

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**DÉPARTEMENT 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

Thème

**ÉTUDE DE LA BIODÉGRADATION DE NOUVELLES  
MOUSSES POLYURÉTHANES BIOSOURCÉES**

Présenté par : Melle KOUIDRI Fatma Zohra

Melle MOUMNI Nassima

Soutenue le 03/09/2020 devant le jury :

Président :	Mr CHERGUI Abdelmalek	Professeur	ENP
Examineur :	Mr MAZIGHI Ahmed	MAA	ENP
Promotrices :	M <sup>me</sup> KAHLERRAS Zineb	Doctorante	ENP
	M <sup>me</sup> BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP

**ENP 2020**



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**  
**DÉPARTEMENT 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

Thème

**ÉTUDE DE LA BIODÉGRADATION DE NOUVELLES  
MOUSSES POLYURÉTHANES BIOSOURCÉES**

Présenté par : Melle KOUIDRI Fatma Zohra

Melle MOUMNI Nassima

Soutenue le 03/09/2020 devant le jury :

Président :	Mr CHERGUI Abdelmalek	Professeur	ENP
Examineur :	Mr MAZIGHI Ahmed	MAA	ENP
Promotrices :	M <sup>me</sup> KAHLERRAS Zineb	Doctorante	ENP
	M <sup>me</sup> BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP

**ENP 2020**

## ملخص:

يتضمن العمل الذي تم تنفيذه في إطار هذه الأطروحة دراسة التحلل البيولوجي لعينات مختلفة من رغوة البولي يوريثان المصنوع بزيت عباد الشمس المعدل كيميائياً. تمت دراسة التحلل البيولوجي عن طريق إجراء اختبار قياس التنفس في التربة وفقاً للمعايير الموافقة ودامت مدة هذه الدراسة 90 يوماً.

يشمل هذا العمل أيضاً دراسة تدهور عينات الرغوة في غرفة الانحلال المتسارع عن طريق محاكاة الظروف الطبيعية.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها، من ناحية، ان بعد 90 يوم التحلل البيولوجي لعينات الرغوة لم يكتمل، ومن ناحية أخرى، فإن النسب المئوية لتناقص الكتلة منخفضة نسبياً ولا تتجاوز 7.71% أثناء اختبار الانحلال المتسارع.

**الكلمات الدالة:** البوليمر، البولي يوريثان، رغوة البولي يوريثان، البوليمرات القابلة للتحلل البيولوجي، التحلل البيولوجي، زيت عباد الشمس، الانحلال المتسارع.

## Abstract:

The work carried out within the framework of this thesis consists in the study of the biodegradation of different polyurethane foams biobased using an epoxidized sunflower oil. The biodegradation study was accomplished by carrying out a respirometry test performed in the soil according to the corresponding standards for a period of 90 days. This work also includes a study of the degradation of foams in an accelerated aging chamber by simulating natural conditions.

The results obtained showed, on one hand, that after 90 days the biodegradation of foams in soil is not completed and on the other hand, that the mass loss percentages were relatively low and do not exceed 7,71% during the accelerated aging test.

**Keywords:** Polymer, Polyurethane, PU foams, Biodegradable polymers, Biodegradation, Sunflower oil, Accelerated aging.

## Résumé :

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire de fin d'études consiste en l'étude de la biodégradation de différentes mousses polyuréthanes biosourcées à base d'huile de tournesol époxydée. L'étude de la biodégradation a été réalisée en effectuant un test de respirométrie dans le sol selon les normes correspondantes pendant une durée de 90 jours. Ce travail inclut également une étude de la dégradation des mousses dans une enceinte de vieillissement accéléré en simulant les conditions naturelles.

Les résultats obtenus ont montré, d'une part, qu'au bout de 90 jours la biodégradation des mousses dans le sol n'est donc pas achevée et d'autre part, que les pourcentages de perte de masse sont relativement faibles et ne dépassent pas 7.71% lors du test de vieillissement accéléré.

**Mots clés :** Polymère, Polyuréthane, Mousses PU, Polymères biodégradables, Biodégradation, Huile de tournesol, Vieillesse accélérée.

# REMERCIEMENTS

*‘‘Louanges à ALLAH Le Tout Puissant de nous avoir guidés, inspirés de bons pas et dotés de patience pour aboutir à l’accomplissement de ce travail.’’*

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

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promotrice madame N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, Professeur à l'École Nationale Polytechnique (Alger) pour sa disponibilité, ses orientations et son aide à réaliser et corriger ce travail.

Nous tenons à exprimer notre immense gratitude en particulier à notre encadreur mademoiselle Z. KAHLERRAS pour ses conseils, son orientation, pour avoir partagé avec nous les informations et le savoir nécessaire à la réalisation de notre mémoire et pour avoir consacré énormément de son temps et son énergie pour corriger et pour nous apporter de l'aide tout au long de l'accomplissement de notre travail.

Nous remercions vivement monsieur A. CHERGUI, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions vivement monsieur A. MAZIGHI, Maître-assistant à l'École Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous désirons également remercier monsieur Douadi, ingénieur du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et mademoiselle Hadjer pour leur aide.

Enfin, nous tenons à remercier tout(e)s les enseignant(e)s du département de « Génie de l'Environnement ».

# DÉDICACES

Je dédie ce travail

À mes parents,

À ma chère maman, Nacera, que je remercie beaucoup pour son soutien continu et surtout moral durant tout mon parcours universitaire.

À mon cher papa, Benaïssa, ancien polytechnicien lui-même, pour ses précieux conseils, son encadrement et son savoir qui m'ont été d'une grande utilité pour l'aboutissement de mes études.

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que je porte envers eux. Puisse dieu, le tout puissant, leur accorder santé, bonheur et faire en sorte qu'ils soient toujours fiers de moi.

À mes sœurs et mon frère

Wafa, Sabrina, Yasmina et Mohamed

À toutes mes amies, avec lesquelles j'ai partagé ces cinq merveilleuses années à l'école polytechnique, que je remercie pour leur soutien et leurs encouragements.

**MOUMNI Nassima**

Je dédie ce travail

A ma mère, ma raison d'être, ma raison de vivre, la lanterne qui éclaire mon chemin et m'illumine de douceur et d'amour.

À mon père, en signe d'amour, de reconnaissance et de gratitude pour tous

Les soutiens et les sacrifices dont il a fait preuve à mon égard.

Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

À mes chers frères et sœurs

Aucun mot ne pourra décrire vos dévouements et vos sacrifices.

À mes neveux

Qu'Allah vous préserve à vos parents.

À mon meilleur ami

En témoignage de l'amitié sincère qui nous a liée.

À tous mes proches qui ont cru en moi et qui me donnent l'envie d'aller de l'avant,

Je vous remercie tous, votre soutien et vos encouragements me donnent la force de continuer.

**KOUIDRI Fatma Zohra**

## **Sommaire**

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....	16
Chapitre 1 : Partie bibliographique .....	19
1.1 Les polymères.....	19
1.1.1 Définition .....	19
1.1.2 Utilisations des polymères .....	19
1.1.3 Classification des polymères .....	20
1.1.3.1 Selon l'origine .....	20
1.1.3.2 Selon la structure .....	20
1.1.3.3 Selon les propriétés thermiques.....	22
1.1.3.4 Selon le mécanisme de polymérisation .....	23
1.1.3.5 Selon la biodégradabilité .....	23
1.1.4 Additifs de mise en œuvre.....	24
1.1.5 Définition du polyuréthane.....	24
1.1.6 Mousses polyuréthanes .....	25
1.1.6.1 Composition.....	26
1.1.6.1.1 Les isocyanates.....	26
1.1.6.1.2 Les polyols .....	27
1.1.6.1.3 Les additifs .....	27
1.1.6.1.4 Les polyols biosourcés .....	27
1.2 Les huiles végétales .....	27
1.2.1 Composition d'une huile végétale.....	28
1.2.2 Généralisé sur l'huile de tournesol.....	29
1.2.2.1 Définition.....	29
1.2.2.2 Composition.....	30
1.2.3 Modification chimique de l'huile de tournesol .....	30
1.2.3.1 Epoxydation.....	31
1.2.3.1.1 Définition .....	31
1.3 La biodégradation .....	32
1.3.1 Définition de la biodégradation.....	32

1.3.2	Biodégradation des polymères .....	32
1.3.3	Mécanismes de la biodégradation .....	33
1.3.3.1	Hydrolyse chimique (ou dépolymérisation hydrolytique).....	33
1.3.3.2	Hydrolyse biologique .....	34
1.3.3.3	Oxydation biologique .....	34
1.3.4	Étapes de la biodégradation.....	35
1.3.5	Paramètres influençant la biodégradation .....	36
1.4	Le sol .....	36
1.4.1	Définition .....	36
1.4.2	Étude de la composition du sol .....	37
1.4.2.1	La phase solide .....	37
1.4.2.1.1	Fraction minérale .....	37
1.4.2.1.2	Fraction organique .....	37
1.4.2.2	Phase liquide.....	37
1.4.2.3	Phase gazeuse .....	38
1.4.3	Facteurs environnementaux actifs dans le sol .....	38
1.4.3.1	Les facteurs de surface .....	39
1.4.3.2	Les facteurs souterrains .....	40
1.4.4	Propriétés physico-chimiques du sol.....	41
1.4.4.1	La texture .....	41
1.4.4.2	La structure .....	41
1.4.4.3	La porosité .....	41
1.4.4.4	La perméabilité du sol .....	41
1.4.4.5	La Capacité de rétention en eau.....	41
1.4.4.6	Le pH.....	42
1.4.4.7	L'humidité .....	42
1.4.4.8	Le rapport C/N.....	42
1.4.4.9	La température .....	42
1.4.5	Microbiologie du sol .....	42
1.4.5.1	Définition de la microbiologie du sol.....	42
1.4.5.2	Micro-organismes du sol .....	42
1.5	Le vieillissement des polymères.....	43

1.5.1	Les différents types de vieillissement des polymères .....	43
1.5.1.1	Le vieillissement physique .....	43
1.5.1.2	Le vieillissement chimique .....	44
1.5.1.2.1	Les phénomènes de dégradations oxydantes.....	44
a.	Photo-oxydation et thermo-oxydation .....	44
b.	La radio-oxydation.....	45
1.5.1.3	Vieillissement accéléré .....	45
a.	Le vieillissement accéléré des mousses PUs .....	45
b.	Le vieillissement dans une chambre climatique .....	45
1.5.2	Effet du vieillissement chimique sur la coloration du polymère.....	46
1.5.3	Effet du vieillissement sur la masse .....	46
Chapitre 2 : Partie expérimentale .....		48
2.1	Produits utilisés.....	48
2.2	Sol utilisé .....	49
2.2.1	Méthodes d'analyse.....	49
2.2.1.1	Analyses physico-chimiques du sol.....	49
2.2.1.2	Analyses biologiques du sol : .....	50
2.2.2	Biomasse microbienne .....	50
2.3	Test de respirométrie .....	52
2.3.1	Principe.....	52
2.3.2	Incubation dans le sol .....	52
2.3.3	Dispositif d'incubation .....	53
2.3.4	Dispositif de déplacement de CO <sub>2</sub> .....	53
2.3.5	Dosage du CO <sub>2</sub> dégagé.....	54
2.4	Test de vieillissement accéléré .....	55
2.4.1	Perte de masse (taux de vieillissement).....	56
2.5	Caractérisation des substrats.....	56
2.5.1	Analyse des échantillons par microscope optique.....	56
2.5.2	Analyse par spectroscopie FTIR .....	56
Chapitre 3 : Résultats et Interprétations .....		58
3.1	Caractérisation du sol utilisé.....	58
3.1.1	Caractéristiques du sol .....	58

3.1.2	Composition du sol.....	58
3.2	Résultats de la biomasse bactérienne.....	58
3.3	Étude de la biodégradation des mousses pas le test de respirométrie .....	59
3.3.1	Production quotidienne de CO <sub>2</sub> .....	59
3.3.2	Production cumulée de CO <sub>2</sub> .....	62
3.4	Étude du vieillissement accéléré des mousses.....	64
3.4.1	Pertes de masse des mousses vieilles .....	64
3.4.2	Évolution de la couleur et de la structure des mousses au cours du test de vieillissement accéléré .....	66
3.4.3	Étude des mousses vieilles par microscope optique .....	68
3.4.4	Etude des mousses vieilles par analyse spectroscopique FTIR .....	69
	Conclusion générale .....	72
	Références bibliographiques .....	75
	Annexes.....	79

## **Liste des tableaux**

Tableau 1 : Types et Fonctions des additifs utilisés dans les polymères .....	24
Tableau 2 : Production mondiale des principales huiles végétales de 2017/2018 à 2019/2020 .....	28
Tableau 3 : Composition des différentes huiles de tournesol.....	30
Tableau 4 : Classement des particules minérales en fonction de leur taille .....	37
Tableau 5 : Les constituants du sol .....	38
Tableau 6: Facteurs environnementaux actifs à la surface du sol et leurs effets possibles sur la dégradation des polymères .....	39
Tableau 7: Les facteurs souterrains et leurs effets sur la dégradation des polymères.....	40
Tableau 8 : Produits utilisés dans la partie expérimentale .....	48
Tableau 9: Désignations et formulations des mousses de polyuréthane utilisées .....	48
Tableau 10: Principales propriétés physico-chimiques des bio-polyols P1 et P2 .....	48
Tableau 11: Caractéristiques du sol utilisé.....	58
Tableau 12: Composition du sol utilisé.....	58
Tableau 13 : Groupes caractéristiques présents dans le spectre IR de la mousse F1 100.....	70
Tableau 14 : Groupes caractéristiques présents dans le spectre IR de la mousse M indus.....	70
Tableau 15 : Valeurs du CO <sub>2</sub> quotidien (mg) .....	83
Tableau 16 : Valeurs du CO <sub>2</sub> cumulé (mg) .....	84
Tableau 17 : Perte de masse au cours du vieillissement accéléré (mg).....	87
Tableau 18 : Perte de masse au cours du vieillissement accéléré (%) .....	88

## **Liste des figures**

Figure 1 : Structure du polyéthylène .....	19
Figure 2 : Structure linéaire, ramifiée et réticulée des polymères.....	21
Figure 3: Schématisation d'une organisation macromoléculaire cristalline (à gauche) et amorphe (à droite). .....	22
Figure 4 : Classification des polymères selon le comportement thermique.....	22
Figure 5 : Réaction générale du polyuréthane.....	25
Figure 6 : L'unité uréthane dans une chaîne polymère polyuréthane.....	25
Figure 7 : Prévisions du marché mondial des mousses polyuréthanes en (M\$) selon le type de mousse de 2017 à 2022 .....	26
Figure 8 : Structures du TDI et MDI.....	26
Figure 9 : (à droite) Poly (oxypropylene glycol), (à gauche) Poly (oxytetramethylene glycol)	27
Figure 10 : Structure d'une huile végétale .....	28
Figure 11 : Structures chimiques des cinq acides gras majeurs trouvés dans les huiles végétales .....	29
Figure 12 : Plante et graines de tournesol .....	30
Figure 13 : Représentation de la réaction d'époxydation .....	31
Figure 14 : Polymérisation par ouverture de cycle après époxydation .....	31
Figure 15 : Biodégradation des polymères.....	33
Figure 16 : Hydrolyse du groupement ester .....	34
Figure 17 : Hydrolyse du groupement uréthane.....	34
Figure 18 : Étapes du processus de biodégradation .....	35
Figure 19 : Les facteurs environnementaux auxquels un produit est soumis et ses interactions avec les organismes vivants .....	39
Figure 20 : Présentation schématique de l'interrelation entre les processus physiques et chimiques avec la structure et les propriétés de performance .....	43
Figure 21 : Photo-oxydation induite par impuretés chromophores.....	45
Figure 22 : Photo de l'incubation des boîtes de Petri dans l'étuve .....	51
Figure 23 : Photo prise lors du dénombrement de la flore totale .....	51
Figure 24 : Dispositif d'incubation dans le sol .....	53
Figure 25 : Dispositif du test de respirométrie .....	54
Figure 26 : Photos prises lors du dosage pour montrer le virage de la couleur du rose au transparent .....	55
Figure 27 : Photo des échantillons de mousses dans l'enceinte de vieillissement accéléré.....	55
Figure 28 : Organisation des mousses dans l'enceinte de vieillissement accéléré .....	56
Figure 29 : Production quotidienne de CO <sub>2</sub> dégagé par chaque échantillon, comparée au sol blanc en fonction du temps.....	60
Figure 30 : Production quotidienne de CO <sub>2</sub> dégagé par tous les échantillons en fonction du temps .....	60
Figure 31 : Réactions d'hydrolyse pouvant avoir lieu lors de la biodégradation du polyuréthane .....	61
Figure 32 : Production cumulée de CO <sub>2</sub> dégagé par chaque échantillon, comparée au sol blanc en fonction du temps .....	63
Figure 33 : Production cumulée de CO <sub>2</sub> pour tous les échantillons en fonction du temps .....	63
Figure 34 : Pertes de masse (%) de toutes les mousses en fonction du temps .....	64

Figure 35 : Histogramme des pertes de masse des différentes mousses (%) après 13 semaines de vieillissement accéléré.....	65
Figure 36 : Photos des mousses au cours du test de vieillissement accéléré.....	67
Figure 37 : Photos au microscope optique des mousses avant et après le test de vieillissement accéléré.....	68
Figure 38 : Spectres IR des mousses F1 100 et M indus avant et après vieillissement .....	69
Figure 39 : Pertes de masse des différentes mousses comparées à celle de la mousse industrielle (%) en fonction du temps .....	86

## Liste des abréviations

**A<sub>w</sub>** : Activité d'eau

**ADN** : Acide Désoxyribonucléique

**AGMI** : Acides Gras Monoinsaturés

**AGPI** : Acides Gras Polyinsaturés

**AGS** : Acides Gras Saturés

**ARN** : Acide ribonucléique

**CEC** : Capacité d'Echange Cationique

**CH<sub>4</sub>** : Méthane

**Chlororub** : Caoutchouc naturel chloré

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de Carbone

**DP** : Degré de Polymérisation

**ENR** : Epoxidized Natural Rubber /caoutchouc naturel époxydé

**FTIR** : Spectre infrarouge à transformée de Fourier

**HCHO** : Méthanal

**HCl** : Chlorure d'hydrogène

**HDI** : Di-Isocyanate d'Hexaméthylène

**HMDI** : Di-isocyanate de di-cyclo-hexyle

**HT** : Huile de Tournesol

**H<sub>2</sub>O** : Eau

**H<sub>2</sub>S** : Sulfure d'hydrogène

**ID** : Indénombrable

**IPDI** : Di-isocyanate d'isophorone

**IR** : Infra-Rouge

**ISO** : Organisation Internationale de Normalisation

**M<sub>w</sub>** : Masse Moléculaire

**MDI** : Méthylène Diphényle di-isocyanate

**MO** : Matière Organique

**MOS** : Matière Organique du Sol

**N** : Concentration normale (Normalité)

**NH<sub>3</sub>** : Ammoniac

**NR** : Natural Rubber / caoutchouc naturel

**N<sub>2</sub>** : Diazote

**O<sub>2</sub>** : Oxygène

**PHB** : poly-β-hydroxybutyrate

**pMDI** : Méthylène diphenyle di-isocyanate polymérique

**PTD** : Polymère Thermodurcissable

**PTFE** : Téflon /Polytetrafluoroethylene

**PTP** : Polymère Thermoplastique

**PU** : Polyuréthane

**PVC** : Polychlorure de Vinyle

**TDI** : Toluène di-isocyanate

**UFC** : Unité Formant Colonie

**UV** : Ultra-Violet

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Aujourd'hui, nous vivons dans un monde où l'industrialisation représente le pilier de la croissance économique et du développement des pays. Aussi importante qu'elle soit, cette industrialisation, a engendré un impact colossal sur l'environnement, pollution des sols, de l'eau, de l'air, épuisement de ressources non renouvelables et ainsi la mise en péril des écosystèmes.

L'industrie des matières plastiques est l'une des industries les plus importantes vu les propriétés remarquables de ses produits. Bonnes propriétés mécaniques, faible coût, grandes cadences de fabrication et grande souplesse d'emploi, cela a fait des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique une catégorie de matériaux fortement présents dans plusieurs domaines (agriculture, électronique, automobile, construction, médecine), ce qui a induit d'importants taux de production. Selon un rapport publié par Plastics Europ, la production mondiale de matières plastiques en 2018 a atteint 359 millions de tonnes [1].

En fin de vie, les plastiques synthétiques posent un réel problème à l'élimination. Actuellement, ces matières représentent un pourcentage important du volume des déchets solides en raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre. Il existe plusieurs voies pour diminuer les déchets dus aux matières plastiques. D'abord, l'incinération, mais cela engendre d'importantes émissions de  $CO_2$  et certains matériaux peuvent conduire au dégagement des gaz toxiques, ensuite le recyclage, mais il n'est malheureusement pas possible de recycler indéfiniment les plastiques, car leurs propriétés mécaniques se dégradent à chaque recyclage. De plus, il y a des difficultés de collecte, de tri et de recombinaison à cause des sources de plastiques très variées. Enfin l'enfouissement qui n'est pas une solution efficace, car les plastiques issus de la pétrochimie ne sont pas biodégradables, et peuvent interagir avec le milieu au contact en relarguant les additifs qu'ils contiennent [2-4].

Parmi ces matières plastiques nous distinguons le polyuréthane (PU) qui est employé dans une multitude d'applications pour créer toutes sortes de produits de consommation courante ou à usage industriel qui jouent un rôle crucial dans nos vies, rendant notre quotidien plus commode et plus confortable. Le polyuréthane est utilisé pour fabriquer des mousses rigides ou souples utilisées généralement dans : l'isolation des réfrigérateurs et des congélateurs, l'isolation des bâtiments, le capitonnage des meubles, les matelas, les pièces automobiles, les semelles de chaussures, les tenues de sport ... etc.

Dans l'industrie du polyuréthane, ces mousses sont généralement fabriquées à partir de matières premières dérivées du pétrole. Cependant, les inquiétudes concernant la durabilité des PUs à base de pétrole et les préoccupations environnementales ont conduit à une demande accrue de matériaux polymères biosourcés provenant de ressources renouvelables. Une grande variété de matières premières renouvelables telles que les huiles végétales, le glycérol brut, le bois, les résidus de récolte et les matières premières à base de protéines a alors été utilisée pour la production de polymères biosourcés[5].

Les polymères issus de ressources renouvelables sont attrayants du point de vue de leurs matières premières, mais présentent également des avantages du point de vue de l'élimination des déchets. Actuellement, l'élimination des matières plastiques dérivées de la pétrochimie est une préoccupation majeure, en particulier dans les pays à forte densité de population, car la majorité se retrouve dans des décharges où elles sont encombrantes et omniprésentes. Par

conséquent, la volonté législative et la pression des consommateurs pour le développement de plastiques biodégradables et/ou recyclables sont considérables [6].

Les huiles végétales sont des matières renouvelables. Leur utilisation en tant que résines pour des matériaux polymères est intéressante vu, leurs prix réduits, leur disponibilité et leur aptitude à la biodégradation. Les huiles végétales telles que l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza sont extraites de plantes végétales et ont une large gamme d'applications comme produits alimentaires ou utilisés dans les lubrifiants, peintures, cosmétiques, produits pharmaceutiques, plastifiants et matériaux de construction [6].

Le présent mémoire porte sur l'étude de nouvelles mousses polyuréthanes élaborées dans le cadre des travaux de recherche du laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE).

Les nouvelles mousses sont issues d'une ressource renouvelable qui est l'huile de tournesol. À titre de comparaison, une mousse industrielle a été considérée.

• Le présent travail a été effectué en suivant les indications des normes ISO 14855 et 17556 et s'est articulé autour de trois grandes parties :

- 1- Une caractérisation du sol : pH, CO, MO, dénombrement bactérien...etc.
- 2- L'étude de la biodégradabilité des nouvelles mousses polyuréthanes dans un milieu solide qui est le sol.
- 3- L'étude du vieillissement accéléré de ces mêmes mousses dans une enceinte climatique simulant les conditions naturelles.

Dans la première partie du travail, la caractérisation a été faite par les méthodes expérimentales classiques.

Dans la seconde partie, la biodégradation dans le sol a été suivie par dosage du CO<sub>2</sub> libéré selon un essai de respirométrie.

Dans la troisième partie (le vieillissement accéléré), la dégradation a été suivie par la variation de la masse des mousses.

- Le présent mémoire est constitué de trois grands chapitres :

Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur les polymères, le polyuréthane, les huiles végétales, certaines réactions concernant leur modification ainsi que des notions sur le sol, la biodégradation et le vieillissement.

Le deuxième chapitre traite la méthodologie expérimentale et le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

**Chapitre 1**  
**Partie bibliographique**

## Chapitre 1 : Partie bibliographique

### 1.1 Les polymères

Les polymères existent depuis la nuit des temps; ils forment la base même (blocs de construction) de la vie. Animaux, plantes - toutes classes d'organismes vivants - sont composés de polymères. Mais ce n'est qu'au milieu du XX<sup>e</sup> siècle qu'on a commencé à comprendre la vraie nature des polymères. Cette compréhension est venue avec le développement des matières plastiques [7].

#### 1.1.1 Définition

Le mot « **Polymère** » est dérivé du grec classique poly signifiant « plusieurs » et mères signifiant « pièces ». Ainsi, un polymère est une grosse molécule (macromolécule) de haut poids moléculaire constituée par la répétition de petites unités chimiques [7].

Les petites molécules qui forment les unités répétitives sont appelées 'Monomères'. Les monomères réagissent généralement en présence d'un catalyseur ou d'un initiateur pour former un polymère. Le nombre d'unités répétitives présentes dans chaque chaîne polymère est connu sous le nom de « Degré de Polymérisation » (DP) et est utilisé pour déterminer le poids moléculaire du polymère par la formule suivante :

$$\text{Poids moléculaire} = \text{masse moléculaire de l'unité répétitive} \times \text{«DP»} \quad [8]$$

Ce sont de petites unités d'hydrocarbures reliées en longues chaînes. Le carbone compose le squelette de la molécule du polymère et les atomes d'hydrogène sont liés au squelette, d'autres atomes tels qu'azote, oxygène, soufre, phosphore et silicium peuvent aussi être reliés au squelette [9].

La Figure 1 illustre la structure du polyéthylène, le plus simple des polymères. (American Chemistry Council, 2013).

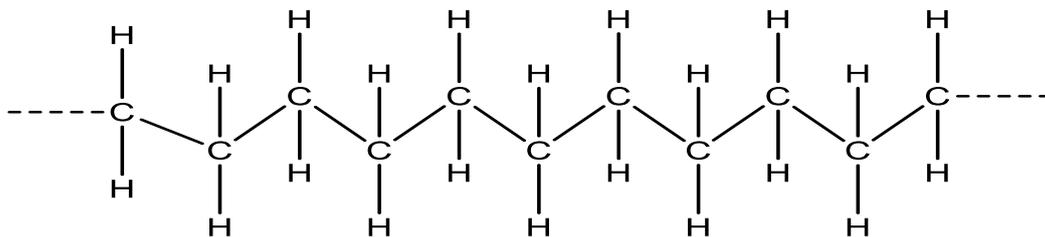


Figure 1 : Structure du polyéthylène

#### 1.1.2 Utilisations des polymères

Les polymères ont une large gamme d'applications et remplacent régulièrement d'autres catégories de matériaux. Les applications couvrent presque toutes les branches de la science et de l'ingénierie. Celles-ci incluent médecine, électronique et électrique, automobile et technologie spatiale, bâtiment, matériaux de revêtement, adhésifs et revêtements, capteurs et

récupération d'énergie, usage domestique, industriel, défense et civil, aliments, additifs et bien d'autres [8].

### **1.1.3 Classification des polymères**

Les polymères peuvent être classés de différentes manières. La classification la plus évidente est basée sur l'origine du polymère, c'est-à-dire, naturelle ou synthétique. D'autres classifications sont basées sur la structure du polymère, le mécanisme de polymérisation, les techniques de préparation ou comportement thermique [7].

#### **1.1.3.1 Selon l'origine**

Selon l'origine des polymères, nous distinguons les classes suivantes :

##### **1-Polymères naturels également appelés biopolymères**

Ils sont obtenus à partir de sources naturelles, c'est-à-dire de la flore et de la faune. Les exemples sont le caoutchouc naturel (NR), la laine, la cellulose et la soie. Les principaux polymères naturels sont l'acide désoxyribonucléique (ADN) et l'acide ribonucléique (ARN) [8].

##### **2-Polymères semi-synthétiques**

Ce sont des polymères naturels chimiquement modifiés. Certains exemples sont le caoutchouc naturel époxydé (ENR) ou le caoutchouc naturel chloré (Chlororub) [8].

##### **3-Polymères synthétiques**

Ils sont obtenus à partir de leurs monomères ou réactifs respectifs par des réactions chimiques en laboratoire. La plupart des polymères entrent dans cette catégorie. Quelques exemples sont le polyéthylène, le polypropylène, le polyuréthane, les résines phénol-formaldéhyde et le caoutchouc styrène-butadiène [8].

##### **4-Polymères biosourcés**

Les polymères obtenus à partir de ressources naturelles telles que les huiles végétales, les graisses animales et les insectes sont connus comme étant des polymères biosourcés. Ce sont des dérivés naturels de polymères synthétiques plutôt que de polymères complètement naturels ou complètement synthétiques [8].

Les polymères biosourcés sont des matériaux produits à partir de ressources renouvelables. Ils offrent des contributions importantes en réduisant la dépendance aux combustibles fossiles [10].

#### **1.1.3.2 Selon la structure**

La structure d'un polymère comprend à la fois sa structure physique et chimique. Les polymères peuvent donc être classés selon leurs structures de différentes manières.

### ❖ **Polymères linéaires, ramifiés et réticulés**

- Les polymères linéaires : ils ont une structure squelettique linéaire qui peut être représentée par une chaîne à deux extrémités.
- Les polymères ramifiés : La structure des polymères ramifiés peut être représentée par une chaîne principale à laquelle sont reliées, en des points de ramification, des chaînes latérales ou des branches courtes ou longues.
- Les polymères réticulés : ils ont des structures tridimensionnelles dans lesquelles chaque chaîne est connectée à d'autres par une séquence de points de jonction. Les polymères thermodurcissables tels que les caoutchoucs réticulés sont des exemples de ce type de polymères [8]. La Figure 2 illustre ces différentes structures [7].

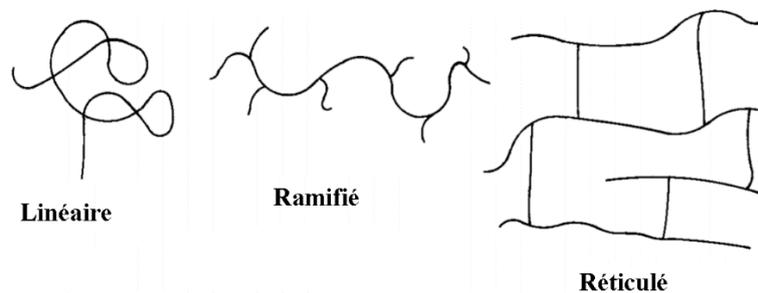


Figure 2 : Structure linéaire, ramifiée et réticulée des polymères

### ❖ **Homopolymères et copolymères**

Les polymères sont divisés en deux classes différentes selon le type d'unités répétitives présentes dans la chaîne moléculaire.

- Les homopolymères : ces polymères sont composés d'un seul type d'unités répétitives.
- Les copolymères : Ces polymères ont deux ou plus de deux types d'unités répétitives dans leur structure. Ils sont également connus sous le nom d'hétéropolymères. La disposition des unités répétitives dans la structure des copolymères peut être aléatoire, alternée, séquencée ou greffée.

### ❖ **Polymères amorphes et polymères cristallins**

L'état amorphe se caractérise par la configuration de ses chaînes enchevêtrées dans lesquelles on ne peut distinguer d'ordre à grande échelle. Cette structure confère au polymère un aspect de liquide figé.

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande échelle. Les chaînes s'agencent en ordre régulier, définissant une maille cristalline qui se répète périodiquement dans l'espace. Des microstructures organisées apparaissent. L'état cristallin possède les propriétés suivantes :

- Volume spécifique cristallin inférieur au volume spécifique amorphe (arrangement moléculaire plus compact) ;

- Rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

Cependant, en raison de la présence d'irrégularités et défauts dans la structure moléculaire, les polymères ne cristallisent jamais totalement, il coexiste alors dans des proportions variables une phase amorphe et une phase cristalline qui est représentée par le degré de cristallinité [11].

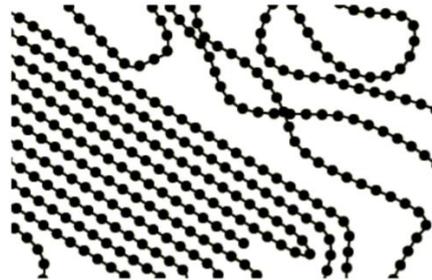


Figure 3: Schématisation d'une organisation macromoléculaire cristalline (à gauche) et amorphe (à droite).

### 1.1.3.3 Selon les propriétés thermiques

Selon leur comportement thermique, les polymères se divisent en trois classes, ces dernières sont présentées dans la Figure 4 [12]:

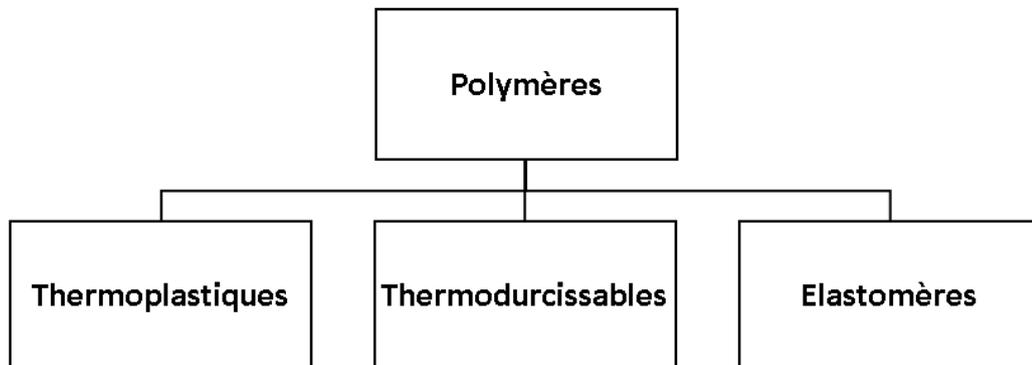


Figure 4 : Classification des polymères selon le comportement thermique

1-Les polymères thermoplastiques (PTP) : Ils ramollissent et coulent sous l'action de la chaleur et de la pression. On peut alors leur donner plusieurs formes qu'ils garderont en refroidissant, la transformation est réversible et renouvelable un grand nombre de fois. Les thermoplastiques sont ainsi facilement recyclables. Ils représentent la plus grande proportion de la production commerciale de matières plastiques, environ 80% [8].

2 -Les polymères thermodurcissables (PTD) : Ce sont des polymères qui subissent des modifications chimiques lorsqu'ils sont soumis à la chaleur. Ces plastiques réticulés prennent une forme définitive au premier refroidissement. Ils deviennent durs et ne se ramollissent plus une fois moulés [7].

La différence structurelle fondamentale entre les thermoplastiques et les thermodurcissables est que les polymères thermoplastiques sont composés principalement de molécules linéaires et ramifiées, tandis que les thermodurcissables sont constitués de molécules réticulées [7].

3-Les élastomères : Ce sont des polymères réticulés qui ont une structure intermédiaire entre les PTD et PTP. Ils peuvent se déformer de manière importante et retrouvent rapidement leurs dimensions d'origine lorsque la contrainte appliquée est libérée [12].

#### **1.1.3.4 Selon le mécanisme de polymérisation**

La polymérisation est le processus par lequel les polymères sont formés à partir de leurs unités réactives respectives. En fonction de leurs applications finales, différents procédés de polymérisation sont employés pour l'obtention de polymères à partir de leurs monomères respectifs [8].

Selon ces différents procédés de polymérisation, les polymères peuvent être classés comme suit :

1-Polymères d'addition ou de croissance de chaîne : Les polymères d'addition ou de croissance de chaîne sont formés par l'addition directe de molécules de monomère l'une après l'autre, ces molécules sont maintenues ensemble par des liaisons covalentes. Au cours de ce processus, il n'y a aucune perte de sous-produits. Ainsi, la masse moléculaire d'une molécule de monomère et celle d'une unité répétitive sont les mêmes [8].

2-Polymères de condensation ou de croissance par étapes : Les polymères de condensation ou de croissance par étapes sont formés par la condensation des monomères ; ces monomères condensés sont liés par des liaisons covalentes après élimination des sous-produits tels que  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $HCHO$ , phénol ou autres. La masse moléculaire d'une unité répétitive est inférieure à la masse moléculaire du réactif [8].

3-Polymères de polymérisation par ouverture de cycle : Comme son nom l'indique, les polymères de polymérisation par ouverture de cycle sont dérivés du clivage puis de la polymérisation des composés [7].

#### **1.1.3.5 Selon la biodégradabilité**

Selon les caractéristiques de biodégradation, les polymères peuvent être classés en deux catégories [8].

1-Polymères biodégradables : Ce sont des polymères qui sont dégradables par une variété de micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. Ce sont principalement des biopolymères obtenus directement à partir de sources naturelles ou des polymères biosourcés obtenus à partir de matières renouvelables. Ces polymères sont les plus efficaces en termes de gestion des déchets solides [8]. Comme exemple de polymères biodégradables, nous pouvons citer l'amidon, l'amidon plastifié, le poly- $\beta$ -hydroxybutyrate (PHB) [13].

**2-Polymères non biodégradables :** Ces polymères ne se dégradent pas dans les conditions environnementales standards. La plupart des polymères synthétiques sont inclus dans cette catégorie et leur large utilisation présente un danger pour l'environnement [8]. Comme exemple de polymères non biodégradables, nous pouvons citer polytetrafluoroéthylène (PTFE ou teflon).

#### 1.1.4 Additifs de mise en œuvre

Les produits chimiques et les matériaux incorporés dans la synthèse des polymères pour obtenir les propriétés requises pour différentes applications finales sont appelés additifs. Les additifs sont regroupés en différents types selon leurs fonctions, comme présenté sur le Tableau 1 [8].

Tableau 1 : Types et Fonctions des additifs utilisés dans les polymères

Types d'additifs	Fonctions
<b>Plastifiants</b>	Rendre les polymères souples et flexibles.
<b>Charges</b>	Diminution du prix de revient et modification des propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques.
<b>Colorants et Pigments</b>	Donner une couleur particulière aux matières plastiques.
<b>Stabilisants et anti oxydants</b>	Retarder la dégradation par la chaleur, la lumière et les agents oxydants.
<b>Ignifugeants ou retardateurs de combustion</b>	Rendre difficile l'inflammation de la matière.
<b>Agents gonflants</b>	Formation de mousses

#### 1.1.5 Définition du polyuréthane

La découverte du Polyuréthane (PU) remonte à l'année 1937 par *Otto Bayer* et ses collaborateurs dans les laboratoires d'I.G. Farben à Leverkusen, Allemagne [14].

Les polyuréthanes sont des matériaux polyvalents qui possèdent de nombreuses applications dans l'industrie suite à leur large gamme de rigidité, dureté et densités. Les matériaux en polyuréthane (PU) incluent : les élastomères solides utilisés pour les revêtements et adhésifs, les élastomères basse densité utilisés dans les chaussures, les mousses flexibles utilisées pour la literie, les meubles, les intérieurs d'automobiles, les sous-couches de tapis et les emballages, et les mousses rigides utilisées pour l'isolation thermique et phonique des bâtiments et constructions, isolation thermique des réfrigérateurs et congélateurs [15–17]

Le squelette PU est composé de polyols contenant le groupe hydroxyle (-OH) et de polyisocyanates contenant un groupe isocyanate (-N=C=O). Les polyols peuvent être considérés comme les éléments constitutifs et les polyisocyanates peuvent être considérés comme l'agent de jointoiment. Une liaison uréthane est produite en faisant réagir un groupe isocyanate avec un groupe hydroxyle, et par conséquent, les polyuréthanes sont fabriqués par

la réaction d'isocyanate avec le polyol en présence de catalyseurs et autres additifs. La réaction générale du polyuréthane est montrée sur la Figure 5 [15].

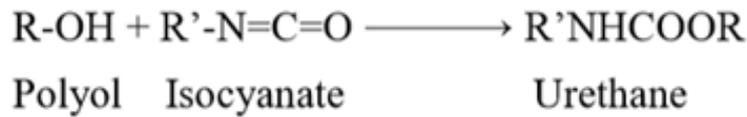


Figure 5 : Réaction générale du polyuréthane

Les polyuréthanes sont des polymères qui ne peuvent pas être caractérisés par une structure simple, au lieu de cela, ils représentent une classe de polymères et tout polymère ayant une unité de répétition d'uréthane est classé comme polyuréthane, quelles que soient les autres structures polymères incorporées. La Figure 6 illustre la structure du polyuréthane [17].

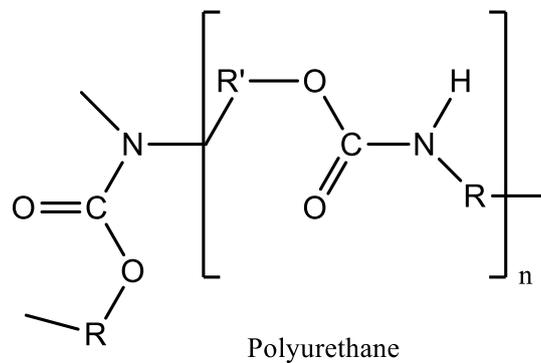


Figure 6 : L'unité uréthane dans une chaîne polymère polyuréthane

### 1.1.6 Mousses polyuréthanes

Les mousses sont des structures micro-cellulaires produites par des bulles de gaz formées pendant le mélange de polymérisation du polyuréthane. Le processus de formation de bulles dans les mousses de polyuréthane est appelé soufflage. La réaction de soufflage est l'une des nombreuses réactions qui se produisent dans le mélange final de polyuréthane pendant qu'il mousse [16].

Les mousses polyuréthanes sont appelées mousses d'uréthane. L'abréviation PU est couramment utilisée pour le polyuréthane. Les mousses PU peuvent être classées en deux catégories : les mousses souples (flexibles) et les mousses rigides [18].

Le marché des mousses de polyuréthane a été estimé à 54,19 milliards USD en 2018, et il devrait être supérieur à 79,77 milliards USD d'ici 2023 [19].

La Figure 7 illustre les prévisions du marché mondial des mousses polyuréthanes en millions de dollars (M\$) selon le type de mousse de 2017 à 2022 [20].

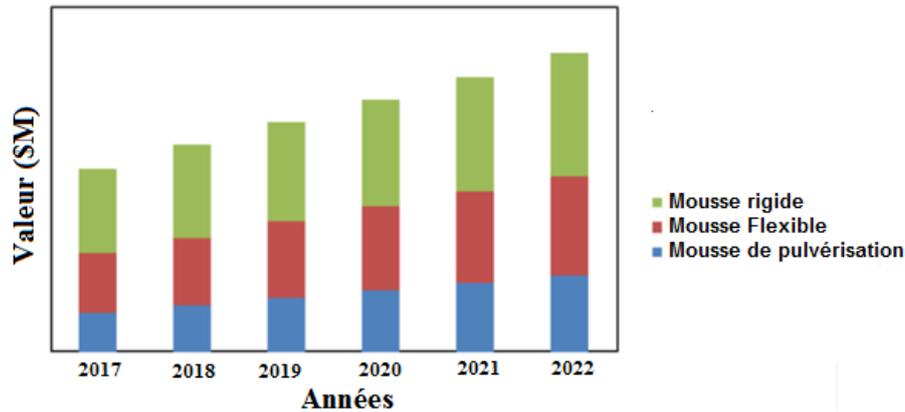


Figure 7 : Prévisions du marché mondial des mousses polyuréthanes en (M\$) selon le type de mousse de 2017 à 2022 [20]

### 1.1.6.1 Composition

Les matières premières essentielles pour la synthèse des mousses polyuréthanes sont le polyisocyanate, le polyol, l'agent gonflant, le catalyseur et le tensioactif. Au début du développement, les mousses de polyuréthane à base de polyisocyanates étaient à base de polyester, mais après les années 1960, les mousses à base de polyol polyéther sont devenues les plus représentatives des mousses souples et rigides [18].

#### 1.1.6.1.1 Les isocyanates

Les isocyanates sont des composants essentiels requis pour la synthèse de PU. Ce sont des diisocyanates ou des isocyanates polyfonctionnels contenant deux ou plus de deux groupements -NCO par molécule.

Ils peuvent être de nature aliphatique, cycloaliphatique, polycyclique ou aromatique. Les principaux isocyanates aromatiques sont : le toluène di-isocyanate (TDI), le méthylène diphenyle di-isocyanate (MDI) (dont les structures sont illustrées par la Figure 8) et le MDI polymérique (pMDI). Les principaux isocyanates aliphatiques sont le di-isocyanate d'hexaméthylène (HDI), le di-isocyanate d'isophorone (IPDI) et le di-isocyanate de di-cyclohexyle (HMDI).

Dans l'industrie, les isocyanates aromatiques sont principalement utilisés pour la production de mousses PU, tandis que les isocyanates aliphatiques sont principalement utilisés pour les revêtements PU [5].

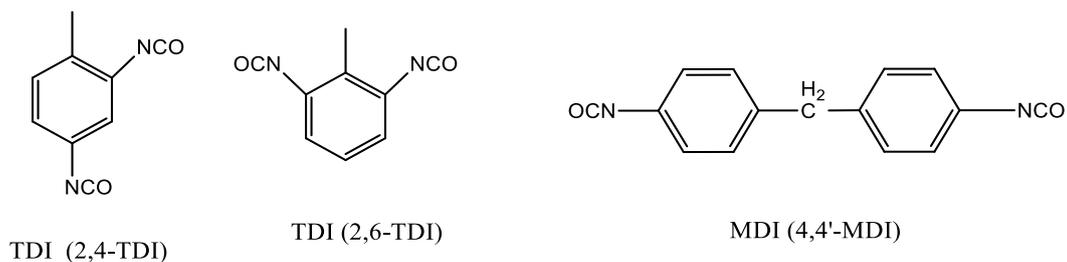


Figure 8 : Structures du TDI et MDI

### 1.1.6.1.2 Les polyols

Les polyols sont la matière première la plus volumineuse utilisée dans les applications de polyuréthane avec une fraction pondérale dans les applications allant de 70% en poids dans les mousses flexibles et 30% en poids dans les mousses rigides [17].

Les polyols utilisés dans la production de polyuréthane sont généralement des composés de poids moléculaire compris entre 400 et 5 000 Da. En fonction de la longueur de chaîne de ces polyols, les propriétés du polyuréthane changent. Si le polyol a un faible poids moléculaire, il crée des plastiques durs, et s'il a un poids moléculaire élevé, il crée des élastomères flexibles [16]. La Figure 9 illustre la structure du poly (oxypropylène) glycol qui est le polyéther polyol le plus courant et la structure du poly(adipate d'éthylène) qui est un polyester aliphatique linéaire [16].

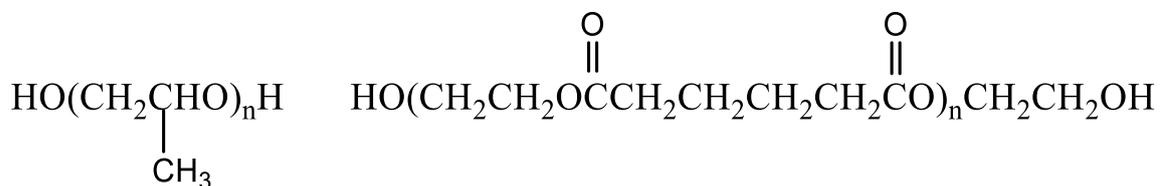


Figure 9 : (à droite) Poly (oxypropylene glycol), (à gauche) Poly (oxytetramethylene glycol)

### 1.1.6.1.3 Les additifs

En plus des polyols et des isocyanates, certains additifs peuvent également être nécessaires pendant la production des polyuréthanes, principalement pour contrôler la réaction, modifier les conditions de réaction, terminer ou modifier le produit final. Il s'agit notamment de catalyseurs, d'allongeurs de chaîne, de réticulant, charges, absorbeurs d'humidité, colorants et autres [14].

### 1.1.6.1.4 Les polyols biosourcés

Dans le cas des polyols pour PU, les huiles les plus importantes sont les huiles hautement insaturées où, en utilisant diverses réactions chimiques, les doubles liaisons sont transformées en groupes hydroxyles. Dans cette catégorie d'huiles végétales hautement insaturées sont l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile de carthame, l'huile de maïs, l'huile de lin, l'huile d'olive, l'huile de tung et l'huile de ricin [21].

## 1.2 Les huiles végétales

Les huiles végétales sont des ressources renouvelables produites en masse, principalement dérivées à partir des graines d'une grande variété de plantes. Le terme décrit les triglycérides d'acides gras qui sont liquides à température et pression ambiantes [8].

Les huiles végétales et leurs dérivés ont été largement utilisés pour la production de divers polymères, y compris les polyols et les polyuréthanes. Des polyols et polyuréthanes avec des propriétés comparables à celles des analogues à base de pétrole ont été préparés à partir d'huiles

végétales et de leurs dérivés pour diverses applications telles que les mousses, revêtements, adhésifs, etc. [5].

La production mondiale annuelle d'huiles végétales correspond à des millions de tonnes chaque année pour répondre à la demande croissante de ressources renouvelables et respectueuses de l'environnement. (Tableau 2 [22])

Tableau 2 : Production mondiale des principales huiles végétales de 2017/2018 à 2019/2020 [22]

Huiles végétales	Production mondiale (en millions de tonnes)		
	2017/2018	2018/2019	2019/2020
Huile de palme	70,58	74,02	72,27
Huile de Soja	55,09	55,64	56,52
Huile de Colza	28,06	27,68	27,30
Huile de tournesol	18,53	19,34	21,20

### 1.2.1 Composition d'une huile végétale

Les huiles végétales sont des triglycérides. Un triglycéride est un ester formé par la polycondensation d'une molécule de glycérol avec trois molécules d'acides gras ou leurs dérivés (Figure 10) [5].

En fonction de l'origine et du type des acides gras dans les huiles végétales, les chaînes latérales d'acides gras contiennent des nombres de carbone allant de 8 à 24 et des nombres de doubles liaisons carbone-carbone allant de 0 à 5 conduisant à une grande variabilité des compositions d'huile végétale ; la majorité des huiles végétales sont constituées de cinq acides gras majeurs (Figure 11) qui sont : l'acide palmitique (C16: 0), l'acide stéarique (C18: 0), l'acide oléique (C18: 1), l'acide linoléique (C18: 2) et l'acide linoléique (C18: 3), dans lesquels la désignation (Cm: n) correspond au nombre d'atomes de carbone "Cm" et au nombre des doubles liaisons "n"[5].

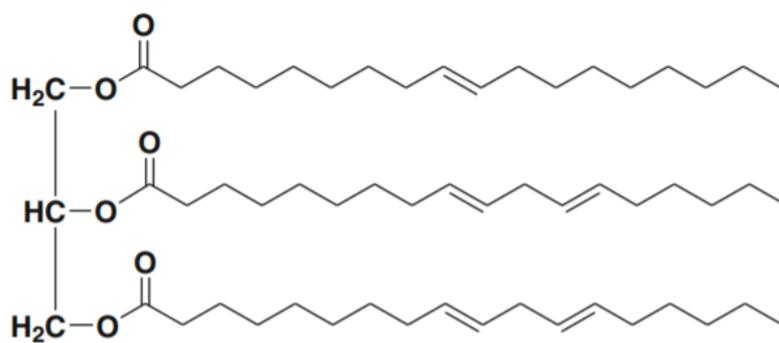


Figure 10 : Structure d'une huile végétale

Les acides gras représentent environ 95% du poids total d'une molécule de triglycéride. Il existe deux types de triglycérides d'acides gras dans la nature :

-Les triglycérides simples : dans ce cas, le triglycéride est composé de trois acides gras identiques (même type)

-Les triglycérides mixtes : les acides gras composant le triglycéride sont différents.

Les acides gras diffèrent entre eux selon la longueur de la chaîne et/ou le degré d'insaturation. Selon la présence ou non de doubles liaisons nous distinguons :

- les acides gras saturés (AGS) : ne contiennent pas de doubles liaisons, avec principalement des longueurs de chaîne comprises entre 16 (acide palmitique) et 18 atomes de carbone (acide stéarique) ;
- les acides gras mono-insaturés (AGMI) : ils contiennent une seule double liaison, dont le principal représentant est l'acide oléique (C18 :1,  $\omega$ 9) ;
- les acides gras polyinsaturés (AGPI) : possédant plusieurs doubles liaisons dont on connaît les deux principaux qui sont les acides linoléiques (C18 :2,  $\omega$ 6) et  $\alpha$ -linoléiques (C18 :3,  $\omega$ 3), qui sont des acides gras essentiels, car le corps humain ne sait pas les fabriquer [23].

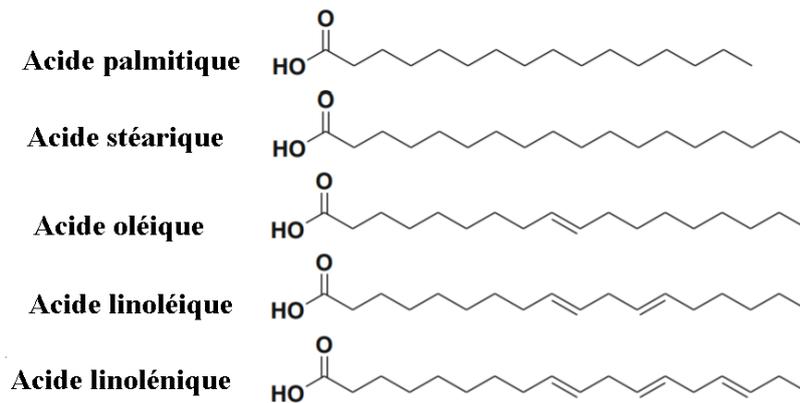


Figure 11 : Structures chimiques des cinq acides gras majeurs trouvés dans les huiles végétales

## 1.2.2 Généralisé sur l'huile de tournesol

Le tournesol (Figure 12) fait partie des quatre plantes oléagineuses les plus importantes au monde, y compris le palmier, le soja et le colza.

Le tournesol est l'une des plus anciennes espèces oléagineuses originaires d'Amérique du Nord. Il appartient à la famille des Composées (*Asteraceae*) et au genre *Helianthus*, du grec '*helios*' et '*anthos*', signifiant respectivement le *soleil* et la *fleur*.

### 1.2.2.1 Définition

Communément appelée « régulière », seule l'huile de tournesol (HT) hautement linoléique était connue jusqu'à il y a des décennies, l'huile de tournesol linoléique est l'huile de tournesol d'origine et jusqu'à récemment était le type d'huile de tournesol le plus courant. C'est une huile polyinsaturée avec de faibles niveaux de graisses saturées, un goût propre et léger et est riche en vitamine E. Ce type d'huile de tournesol est majoritairement (65%) polyinsaturé. Le type de graisses polyinsaturées qu'il contient est l'acide linoléique (un acide oméga-6) et est l'un des deux acides gras essentiels.

À la suite de stratégies de mutagenèse, de nouveaux hybrides de tournesol ont été produits. On distingue trois types d'huiles de tournesol : l'huile régulière ou l'huile de tournesol linoléique, l'huile de tournesol moyennement oléique (mid oleic) et l'huile de tournesol hautement oléique (High oleic) [24].



Figure 12 : Plante et graines de tournesol

### 1.2.2.2 Composition

Comme la plupart des huiles végétales, l'huile de tournesol est principalement composée de triacylglycérols (98–99%) et une faible proportion de phospholipides.

La composition et les propriétés des huiles végétales fournies dans le Codex Alimentarius peuvent être utilisées comme référence mondiale. Le Tableau 3 montre la composition en acides gras des huiles de tournesol linoléique, Mid oléique et High oléique [25]. Les trois types commerciaux d'huile de tournesol diffèrent dans leur teneur en acide oléique et linoléique, mais ont une teneur presque égale en acides palmitique et stéarique [24].

Tableau 3 : Composition des différentes huiles de tournesol

Acides gras		Huiles de tournesol		
Nom	Désignation	Linoléique	Mid oléique	High oléique
Palmitique	C16 :0	5,0-7,6	4,0-5,5	2,6-5,0
Stéarique	C18 :0	2,7-6,5	2,1-5,0	2,9-6,2
Oléique	C18 :1	14,0-39,4	43,1-71,8	75-90,7
Linoléique	C18 :2	48,3-74,0	18,7-45,3	2,1-17
Linoléénique	C18 :3	0,3	0,5	0,3

### 1.2.3 Modification chimique de l'huile de tournesol

Les huiles végétales naturelles à l'exception des huiles de ricin et de lesquerella ne contiennent pas de groupes hydroxyles. Lorsque ces huiles sont utilisées comme matière première pour la production de polyols, elles sont modifiées chimiquement pour introduire des groupes hydroxyles dans leurs structures [5].

La transformation d'un triglycéride insaturé se produit par génération de groupes hydroxyles en utilisant diverses réactions sur les doubles liaisons. La manière la plus importante permettant de transformer une huile végétale insaturée en polyol est l'époxydation des doubles liaisons, suivie de divers types d'ouverture des cycles époxydes résultants [21].

### 1.2.3.1 Epoxydation

L'huile de tournesol époxydée peut être utilisée comme matière réactive écologique dans la synthèse de polymères. Elle peut aussi être utilisée comme co-stabilisateur thermique et agent plastifiant dans les résines de polychlorure de vinyle (PVC) [26].

La réaction d'époxydation est une réaction importante en synthèse organique, car les époxydes sont des intermédiaires qui peuvent être convertis en toute une variété de produits. Ils présentent un large intérêt industriel. L'époxydation est une des plus importantes réactions d'addition sur les doubles liaisons des acides gras insaturés [5].

#### 1.2.3.1.1 Définition

L'époxydation des acides gras est une réaction de la double liaison carbone-carbone (C=C) avec un peracide qui résulte en la conversion de la double liaison d'origine en un époxyde à trois membres (oxirane).

C'est donc l'addition d'un oxygène à partir d'un peracide sur la double liaison, comme illustré par la Figure 13 [27].

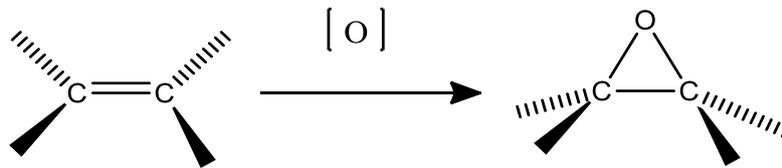


Figure 13 : Représentation de la réaction d'époxydation

Les polyols sont produits à partir d'huile végétale époxydée par des réactions d'ouverture de cycle oxirane utilisant une large gamme de composés contenant de l'hydrogène actif tels que des alcools, des acides inorganiques et organiques, des amines, de l'eau et de l'hydrogène. La Figure 14 illustre cette réaction [5].

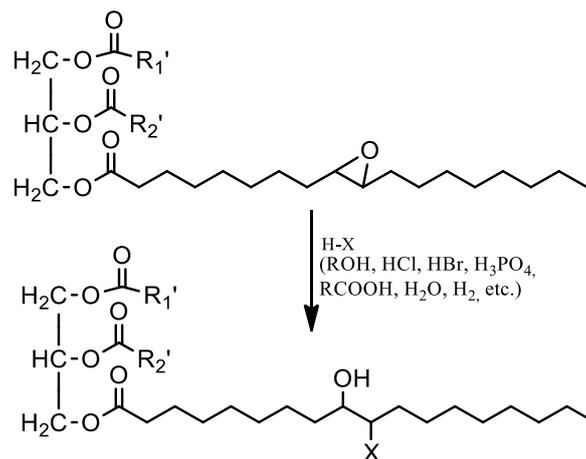


Figure 14 : Polymérisation par ouverture de cycle après époxydation

## 1.3 La biodégradation

La biodégradation est une caractéristique importante des plastiques biodégradables. Deux éléments essentiels du processus de biodégradation sont que le matériau doit être une source de nourriture pour les micro-organismes présents dans l'environnement dans lequel il est disposé et que la biodégradation doit avoir lieu dans un court laps de temps, généralement estimé à 6 mois [28].

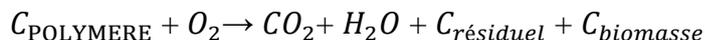
Selon la littérature, des micro-organismes tels que les champignons et les bactéries sont impliqués dans le processus de biodégradation des polyuréthanes. Ces derniers sont susceptibles à l'attaque des communautés fongiques du sol ainsi que des bactéries qui produisent des enzymes polyuréthane-estérase extracellulaires et intracellulaires qui jouent un rôle prédominant dans le processus de biodégradation des polyuréthanes [29].

### 1.3.1 Définition de la biodégradation

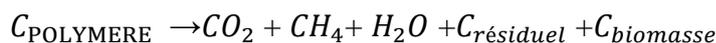
La biodégradation d'un matériau est un processus irréversible. Elle représente la décomposition, la fragmentation et la dégradation du matériau suite à son attaque par des agents biologiques tels que : les micro-organismes (bactéries, champignons), ce qui conduit à une perte des propriétés mécaniques et une modification chimique.

Le matériau est converti en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), en eau ( $H_2O$ ), et/ou en méthane ( $CH_4$ ) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus. Elle peut avoir lieu dans le sol ou dans l'eau. Selon les conditions, nous distinguons deux types de biodégradation [30] :

Biodégradation aérobie :



Biodégradation anaérobie :



### 1.3.2 Biodégradation des polymères

Les notions de "Biodégradabilité" et de "Biodégradation" n'ont réellement de signification que si l'environnement, la durée, le contexte sont spécifiés. À long terme, tout polymère peut se dégrader, même les polymères traditionnels, universellement connus comme récalcitrants peuvent éventuellement subir un processus de biodégradation après une très longue exposition à l'environnement et, par conséquent, être revendiqué comme biodégradable. La pertinence de la biodégradation des polymères est liée à la gestion des déchets. La gestion des déchets est basée sur les taux de production et d'élimination. Et donc le taux de production des déchets plastiques qui est, aujourd'hui, très élevé doit être équilibré avec le taux d'élimination de ces déchets [30].

Les polymères sont des substrats potentiels pour les micro-organismes hétérotrophes, y compris les bactéries et les champignons. La biodégradabilité des polymères dépend du poids moléculaire, de la cristallinité et les formes physiques. Généralement, une augmentation du

poids moléculaire entraîne une baisse de la dégradabilité du polymère par les micro-organismes. En revanche, les monomères et les oligomères des unités répétitives d'un polymère sont très facilement dégradés et minéralisés. Les hauts poids moléculaires entraînent une forte diminution de la solubilité, ce qui les rend défavorables aux attaques microbiennes, car les bactéries nécessitent que le substrat soit assimilé à travers la membrane cellulaire afin d'être dégradé par les enzymes cellulaires. Cependant, Il convient de souligner que des processus abiologiques et biologiques simultanés peuvent faciliter la dégradation des polymères. Au moins deux catégories d'enzymes sont activement impliquées dans la dégradation biologique des polymères, des enzymes dépolymérase extracellulaires et dépolymérase intracellulaires (Figure 15) [31].

Une règle communément admise est que plus la structure polymérique est similaire aux structures des polymères naturels plus il sera facile de dégrader ce polymère et de le minéraliser [31].

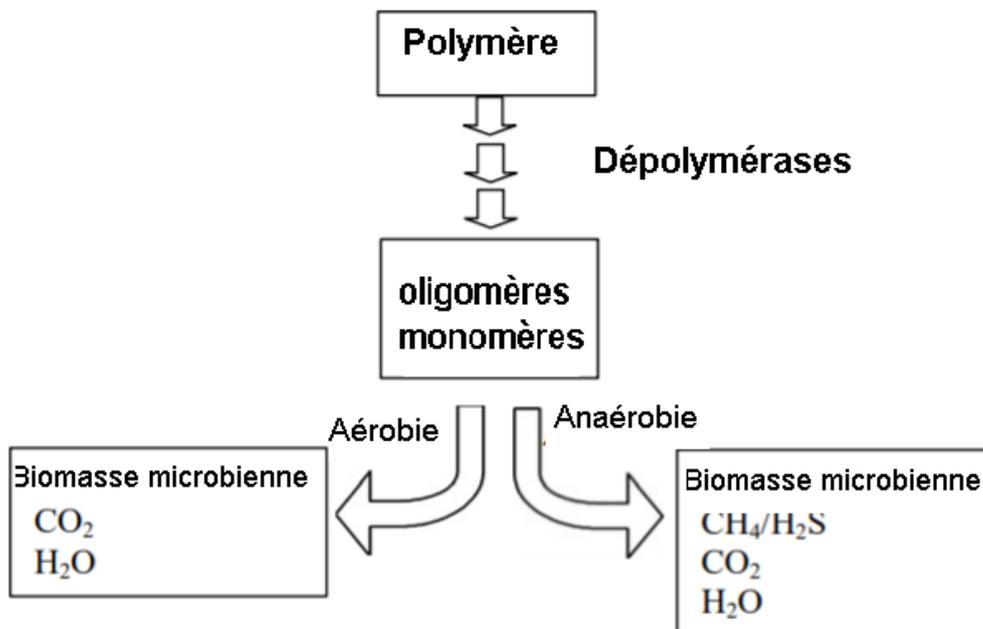


Figure 15 : Biodégradation des polymères [31]

### 1.3.3 Mécanismes de la biodégradation

Les principaux mécanismes de biodégradation sont l'oxydation et l'hydrolyse. Ils peuvent être initiés par des composés chimiques ou biologiques [32].

#### 1.3.3.1 Hydrolyse chimique (ou dépolymérisation hydrolytique)

Les polyuréthanes ester sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les trois groupements les plus susceptibles de s'hydrolyser sont l'ester, l'urée et l'uréthane.

Le groupement ester s'hydrolyse pour former l'acide et l'alcool. (Figure 16) [33]. Par la suite, l'acide produit par hydrolyse agit comme catalyseur pour l'hydrolyse d'autres groupements esters et la réaction devient auto catalytique. Pour cette raison, la dépolymérisation hydrolytique

est la réaction de dégradation prédominante pour les polyuréthanes esters [33]. Cette dégradation se produit préférentiellement dans la zone amorphe du polymère [32].

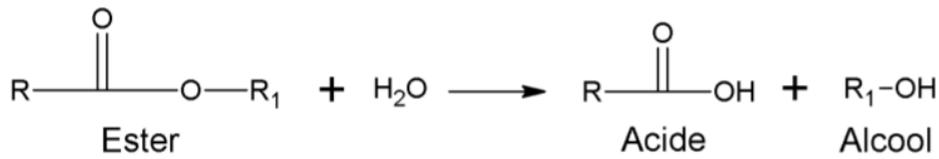


Figure 16 : Hydrolyse du groupement ester

Le groupement uréthane, même s'il est moins susceptible de s'hydrolyser que le groupement ester, peut s'hydrolyser en donnant un acide carbamique et l'alcool précurseur (Figure 17) [33].

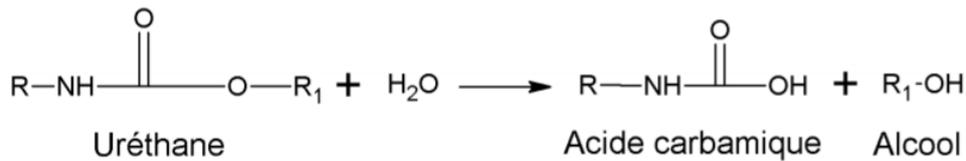


Figure 17 : Hydrolyse du groupement uréthane

Le choix du polyol et de l'isocyanate a une forte influence sur la stabilité hydrolytique du polymère final. Un polyol éther est plus résistant à l'hydrolyse qu'un polyol ester et un système à base de MDI s'hydrolyse moins facilement qu'un système à base de TDI. Un autre facteur qui a une forte influence sur l'hydrolyse est la température. Pour les deux types de polyuréthanes (polyéthers ou polyesters), plus la température est élevée, plus la dépolymérisation hydrolytique est rapide [33].

Les di-isocyanates aliphatiques sont plus susceptibles de se biodégrader que les di-isocyanates possédant des groupements aromatiques, car ces derniers sont moins flexibles et moins accessibles [34].

### 1.3.3.2 Hydrolyse biologique

Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. Un nombre important d'enzymes est utilisé, en fonction du type de liaisons à hydrolyser. En général, ce sont des dépolymérase. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réactions.

Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside dans le type de catalyse mise en œuvre. À cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère [32].

Les enzymes impliquées dans l'hydrolyse biologique des polymères sont des enzymes extracellulaires et des enzymes intracellulaires [34].

### 1.3.3.3 Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases [35].

Selon différentes études, les polyuréthanes à base de polyols polyéthers sont plus susceptibles de subir l'oxydation biologique que les polyuréthanes polyesters [34].

### 1.3.4 Étapes de la biodégradation

Deux étapes clés se produisent dans le processus de dégradation biologique des polymères : premièrement, une étape de dépolymérisation ou de clivage de chaîne, et deuxièmement, une minéralisation (Figure 18 [36]).

- a) Détérioration ou biofragmentation du polymère :

Cette première étape correspond au clivage des chaînes (dépolymérisation) dans laquelle de longues chaînes polymères sont décomposées en fragments oligomères. Cette étape est très importante, car les macromolécules à haut poids moléculaire ne peuvent pas traverser les membranes externes des cellules vivantes. L'hydrolyse et/ou l'oxydation sont les principales réactions biochimiques impliquées. Les enzymes extracellulaires sont responsables de cette dépolymérisation des chaînes macromoléculaires [30].

- b) Minéralisation :

La deuxième étape est connue sous le nom de minéralisation et se produit à l'intérieur de la cellule. Le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production de  $CO_2$  et/ou  $CH_4$  et de  $H_2O$  [30].

Cette deuxième phase est souvent concomitante à la première. La biodégradabilité peut être partielle ou totale d'où le concept de "plastique biodégradable environnementalement acceptable" introduit par certains auteurs. Lorsque la biodégradation est partielle, les résidus ou sous-produits doivent être non toxiques pour l'homme et l'environnement [37].

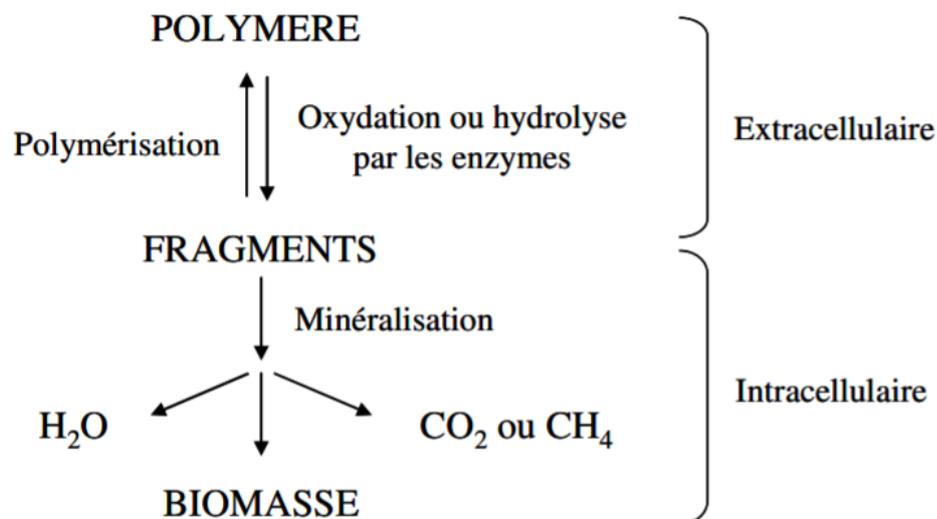


Figure 18 : Étapes du processus de biodégradation [36]

### 1.3.5 Paramètres influençant la biodégradation

La biodégradation des polymères est un processus combinant des actions biologiques, chimiques et mécaniques qui conduisent à une modification de la structure chimique des matériaux.

En plus de leurs origines, un grand nombre d'autres facteurs affectent la capacité des polymères à se biodégrader. Il s'agit notamment de la structure et le poids moléculaire du polymère, les conditions environnementales telles que la quantité et le type de microbes présents, la température, le pH, l'humidité, l'oxygène, la lumière du soleil, les précipitations et la salinité. D'autres facteurs incluent l'équilibre hydrophilie-hydrophobicité, la présence d'autres additifs dans le polymère et l'exposition à des influences externes comme les UV, les rayons X, les rayons  $\gamma$ , les faisceaux d'ions et les contraintes mécaniques [8].

Il a été constaté que le polymère se biodégrade plus rapidement si une combinaison de microbes (consortium) est présente plutôt qu'un microbe spécifique. Ainsi, la présence de grandes variétés de microbes dans l'environnement favorise une biodégradation plus rapide.

Dans des conditions de croissance favorables, la biodégradation est plus rapide. Par exemple, comme la plupart des microbes se développent à  $pH = 7,4$  et à une température de  $37^{\circ}C$ , la dégradation est plus rapide dans ces conditions. Cependant, de nombreux autres microbes tels que les champignons se développent à  $pH$  acide et certaines bactéries se développent à des températures relativement plus élevées, ce qui modifie le taux de dégradation dans certains cas. L'ajout de nutriments externes à l'environnement microbien augmente le taux de dégradation biologique. Les caractéristiques structurelles telles que les liaisons chimiques, la composition, la polarité, la flexibilité, l'étendue de la cristallinité, le degré de réticulation, la morphologie et la microstructure exercent une forte influence sur la biodégradabilité des polymères. Tout facteur qui favorise l'attaque ou la croissance des microbes dégradants a un effet positif et l'inverse est également vrai.

Un poids moléculaire plus élevé, une cristallinité, une densité de réticulation réduisent la biodégradation des polymères, tandis que la flexibilité, l'amorphie et la polarité vont l'augmenter [8].

## 1.4 Le sol

Les sols forment une interface étroite entre l'atmosphère et la lithosphère et ceci en possédant des éléments des deux, ainsi qu'une gamme variée d'organismes et de matériaux d'origine biologique. En raison de leur position d'interface dans l'environnement, ils jouent un rôle éminent dans les grands cycles biogéochimiques et le devenir des substances polluantes. Ils constituent un véritable système écologique, habitat d'une proportion importante de la biomasse continentale et réservoir d'une biodiversité considérable [38].

### 1.4.1 Définition

Le terme "sol" se rapporte à la couche extérieure de la surface terrestre qui s'est fragmentée par altération au cours des âges. Il s'est formé initialement par désintégration et décomposition des roches par des processus physiques et chimiques et est influencé par l'activité et l'accumulation

des résidus des nombreuses espèces biologiques. Le sol est un système hétérogène, polyphasique, finement divisé, dispersé et poreux [39].

## 1.4.2 Étude de la composition du sol

Le sol est composé de 3 phases naturelles :

- Solide (éléments minéraux et matières organiques).
- Liquide.
- Gazeuse.

### 1.4.2.1 La phase solide

Cette phase est représentée par les particules minérales et les particules organiques, et qui comprend généralement entre 5 à 7% de matière organique et 93 à 95% de matière minérale [40].

#### 1.4.2.1.1 Fraction minérale

La fraction minérale représente l'ensemble des produits de la dégradation physique puis chimique de la roche mère. Elle représente à elle seule 93 à 95% du poids total du sol. Elle est composée d'éléments de tailles très diverses provenant de la fragmentation plus ou moins poussée de la roche mère originelle. On les classe, en fonction de leur volume, en cailloux, graviers, sables grossiers, sables fins et limons, Tableau 4 [41].

Tableau 4 : Classement des particules minérales en fonction de leur taille

Catégorie	Diamètres extrêmes
Graviers	De 2 à 20 mm
Sable grossier	De 0,2 à 2 mm
Sable fin	De 0,02 à 0,2 mm
Limon	De 0,002 à 0,02 mm
Argile	Moins de 0.002 mm

#### 1.4.2.1.2 Fraction organique

La matière organique du sol (MOS) est formée de résidus végétaux et animaux. Elle est importante pour deux raisons principales : elle représente un réservoir de nutriments et elle améliore la structure du sol. Généralement, la majorité des sols (y compris la plupart des sols agricoles) ont une teneur en MOS relativement pauvre, allant de 0,5 à 10%. Malgré la contribution mineure par rapport à la masse totale des minéraux, la MOS a un rôle crucial pour la fertilité des sols et exerce une profonde influence sur la biodégradabilité [35].

#### 1.4.2.2 Phase liquide

Cette phase est représentée par l'eau qui est indispensable pour la croissance des végétaux, puisque c'est par leurs racines qu'ils puisent l'eau du sol. Elle permet également à la matière végétale de se décomposer [35].

### 1.4.2.3 Phase gazeuse

C'est l'air du sol, il est composé de mélange de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>S [42].

Le Tableau 5 présente ses différents constituants [43] :

Tableau 5 : Les constituants du sol

	Constituants solides		Constituants liquides	Constituants gazeux
	Minéraux	Organiques	Solution du sol	Atmosphère du sol
<b>Origine</b>	Désagrégation physique et altération biochimique des roches	Décomposition des êtres vivants	Précipitations, nappes, ruissellement	Air hors sol, matière en décomposition, respiration
<b>Critères de classement</b>	<b>Taille</b> Granulométrie <b>Qualité</b> Minéralogie	<b>États</b> Vivants, morts <b>Qualité chimique</b> Originelle, transformée	<b>Origine</b> Météorique Phréatique <b>État physique</b> Potentiel hydrique <b>Qualité chimique</b>	Origine Air, organismes Qualité chimique
<b>Catégories</b>	<b>Selon granulométrie</b> • Squelette > 2 mm • Terre fine < 2 mm  <b>Selon minéralogie</b> • Quartz • Minéraux silicatés • Min. Carbonatés	• Organismes vivants • Organismes morts • MO héritée : • Cellulose, lignine, résines • MO humifiée : • Acides fulviques et humiques, humines	• Eau • Substances dissoutes : • Glucides, alcools, acides organiques et minéraux, cations et anions	• Gaz de l'air : O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , ... • Gaz issus de la respiration et de la décomposition des organismes : CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, ...

### 1.4.3 Facteurs environnementaux actifs dans le sol

Les facteurs environnementaux actifs dans le sol peuvent être divisés en deux classes principales : les facteurs de surface (sol) et les facteurs souterrains. Cette classification est liée à deux phases qui caractérisent généralement la vie d'un élément biodégradable situé dans le sol (Figure 19) [35]:

- Une première phase en surface, sous l'action du soleil et d'autres facteurs climatiques.
- Une seconde phase souterraine, enterrée au contact des micro-organismes actifs.

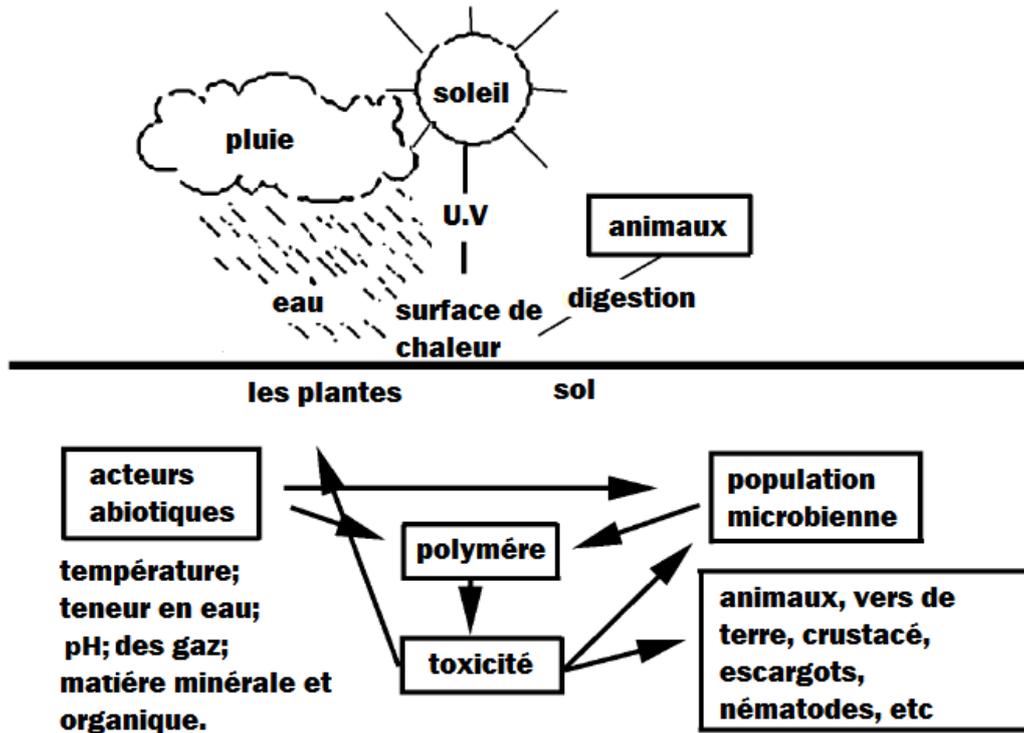


Figure 19 : Les facteurs environnementaux auxquels un produit est soumis et ses interactions avec les organismes vivants [35]

### 1.4.3.1 Les facteurs de surface

Les principaux facteurs environnementaux actifs à la surface et leurs effets possibles sur la dégradation des polymères sont résumés dans le Tableau 6 [35].

Tableau 6: Facteurs environnementaux actifs à la surface du sol et leurs effets possibles sur la dégradation des polymères [35]

Les facteurs environnementaux	Effet principal	Conséquence directe sur le polymère	Effets biotiques
Lumière du soleil (UV)	Induction de réactions photochimiques.	Réduction de la $M_w$ (Fragilité). Réticulation (Pourrait altérer la biodégradabilité).	Effet germicide. Réduction de la population microbienne sur la surface irradiée.
Lumière du soleil (chaleur)	Augmentation locale de la température. Induction de réactions chimiques.	Fusion (lésions) Réduction $M_w$ (fragilité).	Taux de croissance plus rapide. Activation de microbes résistants à la température (thermophiles).
Précipitations et irrigation	Augmentation de l'activité de l'eau.	Hydrolyse : Réduction $M_w$ (Fragilité).	La croissance microbienne et la biodégradation peuvent commencer.

		Lixiviation des plastifiants (Fragilité).	
Macro-organismes	Rongeurs.	Fragilité causée par l'action physique.	L'incrémentation de la surface du polymère exposée peut augmenter le taux de biodégradation.

### 1.4.3.2 Les facteurs souterrains

Les principaux facteurs souterrains et leurs effets possibles sur la dégradation des polymères sont résumés dans le Tableau 7 [35].

Tableau 7: Les facteurs souterrains et leurs effets sur la dégradation des polymères [35]

<b>Facteur du sol</b>	<b>Effet principal</b>	<b>Conséquence directe sur le polymère</b>	<b>Effets biotiques</b>
<b>Texture et structure du sol</b>	Détermine la porosité.	Une texture rugueuse peut augmenter l'abrasion (dégradation mécanique).	La porosité contrôle la circulation de l'eau et de l'air.
<b>Chaleur</b>	Changement de température.	La température contrôle le taux de dégradation abiotique (c'est-à-dire l'hydrolyse) et la mobilité de la chaîne polymère (biodisponibilité).	La température contrôle la population microbienne (espèces vivantes et actives dans le sol), le taux de croissance de chaque espèce et l'activité enzymatique.
<b>Composition du sol (minérale)</b>	Détermine la capacité d'échange cationique (CEC)	Le contact entre le polymère et les sols argileux peut être difficile. L'argile pourrait avoir un rôle catalytique dans la dégradation des polymères.	Une CEC élevée assure des niveaux plus élevés de nutriments minéraux ( $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ ) qui peuvent devenir des facteurs limitants.
<b>Matière organique des sols (MOS)</b>	Source de nutriments CEC Meilleure structure du sol	Une bonne structure du sol permet un meilleur contact entre le sol et le polymère et une diffusion de gaz plus élevée.	La MOS assure une population microbienne saine et active.
<b>Eau</b>	Activité d'eau ( $a_w$ ).	Une hydrolyse induite par l'eau ( $\rightarrow$ réduction $M_w$ ). Lixiviation des plastifiants (fragilité).	$a_w$ contrôle la croissance microbienne et donc la biodégradation. Une grande quantité d'eau peut provoquer des conditions anaérobies et être négative.

<b>Composés acides / alcalins</b>	pH.	Peut induire une hydrolyse (→ réduction de $M_w$ ).	Le pH contrôle la population microbienne (espèces vivantes et actives dans le sol), le taux de croissance de chaque espèce et l'activité enzymatique.
<b>Air</b>	Détermine la teneur en $O_2$ et $CO_2$ .	L'oxygène est nécessaire pour les réactions d'oxydation abiotique conduisant à une diminution de la $M_w$ .	L'air ( $O_2 - CO_2$ ) contrôle le taux de croissance de la population microbienne (espèces vivantes et actives dans le sol).

#### 1.4.4 Propriétés physico-chimiques du sol

Le sol va avoir différentes caractéristiques à partir de sa composition (phases solide, liquide et gazeuse) que l'on peut déterminer en effectuant des analyses physico-chimiques :

##### 1.4.4.1 La texture

Le sol peut être composé de différents pourcentages de particules d'argile, de sable ou de limon qui se combinent pour donner au sol sa texture [30].

##### 1.4.4.2 La structure

La structure du sol est formée par ses particules maintenues ensemble par des forces chimiques et physiques dans des agrégats stables [35].

##### 1.4.4.3 La porosité

La porosité représente l'ensemble des vides du sol occupés en majeure partie soit par l'eau, soit par l'air tout en donnant une bonne idée de l'état structural avec la possibilité de mesures comparatives. Selon la taille des pores, elle se subdivise en [44] :

- **Macroporosité** : les vides sont  $> 50 \mu m$ , pouvant être remplis par l'eau de gravité rapidement drainée et souvent colonisés par les racines moyennes. Elle dépend surtout de la structure.
- **Mésoporosité (porosité capillaire)** : elle est constituée des vides de 0,2 à  $50 \mu m$  retenant l'eau utile aux plantes. Elle dépend beaucoup de la texture.
- **Microporosité** : les vides sont  $< 0,2 \mu m$  et retiennent l'eau inutilisable.

##### 1.4.4.4 La perméabilité du sol

La perméabilité d'un sol est sa capacité à permettre le passage d'un fluide [45].

##### 1.4.4.5 La Capacité de rétention en eau

Masse d'eau qui s'évapore du sol saturé d'eau lorsque le sol est séché jusqu'à une masse constante à  $105^\circ C$ , divisée par la masse sèche du sol sec [46].

#### **1.4.4.6 Le pH**

C'est une autre propriété chimique essentielle qui détermine le comportement des éléments chimiques, le comportement des êtres vivants (macroflore-végétation) ainsi que leur façon d'existence (soit sous une forme cationique ou anionique ou soit sous la forme d'hydroxyde) [47].

Selon la norme ISO 14855 le pH du sol doit être compris entre 7.0 et 9.0 [48].

#### **1.4.4.7 L'humidité**

Masse d'eau qui s'évapore du sol quand il est séché à masse constante à 105°C divisée par la masse du sol (Selon l'ISO 17556).

#### **1.4.4.8 Le rapport C/N**

C'est le rapport massique entre le carbone organique et l'azote. C'est un indicateur qui permet de juger du degré d'évolution de la matière organique, c'est-à-dire de son aptitude à se décomposer plus ou moins rapidement dans le sol [49].

#### **1.4.4.9 La température**

La température du sol est un facteur physique pertinent et a des effets importants sur les processus biologiques et chimiques qui se déroulent dans le sol. La croissance microbienne et les processus enzymatiques, en particulier, seront fortement affectés par la température en raison de l'équation d'Arrhenius [35].

### **1.4.5 Microbiologie du sol**

#### **1.4.5.1 Définition de la microbiologie du sol**

La microbiologie des sols a pour objet principal l'étude des interactions entre les communautés microbiennes et les autres composants de l'écosystème sol-végétation [50].

#### **1.4.5.2 Micro-organismes du sol**

Il existe plus de 200 genres bactériens identifiés et un seul échantillon de sol peut contenir plus de 4000 bactéries génétiquement distinctes. La plus grande population est située dans la couche arable, à quelques millimètres sous la surface, car les conditions de température, d'humidité, d'aération et de nourriture sont plus favorables. Le rayonnement solaire réduit la distribution des bactéries à la surface. Plus profondément dans le sol, les bactéries sont contrôlées par la disponibilité des nutriments, la teneur en eau, le pH, la teneur en O<sub>2</sub> et en CO<sub>2</sub> et la température. Les organismes vivants du sol sont principalement responsables des processus continus de synthèse et de dégradation de la matière organique: ils remplissent des fonctions environnementales essentielles et contribuent à la fertilité du sol par plusieurs réactions biochimiques qui améliorent la structure du sol et transforment la matière organique en nutriments nécessaires à la vie [35].

## 1.5 Le vieillissement des polymères

Pendant la durée de vie, les propriétés de performance des matériaux polymères subissent une détérioration continue à cause des changements qui se produisent dans le matériau. Cette détérioration est le résultat d'un ensemble complexe de réactions physico-chimiques avec plus d'une réaction concurrençant simultanément comme illustré schématiquement sur la

Figure 20 [51].

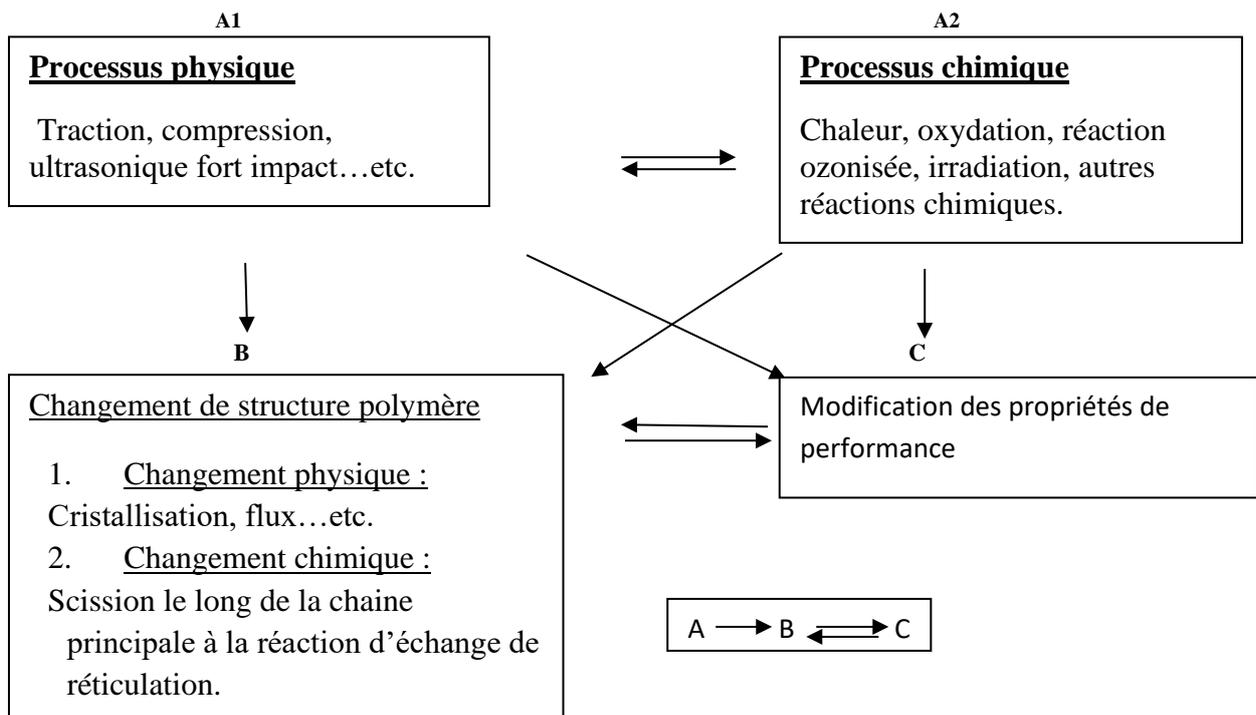


Figure 20 : Présentation schématique de l'interrelation entre les processus physiques et chimiques avec la structure et les propriétés de performance [51]

### 1.5.1 Les différents types de vieillissement des polymères

Une particularité importante des polymères doit être gardée présente à l'esprit quand on étudie leur dégradation : ces matériaux sont utilisés la plupart du temps dans un état thermodynamiquement instable. Cet état va évoluer d'autant plus rapidement que le matériau sera exposé à des agressions multiples générées par ses conditions d'usage.

Les principaux agents de dégradation auxquels les polymères sont exposés sont la lumière, la température, l'oxygène et l'eau. On distingue trois types de vieillissement: le vieillissement physique, le vieillissement chimique et le vieillissement accéléré qui ne sont ni exclusifs ni indépendants les uns des autres [52].

#### 1.5.1.1 Le vieillissement physique

Le vieillissement physique d'un polymère n'altère pas sa composition chimique. Cette notion recouvre l'ensemble des modifications lentes qui touchent la structure physique du matériau et qui pourraient se traduire par une variation dimensionnelle ou juste une réorganisation interne des chaînes polymères. Une augmentation de la cristallinité, une relaxation de contraintes

thermiques ou mécaniques, un gonflement par absorption de petites molécules (eau, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, hydrocarbures...), une migration d'additifs,... sont autant de phénomènes que subissent les polymères en cours de vieillissement sans que leur chimie n'en soit affectée [52].

### **1.5.1.2 Le vieillissement chimique**

Le vieillissement chimique touche à la constitution chimique du polymère. Le polymère peut soit réagir avec de petites molécules présentes dans son environnement telles que l'eau (hydrolyse) ou le dioxygène (oxydation) ou bien subir des coupures de chaînes et des recombinaisons en absence de ces petites molécules (photolyse, radiolyse, thermolyse...). Lors de ces processus chimiques, de nombreux sous-produits peuvent se former dont des composés volatils qui, à leur tour, peuvent réagir avec le polymère (auto-oxydation) ou quitter la matrice et se retrouver dans l'environnement (volatils). Dans la majorité des cas de vieillissement, plusieurs de ces facteurs interviennent de façon synergique. C'est ainsi que dans les conditions d'usage les plus courantes (vieillissement naturel), l'eau, le dioxygène, la lumière et la chaleur sont impliqués de façon concourante dans la dégradation des polymères. On parle alors de vieillissement hydrolytique, de photo-oxydation et de thermo-oxydation [52].

#### **1.5.1.2.1 Les phénomènes de dégradations oxydantes**

Ils peuvent être regroupés en trois grandes familles : la photo-oxydation, la thermo-oxydation et la radio-oxydation [52].

##### **a. Photo-oxydation et thermo-oxydation**

En conditions de vieillissement environnemental, le vieillissement des matériaux polymères s'accompagne d'une modification de leurs fonctions chimiques, propriétés structurelles ainsi que fonctionnelles. Dans le cas d'un vieillissement sous lumière UV (rayonnement compris entre 295 et 400 nm) et en milieu oxydant (dioxygène ou air) le matériau peut être soumis à des phénomènes de photo-oxydation et se dégrader via des mécanismes radicalaires en chaîne. Pour que ces mécanismes aient lieu, il faut impérativement que le matériau polymère absorbe une partie du rayonnement UV. Dans le cas contraire, c'est la présence d'impuretés chromophores (ou autres défauts) absorbant ce rayonnement UV qui amorceront les réactions radicalaires en chaîne et conduiront à la dégradation du matériau, comme schématisé sur la Figure 21 [52].

La photo-oxydation est généralement associée aux polyuréthanes à base d'isocyanates aromatiques tels que le MDI et le TDI, au groupement uréthane et aux éthers.[33]

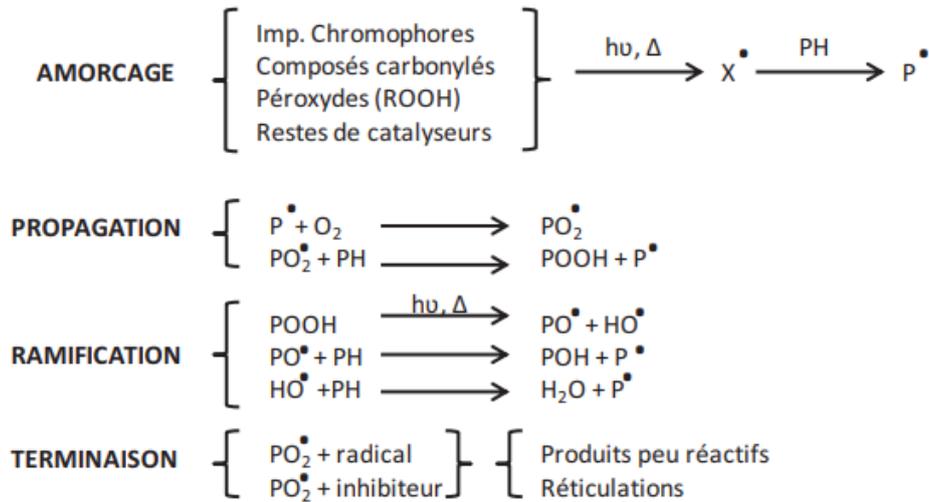


Figure 21 : Photo-oxydation induite par impuretés chromophores [52]

Le mécanisme présenté est valable pour la photo et thermo-oxydation. Il implique comme photo ou thermo-produits primaires les hydroperoxydes (POOH). Ces derniers, facilement décomposables thermiquement ou photochimiquement, vont conduire à la formation de photo-produits ou thermo-produits stables. Ces derniers seront responsables de la propagation des mécanismes de dégradation radicalaires en chaîne [52].

## b. La radio-oxydation

Les phénomènes d'ionisation chimique des molécules sont déclenchés par les rayonnements  $\beta$  et  $\gamma$ . Dans le cas des rayonnements  $\beta$ , l'ionisation est issue de diffusion inélastique, pour les rayonnements  $\gamma$  ceux-ci sont dus à l'effet Compton [52].

### 1.5.1.3 Vieillessement accéléré

Pour observer le comportement des matériaux à moyen ou long terme, un vieillissement accéléré est souvent utilisé en soumettant les échantillons de produit à un ou plusieurs stress accélérés pour raccourcir leur durée de vie. Ces contraintes de vieillissement doivent être faciles à accélérer et elles sont généralement la température, l'humidité, la lumière, la pression,...etc. [51]. Selon le type de matériau, 21 jours dans des conditions accélérées correspondent généralement à 6–12 mois en conditions régulières [53].

#### a. Le vieillissement accéléré des mousses PUs

Le vieillissement accéléré est le processus le plus souvent réalisé pour estimer la résistance à une diminution des paramètres des mousses PUs testées dans le temps. Il s'agit d'une simulation du vieillissement naturel dans un temps raccourci [54].

#### b. Le vieillissement dans une chambre climatique

Le vieillissement dans une chambre climatique consiste en la soumission contrôlée d'échantillons à des facteurs destructeurs de traitement, à savoir une augmentation de la température, de l'humidité et du rayonnement solaire, en même temps. [54].

### **1.5.2 Effet du vieillissement chimique sur la coloration du polymère**

Le vieillissement chimique des matériaux polymères peut conduire à une modification des propriétés d'aspect telles que la perte de la brillance, l'apparition de phénomènes de décoloration ou de coloration. Dans ce dernier cas, la modification de la structure chimique des polymères peut conduire à la formation de produits d'oxydation présentant une structure chimique hautement insaturée avec de fortes conjugaisons. Ces composés sont des quinones et di-quinones issues de la photo-oxydation des isocyanates aromatiques et des quinones-imides issues de la photo-oxydation du groupement uréthane.

Les quinones sont des molécules comportant des groupements chromophores qui sont capables d'absorber le rayonnement UV et une partie de la lumière visible (entre 400 et 800 nm). L'augmentation du nombre de ces produits chromophores au cours du vieillissement se traduit par une augmentation de l'absorbance du matériau et est à l'origine de la couleur jaune. Pour cette raison, ils sont considérés comme responsables du jaunissement du polyuréthane exposé à la lumière [33], [52].

### **1.5.3 Effet du vieillissement sur la masse**

La perte de poids (masse) d'un polymère est une propriété importante. En général, la dégradation thermique des polymères implique une étape physique initiale où les composés volatils piégés sont libérés, suivie d'une étape chimique, comprenant la dégradation des polymères qui sont sensibles à l'oxydation.

L'action combinée de l'humidité, de la température et de la lumière sur un polymère conduit à des ruptures de chaînes, à une oxydation et à une dépolymérisation et crée des espèces instables (volatiles).

La combinaison de ces deux étapes physique et chimique dégrade le polymère ce qui conduit à une perte de masse [55].

---

# **Chapitre 2**

## **Partie expérimentale**

## 2 Chapitre 2 : Partie expérimentale

### 2.1 Produits utilisés

Les produits utilisés sont regroupés dans le Tableau 8..

Tableau 8 : Produits utilisés dans la partie expérimentale

Produit	Formule chimique	N° Cas	Densité g/cm <sup>3</sup>	Poids molaire g/mol	Fournisseur
Huile de tournesol	/	/	/	/	Cevital
Hydroxyde de sodium	NaOH	1310-73-2	/	40	Scharlau
Éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	0,81	46,068	
Acide chlorhydrique	HCl	7647-01-0	1,19	36,46	
Bichromate de Potassium	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7778-50-9	/	294,18	
Hydroxyde de Barium octahydraté	Ba (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	12230-71-6	/	315,48	VWR-PROLABO
Chlorure de Barium dihydraté	BaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	10326-27-9	/	244,28	
Fluorure de Sodium	NaF		/	41,99	Fluka chemika
Sel de Mohr	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	7783-85-9	/	392,14	
Phénolphtaléine	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	/	/	318,33	Merck
Gélose nutritive	/	/	/	/	Pronadisa

Les désignations et formulations des mousses utilisées sont données par le Tableau 9.

Tableau 9: Désignations et formulations des mousses de polyuréthane utilisées

Matière (% massique)	Type	Désignations							
		Control	Mousse- Industrielle	Mousse -F1-100	Mousse -F1-60	Mousse -F1-40	Mousse -F2-100	Mousse - F2-60	Mousse - F2-40
Polyol pétrochimique	Confortchem	40 – 100	100	-	40	60	-	40	60
Bio-polyol P1	Bio-Polyol	40 – 100	-	100	60	40	-	-	-
Bio-polyol P2			-	-	-	-	100	60	40

Les bio-polyols P1 et P2 ont été synthétisés dans le cadre des travaux de recherche du LSTE, leurs propriétés physico-chimiques sont données par le Tableau 10.

Tableau 10: Principales propriétés physico-chimiques des bio-polyols P1 et P2

Paramètres	Polyols	
	Polyol 1	Polyol 2
Masse volumique, kg/m <sup>3</sup>	1012,0±0,5	1030,2±0,5
Nombre d'acide, mg KOH/g	3,74±0,06	4,02±0,08
Indice de OH, mg KOH/g	156,0±2	198,0±2

Dans cette partie nous avons utilisé une mousse industrielle et des mousses et polyols qui ont été synthétisés préalablement à partir d'une huile de tournesol modifiée chimiquement et époxydée.

Les mousses étudiées sont des mousses amorphes, semi-rigides et composées (à différents pourcentages) d'un polyester polyol industriel et d'un polyéther polyol à base d'huile de tournesol.

## **2.2 Sol utilisé**

L'étude expérimentale a été réalisée sur un échantillon de sol de surface de la région de BOUSMAIL (wilaya de Tipaza).

Dans les expérimentations sur le sol en laboratoire, on utilise généralement un sol « naturel » qui contient du sable, du limon, de l'argile, et de la matière organique.

Le prélèvement du sol utilisé correspond à la couche superficielle du sol où les micro-organismes sont les plus nombreux et les plus variés. Ce sol a été tamisé à 2 mm, pour assurer une bonne aération des micro-organismes et pour éviter tout colmatage des particules de sol [56].

### **2.2.1 Méthodes d'analyse**

Les analyses de caractérisation de l'échantillon du sol étudié ont porté sur la granulométrie, le pH, la matière organique, et un dénombrement des germes présents. Ces analyses ont été faites au niveau de notre laboratoire.

#### **2.2.1.1 Analyses physico-chimiques du sol**

- **Détermination du pH du sol**

La mesure du pH du sol a été effectuée en utilisant un pH-mètre selon la norme ISO 10390 [57]. (Annexe A.1).

- **Granulométrie**

La méthode à la pipette de Robinson a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales. Le principe de la méthode est basé sur la mise en suspension des particules minérales, des prélèvements seront faits à l'aide de la pipette de Robinson, dans des flacons à sédimentation à des profondeurs et à des moments déterminés (Annexe A.2).

- **Mesure de la capacité de rétention en eau**

La méthode suivie pour la mesure de la capacité de rétention en eau du sol est décrite en annexe A.3.

- **Mesure de l'humidité du sol**

La mesure est effectuée par gravimétrie après séchage à une température maximale de 105 °C. Cette augmentation de température maintenue pendant une période de temps contrôlée est suffisamment élevée pour éliminer les formes d'eau « libres » et suffisamment faible pour ne pas provoquer de perte importante de matière organique et de sels instables par volatilisation [58] (Annexe A.4).

### 2.2.1.2 Analyses biologiques du sol :

- **Matière organique (perte au feu)**

La mesure de la matière organique du sol a été effectuée selon la méthode de la perte au feu par séchage à 105°C à l'étuve, puis calcination à 375°C au four. La méthode est détaillée en annexe A.5.

- **Dosage du carbone organique**

La méthode utilisée est celle de WALKLEY et BLACK (Annexe A.6).

### 2.2.2 Biomasse microbienne

Cette partie a été effectuée en amont et en aval du test de respirométrie afin de comparer le nombre de micro-organismes présents dans le sol et d'évaluer la croissance microbienne au cours de ce test.

- **Préparation des dilutions** (Norme AFNOR NF V 08 010 de mars 1996)

Cette technique consiste à prélever aseptiquement à l'aide d'une pipette 1 ml de la suspension mère (1g de sol dans 10 ml d'eau physiologique) que l'on injecte dans un tube à essais contenant 9 ml d'eau physiologique afin d'obtenir la dilution  $10^{-1}$ . À l'aide d'une nouvelle pipette, on récupère 1 ml de la dilution  $10^{-1}$  qu'on introduit dans un tube contenant 9 mL d'eau physiologique pour obtenir la dilution  $10^{-2}$ . On procède de cette manière jusqu'à atteindre la dilution  $10^{-6}$ .

Avant de prélever 1 ml de chaque solution, il faut veiller à l'homogénéiser par agitation.

- **Ensemencement en masse et incubation**

À partir des dilutions préparées, on verse 1ml de chaque solution dans des boîtes de Pétri, et on ajoute environ 10 ml de gélose liquide qui est un milieu ordinaire permettant le développement de n'importe quels micro-organismes. Ensuite, on homogénéise le mélange en faisant un mouvement circulaire sous forme de 8. Après cela les boîtes de Pétri seront mises dans une étuve (Figure 22) pour une incubation à 37°C pendant 48h.



Figure 22 : Photo de l'incubation des boîtes de Petri dans l'étuve

Chaque micro-organisme qui est invisible à l'œil nu se multipliera après l'incubation en développant ainsi une colonie, qui par contre, est visible à l'œil nu. Donc le nombre de colonies développées correspond au nombre de micro-organismes présents initialement dans le 1ml de la solution correspondante.

- Dénombrement de la flore totale

Le dénombrement se fait pour les boîtes qui contiennent entre 30 et 300 colonies ; si c'est inférieur ou supérieur à ces valeurs (respectivement), on dit que les colonies sont indénombrables (ID) (Figure 23)

Le dénombrement des micro-organismes repose sur le principe selon lequel une colonie se forme par division d'un seul micro-organisme. On effectue le dénombrement à la fin de l'incubation, à travers le couvercle, c'est-à-dire, on compte les colonies en les marquant sur le fond de la boîte avec un marqueur [59].



Figure 23 : Photo prise lors du dénombrement de la flore totale

## 2.3 Test de respirométrie

Les mesures respirométriques permettent de quantifier, en condition aérobie au laboratoire, la dégradation du matériau plastique jusqu'à sa disparition du milieu, grâce à son assimilation par des micro-organismes [13].

### 2.3.1 Principe

Le test de respirométrie repose sur une mesure de la production de  $CO_2$ , la consommation d'oxygène ou de la croissance microbienne dans des milieux contrôlés. Le principe consiste à exposer le matériau à une source de micro-organismes ou inoculum [60].

La mesure de la quantité de dioxyde de carbone produite pendant la respiration des micro-organismes en utilisant le matériau comme seule source de carbone est la technique la plus utilisée pour les tests de respirométrie. Le dioxyde de carbone issu de la biodégradation du polymère est utilisé pour le calcul du pourcentage de la minéralisation. Lors de cette méthode, l'inoculum microbien utilisé produit naturellement du dioxyde de carbone pendant la respiration endogène, cette valeur doit être retranchée en utilisant un témoin sans polymère [13].

Dans le présent travail, la biodégradation des différents substrats est suivie par la mesure de la quantité de  $CO_2$  produite par les micro-organismes pendant la durée de l'essai, et ce, dans un milieu solide qui est le sol.

Le moyen le plus simple permettant de capter le  $CO_2$  libéré pendant la minéralisation durant la biodégradation d'un polymère est le piégeage chimique dans lequel le  $CO_2$  est piégé dans une solution alcaline de soude ou d'hydroxyde de baryum. Le dosage acido-basique de la solution permet de quantifier la soude ou l'hydroxyde de baryum n'ayant pas réagi avec l'acide. Par conséquent, la quantité totale de  $CO_2$  dégagé déduite permet de calculer le pourcentage de minéralisation ou taux de biodégradation du substrat [13].

### 2.3.2 Incubation dans le sol

L'étude a porté sur neuf (09) échantillons qui sont : le sol (blanc), les mousses polyuréthane F1 100, F1 60, F1 40, F2 100, F2 60, F2 40, le polyol 1 et une mousse industrielle (M indus). Les formulations de ces échantillons sont présentées dans le Tableau 9.

Une masse de 300 mg de chaque substrat (c'est-à-dire, théoriquement entre 40 – 50 mg de carbone [61]) est mélangée avec 250 g de sol tamisé à 2 mm et une quantité d'eau qui est égale à 55 % de la capacité de rétention du sol (Selon l'ISO 17556-2019 [62] et l'ASTM D5988-03 [61]). Ces différents mélanges sont introduits dans des fioles de 500 ml.

Le nombre de répétitions pour les échantillons est fixé à deux pour les mousses (F1 100, F2 100, F1 60, F2 60), un pour les mousses (F1 40, F2 40, M indus) et un pour le polyol ainsi qu'à deux répétitions pour le sol blanc.

L'incubation des fioles se fait à une température allant 19 à 23°C pendant toute la période d'essai.

### 2.3.3 Dispositif d'incubation

Le dispositif d'incubation dans le sol est illustré par la Figure 24.

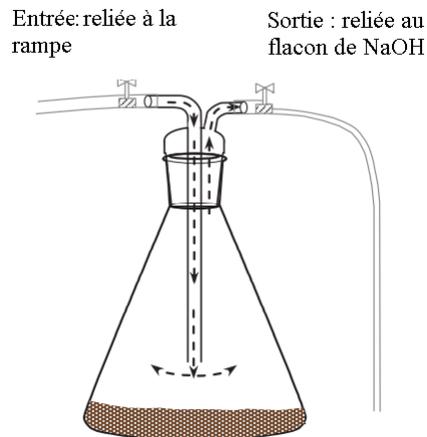


Figure 24 : Dispositif d'incubation dans le sol

### 2.3.4 Dispositif de déplacement de CO<sub>2</sub>

Le dispositif est composé d'une pompe péristaltique d'air (à faible débit) reliée à quatre erlenmeyers d'un volume de 1 Litre chacun, le premier erlenmeyer contenant 1L d'une solution d'hydroxyde de baryum ( $Ba(OH)_2$ , 1N), suivi d'un second contenant de l'hydroxyde de sodium ( $NaOH$ , 1N). Les solutions de  $Ba(OH)_2$  et de  $NaOH$  servent à capter le CO<sub>2</sub> de l'air et à assurer la diffusion d'un air exempt de CO<sub>2</sub> dans le dispositif afin de ne pas fausser la mesure du CO<sub>2</sub> dégagé par les micro-organismes.

Cet air débarrassé de CO<sub>2</sub> traverse un troisième erlenmeyer contenant de l'eau distillée pour assurer l'humidification de l'atmosphère dans les fioles d'incubation. Le quatrième erlenmeyer est vide. Il est placé afin d'éviter des remontées d'eau dans la rampe et dans les fioles d'incubation qui sont bien fermées pour éviter l'entrée de l'air.

La rampe de plusieurs issues utilisées est composée de sept unités doubles permettant de traiter simultanément quatorze échantillons comme le montre le dispositif de la Figure 25

Les fioles d'incubation sont munies, chacune, de deux issues, l'une est reliée à la rampe et l'autre à un flacon de 100 ml contenant 50 ml d'une solution de soude 0,5 N servant à capter le CO<sub>2</sub> dégagé par l'activité microbienne et déplacé par l'air de la pompe. Cet air entre dans les flacons par barbotage dans la solution de soude.

L'air qui entre dans les fioles est chargé de vapeur d'eau, ce qui évite la dessiccation des échantillons de sol et, en même temps, il permet de renouveler l'atmosphère des fioles.

- On fait fonctionner la pompe pendant vingt minutes pour chaque mesure.
- L'essai a été réalisé durant 3 mois à température ambiante.

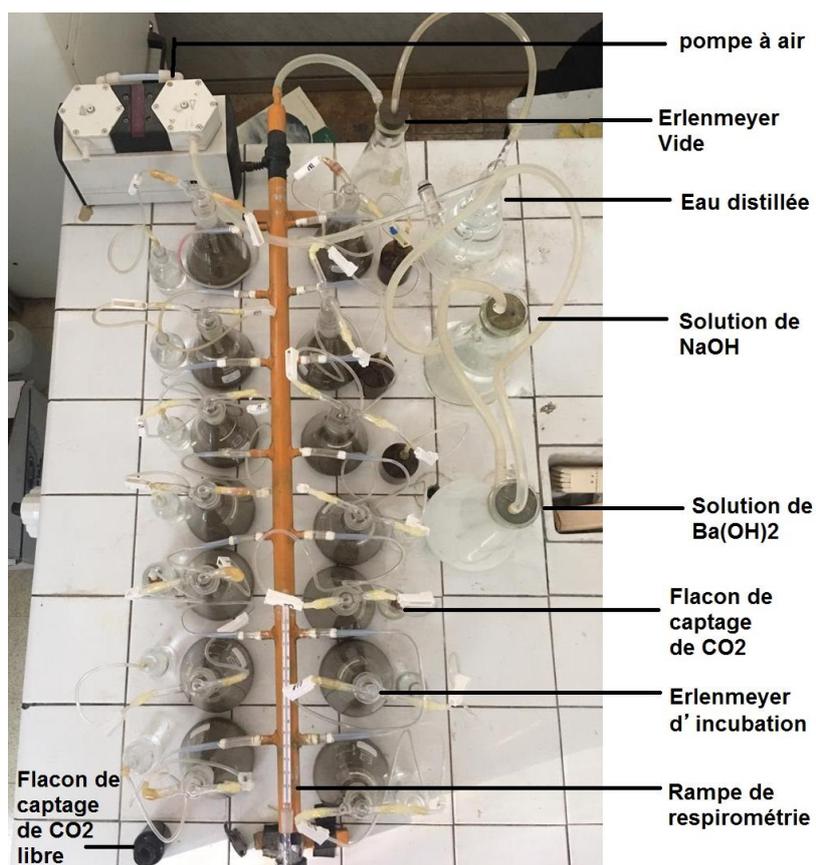


Figure 25 : Dispositif du test de respirométrie

### 2.3.5 Dosage du CO<sub>2</sub> dégagé

Le CO<sub>2</sub> dégagé qui résulte de l'activité microbienne est piégé par la solution de NaOH (0,5N) contenue dans les flacons. Avant de commencer le dosage, on prélève 10 ml de NaOH dans un bécher et on ajoute 3 gouttes de phénolphtaléine qui donne la couleur rose (Figure 26) et le chlorure de barium (BaCl<sub>2</sub>) qui facilite la précipitation du CO<sub>2</sub>.

La réaction de piégeage s'écrit :  $\text{CO}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (2.1)

Après chaque aération, on procède au dosage de l'excès de soude par l'acide chlorhydrique (HCl 2N). On continue le dosage jusqu'à la disparition de la couleur rose et la solution devient donc incolore. (Figure 26)

La réaction mise en jeu s'écrit :  $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  (2.2)

Le volume de HCl noté va nous servir à calculer la masse de CO<sub>2</sub> dégagé selon la formule suivante :

$$m\text{CO}_2 = [\text{HCl}] * 22 * \Delta V_{\text{HCl}} \text{ (Voir annexe B.1)} \quad (*)$$

Avec :  $m\text{CO}_2$  : masse de CO<sub>2</sub> dégagé par l'activité microbienne en mg ;  
 $\Delta V_{\text{HCl}}$  : volume de HCl pour doser l'excès de soude.

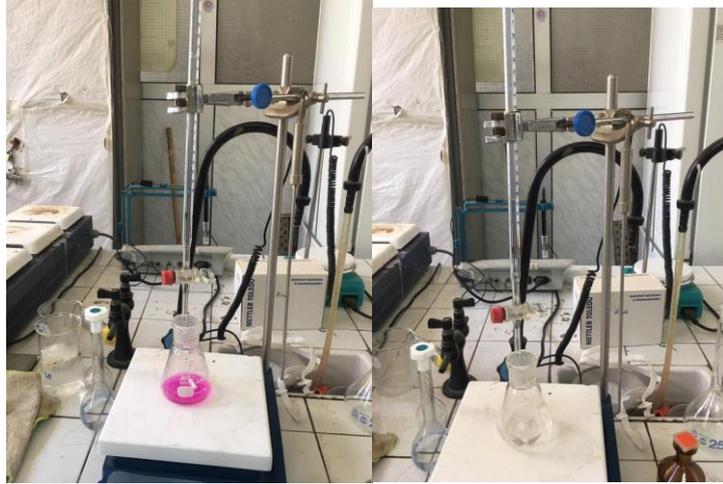


Figure 26 : Photos prises lors du dosage pour montrer le virage de la couleur du rose au transparent

## 2.4 Test de vieillissement accéléré

Le test de vieillissement accéléré des mousses de PU a été effectué dans une enceinte de vieillissement de marque Nuve, permettant de simuler des conditions environnementales réelles par contrôle de température, d'humidité et de la lumière du jour, cette dernière est simulée par des lampes d'un flux lumineux de 1050 lm.

Différentes mousses PU ont été découpées en petits rectangles d'environ 1 cm de largeur, 2 cm de longueur et environ 0,5 cm d'épaisseur, tous les échantillons ont été pesés avant d'être mis dans la chambre climatique (Figure 27).

Ils ont été soumis à une température de 50 °C et un taux d'humidité de 70% pendant une durée de 81 jours en effectuant des pesées chaque 7 jours pour visualiser le changement de masse.

Ce test a été effectué sur sept échantillons de mousses différentes dont les formulations sont présentées dans le Tableau 10.

(F1 100, F2 100, F1 60, F2 60, F1 40, F2 40, M indus.)



Figure 27 : Photo des échantillons de mousses dans l'enceinte de vieillissement accéléré

La Figure 28 montre l'ordre selon lequel les différentes mousses ont été arrangées dans l'enceinte de vieillissement accéléré.

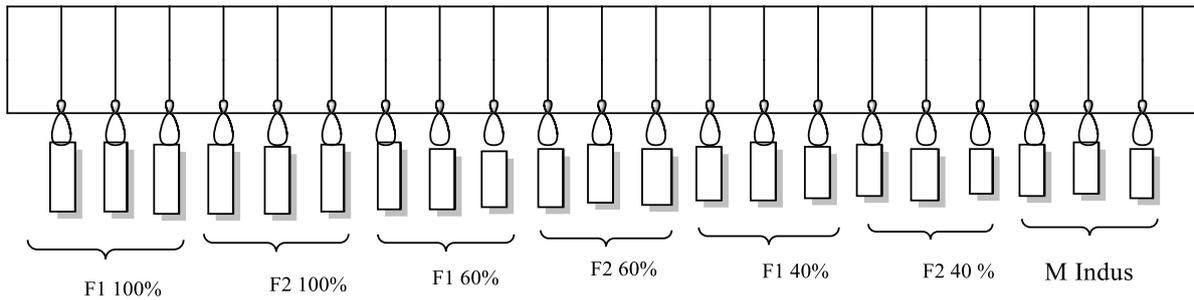


Figure 28 : Organisation des mousses dans l'enceinte de vieillissement accéléré

### 2.4.1 Perte de masse (taux de vieillissement)

La perte de masse des différentes mousses soumises au test de vieillissement accéléré est exprimée en pourcentage selon la formule suivante : [54]

$$\%Perte\ de\ masse = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Avec :  $m_0$  : masse initiale de la mousse.  
 $m_t$  : masse de la mousse au temps t.

## 2.5 Caractérisation des substrats

### 2.5.1 Analyse des échantillons par microscope optique

Afin de suivre les modifications de la surface du matériau suite au test de vieillissement accéléré, on a procédé à cette technique d'analyse à l'aide d'un microscope optique de marque OPTIKA avec un agrandissement  $\times 4$ .

### 2.5.2 Analyse par spectroscopie FTIR

Les modifications structurales survenues au cours du vieillissement des échantillons ont été suivies par une analyse spectroscopique FTIR en mode de réflexion totale atténuée (ATR) à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR SHIMADZU®. Cinquante scans ont été collectés pour chaque mesure sur la plage spectrale 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

---

# **Chapitre 3**

## **Résultats et interprétations**

### 3 Chapitre 3 : Résultats et Interprétations

#### 3.1 Caractérisation du sol utilisé

##### 3.1.1 Caractéristiques du sol

Les caractéristiques du sol utilisé sont regroupées dans le Tableau 11.

Tableau 11: Caractéristiques du sol utilisé

pH	8,25
Matière organique MO%	3,81
Taux d'humidité%	5,21
Carbone organique %	1,26
Biomasse initiale (UFC/g de sol)	17500

##### 3.1.2 Composition du sol

La composition du sol utilisé est donnée dans le Tableau 12.

Tableau 12: Composition du sol utilisé

Argiles : 0 à 0,002 mm ;	26,10%
Limons fins : 0,002 mm à 0,02 mm	19,6%
Limons grossiers : 0,02 mm à 0,05 mm	7,48%
Sables fins : 0,05 mm à 0,2 mm	17,77%
Sables grossiers : 0,2 mm à 2 mm	29,05%

#### 3.2 Résultats de la biomasse bactérienne

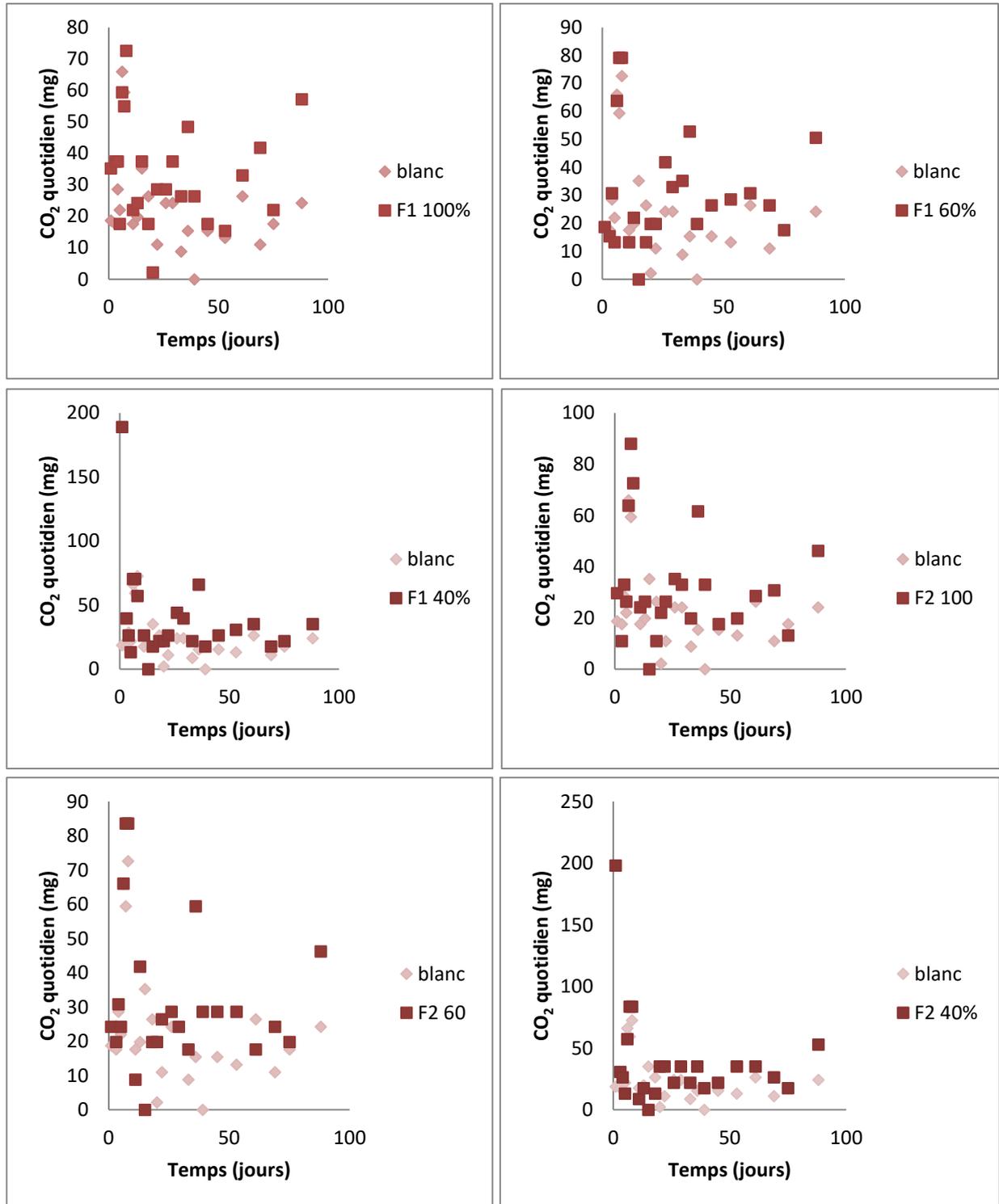
Après l'enfouissement les résultats de dénombrement de la biomasse bactérienne ont donné un nombre d'UFC allant de  $100 \cdot 10^5$  à  $200 \cdot 10^5$  pour tous les échantillons (F1 100, F2 100, F1 60, F2 60, F1 40, F2 40, M indus et polyol) et une valeur de 19000 UFC pour le sol blanc.

Cette croissance importante des micro-organismes dans les sols contenant les échantillons s'explique par l'utilisation des nutriments présents dans le sol et des fragments des échantillons de mousses comme substrats et cela grâce aux réactions enzymatiques induites par le métabolisme microbien. Pour le sol blanc, la croissance s'explique par la consommation des nutriments présents dans le sol.

### 3.3 Étude de la biodégradation des mousses pas le test de respirométrie

#### 3.3.1 Production quotidienne de CO<sub>2</sub>

Les courbes de production journalière de CO<sub>2</sub> obtenues après 90 jours d'incubation pour les différents échantillons (sol blanc, mousses : F1 100, F1 60, F1 40, F2 100, F2 60, F2 40, M indus et le polyol) sont représentées par la Figure 29 et la Figure 30. Le tableau correspondant est donné en annexe C.1.



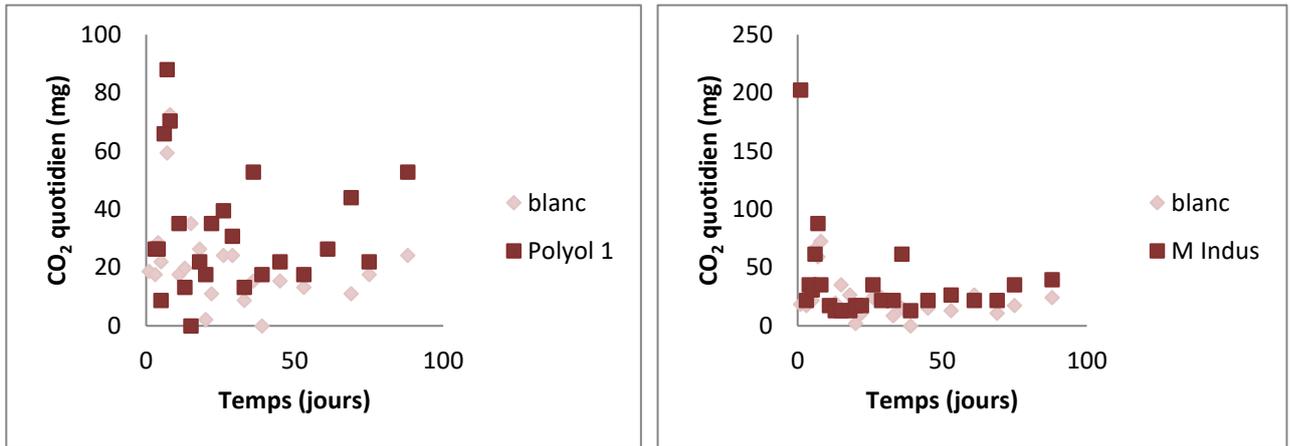


Figure 29 : Production quotidienne de CO<sub>2</sub> dégagé par chaque échantillon, comparée au sol blanc en fonction du temps

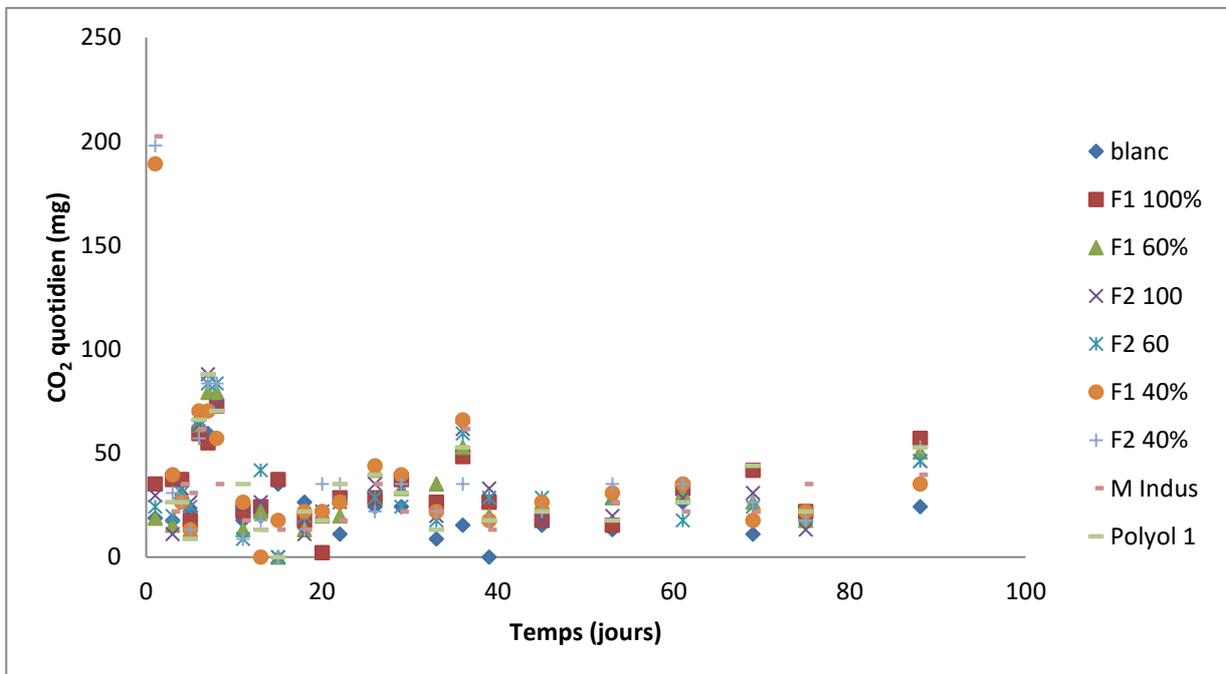


Figure 30 : Production quotidienne de CO<sub>2</sub> dégagé par tous les échantillons en fonction du temps

Les résultats montrent que dans le cas des différents échantillons : F1 100, F1 60, F1 40, F2 100, F2 60, F2 40, M indus et le polyol l'activité respirométrique se déroule selon deux (02) phases.

- Phase 1 :** Une première phase dans laquelle on observe un dégagement de CO<sub>2</sub> et qui correspond à la biodégradation des substances les plus facilement métabolisables ; cette phase s'étale jusqu'au huitième jour pour certains échantillons. Les plus grandes quantités de CO<sub>2</sub> produites ont été enregistrées au :

  - Premier jour pour les mousses F1 40, F2 40 et M indus, ces quantités sont respectivement égales à 189,2 mg, 198 mg et 202,4 mg
  - Septième jour pour les échantillons : F1 60, F2 100, F2 60 et polyol et elles sont respectivement égales à : 79.2 mg, 88 mg, 83.6 mg et 88 mg.

-Huitième jour pour le sol blanc et l'échantillon F1 100 dont la valeur est égale à 72.6 mg pour les deux.

- Phase 2 : La phase de décroissance de l'activité biologique commence, du fait de la diminution des composés facilement métabolisables. La minéralisation continue, mais lentement et se caractérise par un faible dégagement de  $CO_2$  en marquant dans certaines périodes une légère augmentation liée à la biodégradation de substances plus résistantes.

D'une façon globale, il peut être noté que la quantité de  $CO_2$  quotidienne produite dans le sol enrichi par les différents échantillons de mousses et du polyol est légèrement plus importante que celle produite par le sol blanc.

Ce dégagement de  $CO_2$  est témoin du métabolisme des micro-organismes qui ont utilisé des parties des échantillons de mousses comme substrat et cela par les réactions d'hydrolyse que subissent les groupements uréthane et ester et les réactions d'oxydation que subissent les groupements éthers.

Nous pouvons justifier les grandes quantités de  $CO_2$  qui ont été dégagées par les mousses F1 40, F2 40 et M indus par le fait qu'elles contiennent les plus importantes quantités de polyol polyester par rapport aux autres mousses et les groupements esters sont les plus susceptibles de subir les réactions d'hydrolyse. Donc dès leur présence dans le sol, ces mousses seront hydrolysées par l'eau qui y est présente et par les enzymes microbiennes et seront ainsi facilement métabolisables par les micro-organismes.

Les réactions d'hydrolyse qui pourraient avoir lieu sont données par la Figure 31 [63].

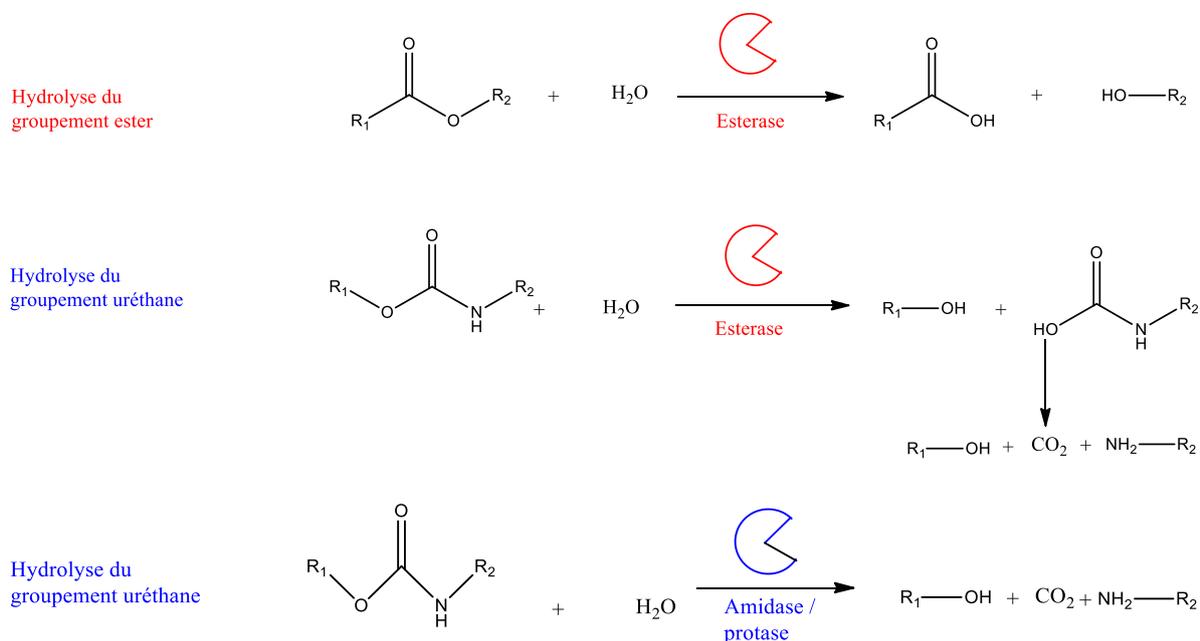
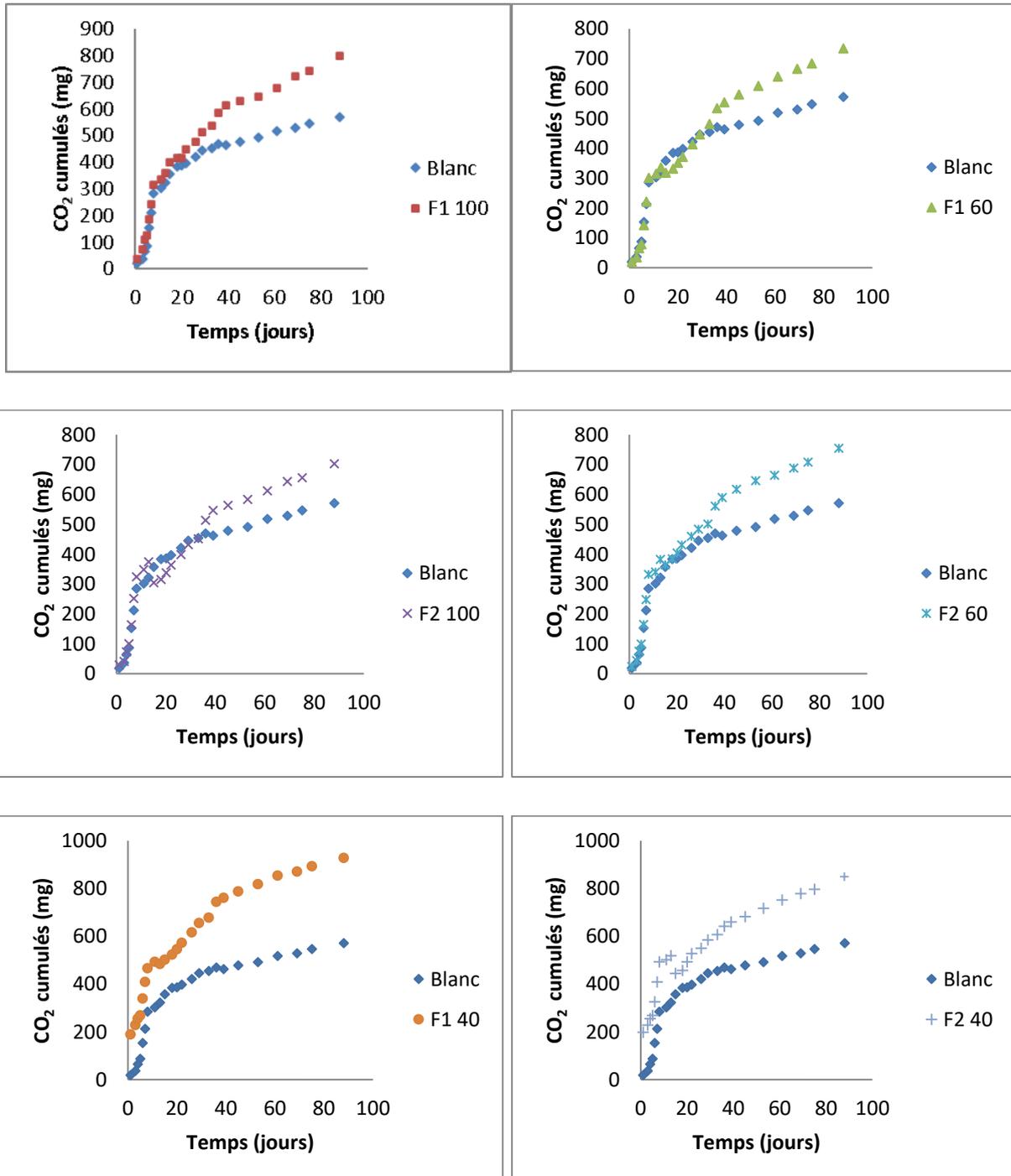


Figure 31 : Réactions d'hydrolyse pouvant avoir lieu lors de la biodégradation du polyuréthane

### 3.3.2 Production cumulée de CO<sub>2</sub>

Les courbes de production cumulée de CO<sub>2</sub> obtenues après 90 jours d'incubation pour les différents échantillons (sol blanc, mousses : F1 100, F1 60, F1 40, F2 100, F2 60, F2 40, M indus et le polyol) sont représentées par la Figure 32 et la Figure 33. Les tableaux correspondants sont donnés en annexe C.2.



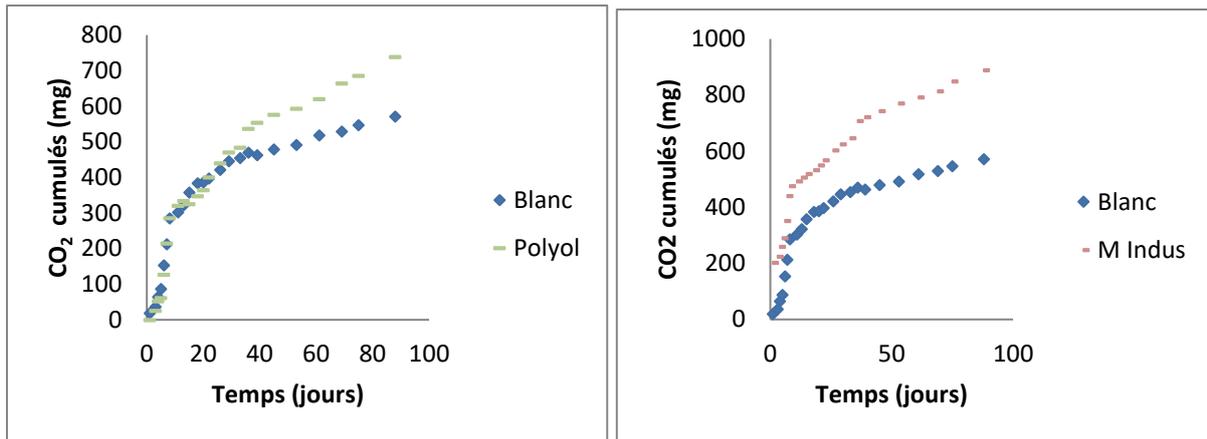


Figure 32 : Production cumulée de CO<sub>2</sub> dégagé par chaque échantillon, comparée au sol blanc en fonction du temps

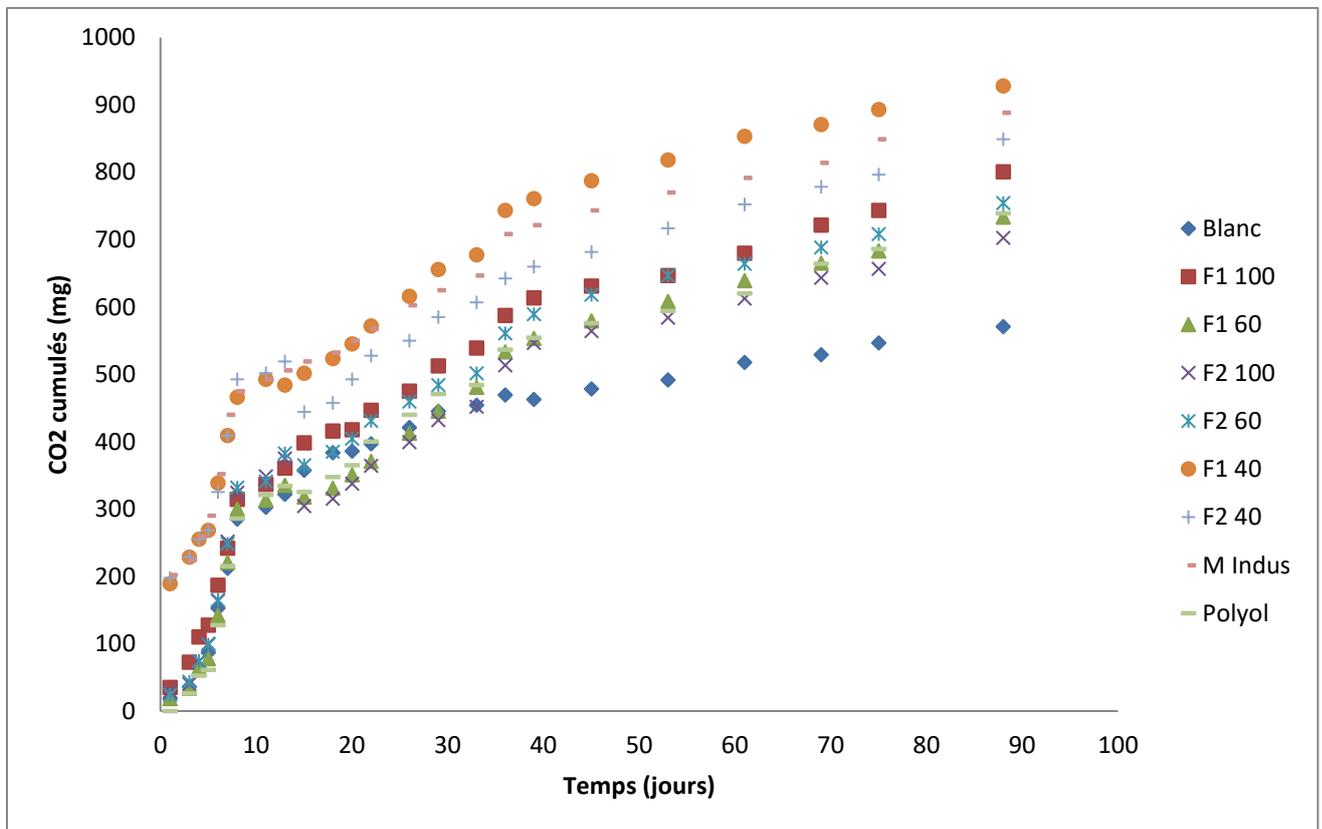


Figure 33 : Production cumulée de CO<sub>2</sub> pour tous les échantillons en fonction du temps

Nous remarquons que la quantité de CO<sub>2</sub> cumulé produite dans le sol enrichi par les différents échantillons de mousses et du polyol dépasse celle produite par le sol témoin (le blanc) (Figure 33) Cela témoigne de la biodégradabilité des échantillons par les micro-organismes présents dans le sol.

Les résultats montrent aussi que la production cumulée est plus élevée dans le sol enrichi par les mousses F1 40, F2 40 et M indus en comparaison avec les autres échantillons qui marquent des taux rapprochés et ceci pendant toute la durée du test.

Nous remarquons qu'à partir du 40<sup>-ème</sup> jour, les quantités cumulées de CO<sub>2</sub> sont moindres et le dégagement se poursuit lentement. Nous pouvons donc dire que les micro-organismes s'adaptent au fur et à mesure que le temps passe pour parvenir à biodégrader plus de substances.

### 3.4 Étude du vieillissement accéléré des mousses

#### 3.4.1 Pertes de masse des mousses vieilles

Les courbes de pourcentage de perte de masse obtenues après 13 semaines de vieillissement accéléré pour les différents échantillons de mousses (F1 100, F1 60, F1 40, F2 100, F2 60, F2 40 et M indus) sont représentées par la Figure 34 et la Figure 35. Les courbes de perte de masse de chaque mousse comparée à celle de la mousse industrielle sont données en annexe C.3 et les tableaux correspondants sont donnés en annexe C.4.

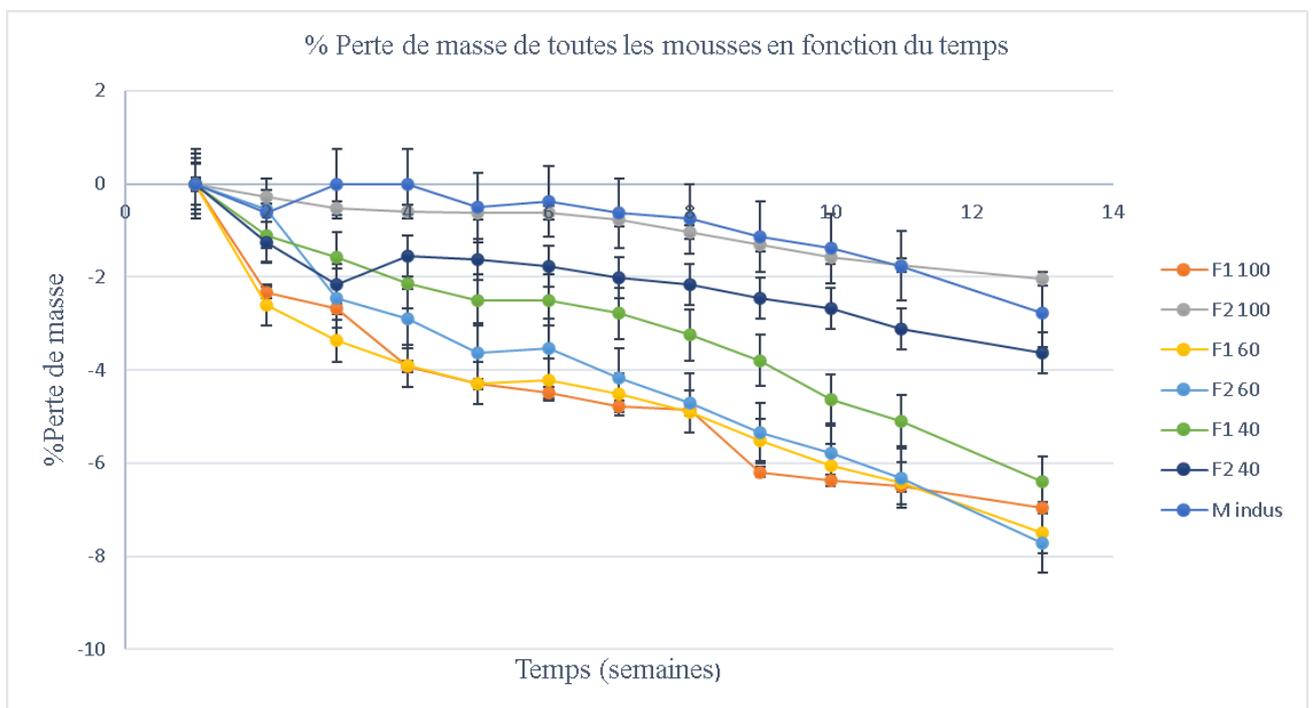


Figure 34 : Pertes de masse (%) de toutes les mousses en fonction du temps

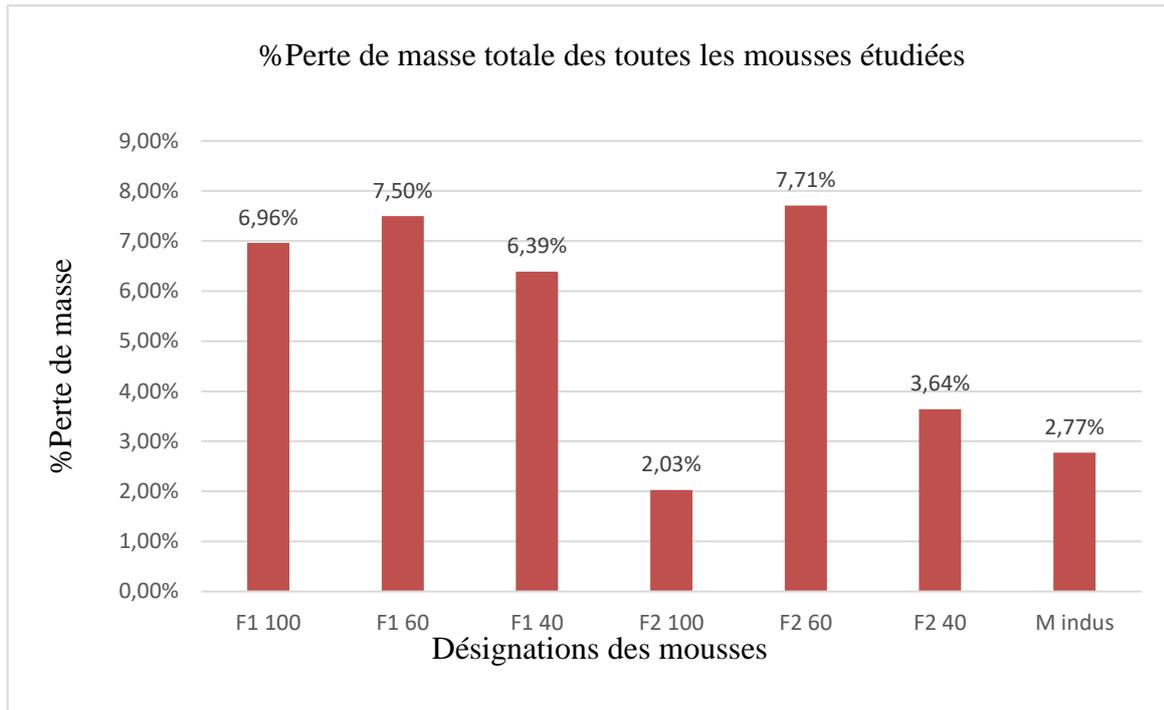


Figure 35 : Histogramme des pertes de masse des différentes mousses (%) après 13 semaines de vieillissement accéléré

À partir des résultats obtenus, nous remarquons une augmentation progressive du pourcentage de perte de masse dès le début du test de vieillissement accéléré pour toutes les mousses.

Nous distinguons que les mousses F1 100, F1 60, F2 60, F1 40 et F2 40 ont eu une perte de masse plus importante que celle de la mousse industrielle ce, qui signifie que la composition de ces mousses est plus facilement dégradable que celle de la mousse industrielle.

Nous remarquons que la perte de masse par vieillissement de la mousse F2 100 est très proche de celle de la mousse industrielle.

À partir de la Figure 34 et la Figure 35 nous constatons que la mousse F2 60 est la plus dégradée par rapport aux autres mousses, car elle a eu la plus importante perte de masse, qui est de 7,71%, suivi de la mousse F1 60 dont le pourcentage de perte de masse est proche de celui de la mousse F2 60 et qui est égal à 7,50%, puis les mousses F1 100 et F1 40 qui ont des pourcentages de perte de masse respectivement de 6,96% et 6,39%.

Ces résultats signifient que la composition des mousses F1 60, F2 60, F1 100 et F1 40 est moins résistante à la dégradation sous l'effet de l'humidité, la température et la lumière que celle des mousses F2 100, F2 40 et M indus.

Nous pouvons dire que cette perte de masse est due aux effets combinés de la température et les rayonnements qui induisent des réactions radicalaires par photo et thermo oxydation et de l'humidité qui induit des réactions d'hydrolyse, car ces réactions engendrent la scission des chaînes, la volatilisation du CO<sub>2</sub> et la dégradation des mousses.

### 3.4.2 Évolution de la couleur et de la structure des mousses au cours du test de vieillissement accéléré

La Figure 36 montre les photos des mousses soumises au test de vieillissement accéléré (F1 100, F2 100, F1 60, F2 60, F1 40, F2 40 et M indus) au cours des 13 semaines du test.

Semaine 1



Semaine 2



Semaine 3



Semaine 4



Semaine 5



Semaine 6



Semaine 7



Semaine 8



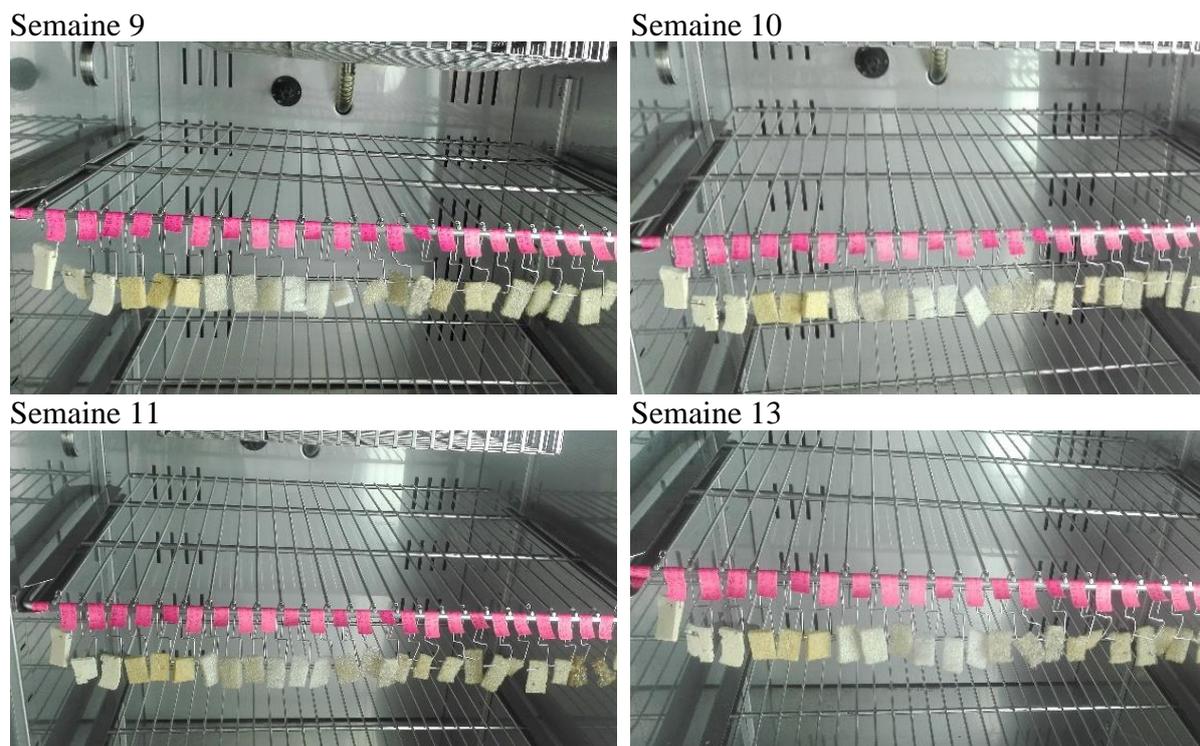


Figure 36 : Photos des mousses au cours du test de vieillissement accéléré

Nous remarquons, d'après la Figure 36, un changement de la couleur des mousses dès la première semaine de vieillissement, ce changement de couleur s'accroît avec la durée du test.

Nous remarquons que toutes les mousses se sont imprégnées d'une couleur jaune qui est très visible pour les échantillons de mousse F2 100 et F2 40 et est légère pour le reste des mousses. Il faut noter que les échantillons de la mousse F2 100 sont devenus les plus jaunâtres par rapport aux autres, car initialement ces échantillons de mousse avaient une couleur légèrement jaune, contrairement aux autres échantillons qui étaient blancs.

Ce changement de couleur s'explique par la présence de composés quinones issues de la photo-oxydation des groupements uréthane et isocyanates qui absorbent le rayonnement UV et une partie de la lumière visible au cours du test de vieillissement.

Nous avons remarqué que la mousse F1 100% a subi des fissurations au niveau de sa surface et nous avons aussi remarqué que la surface de toutes les mousses s'effrite légèrement au toucher et cela après quelques semaines de vieillissement à cause de l'effet de l'humidité, de la température et du rayonnement.

### 3.4.3 Étude des mousses vieilles par microscope optique

La Figure 37 représente les photos des différentes mousses (F1 100, F2 100, F1 60, F2 60, F1 40, F2 40 et M indus) sous microscope optique avant et après le test de vieillissement accéléré.

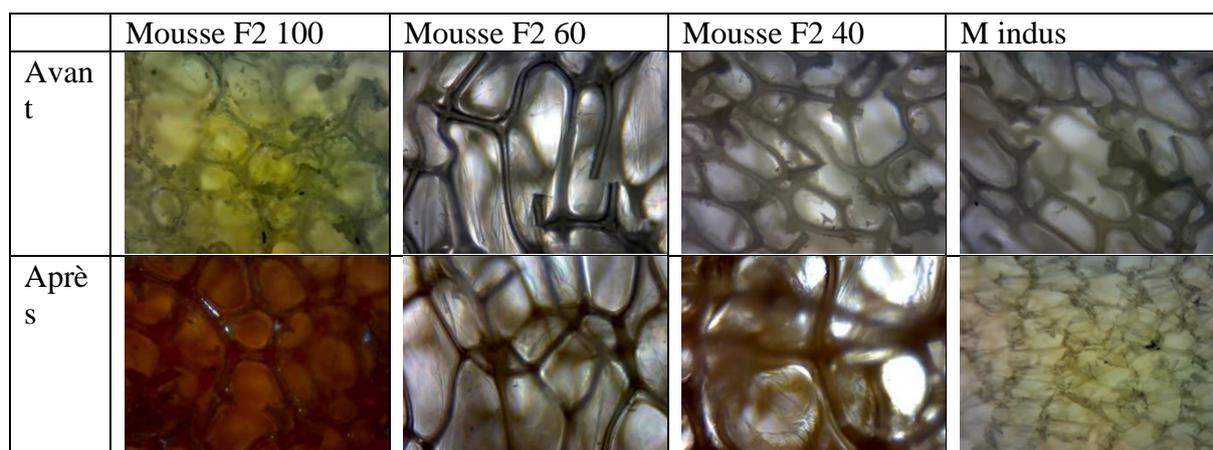
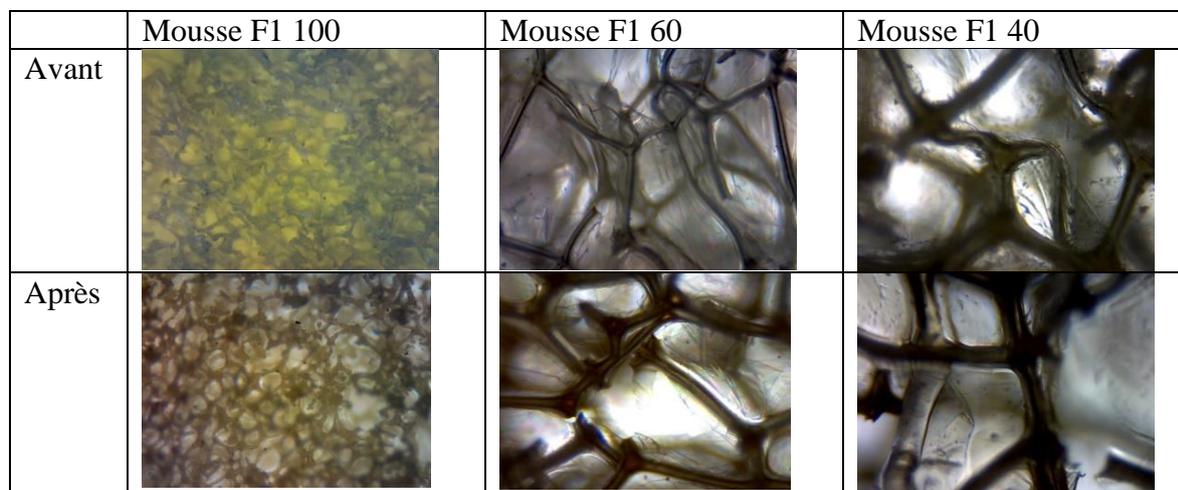


Figure 37 : Photos au microscope optique des mousses avant et après le test de vieillissement accéléré

Les photos prises par le microscope optique (avant et après vieillissement) confirment les résultats trouvés précédemment. En remarquant que les mousses ont subi un changement de couleur et d'aspect suite aux effets combinés de la température, de l'humidité et de la lumière (rayonnements).

### 3.4.4 Étude des mousses vieilles par analyse spectroscopique FTIR

La Figure 38 donne les spectres IR des deux mousses F1 100 et M indus avant et après le test de vieillissement accéléré.

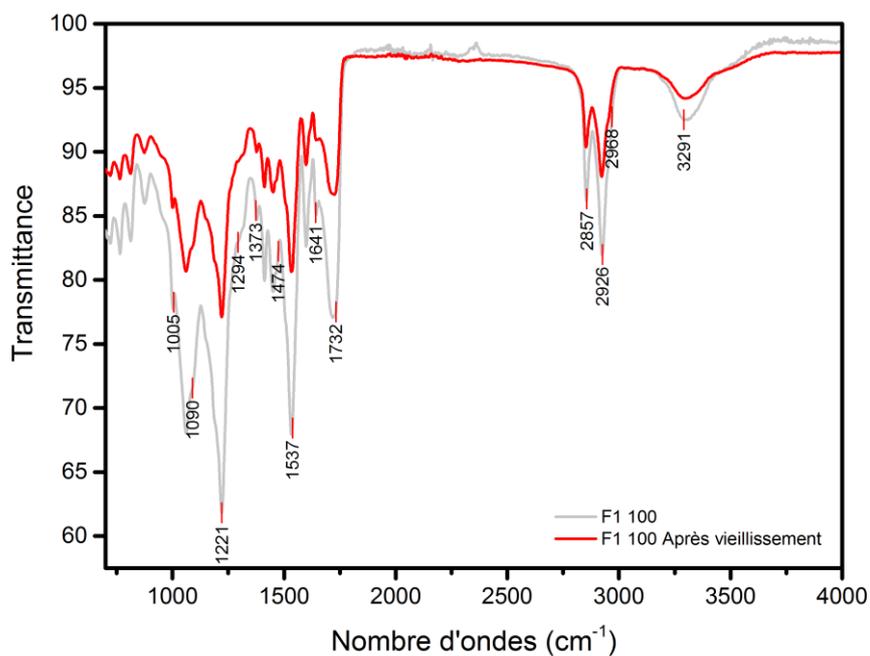
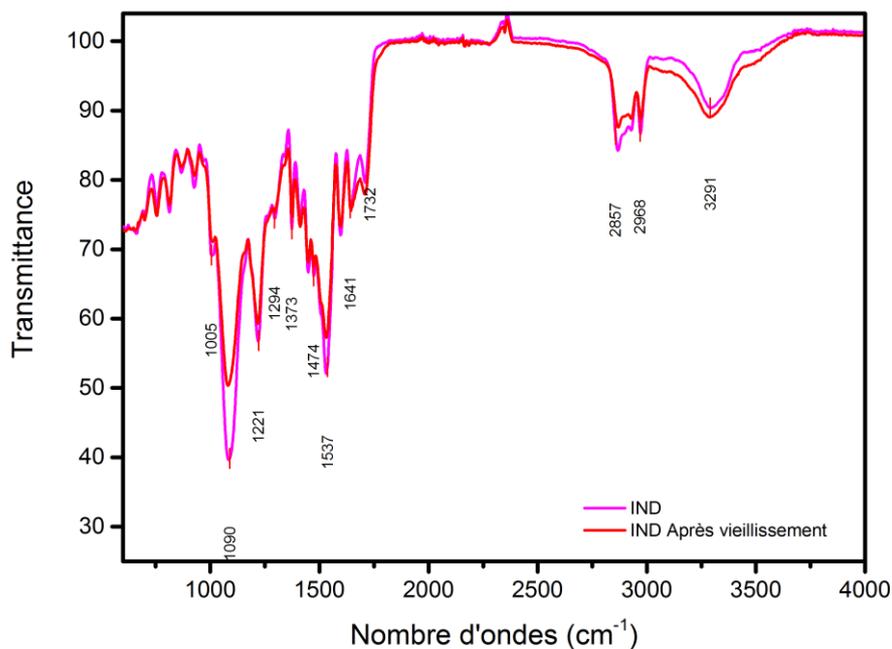


Figure 38 : Spectres IR des mousses F1 100 et M indus avant et après vieillissement

Les Tableau 13 et Tableau 14 donnent les différents composés correspondant aux longueurs d'ondes visualisées dans les spectres IR des mousses F1 100 et M indus respectivement.

- **Spectre IR F1 100% :**

Tableau 13 : Groupes caractéristiques présents dans le spectre IR de la mousse F1 100

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Identification
1090	C-O-C (éther)
1221	C-O (uréthane)
1373	CH <sub>2</sub> éther
1474	CH <sub>2</sub>
1537	N-H et C-N
1641	C=O urée
2857-2968	CH <sub>2</sub>
3921	N-H

- **Spectre IR M indus :**

Tableau 14 : Groupes caractéristiques présents dans le spectre IR de la mousse M indus

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Identification
1090	O-CH <sub>2</sub>
1221	C-O (uréthane)
1474	CH <sub>2</sub>
1537	N-H et C-N
1641	C=O urée
1732	C=O ester
2857-2968	CH <sub>2</sub>
3921	N-H

D'après la Figure 38, nous remarquons une diminution de l'intensité de plusieurs bandes d'absorption dans le cas des deux mousses. Cela peut être justifié par la scission des liaisons éther, ester et uréthane dues à la dégradation du composé sous l'effet de la photo et thermo-oxydation induites par la température et les rayonnements, ainsi qu'à l'hydrolyse induite par l'humidité, ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

---

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

La première partie de notre étude avait pour objectif l'évaluation de la biodégradation des mousses PU synthétisées à base d'une huile de tournesol époxydée dans un sol caractérisé préalablement et ceci en utilisant le dispositif de respirométrie.

À partir des tests réalisés au niveau du laboratoire, nous avons constaté la présence naturelle de micro-organismes dans le sol. Cela nous indique que l'étude de la biodégradation du polymère peut être effectuée dans ce sol.

Le test de biodégradation a duré 90 jours et nous a permis de constater :

- Un dégagement de CO<sub>2</sub> qui est témoin de la consommation des nutriments présents dans le sol et aussi des échantillons de mousses par les micro-organismes.
- La quantité de CO<sub>2</sub> dégagé dans les différents échantillons de mousses soumises au test de biodégradation est supérieure à celle émise par le sol blanc.
- Le nombre des micro-organismes présents dans le sol a augmenté à la fin de l'essai cela signifie que ces derniers se sont multipliés en utilisant le polymère comme substrat.
- Le dégagement de CO<sub>2</sub> n'a pas atteint une phase stationnaire, il est en croissance continue, mais lente, les micro-organismes sont donc encore en phase d'adaptation et la biodégradation n'est pas achevée.

La deuxième partie de notre étude a porté sur un test de vieillissement accéléré a duré 13 semaines et nous a permis de donner les conclusions suivantes :

- Les taux de vieillissement diffèrent d'une mousse à l'autre.
- Le taux de vieillissement maximal a été enregistré pour la mousse F2 60 qui est de 7,71% et la mousse F1 60 d'une valeur proche de 7,50%.
- Le taux de vieillissement minimal a été enregistré pour la mousse F2 100.
- Toutes les mousses sauf la F2 100 avaient un taux de vieillissement supérieur à celui de la mousse industrielle.
- Enfin, toutes les mousses ont été légèrement affectées par le test de vieillissement accéléré et ceci en enregistrant un changement de couleur, de légères ruptures de chaînes ainsi qu'une perte de masse relativement faible sous l'impact des trois paramètres : humidité, température et rayonnements.

13 semaines de vieillissement accéléré correspondent à environ 2 à 4 ans en conditions réelles, en considérant le pourcentage de perte de masse le plus élevé, une mousse qui perd 7,71% de sa masse en 2 à 4 ans, perdrait 100% de sa masse en environ 25 à 50 ans :

- En termes d'usage, une perte de masse de 7,71% au bout de 2 à 4 ans nous permet de suggérer les applications suivantes pour les mousses synthétisées : amortisseurs de choc, emballage, rembourrage de sièges, literie et jouets.

Il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude de considérer les aspects suivants :

- ✓ Prolonger la durée de l'essai de biodégradation.
- ✓ Identifier les souches responsables de la biodégradation.
- ✓ Analyser les substances présentes dans le sol en fin du test de biodégradation pour déterminer s'il y a présence de résidus toxiques ou non et de déterminer les mécanismes qui ont pu avoir lieu avec précision.
- ✓ Faire l'étude sur différents types de sol pour pouvoir évaluer l'influence quantitative des micro-organismes présents dans le sol sur la biodégradation.

---

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] Plastics Europ, “*An analysis of European plastics production, demand and waste data,*” *Plastics - the Facts 2019*, pp. 1-14,2019.
- [2] H. Bewa, “*Matériaux polymères biodégradables et applications: Note de Synthèse II,*” Ademe, pp. 1–16, 2006.
- [3] P.Gautron, “*Valorisation et recyclage des déchets,*” *Technique de l’Ingénieur*, pp.1-18, 1990..
- [4] C.Papaspyrides and J.Poulakis, “*Recycling plastics,*” *Concise Polymeric Materials Encyclopaedia*.pp.1406-1409, 1999..
- [5] Y. Li, X. Luo, and S. Hu, “*Bio-based Polyols and Polyurethanes*”, Springer , India, 2015.
- [6] C.K.Williams and M. A. Hillmyer, “*Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews*”, *Polymer Reviews*, pp.1-10 ,2008.
- [7] R. O. Ebeuele, “*Polymer science and technology*”. CRC press, Nigeria,2000.
- [8] N. Karak, “*Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications*”. Elsevier,United Kingdom,2012.
- [9] C. Jacquot, “*Vieillessement des biopolymères : étude structurale et fonctionnelle,*” Université de Lorraine, thèse de doctorat, 2013.
- [10] R. Babu, R.P., O’Connor, K. & Seeram, “*Current progress on bio-based polymers and their future trends,*” *Progress in Biomaterials*,pp.1-16 2013.
- [11] M. Zinet, “*Modélisation de la cristallisation des polymères dans les procédés de plasturgie : quantification des effets thermiques et rhéologiques,*” INSA de Lyon, thèse de doctorat,2010.
- [12] R. J.Young and P. A.Lovell, “*Introduction to polymers*”,CRC Press,United States 2011.
- [13] 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, 2011.
- [14] F. Zafar, E.Sharmin, “*Polyurethane*”, BoD-Books on Demand, Croatia, 2012.
- [15] H. Fan and Dr. F.-H. Hsieh, “*Polyurethane foams made from bio-based polyols.* ” Université du Missouri, 2011.
- [16] M. Szycher, “*Szycher's handbook of polyurethanes,*” CRC Press,United States, 2012.
- [17] M. F. Sonnenschein,“*Polyurethanes science, technology, markets and trends,*” Jhon Wiley and Sons,United States 2014.
- [18] K. Ashida,“*Polyurethane and related Foams:Chemistry and technology,*”CRC Press, United States 2006.
- [19] Marketsandmarkets, “*Polyurethane global market size forecast 2023,*” 2018. [Accessed: 20-May-2020].
- [20] Lucintel, “*Growth Opportunities in the Global Polyurethane Foam Market.*” 2017. [Accessed: 20-May-2020].
- [21] M. Ionescu, “*Chemistry and technology of polyols for polyurethanes.*” iSmithers Rapra Publishing, United Kingdom, 2005.
- [22] Statista, “*Production of major vegetable oils worldwide from 2012/13 to 2019/2020, by type.*” 2020. [Accessed: 10-Jul-2020].
- [23] X. & Par. P. Xavier, “*Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales),*” *Techniques de l’ingénieur*, pp.17-18, 2008.
- [24] F. D. Gunstone,“*Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses,*” John Wiley and Sons, United Kingdom, 2011.

- [25] C. Alimentarius, “*Codex alimentarius standard for named vegetable oils*,” Codex stan, pp. 1–9, 2019.
- [26] M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, “*Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates*,” Polymer Degradation and Stability, pp. 245–249, 2003.”
- [27] B. Bouchareb, “*Étude de l'utilisation de l'huile de tournesol époxydée comme plastifiant du PVC Soutenu*,” Université de Setif, thèse de doctorat, 2005.
- [28] J. P. Greene, “*Sustainable Plastics Environmental Assessments of Biobased, Biodegradable, and Recycled Plastics*,” John Wiley and Sons, United states, 2014.
- [29] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, “*Biological degradation of plastics: A comprehensive review*,” Biotechnology Advances, pp. 246–265, 2008.
- [30] E. Bastioli, Catia, “*Handbook of Biodegradable Polymers (2nd Edition)*.” iSmithers Rapra Publishing, United Kingdom, 2016.
- [31] J. D. Gu, “*Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances*,” International Biodeterioration & biodegradation, pp. 69–91, 2003.
- [32] S. Grima, V. Bellon-Maurel, P. Feuilleley, and F. Silvestre, “*Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: A review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations*,” Journal of Polymymers and the Environment, pp. 183–195, 2000.
- [33] E. Pellizzi, “*Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes*,” université d'Evry Val d'Essonne, thèse de doctorat, 2012.
- [34] N. Mahajan and P. Gupta, “*New insights into the microbial degradation of polyurethanes*,” RSC Advances, pp. 41839–41854, 2015.
- [35] C. Bastioli, “*Handbook of biodegradable polymers*.” Rapra Technology, United Kingdom, 2005.
- [36] A.S.Davidovic, “*Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire*,” Univerité du Sud Toulon Var, thèse de doctorat, 2006.
- [37] H. Bewa, “*Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables*,” Ademe, pp. 1–10, 2005.
- [38] P Lavelle . A Spain, “*Soil ecology*.” Springer Science & Business Media, Spain, 2001.
- [39] D. Hillel and L. W. De Backer, “*L'eau et le sol: principes et processus physiques*.” Leuven, Belgium, 1974.
- [40] S. Henin, “*Cours de physique du sol*,” ORSTOM Ed. Paris, 1976.
- [41] P. Davet, “*Vie microbienne du sol et production végétale*,” Edition Quae. Paris, 1996.
- [42] S. Audisio and G. Béranger, “*Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment, le génie civil et les ouvrages industriels*.” Presses polytechniques et universitaires romandes, Italie, 2010.
- [43] M. Robert, “*Le sol:: Interface dans l'environnement, ressource pour le développement*,” Elssevier, France, 1996.
- [44] J. M. G. & M. Aragno, “*Le sol vivant*,” Presses polytechniques et universitaires romandes, Italie, 2010.
- [45] K.H. Head and R.J. Epps, “*Manual of soil laboratory testing*,” Pentech Press, London, 1980.
- [46] ISO, “*ISO148552-2 Determination of the ultimate aerobic under controlled composting evolved carbon dioxide-dioxide evolved in a laboratory-scale test*,” 2007.
- [47] M. Robert., “*Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*,” Cahiers Agricultures, pp.20-34, 1992.

- [48] I.S.O, “ISO 14855-1999 Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide,” 1999.
- [49] D. Baize, “Guide des analyses en pédologie 2e édition, revue et augmentée.” Edition Quae, France, 2000.
- [50] P. A. Roger and J.-L. Garcia, “Introduction à la microbiologie du sol.” Université de Provence, France, 2001.
- [51] C. S. Shah, M. J. Patni, and M. V. Pandya, “Accelerated aging and life time prediction analysis of polymer composites: a new approach for a realistic prediction using cumulative damage theory,” *Polymer Testing*, pp. 295–322, 1994.
- [52] M. H. Mohamedou Isselmou, “Applications des méthodes de l’analyse thermique à l’étude du vieillissement des polymères,” Université Blaise Pascal, thèse de doctorat, 2013.
- [53] L. Joanna, C. Bogusław, P. S. Joanna, and K. Moraczewski, “The Effect of UV Radiation on the Properties of Rigid PUR-PIR Foam,” *Advances in Polymer Technology*, pp. 483–490, 2017.
- [54] J. Liszkowska, K. Moraczewski, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, and M. Isbrandt, “The effect of accelerated aging conditions on the properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams modified by cinnamon extract,” *Applied Sciences*, pp. 2663, 2019.
- [55] N. Yarahmadi, A. Vega, and I. Jakubowicz, “Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam,” *Polymer Degradation and Stability*, pp. 192–200, 2017.
- [56] R. Maignien, “Manuel de Prospection Pédologique,” Office de la recherche scientifique et technique outre-mer, ORSTOM, France, 1969.
- [57] ISO, “ISO 10390-2005 ‘Qualité du sol - Détermination du pH.’” 2005.
- [58] J. G. Marc Pansu, “Handbook of soil analysis,” Springer Science & Business Media, France, 2008.
- [59] M. A. Bahlaoui, “Microbiologie & Bio-ingénierie,” *Cours Microbiol. & Environnement*, pp. 1-35, 2006.
- [60] V. Sabin, “Essais normalisés d’environnement des plastiques,” *Techniques de l’Ingénieur*, p. 33, 2011.
- [61] ASTM standard D5988-03, “Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting,” 2012.
- [62] ISO, “ISO 17556-2019 Plastiques — Détermination de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans le sol par mesure de la demande en oxygène dans un respiromètre ou de la teneur en dioxyde de carbone libéré,” 2019
- [63] A. Magnin, E. Pollet, V. Phalip, and L. Avérous, “Evaluation of biological degradation of polyurethanes,” *Biotechnology Advances*, p. 107457, 2020.

---

# **Annexes**

## Annexes

### A. Analyses du sol

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

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

#### A.2 Analyse granulométrique par sédimentation : Méthode à la pipette de Robinson

##### Principe :

Détermination des 5 classes de particules minérales identifiées par leur taille selon l'échelle d'ATTERBERG après destruction de la matière organique.

L'analyse passe par deux étapes :

- 1- Destruction de la matière organique et des agrégats à l'eau oxygénée (On laisse pendant une nuit).
- 2- L'addition d'héxamétaphosphate de sodium à 80% dans des allonges remplies d'eau distillée à 1 litre, pour une mise en suspension des particules du sol, et la dispersion des particules d'argile.

La séparation des différentes classes s'effectue par sédimentation gravitaire pour les fractions fines (< 500mm) et par tamisage pour les fractions supérieures.

##### Calculs

$$\text{Argile (\%)} = \frac{(P_x - P_0) * 1000 * 100}{20 * 10} \times \text{coefficient de correction}$$

$$A + LF (\%) = \frac{(P_x - P_0) * 1000 * 100}{20 * 10} \times \text{coefficient de correction}$$

$$A + LG + LG (\%) = \frac{(P_x - P_0) * 1000 * 100}{20 * 10} \times \text{coefficient de correction}$$

$$SF (\%) = \frac{P_x * 1000}{10} \times \text{coefficient de correction}$$

$$SG (\%) = \frac{P_x * 1000}{10} \times \text{coefficient de correction}$$

Avec : Coefficient de correction =  $\frac{100}{100-(MO\%+H\%)}$

$P_x$ : Poids de l'échantillon

$P_0$ : Poids de dispersant (hexamétaphosphate de sodium)

A : Argile

LF : Limon fin

LG : Limon grossier

SF : Sable fin

SG : Sable grossier

### A.3 Mesure de la capacité de rétention en eau :

La mesure de la capacité de rétention du sol se fait selon les étapes suivantes : [58]

- 1- Peser les creusets vides.
- 2- Mettre 10gr de sol humide dans les creusets et peser à nouveau.
- 3- Mettre les creusets dans l'étuve à 105°C pendant 24h.
- 4- Retirer les creusets de l'étuve et laisser refroidir dans un dessiccateur.
- 5- Peser à nouveau.

**Calcul**      *Capacité de rétention (%)* =  $\frac{\text{poids sol humide} - \text{poids sol sec}}{\text{poids sol sec}} \times 100$

### A.4 Mesure de l'humidité du sol

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

- 1- Peser les creusets vides.
- 2- Mettre 10gr de sol humide dans les creusets et peser à nouveau.
- 3- Mettre les creusets dans l'étuve à 105°C pendant 24h.
- 4- Retirer les creusets de l'étuve et laisser refroidir dans un dessiccateur.
- 5- Peser à nouveau.

**Calcul**      *Humidité (%)* =  $\frac{\text{poids sol humide} - \text{poids sol sec}}{\text{poids sol humide}} \times 100$

### A.5 Détermination de la matière organique (Perte au feu)

La matière organique est mesurée selon la norme (NF X 31-071).

- 1- Peser les creusets vides.
- 2- Mettre 10 g de sol humide dans les creusets et peser à nouveau.
- 3- Mettre les creusets dans l'étuve à 105°C pendant une nuit.
- 4- Retirer les creusets de l'étuve et laisser refroidir dans un dessiccateur.
- 5- Peser à nouveau.
- 6- Mettre les creusets au four à 375 °C pendant 3h.
- 7- Laisser refroidir au dessiccateur puis peser à nouveau.

$$MO (\%) = \frac{\text{poids sol sec} - \text{poids sol calciné}}{\text{poids sol sec}} \times 100$$

## A.6 Dosage du carbone organique

### Principe

La matière organique est oxydée par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. L'excès de bichromate est titré par le sel de Mohr. La réaction se fait à froid et l'oxydation est incomplète et correspond en moyenne à 77% du carbone présent dans le sol.

### Mode opératoire

Introduire une quantité de sol finement broyé dans un erlenmeyer de 350ml ou une fiole.

- Ajouter à la burette 10 ml de bichromate.
- Ajouter à l'éprouvette 20ml d'acide sulfurique concentré.
- Agiter 1min puis abandonner 30 min.

Ajouter

- 200ml d'eau.
  - 20ml d'acide phosphorique  $d=1.71$ .
  - Ou 5 g FNa.
  - 3 gouttes de diphénylamine ou plus.
- Titrer l'excès de bichromate par la solution de sel de Mohr directement dans la fiole d'attaque.

### Calculs

$$C (\%) = \frac{(10 - V_x) * 0.39}{P}$$

Avec : P : Poids su sol (g)

V : Nombre de ml de sel de Mohr utilisés

x : Terme correctif pour le sel de Mohr

**B. Test de biodégradation****B.1 Calcul de la masse de  $CO_2$  dégagé**

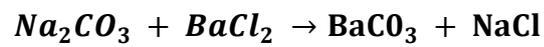
La masse de  $CO_2$  dégagé est calculée par la formule suivante :

$$mCO_2 = [HCl] * 22 * \Delta V_{HCl}$$

Avec :  $\Delta V_{HCl} = V_{HCl}(dosage\ témoins) - V_{HCl}(dosage\ des\ échantillons)$

**Note :**

- Le  $V_{NaOH}$  doit être le même pour calculer  $V_{HCl}$
- Le  $BaCl_2$  est utilisé dans le but de précipiter les carbonates selon la réaction suivante :



## Annexe C.1

Tableau 15 : Valeurs du CO<sub>2</sub> quotidien (mg)

Jours	Blanc	F1 100	F1 60	F2 100	F2 60	F1 40	F2 40	M indus	Polyol 1
1	18,7	35,2	18,7	29,7	24,2	189,2	198	202,4	0
3	17,6	37,4	15,4	11	19,8	39,6	30,8	22	26,4
4	28,6	37,4	30,8	33	30,8	26,4	26,4	35,2	26,4
5	22	17,6	13,2	26,4	24,2	13,2	13,2	30,8	8,8
6	66	59,4	63,8	63,8	66	70,4	57,2	61,6	66
7	59,4	55	79,2	88	83,6	70,4	83,6	88	88
8	72,6	72,6	79,2	72,6	83,6	57,2	83,6	35,2	70,4
11	17,6	22	13,2	24,2	8,8	26,4	8,8	17,6	35,2
13	19,8	24,2	22	26,4	41,8	-8,8	17,6	13,2	13,2
15	35,2	37,4	-17,6	-70,40	-17,6	17,6	-74,4	13,2	-8,8
18	26,4	17,6	13,2	11	19,8	22	13,2	13,2	22
20	2,2	2,2	19,8	22	19,8	22	35,2	17,6	17,6
22	11	28,6	19,8	26,4	26,4	26,4	35,2	17,6	35,2
26	24,2	28,6	41,8	35,2	28,6	44	22	35,2	39,6
29	24,2	37,4	33	33	24,2	39,6	35,2	22	30,8
33	8,8	26,4	35,2	19,8	17,6	22	22	22	13,2
36	15,4	48,8	52,8	61,6	59,4	66	35,2	61,6	52,8
39	-6,6	26,4	19,8	33	28,6	17,6	17,6	13,2	17,6
45	15,4	17,6	26,4	17,6	28,6	26,4	22	22	22
53	13,2	15,4	28,6	19,8	28,6	30,8	35,2	26,4	17,6
61	26,4	33	30,8	28,6	17,6	35,2	35,2	22	26,4
69	11	41,8	26,4	30,8	24,2	17,6	26,4	22	44
75	17,6	22	17,6	13,2	19,8	22	17,6	35,2	22
88	24,2	57,2	50,6	46,2	49,2	35,2	52,8	35,6	52,8

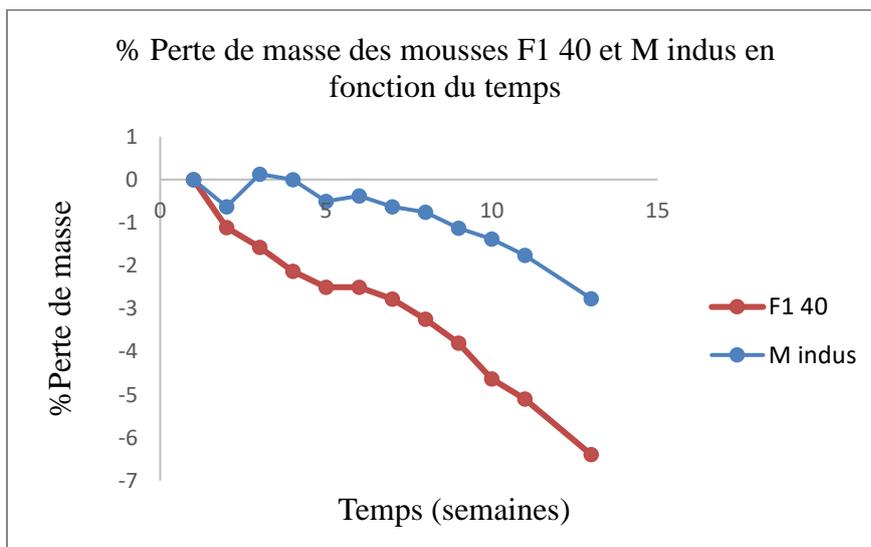
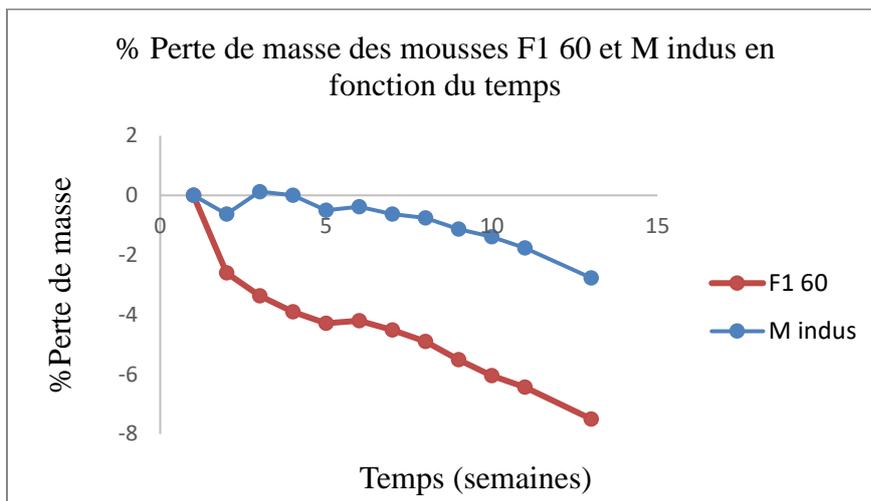
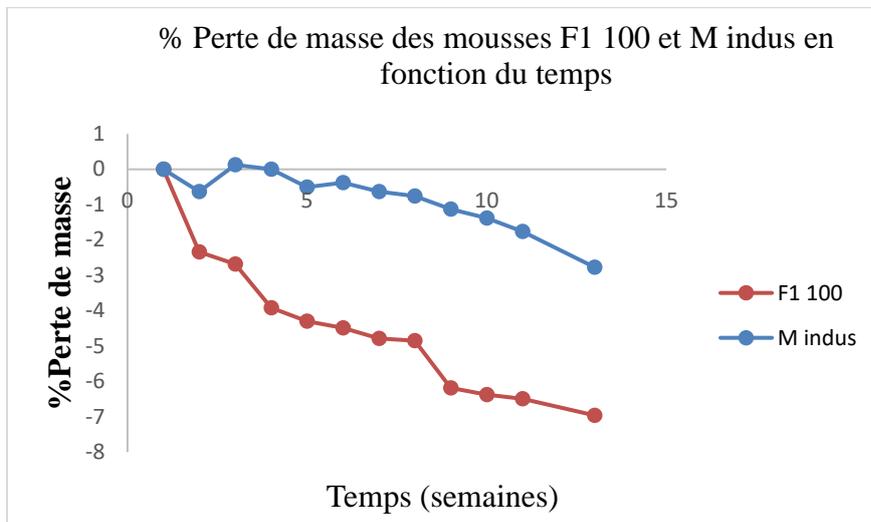
## Annexe C.2

Tableau 16 : Valeurs du CO<sub>2</sub> cumulé (mg)

Jours	Blanc	F1 100	F1 60	F2 100	F2 60	F1 40	F2 40	M indus	Polyol 1
1	18,7	35,2	18,7	29,7	24,2	189,2	198	202,4	0
3	36,3	72,6	34,1	40,7	44	228,8	228,8	224,2	26,4
4	64,9	110	64,9	73,7	74,8	255,2	255,2	259,6	52,8
5	86,9	127,6	78,1	100,1	99	268,4	268,4	290,4	61,6
6	152,9	187	141,9	163,9	165	338,8	325,6	352	127,6
7	212,3	242	221,1	251,9	248,6	409,2	409,2	440	215,6
8	284,9	314,6	300,3	324,5	332,2	466,4	492,8	475,2	286
11	302,5	330,6	313,5	348,7	341	492,8	501,6	492,8	321,2
13	323,3	360,8	335,5	375,1	382,8	484	519,2	506	334,3
15	357,5	398,2	317,9	304,7	365,2	501,6	444,4	519,2	325,6
18	383,9	415,8	331,1	315,7	385	523,6	457,6	532,4	347,6
20	386,1	418	350,9	337,7	404,8	545,6	492,8	5505	365,2
22	397,1	416,6	370,7	364,1	431,2	572	528	567,6	400,4
26	421,3	475,2	412,5	399,3	459,8	616	550	602,8	440
29	445,5	512,6	445,5	432,3	484	655,6	585,2	624,8	470,8
33	454,3	539	480,7	452,1	501,6	677,6	607,2	646,8	484
36	469,7	587,4	533,5	513,7	561	743,6	612,4	708,4	536,8
39	463,1	613,8	553,3	546,7	589,6	761,2	660	721 ,6	554,4
45	478,5	631,4	579,7	564,3	618,2	787,6	682	743,6	576,4
53	491,7	645,8	608,3	584,1	646,8	818,4	717,2	770	594
61	518,1	679,8	639,1	612,7	664,4	853,6	752,4	792	620,4
69	529,1	721,6	665,5	643,5	688,6	871,2	778,8	814	664,4
75	546,7	743,6	683,1	656,7	708,4	893,2	796,4	849,2	686,4
88	570,9	800,8	733,7	702,9	754,6	928,4	849,2	888,8	739,2

Annexe C.3

La Figure 39 donne les pertes de masse des différentes mousses comparées à celle de la mousse industrielle (%) en fonction du temps.



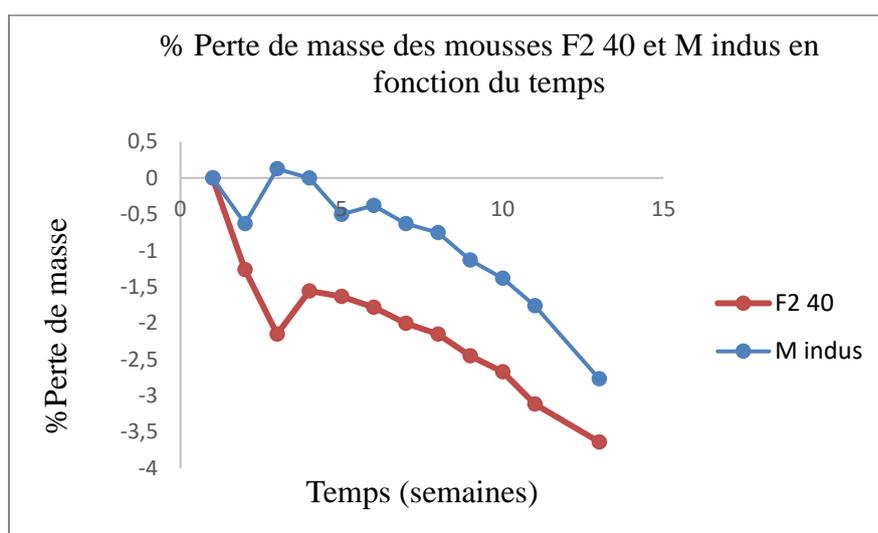
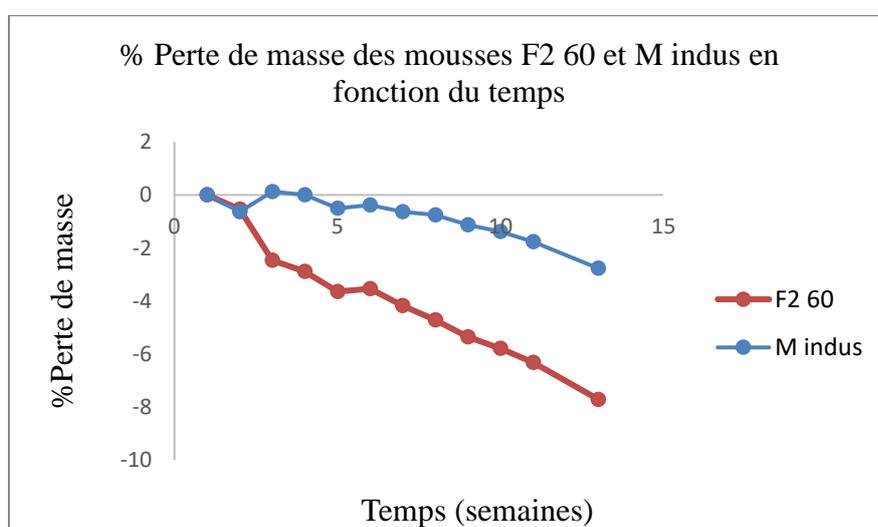
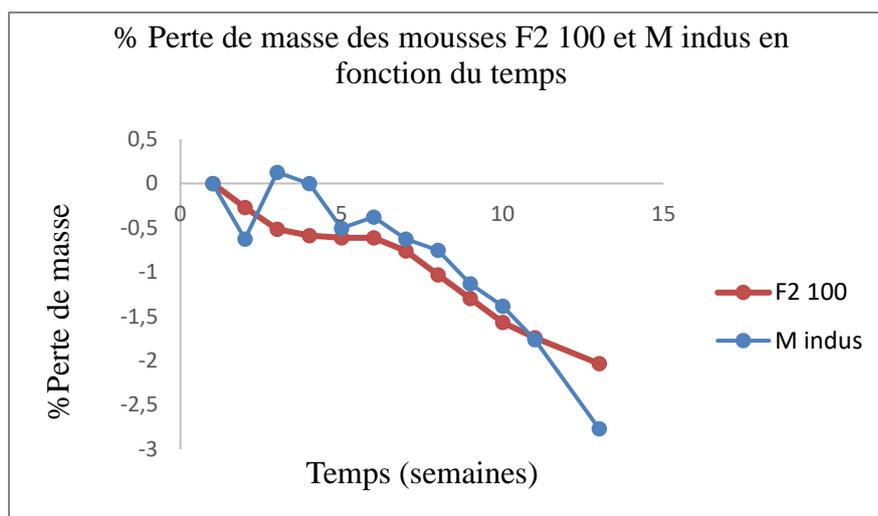


Figure 39 : Pertes de masse des différentes mousses comparées à celle de la mousse industrielle (%) en fonction du temps

## Annexe C.4

Tableau 17 : Perte de masse au cours du vieillissement accéléré (mg)

Semaines	F1 100	F2 100	F160	F2 60	F1 40	F2 40	M indus
1	164,3	136,07	43,567	31,133	35,967	44,900	26,500
2	160,47	135,70	42,433	30,967	35,567	44,333	26,333
3	159,90	135,37	42,100	30,367	35,400	43,933	26,333
4	157,87	135,27	41,867	30,233	35,200	44,200	26,500
5	157,23	135,23	41,700	30,000	35,067	44,167	26,367
6	156,93	135,23	41,733	30,033	35,067	44,100	26,400
7	156,43	135,03	41,600	29,833	34,967	44,000	26,333
8	156,33	134,67	41,433	29,667	34,800	43,933	26,300
9	154,13	134,30	41,167	29,467	34,600	43,800	26,200
10	153,83	133,93	40,933	29,333	34,300	43,700	26,133
11	153,63	133,70	40,767	29,167	34,133	43,500	26,033
13	152,87	133,30	40,300	28,733	33,667	43,267	25,767

Tableau 18 : Perte de masse au cours du vieillissement accéléré (%)

Semaines	F1 100	F2 100	F1 60	F2 60	F1 40	F2 40	M indus
1	0	0	0	0	0	0	0
2	-2,3331	-0,2695	-2,6014	0,5353	-1,1121	-1,2621	-0,6289
3	-2,678	-0,5145	-3,3665	2,4625	-1,5755	-2,1529	0,1258
4	-3,9156	-0,5879	-3,9021	2,8908	-2,1316	-1,559	0
5	-4,3011	-0,6124	-4,2846	3,6403	-2,5023	-1,6333	-0,5031
6	-4,4837	-0,6124	-4,2081	3,5332	-2,5023	-1,7817	-0,3774
7	-4,788	-0,7594	-4,5142	4,1756	-2,7804	-2,0045	-0,6289
8	-4,8489	-1,0289	-4,8967	4,7109	-3,2437	-2,1529	-0,7547
9	-6,1879	-1,2984	-5,5088	5,3333	-3,7998	-2,4499	-1,1321
10	-6,3705	-1,5679	-6,0444	5,7816	-4,6339	-2,6726	-1,3836
11	-6,4922	-1,7393	-6,4269	6,3169	-5,0973	-3,118	-1,761
13	-6,9588	-2,0333	-7,4981	7,7088	-6,3948	-3,6377	-2,7673