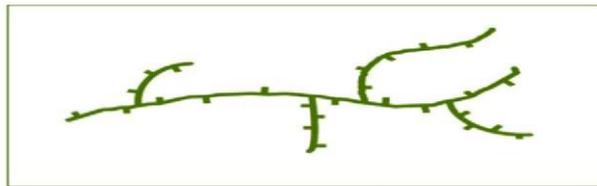
Le polyéthylène contient deux phases :

- ▮ Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- ▮ Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites [20].

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs...), les polyéthylènes sont classés en fonction de leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires.

- ✓ PE-BDR, polyéthylène basse densité ramifié (en anglais LDPE, low-density polyethylene) synthétisé sous forte pression par polymérisation radicalaire.

Contrairement au PEHD, le PEBD présente un nombre élevé de ramifications relativement importantes directement responsables de sa faible masse volumique (de 0,915 et 0,935 g/cm<sup>3</sup>) [21].



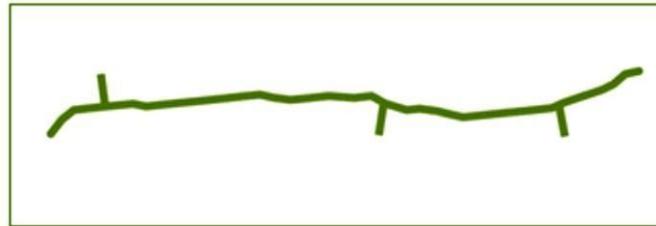
*Figure 2.1. Structure de polyéthylène basse densité PEBD [21]*

- ✓ PE-BDL, polyéthylène à basse densité linéaire (en anglais LLDPE, linear low density polyethylene) obtenu par copolymérisation par catalyse Ziegler ou métallocène d' $\alpha$ -oléfine sous forte pression. La teneur en branchements latéraux ainsi que leur longueur sont contrôlées en fixant le type et la concentration de monomères avant réaction.



*Figure 2.2. Structure de polyéthylène basse densité linéaire (PEBD)L [21]*

- ✓ PE-HD, polyéthylène haute densité (en anglais HDPE, high-density polyethylene) synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée base titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1%0 carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0,955 et 0,970 g/cm<sup>3</sup> [21].



*Figure 2.3. Structure de polyéthylène haute densité PEHD [21]*

- ✓ PE-UHPM, polyéthylène à masse molaire élevée (en anglais UHMWPE, ultrahigh-molecular-weightpolyethylene)
- ✓ PE-R, polyéthylène réticulé (en anglais PEX, cross-linkedpolyethylene)
- ✓ PE-RHD, polyéthylène réticulé à haute densité (en anglais HDXLPE, high density cross-linkedpolyethylene)
- ✓ PE-MD, polyéthylène à moyenne densité (en anglais MDPE, medium densitypolyethylene)
- ✓ PE-TBD, polyéthylène à très basse densité (en anglais VLDPE, verylowdensitypolyethylene) [19].

### 2.3. Polyéthylène basse densité (PEBD)

Le polyéthylène basse densité radicalaire (PE-BDR) fut découvert en Grande-Bretagne par la firme ICI juste avant la seconde guerre mondiale. Il fut d'abord utilisé pour l'isolation de câbles de radars. Vers 1950 commença le développement à grande échelle des polymères de masse volumique comprise entre 0.915 et 0.930 g/cm<sup>3</sup>, fabriqués par un procédé à haute pression [23].

### ***2.3.1. Synthèse du PEBD***

La polymérisation du PEBD se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température comprise entre 100°C et 300°C. Différents catalyseurs sont employés, dont le premier est l'oxygène. Sa concentration est très importante.

En effet les rendements optimaux sont obtenus à environ 0.05% à 0.06%. Les autres catalyseurs sont les peroxydes organiques (tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxyde tertiaire de butyle), les alkyles métalliques et les composés azoïques [24]. Par la suite, le PEBD est extrudé avec incorporation éventuelle de quelques additifs du type antioxydant et mis sous forme de granulés utilisables directement dans l'industrie [25]. Grâce à sa structure non polaire, le PEBD possède de bonnes propriétés diélectriques. Pour cela il est utilisé comme un isolant dans la fabrication des câbles. La première tentative de son utilisation remonte à 1940 [26].

### ***2.3.2. Propriétés physico-chimiques***

#### **✓ Propriétés chimiques**

Le PEBD est un polymère semi-cristallin. Son taux de cristallinité est d'environ 43% à 50% et sa température de fusion cristalline est située entre 105°C et 115°C.

Il possède une très bonne stabilité chimique et est insoluble à moins de 60°C. C'est un matériau semi-rigide, translucide, opaque sous forte épaisseur, à toucher paraffinique, inodore et non toxique ;

Ses qualités incluent aussi sa souplesse, sa flexibilité et sa résistance aux produits chimiques ; il n'est attaqué ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels (d'où son utilisation en vaisselle de chimie) ;

Le PEBD possède une faible absorption d'eau, son extrusion en basse densité lui procure une faible perméabilité à l'humidité. Ce qui implique sa bonne stabilité dans ses dimensions lors des changements climatiques ;

Il présente également une résistance à la corrosion et aux solvants organiques à température ambiante, mais à partir de 60 - 80°C, il est soluble dans les hydrocarbures benzéniques et chlorés ;

A l'état naturel, ce polymère est très sensible à l'action des rayons ultraviolets et ce en présence d'oxygène, d'où la nécessité d'incorporation d'agents anti-UV ;

Il présente également une grande perméabilité aux gaz (en particulier le CO<sub>2</sub>) [30].

### **✓ Propriétés physiques**

Densité : de 0,91 à 0,96 ; elle croît avec la cristallinité. A densité égale, le PEBDI est plus cristallin que le PEBDr.

Quel que soit le type de polymérisation, on note les évolutions suivantes :

En diminuant la densité : souplesse améliorée, abaissement du point de fusion, meilleure transparence, plage de soudure plus large, moins bonne barrière à H<sub>2</sub>O, facilité de transformation, diminution de la tenue au froid négatif, excellente résistance à la perforation et à la déchirure ;

En augmentant la densité : mise en œuvre plus difficile, propriétés optiques moins bonnes, plage de soudure réduite, température de soudure plus élevée, bonne résistance au froid négatif, possibilité de pasteuriser voire stériliser, amélioration de la barrière à H<sub>2</sub>O, augmentation de la rigidité, meilleure résistance aux agents chimiques, possibilité d'extruder des films de faible épaisseur.

Perméabilité : les polyéthylènes sont perméables aux hydrocarbures, aux alcools, aux gaz, mais peu perméables à la vapeur d'eau. Cette perméabilité croît quand la cristallinité croît.

Qualités optiques : les polyéthylènes sont opaques en fortes épaisseurs et transparents en films [3].

Les propriétés physiques du PEBD sont regroupées dans le **Tableau 2.1**[30].

**Tableau 2.1. Propriétés physiques du PEBD [30]**

| Propriété                         | Unité             | PEBD   |             | PEBDr       |             |
|-----------------------------------|-------------------|--------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Masse</b>                      | g/cm <sup>3</sup> | 0,917- | 0,918-0,935 | 0,916-0,927 | 0,916-0,925 |
| <b>Absorption d'eau<br/>(24h)</b> | %                 | < 0,03 | < 0,03      | < 0,03      | < 0,03      |
| <b>Indice de fluidité</b>         | g/10mi            | 3 - 8  | 0,2 - 6     | 2 - 70      | 0,8 - 40    |

### **2.3.3. Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques dépendent du poids moléculaire et du degré de ramification du polymère. Nous pouvons citer entre autres [30] :

- ▮ La résistance à la traction variant de 9 à 23 MPa.
- ▮ L'allongement à la rupture variant de 150% à 1000%
- ▮ Le module d'élasticité (module de young) en traction variant de 200 à 500MPa [20].

Ces propriétés dépendent aussi de la vitesse et de la température de l'essai, de la méthode de préparation de l'échantillon, de sa taille et de sa forme (**Tableau II.2**) [30].

**Tableau 2.2. Propriétés mécaniques du PEBD [20]**

| Propriétés  | Unités | PEBDl      | PEBDr      |           |           |
|---|--------|------------|------------|-----------|-----------|
| <b>Contrainte à la traction au seuil d'écoulement</b> | MPa    | 10 – 19,5  | 8 – 15,5   | 7 - 10    | 7 – 9     |
| <b>Résistance à la rupture</b>                        | MPa    | 13 - 24    | 9 - 23     | 8 - 10    | 8 - 17    |
| <b>Résistance à la rupture</b>                        | %      | 600 - 1200 | 150 - 1000 | 300 - 800 | 400 – 800 |
| <b>Module d'élasticité en Traction</b>                | MPa    | 220 - 600  | 200 - 500  | 190 - 280 | 190 – 250 |
| <b>Dureté Shore D</b>                                 | /      | 48 - 63    | –          | 40 – 47   | –         |

### 2.3.4. 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 [5].

Le PEBD fond de 120 à 140°C suivant son grade. Au froid, il devient de plus en plus dur et cassant à -25°C, sa chaleur spécifique est de l'ordre de 2,3 j/g à la température ambiante et de l'ordre de 2,9 j/g à des températures comprises entre 120 et 140 °C.

C'est un matériau très stable à la chaleur. Il brule de manière lente et progressive, sans dégager de gaz toxique ou corrosif et il se refroidit brusquement à une densité légèrement plus faible et à un taux de cristallinité plus bas.

Le processus d'oxydation du PEBD est auto-catalytique : la vitesse d'oxydation augmente avec la quantité d'oxygène absorbée sous l'action des rayons ultraviolets. Cela se traduit par la fragilité des films de ce plastique après plusieurs mois d'exposition aux intempéries [30].

## **2.4. Additifs du PEBD**

Le polyéthylène, comme toutes les polyoléfines, est sensible à l'oxydation qui lui fait perdre la plupart de ses propriétés mécaniques. Cette oxydation a lieu dès que la température s'élève ou quand le matériau est soumis à un rayonnement ultraviolet. Elle se manifeste par l'apparition de radicaux peroxydes qui évoluent en fonctions cétones ce qui provoque des ruptures de chaînes macromoléculaires (évolution néfaste des propriétés mécaniques).

Il existe cependant, certaines fonctions chimiques (phénols, amines, thioesters, composés soufrés...) qui sont à même de bloquer ce processus d'oxydation. Sachant que les réactions d'oxydation sont des réactions en chaîne, il est donc essentiel, pour protéger le matériau, d'arrêter ce phénomène par l'incorporation au polyéthylène d'adjuvants appelés « antioxydants » dont la molécule porte ces fonctions chimiques.

Ces produits sont partiellement solubles car ils sont assez peu compatibles avec le polyéthylène mais leur efficacité chimique est suffisante pour qu'une protection efficace soit obtenue à des concentrations de l'ordre de 0,1 %.

Le polyéthylène, pour son utilisation finale, peut comporter aussi :

### *‡ Des charges*

Le noir de carbone (allié à son pouvoir opacifiant anti-UV, il est aussi utilisé pour les tuyaux et les câbles). La silice, le silicate de calcium, carbonate de calcium

### *‡ Des pigments organiques ou minéraux*

Oxyde de chrome, oxyde de fer et de titane, sels de cadmium, sels de cobalt et sels de manganèse [31].

## **2.5. 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...) [5].

Les producteurs du polyéthylène basse densité commercialisent une gamme très large du produit. La consommation du PEBD au niveau européen est de 4,7 millions de tonnes dont 60 % sont utilisés en film coextrudé, ce qui permet une réduction dans l'épaisseur des films pour la même résistance mécanique [3].

### **2.6. La production et le marché mondial du PEBD**

Selon une analyse du cabinet Ceresana, le marché mondial du polyéthylène basse densité (PEBD) devrait progresser de 1,5 % par an d'ici 2021. Selon les prévisions, il attendrait dans huit ans 37,2 milliards de dollars, soit 29,5 milliards d'euros [33].

### **2.7. Les avantages et inconvénients du PEBD**

Les avantages et les inconvénients de PEBD se résument comme suit [33].

#### ▮ Les avantages

- Souplesse (sans plastifiant)
- Tenue aux chocs (pratiquement incassables).
- Inertie chimique (en particulier résistance à l'acide fluorhydrique qui attaque verre et métaux).
- Imperméabilité à l'eau
- Alimentaire.
- Cout réduit.
- Moulage et extrusion faciles (large intervalle de température).
- Isolation électrique

#### ▮ Les inconvénients

- Sensibilité à la fissuration sous contrainte
- Faible tenue thermique, inflammable.
- Oxydation aux UV (sauf coloration noire).
- Perméabilité aux gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>)

## ***CHAPITRE 2. GENERALITES SUR LE PEBD***

---

- Retrait différentiel au moulage.
- Nécessité de traitement préalable avant impression.
- Collage difficile

*CHAPITRE 3*

*GENERALITES SUR LE*

*SOL*

### **3.1. Introduction**

Le sol est un milieu vivant, complexe et sensible aux contraintes. Sa capacité de réagir aux facteurs du milieu lui confère une fonction épuratrice. Celle-ci est largement exploitée par l'homme moderne soucieux d'éliminer les déchets issus de son activité. Mais cette fonction a des limites.

Le sol est le support de la production alimentaire. Il a de multiples fonctions environnementales et met des milliers d'années à se former. Il joue un rôle très important dans tous les phénomènes de pollution de notre environnement [36]

L'objet de ce chapitre est de donner quelques éléments permettant de comprendre ce qu'est le sol, son fonctionnement, en particulier face à ces contraintes et quelles sont les limites de sa capacité à y répondre.

### **3.2. Définition**

Le sol est un volume qui s'étend depuis la surface de la terre jusqu'à une profondeur marquée par l'apparition d'une roche dure ou meuble, peu altérée ou peu marquée par la pédogenèse. L'épaisseur du sol peut varier de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres, ou plus. Il constitue, localement, une partie de la couverture pédologique qui s'étend à l'ensemble de la surface de la Terre. Il comporte le plus souvent plusieurs horizons correspondant à une organisation des constituants organiques et/ou minéraux (la terre).

Cette organisation est le résultat de la pédogenèse et de l'altération du matériau parental. Il est le lieu d'une intense activité biologique (racines, faune et microorganismes) [37].

Le sol est un système hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide minérale représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol et une phase organique [7]

D'après Albert Demolon : Le sol est « la formation naturelle de surface, à structure meuble et d'épaisseur variable, résultant de la transformation de la roche mère sous-jacente sous l'influence de divers processus, physiques, chimiques et biologiques, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants » [36].

### **3.3. Formation du sol**

Le sol met très longtemps à se constituer (plusieurs milliers d'années). Dans certaines conditions, la roche-mère, élément minéral est altérée par l'air et l'eau. Cela permet l'installation de premières plantes pionnières. Ensuite, la matière organique provenant de plantes et d'animaux morts forme en surface une litière. Décomposée par la faune du sol, elle est transformée en humus. Puis mélangé à des éléments minéraux, le sol devient cultivable, c'est ce que l'on appelle de la terre arable.

#### ***3.3.1. Phase solide inorganique***

Le sol présente la particularité de renfermer des minéraux primaires plus ou moins altérés, de taille très diverse provenant de la fragmentation de la roche mère. On les classe en fonction de leur volume, en cailloux, graviers, sable grossier, sable fin et limons. L'altération et la transformation de ces composés minéraux de base donnent naissance à une autre catégorie de particules : les argiles.

Les minéraux argileux dont la taille est inférieure à  $2\mu\text{m}$ , sont des produits d'altération (minéraux secondaires) hérités des minéraux primaires ou néoformés, de types phyllosilicates (à structure en feuillets) constitués par la superposition de couches tétraédriques de silicium et de couches octaédriques d'aluminium.

L'argile joue un rôle important sur le plan biologique à cause de ses propriétés :

Capacité d'échange des ions  $\text{H}^+$  contre d'autres cations, qui lui confèrent un effet tampon

Capacité de retenir de grandes quantités d'eau.

Capacité de retenir non seulement des ions minéraux, mais aussi des molécules organiques.

Cette rétention a un double effet ; elle empêche l'entraînement par lessivage de ces composés et elle les met aussi temporairement à l'abri d'une dégradation par les microorganismes ou par les enzymes du sol ;

L'argile assure au sol une bonne structure facilitant ainsi la circulation de l'eau et les échanges gazeux [4].

*Tableau 3.1. Classement des particules minérales du sol en fonction de leur taille [7].*

| Catégorie      | Diamètres extrême |
|----------------|-------------------|
| Gravier        | 2 à 20 mm         |
| Sable grossier | 0,2 à 2 mm        |
| Sable fin      | 0,02 à 0,2 mm     |
| Limon          | 0,002 à 0,02 mm   |
| Argile         | < 0,002 mm        |

### 3.3.2. Phase solide organique

La matière organique est un autre type de matières colloïdales dans le sol qui provient de la décomposition et transformation de divers matériaux par des processus biotiques et abiotiques; elle provient des :

- ▮ Matières végétales ;
- ▮ Matières animales ;
- ▮ Microorganismes (vivants et morts) ;
- ▮ Produits dérivés de l'activité des plantes et des microorganismes ;
- ▮ Produits de décomposition des débris organiques.

Les matières organiques sont impliquées fondamentalement dans des processus et fonctions d'un grand intérêt :

- ▮ Les cycles des éléments et des composés nutritifs organiques et minéraux C, N, P, S, K.
- ▮ Les sources et les stocks d'énergie, d'éléments majeurs et en trace pour les microorganismes, les plantes et les animaux.
- ▮ La réactivité chimique et physico-chimique des sols par leur implication dans les phénomènes d'échanges, de complexations, de réduction, d'oxydation...etc.
- ▮ Les propriétés physiques comme l'organisation et la structure des sols, leurs caractéristiques hydrauliques.

La plus grande partie des matières organiques est insoluble dans l'eau et moins de 1% est sous forme dissoute ou particulaire dans les eaux superficielles. Le temps moyen de résidence dans les sols, estimé à 15 ans souligne un renouvellement rapide par leur transformation, biodégradation et minéralisation qui impliquent essentiellement les microorganismes.

Tous les constituants organiques subissent une évolution selon deux voies, la majeure partie sera minéralisée et une faible partie transformée en composés humiques par humification, transformation physico-chimique.

### ***3.3.3. Phase aqueuse***

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau est en interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des pluies, échange avec les plantes, évaporation...etc.) et avec l'eau souterraine (nappes).

Cette eau n'est pas pure, mais contient une grande variété de substances en solution : des sels minéraux, des complexes organométalliques et des composés organiques d'origines diverses. Leurs concentrations varient selon les degrés d'humidité du sol [4].

Très mobile, la fraction liquide du sol est un carrefour fonctionnel important, grâce à sa capacité de transporter la substance [7].

### ***3.3.4. Phase gazeuse***

Dans le sol, l'air occupe les pores libres abandonnés par l'eau lors de son retrait, d'abord les plus grossiers puis les plus fins. La quantité de gaz dans le sol est étroitement liée à la texture, la structure et le taux d'humidité du sol, mais également des échanges avec l'atmosphère extérieure. La production moyenne de gaz carbonique dans le sol est estimée à 15t/hectare, les deux tiers sont issus de l'activité microbienne [39].

L'air du sol diffère, sous plusieurs rapports, de celui de l'atmosphère :

- ▮ Il n'est pas continu, étant placé dans les pores du sol, séparé par les matrices solides.
- ▮ Il contient généralement plus d'humidité que celui de l'atmosphère.
- ▮ La teneur en acide carbonique est plus élevée et celle en oxygène est plus faible que celle qu'on rencontre dans l'atmosphère.

## **3.4. Les composants vivants du sol**

Le sol est un milieu vivant, c'est l'une des caractéristiques essentielles qui le différencie d'une roche où les êtres vivants ne sont présents qu'en surface.

En dehors des racines des plantes qui peuvent être considérées comme des organismes vivants à part entière, la diversité et l'importance quantitative des organismes du sol dépassent de très loin ce que l'on peut imaginer.

Dans le sol, les microorganismes jouent un rôle essentiel dans les cycles biologiques, pourvu que les conditions physico-chimiques leurs soient favorables. Or, ils sont actifs dans de larges gammes de conditions de pH, d'aération, de température et d'humidité. Les conditions les plus favorables se rencontrent à la surface du sol où la présence de matières organiques (humus) permet aux microorganismes aérobies de croître.

Il faut noter que les milieux permettant la survie de bactéries aérobies favorisent une biodégradation plus grande que les milieux anaérobies (d'où la nécessité d'une bonne aération du milieu). Il est tout de même important de préciser que par cette activité continue, les microorganismes sont susceptibles d'affecter les conditions chimiques du milieu [40].

### ***3.4.1. La faune du sol***

Le macrofaune est constitué par des animaux mesurant plus de 2mm (vers de terre, mammifères, rongeurs). La microfaune est constituée par des animaux mesurant moins de 2mm (protozoaires, nématode).

### ***3.4.2. La flore du sol***

Elle comprend les algues, les champignons, les actinomycètes et les bactéries. Ces microorganismes ont besoin d'un milieu aérobie, d'une humidité moyenne (18 à 20 %). Un pH (6 à 7,5) [41].

## **3.5. Les types de sol**

Il existe un grand nombre de types de sols, parmi lesquels les sols bruns, les podzols, les sols hydromorphes (à gley ou pseudo-gley), les sols rouges, les sols iso humiques, les sols ferralitiques, les sols ferrugineux.....

On considère qu'un bon sol agricole est constitué de 25 % d'eau, 25 % d'air, 45 % de matière minérale et de 5 % de matière organique [36].

### **3.6. Propriétés physico-chimiques de sol**

#### ***3.6.1. Texture du sol***

Le pourcentage en sables grossiers et fins, en limon en argile, en humus et en calcaire, définit la texture du sol. Elle se mesure par l'analyse granulométrie.

#### ***3.6.2. Structure de sol***

C'est l'état du sol, variant à court terme, par exemple selon la saison. Elle dépend directement de la texture et aussi des fines particules (argiles, colloïdes, ...etc.), du taux d'humidité et dans une large mesure de l'activité de faune. On distingue la macrostructure et la microstructure. Des changements affectant la structure du sol modifient la circulation de l'eau, très rapide dans les structures particulières et grossières, moyenne dans les formes grumeleuse et presque nulle en cas de forte compaction.

#### ***3.6.3. Porosité***

La porosité du sol est l'ensemble des interstices (connectés ou non) d'une roche ou d'un autre matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). C'est le volume des vides du matériau rapporté au volume total du matériau. Cette valeur est usuellement appelée  $\varepsilon$ .

#### ***3.6.4. Perméabilité***

Il s'agit de l'aptitude d'un sol, d'un sédiment, d'un réservoir à se laisser drainer par l'eau, sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance d'un milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. Elle dépend de la structure et de la texture du sol considéré.

#### ***3.6.5. pH***

Les valeurs du pH du sol sont déterminantes quant à l'activité des micro-organismes et à leur sélection. Certains sont prédominants à des pH bas, tels que les champignons qui sont très tolérants à l'acidité alors que d'autres sont actifs à des pH élevés tels que les actinomycètes.

Le pH du sol est également important pour la solubilité des éléments nutritifs et leur biodisponibilité.

### **3.6.6. Capacité d'échange ionique**

C'est la principale propriété chimique qui caractérise le sol par rapport à une roche mère qui en est le plus souvent dépourvue. Elle exprime le nombre d'ions échangeables par unité de poids de sol.

Selon les ions mis en jeu [69,70], on distingue :

- ▮ La capacité d'échange cationique : elle est très dépendante de la texture du sol, et plus particulièrement de la teneur en argile et en matière organique.
  
- ▮ La capacité d'échange anionique : selon que les anions soient actifs ou inactifs on distingue:

\*\* dans le cas des acides humiques et fulviques ou des phosphates que les échanges ne sont que faiblement réversibles. On parlera de capacité d'adsorption ou de fixation pour les phosphates.

\*\* dans le cas des anions inactifs comme les sulfates, les chlorures et les nitrates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ), les liaisons mises en jeu sont de nature électrostatique [7].

### **3.7. Les fonctions multiples du sol**

Le sol en tant que structure relativement stable et en tant que milieu organisé répond à des fonctions dont l'intérêt dans nos sociétés modernes devient vital. On distingue habituellement les fonctions écologiques des fonctions sociales. Les fonctions du sol se décrivent comme suit [36] :

- ✓ Support des cultures agricoles et forestières
- ✓ Hébergement d'un écosystème,
- ✓ Production des récoltes,
- ✓ Stockage du carbone et l'azote de l'atmosphère,
- ✓ Rétention, filtration et épuration des eaux de pluie et de ruissellement.

- ✓ Dispersion et dégradation des polluants
- ✓ Des fonctions importantes dans le cycle de l'eau et dans les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote, du potassium, du calcium, du phosphore, des métaux.
- ✓ Limitation des risques d'érosion et de salinisation.
- ✓ Puits de carbone (capture du CO<sub>2</sub> qu'il n'en émet).

### **3.8. Les fonctions écologiques du sol**

- ▮ La production de biomasse. Le sol permet à ce titre de nourrir les hommes et les animaux, son potentiel de production certes variable en fonction de la fertilité, étant permis par les processus d'adsorption, de biotransformations (carbone, azote) et de régulation, présents à son niveau.
- ▮ La permanence de la biodiversité. Le rôle du sol en tant qu'habitat biologique, réserve génétique, est considérable et ceci à différentes échelles, notamment à l'échelle microscopique (en particulier rôle des microorganismes décomposeurs).
- ▮ La fonction épuratrice et régulatrice. Le sol a un rôle de filtre, de tampon entre l'atmosphère et la lithosphère, de réacteur chimique permettant les échanges. Il s'agit d'une fonction essentielle à la protection de notre environnement, à la gestion de nos déchets, à la préservation de la qualité des nappes d'eau source d'eau potable et à la lutte contre l'effet de serre (rôle du sol dans le stockage du carbone) [42].

*CHAPITRE 4*

*LA DEGRADATION*  
*DES*

*POLYMERES*

### **4.1. Introduction**

Les changements des polymères dus à la dégradation ont été connus depuis bien longtemps. La dégradation du bois et des tissus, la détérioration de la viande sont tous des exemples de changement irréversibles qui sont souvent causés par des réactions de ruptures des liaisons chimiques dans la chaîne principale et les chaînes latérales de la macromolécule dans l'environnement auquel il a été exposé durant le cycle de sa vie [43-44].

Les matériaux polymères sont exposés à la dégradation durant la fabrication, la transformation et l'utilisation à long terme [45].

### **4.2. Définition de la dégradation**

La dégradation d'un matériau signifie la perte de ses propriétés physico-chimiques. Dans le cas d'un matériau polymère, cette perte de propriétés peut se produire en raison de modifications physico-chimiques dans l'assemblage des macromolécules qui forment le matériau et/ou suite à une rupture de ces macromolécules. Toutefois, il existe plusieurs situations qu'il est nécessaire de distinguer en termes de dégradation :

Le matériau est dégradé partiellement, ce qui aboutit à la formation de fragments macromoléculaires qui peuvent être plus petits mais très semblables au matériau d'origine d'un point de vue chimique.

Le matériau est dégradé ainsi que les macromolécules, ce qui se traduit par la rupture des chaînes macromoléculaires provoquée par un procédé chimique comme une hydrolyse ou une oxydation, ou par des agents biologiques tels que les microorganismes ou l'action d'enzymes, ou les deux conjugués. Les produits de dégradation résultants peuvent se trouver dispersés dans l'environnement sans former d'interactions, ou peuvent être intégrés dans des cycles biologiques et transformés en eau et en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), ou être assimilés par des microorganismes et ainsi contribuer à la formation d'une nouvelle biomasse [46].

L'ISO (International Standards Organisation) a établi la définition pour le terme « Dégradation » [46 - 47]. La dégradation d'un matériau peut être définie comme une « Modification dans la structure chimique d'un plastique entraînant des changements de propriétés ».

De même, l'ASTM (American Society for Testing and Materials) et le CEN (Comité Européen de Normalisation) ont défini la notion de dégradation comme «un processus irréversible aboutissant à un changement significatif de la structure du matériau particulièrement caractérisé par la perte de propriétés (masse molaire, structure ou résistance mécanique) et/ou une fragmentation. La dégradation est influencée par les conditions environnementales et se déroule au cours d'une période comprenant une ou plusieurs étapes » [48].

La biodégradation est un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau. Un matériau est biodégradable lorsque la dégradation résulte d'une action des micro-organismes ; les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse [49].

### **4.3. Les différents mécanismes de la dégradation**

Les mécanismes principaux de la dégradation dans l'environnement sont la photolyse, la thermolyse, l'hydrolyse, l'oxydation et l'attaque biologique. La dégradation environnementale des polymères (**Figure 4.1**) peut ainsi être divisée en [50] : dégradation chimique (oxydation, hydrolyse), physique (photo-dégradation, thermo-dégradation) ou biologique qui implique une action enzymatique et/ou une décomposition chimique causée par les organismes vivants (bactéries, champignons, levures, insectes, ...) ou par leurs produits de sécrétions [8].

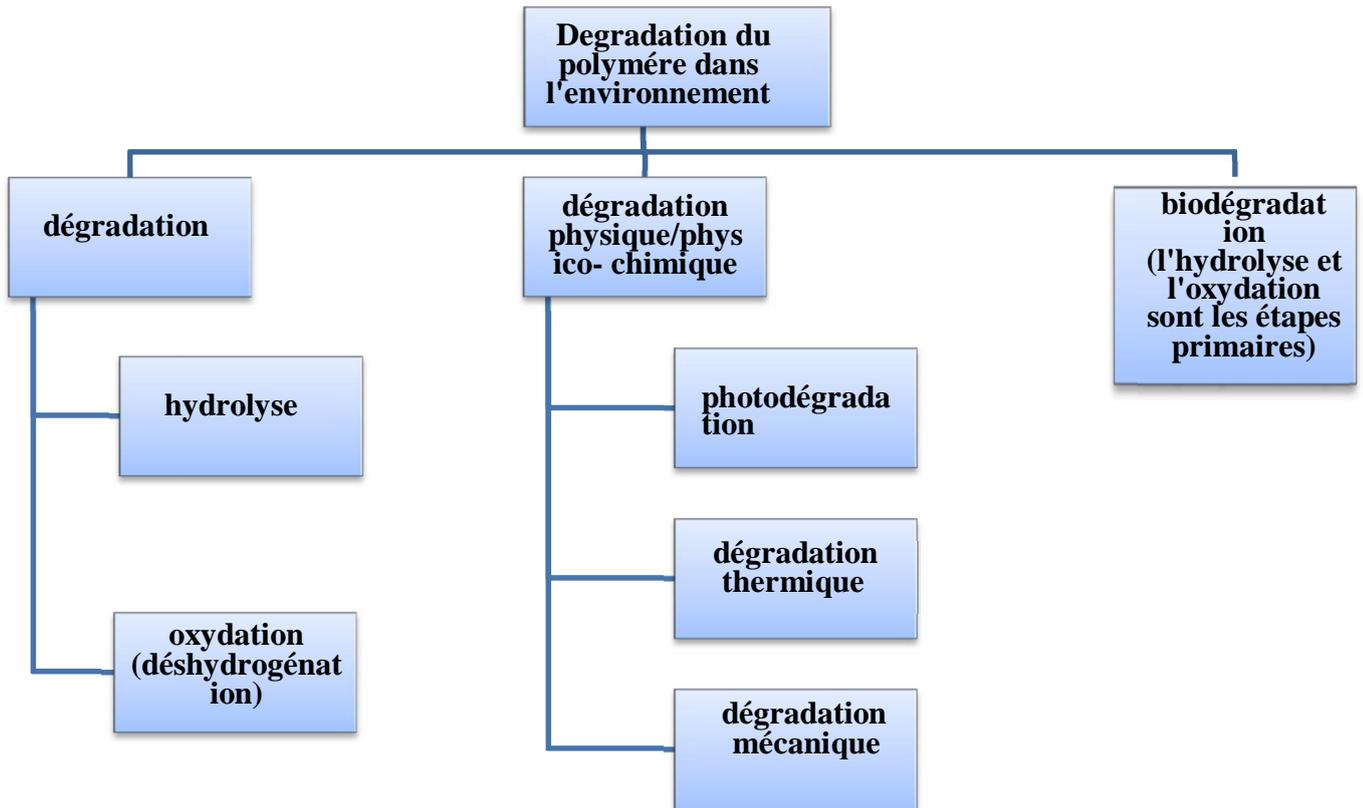


Figure 4.1. Voies de dégradation des polymères dans l'environnement [51]

#### 4.3.1. Dégradation chimique dans le Sol

La dégradation chimique qui consiste en une hydrolyse ou une oxydation constitue le principal mécanisme mis en jeu lors de la dégradation de polymères.

L'oxydation est généralement provoquée par le rayonnement UV (qui produit des radicaux) subi par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil.

L'hydrolyse quant à elle peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exo-enzymes libérées par les micro-organismes du milieu. Les polyesters du fait de la présence des liaisons esters entre chaque monomère sont les plus sensibles à l'hydrolyse [52].

### **4.3.1.1. Hydrolyse Enzymatique**

Il existe de très nombreux micro-organismes produisant les enzymes susceptibles d'hydrolyser des polyesters dans le sol, le compost ou d'autres milieux aquatiques. Cependant, il a été mis en évidence divers types d'enzymes pouvant hydrolyser le PLA ou d'autres co-polyesters.

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de deux manières différentes. Dans le premier cas des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible.

Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères.

Ce ne sont que les sous-produits d'hydrolyse (enzymatique ou chimique) de tailles plus réduites et solubles qui sont incorporés dans la cellule pour être minéralisés sous forme de CO<sub>2</sub> (ou de méthane en absence d'oxygène) ou incorporés dans de la nouvelle biomasse [53].

### **4.3.1.2. Hydrolyse Chimique**

L'hydrolyse de manière générale est caractérisée par l'équation bilan suivante:



L'action de l'eau sur le polyester (en milieu basique) va entraîner des scissions aléatoires au niveau de la fonction ester de la chaîne hydrocarbonée, en produisant des groupements carboxyliques qui eux-mêmes agiront comme catalyseurs de la réaction. Ce phénomène dénommé autocatalyse a été mis en évidence.

L'hydrolyse libère des oligomères de plus petites tailles qui peuvent catalyser l'hydrolyse et migrer dans le milieu extérieur où ils pourront à leur tour être dégradés par les microorganismes [52].

**4.3.13. La dégradation thermique des polymères**

La dégradation thermique revient à l'évolution de la structure chimique liée à l'exposition des polymères à des températures élevées conduisant souvent à la diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire [54].

La dégradation thermique des polymères peut suivre deux principaux chemins : la rupture des groupements et la dépolymérisation [55].

**4.3.14. La dégradation mécanique**

Les transformations chimiques mises en jeu dans un polymère par une contrainte mécanique couvrent un domaine très large. Principalement [56] :

- ▮ La mécano-chimie : où les coupures de chaîne par action d'une contrainte mécanique sont réalisées volontairement dans le but de produire de nouvelles structures ; ainsi, par malaxage d'un mélange de polymères en extrudeuse, on forme des polymères greffés et séquencés.
  
- ▮ La dégradation mécanique regroupe des phénomènes qui ont des causes mal définies ou inconnues. Elles sont très nombreuses : déformations irréversibles, microfissurations, fracture, fatigue sous contrainte dynamique ou statique, et se produisent lors de la mise en œuvre ou de l'utilisation si celles-ci imposent des contraintes mécaniques proprement dites et des contraintes chimiques ou d'environnement.

La dégradation mécanique est souvent accompagnée d'échauffement et il peut être difficile de séparer les dégradations thermiques et mécaniques ; l'analyse des produits de dégradation peut fournir des informations utiles [57].

**4.3.15. La Photo-oxydation**

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique.

La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager la présence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères.

Les radicaux primaires formés sur les chaînes de polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydro-péroxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydro-péroxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, à des coupures de chaînes et peuvent également donner lieu à des processus de réticulation des chaînes.

Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène tout en réduisant sensiblement leurs propriétés physiques et mécaniques [17].

### **4.4. La biodégradation**

Le terme biodégradabilité regroupe les qualités nécessaires à une substance pour subir un processus d'altération microbienne. L'altération microbienne ou bio-altération concerne non seulement les substances organiques mais aussi les substances inorganiques et résulte soit d'attaques enzymatiques (action directe des microorganismes), soit des modifications chimiques de l'environnement tels que le pH, sous-produit du métabolisme... qui ont pour conséquence l'altération physique et/ou chimique (action directe) [58].

Si la biodégradation du substrat organique est totale, c'est à dire formation uniquement de produits inorganiques tels  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , on parle de minéralisation.

Le terme biotransformation implique la notion de transformation incomplète d'un substrat organique métabolisé qui n'aboutit donc pas forcément à son assimilation totale [3]. Il peut s'agir par exemple d'une oxydation partielle du substrat qui se traduit par un rejet de produits intermédiaires (métabolites) dans le milieu.

### 4.4.1. Dégradation et terminologie

La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique). Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O<sub>2</sub> comme les cytochromoxidases qui sont des enzymes actives dans la chaîne respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat (cas des oxygénases). Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène (cas des oxydases).

Quant à l'hydrolyse biologique, les protéases catalysent l'hydrolyse des protéines en acides aminés. Les polysaccharides, par exemple les amidons, sont dégradés par les enzymes pour libérer des sucres. Les cellulases, les endo- et exo- glucanases dégradent les celluloses [9].

Afin de mieux comprendre le phénomène de la biodégradation, il est indispensable de connaître les différents termes utilisés pour le décrire. Selon la norme NF EN 13432 :2000, la biodégradation est définie comme suit : « sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse ». Cette même norme définit l'appellation biodégradable ou compostable comme suit:

- ▮ *Biodégradable* : le matériau doit présenter une biodégradabilité ultime de 90% au bout de 6 mois dans différents milieux test (l'eau douce, l'eau salée et les sols). De plus, les résidus de la biodégradation ne doivent pas présenter un effet écotoxique.
- ▮ *Compostable* : le matériau doit être dégradé à 90% de sa masse initiale au bout de 6 mois dans un milieu compost industriel. La taille des résidus doit être inférieure à 2 mm au bout de 3 mois de compostage ce qui équivaut à une perte totale de visibilité dans le compost. L'absence des effets écotoxiques doit être démontrée ainsi que la qualité agricole du compost obtenu [8].

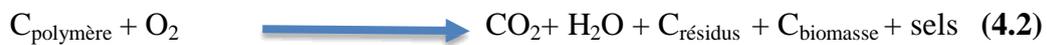
*Tableau 4.1. Définitions générales d'un polymère biodégradable (ou plastique) proposées par les organismes de normalisation [59].*

| Comité de normalisation                      | Plastiques biodégradables  |
|--|--|
| ISO 472-1988                                 | <p>Plastique défini pour subir un changement significatif dans sa structure chimique sous des conditions environnementales spécifiques entraînant une perte de certaines propriétés. Cette perte peut varier en fonction du test normalisé utilisé pour mesurer la biodégradation et en fonction de la durée de l'application sur le plastique ce qui détermine sa classification. Les changements de la structure chimique résultent de l'action de micro-organismes.</p> |
| ASTM sous-comité D20-96                      | <p>Plastique dégradable dont la dégradation résulte de l'action naturelle de micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues.</p>   |
| DIN 103.2-1993<br>Groupe de travail allemand | <p>Un matériau plastique est appelé biodégradable si tous ses composés organiques suivent un processus de biodégradation complète. Les conditions environnementales et les taux de biodégradation doivent être déterminés par des méthodes normalisées.</p>  |

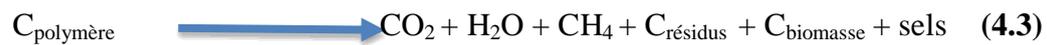
|   |  |
|---|--|
| C.E.N. (Mai 1993)                                     | Matériau dégradable dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes et dont la conversion ultime donne de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et une nouvelle biomasse cellulaire. |
| Société japonaise de plastiques biodégradables (1994) | Les matériaux polymères sont transformés en composés de plus petite masse molaire via au moins un procédé métabolique de dégradation en présence de micro-organismes.                                    |

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

▮ Conditions d'aérobie :



▮ Conditions anaérobiques :



Au cours de la dégradation d'un matériau, sa structure se simplifie progressivement [45].

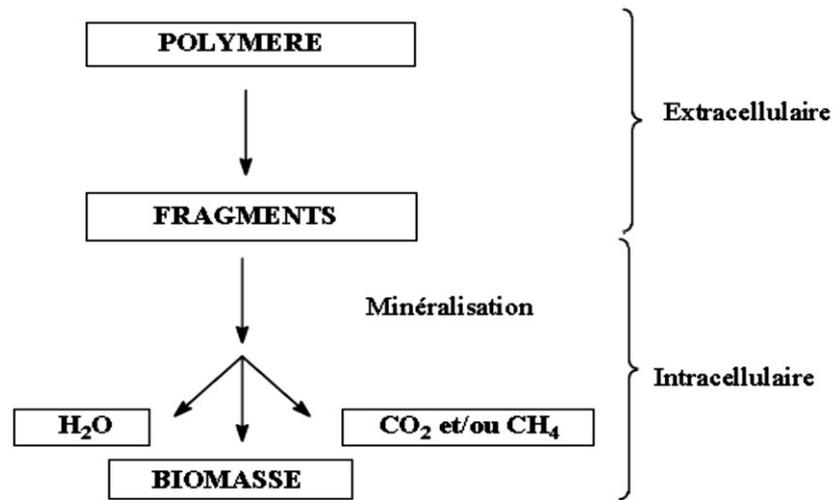


Figure 4.2. Principales étapes du processus de biodégradation [17]

#### 4.4.2. Les éléments clés pour la biodégradation

La biodégradation peut donc avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux. Il existe trois éléments clés indispensables pour la biodégradation [17] :

1. **Les microorganismes** : la base de tout processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère cible afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par le processus.
2. **L'environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation, comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité.
3. **Le substrat** : la structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré d'hydrophobicité, la stéréochimie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

### 4.4.3. Méthodes de mesure et d'évaluation de la biodégradabilité

Plusieurs normes ont été établies et mises en vigueur pour la détermination de la biodégradation ultime d'un matériau plastique dans des conditions d'aérobie ou d'anaérobie.

La plus utilisée étant la norme ISO 14855-1 qui est basée sur la mesure du taux de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dégagé au cours de la biodégradation [60].

Les méthodes d'évaluation de la biodégradabilité concernent principalement des mesures de perte de masses (tests de désintégration), de la quantité d'oxygène (O<sub>2</sub>) consommée (DBO), du carbone organique dissous (COD), ou de la quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) émis (tests de biodégradabilité). Des analyses supplémentaires peuvent être effectuées telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie ultraviolet (UV)- visible, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la chromatographie par perméation de gel (pour déterminer la distribution des masses moléculaires), les propriétés mécaniques, et l'analyse de surface par microscopie électronique [61 - 62].

### 4.4.5. Mécanisme général de la biodégradation

Tous les matériaux polymères sont exposés aux conditions naturelles environnementales et leur surface est recouverte par des micro-organismes, excepte dans le cas de pièces stériles. Ces micro-organismes sont capables de dégrader une large gamme de polymères naturels et synthétiques [48].

Le terme de « plastiques biodégradables » se rapporte à une attaque enzymatique par des micro-organismes des matériaux constitués à partir de polymères peu ou non solubles dans l'eau. La biodégradation des plastiques est un processus hétérogène qui se déroule en deux étapes :

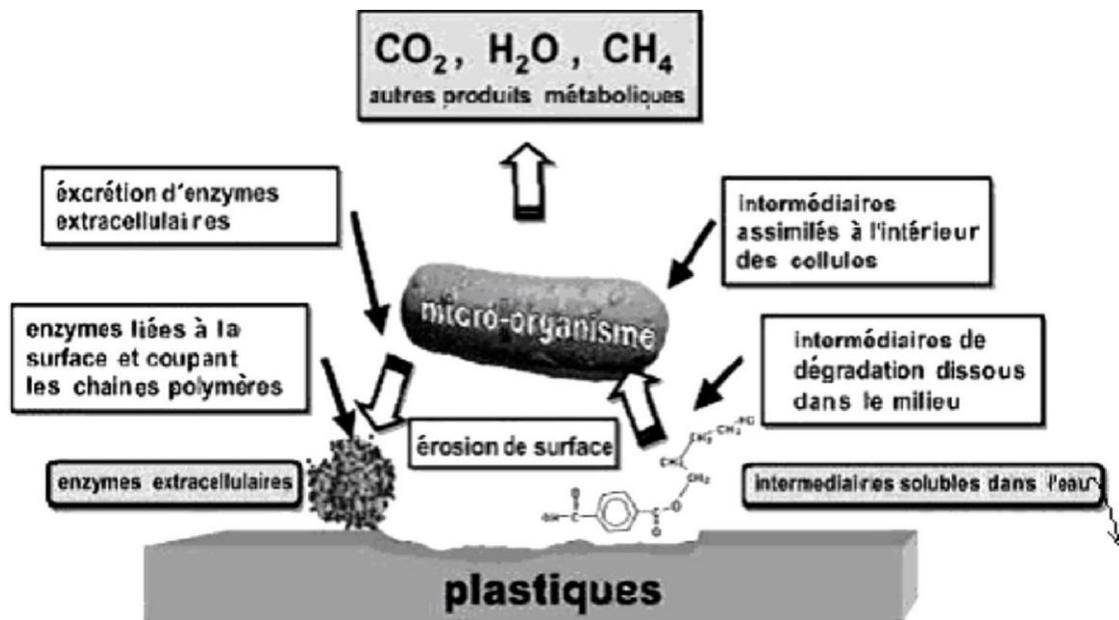
#### **4.4.5.1. Première étape (détérioration du polymère, bio-fragmentation)**

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit soit à sa bio-fragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physicochimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique, rayonnement ou

thermique). Dans le cas de la bio-fragmentation, elle est provoquée par les êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...). Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

**4.4.5.2. Deuxième étape (bio-assimilation et minéralisation)**

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bio-assimilation) qui vont le transformer en métabolites assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'une nouvelle biomasse [4].



*Figure 4.3. Mécanisme général de la biodégradation des plastiques [48].*

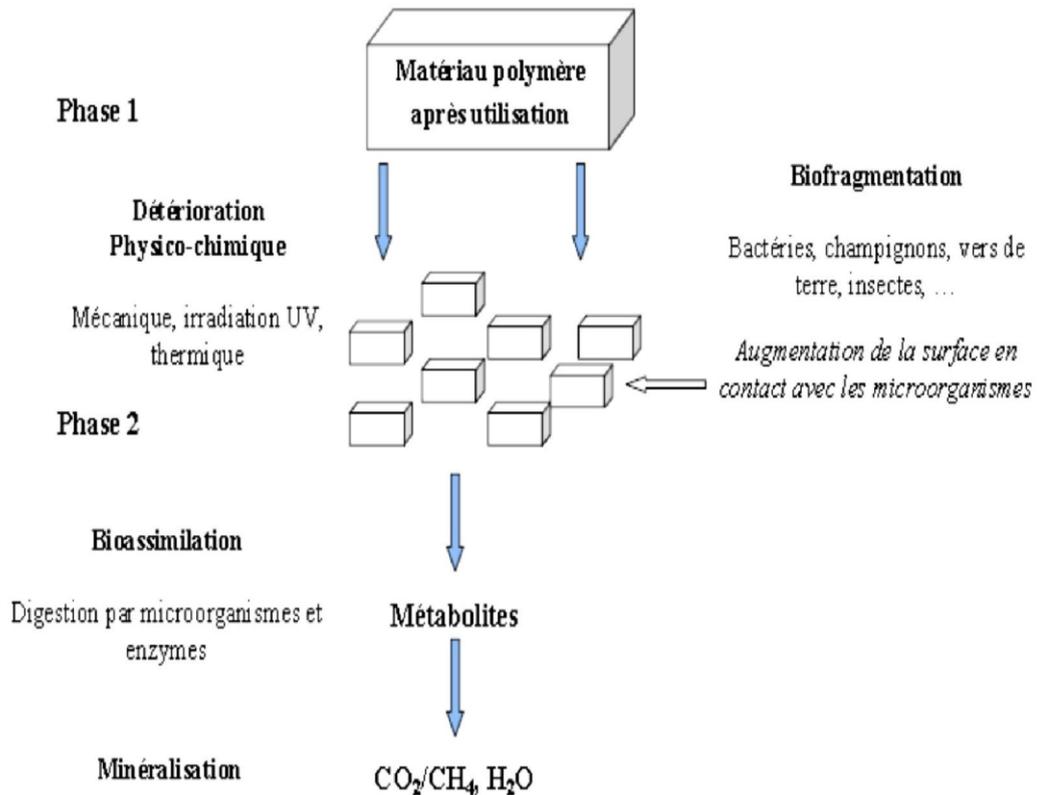


Figure 4.4. Mécanisme de biodégradation des polymères [8].

Le polylactide (PLA), par exemple, est attaqué par la protéinase K, la pronase ou la bromélaïne. Néanmoins, il semblerait que la dégradation enzymatique *in vivo* du PLA n'a lieu qu'après libération de produit de dégradation soluble et s'opère en deux étapes.

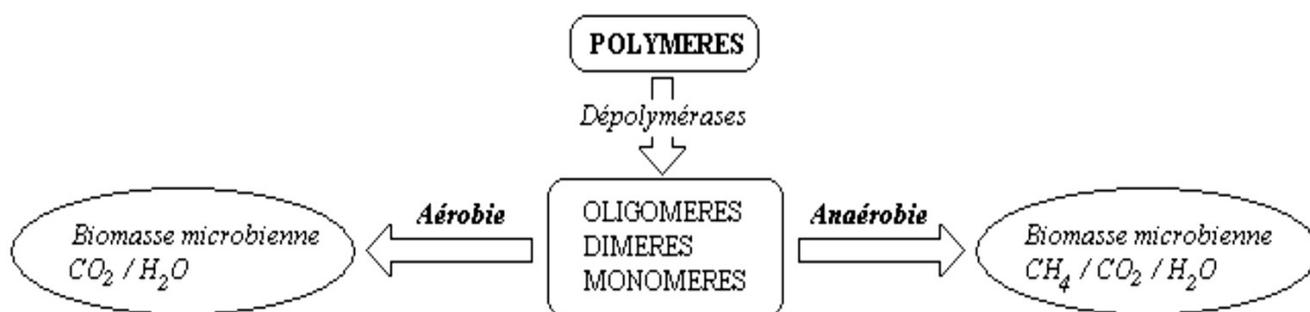
La première étape est une hydrolyse des liaisons esters auto-catalysée par les acides libérés conduisant à la réduction du poids moléculaire et la formation de fragments à bas poids moléculaire.

La deuxième étape consiste à l'assimilation par les microorganismes de ces fragments pour une minéralisation complète en formant du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et humus.

La biodégradation des polymères à base d'amidon, en l'occurrence l'exemple du MATER-BITM de la firme Novamont, apparaît dès le premier jour. Ils sont directement assimilables par les microorganismes [9].

Ainsi, les micro-organismes dégradent les polymères grâce à la production d'enzymes intra et extracellulaires comme les de polymerases et les hydrolases. Les polymères sont décomposés en intermédiaires hydrosolubles de plus petite masse molaire. Ceux-ci peuvent être transportés à l'intérieur des cellules, être introduits dans la ou les voie(s)métabolique(s) appropriée(s) et assimilés.

Dans le cas d'une minéralisation complète en composés inorganiques, les produits finaux de ces processus métaboliques sont l'eau, le dioxyde de carbone et le méthane (dans le cas de la dégradation anaérobie), ainsi qu'une nouvelle biomasse (Fig. 3). La biodégradabilité des polymères dépend de leur masse molaire et de leur aspect (film, poudre). Les monomères, les dimères et les oligomères sont plus facilement dégradés et minéralisés que les polymères correspondants [48].



**Figure 4.5.** Schéma des étapes de la dégradation des polymères en conditions aérobie et anaérobie [48].

Les enzymes extracellulaires sont de grosses molécules qui agissent en surface du matériau polymère. La biodégradation des plastiques est généralement un procédé d'érosion extérieure du matériau. La longueur des chaînes de polymères est réduite par des réactions d'hydrolyses ou d'oxydations [48].

### 4.4.6. Les facteurs biologiques de la biodégradation

Les micro-organismes jouent un rôle majeur dans l'organisation, le fonctionnement et l'évolution de la plupart des écosystèmes.

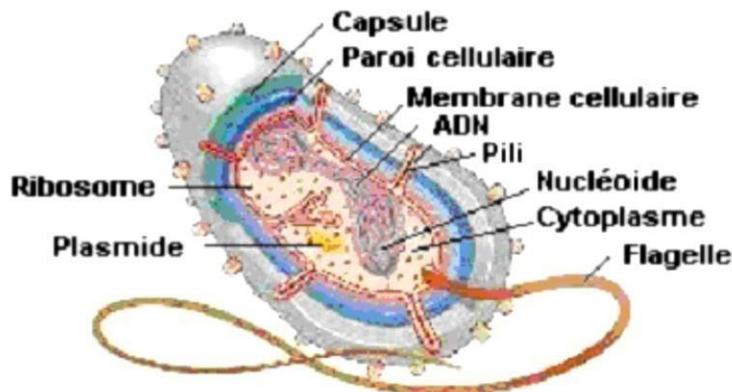
### 4.4.6.1. Les microorganismes

Le terme microorganisme couvre un groupe hétérogène d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart, unicellulaires. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires et les champignons.

Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation [45].

#### ▮ Les bactéries

Les bactéries (**Figure 4.6**) peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre. Certaines peuvent atteindre 500 µm de longueur [48].



*Figure 4.6. Organisation générale d'une bactérie [63]*

#### ▮ Les champignons

Les champignons ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes, non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dont la nutrition se fait par absorption et qui sont dépourvus de chlorophylle.

Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en composés inorganiques [48].

### **4.4.6.2. Les enzymes**

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorable à ces réactions biochimiques. Elles sont produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes). L'activité d'une enzyme est reliée à sa structure conformationnelle qui présente certaines régions spécifiques à la surface, formant ainsi un site actif. L'activité de l'enzyme disparaît avec la perte de sa conformation. L'interaction entre l'enzyme et le substrat a lieu sur ce site actif et conduit à la réaction chimique [48].

### ***4.4.7. Mesure de la biodégradabilité des polymères***

Étant donné les différents mécanismes disponibles pour la biodégradation d'un polymère, elle ne dépend pas seulement de la chimie des polymères, mais aussi de la présence des systèmes biologiques impliqués dans le processus. Lors de l'étude de la biodégradabilité d'un matériau, l'effet de l'environnement ne peut être négligé. L'activité microbienne et donc biodégradabilité est influencée par:

- ▮ La présence de micro-organismes
- ▮ La disponibilité de l'oxygène.
- ▮ La quantité d'eau disponible
- ▮ La température
- ▮ La chimie de l'environnement (électrolytes, pH, etc).

Afin de simplifier l'ensemble de l'image, les environnements dans lesquels se produit la biodégradation sont soit : aérobie, où l'oxygène est disponible, anaérobie absence d'oxygène [48].

De nombreuses méthodes ont été développées pour mesurer la biodégradabilité des polymères. En raison des définitions légèrement différentes ou à l'interprétation du terme «

## **CHAPITRE 4. LA DEGRADATION DES POLYMERES**

Biodégradabilité », les différentes approches ne sont donc pas équivalentes en termes d'informations qu'ils fournissent ou l'importance pratique. Depuis l'exposition environnementale typique qui comprend l'incubation d'un substrat polymère par des microorganismes ou des enzymes, seul un nombre limité de mesures sont possibles. Il s'agit notamment de celles relatives aux substrats, aux micro-organismes, ou aux produits réactifs. Quatre approches communes disponibles pour étudier les processus de biodégradation sont utilisées [48].

- ▮ Contrôle de la croissance microbienne
- ▮ Contrôle de l'épuisement des substrats
- ▮ Suivi des produits de la Réaction.
- ▮ Surveillance des changements dans les propriétés du substrat.

L'évaluation de la biodégradabilité des polymères est généralement basée sur un ou plusieurs de ces quatre approches de base.

### **4.4.7.1. Méthodes Microbiologiques**

Ce sont des méthodes qui se basent sur le développement microbien pour déterminer la capacité des microorganismes (bactéries ou champignons) à dégrader un polymère particulier. Pour se faire, la croissance de ces microorganismes est mise en évidence en utilisant le polymère comme source de carbone. Ces méthodes sont qualitatives.

#### ▮ *Méthode des zones claires*

C'est une méthode utilisée pour les tests réalisés sur un milieu gélosé. Le polymère constitue la seule source de carbone dans le milieu de culture et il peut être déposé à la surface sous forme de film ou ajouté à la gélose sous forme de poudre, ce qui rend dans ce cas la gélose opaque. Après inoculation avec le surnageant d'une boue active ou d'un sol, la croissance des souches ayant le pouvoir de dégrader le polymère provoquera l'apparition de zones claires [64]. En utilisant cette méthode, Jarerat *et al.*, 2003 ont isolé *Saccharothrixwaywayandensis* qui a eu la capacité de dégrader jusqu'à 95% du PLA après 7 jours d'incubation dans un milieu liquide [65].

### ▮ *Méthode d'envahissement*

L'envahissement des polymères par les microorganismes permet de mettre en évidence la sensibilité des matériaux étudiés à l'attaque microbienne. Le film plastique est déposé à la surface d'un milieu gélosé après étalement de la suspension microbienne (concentration de 10<sup>7</sup> microorganismes/mL de milieu). La souche 3118 appartenant au genre *Amycolatopsis* est capable de dégrader 50% d'un film de PLA après 8 semaines d'incubation à 30°C.

L'estimation de la biodégradabilité basée sur la méthode d'envahissement est fondée sur l'observation directe du matériau envahi par les microorganismes.

Ces méthodes sont seulement d'ordres qualitatifs mais faciles à mettre en œuvre [64].

### **4.4.7.2. Méthode respirométrique**

Les mesures respirométriques permettent de quantifier, en condition aérobie, la dégradation du matériau plastique jusqu'à sa disparition complète du milieu, grâce à son assimilation par des microorganismes. Elles se basent sur :

- ▮ *La mesure de la consommation d'oxygène ;*
- ▮ *La mesure de la production de dioxyde de carbone ;*
- ▮ *La mesure de CO<sub>2</sub> par piégeage chimique ;*

### **4.4.7.3. Des changements de morphologie et de poids du polymère**

La mesure de la biodégradabilité par perte de poids consiste à peser la masse de l'échantillon avant et après son incubation. Pour avoir des résultats satisfaisants. Le polymère est susceptible d'absorber de l'eau, il est donc nécessaire de le sécher avant la pesée. Il est important de noter que cette mesure reste valable tant que l'intégrité du matériau est conservée.

Une comparaison de la structure de surface d'un film plastique avant et après le test donne une information sur la dégradation de la morphologie liée à l'action des microorganismes. Le microscope électronique à balayage permet de confirmer le développement des colonies microbiennes provoquant ainsi une dégradation importante au niveau de la surface.

### **4.4.7.4. Méthode enzymatique**

C'est une méthode qui permet de donner des informations sur la susceptibilité du substrat à l'attaque enzymatique. Elle est basée sur l'utilisation directe d'enzymes pures ou d'un surnageant issu d'une culture microbienne ayant démontré la capacité de dégrader le polymère.

La sélection des souches est effectuée par la méthode des zones claires. Une fois que l'isolement de la colonie formant la zone la plus grande est identifié, l'hydrolyse enzymatique du polymère peut être réalisée seulement en utilisant le surnageant de la culture microbienne ou l'application de l'enzyme après sa purification.

L'évaluation de la biodégradabilité se base sur le dosage des produits d'hydrolyse par chromatographie à haute performance (HPLC), chromatographie à phase gazeuse (CPG) ou l'identification de la structure des différents composés solubles par RMN [64].

### ***4.4.8. Paramètres influençant la biodégradation des matériaux***

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories [4] :

#### **4.4.8.1. 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. Trois éléments rentrent en ligne de compte : la température qui favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des microorganismes de s'exprimer et le pH. Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature [4].

### **4.4.8.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation**

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi 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) [4].

### **4.4.8.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau**

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. On peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau, sa porosité. La cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation ; enfin, la présence de liaisons facilement hydrophobes telles que les liaisons ester et les doubles liaisons facilitent la biodégradation du polymère [4].

### **4.4.8.4. Le procédé de fabrication du matériau**

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage...etc.) 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. Enfin, l'incorporation de charges biodégradables à faible masse moléculaire peut favoriser la biodégradation globale du matériau, laissant les autres constituants inertes livrés à un destin incertain. C'est le cas des mélanges amidon/polyéthylène pour lesquels l'élimination de l'amidon ne s'accompagne au mieux que d'une fragmentation du polyéthylène restant [34].

CHAPITRE 5  
MATERIELS ET  
METHODES  
EXPERIMENTALES

## **5.1. Introduction**

Protéger l'environnement c'est réduire la quantité énorme de déchets générée par la consommation importante de thermoplastiques courant tel que le polyéthylène et le polypropylène dont 40% sont destinés à l'emballage. A cet effet, les regards se sont orientés vers les polymères biodégradables issus des ressources renouvelables tels que l'acide poly lactique (PLA). L'élaboration de nouveaux matériaux à base de mélanges de polymères présentent un avantage économique et environnement.

L'objectif de notre étude a porté sur l'évaluation du comportement dans le sol et dans l'eau distillée d'un nouveau matériau à base d'acide poly lactique (PLA) thermoplastique biodégradable et le polyéthylène basse densité (PEBD) thermoplastique courant en présence d'un comptabilisant le poly (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (PE-GMA).

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

Nous avons utilisé les formulations suivantes PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5 ; 0/100/0 ; 100/0/0). La dégradation de ces matériaux a eu lieu dans des milieux différents (voir schémas1). L'évaluation de la perte de masse, du pH et de la densité a été suivie en fonction du temps.

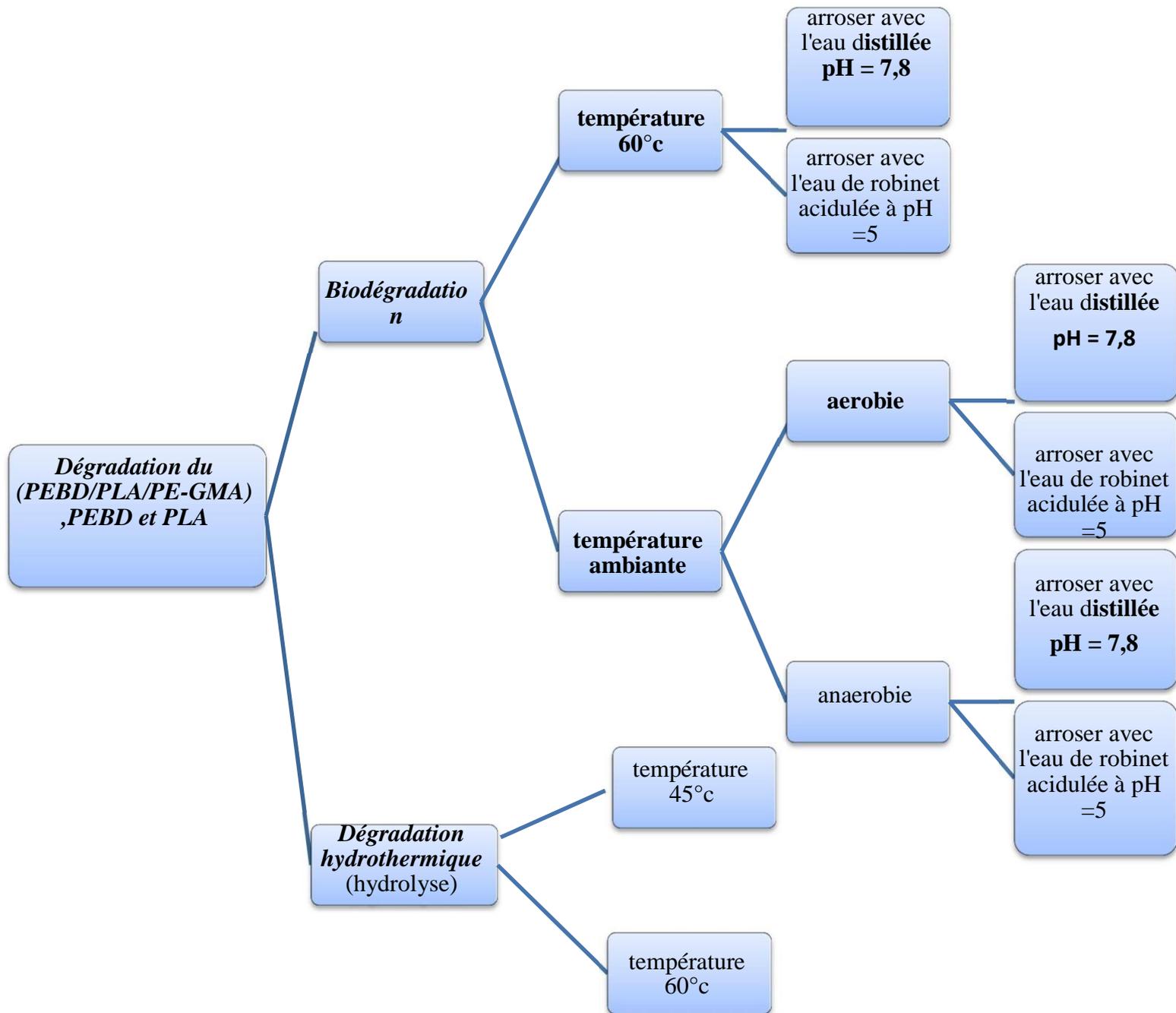


Figure 5.1. diagramme résumant les expériences effectuées.

## 5.2. Les produits utilisés

### 5.2.1. Le polyéthylène

Le polyéthylène basse densité (PEBD) utilisé au cours de cette étude est commercialisé sous le nom de NA980 par la compagnie « **Pethrothene Lyon de Il Chimical** » Les principales caractéristiques du PEBD sont regroupées dans le tableau 5.1.

*Tableau 5.1. Les principales caractéristiques du PEBD*

| Caractéristique          | Valeurs     | Méthode ASTM Test |
|--------------------------|-------------|-------------------|
| Densité                  | 0,92        | D1505             |
| Indice de fluidité       | 0,25g/10min | D1238             |
| Dureté Shore D           | 45          | D2240             |
| Allongement à la rupture | 700%        | --                |
| Contrainte à la rupture  | 0,016MPa    | --                |

### 5.2.2. L'acide poly lactique

L'acide poly lactique utilisé est le PLA 2002 D, fabriqué par la compagnie **Nature Works LLC (France)**. Il est de couleur jaunâtre pale. Les principales propriétés sont données dans le tableau 5.2.

*Tableau 5.2. Propriétés du PLA 2002D [fiche technique « Nature Works »]*

| Propriétés               | Valeur     | Méthode ASTM test |
|--------------------------|------------|-------------------|
| Densité                  | 1,24       | D792              |
| Indice de fluidité       | 5-7g/10min | D1238             |
| Contrainte à rupture     | 53 GPa     | D882              |
| Module de young          | 3,5 GPa    | D882              |
| Allongement à la rupture | 6%         | D882              |

**5.2.3. Le poly (éthylène-Co-méthacrylate de glycidyle) (PE-GMA).**

Le polymère (Ethylène-co-méthacrylate de glycidyle) (8% GMA) (PE-g-GMA) utilisé est de type Lotader AX8840 fabriqué par ARKEMA (France).

*Tableau 5.3 caractérisations de PE-GMA*

| Comptabilisant | T (°C) | Densité | MF(g/10min) (190°C /2.16 Kg) |
|----------------|--------|---------|------------------------------|
| PE-GMA         | 106    | 0.94    | 5                            |

Les trois formulations PEBD/PLA/PE-GMA, PLA, PEBD ont été préparés dans une presse à injection de type hydraulique (Batteenfel Austria unilog 4000).

**5.2.4. Le sol**

Le sol choisi et pris de la décharge publique de MEKLA à TIZI OUZOU ; il a été arrosé par des lixiviats extraite de la même décharge ; puis séché à l'air libre pendant 10 jours, broyé et passé au tamis de 2 mm

**5.3. Préparation des échantillons**

Les éprouvettes des matériaux PEBD /PLA/PE-GMA (20/80/5 ; 0/100/0 ; 100/0/0) ont été coupé sous forme de carré de dimensions 1 cm x 1 cm, numéroté, étuvés à 105 °C jusqu'au poids constant puis ils sont pesés.



*Figure 5.2. Echantillons du matériau mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5)*

## **5.4. Dégradation du matériau**

### **5.4.1. La dégradation chimique dans l'eau distillée**

Le vieillissement par hydrolyse des échantillons dans l'eau distillée a été étudié à différentes températures : 45°C et 60°C.

Les échantillons des formulations PEBD/PLA/PEG-GMA (20/80/5 ; 0/100/0 ; 100/0/0) ainsi préparés sont mis dans des bocaux en verre remplie chacune de 150 ml d'eau distillé aux températures choisies bien fermer, l'ensemble est immergé dans le bain marie. La durée du vieillissement s'étale sur une durée de 4 et 5 semaines respectivement. Trois échantillons ont été prélevés chaque semaine.



*Figure 5.3. Bain marie et les bocaux des échantillons*

### **5.4.2. La biodégradation du matériau dans le sol**

Le vieillissement dans le sol est étudié dans différents milieux. Les échantillons des formulations PEBD/PLA/PEG-GMA (20/80/5 ; 0/100/0 ; 100/0/0) ainsi préparés sont enfouis dans le sol :

- ▮ Anaérobie à la température ambiante [68]
- ▮ Aérobie à la température ambiante [70]
- ▮ Thermique à la température de 60°C [69]

L'arrosage se fait à l'eau distillée à pH= 7,8 et à une eau acide à pH égale à pH=5 dans les trois cas étudiés ci-dessus. Le vieillissement s'est effectué sur une durée de 2 mois :



*Figure 5.4. La Biodégradation des échantillons dans le sol*

- ✓ 12 échantillons de chaque formulation sont enfouis dans des récipients contenant 5 kg de sol

Trois échantillons ont été prélevés chaque 15 jours pour chaque formulation.

Une quantité d'eau est ajoutée dans chaque récipient pour compenser la perte d'eau et garder un taux d'humidité fixe.

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

- De pH de l'eau en fonction du temps,
- La perte de masse, en fonction du temps.
- La densité du matériau.

## **5.5. Méthodes de mesure et d'analyse**

### ***5.5.1. Mesure de la perte de masse (gravimétrie)***

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

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

$$\text{Perte de masse (\%)} : \Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100$$

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

$m_t$  : la masse après le vieillissement en gramme.

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

### **5.5.2. Evolution du pH**

Pour l'hydrolyse, le pH de l'eau est directement lu à partir d'un pH mètre.

Pour la biodégradation, Le pH du sol est déterminé selon la norme (NF ISO 10 390). Une masse de 5g de sol est mélangée à 50 mL d'eau distillée dans un bécher haut de 100mL, on agite le mélange pendant quelques minutes, puis on le laisse reposer. La lecture est effectuée à l'aide d'un pH-mètre.

### **5.5.3. Evaluation 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 :

$$\text{L'humidité (\%)} : H = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100$$

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

$m_t$  : la masse constante du sol après le séchage en gramme ; H :

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

#### ***5.5.4. Matière organique totale de sol***

La matière organique est mesurée selon la norme (**NF-X31 071**). Un échantillon de sol d'une masse bien précise est placé dans un bécher et mis dans l'étuve à 105°C pendant une heure, ensuite l'échantillon est introduit dans un four à 550°C pendant 20 minutes, la matière organique totale est égale à :

$$\mathbf{MO} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \cdot 100$$

$m_0$  : 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).

#### ***5.5.5. Analyse du sol***

L'analyse du taux de carbone, azote, et phosphore, ainsi que l'analyse granulométrique du sol a été réalisée à l'INA (Institut National d'Agronomie) à Alger.

#### ***5.5.6. Caractéristiques bactériologiques du sol***

##### ***Méthode de dilution***

Cette analyse est basée essentiellement sur le dénombrement de la population microbienne autochtone présente dans un échantillon du sol, en utilisant la méthode de dilution et ensemencement sur boîte de pétri.

##### ***Préparation des échantillons***

Un échantillon de 1g de sol est mis dans un tube contenant 10mL d'eau physiologique stérile et la suspension est agitée pendant une minute. A partir de cette suspension, on récupère la solution mère et à partir de cette dernière, on prépare une série de dilutions dans des tubes à essai stériles contenant 9mL d'eau physiologique. il s'agit de prélever 1mL de la solution mère à l'aide d'une

## ***CHAPITRE 5. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES***

---

micropipette stérile, que l'on transfère dans le premier tube d'eau physiologique pour obtenir une dilution de  $10^{-1}$ . 1 mL est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir une dilution de  $10^{-2}$ , et ainsi de suite jusqu'à la dilution voulue.

### ***Ensemencement sur boîtes de Pétri***

1 mL de chacune des dilutions est prélevé à l'aide de la micropipette stérile, et est mis dans une boîte de pétri. 10 à 15 mL de gélose nutritive liquéfiée (température à  $45^{\circ}\text{C}$ ) sont ensuite coulés dans les boîtes de pétri que l'on étale pour mélanger uniformément (par rotation et mouvement de huit) le milieu nutritif et l'inoculum. Laisser solidifier la gélose sur une surface à niveau plane. Après une inoculation de 24 à 48 heures à  $30^{\circ}\text{C}$ , les colonies développées sont dénombrées. Une moyenne des nombres de germes pour chaque dilution dénombrable est exprimée en unités formant les colonies UFC/g.

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

### ***5.5.7. Masse volumique des échantillons***

La densité est déterminée par la méthode du pycnomètre.

On pèse le pycnomètre rempli d'eau distillée jusqu'au repère r. On note une masse  $m_1$ .

Ensuite, on cherche la masse volumique de l'échantillon solide ; on procède aux deux pesées  $m_2$  et  $m_3$  schématisées en (**figure V.5**). Dans chaque cas, le pycnomètre doit contenir de l'eau distillée jusqu'au repère r. Toutes les manipulations doivent être faites avec soin. En cours d'opération, il faut éliminer les bulles d'air, compléter, si nécessaire, le volume d'eau et ne pas laisser de gouttes d'eau au-dessus du repère. Après chaque remplissage, il faut bien essuyer le pycnomètre [74].

La densité du corps solide s'écrit :

$$d = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}$$

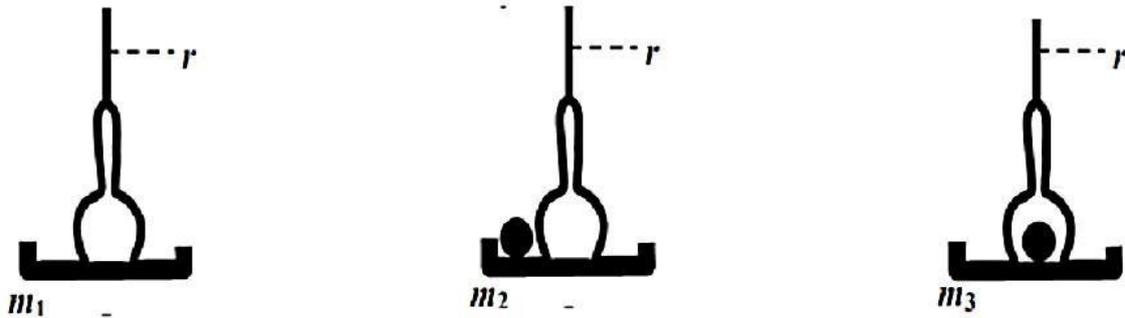


Figure 5.5. Protocole de mesure de la densité par la méthode du pycnomètre [74].

## 5.6. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

□ Introduction:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de  $0,8\mu\text{m}$  à  $1000\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ( $0,8$  à  $2,5\mu\text{m}$ ) soit ( $12500$ - $4000\text{ cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$  soit  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge ( $25$  à  $1000\mu\text{m}$  soit  $400$ - $10\text{ cm}^{-1}$ ) [66]

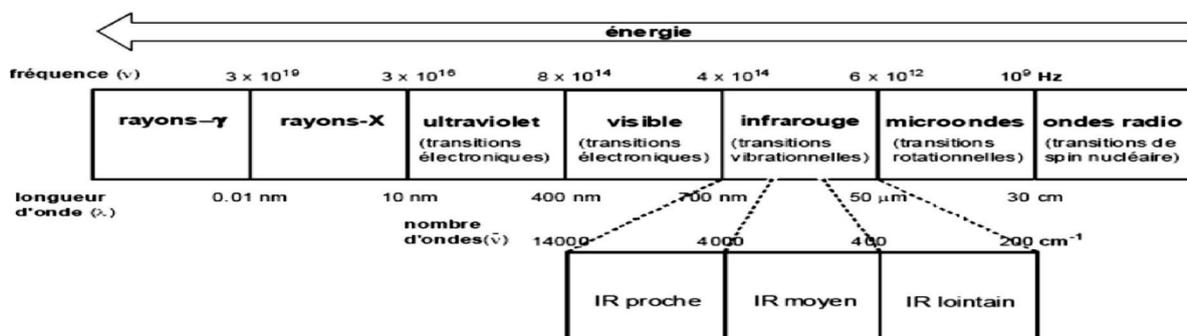


Figure 5.6. Le spectre électromagnétique [66]

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Ainsi,

L'utilisation de la spectroscopie moyen IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

□ Principe:

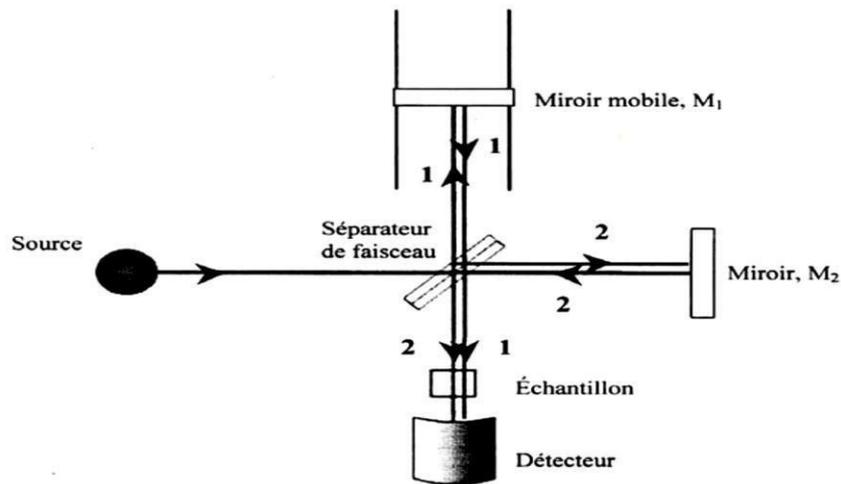
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde  $\lambda$  conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

Le spectre obtenu représente :  $I/I_0 = f(\tau)$

Avec : I = intensité absorbée,  $I_0$  = intensité initiale et  $\tau$  nombre d'onde =  $1/\lambda$ .

La composante principale du spectrophotomètre à transformée de Fourier est l'interférogramme de Michelson. Ce dernier contient un miroir fixe (M2), un miroir mobile (M1) et un séparateur de faisceau [67].



*Figure 5.7. Représentant la partie centrale d'un interféromètre de Michelson [67].*

Au niveau du détecteur, le faisceau produit un signal électrique appelé interférogramme. Il s'agit de la signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

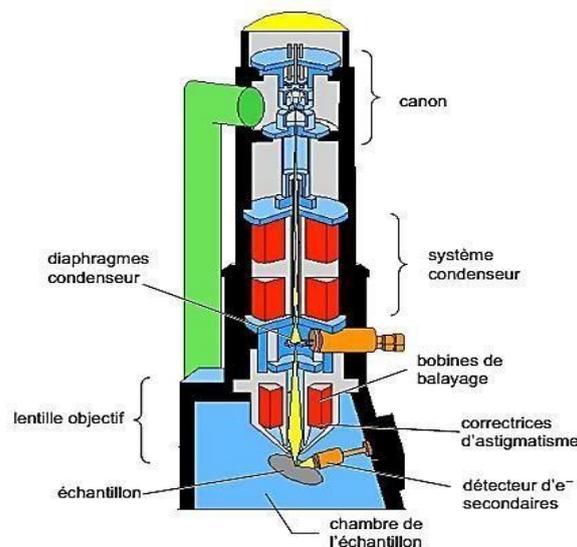
L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [67].

## **5.7. La microscopie électronique à balayage (MEB)**

Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi toutes les microscopies électroniques, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus usitées en géologie, science des matériaux et biologie. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs [71].

▣ **Principe de fonctionnement du MEB :**

Un faisceau d'électrons (produit par un canon à électrons) est projeté et se déplace sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons appelés « secondaires » (Ceux-ci sont dotés d'une énergie basse). Ces derniers sont alors accélérés vers un détecteur qui a pour rôle d'amplifier le signal électrique reçu (A chaque point, l'intensité est convertie en un signal électrique). Les différentes particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. La bobine peut être assimilée à une lentille optique au niveau du point focal. Son rôle est de dévier le faisceau d'électrons en délivrant un champ magnétique. En effet, lorsqu'on fait varier ce champ magnétique, le courant change lui aussi. Au milieu des bobines se situe la pièce polaire qui est un guide magnétique. Ces bobines sont appelées « bobines de correction » [72].



*Figure 5.8. Représentation schématique d'un MEB [73]*

▣ **Le but:**

L'utilisation de ces techniques dans notre travail de projet de fin d'étude est un outil efficace qui a pour but d'étudier les modifications de structure des polymères résultant de dégradation physico-chimique, ou de vieillissement dans le sol.

### **5.8. réparation des échantillons**

Pour l'analyse spectrale infrarouge, nous avons préparé des pastilles de KBr pour les

échantillons enfouis dans le sol et immergés dans l'eau distillée.

### **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 pendant 3 minutes. Puis on extrait délicatement la pastille [23].

CHAPITRE 6  
RESULTATS ET  
INTERPRETATION

## 6.1. Essai de vieillissement dans l'eau distillée

### 6.1.1. Evolution de la perte de masse en fonction de la température

Les figures 6.1, 6.2 et 6.3, illustrent respectivement la variation de la perte de masse des échantillons de PEBD, de PLA et de PEBD/PLA/PE-GMA vieillis dans l'eau distillée à 45 °C et 60 °C durant les cinq semaines, il est bien clair que toutes les courbes présentent la même allure décroissante en fonction du temps ; ce qui dénote une perte de masse qui est d'autant plus grande que la température élevée.

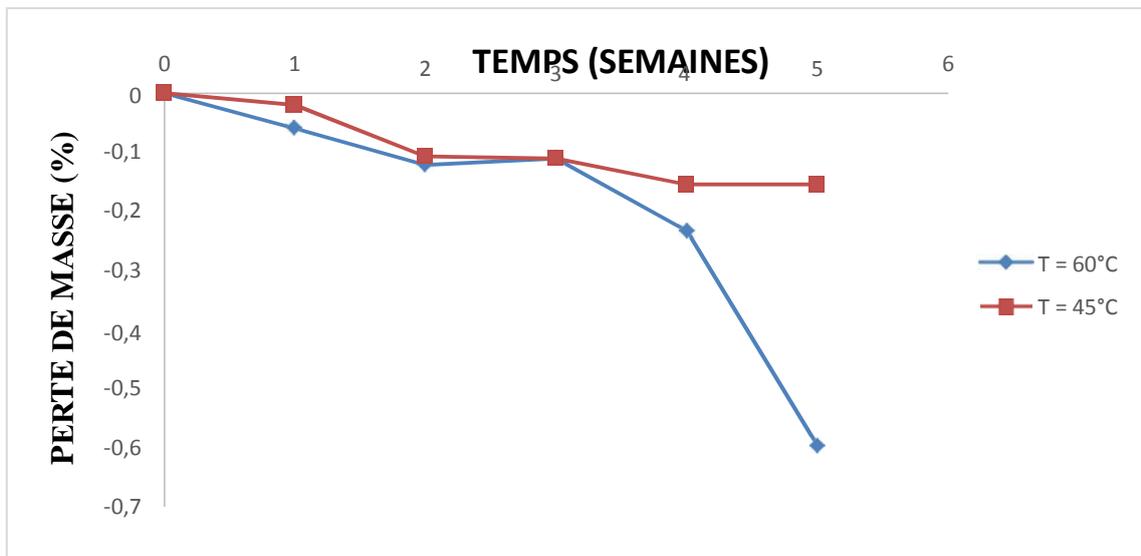


Figure 6.1. Evolution de la perte de masse du PEBD en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 45°C et 60°C.

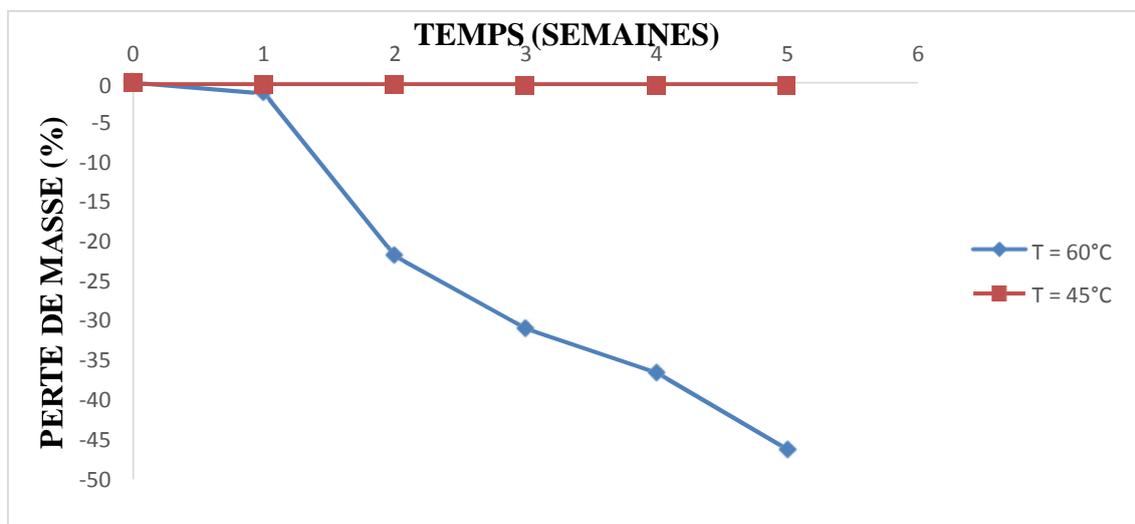
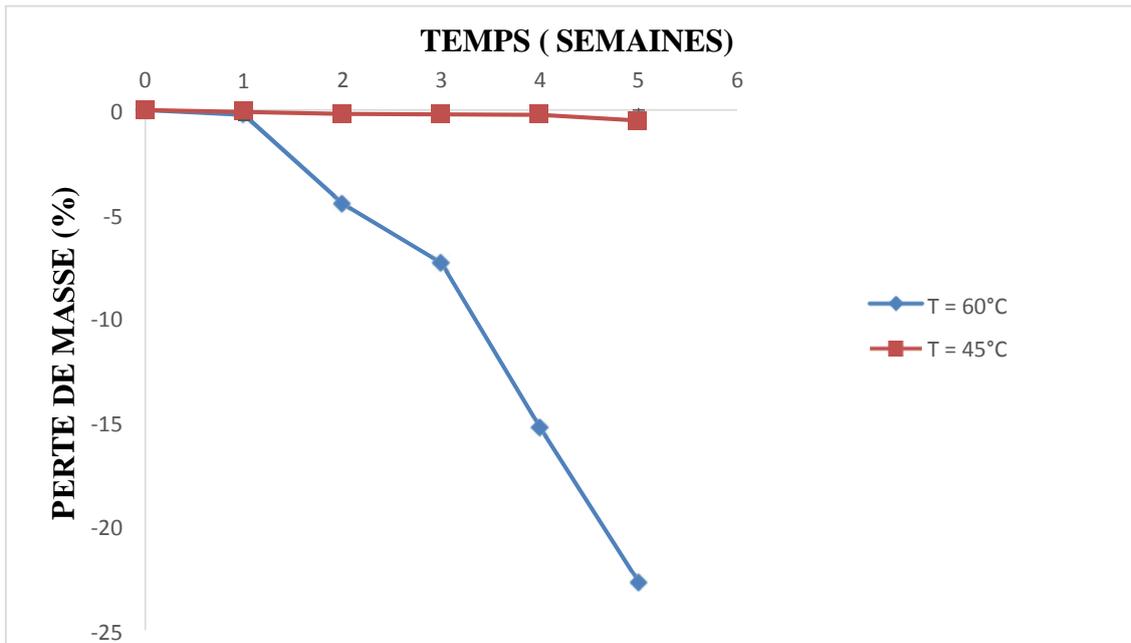


Figure 6.2. Evolution de la perte de masse de PLA en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 45°C et 60°C.



*Figure 6.3. Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans l'eau distillée à 45°C et 60°C.*

Les figures 6.4 et 6.5 illustrent respectivement, l'élévation de la perte de masse à 45 et 60°C dans le cas du PEBD, du PLA et du mélange PEBD/PLA/PE-GMA.

Les résultats obtenus (Figures 6.4 et 5) (Annexes 5 et 6) montrent que les taux de perte de masse à la température de 60°C sont beaucoup plus importants que ceux à la température de 45°C. La dégradation hydrothermique dépend de la température. On conclue que la dégradation hydrothermique est favorisée par des températures supérieures à la température de transition vitreuse du PLA. Ces résultats concordent avec la littérature [69, 70].

Les résultats de la perte de masse (Figure 6.5) montrent que mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) affiche une perte de masse de l'ordre de 24% au bout de 5 semaines en comparaison à celle du PEBD qui est pratiquement nulle alors que celle du PLA a atteint les 45%. L'incorporation du PLA dans le PEBD résultent en un matériau dégradabile. Le PLA peut absorber de l'eau, ce qui entraîne l'hydrolyse des liaisons ester et provoque la rupture des chaînes macromoléculaires [41].

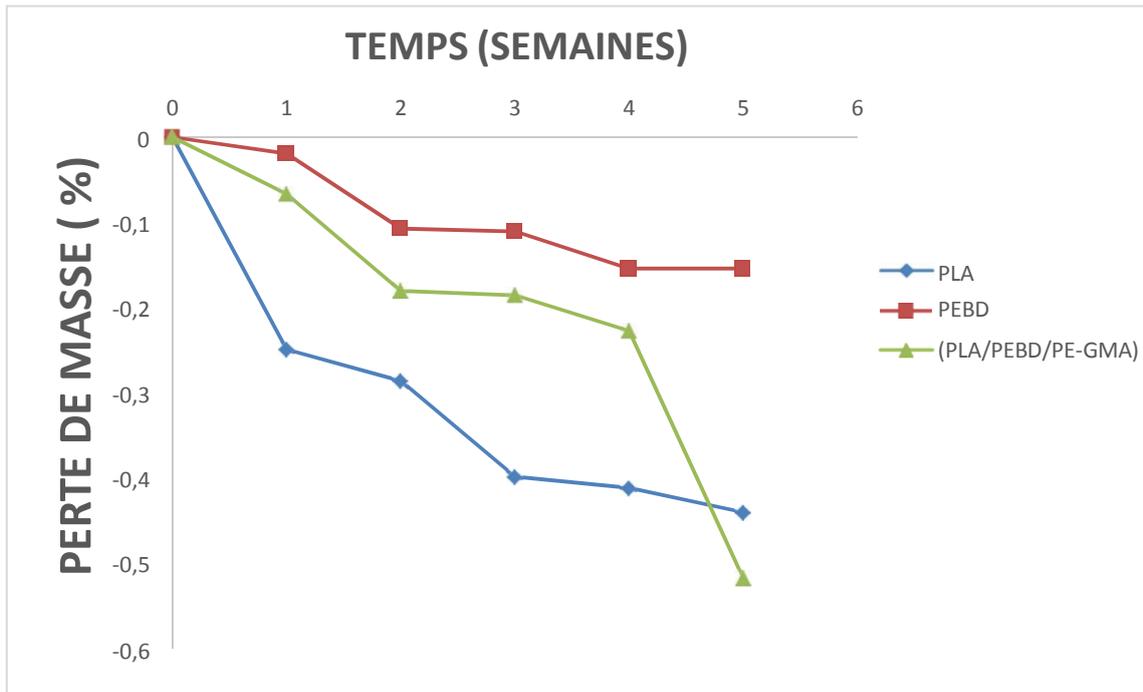


Figure 6.4. Evolution de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement à 45°C.

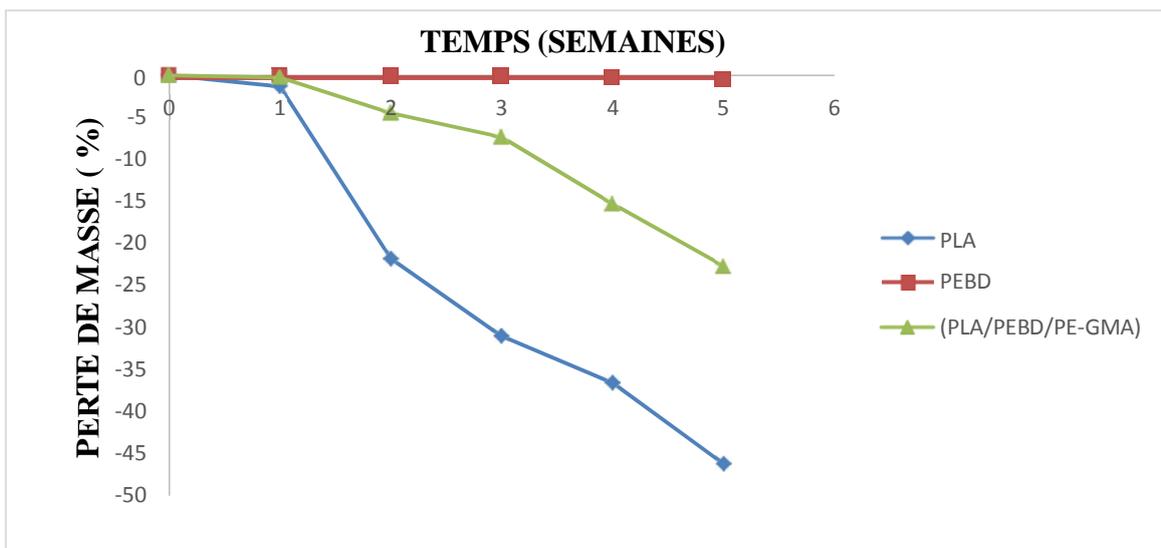
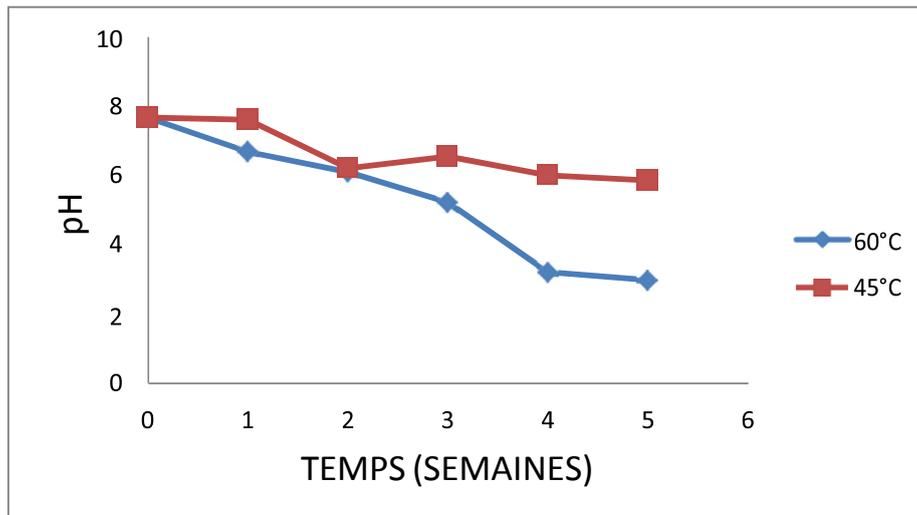


Figure 6.5. Evolution de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement à 60°C.

### 6.1.2. Evolution du Ph en fonction de la température

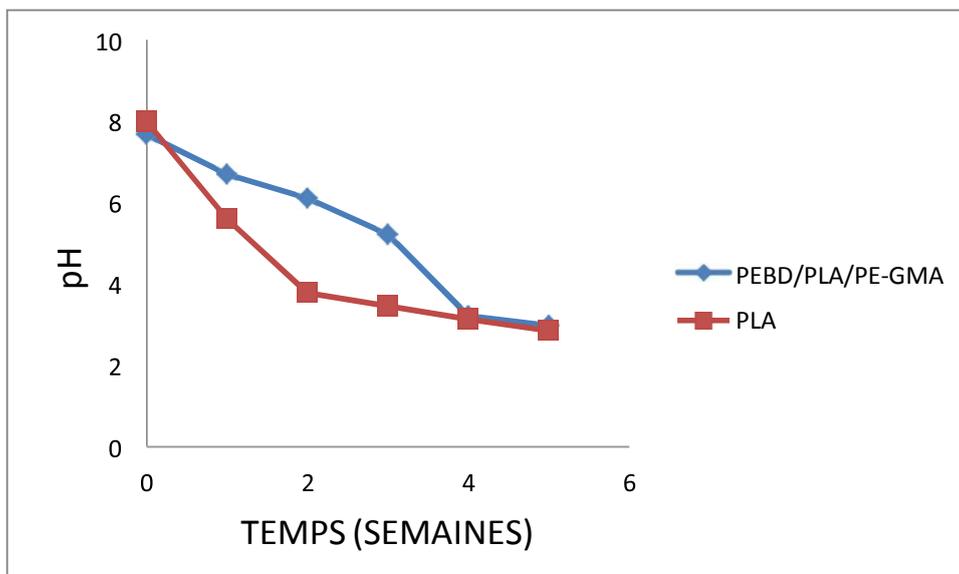
La figure 6.6 représente l'évolution de pH en fonction du temps et de la température dans le cas du mélange PEBD/PLA/PE-GMA.

Les résultats illustrés par la figure 6.6 montrent que le pH diminue en fonction du temps pour atteindre une valeur de l'ordre de 3 et 6 au bout de 5 semaines pour les températures de 45°C et 60°C, respectivement. Le pH dépend de la température du milieu.

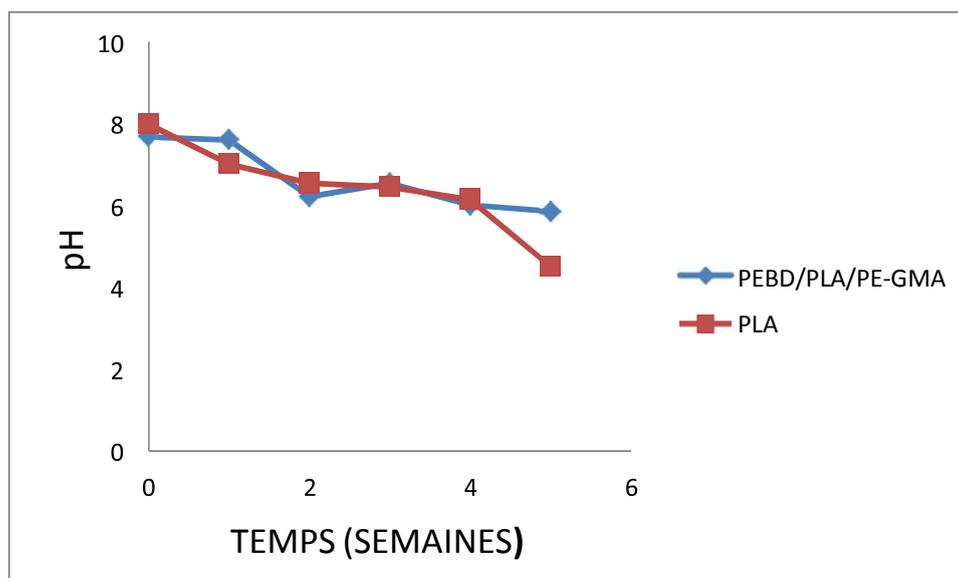


*Figure 6.6. Evolution de pH du milieu contenant le mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement.*

Les figures 6.7 et 6.8 illustrent la variation du pH du milieu pour le mélange PEBD/PLA/PE-GMA et le PLA en fonction du temps d'immersion à 60°C et 45°C. Les résultats indiquent un milieu acide, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues de la perte de masse. La dégradation hydrothermique du mélange PEBD/PLA/PE-GMA s'est bien produite mais elle reste inférieure à celle du PLA. (**Annexes 7**)



*Figure 6.7. Evolution de pH du milieu en fonction du temps de vieillissement à la température de 60 °C.*



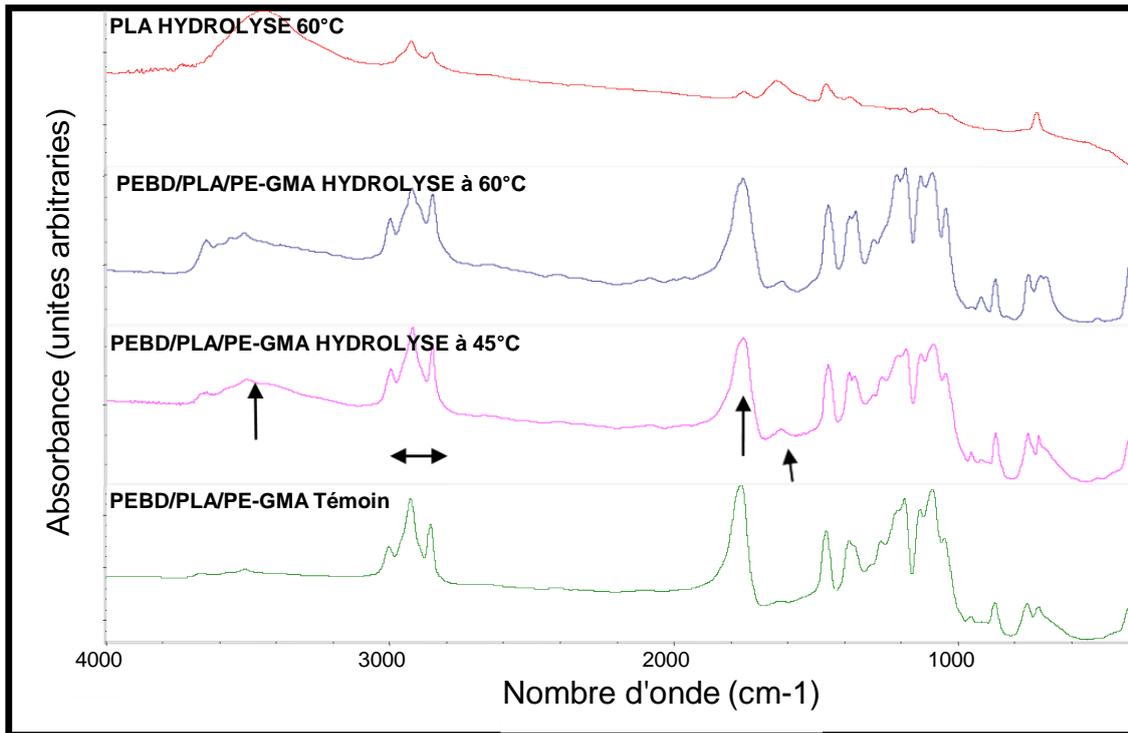
*Figure 6.8. Evolution de pH du milieu en fonction du temps de vieillissement à la température de 45°C.*

### **6.1.3. Caractérisation des échantillons par spectroscopie infrarouge**

Afin de confirmer la dégradation chimique nous avons analysé les échantillons avant et après dégradation chimique et biologique.

La **Figure 6.9** présente le spectre de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant et après hydrolyse à 45 et 60°C. Les résultats montrent une augmentation de l'intensité des bandes aliphatiques C-H symétriques et asymétriques (2850-3000 $\text{cm}^{-1}$ ), une augmentation d'intensité de la large bande entre 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la formation de liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle et les groupements carboxyles ce qui est confirmé par le déplacement de la bande carbonyle de 1762 à 1758  $\text{cm}^{-1}$ . L'apparition d'une bande à 1618  $\text{cm}^{-1}$  montre la présence d'eau enfermée dans les fissures ainsi formées après dégradation. On note également l'augmentation de la bande à 920  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation de la liaison O-H des acides carboxyliques.

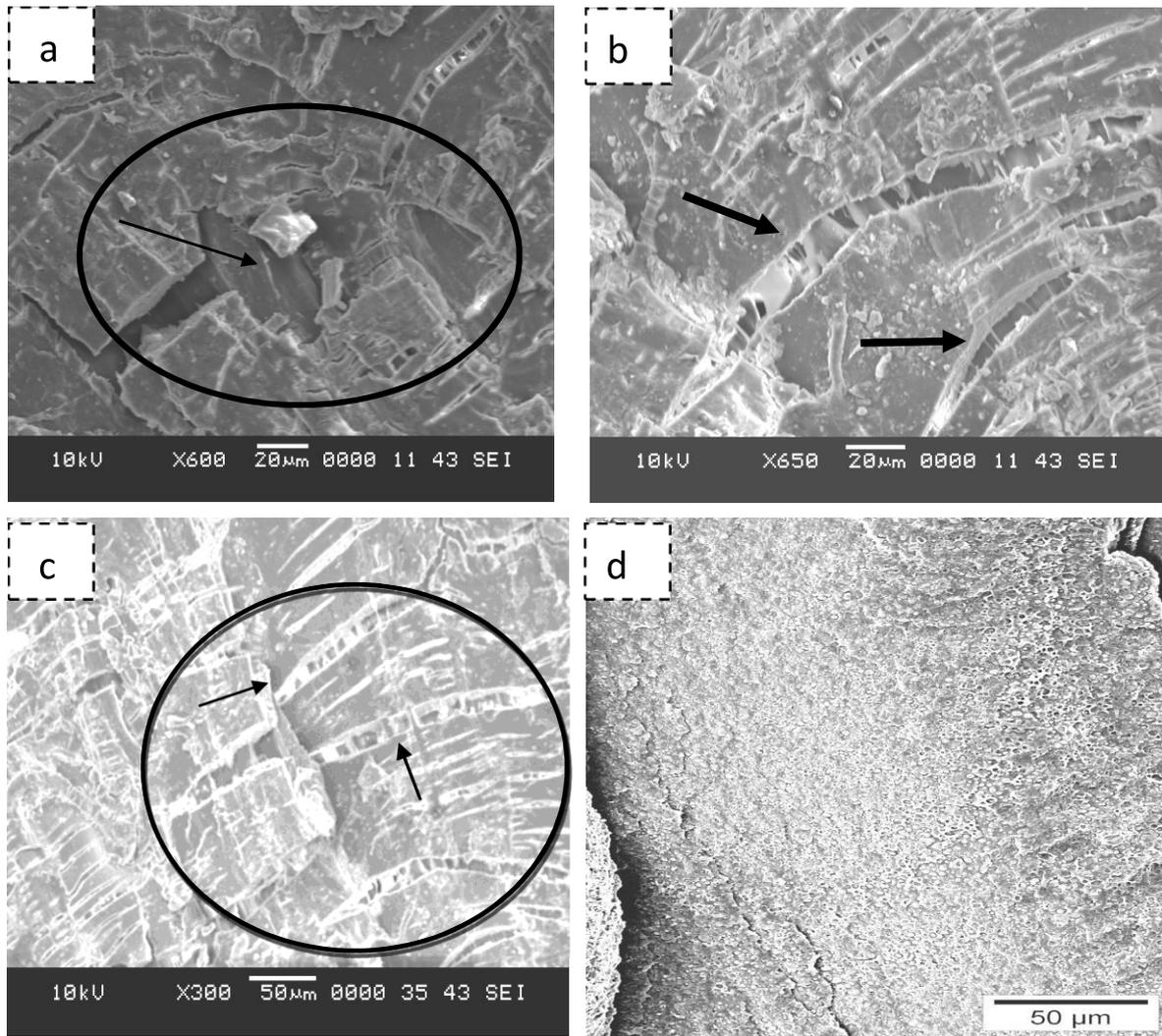
Le spectre du PLA à 60°C (**Figure 6.9**) montre la disparition de la majorité des bandes. Ce qui dénote une dégradation significative. Ce résultat confirme la perte de masse obtenue. Les résultats ainsi obtenus montrent que la dégradation chimique est influencée par la température. Ils sont en accord avec la littérature [69].



*Figure 6.9. Spectre FTIR du mélange PEBD/PLA/PE-GMA, PLA avant et après vieillissement pendant 5 semaines dans l'eau distillée*

#### **6.1.4. Les analyses microscopiques MEB**

Les images du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant et après 5 semaines de vieillissement dans l'eau distillée à la température de 60°C (**Figure 6.23a, b, c, d**). On observe des microfissures et des défauts sur la surface de l'échantillon vieillie avec un changement de couleur. Ces observations attestent la présence du processus du vieillissement chimique.



**Figure 6.10.** Image MEB du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), a, b, c (après 5 semaines de vieillissement dans l'eau distillée à la température de 60°C) ; d (Témoin)

## 6.2. Essai de vieillissement dans le sol

### 6.2.1. Analyse du sol

La composition du sol est donnée dans le tableau 6.1

Selon les résultats obtenus, le sol présente une texture équilibrée (**Annexe 2**) Le sable permet l'infiltration de l'eau et de l'air, alors que l'argile favorise la rétention de l'eau.

*Tableau 6.1. Composition du sol*

| <i>Analyse granulométrique</i> |               |                     |               |                    |
|--------------------------------|---------------|---------------------|---------------|--------------------|
| Argile (%)                     | Limon Fin (%) | Limon. Grossier (%) | Sable Fin (%) | Sable Grossier (%) |
| 26.15                          | 11.55         | 20.75               | 18.40         | 23.15              |

Les autres caractéristiques du sol sont présentées dans le tableau 6.2 ci-dessous.

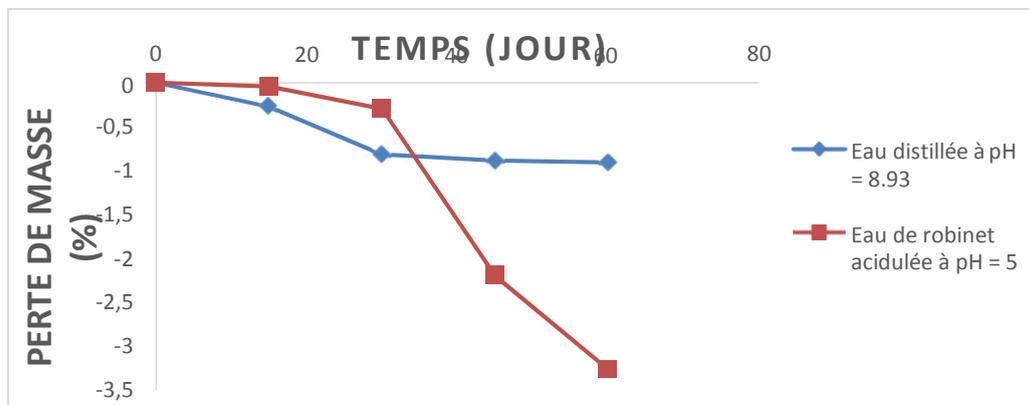
**Tableau 6.2. Caractéristiques de sol**

| Caractéristique de sol |          |                       |                       |           |                                     |                          |                 |          |
|------------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------|----------|
| pH                     | C.E ds/m | CaCO <sub>3</sub> (%) | Matière organique (%) | Azote (%) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm) | K <sup>+</sup> meq/100 g | C.E.C meq/100 g | Humidité |
| 8.09                   | 0.723    | 18.29                 | 0.94                  | 0.010     | 151.53                              | 0.69                     | 15.27           | 4.2%     |

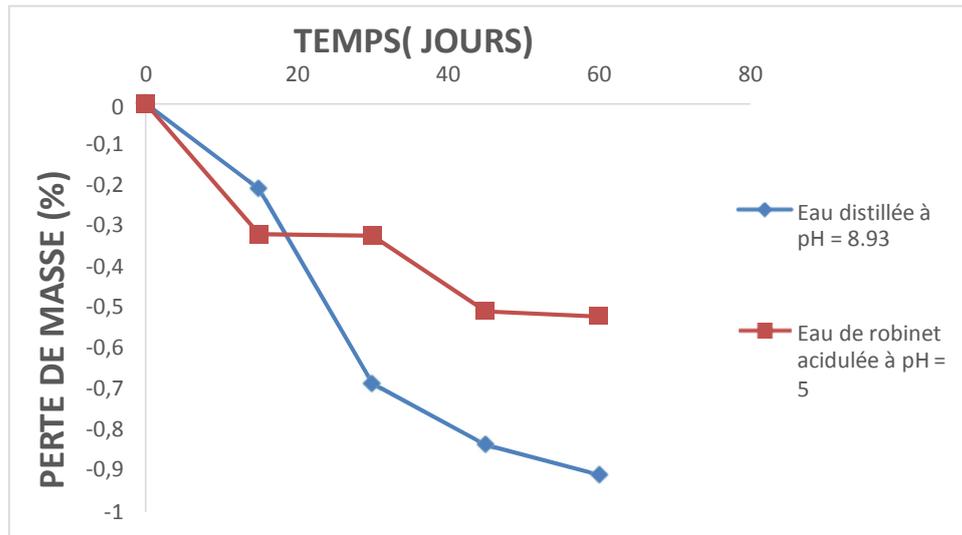
**6.2.2. Evolution de la perte de masse**

Les figures 6.11 et 6.12 illustrent, respectivement, l'évolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA à différentes conditions.

Les résultats obtenus (Figures 6.11, 12) montrent que le milieu aérobie favorise la dégradation du matériau PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5). On note une perte de masse de 3,5% et de 0,4% en aérobiose et en anaérobiose respectivement en présence de l'eau de robinet acidulée à un pH de 5.

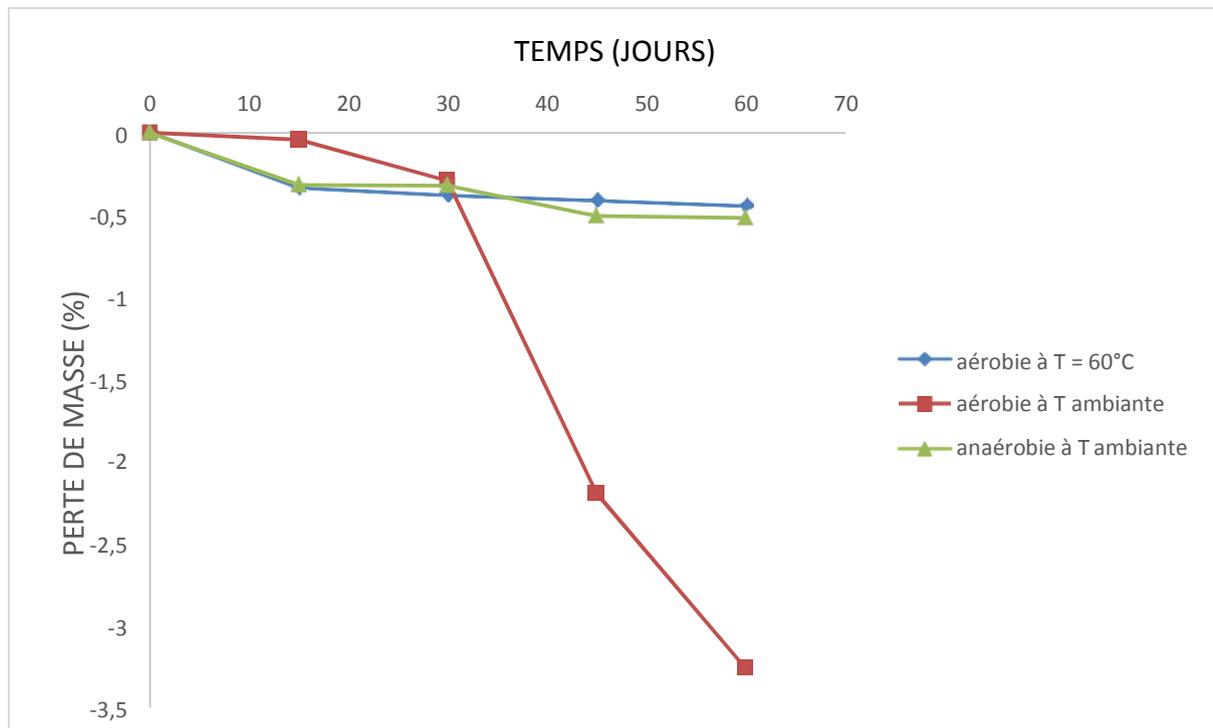


**Figure 6.11.** Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose à température ambiante.

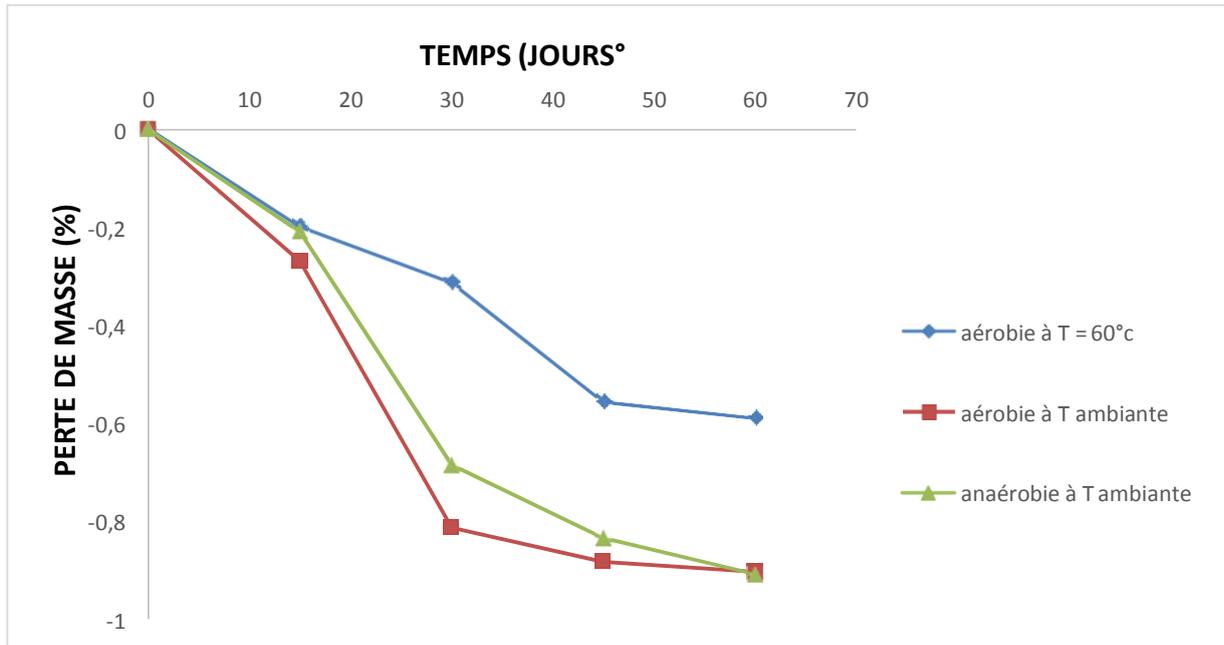


**Figure 6.12.** Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol en anaérobiose à température ambiante.

Les résultats présentés par les Figures 6.13, 14 montrent que la température de 60°C ne contribue pas à la dégradation du matériau PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) dans les deux cas : milieu arrosé par l'eau distillée et par l'eau de robinet acidulée à pH = 5.



**Figure 6.13.** Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol arrosé avec de l'eau de robinet acidulée pH=5



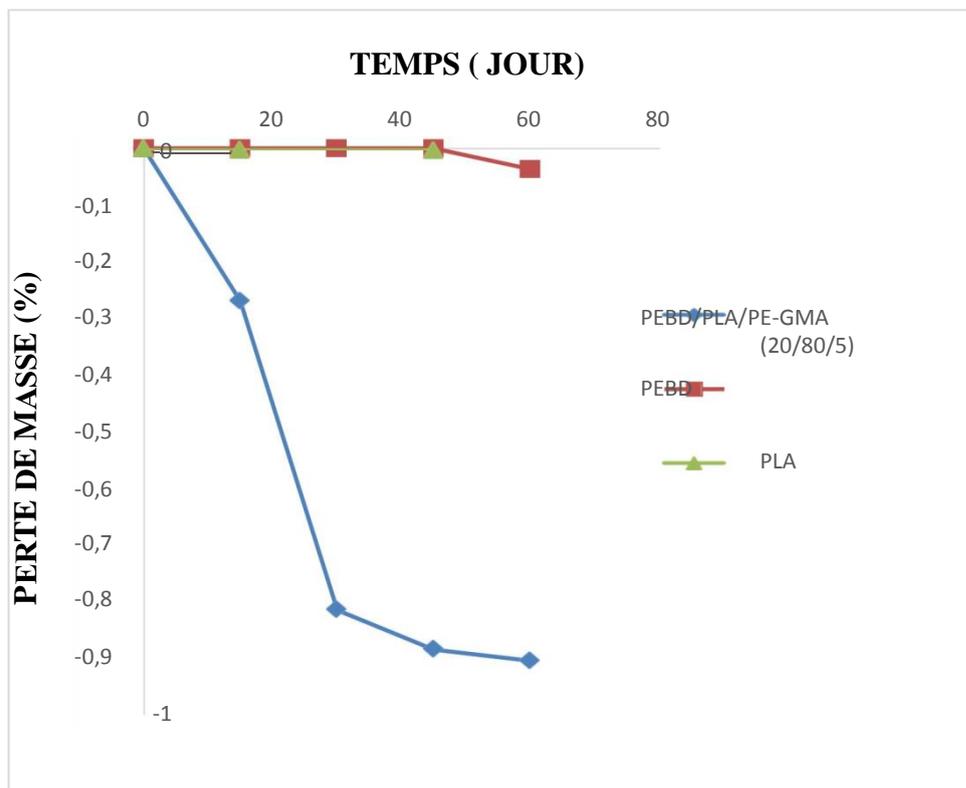
*Figure 6.14. Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) en fonction du temps de vieillissement dans le sol arrosé avec de l'eau distillée.*

Le processus de dégradation du mélange PEBD/PLA/PE-GMA dans le milieu aérobie arrosé par l'eau de robinet acidulée a été confirmé par le calcul de la biomasse (tableau 6.2). On note une augmentation de la population bactérienne qui passe de 63333 UFC/g à 2040000 UFC/g pour une durée d'enfouissement de 60 jours.

*Tableau 6.3. Evolution du nombre de colonies dans le sol*

| PEBD/PLA/PE-GMA |                  |           |                  |           |         |           |
|-----------------|------------------|-----------|------------------|-----------|---------|-----------|
| Temps (jours)   | Biomasse (UFC/g) |           |                  |           |         |           |
|                 | Milieu aérobie   |           | Milieu anaérobie |           | T 60°C  |           |
|                 | Eau              |           |                  |           |         |           |
|                 | robinet          | distillée | robinet          | distillée | robinet | distillée |
| 0               | 63333            |           |                  |           |         |           |
| 30              | 167000           | 1270000   | 33200            | 60033     | 9900    | 5300      |
| 60              | 2040000          | 710000    | 69600            | 54687     | 2600    | 2300      |

Comme notre matériau est un mélange de deux polymères PLA et PEBD, nous avons comparé le taux de dégradation du mélange par rapport aux polymères purs. Les résultats sont illustrés par les figures 6.1 15, 16, 17, 18. Les résultats de la dégradation dans le sol du mélange PEBD/PLA/PE-GMA, du PLA et du PEBD illustrés par les figures 6.1 15, 16, 17, 18 montrent que les taux de la perte de masse les plus élevés ont été observés dans le cas du mélange 20/80/5. On note une perte d'environ 3,5% au bout de 60 jours dans le milieu aérobie, arrosé par l'eau de robinet acidulée à un pH de 5. Ces pertes de masse restent non significatives, elles sont en accord avec l'étude réalisée par Karamanlioglu et coll [64] qui ont montré qu'une absence de la dégradation du PLA dans le sol après douze mois à la température de 25°C. La dégradation du PLA dans le sol est difficile à des températures faibles [41].



*Figure 6.15. Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobie arrosé avec de l'eau distillée à température ambiante.*

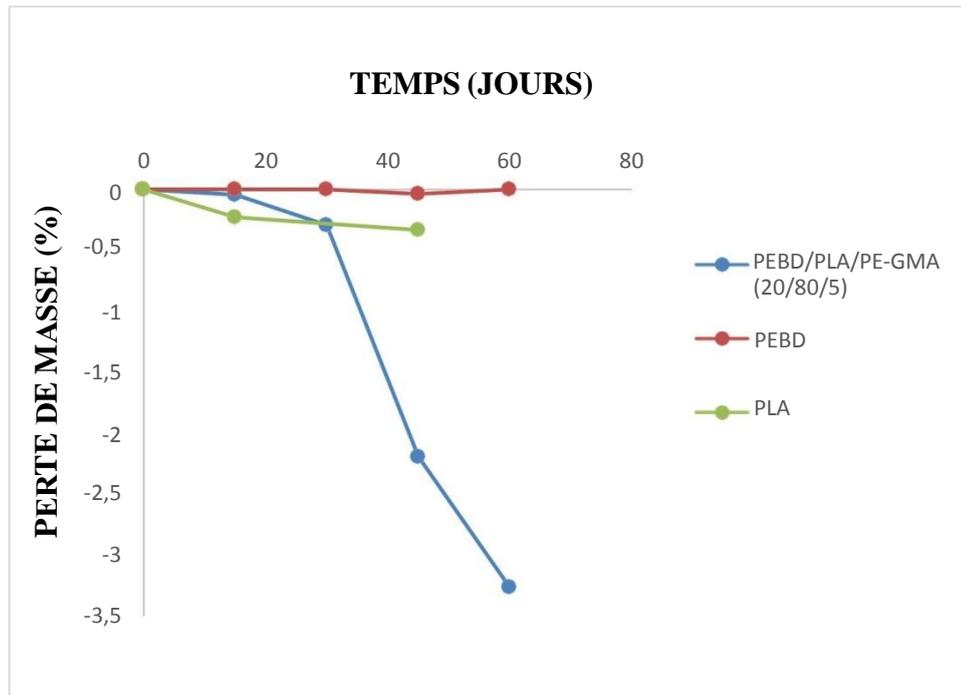


Figure 6.16. Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose arrosé avec l'eau de robinet acidulée à pH = 5 à température ambiante.

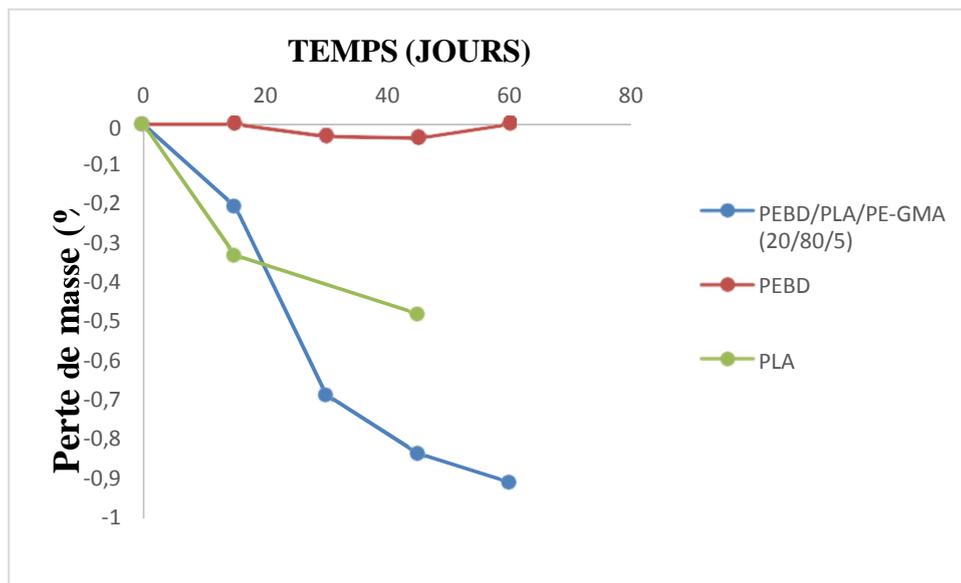
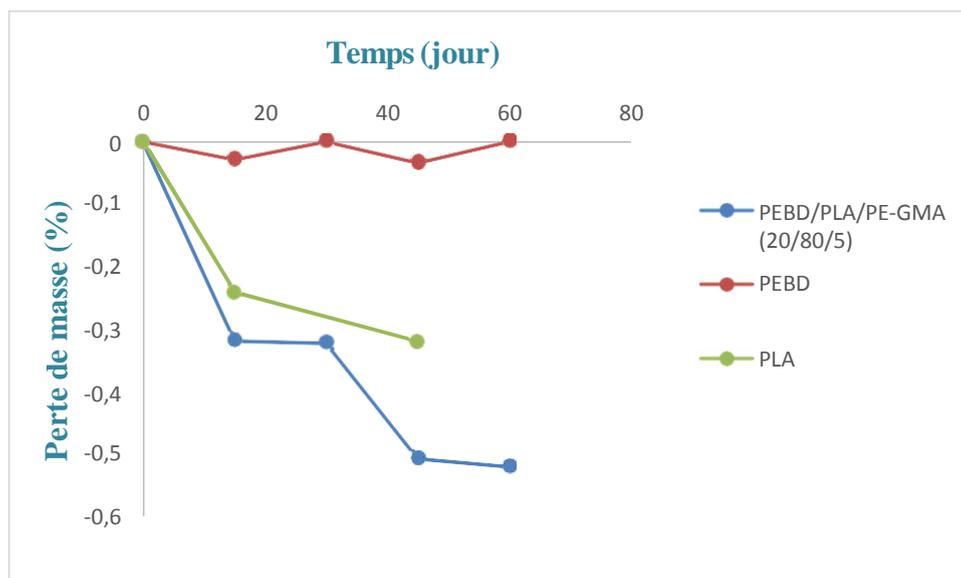
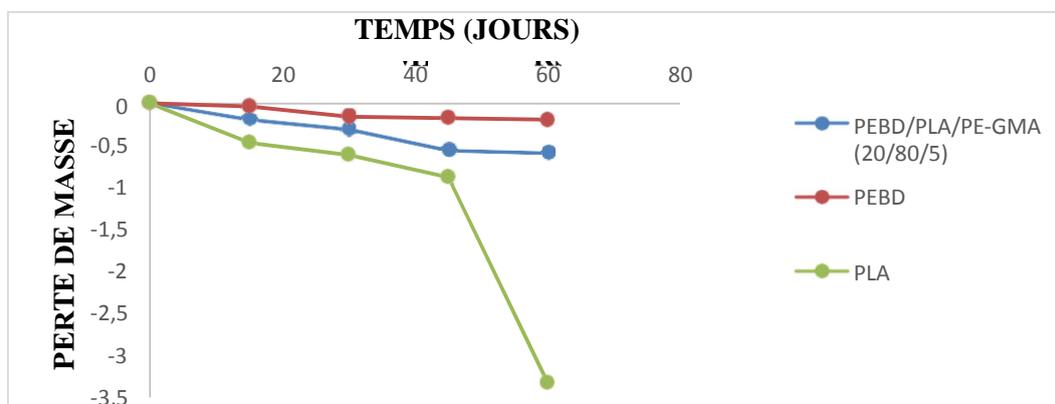


Figure 6.17. Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en anaérobiose arrosé avec l'eau distillée à température ambiante.

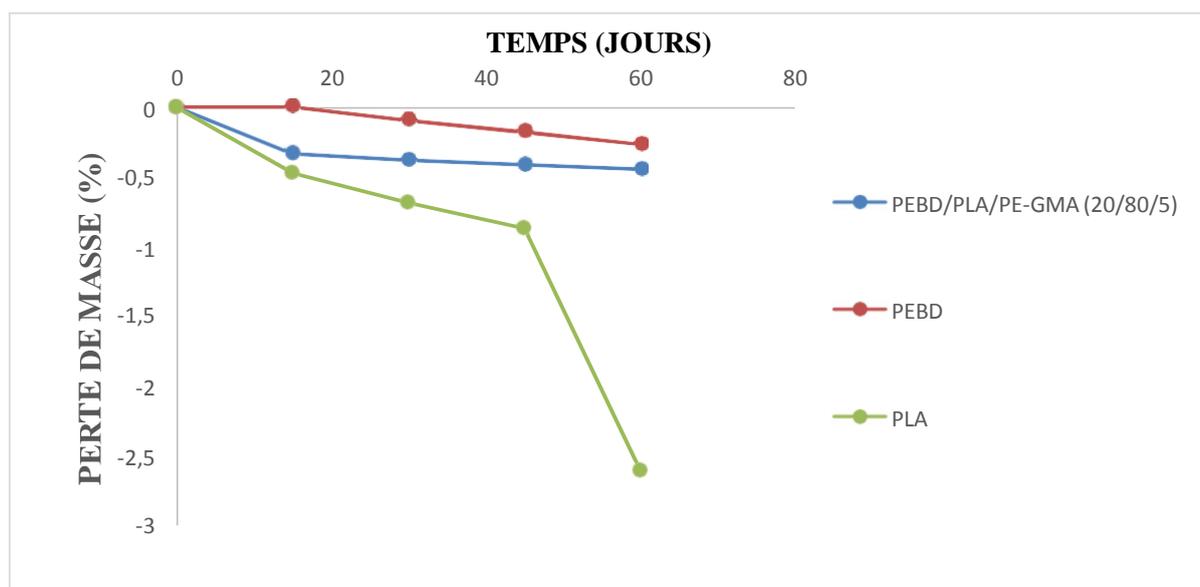


**Figure 6.18.** Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en anaérobie arrosé avec l'eau de robinet acidulée à pH = 5 à température ambiante.

Les Figures 6.19 et 20 présentent l'évolution de la perte de masse du PLA, du PEBD et de leur mélange dans le sol aérobie à la température de 60°C. Les résultats montrent que le taux de perte de masse est plus important dans le cas du PLA en milieu aérobie arrosé par l'eau distillée. On note un taux de perte de masse de l'ordre de 3,5 % et 2,7 % pour le PLA dans un milieu aérobie à la température de 60°C arrosé par l'eau distillée et eau de robinet à pH=5 respectivement. L'augmentation de la température diminue le pH du milieu et donc favorise la dégradation du PLA. (Annexes 5, 6, 7, 8)



**Figure 6.19.** Evolution de la perte de masse de mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), PEBD et PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobie arrosé avec l'eau distillée à 60°C.



**Figure 6.20.** Evolution de la perte de masse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PEBD et du PLA en fonction du temps de vieillissement dans le sol en aérobiose arrosé avec l'eau de robinet acidulée à pH = 5 à 60°C.

### 6.2.3. Caractérisation des échantillons vieillis par spectroscopie infrarouge

Les échantillons du mélange ayant subi une dégradation dans le sol ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats obtenus sont regroupés dans les **Figures 6.21 et 6.22**

Les spectres du mélange avant et après vieillissement **Figure 6.21** montrent l'apparition d'une large bande à  $3505\text{cm}^{-1}$  et celle à  $1620\text{cm}^{-1}$  alors que le reste des bandes ne signale aucun changement spécifique néanmoins on note des modifications dans l'intensité de l'absorption des bandes  $1757\text{cm}^{-1}$  et  $2850\text{-}2997\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) et du PLA après vieillissement dans le sol (**Figure 6.21**) montrent que la dégradation du PLA est plus importante que celle du mélange. Le spectre du PLA après dégradation affiche une diminution de l'intensité de la bande principale à  $1750\text{cm}^{-1}$  (vibration de C=O) et l'apparition d'une large bande à  $3500\text{cm}^{-1}$  associée à la liaison OH qui reflète la dégradation du PLA. Les résultats ainsi obtenus confirment la perte de masse due au vieillissement dans le sol à la température de 60°C. L'élévation de la température favorise la dégradation du PLA. Les résultats sont en accord avec la littérature [69, 70].

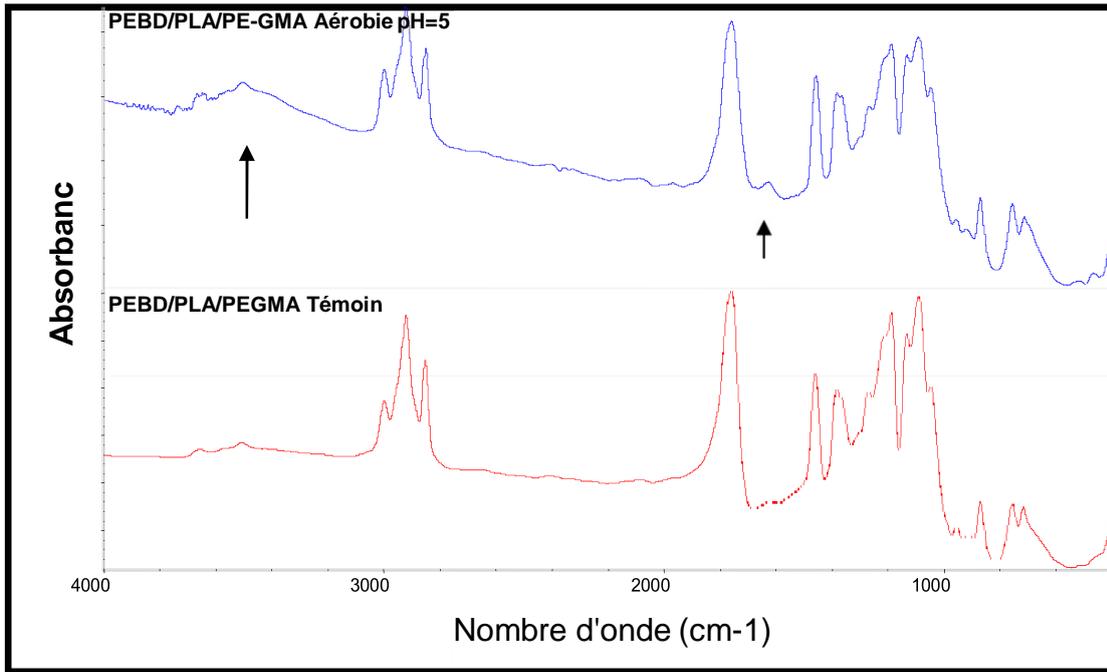


Figure 6.21. Spectres FTIR du Mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant et après vieillissement dans le sol aérobie à pH=5

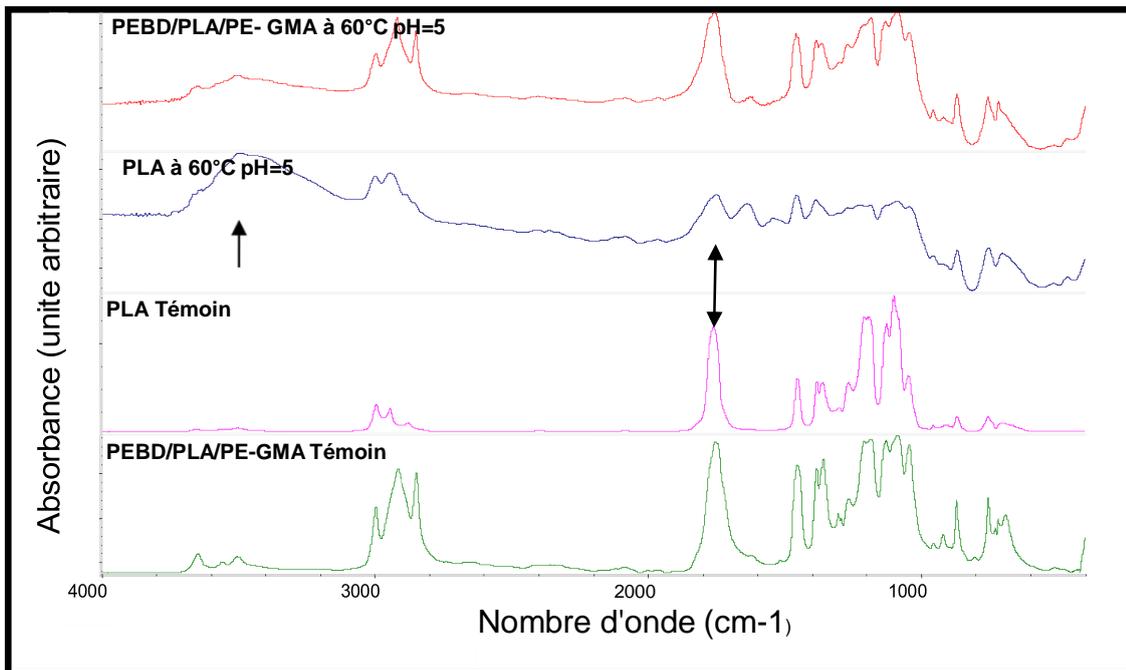
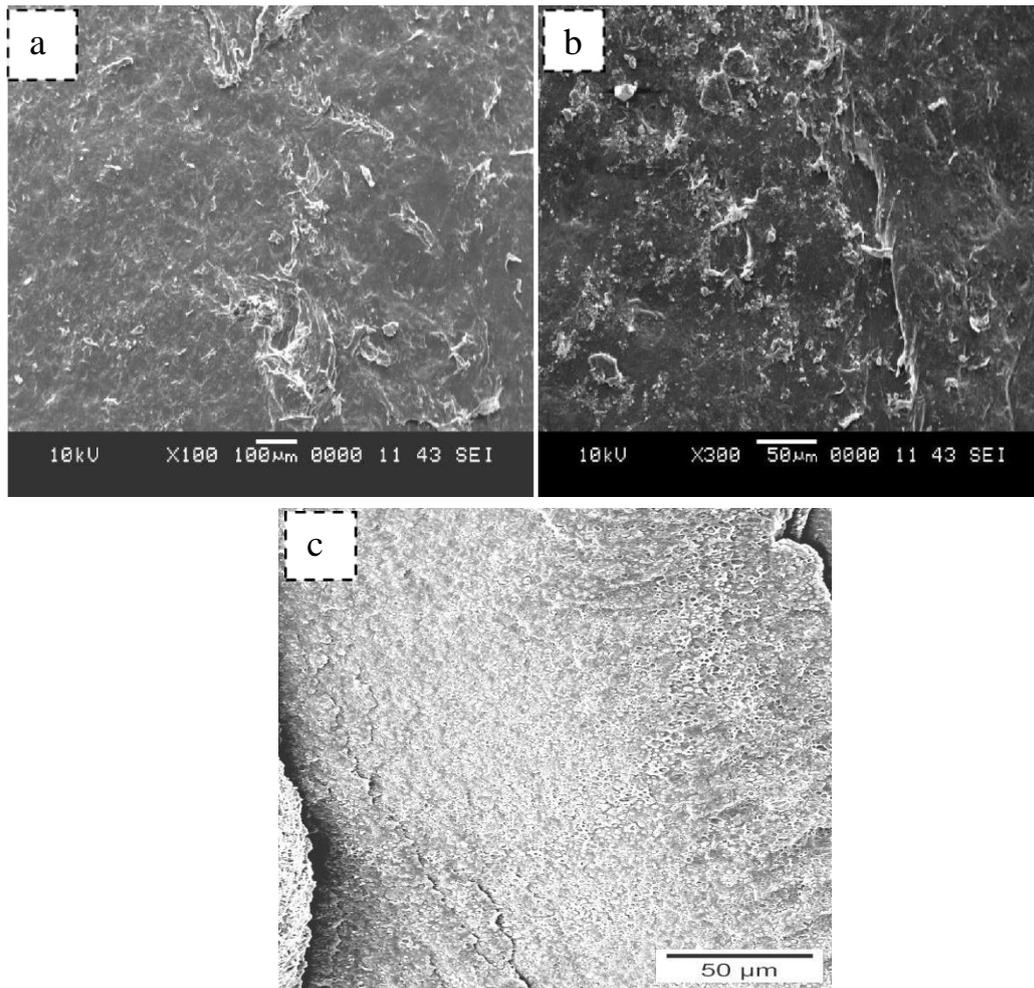


Figure 6.22. Spectre FTIR du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), PLA avant et après vieillissement dans le sol pendant 2 semaines à la température de 60°C

#### 6.2.4. Les analyses microscopiques MEB

Les images du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) avant et après 4 semaines de vieillissement dans le sol à la température de 60°C (Figure 6.23 a, b, c). On observe une

attaque superficielle de la surface de l'échantillon vieillie, ce qui confirme la faible perte de masse obtenue.



**Figure 6.23.** Image MEB du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), a, b (après 4 semaines de vieillissement dans le sol à la température de 60°C) ; c (Témoin)

### 6.3. La densité des échantillons

La densité des échantillons diminue d'après le tableau ci – dessous, ce qui confirme les résultats de la perte de masse.

**Tableau 6.4. Évolution de la densité des échantillons**

| <b>Temps<br/>(semaine)</b> | <b>La densité</b>  |   |
|----------------------------|--|---|
|                            | <b><i>PEBD/PLA/PE-GMA<br/>(20/80/5) veiller dans l'eau<br/>distillée à 60°C.</i></b> | <b><i>PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) enfoui dans<br/>le sol aérobie arrosée avec l'eau distillée à<br/>température ambiante.</i></b> |
| <b>1</b>                   | <b><i>0.5453</i></b>   | <b><i>/</i></b>   |
| <b>2</b>                   | <b><i>0.388</i></b>  | <b><i>0.8396</i></b>  |
| <b>3</b>                   | <b><i>0.27633</i></b>  | <b><i>/</i></b>   |
| <b>4</b>                   | <b><i>0.242</i></b>  | <b><i>0.4222</i></b>  |
| <b>5</b>                   | <b><i>0.1972</i></b>   | <b><i>/</i></b>   |
| <b>6</b>                   | <b><i>/</i></b>  | <b><i>0.4139</i></b>  |
| <b>8</b>                   | <b><i>/</i></b>  | <b><i>0.4132</i></b>  |

# CONCLUSION GENERALE

## ***CONCLUSION GENERALE***

---

Cette étude a porté sur le comportement du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5), du PLA et du PEBD dans différents milieux. A cet effet nous nous sommes intéressées aux essais de biodégradation dans le sol, d'hydrolyse dans l'eau distillée à différente température. Le vieillissement des échantillons a été caractérisé par une perte de masse en fonction du temps, une analyse structurale FTIR et analyse morphologique MEB.

Les résultats de la perte de masse montrent que mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) affiche une perte de masse de l'ordre de 24% à la température de 60°C au bout de 5 semaines comparant à celle du PEBD qui pratiquement nulle alors que celle du PLA atteint les 45%. L'incorporation du PLA dans le PEBD favorise la dégradation du matériau ainsi élaboré.

La variation du pH du milieu pour le mélange PEBD/PLA/PE-GMA et le PLA en fonction du temps d'immersion à 60 °C et 45 °C caractérise un milieu acide par la production de l'acide lactique ce qui confirme les valeurs obtenues de la perte de masse. La dégradation hydrothermique du mélange PEBD/PLA/PE-GMA s'est bien produite.

La plus faible valeur du pH obtenue pour le mélange PEBD/PLA/PE-GMA et le PLA est de l'ordre de 3 au bout de 5 semaines à la température de 60°C. L'hydrolyse du mélange PEBD/PLA/PE-GMA et le PLA se fait à une température supérieure à sa température de transition vitreuse.

Le milieu aérobie favorise la dégradation du matériau PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5). On note une perte de masse de l'ordre de 3,5% contre 0,4% anaérobie en présence de l'eau de robinet acidulée à un pH de 5. La dégradation du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) et le PLA dans le sol en milieu aérobie arrosée par l'eau distillée à la température de 60°C est très faible et très lente. Le meilleur résultat a été obtenu dans le cas du PLA mais le taux obtenu est faible pour une durée de 2 mois (de l'ordre de 3,5%).

L'analyse structurale du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) et PLA a montré des augmentations dans l'intensité, l'apparition et la disparition des bandes ce qui confirme la perte de masse.

L'analyse morphologique de la surface du mélange PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) après 5 semaines de vieillissement dans l'eau distillée à la température de 60°C dévoile des microfissures, des défauts et un changement de couleur. Ces observations attestent la présence du processus du vieillissement chimique.

## **Les références bibliographiques**

[1] **F. JBILOU, P. DEGRAEVE, I. SEBTI** « Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1

[2] **I. BOUKERCHE** « Etude du comportement dans le sol d'une nouvelle formulation d'un matériau à base de PVC chargé en PLA », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2011)

[3] **R. AKKOUCHE** « Etude du comportement dans le sol de nouvelles formulations pour emballages plastiques biodégradables à base de mélanges PEBD/PLA », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2010)

[4] **R. HACHEMI** « Elaboration et caractérisation d'un matériau bio-composite à base de PVC/PLA/Déchets de fibre de jute », thèse de doctorat, ENP (2015)

[5] **A. MENIDJEL** « Etude de la dégradation d'un matériau composite PLA/PEBD/Fibre de jute dans le sol », mémoire de projet de fin d'études master, ENP (2014)

[6] **M.B. BILAL** « Etude des corrélations structure- propriétés tinctoriales des fibres d'acide poly lactique (PLA) », thèse de doctorat, l'université de Haute Alsace (2010).

[7] **A.A. SAYAH** « Etude de vieillissement dans le sol et dans l'eau d'un nouveau matériau à base d'un mélange PVC/PLA », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2013).

[8] **S. DJELLALI** « Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA », thèse de doctorat, Université de Setif1 (2014)

[9] **H.N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois** « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique », Biotechnologies Agronomie Société Environnement (2006).

[10] **F. BENDHIEB** « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide poly lactique et de chitosane » Mémoire maîtrise en génie chimique, maître ès science, Université LAVAL (2014)

[11] **L. Avérous et E. Pollet** « Environmental Silicate Nano-Biocomposites», Green Energy and Technology (2012).

[12] **A. Södergård, M. Stolt** « Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition », Progress in Polymer Science (2002).

[13] **A. Yamagushi, Y. Kodama, H. Matsuo** « Compact Disc Recordable with substrate of biomass plastic material », Japanese Journal of Applied Physics (2006).

[14] <http://www.toyota.co.jp/en/environment/recycle/design/recycle.html>, 2005.

[15] <http://www.fujitsu.com/global/news/pr/archives/month/2005/2005011301.html>.

[16] [www.natureworksllc.com](http://www.natureworksllc.com).

[17] **N. TOURTA** « Étude de la biodégradation des films de polyéthylène basse densité à usage agricole », mémoire pour l'obtention du diplôme de magister, Université Hadj Lakhdar de Batna (2012).

[18] **M. MARGHSI** « Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire « Application à la polymérisation des oléfines », thèse de Doctorat, Université de Sétif (2013).

[19] **H. ROMDHANA** « Effets des Rayonnements Ionisants sur le Polyéthylène Application pour les mesures des doses élevées », Mémoire pour l'obtention, Diplôme de Master, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (2012).

[20] **H. BOUKEZZI** « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2007).

[21] **H. ZEGGAI** « Etude de la fissuration des canalisations en polyéthylènes haute densité », mémoire de projet de fin d'études Master, Université des sciences et de la technologie Mohammed Boudiaf Oran (2014).

[22] **B. LEVRESSE** ; Polyéthylène basse densité ; Technique de l'ingénieur ; Réf : J6539 (1993).

[23] **Y. AMROUCHE** « Etude du comportement d'un nouveau matériau à base d'un mélange PEbd/PLA dans le sol et dans l'eau », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2011).

[24] **J.-P. CRINE S. HARIDOSS** « Oxidation and thermal resistance of HMW-PE and XLPE H.V.Cables », IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, Boston, MA (1988).

[25] **J.P. CRINE, S. PELISSOU, Y. McNICOLL, H. St-ONGE** « A critical evaluation of analytical techniques for the characterization of extrude dielectric cables », IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 26, N° 1, pp. 131-139, 1991.

[26] **E. DAVID, J.-L. PARPAL, J.-P. CRINE** « Influence of mechanical strain and stress on the electrical performance of XLPE cable insulation », IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 170-173, Pittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.

[27] **O. GOBLEY, F. Da CRUZ, J.M. BASSET, C. MARANGELLI, V. NICCOLAI, C. LUCAS** « Method for transformation and/or recycling of polymers or copolymers » WIPO Patent Application WO/2003/087173 (2003).

[28] **C.C. CHOUIREF** « Etude du recyclage matière du polyéthylène basse densité régénéré avec le polystyrène en présence d'un agent comptabilisant » ; Thèse de Magister ; Ecole Nationale Polytechnique d'Alger (2007).

[29] European Commission; Reference Document on Best Available Techniques in the Production of Polymers (2007).

[30] **S. BENABI** « Etude des in traction emballage alimentaire à base de PEBD laitage », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2011).

[31] **B. BOUBEKEUR** « Contribution à l'étude du recyclage des polymères utilisés dans l'emballage alimentaire », mémoire de projet de fin d'études d'ingénieur, ENP (2014).

[32] **S. FUZESSERY**, 1997.

[33] <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/pe/texpe.htm>

[34] <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://plastiques.caoutchoucs.com/Le-marche-modiale-du-PEld-en.html>

[35] <http://www.generationscobayes.org/nos-actus/limpact-environnemental-du-plastique>

[36] J.-P. CAMUZARD « Le sol, un milieu complexe au pouvoir épurateur » limité Ingénieur du GREF ENGREF Paris

[37] **M.-C. GIRARD, C. SCHVARTZ, B. JABIOL** « Étude des sols. Description, cartographie, utilisation » Dunodéd., Paris (2011) et MEA (Millenium Ecosystem Assesment). Ecosystems and Human Well-being: Synthesis. Island Press, Washington, DC. (2005)

[38] <http://www.mtaterre.fr/dossier-mois/chap/867/Comment-se-forme-le-sol>

[39] **P. DUCHAUFOR** « Pédologie, Sol, Végétation, Environnement abrégé », 5eme édition Masson (1998).

[40] **R. CHEMLAL** « Traitement d'un sol contaminé par le gasoil à l'aide d'un procédé biologique », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (2005).

[41] **B. BOUBAKEUR –LAKEHAL** « Elaboration d'un nouveau matériau composite thermoplastique à base de mélange PEBD/PLA renforcé par des déchets de fibres de jute », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (2015).

[42] Winfried E.H. Blum, UISS,2001.

[43] **W. SHNABEL** «Polymer degradation: Principal and practical application», Ed. Hanser International Munichen (1985).

[44] **W.L. HAWKINS** «Polymer degradation and stabilization», Ed Spring.Venlag , Belin, heidel Berg (1984).

[45] **S. CHAOUI** « Elaboration et caractérisation de nano composite à matrice polymère : Approche expérimentale », thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif

[46] **M. VERT, J. FEIJEN, A. ALBERTSSON, G. SCOTT, E. CHIellini** « Biodegradable Polymers and Plastics », The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1992).

[47] ISO (International Standard Organisation) 472, 1988. Plastics - Vocabulary, Bilingual edition, Geneva.

[48] **S. LEFAUX** « Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives », thèse de Doctorat, Université du Maine (2005).

[49] **Z. SAADI** « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères », Thèse de Doctorat, université du Maine (2008).

[50] Environmentally Degradable Plastics Leonardo da Vinci Program, [en ligne] [http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training course](http://www.averousl.free.fr/fichiers/Training%20course)

[51] **S. MATSUMORA** « Mechanism of biodegradation, In: Biodegradable polymers for industrial applications » Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York (2005)

[52] **S. RASHKOV, M. VERT** « Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA/PEO/PLA » Triblock Copolymers with Long Poly (l-lactic acid) Blocks, Macromolecules (1996).

[53] **B. HILAIRE** « Matériaux polymères biodégradables et applications » Note de Synthèse II (2006).

[54] **W.L. HAWKINS** «Polymer degradation and stabilization», Ed Spring.Venlag , Belin, heidel Berg (1984).

[55] **P.H. GRANTAND, N. GRASSIE**, Polymer, 1960, p 1 ,445.

[56] **J.P. MERCIER, M. ERNEST** « Chimie des Polymères », Vol.13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).

[57] **Y. BONTE, R. SCHWEDA** « Polypropylene [PP] », Kunststoff ePlast Europe, v.91(10), p. 262-266 (2001).

[58] **J. PELMONT** « Bactéries et environnement, Adaptations physiologiques » Presses Universitaire de Grenoble (1993).

[59] **A. CALMON-DECRIAUD, V. BELLON-MAUREL, F. SILVESTRE** « Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials » Review and perspectives, Advances in polymer science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998).

[60] **E. RUDNIK** « Compostable Polymer Materials », Elsevier, Oxford (2008).

[61] **W. et 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. *Polymer International* (1998).

[62] **S. GRIMA, V. BELLON-MAUREL, P. FEUILLOLEY, F. SILVESTRE** « Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions » a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. *Journal of Polymers and the Environment* (2000).

[63] [www.astrosurf.com/lombry/bioastro-originevie5.htm](http://www.astrosurf.com/lombry/bioastro-originevie5.htm)

[64] **karamanlioglu. M ,Rbson G-D** « the influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly (lactic) acid(PLA) coupons buried in compost and soilk » *J.polym.Degrad. Stab* 2013 ;98 :2063-2017.

[65] **Jarerat A., Tokiwa Y.**, « Poly(l-lactide) degradation by *Saccharothrix Waywayandensis*», *Biotechnology Letters* (2003).

[66] **L. MOUNI** Maitres de conférences classe A, Directeur du laboratoire de recherche LGVRNA COURS DE SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

[67] **A. EL HAJJI, S. ZAYDOUN**, U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / *M9* / Cours de Spectroscopie Infrarouge/ chapitre III

[68] **Yun-Xuan Weng, Lei Wang, Min Zhang, Xiu-Li Wang, Yi-Zhong Wang** «biodegradation bahaviour of P (3HB, 4HB)/PLA blends in real soil environments », *Polymer Testing* (2012)

[69] **M. Karamanlioglu, Geoffrey, D. Robson** «The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil », *Polymer Degradation and Stability* (2013).

[70] **Yun-Xuan Weng, Yu-Juan Jin, Qing-Yang Meng, Lei Wang, Min Zhang, Yu-Zhong Wang** «Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions», Polymer Testing (2013).

[71] La Microscopie Electronique à Balayage, Institut EGID-Bordeaux 3

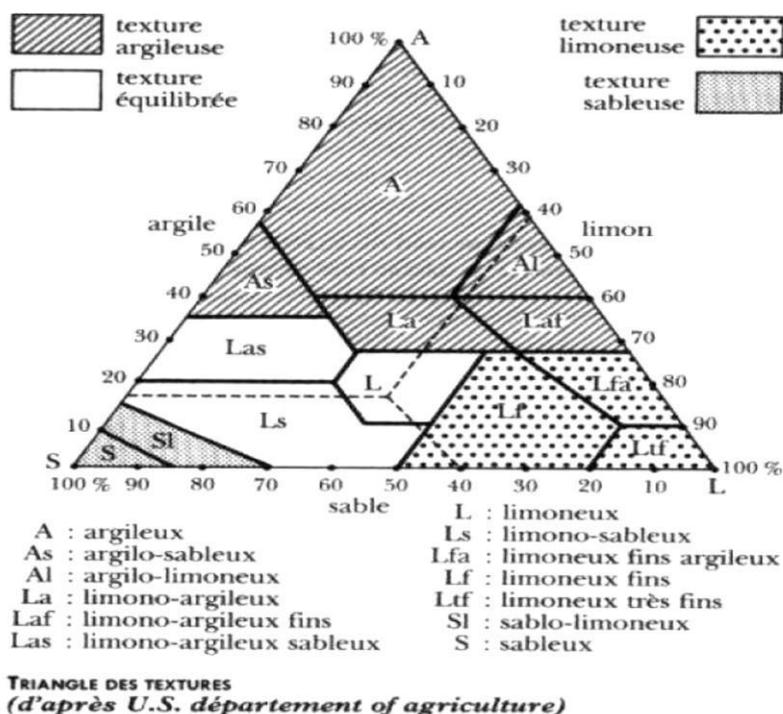
[72] **Mr VIALLET** « Microscope electronique à balayage » fiche de TP, Université de Toulouse (2011).

[73] **N. MENGUY** « Le microscope électronique à balayage (MEB) », Microscopies Électroniques photocopié B, Université Paris Diderot.

[74] **S.Degallaix, B.Ilschner, M.Boussuge et al** "Caractérisation expérimentale des matériaux", Presses polytechniques et universitaires romandes Lausanne.France (2007).

LES ANNEXES

Annexe 1. Représentation du graphique triangulaire.



Annexe 2. Evolution de la perte de masse des échenillons dans l'eau distillée à T= 60°C

| Temps (semaines) | Perte de masse de PLA (%) | Perte de masse de PEBD (%) | Perte de masse de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) (%) |
|------------------|---------------------------|----------------------------|---|
| 0                | 0                         | 0                          | 0   |
| 1                | -1,32640503               | -0,05899705                | -0,22924593                                     |
| 2                | -21,8374356               | -0,12111425                | -4,51209875                                     |
| 3                | -30,9981318               | -0,10997643                | -7,34474933                                     |
| 4                | -36,5649312               | -0,23259678                | -15,2594302                                     |
| 5                | -46,2365591               | -0,59588299                | -22,6893516                                     |

**Annexe 3. Evolution de la perte de masse des échenillons dans l'eau distillée à T= 45°C**

| <i>Temps (semaine)</i> | <i>Perte de masse de PLA (%)</i> | <i>Perte de masse de PEBD (%)</i> | <i>Perte de masse de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) (%)</i> |
|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| <b>0</b>               | 0                                | 0                                 | 0  |
| <b>1</b>               | -0,24857435                      | 0                                 | -0,06667556  |
| <b>2</b>               | -0,28543063                      | -0,01931248                       | -0,18045432  |
| <b>3</b>               | -0,39796899                      | -0,10714286                       | -0,18505109  |
| <b>4</b>               | -0,41152263                      | -0,11011195                       | -0,22732889  |
| <b>5</b>               | -0,44009086                      | -0,15416238                       | -0,51744583  |

**Annexe 4. Evolution de pH des échenillons dans l'eau distillée à différentes Température**

| <i>Temps (semaines)</i> | <i>pH de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) à 60°C</i> | <i>pH de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) à 45°C</i> | <i>pH de (PEBD, PLA) à 60°C</i> | <i>pH de (PEBD, PLA) à 45°C</i> |
|-------------------------|---|---|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>0</b>                | 7,67  | 7,67  | 7,98                            | 7,98                            |
| <b>1</b>                | 6,69  | 7,6   | 5,6                             | 7,01                            |
| <b>2</b>                | 6,1   | 6,21  | 3,78                            | 6,54                            |
| <b>3</b>                | 5,22  | 6,54  | 3,45                            | 6,45                            |
| <b>4</b>                | 3,21  | 6,01  | 3,13                            | 6,14                            |
| <b>5</b>                | 2,98  | 5,85  | 2,85                            | 4,5                             |

**Annexe 5. Evolution de perte de masse du PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) dans le sol à 60°C**

| <i>Le temps (jour)</i> | <i>PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5)</i>                                |   |
|------------------------|---|---|
|                        | <i>Perte de masse dans le sol arrosé avec Eau distillée (%)</i> | <i>Perte de masse dans le sol arrosé avec Eau de robinet à pH = 5 (%)</i> |
| <b>0</b>               | 0   | 0   |
| <b>15</b>              | -0,19935963   | -0,33369605   |
| <b>30</b>              | -0,31352145   | -0,37910429   |
| <b>45</b>              | -0,55575347   | -0,41348601   |
| <b>60</b>              | -0,58900524   | -0,44490583   |

Annexe 6 Evolution de perte de masse de PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) dans le sol à température ambiante dans les conditions d'aérobiose et d'anaérobiose

| le temps (jour) | PEBD/PLA/PE-GMA (20/80/5) |                |               |                |
|-----------------|---------------------------|----------------|---------------|----------------|
|                 | Aérobiose                 |                | Anaérobiose   |                |
|                 | Eau distillée             | Eau de robinet | Eau distillée | Eau de robinet |
| 0               | 0                         | 0              | 0             | 0              |
| 15              | -0,2688397                | -0,04162001    | -0,20849421   | -0,31936388    |
| 30              | -0,8139732                | -0,292919      | -0,68578185   | -0,32250452    |
| 45              | -0,8835078                | -2,19332808    | -0,8345032    | -0,50743534    |
| 60              | -0,9039548                | -3,26229611    | -0,90851132   | -0,52047665    |

Annexe7. Evolution de perte de masse du PLA, du PEBD dans le sol à T = 60°C

| Le temps (jour) | Perte de masse de PLA, PEBD dans le sol arrosé avec Eau distillée (%) |             | Perte de masse de PLA, PEBD dans le sol arrosé avec Eau de robinet (%) |             |
|-----------------|---|-------------|--|-------------|
|                 | PLA   | PEBD        | PLA  | PEBD        |
| 0               | 0   | 0           | 0  | 0           |
| 15              | -0,4695448  | -0,03884627 | -0,46908316  | 0           |
| 30              | -0,61395627   | -0,1565762  | -0,68412051  | -0,09648784 |
| 45              | -0,88179545   | -0,16989806 | -0,86659664  | -0,17572634 |
| 60              | -3,32988012   | -0,1953761  | -2,60841213  | -0,26485491 |

Annexe 8. Evolution de perte de masse du PEBD, du PLA dans le sol à température ambiante dans les conditions d'aérobiose et d'anaérobiose.

| Le temps (jour) | Aérobiose   |           |  |           | Anaérobiose   |           |  |                            |
|-----------------|---|-----------|--|-----------|---|-----------|--|----------------------------|
|                 | Perte de masse de PLA, PEBD dans le sol arrosé avec Eau distillée (%) |           | Perte de masse de PLA, PEBD dans le sol arrosé avec Eau de robinet (%) |           | Perte de masse de PLA, PEBD dans le sol arrosé avec Eau distillée (%) |           | Perte de masse de PLA, PEBD dans le sol arrosé avec Eau de robinet (%) |                            |
|                 | PLA   | PEBD      | PLA  | PEBD      | PLA   | PEBD      | PLA  | PEBD                       |
| 0               | 0   | 0         | 0  | 0         | 0   | 0         | 0  | 0                          |
| 15              | -0,002477   | 0         | -0,224646  | 0         | -0,332125   | 0         | -0,241629  | -0,028628                  |
| 30              |   | 0         |  | 0         |   | -0,030138 |  | 0                          |
| 45              | -0,003383   | 0         | -0,33212   | -0,033322 | -0,481386   | -0,033333 | -0,320326  | -0,033886                  |
| 60              |   | -0,036710 |  | 0         |   | 0         |  | -2,8629 x 10 <sup>-6</sup> |

