

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

THESE DE DOCTORAT

EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Présentée par
RATIBA IRINISLIMANE-CHERGUI

THEME

***SYNTHESE DE NOUVEAUX POLYMERES DERIVES DE L'HUILE
DE TOURNESOL ET ETUDE DE LEUR BIODEGRADABILITE***

Soutenu le, 12/12/2013 devant le jury:

Président :	Mr R. KERBACHI,	Professeur, ENP
Rapporteur :	M^{me} N. BELHANECHÉ-BENSEMRA,	Professeur, ENP
Examineurs :	M^{me} A. SERIER	Professeur, MBB
	Mr M. MOUZALI	Professeur, USTHB
	Mr T. AHMED ZAID	Professeur, ENP
	M^{lle} H. MOKRANE	MCA, ENS (Kouba)

ملخص :

ينقسم العمل المنجز في هذه الأطروحة إلى قسمين رئيسيين. المرحلة الاولى تتضمن تركيب مماكبات جدد على أساس زيت عباد الشمس، اما المرحلة الثانية فتتضمن دراسة التحلل البيولوجي لهذه المماكبات.

لهذا الغرض تمت أكسدة زيت عباد الشمس (HTE) لغرض تركيب المماكبات التي تتمثل في : زيت عباد الشمس المؤكسد الأكريلي (HTEA) من خلال مفاعلة زيت عباد الشمس المؤكسد (HTE) مع حمض الأكريليك في وسط ثلاثي إيثيل الأمين، مطاط عن طريق مفاعلة (HTE) مع حمض السكسينيك في وسط أسيتيل الألومنيوم أسيتونات، متعدد الهيدروكسيد (المستعمل في تركيب الاسفنج mousse polyuretane) عن طريق مفاعلة HTE مع كحول الميثانول في وسط حمض لويس (BF₃).

في الجزء الثاني من العمل، تمت دراسة تحلل مشتقات زيت عباد الشمس من خلال تنفيذ اختبار قياس التنفس في المختبر وفقا للمعايير، و ذلك في وسطين مختلفين : وسط صلب (التربة) ووسط مائي. تمت كذلك دراسة تغير الكتلة في نفس الوسطين. أظهرت النتائج أن معدلات التحلل البيولوجي مرتفعة في التربة على النقيض من التي حصلنا عليها في وسط مائي حيث التحلل البيولوجي منخفض.

كلمات البحث : زيت عباد الشمس مؤكسد، البوليمرات القابلة للتحلل، والمطاط، متعدد الهيدروكسيد، قياس التنفس.

Résumé :

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse se divise en deux grandes parties. La première a consisté à synthétiser de nouveaux polymères dérivés de l'huile de tournesol. Pour cela, l'huile de tournesol a, d'abord, été modifiée par époxydation. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été, ensuite, utilisée pour réaliser trois différentes synthèses qui sont : synthèse de l'huile de tournesol époxydée acrylée (HTEA) à travers une réaction d'acrylation de l'HTE par le triéthylamine ; synthèse d'élastomères par réaction de l'HTE avec l'acide succinique en présence de l'aluminium acétyle acétonate comme catalyseur et finalement synthèse de polyols (servant à la synthèse de mousses polyuréthanes) par alcoololyse de l'HTE avec le méthanol en présence de BF₃. Les deux premières synthèses ont été réalisées par la méthode classique. En ce qui concerne la troisième, on a procédé par les plans d'expériences.

Dans la seconde partie du travail, la biodégradation des différents dérivés de l'huile de tournesol a été étudiée en réalisant un test de respirométrie au laboratoire selon normes, et ce dans deux milieux différents : un milieu solide (le sol) et un milieu aqueux (un milieu liquide). Les résultats ont montré que les taux de biodégradation sont élevés dans le sol contrairement à ceux obtenus en milieu aqueux où la biodégradation est presque inhibée.

Mots clés : Huile de tournesol époxydée, acrylation, polymères biodégradables, élastomères, polyols, respirométrie.

Abstract:

The present work aims to the synthesis of biodegradable polymers from epoxidized sunflower oil and to study their biodegradability. First, the sunflower oil has been epoxidized "HTE" following a previous work (Université Ferhat Abbas de Sétif). After that, three types of synthesis has been realized, an acrylated epoxidized sunflower oil resin "HTEA" by reacting HTE with acrylic acid using Triethylamine as catalyst, rubbers by reacting HTE with succinic acid using aluminium acetyl acetate as initiator and polyols (serving for polyurethane foams synthesis) via alcoholysis of HTE with a cationic catalyst which is BF₃. The first and second syntheses have been done using the classical method, while the third synthesis has been done using designing experiments.

In the second step of work, the biodegradation level of sunflower oil derivatives has been carried at a lab scale by realizing a respirometry test following standards. The test has been done into two different environments; solid (which is soil) and aqueous (which is normal liquid environment). Results have shown that the sunflower oil derivatives into soil cover a considerable level of biodegradation compared to those into normal liquid.

Key words: epoxidized sunflower oil, acrylation, biodegradable polymers, rubber, polyol, respirometry.

DEDICACES



Je dédie ce modeste travail

A ma Mère & mon Père...

A mes papillons

Sarah & Nardjes Fatima-EL-Zahrae



A Mes beaux parents,

A Yacine,

A ma sœur Hassiba,

A mes frères et sœurs

Neveux et nièces



Mes louanges à ALLAH le tout puissant qui m'a aidé à réaliser ce modeste travail

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement et profondément, ma promotrice, Professeur **N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui n'a cessé de m'aider, de me soutenir et de me prodiguer ses précieux conseils. Elle, qui a gracieusement accepté de m'encadrer et me guider, de lire, d'amender et de corriger la présente thèse. Il est certain que je n'aurais pas pu mener ce travail sans sa précieuse contribution. Je lui suis fortement reconnaissante.

Je remercie vivement monsieur **R. KERBACHI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également madame **A. SERIER**, Professeur à UMBB, monsieur **T. AHMED ZAID**, Professeur à l'ENP, monsieur **M. MOUZALI**, Professeur à l'USTHB ainsi que Mademoiselle **H. MOKRANE** Maître de Conférences à l'ENS (Kouba) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements sont également à Mesdames **S. BELHOUSSE** et **F.Z. TIGHILT**, attachées de recherches à l'UDTS, pour leur aide dans la caractérisation par spectroscopie FTIR.

Mes vifs remerciements sont aussi adressés à monsieur **A. AKKOUCHE** de l'INHC pour son aide particulière dans la caractérisation de mes échantillons ainsi qu'à M^{lle} **L. Arbia** pour son aide dans la partie microbiologie. Je tiens à remercier aussi M^{lle} **D. Hank** ainsi que M^f **Y .Chergui** pour leur aide dans les plans d'expériences.

Je remercie tout(e)s les enseignant(e)s du département de « Génie de l'environnement » pour leurs encouragements et conseils.

Finalement, je remercie toutes mes collègues du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement.

LISTE DES ABREVIATIONS

AA : Acide acrylique
AAA : Aluminium Acétyle Acétonate
ADN : Acide Désoxyribonucléique
AG: Acide gras
AGMI : Acides Gras Mono-insaturés
AGPI : Acides Gras Polyinsaturés
AGS : Acides Gras Saturés
Al : Aluminium
As : Arsenic
AS : Acide Succinique
BF₃ : Trifluorure de bore
CH₄ : méthane
CO₂ : Dioxyde de carbone
cP : centipoises
cSt : centistokes
Cu : Cuivre
DRX : Diffractométrie des Rayons X
Fe : Fer
FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier
HT : Huile de Tournesol
HTE : Huile de Tournesol Epoxydée
HTEA : Huile de Tournesol Epoxydée Acrylée
IKI : Iode iodure de potassium
KBr : Bromure de potassium
KHP : Potassium Hydrogène Phtalate
MEB : Microscope Electronique à Balayage
Mn : manganèse
N : concentration normale (normalité)

NH₃ : Ammoniac

NO₃ : Nitrates

P : Phosphore

PCL : Polycaprolactones

PET : Polyéthylène téréphtalate

PHA : Polyhydroxyalcanoates

PLA : Acide polylactique

PO₄ : Phosphates

RMN ¹H : Résonance Magnétique Nucléaire du Proton (H).

S : soufre

Se : sélénium

SO₄ : Sulphates

TAG: Triacylglycérols

TEA : Triéthylamine

TDI : Diisocyanate de toluène

u.a : Unités arbitraires

UFC : Unité Formât Colonie

LISTE DES FIGURES

Figure II.1. Structure moyenne de l'huile de tournesol.....	6
Figure II.2. Les deux étapes du processus de biodégradation	18
Figure II.3. Structure générale des polyesters.....	21
Figure II.4. Structure des PCL	22
Figure II.5. Dimérisation de l'acide lactique et polymérisation du lactide en acide polylactique	22
Figure II.6. Structure des PHA (B, V)	23
Figure III.1. Mécanisme réactionnel de la réaction d'époxydation	26
Figure III.2. Mécanisme réactionnel de la réaction d'acrylation	29
Figure III.3. Chaines réticulées de l'élastomère synthétisé	31
Figure III.4. Mécanisme réactionnel de la réaction d'alcoolyse	33
Figure III.5. Dispositifs d'incubation pour les deux types de respirométrie	40
Figure III.6. Schéma simplifié du dispositif de déplacement du CO ₂	41
Figure IV.1. Spectre FTIR de l'huile de tournesol époxydée.....	45
Figure IV.2. Spectres FTIR des huiles époxydées acrylées (HTEA) à différentes températures comparés avec celui d'HTE.	46
Figure IV.3. Spectres FTIR de trois différentes formulations d'huiles époxydées acrylées	48
Figure IV.4. Aires des bandes d'absorbances des différents groupements fonctionnels en fonction des rapports HTE/AA à 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 % TEA	49
Figure IV.5. Structure proposée de l'huile acrylée obtenue	51
Figure IV.6. Spectres FTIR enregistrés à différents temps de réaction pour la formulation (HTE/AA : 100/80) à 0,2% TEA.	51
Figure IV.7. Evolution de l'indice d'acide et de l'indice d'oxirane au cours de la réaction d'acrylation	52
Figure IV.8. Photographies des élastomères synthétisés à différentes proportions de réactifs	54
Figure IV.9. Spectres FTIR de l'élastomère de formulation (15% AS à 0,8% AAA) avant et après réticulation	55
Figure IV.10. Spectre RMN ¹ H de l'élastomère de formulation 15% AS à 0,8% AAA	55
Figure IV.11. Spectres FTIR pour les formulations de polyols synthétisés (1-8)	57
Figure IV.12. Spectres FTIR pour les formulations de polyols synthétisés (Expériences 9-11, points centraux)	58
Figure IV.13. Spectre RMN ¹ H de l'huile de Tournesol Epoxydée	59

Figure IV.14. Spectre RMN ^1H du polyol de formulation : 150g Me, 0,35% BF_3 , 55°C	60
Figure IV.15. Spectre RMN ^1H du polyol de formulation : 100g Me, 0,5% BF_3 , 40°C	61
Figure IV.16. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues (réponse Y_1)	62
Figure IV.17. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté (réponse Y_1)	64
Figure IV.18. Profileur de prévision (réponse Y_1)	65
Figure IV.19. Profil des interactions (réponse Y_1)	65
Figure IV.20. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses (réponse Y_1)	65
Figure IV.21. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues (réponse Y_2)	66
Figure IV.22. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté (réponse Y_2)	67
Figure IV.23. Profileur de prévision (réponse Y_2)	68
Figure IV.24. Profil des interactions (réponse Y_2)	69
Figure IV.25. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses (réponse Y_2)	69
Figure IV.26. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues (réponse Y_3)	69
Figure IV.27. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté (réponse Y_3)	71
Figure IV.28. Profileur de prévision (réponse Y_3)	72
Figure IV.29. Profil des interactions (réponse Y_3)	72
Figure IV.30. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses (réponse Y_3)	72
Figure IV.31. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues (réponse Y_4)	73
Figure IV.32. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté (réponse Y_4)	74
Figure IV.33. Profileur de prévision (réponse Y_4)	75
Figure IV.34. Profil des interactions (réponse Y_4)	76
Figure IV.35. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses (réponse Y_4)	76
Figure IV.36. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues (réponse Y_5)	76
Figure IV.37. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté (réponse Y_5)	78

Figure IV.38. Profileur de prévision (réponse Y_5)	79
Figure IV.39. Profil des interactions (réponse Y_5)	79
Figure IV.40. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses (réponse Y_5)	79
Figure IV.41. Biomasse bactérienne (UFC/ g du sol).	82
Figure IV.42. Production quotidienne de CO_2 dans le sol....	83
Figure IV.43. Production quotidienne de CO_2 dans l'eau...	84
Figure IV.44. CO_2 cumulé de l'activité bactérienne dans le sol.....	85
Figure IV.45. CO_2 cumulé de l'activité bactérienne dans le milieu aqueux.....	86
Figure IV.46. Taux de biodégradation des différents substrats organiques dans le sol	87
Figure IV.47. Taux de biodégradation des différents substrats organiques dans le milieu aqueux.....	88
Figure IV.48. Spectres FTIR de l'extrait d'HTE avant et après essai de biodégradabilité	90
Figure IV.49. Spectres FTIR de l'extrait d'HTEA avant et après essai de biodégradabilité	91
Figure IV.50. Spectres FTIR de l'extrait d'élastomère avant et après essai de biodégradabilité.....	91
Figure IV.51. Spectres FTIR de l'extrait du polyol avant et après essai de biodégradabilité	92
Figure IV.52. Spectres FTIR de l'extrait de la mousse avant et après essai de biodégradabilité	92
Figure IV. 53. Taux de la perte de masse dans les deux milieux solide et liquide	93
Figure IV.54. Diffraction par rayons X des trois échantillons du caoutchouc	94
Figure IV.55. Evolution de l'aspect morphologique du caoutchouc enfoui au cours du temps	95
Figure IV.56. Echantillon élastomère après 03 mois d'immersion	96
Figure IV.57. Echantillon élastomère après 02 mois d'enfouissement.....	96
Figure IV.58. Bactéries à Gram + (bacilles) issues de la surface de l'échantillon de l'élastomère immergé	97
Figure IV.59. Résultat de l'ensemencement issu du frottis effectué	98
Figure IV. 60. Images MEB de l'élastomère avant et après enfouissement dans le sol	99
Figure IV. 61. Images MEB de l'élastomère avant et après immersion en milieu liquide. Agrandissement $\times 1000$	100

ANNEXES

Figure A.2. Schéma de principe d'un viscosimètre Ubbelohde.....	111
Figure C.1. Etapes de dénombrement de la biomasse	122
Figure D.1. Images MEB des élastomères enfoui et immergé. Agrandissement $\times 2000$	132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1. Huiles végétales produites dans le monde.....	4
Tableau III.1. Produits utilisés.....	24
Tableau III.2. Paramètres opératoires pour la synthèse d'élastomères	30
Tableau III.3. Domaine d'étude des différents paramètres	32
Tableau III.4. Différents paramètres opératoires en fonction des valeurs min-max	32
Tableau III.5. Composition de solutions contenues dans un milieu aqueux normal	39
Tableau IV.1. Aires des bandes caractéristiques à différentes températures de réaction	47
Tableau IV.2. Aires des bandes caractéristiques de l'oxirane.....	50
Tableau IV.3. Variation des indices d'oxirane des différentes huiles modifiées	50
Tableau IV.4. Résultats des réactions de synthèse d'élastomères en fonction des différents paramètres	53
Tableau IV.5. Les déplacements chimiques observés par la RMN ¹ H et leurs attributions	56
Tableau IV.6. Déplacements chimiques σ de l'HTE et leurs attributions	59
Tableau IV.7. Déplacements chimiques σ et leurs attributions, (figures IV.14 et IV.15.....	61
Tableau IV.8. Réponses correspondant au modèle établi des synthèses de polyols.....	62
Tableau IV.9. Estimations des coefficients du modèle (réponse Y_1)	63
Tableau IV.10. Analyse de la variance (réponse Y_1)	63
Tableau IV.11. Estimations des coefficients du modèle ajusté (réponse Y_1)	64
Tableau IV.12. Estimations des coefficients du modèle (réponse Y_2)	66
Tableau IV.13. Analyse de la variance du modèle ajusté (réponse Y_2)	67
Tableau IV.14. Estimations des coefficients du modèle ajusté (réponse Y_2)	67
Tableau IV.15. Estimations des coefficients (réponse Y_3)	70
Tableau IV.16. Analyse de la variance (réponse Y_3)	70
Tableau IV.17. Estimations des coefficients du modèle corrigé (réponse Y_3)	70
Tableau IV.18. Estimations des coefficients (réponse Y_4)	73
Tableau IV.19. Analyse de la variance (réponse Y_4)	74
Tableau IV.20. Estimations des coefficients du modèle corrigé (réponse Y_4)	74
Tableau IV.21. Estimations des coefficients (réponse Y_5)	77
Tableau IV.22. Analyse de la variance du modèle ajusté (réponse Y_5)	77

<u>Tableau IV.23.</u> Estimations des coefficients du modèle ajusté (réponse Y_5)	78
<u>Tableau IV.24.</u> Viscosités et indices d'acide des polyols synthétisés	80
<u>Tableau IV.25.</u> Caractéristiques du sol utilisé	81
<u>Tableau IV.26.</u> Composition du sol utilisé (analyse granulométrique)	81

ANNEXES

<u>Tableau D.1.</u> Différents groupements actifs en fonction du TEA% et du rapport HTE/AA.....	125
<u>Tableau D.2.</u> Valeurs CO_2 quotidien au milieu liquide.....	126
<u>Tableau D.3.</u> Valeurs CO_2 cumulé au milieu liquide.....	127
<u>Tableau D.4.</u> Taux de biodégradation (%) au milieu liquide	128
<u>Tableau D.5.</u> Valeurs CO_2 quotidien au milieu solide.....	129
<u>Tableau D.6.</u> Valeurs CO_2 cumulé au milieu solide	130
<u>Tableau D.7.</u> Taux de biodégradation (%) au milieu solide.....	131

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	1
II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	
II.1. HUILES VEGETALES	4
II.2. MODIFICATION CHIMIQUE DE L'HUILE DE TOURNESOL	7
II.2.1. EPOXYDATION	7
MECANISME DE L'EPOXYDATION	7
II.2.2. POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE	8
Orientation de l'ouverture d'un époxyde ou <i>régio-sélectivité</i>	9
a) Ouverture d'un époxyde par catalyse acide	9
b) Ouverture d'un époxyde par catalyse basique	10
c) Ouverture d'un époxyde dans un milieu neutre	10
II.3. GENERALITES SUR LE SOL	11
II.3.1. DEFINITION DU SOL	11
II.3.2. CONSTITUTION DU SOL	11
a) Fraction minérale et texture	11
b) Fraction organique.....	12
c) Les microorganismes du sol.....	12
II.4. LA BIODEGRADATION	13
II.4.1. DEFINITION.....	13
II.4.2. MICROORGANISMES ET METABOLISME	13
a) Métabolisme cellulaire.....	14
b) Métabolisme énergétique	14
II.5. BIODEGRADATION DES POLYMERES	15
II.5.1. MECANISMES DE BIODEGRADATION	16
a) Hydrolyse chimique	16
b) Hydrolyse biologique	16
c) Oxydation biologique	17

II. 5.2. ETAPES DE BIODEGRADATION	17
a) Détérioration du polymère ou biofragmentation	17
b) Bio-assimilation et minéralisation	18
II.5.3. ÉLÉMENTS, FACTEURS INFLUENÇANT LA BIODEGRADATION	19
II.5.3.1. Conditions de biodégradation	19
II.5.3.2. Facteurs biologiques du milieu de dégradation	19
II.5.3.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation	19
a) Paramètres physico-chimiques	19
b) Paramètres microbiologiques.....	20
c) Structure et propriétés des polymères	20
II.5.4. PRINCIPAUX POLYMERES DEGRADABLES	21
a) Polyesters aliphatiques.....	21
• Polyéthylène téréphtalate (PET)	21
• Polycaprolactones (PCL)	22
• Acide polylactique (PLA)	22
• Polyhydroxyalcanoates (PHA)	23
b) Fibres de cellulose produites par une bactérie.....	23
III. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
III.1. PRODUITS UTILISES	24
III.2. MODIFICATION DE L'HUILE DE TOURNESOL ET CARACTERISATION	26
III.2.1. PREPARATION DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE.....	26
III.2. 2. CARACTERISATION DE L'HUILE EPOXYDEE	27
III.3. MODIFICATION DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE	28
III.3. 1. REACTION D'ACRYLATION	28
a) Optimisation de la température	28
b) Optimisation du rapport HTE/AA et du catalyseur	28
c) Optimisation du temps	29
III.3.2. CARACTERISATION DES HUILES ACRYLEES	29
III. 4. SYNTHÈSE D'ELASTOMERES A PARTIR D'HTE ET L'ACIDE SUCCINIQUE	30

III.5. SYNTHÈSE DE POLYOLS À PARTIR D'HTE PAR ALCOOLYSE	31
III.6. CARACTÉRISATION DES POLYOLS OBTENUS	33
a) Détermination de l'indice d'oxirane	33
b) Détermination du nombre d'hydroxyles	33
c) La viscosité	33
d) Analyse quantitative et qualitative par FT-IR.....	34
e) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN ¹ H)	34
III.7. SYNTHÈSE D'UNE MOUSSE À PARTIR DU POLYOL	34
III.8. ÉTUDE DE BIODEGRADABILITÉ DES PRODUITS SYNTHÉTISÉS	35
III. 8.1. CARACTÉRISATION DU SOL.....	35
a) A. analyses physico-chimiques du sol	35
b) B. analyses biologiques du sol.....	36
III. 8.2. ESSAI DE RESPIROMÉTRIE	38
a) Principe de l'essai	38
b) Incubation dans le sol.....	38
c) Incubation en milieu aqueux.....	39
d) Dispositif d'incubation	39
e) Dispositif de déplacement du CO ₂	40
f) Dosage du CO ₂ dégagé.....	41
III.9. CARACTÉRISATION DES SUBSTRATS APRÈS BIODEGRADATION	42
III. 9.1. EXTRACTION AU SOXHLET.....	42
III. 9.2. CARACTÉRISATION DES EXTRAITS PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR).....	42
III. 9.3. ÉTUDE DE LA PERTE DE MASSE DANS LE SOL ET L'EAU.....	42
III. 9.4. ANALYSE DES ÉCHANTILLONS ENFOUIS ET IMMÉRGÉS PAR MICROSCOPE OPTIQUE	43
III. 9.5. ANALYSE DES ÉCHANTILLONS ENFOUIS ET IMMÉRGÉS PAR MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	43
III. 9.6. ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)	43
IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS	
IV.1. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX POLYMERES	45
IV.1.1. PRÉPARATION D'HTE ET D'HTEA	45

a) Effet de la température	45
b) Effet du rapport HTE/AA et de la concentration du catalyseur	47
c) Temps de réaction	51
d) Spécifications de l'HTEA	52
IV.1.2. PREPARATION D'ELASTOMERES	53
IV.1.3. PREPARATION DE POLYOLS	56
a) Réponse Y_1 : Indice d'oxirane	62
b) Réponse Y_2 : Nombre hydroxyle	66
c) Réponse Y_3 : Aire de la bande caractéristique du groupe époxy	69
d) Réponse Y_4 : Aire du groupement OH	72
e) Réponse Y_5 : Conversion	76
IV.2. ETUDE LA BIODEGRADATION	81
IV.2.1. CARACTERISATION DU SOL UTILISE	81
IV.2.2. RESULTATS DE LA BIOMASSE MICROBIENNE	81
IV.2.3. TEST DE RESPIROMETRIE	83
a) CO ₂ quotidien dégagé par l'activité bactérienne.....	83
b) CO ₂ cumulé dégagé par l'activité bactérienne	84
c) Taux de biodégradation des substrats organiques dans les deux milieux.....	86
d) Analyse par spectroscopie FT-IR des substrats organiques dans les deux milieux.....	90
e) Perte de masse %.....	93
f) L'analyse par DRX des échantillons élastomères enfoui et immergé	94
g) Caractérisation morphologique	95
g.1. Observation visuelle de l'élastomère enfoui	95
g.2. Observation par microscopie optique des élastomères enfouis et immergés	96
f) Analyse par microscopie électronique à balayage.....	98
V. CONCLUSION GENERALE	101
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103
ANNEXES	
ANNEXE A	110
ANNEXE B	116
ANNEXE C	122
ANNEXE D	125

INTRODUCTION
GENERALE

I. INTRODUCTION

L'utilisation des polymères ne cesse d'augmenter d'année en année dans tous les secteurs (emballage, industrie automobile, aviation, médecine, bâtiment,...etc.). Cette utilisation intensive génère des déchets qui sont à l'origine de nuisances visuelles, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes [1]. Il existe plusieurs voies pour diminuer les déchets dus aux matières plastiques. D'abord, l'incinération, mais cela produit une émission importante de CO₂ et certains matériaux peuvent conduire au dégagement de gaz toxiques. Ensuite, le recyclage, mais il n'est malheureusement pas possible de recycler indéfiniment car les propriétés mécaniques diminuent à chaque recyclage. De plus, il y a des difficultés de collecte et de tri à cause des sources de plastiques très variées. Enfin, l'enfouissement mais ce 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]. De plus, le pétrole est une ressource non renouvelable dont les réserves sont en train de s'épuiser.

Les polymères naturels sont, par définition, ceux qui sont synthétisés par différentes voies dans la biosphère. Les protéines, les polysaccharides, les acides nucléides, les lipides, les caoutchoucs naturels et la lignine, parmi d'autres, sont tous des polymères biodégradables mais la vitesse de leur biodégradation peut varier de quelques heures à des années dépendant des groupements fonctionnels et du degré de complexité [5].

D'où l'approche d'utiliser une matière première renouvelable issue de sources végétales et d'explorer la biodégradation des produits synthétisés industriellement en se basant sur le concept de cycle de vie désiré [6, 7]. En outre, cette alternative permettrait de réduire les quantités de matières plastiques non dégradables et de les substituer par des produits biodégradables et éco-compatibles, recyclables par compostage ou par combustion, et d'interdire certains polymères de forte nuisance écologique. Les huiles végétales sont des matériaux renouvelables. Leur conversion en intermédiaires utiles (résines) pour matériaux polymères est intéressante vus leur prix réduits, leur disponibilité et la possibilité de leur biodégradation. Les huiles végétales telles que l'huile de soja, l'huile de palme, l'huile de colza sont extraites de plantes végétales et ont une large gamme d'applications comme,

produits alimentaires, lubrifiants, peintures, cosmétiques, produits pharmaceutiques, plastifiants et matériaux de construction. Elles représentent également des monomères intéressants pour la chimie macromoléculaire à cause de leur abondance naturelle et des possibilités de réactions chimiques qu'elles offrent [8, 9].

Différentes résines biodégradables à base d'huiles époxydées de soja, de lin et de ricin ont été préparées [10-13]. L'huile de tournesol est également une ressource renouvelable qui peut être époxydée [14-16].

Le présent travail s'est articulé autour de deux grandes parties :

- 1- Synthétiser et caractériser de nouveaux matériaux polymériques à base d'huile de tournesol époxydée (HTE). Pour cela, l'huile de tournesol a d'abord été modifiée selon le procédé d'époxydation mis au point par Benaniba [14, 15]. Ensuite, trois différentes synthèses ont été effectuées : préparation de l'huile de tournesol époxydée acrylée (HTEA), préparation d'élastomères et préparation de polyols (servants à la synthèse de mousses polyuréthanes). Les deux premières synthèses ont été réalisées par la méthode classique. En ce qui concerne la troisième, on a procédé par les plans d'expériences.
- 2- Etudier la biodégradabilité des nouveaux matériaux synthétisés dans deux milieux différents (milieu solide qui est le sol et un milieu liquide).

Dans la première partie du travail, l'étude des nouveaux intermédiaires préparés a été suivie essentiellement par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) qualitative et quantitative, par dosage du groupement époxyde et par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H).

Dans la seconde partie, la biodégradation dans le sol et dans l'eau a été suivie par dosage du CO₂ libéré selon un essai de respirométrie. Des essais complémentaires ont été également réalisés tels que :

- 1- L'analyse par spectroscopie FTIR des extraits de substrats (substance organique/sol) avant et après essai de biodégradation.
- 2- Le suivi de la perte de masse d'un échantillon élastomère dans les deux milieux (solide et liquide) et analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffractométrie des rayons X (DRX) avant et après enfouissement ou immersion.

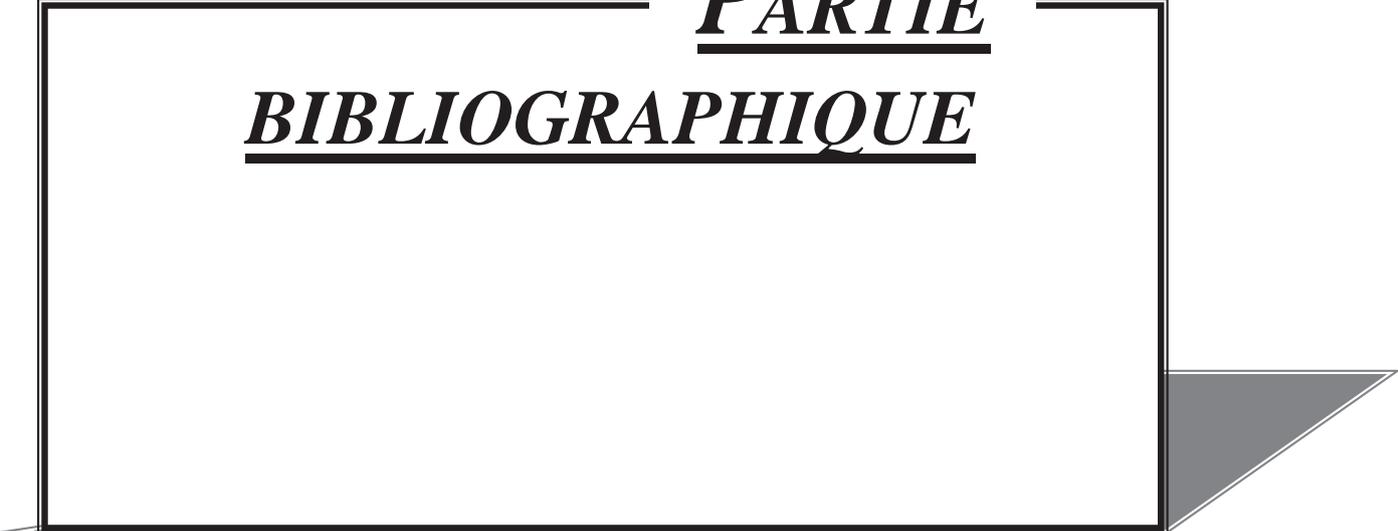
Le présent mémoire est constitué de trois grands chapitres :

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

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.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE



II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1. HUILES VÉGÉTALES

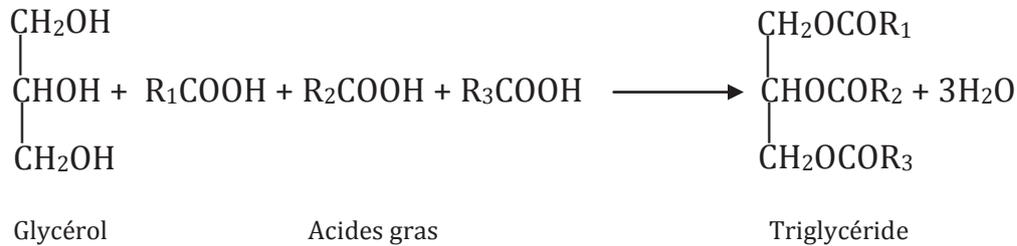
Les huiles végétales sont constituées essentiellement (≈99%) de triacylglycérols (**TAG**) ou triglycérides qui sont des triesters constitués de trois molécules d'acides gras (AG) pour une molécule de glycérol. Les autres constituants tels que stérols, vitamines liposolubles et phospholipides sont mineurs (≈1%) [17]. Les principales huiles végétales en termes de production sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Huiles végétales produites dans le monde [18]

NOM EN FRANÇAIS	NOM ANGLAIS	ARBUSTE
Huile de Ricin	Castor oil	<i>Ricinus communis</i> ,
Beurre de Cacao	Cocoa butter	<i>Theobroma cacao</i>
Huile de noix de Coco	Coconut oil	<i>Cocos nucifera</i>
Huile de Mais	Corn oil	<i>Zea mays</i>
Huile de graines de Cotton	Cottonseed oil	<i>Gossypium hirsutum</i> / <i>G. barbadenseis</i>)
Huile d'arachide	Groundnut oil	<i>Arachis hypogea</i>
Huile de Lin	Linseed oil (flaxseed, linola)	<i>Linum usitatissimum</i>
Huile d'Olive	Olive oil	<i>Oleo europaea</i>
Huile de Palme	Palm oil	<i>Elaies guinensis</i>
Huile de Palmiste	Palm kernel oil	<i>Noyaux d'Elaies guinensis</i>
Huile de Colza (Canola)	Rapeseed oil (canola oil)	<i>Rassica napus</i> / <i>B. campestris</i>
Huile de Son de Riz	Rice bran oil	<i>Oryza sativa</i>
Huile de Carthame	Sufflower oil	<i>Carthamus tinctorius</i> ,
Huile de Sésame	Seasam oil	<i>Sesamum indicum</i> .
Huile de Soja	Soybean oil	<i>Glycine max</i>
Huile de Tournesol	Sunflower oil	<i>Helianthus annuus</i>

Les AG se composent d'une chaîne hydrogénocarbonée terminée d'un côté par un groupement méthyle (CH₃) et de l'autre par un groupement carboxylate (COO⁻).

Les triglycérides se forment selon la réaction



Avec R₁, R₂, R₃; groupes hydrocarbonés à chaîne ouvertes

Lorsqu'une molécule de glycérol est liée à trois molécules d'un même acide gras

(R₁ = R₂ = R₃), le triglycéride formé est dit " homogène " ou " simple ". Dans le cas contraire (R₁ ≠ R₂ ≠ R₃), le triglycéride est dit " mixte ".

On distingue trois types d'acides gras différents entre eux selon la longueur et/ou le nombre de doubles liaisons de la chaîne carbonée:

II.1.1. LES ACIDES GRAS SATURÉS (AGS) : sans double liaisons avec principalement des longueurs de chaîne comprises entre 16 (acide palmitique) et 18 atomes de carbones (acide stéarique).

II.1.2. LES ACIDES GRAS MONO-INSATURÉS (AGMI) : Ce sont des chaînes hydrocarbonées comportant une double liaison, dont le principal représentant est l'acide **oléique** (C18 :1, n-9 ou ω9) avec un pourcentage compris entre 55 et 85 %. On peut citer comme exemple, l'huile olive, de colza, de tournesol oléique...etc. [19, 20].

II.1.3. LES ACIDES GRAS POLYINSATURÉS (AGPI) : Ce sont des chaînes hydrocarbonées comportant plusieurs doubles liaisons, dont on connaît les deux principaux qui sont :

- Les acides **linoléique** (C18 :2, n-6 ou bien ω6) de pourcentage compris entre 55 et 75 % (tel que l'huile de tournesol).
- Les acides **α-linolénique** (C18 :3, n-3 ou bien ω3) de pourcentage compris entre 7 et 13 %, (tel que l'huile de colza).

L'acide α -linoléique n'est pas le composant majoritaire mais l'acide gras caractéristique de ces huiles. Celles-ci se différencient entre elles selon leur acide gras majoritaire : l'acide oléique pour le colza par exemple, l'acide linoléique pour les autres [19].

Le rapport $\omega 6/\omega 3$ des huiles varie évidemment en fonction de leur composition en acides linoléique et α -linoléique* [19].

Sachant que l'huile de tournesol contient 13 % d'AGS, 23 % d'AGMI, entre 60 et 75 % (\approx 64,8% d'AGPI linoléique 18:2 (n-6) et 0,15 % d'AGPI de type α -linoléique 18:3 (n-3) [18, 19], la structure moyenne de l'huile de tournesol peut être représentée par la formule ci-dessous (figure II. 1) [21] :

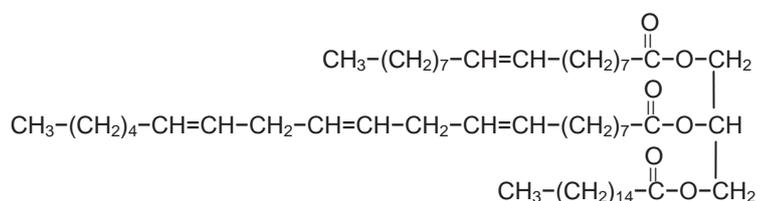


Figure II.1. Structure moyenne de l'huile de tournesol

Les huiles végétales sont des ressources renouvelables naturelles bien connues qui ont été employées pendant longtemps dans des applications comme les peintures, les encres, les adhésifs...etc. Les modifications chimiques des huiles afin d'obtenir des polymères constituent une nouvelle application [22].

Des polymères à base de différentes huiles végétales (huile de soja, huile de lin, huile de ricin...etc.) destinés pour diverses applications constituent aujourd'hui l'intérêt de plusieurs chercheurs [9]. Ils sont actuellement synthétisés en utilisant différents types de polymérisation (polymérisation cationique, en chaîne ou par ouverture du cycle), et ce, selon le type de polymère désiré (des résines, des caoutchoucs, des thermodurcissables et même des mousses polyuréthanes). Des travaux de recherche ont déjà permis d'obtenir différentes résines biodégradables à base d'huiles de soja époxydée, de lin et de ricin [9, 10,12].

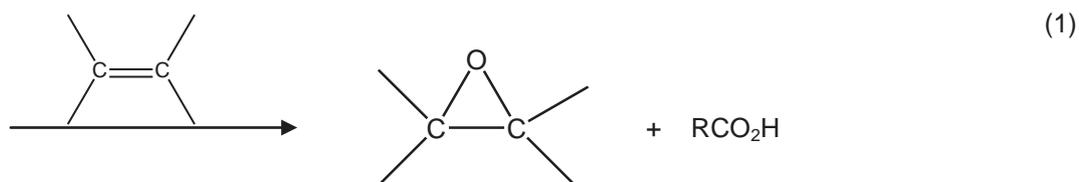
* linoléique 18:2, (n-6) 9,12 et α -linoléiques 18:3 (n-3) 9,12,15.

II.2. MODIFICATION CHIMIQUE DE L'HUILE DE TOURNESOL

II.2.1. EPOXYDATION

La modification chimique des huiles végétales est souvent nécessaire afin de permettre l'utilisation de ces matières premières dans différentes applications industrielles. L'époxydation est probablement celle qui représente le plus d'intérêt parmi les réactions utilisées.

Les huiles végétales, contenant des triglycérides, s'époxydent en utilisant l'acide formique (ou l'acide acétique) qui, en présence du peroxyde, forme le peracide. La formation du peracide facilite l'époxydation et régénère l'acide carboxylique pour la suite de la réaction comme montré dans la réaction 1. De ce fait, une petite quantité uniquement de l'acide carboxylique est requise pour la réaction d'époxydation. Les procédés d'époxydation incluant l'utilisation in-situ du peracide (l'acide performique ou peracétique) sont appliqués pour plusieurs huiles. L'indice d'oxirane final achevé dans ce genre de réactions peut atteindre 6,5-7,1 % [23].

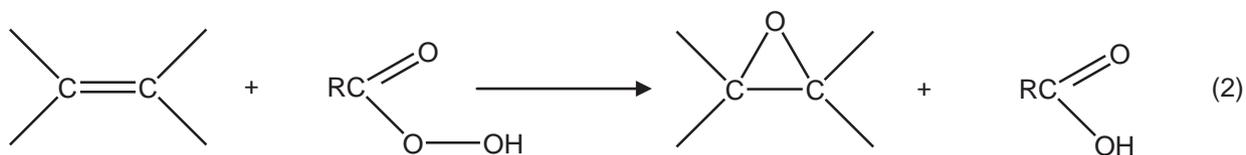


Mécanisme de l'époxydation

L'oxydation est un moyen d'accès facile aux composés ayant des oxygènes fixés sur des carbones initialement doublement liés. Suivant la nature du produit désiré, on peut utiliser un grand nombre de réactifs oxydants.

Dans la réaction d'un alcène avec un peracide organique, la liaison π est rompue donnant naissance à un éther cyclique triangulaire, appelé **époxyde** ou **oxirane** (oxiranne). Les

peracides utilisés sont l'acide perbenzoïque ($C_6H_5CO_3H$), l'acide monoperoptalique (σ - $HOOC-C_6H_4CO_3H$), l'acide peracétique ou l'acide performique, comme montré dans l'exemple (2).



Les époxydes réagissent avec les acides et de même avec de nombreuses bases, à cause de la tension du cycle. Les réactions de clivage (ouverture de cycle) des époxydes présentent un grand intérêt du point de vue synthétique. Le cycle à trois atomes est très tendu et s'ouvre dans les conditions douces, libérant une quantité d'énergie de tension considérable. La réactivité plus grande des époxydes, comparée à celle des éthers cycliques, se voit particulièrement bien dans leurs réactions vis-à-vis des nucléophiles [18, 24 - 26]

Les huiles végétales époxydées peuvent être utilisées comme intermédiaires chimiques ou directement dans différents domaines tels que les biopolymères, la lubrification ou le domaine des surfactants.

II.2.2. POLYMERISATION PAR OUVERTURE DE CYCLE

Plusieurs composés cycliques peuvent se polymériser à travers un mécanisme cationique, mais relativement peu via un mécanisme anionique ou nucléophile.

Dans la polymérisation anionique par ouverture de cycle d'un monomère hétérocyclique, l'amorçage de la réaction est généralement une réaction de substitution bimoléculaire nucléophile par un amorceur conduisant à la formation d'un anion de l'hétéroatome. L'anion ainsi formé doit aussi avoir une grande réactivité envers le monomère pour lui permettre de se propager. Dans ce contexte, les anions des hétéroatomes tels que les alkoxides, amides et sulfides peuvent être utilisés comme amorceurs. Les amines secondaires et tertiaires sont des amorceurs utilisés dans la polymérisation anionique des oxiranes [27].

Dans la polymérisation cationique par ouverture de cycle, la plus importante étape dans la réaction de propagation comporte la rupture de la liaison carbénium, contrairement à la polymérisation anionique où c'est la liaison carbone-hétéroatome qui est cassée. Les acides de Lewis tels que le BF_3 peuvent être utilisés dans ce genre de réactions [28].

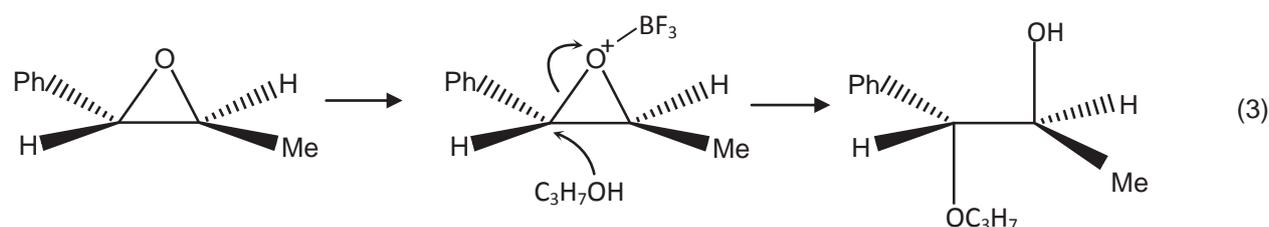
La polymérisation cationique en présence de ces catalyseurs de Lewis peut atteindre des taux de conversion élevés même à de très petites concentrations de ces catalyseurs (10^{-3} - 10^{-5} mole catalyseur/mole monomère). La polymérisation des monomères insaturés en présence d'acides de Lewis nécessite des températures basses (au voisinage de -100°C) alors que celle des monomères cycliques nécessite des températures élevées [29].

- **Orientation de l'ouverture d'un époxyde ou *régio-sélectivité***

On ne parle pas de *régio-sélectivité* de l'ouverture de l'oxirane lorsque les substituants sont identiques. Par contre, quand ces deux derniers sont asymétriques, on introduit le concept de *régio-sélectivité*. L'attaque produisant l'ouverture du cycle peut se produire sur l'un ou l'autre sommet du système substitué. La réaction peut avoir lieu dans un milieu acide ou basique, et il faut prendre en considération l'influence du solvant.

a) Ouverture d'un époxyde par catalyse acide

La réaction en milieu acide, catalysée par un acide de Lewis, conduit à un complexe dans lequel chacun des atomes de carbone du cycle porte une charge partielle positive. Le nucléophile attaque préférentiellement le sommet sur lequel cette charge positive est la plus stable ou stabilisée (voir exemple 3). Dans ce cas, c'est le sommet portant le groupe phényle qui est attaqué, étant donné que la charge positive sur ce sommet est stabilisée par les effets donneurs mésomères du phényle. En outre, si on imaginait une ouverture donnant lieu à des carbocations, il est bien évident que le carbocation benzylique est le plus stable des deux envisageables.



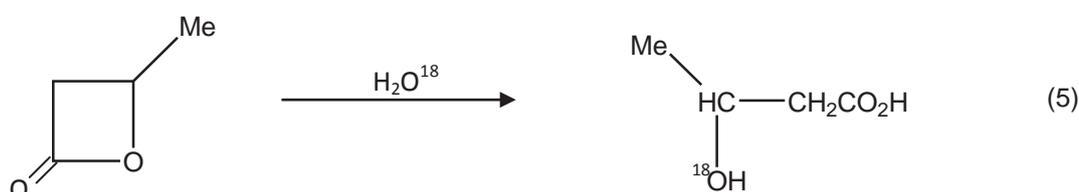
b) Ouverture d'un époxyde par catalyse basique

Si par contre, la réaction a lieu en milieu basique, l'attaque préférentielle se réalise sur le sommet moins encombré comme montré dans l'exemple (4).



c) Ouverture d'un époxyde dans un milieu neutre

Si la réaction est effectuée sur un milieu neutre, le nucléophile attaque souvent le sommet où la charge positive potentielle est la plus importante, ou bien là où cette charge est plus stabilisée par des effets donneurs. Si la structure comporte d'un côté un substituant donneur et de l'autre un substituant capteur, son ouverture correspond à un mécanisme appelé push-pull (pousser-attirer)



Un solvant polaire contribue à la solvataion du carbocation potentiel et favorise, en priorité, l'attaque de ce dernier. Par contre ce carbocation ne reçoit pas de contribution importante de la part d'un solvant apolaire, et dans ce cas c'est la gêne stérique qui détermine l'orientation de l'ouverture [30, 31].

II.3. GENERALITES SUR LE SOL

Le sol occupe une place majeure dans la biosphère puisqu'il représente un milieu vivant très actif et sert de support direct aux êtres vivants.

II.3.1. DEFINITION DU SOL

Le sol est défini par DOKUCHAIEV (à qui revient le concept moderne de la Pédologie) comme suit : «Les sols sont des **corps naturels indépendants**, dont chaque individu présente une morphologie particulière résultant d'une combinaison spécifique du climat, de la matière vivante, de la roche, du relief et de la nature de l'évolution. La morphologie de chaque sol, telle qu'elle se manifeste dans le profil, reflète les effets combinés d'une série particulière de facteurs génétiques déterminant son développement » [32].

Il a été défini également comme suit : « le sol se définit comme une collection de corps naturels, occupant une partie de la surface du globe, qui supporte des plantes et dont les propriétés découlent de l'effet intégré du climat et de la matière vivante sur un matériau originel conditionné par la nature des roches, du relief et le temps ». De ce fait, l'étude du sol ne doit donc jamais être dissociée de l'étude de ses facteurs de formation : climat, matière vivante, nature lithologique, roche mère, relief et le temps [32].

II.3.2.CONSTITUTION DU SOL

a) Fraction minérale et texture

Elle consiste en la composition minéralogique et géochimique qui dépend d'une part du matériau d'origine, et d'autre part des conditions bioclimatiques générales ou locales [33].

On peut citer les minéraux primaires qui sont :

- le quartz (silice cristallisée),
- les silicates (assemblage des tétraèdres : silice et d'octaèdres : alumine),
- les minéraux de roche sédimentaire (micas, quartz, carbonates de calcium ou calcite, carbonates de calcium et de magnésium (dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

En termes de granulométrie, le sol se compose de [33, 34]:

1. **Argile** (Clay) ou **fraction fine** (appellation exacte): sa fraction minérale constitue les particules dont le diamètre est inférieur à 2 μm . cette fraction minérale comprend, outre

les minéraux argileux, des gels amorphes, des particules de quartz, de calcaire, de mica, divers oxydes et hydroxydes cristallisés, divers sulfures...etc.

2. **Limon** (Silt): matériau dont les dimensions sont comprises entre 2 et 50 μm et qui est divisé en limon fin (2-20 μm) et limon grossier (20-50 μm).
3. **Sable** (Sand) : en termes de granulométrie, c'est une fraction comprise entre 0,063 et 2 mm de diamètre. A l'intérieur de cette fraction, on peut subdiviser la fraction sable en deux classes qui sont : sable fin : 0,063-0,2 mm ; sable grossier : 0,63-2mm.

b) Fraction organique

La matière organique fraîche constitue la matière première de l'humus : les débris végétaux et animaux de toute nature se superposent au sol minéral (litières forestières), ou lui sont incorporés (milieux cultivés). Les molécules complexes de la matière organique fraîche subissent d'abord une *décomposition microbienne*. Une partie subit le processus de *minéralisation* (minéralisation primaire). Il s'agit d'une transformation en composés minéraux solubles ou gazeux (comme le CO_2), c'est, assez rapide dans les milieux biologiquement actifs, certains de ces composés pouvant d'ailleurs à l'inverse, être réorganisés au cours de l'humification. Une autre partie s'échappe à la minéralisation et sert de matériau à l'édification de molécules nouvelles, de plus en plus complexes, de nature colloïdale et de couleur foncée, dont l'ensemble constitue l'humus, au sens strict : c'est l'humification. Ces **composés humiques** se minéralisent à leur tour, mais plus lentement que la matière organique fraîche (minéralisation secondaire) [33].

c) Les microorganismes du sol

Les organismes du sol appartiennent aux groupes connus de microorganismes (bactéries, actinomycètes, champignons, algues, protozoaires) et aussi à certains groupes d'animaux, essentiellement des nématodes, des annélides et des arthropodes. Ces organismes présentent une très grande diversité avec de nombreuses interactions trophiques, physico-chimiques, physiques entre eux et avec le milieu. Les bactéries et les champignons du sol peuvent, dans des conditions de milieu très variées, utiliser l'ensemble des substrats organiques apportés ou présents dans le sol et même utiliser des produits chimiques autres

que ceux fournis par le règne végétal et animal (produits xénobiotiques). Si les conditions de milieu sont favorables, les micro-organismes hétérotrophes transforment les matières organiques d'origine végétale, animale, microbiennes, en nouveaux corps microbiens, en produits de métabolisme gazeux, liquides, solides qui sont finalement minéralisés (CO_2 , H_2O , NH_3 , NO_3 , SO_4 , PO_4 ...etc.). La qualité et la quantité des éléments nutritifs sont extrêmement variables d'un biotope à l'autre. [35, 36].

II.4. LA BIODEGRADATION

II.4.1. DEFINITION

La **biodégradation** peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par l'**action des micro-organismes** (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques.

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.

II.4.2. MICROORGANISMES ET METABOLISME

Les microorganismes sont des êtres vivants, généralement unicellulaires de taille variant de 1 à 10 μm de long sur 0,5 à 1,5 μm de large. Ces dimensions s'appliquent à toutes sortes de morphologies comme les classiques coques (forme sphérique) ou bacilles (forme bâtonnets), mais d'autres formes peuvent être rencontrées. Leur cellule est très complexe et varie d'une espèce à une autre. Elle est généralement :

- limitée et isolée du milieu extérieur par une enveloppe cellulaire composée d'une paroi qui lui confère sa forme et d'une membrane cytoplasmique qui joue un rôle fondamental dans les **échanges avec le milieu extérieur** grâce à sa perméabilité.
- L'espace interne de la cellule est appelé cytoplasme où sont réalisées de très nombreuses **réactions du métabolisme** [37].

a) Métabolisme cellulaire

Les cellules vivantes, y compris la cellule bactérienne, ont besoin de nutriments variés dont les plus essentiels sont les sources de carbone et d'énergie à partir desquels elles effectuent un ensemble de réactions biochimiques coordonnées et régulées qu'on appelle métabolisme. On en distingue deux types [37]:

o L'anabolisme

C'est l'ensemble des synthèses cellulaires. La cellule prélève dans son environnement les composés organiques et minéraux nécessaires à la construction de tous ses éléments constitutifs : protéines, lipides, polysaccharides, acides nucléiques. L'organisme est dit *autotrophe* lorsque la source de carbone est minérale (CO₂, carbonates) et *hétérotrophe* lorsqu'elle est organique [37].

o Le catabolisme :

Correspond aux réactions de dégradation cellulaire. Ces réactions peuvent fournir à la cellule une source de carbone assimilable, mais les réactions du catabolisme sont aussi nécessaires pour fournir de l'énergie à la cellule [37].

b) Le métabolisme énergétique

C'est l'énergie nécessaire pour effectuer l'ensemble des travaux cellulaires. Cette énergie peut être obtenue à partir de trois sources potentielles [37]:

- Composés chimiques minéraux dégradés bactéries chimio-hétérotrophes ;
- Composés chimiques organiques : bactéries chimio-organotrophes ;
- De la lumière chez les bactéries phototrophes.

Les biodégradations de substances naturelles ou xénobiotiques peuvent avoir lieu à tous les niveaux, mais les plus actives sont généralement dans les milieux aérobies. C'est une constatation facile à faire par la pratique du compostage. On pourrait supposer que certains polluants transportés profondément à l'abri de toute trace d'oxygène deviennent récalcitrants à une biotransformation et conduisent à des accumulations nuisibles [38].

II. 5. BIODEGRADATION DES POLYMERES

L'étude de la biodégradation des polymères, limitée à l'action des micro-organismes, peut être envisagée sous deux aspects [39] :

- Protection contre la biodégradation particulièrement active dans certaines applications : câbles haute tension enterrés ou immergés, polymères pour prothèses orthopédiques ou dentaires, peintures, revêtements, etc. Le matériau doit évidemment durer le plus longtemps possible, ce qui est le cas pour la plupart des polymères synthétiques qui sont très bio-résistants.
- Fabrication de matériaux biodégradables dans le but de protéger l'environnement (rejets d'emballages) ou pour des applications chirurgicales (matériaux résorbables).

Concernant le second aspect qui représente l'intérêt de notre étude, les déchets des polymères représentent une agression environnementale visuelle, d'autant plus qu'ils sont des matériaux biorésistants. Leur processus de biodégradation, toujours à l'étude, reste un phénomène complexe.

La biodégradation des polymères peut avoir lieu soit en surface ou à l'intérieur. Les bactéries aérobies sont responsables de la biodégradation en surface alors qu'à l'intérieur ce sont les bactéries anaérobies. Ces organismes, s'ils sont présents, existent en tant que formes librement surnageantes (planctoniques) et/ou dans des biofilms adhérents à la surface [40].

Les polymères naturels et synthétiques sont attaqués soit chimiquement soit mécaniquement par les organismes vivants. Les enzymes sont fréquemment incluses dans les processus de dégradation biologique. De telles réactions peuvent avoir lieu tout au long de la chaîne polymérique résultant en une rupture totale, ou par attaque des bouts de chaînes. Une dégradation biologique secondaire peut aussi résulter d'une excrétion de substances à partir de micro-organismes qui peut agir sur le polymère ou altérer les conditions du milieu environnant tel que le pH. L'endommagement mécanique peut être causé par le gonflement et l'éclatement dus à l'accroissement des cellules de micro-organismes envahisseuses. Il peut aussi être causé par des micro-organismes tels que les insectes [41 - 43].

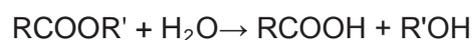
Les polymères naturels tels que l'amidon et la cellulose sont biodégradables. Les poly (amino acides) et le poly (acide lactique) sont des exemples de polymères complètement biodégradables. Leur biodégradabilité est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de petites tailles. Ces derniers sont assimilables par les micro-organismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'eau (ce n'est pas le cas des thermoplastiques non dégradables tels que : le polyéthylène, le polypropylène...etc., dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C—C stables. Les polyesters sont généralement sujets à la biodégradation [44, 45].

II.5.1. MECANISMES DE BIODEGRADATION

Les polymères peuvent être dégradés selon divers mécanismes pouvant interagir entre eux tels que la photodégradation (catalysée par la lumière), la dégradation chimique (hydrolyse, catalysée par l'eau et oxydation, catalysée par l'oxygène) ou encore la dégradation thermique (chaleur) et mécanique. L'hydrolyse et l'oxydation peuvent être initiées par des composés chimiques ou biologiques [6, 46, 47].

a) Hydrolyse chimique

L'hydrolyse chimique est catalysée par un composé acide ou basique. Dans le cas particulier des polyesters, la réaction est la suivante :



Le sous-produit RCOOH est un acide qui est capable d'accélérer l'hydrolyse par autocatalyse [48, 49].

b) Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes dont le nombre varie selon les liaisons à hydrolyser. Il s'agit de dépolymérases généralement. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction. Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes.

La différence réside dans le type de catalyse mise en œuvre. Les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère à cause de la taille des enzymes. La masse du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas. Le phénomène contraire est observé pour l'hydrolyse chimique [50].

c) Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases. La biodégradation de polyéthylène glycols de faibles masses moléculaires est un exemple de dégradation par oxydation enzymatique [50].

II. 5.2. ETAPES DE BIODEGRADATION

Le processus de biodégradation a lieu en deux étapes :

a) Détérioration ou biofragmentation du polymère.

Cette première étape correspond soit à une *détérioration physico-chimique* du produit, soit à sa *biofragmentation*. On parle d'une détérioration physico-chimique quand l'attaque est provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Lorsque l'attaque est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...), on parle alors de la biofragmentation [51].

Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente, et ce, suite à la fragmentation et rupture de ses chaînes polymériques (chaînes plus courtes). Elle a généralement lieu à l'extérieur des cellules des micro-organismes vu la taille et l'insolubilité des macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables des ruptures de chaînes. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale) [6, 51, 52].

Cette première étape, très utile, a pour résultat le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

b) Bio-assimilation, minéralisation

Elle correspond à l'assimilation et à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bio-assimilés par les microorganismes puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 et CH_4 principalement), d'eau, de sels, de minéraux et une nouvelle biomasse [6, 51-55].

Les deux phases sont souvent réalisées simultanément (figure II. 2).

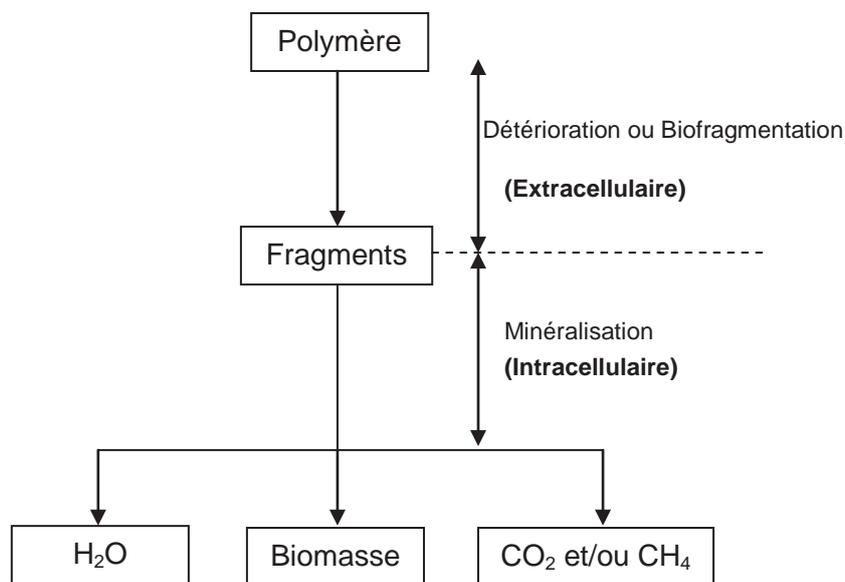


Figure II. 2. Les deux étapes du processus de biodégradation

Lors de l'étude de la biodégradabilité des polymères, les paramètres à prendre en considération sont [51, 52]: la durée ; les conditions climatiques ; le type de sol ; la composition chimique du matériau ; la toxicité ; le compostage.

Parallèlement, simultanément, ou séparément aux processus de biodégradation, biotransformation, minéralisation des matières organiques et selon leur caractère autotrophe, mésotrophe ou hétérotrophe, les bactéries et les champignons du sol, sont des agents directs ou indirects d'oxydation, de réduction, de complexation d'éléments minéraux majeurs et en trace (Fe, Mn, Al, Cu, P, S, As, Se...). Ils participent efficacement au fonctionnement des cycles biogéochimiques et à l'altération des minéraux [35]. Il est généralement admis

qu'un sol bien aéré est biologiquement actif à un pouvoir épurateur de 1 tonne de matière organique par hectare et par jour si la température est supérieure à 15 °C [53].

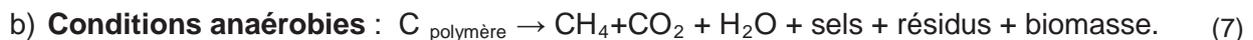
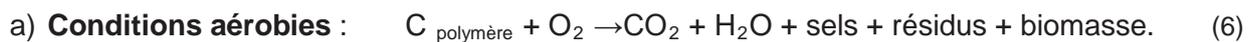
Il existe actuellement plusieurs tests permettant d'évaluer la biodégradabilité. Le test utilisé dans la présente étude est le test *in vitro* ou test de Sturm (test de laboratoire) qui se base sur la mesure de la quantité de carbone consommé par la biodégradation aérobie sur sol terreux.

II.5.3. ÉLÉMENTS, FACTEURS INFLUENÇANT LA BIODEGRADATION

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs [51, 52]:

II.5.3.1. CONDITIONS DE BIODEGRADATION

Le processus de biodégradation peut se traduire par les réactions chimiques suivantes selon les conditions aérobies ou anaérobies.



II.5.3.2. FACTEURS BIOLOGIQUES DU MILIEU DE DEGRADATION

a) Micro-organismes

On distingue deux groupes principaux :

- **Les procaryotes** : dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées) ;
- **Les eucaryotes** : organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons [45].

II.5.3.3. PARAMETRES INTERVENANT DANS LA BIODEGRADATION

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs tels que [51- 54]:

a) Paramètres physico-chimiques

- Le milieu : enfoui dans la terre, surface du sol, eau douce, mer, composteur.

- La teneur en eau : La teneur relative en eau est évidemment un facteur limitant de la croissance des micro-organismes et donc du taux de dégradation d'un polymère dans quelque milieu que ce soit. C'est le taux d'humidité relative qui va faciliter ou non l'accessibilité des micro-organismes du milieu au substrat à dégrader.
- La température: entre 4 et 35 °C (aérobiose) ; entre 10 et 65 °C (anaérobiose) [56];
- Le pH du milieu.
- La teneur en agents nutritifs (azote, phosphore).
- La teneur en oxygène.
- Les conditions de mélange et de turbulence.
- La salinité.
- La nature des substances organiques présentes et leur concentration
- L'éclairage.

b) Paramètres microbiologiques

Il s'agit de : la densité de la population (concentration), du conditionnement antérieur (adaptation et acclimatation), de la distribution dans l'espace et de la diversité microbienne et métabolismes.

c) Structure et propriétés des polymères

La nature du polymère constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation; on peut citer [51] :

- ***La constitution chimique et le degré de linéarité des chaînes de polymères.***
- ***Le degré de polymérisation*** : une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation.
- ***Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau*** : Il est couramment admis qu'un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de biofilm et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles [45].

- **Le taux de cristallinité du polymère** : L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradé. En effet, plusieurs expériences ont montré que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier. Par conséquent, plus le taux de cristallinité est élevé, plus la biodégradation est lente [51].
- **L'épaisseur du matériau** : elle intervient sur la vitesse de dégradation, c.-à-d. plus l'épaisseur du polymère est réduite, plus elle sera attaquée facilement par les microorganismes, plus la vitesse de dégradation augmente [57].
- **Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat** : La taille, le format et la granulométrie de l'échantillon sont directement en rapport avec la surface de contact spécifique micro-organismes/substrat. On observe donc que le même matériau subira une biodégradation d'autant plus rapide que la surface de contact est importante [57].

II.5.4. PRINCIPAUX POLYMERES DEGRADABLES

A) POLYESTERS ALIPHATIQUES

La structure générale des polyesters est présentée dans figure II.3. Les radicaux R peuvent être aromatiques ou aliphatiques.

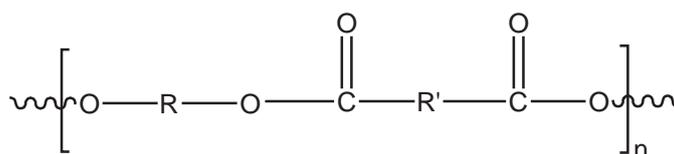


Figure II.3. Structure générale des polyesters

- **Polyéthylène téréphtalate (PET)**

Le PET conventionnel est très stable et non dégradé à cause de ses fonctions esters aromatiques. En revanche, on peut le rendre dégradé en remplaçant 75 % des fonctions aromatiques, et ce, en faisant réagir sur l'éthylène-glycol un mélange d'acide téréphtalique (aromatique) et d'acide adipique (aliphatique). Le polyester obtenu est biodégradable. La vitesse de biodégradation ainsi que les propriétés mécaniques du PET dépendent de sa composition [7].

- **Polycaprolactones (PCL)**

La formule du poly (ϵ -caprolactone) obtenue par polymérisation de l' ϵ -caprolactone après ouverture du cycle est donnée dans la figure II.4.

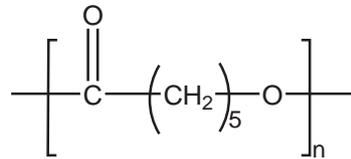


Figure II.4. Structure des PCL

Les PCL sont utilisés pour obtenir des polyuréthanes conventionnels mais aussi comme polymères biodégradables. Ils peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec un polymère naturel comme l'amidon [7, 52, 54].

- **Acide polylactique (PLA)**

Le PLA est produit industriellement à partir de la fermentation lactique de l'amidon ou du sucre. L'amidon est obtenu à partir de céréales, en particulier du maïs, et le sucre est obtenu à partir de la canne à sucre généralement, sinon de la betterave (particulièrement en France et Belgique).

La fermentation donne naissance à l'acide lactique. La polymérisation directe ne donne naissance qu'à des oligomères de faibles masses moléculaires. Industriellement, on passe par la dimérisation de l'acide lactique purifié pour obtenir le lactide, qui est ensuite polymérisé par ouverture de cycle, en présence de l'octoate de l'étain comme catalyseur, (figure II.5). Un polymère de masse moléculaire élevée est obtenu [7, 54, 55].

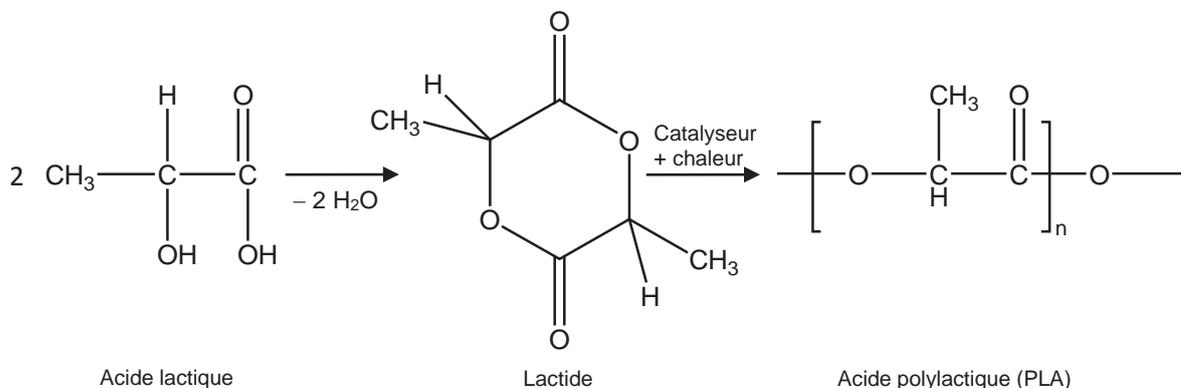


Figure II.5. Dimérisation de l'acide lactique et polymérisation du lactide en acide polylactique

- **Polyhydroxyalcanoates (PHA)**

Il s'agit de la famille des poly (β -hydroxyalcanoates). On peut réaliser des homopolymères et des copolymères en jouant sur les substituants (figure II.6). Une manière originale de trouver les sucres indispensables est de les récupérer dans les déchets alimentaires. Cependant, on peut également les obtenir en forçant, par génie génétique, des organismes vivants et en particulier des plantes, à fabriquer des polymères comme réserves intracellulaires de carbone et d'énergie. Il peut paraître intéressant de modifier les plantes pour qu'elles assurent le stockage du polymère dans les parties habituellement non consommées. L'obtention du polymère passe par une étape d'extraction et de purification après broyage de la partie de la plante comportant le polymère [7, 54, 55].

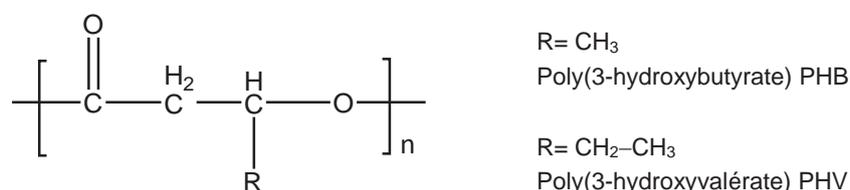
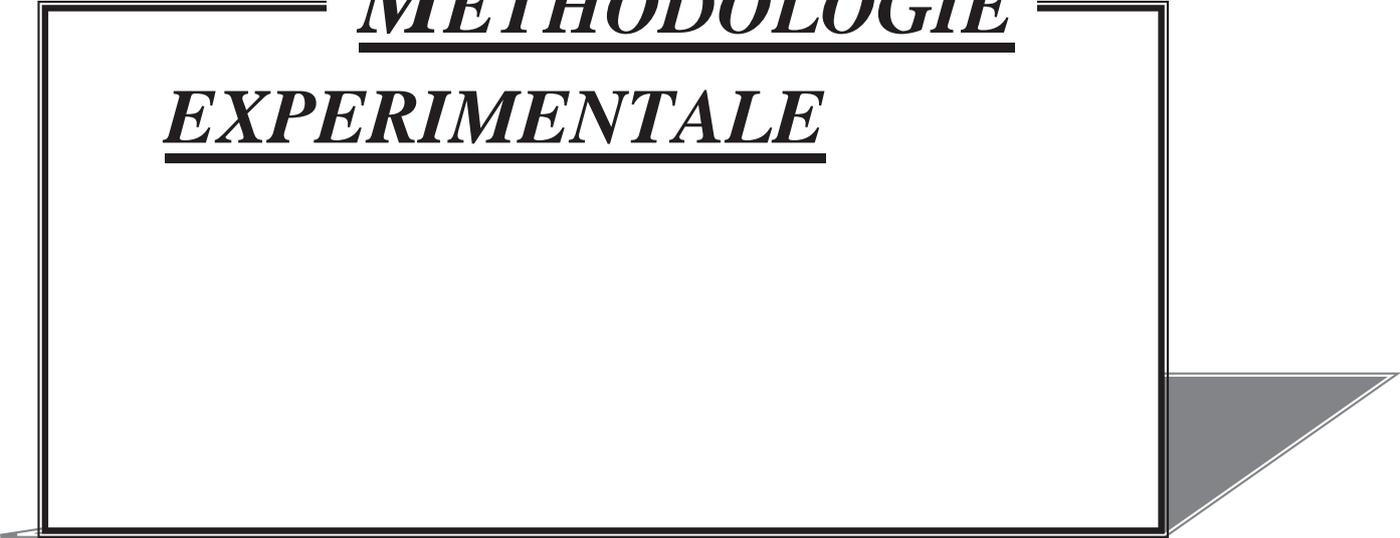


Figure II.6. Structure des PHA (B, V)

B) FIBRES DE CELLULOSE PRODUITES PAR UNE BACTERIE

Un travail récent consiste en l'utilisation de la bactérie *Acétobacter xylinum* qui secrète des nanofibres de cellulose en forme d'hélice pour assurer sa locomotion. Le déplacement de la bactérie a été guidé par un réseau de gel de cellulose et des fibres rectilignes ont été obtenues. Le procédé pourrait concerner d'autres chaînes de sucres [7].

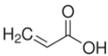
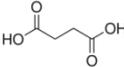
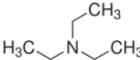
METHODOLOGIE
EXPERIMENTALE

A decorative frame consisting of a black rectangular border. The top and bottom lines of the border are slightly thicker than the side lines. On the right side, there is a grey triangular shadow pointing outwards, giving the impression of a page being turned or a shadow cast by the frame.

III. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

III.1. PRODUITS UTILISES

Tous les produits utilisés dans le présent travail sont donnés dans le tableau III.1.

Produit	Formule Chimique	N° CAS	Densité	Poids molaire	Fournisseur
Huile de Tournesol brute	/	/			CEVITAL
Peroxyde de dihydrogène (30%)	H ₂ O ₂	7722-84-1	1,11	34,02	Biochem Chemopharma
Acide Formique (98%)	HCOOH	64-18-6	1,22	46,03	Panreac Quimica SA
L'acide acrylique		79-10-7	1,05	72,06	Fluka
l'acide succinique (99%)		110-15-6	/	118,09	Fluka
Triethylamine		121-44-8	0,726	101,19	Sigma-aldrich
le Tri fluorure de bore (BF ₃ 20% dans le méthanol)	BF ₃ 2CH ₃ OH	2802-68-8	0,89	131,89	Merck-schuchardt
Ethanol (96% v/v)	CH ₃ CH ₂ OH	64-17-5	0,81	46,07	Scharlau
Méthanol	CH ₃ OH	67-56-1	1,11	32,04	Sigma-aldrich
Chloroforme (99,9%)	CHCl ₃	67-66-3	1,489	119,4	Biochem Chemopharma
Aluminium acetyl acetonate (95%)	Al(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	13963-57-0	/	324,31	Fluka chemika
Acide acétique glaciale (99,9-100%)	CH ₃ COOH	64-19-7	1,05	60,05	Riedel-de-Haën
Acide bromhydrique (40%)	HBr	10035-10-6	/	80,9	Biochem Chemopharma
Violet de gentiane Hexamethylpararosaniline chloride	(C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl)	548-62-9	/	407,98	Sigma-Aldrich

Suite Tableau III. 1

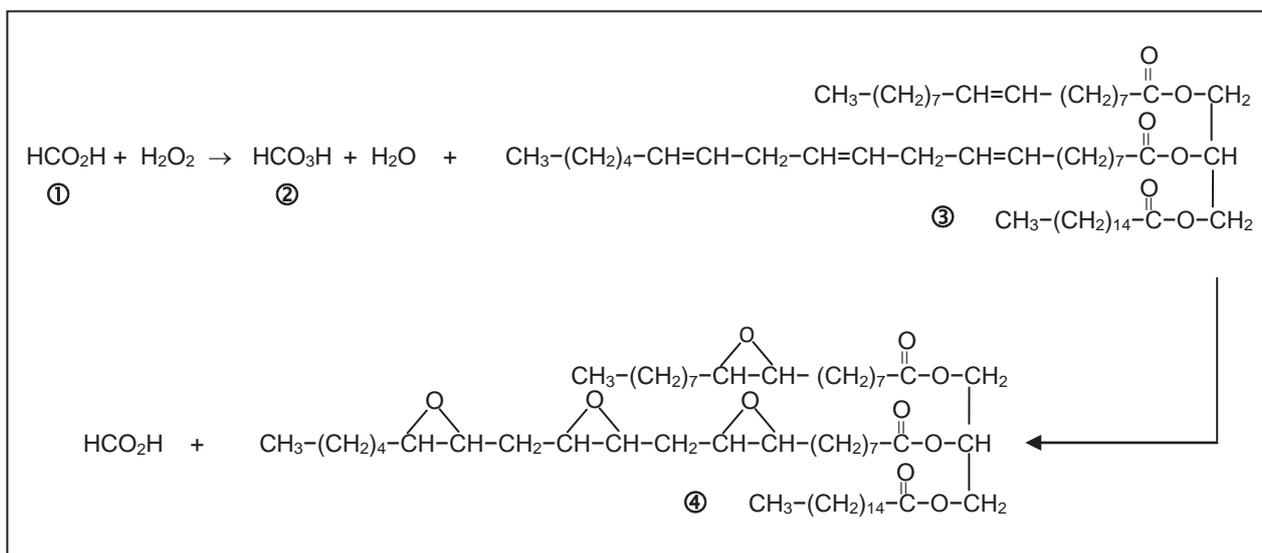
Produit	Formule Chimique	N° CAS	Densité	Poids molaire	Fournisseur
Potassium Hydrogen phtalate (99,5%)	$C_8H_5KO_4$	877-24-7	/	204,23	Fluka chemika
P-Toluène Sulfonyl Isocyanate (p- TSI) 96%	$CH_3C_6H_4SO_2NCO$	4083-64-1	1,291	197,21	Sigma-aldrich
Tetrabutyl ammonium hydroxide 30-hydraté (98%)	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(OH)$	147741-30-8	/	799,93	Sigma-aldrich
Acetonitrile (99,8%)	CH_3CN	75-05-08	0,78	41,05	Merck
2-propanol(99,8%)	$(CH_3)_2CHOH$	67-63-0	0,785	60,09	VWR, BDR PROLABO
Soude caustique (pastilles)	$NaOH$	1310-73-2	/	40,00	Scharlau
Acide Hydrochlorique (37%)	HCl	7647-01-0	1,183-1,189	36,461	CARLO ERBA
Bleu de Bromothymol «Dibromothymolsulfonephthaléine»	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	76-59-5	/	624,381	Sigma-Aldrich
Potassium phosphate monobasique	KH_2PO_4	7778-77-0	/	136,09	Merck
Potassium phosphate dibasique	K_2HPO_4	7758-11-4	/	174,18	Merck
Sodium phosphate dibasique di-hydraté (99,0%)	$Na_2HPO_4, 2H_2O$	10028-24-7	/	177,99	Sigma-Aldrich
Chlorure d'ammonium	NH_4Cl	12125-02-9	1.9	53,49	
Sulfate de magnésium hepta-hydraté (99,5%)	$MgSO_4, 7H_2O$	10034-99-8	/	246,47	
Chlorure de calcium di-hydraté	$CaCl_2, 2H_2O$	10035-04-8	/	147,01	
Chlorure ferrique hexa-hydraté	$FeCl_3, 6H_2O$	10025-77-1	/	270,30	
Hydroxyde d'ammonium (25%)	NH_4OH	1336-21-6	1,091	35,05	Panreac

III.2. MODIFICATION DE L'HUILE DE TOURNESOL ET CARACTERISATION

III.2.1. PREPARATION DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE

L'huile de tournesol brute utilisée dont la viscosité est de 19-20 cP, l'indice d'acide 0,64 g (KOH/g d'huile), de couleur miel, a été obtenue auprès de CEVITAL. L'époxydation a été effectuée en faisant réagir l'huile de tournesol brute avec du peroxyde de dihydrogène H_2O_2 , en présence de l'acide formique $HCOOH$ (comme catalyseur) à $50^\circ C$ [16]. Le réacteur, constitué d'un ballon tri-cols muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, est soumis à une agitation magnétique et un contrôle continu de la température à l'aide d'un thermocouple. Le mécanisme réactionnel est représenté dans la figure III.1.

Les produits de synthèse qui forment un mélange hétérogène d'huile de tournesol époxydée et d'une solution acide sont séparés par extraction liquide-liquide au moyen d'une ampoule à décanter. L'huile ainsi obtenue est lavée avec de l'eau distillée jusqu'au $pH = 7$ de la dernière eau de rinçage, et ce, pour la débarrasser des traces d'acide.



- ① Acide formique
- ② Peracide
- ③ Structure représentative de l'huile de Tournesol (HT)
- ④ Structure représentative de l'huile de Tournesol Epoxydée (HTE)

Figure III.1. Mécanisme réactionnel de la réaction d'époxydation

III.2.2. CARACTERISATION DE L'HUILE EPOXYDEE

- **Par dosage de l'indice d'oxirane**

Une solution 0,1 eq-g.L⁻¹ d'acide hydro-bromique (HBr 40%) est d'abords préparée dans l'acide acétique glacial. Une vérification de la normalité exacte N de la solution ainsi préparée est effectuée comme suit : 0,4 g de potassium hydrogène phtalate « KHP » (préalablement séché dans une étuve à 120°C pendant 02 heures) sont dilués dans 10 mL d'acide acétique glacial.

04 à 05 gouttes de violet de gentiane sont rajoutées et l'ensemble est dosé avec la solution d'HBr. La normalité exacte N est égale à,

$$N = \frac{\text{poids exact du phtalate}}{0,2042 \times \text{volume du dosage}} \quad (\text{III. 1})$$

Le dosage de l'indice d'oxirane se fait comme suit : une quantité de 0,4 à 0,5g d'HTE diluée dans 10 mL d'acide acétique est introduite dans un erlen Meyer de 50 mL. 05 gouttes de violet de gentiane sont rajoutées dans la solution à doser. L'erlen Meyer est bien fermé avec un bouchon en caoutchouc perforé au milieu pour insérer dedans l'embout de la burette et est soumis à une agitation magnétique continue. Le dosage commence goutte à goutte en maintenant l'agitation jusqu'au virage de la couleur violette vers la couleur bleu-verte [58]. L'indice d'oxirane est ainsi déterminé selon la relation :

$$\text{Indice d'Oxirane (\%)} = \frac{\text{Volume du dosage} \times N \times 1,60}{\text{poids de l'échantillon}} \quad (\text{III. 2})$$

- **Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :**

Une goutte de produit est répartie sur la surface d'une pastille KBr. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre 680 thermo Nicolet dans un domaine de fréquence de 4000-400 cm⁻¹, une résolution de 4 cm⁻¹ et un nombre de scans égal à 32.

III.3. MODIFICATION DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE PAR ACRYLATION ET CARACTERISATION

III.3.1. REACTION D'ACRYLATION

La réaction d'acrylation a été réalisée dans un réacteur à l'échelle de laboratoire. Il s'agit du même réacteur que celui utilisé pour l'époxydation. L'HTE et l'acide acrylique (AA) sont d'abord introduits, puis par la suite, le catalyseur est rajouté à l'aide d'une ampoule de coulée. La réaction est catalysée partiellement par l'acide acrylique, mais l'ajout d'un catalyseur est nécessaire (il s'agit d'amines tertiaires ou secondaires) [27, 59]. Dans la présente modification de l'HTE on a utilisé la triéthylamine (TEA) comme catalyseur. Le mécanisme réactionnel est représenté en figure III.2. Il s'agit d'un mécanisme anionique de type **SN2**. Les conditions opératoires telles que : rapport HTE/AA, % du catalyseur, la température et le temps de réaction ont été optimisées comme suite :

a. Optimisation de la température

Dans cette étape, un rapport d'HTE / AA a été fixé à 100/100, la concentration du TEA à 0,2 % pour toutes les réactions. La température a été variée d'une réaction à une autre comme suit ; 40, 60, 80 et 100°C. Le produit de réaction est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis :

1. Dosé par une solution d'acide bromhydrique (0,1 eq.g.L⁻¹) dans de l'acide acétique glacial, et ce, pour déterminer ce qui reste de groupements époxydes.
2. Placé entre deux pastilles de KBr afin de déterminer le degré de conversion de l'époxyde par spectroscopie FTIR.

b. Optimisation du rapport HTE/AA et du catalyseur

La température est fixée, le rapport HTE/AA est varié comme suit : 100/100, 100/90, 100/80 100/75. Pour chaque rapport HTE/AA, la concentration du TEA est variée de 0,2 à 0,5 % avec un intervalle de 0,1. Le produit de réaction est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis caractérisé (par dosage des groupements époxydes et analyse FTIR).

III.4. SYNTHÈSE D'ELASTOMERES A PARTIR D'HTE ET D'ACIDE SUCCINIQUE

La réaction a été réalisée dans le même réacteur utilisé dans les précédentes synthèses. On a fait réagir l'HTE avec l'acide succinique avec rapport HTE/AS variant de 100/30 à 100/15 et des pourcentages de catalyseur entre 0,6 et 1% à des températures comprises entre 140 et 160 °C, selon le tableau III.2. Le catalyseur utilisé dans cette synthèse est un catalyseur organométallique (ou catalyseur de Valdenberg). Dans notre cas c'est l'Aluminium acétyl acétonate (AAA) [27, 28].

Tableau III. 2. Paramètres opératoires pour la synthèse d'élastomères

Température de réaction	Catalyseur (%)	AS/HTE		
140°C	0,6	15/100	22,5/100	30/100
	0,8			
	1			
150°C	0,6			
	0,8			
	1			
160°C	0,6			
	0,8			
	1			

L'HTE et l'acide succinique sont mélangés dans le réacteur jusqu'à dissolution totale de l'acide. Le catalyseur est rajouté ensuite en pourcentages (%) par rapport au poids total du mélange.

Après 12 minutes de l'ajout du catalyseur, la solution est versée dans un moule en silicone et est mise dans une étuve à 180 °C pendant 30 mn pour réticulation de la résine, figure III.3

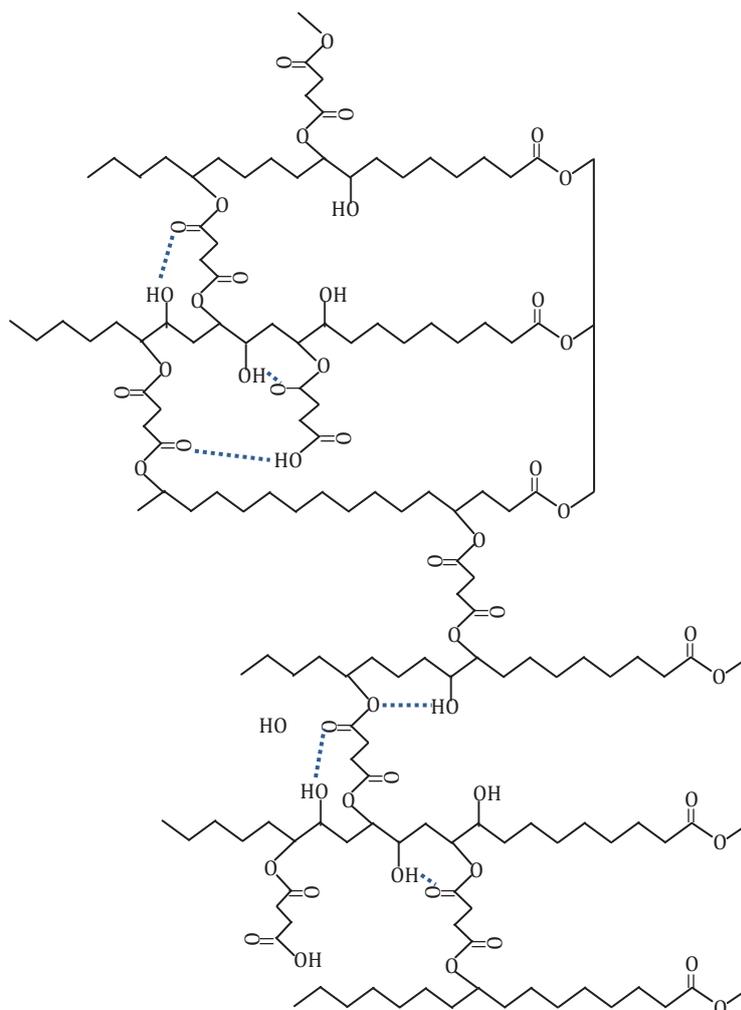


Figure III.3. Chaines réticulées de l'élastomère synthétisé

III.5. SYNTHÈSE D'UN POLYOL A PARTIR D'HTE PAR ALCOOLYSE

La réaction d'alkoolyse est effectuée dans le même réacteur cité dans la première et la deuxième synthèse. Dans ce genre de réactions, l'huile végétale est alcoolysée avec un alcool comme source d'hydroxydes OH (méthanol ou éthanol), en solution avec de l'eau distillée (pour éviter la dissolution de l'huile) et en présence d'un catalyseur acide pour assurer les protons H^+ (l'eau par exemple) [63, 64]. Le catalyseur choisi dans cette réaction est le trifluorure de bore (BF_3) après la mise en œuvre d'une série de réactions dans lesquelles on a testé plusieurs catalyseurs. Il s'agit d'un mécanisme cationique de type **SN1**. Un plan d'expériences a été établi pour cette synthèse dans le but d'optimiser les conditions opératoires. On fait varier la température, la quantité de méthanol (en fixant à chaque fois l'apport d'HTE à 100g) et le % de catalyseur (BF_3), et ce, en fixant le temps de réaction à 3

heures pour toutes les synthèses (tableau III. 3). Le mécanisme réactionnel est représenté en figure III.4.

Tableau III. 3. Domaine d'étude des différents paramètres

Facteurs étudiés	Domaine d'étude		
	Niveau bas (-1)	Niveau 0	Niveau haut (+1)
Concentration de l'amorceur (%)	0,2	0,35	0,5
Température (°C)	40	55	70
Quantité de méthanol (g/100g HTE)	100	150	200

D'après le domaine d'études qu'on a établi, la matrice d'expériences configurée par le logiciel des plans d'expériences (JMP) est consignée dans le tableau III. 4, et ce suite au choix d'un plan factoriel complet où le nombre de réponses est égale à 2^3 (2 : nombre de niveaux, 3 : nombre de paramètres). Le nombre d'expériences qui est égal à 11

Tableau III. 4. Différents paramètres opératoires en fonction des valeurs min-max (voir réponses en page 61)

-	Configuration	Méthanol (g)	BF3 (%)	Température (°C)
1	---	-1	-1	-1
2	---+	-1	-1	1
3	--+-	-1	1	-1
4	---++	-1	1	1
5	+---	1	-1	-1
6	+--+	1	-1	1
7	++-	1	1	-1
8	+++	1	1	1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

Le produit de réaction est une émulsion. Les phases sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter, la phase organique est lavée 2 à 3 fois jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage de pH neutre.

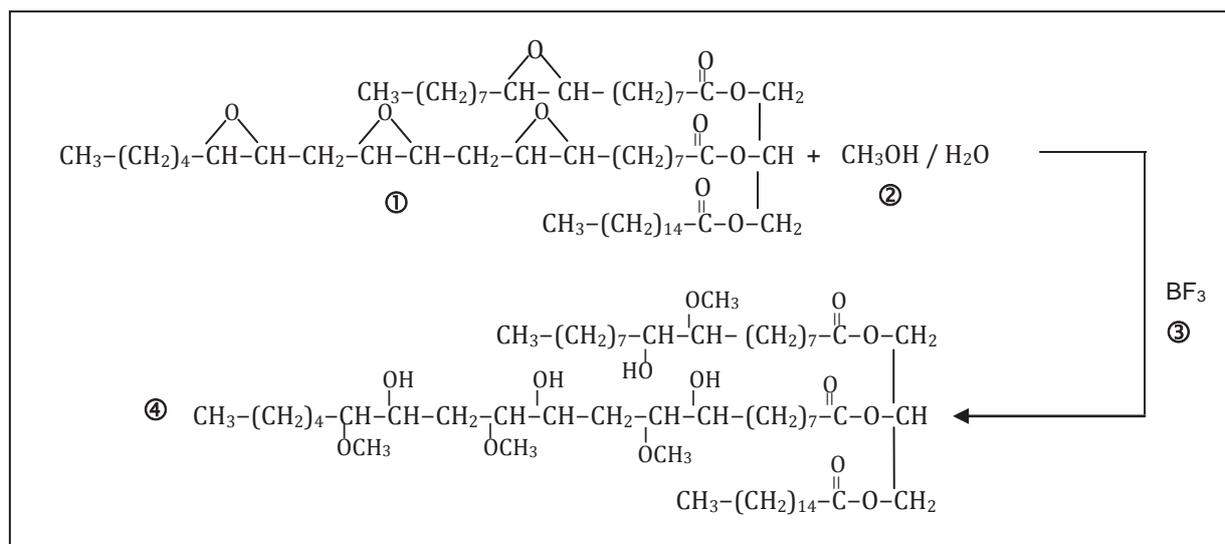


Figure III.4. Mécanisme réactionnel de la réaction d'alcoololyse

Avec,

- ① Huile de Tournesol Epoxydée (HTE)
- ② Solution de méthanol
- ③ Trifluorure de bore
- ④ Structure représentative idéale du polyol

III.6. CARACTERISATION DES POLYOLS OBTENUS

a) Détermination de l'indice d'oxirane

La détermination de l'indice d'oxirane est effectuée pour toutes les huiles produites comme décrit précédemment (page 27).

b) Détermination du nombre d'hydroxyle

Le nombre hydroxyle, qui est une caractéristique déterminante pour les polyols a été déterminé pour tous les polyols synthétisés.

Le nombre d'hydroxyle (OH#) représente les milligrammes de l'hydroxyde de potassium, équivalents au taux d'hydroxyle d'1g de l'échantillon. Il est déterminé par dosage potentiométrique selon la norme ASTM [65] comme décrit en **Annexes A.4**.

c) La viscosité

Les polyols de synthèse sont très visqueux, d'où la difficulté de mesurer leur viscosité en utilisant le viscosimètre d'Ubbelohde même à des températures élevées (80-100°C). La

viscosité a été, donc, mesurée à l'aide d'un viscosimètre digital BROOKFIELD model DV-I+, et ce, en utilisant un bras mobile (spindle) LV4 de code 64 ayant un SMC de 640.

d) Analyse quantitative et qualitative par spectroscopie FTIR

L'analyse est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre 680 thermo Nicolet dans un intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} à une résolution de 4 cm^{-1} avec un balayage de 32 scans en utilisant un film de liquide sur une surface de pastille de KBr. Les résultats obtenus sont traités qualitativement par identification des bandes d'absorption des groupements fonctionnels caractéristiques et également quantitativement en mesurant l'aire de ces mêmes bandes (plus spécialement l'aire des groupements OH et l'aire des groupements époxy), et ce en traçant les différents spectres dans les mêmes conditions unifiant ainsi la ligne de base et à la même échelle [66].

e) La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN¹H)

L'analyse de résonance magnétique nucléaire a été réalisée sur un appareil de RMN Multi-noyaux de marque WP 80 SY BRUKER à Transformée de Fourier avec Station Satellite WIN-NMR. Le solvant utilisé pour les échantillons analysés est le chloroforme deutéré.

III.7. SYNTHÈSE D'UNE MOUSSE A PARTIR DU POLYOL

Les mousses, qu'elles soient rigides ou souples, sont généralement produites par réaction entre les polyéthers (polyols synthétiques) et les diisocyanates. Dans le but de faire une application et obtenir une mousse biodégradable à partir du polyol synthétisé, on a fait réagir ce polyol avec le diisocyanate de toluène (TDI) selon une formulation industrielle donnée par la société algérienne pour la fabrication de matelas à base de mousse polyuréthane (éponge) et qui est la suivante :

Formulation : polyol (100 g), diisocyanate de toluène (59 g), eau (4,4 g), stabilisant (surfactant) à base de silicone (0,9 g), 1^{er} catalyseur à base d'amine (0,12 g), 2^e catalyseur à base d'octoate de métal (0,22 g).

La mousse ainsi préparée est soumise à un essai de biodégradabilité comme présenté dans la partie III.8.

III.8. ETUDE DE BIODEGRADABILITE DES PRODUITS SYNTHETISES

III.8.1. CARACTERISATION DU SOL

Les analyses de caractérisation de l'échantillon de sol ont porté sur la granulométrie, la matière organique, l'azote et le phosphore totaux. Le sol utilisé dans ce travail est un sol agricole issu de la terre de Boumerdès (commune).

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 microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés. Ce sol a été séché puis tamisé à 2 mm, pour assurer une bonne aération des bactéries et pour éviter tout colmatage des particules de sol [32].

A. Analyses physico-chimiques du sol

a.1) pH du sol

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau (noté pH H₂O) rend compte de la concentration en ions H₃O⁺ à l'état dissocié dans le liquide surnageant. Ces ions sont en équilibre avec ceux présents à l'état non dissocié, retenus sur le complexe argilo-humique. Le pH est d'autant plus bas que le complexe adsorbant (ou argilo-humique) est plus riche en ions H₃O⁺ échangeables [67]. Le protocole expérimental est décrit en **Annexe B.1**.

a.2) Granulométrie : Méthode internationale à la pipette de Robinson

La méthode 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 de particules minérales, des prélèvements sont faits à l'aide de la pipette de Robinson, dans des flacons à sédimentation à des profondeurs et à des moments déterminés (**Annexe B.2**).

a.3) Mesure de la capacité de rétention en eau : Cette mesure a été effectuée au moyen de l'appareil de Richards (1954).

En soumettant un sol placé sur une plaque de céramique à des pressions variant entre 0,1 et 1 bars, on cherche à reproduire au laboratoire les conditions de drainage existant dans les

sols en place. On mesure ensuite l'humidité résiduelle. La capacité de rétention correspond au maximum d'eau que le sol peut retenir dans des conditions où son drainage se trouve assuré librement.

a.4) Mesure de l'humidité à la capacité de rétention :

L'échantillon du sol a été humidifié pendant 24 heures par ascension capillaire puis placé sur un support soumis à une pression atmosphérique pour le drainage. Par la suite, l'humidité pondérale est mesurée après séchage à 105 °C pendant 48 heures [68].

a.5) Détermination du phosphore assimilable

L'extraction d'acide phosphorique, dans cette méthode, est faite avec une solution 0,5 N de bichromate de sodium ajusté à pH=8,5. Le dosage est basé sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique. La présence simultanée du complexe phosphate-molybdate et d'acide ascorbique provoque, par la chaleur, le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates [69].

B. Analyses biologiques du sol

b.1) Dosage du carbone organique total: La méthode utilisée est celle d'ANNE (1945)

Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate de potassium (K_2CrO_7) en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sels de Mohr en présence de diphénylamine dont la couleur passe successivement par le bleu foncé, brun noirâtre, violet puis vert [68].

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

b.2) Dosage de l'azote total

La plus grande partie de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique. Pour le dosage on emploie la méthode de KJELDHAL où l'on transforme l'azote des composés

organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentré (qui agit comme oxydant et détruit les matières organiques) à ébullition [70, 71].

b.3) Biomasse Microbienne

Cette partie a été réalisée afin de comparer la biomasse microbienne initiale du sol blanc et celle du sol enrichi par les différentes substances à la fin de l'essai de respirométrie. Pour cela, on doit procéder par la méthode de dénombrement sur des boîtes de pétri (milieu solide).

- ***Préparation des dilutions***

On opère à partir de l'échantillon mère (1 g de sol dans 10 ml d'eau physiologique) sur lequel on effectue des dilutions successives jusqu'à 5.

On répartit 9 ml d'eau physiologique dans une série de tubes à essai. Après avoir homogénéisé par agitation la suspension mère, on prélève 1 ml de cette dernière (à l'aide d'une pipette de 1 ml) qu'on dilue dans 9 ml d'eau physiologique, on obtient alors une solution 10 fois diluée (dilution 10^{-1}). On prélève 1 ml de cette dernière qu'on dilue dans un autre tube de 9 ml d'eau physiologique, on obtient ainsi une solution 100 fois diluée (10^{-2}). On continue ainsi la même opération jusqu'à 10^{-6} . Le schéma détaillé de cette étape est représenté en **Annexe C.1**.

- ***Ensemencement et Incubation***

A partir des dilutions préparées, on ensemence 1ml de chaque solution dans un milieu gélosé qui est un milieu ordinaire permettant le développement de n'importe quelle bactérie. Chaque bactérie (qui reste invisible à l'œil nu) se multiplie en développant ainsi une colonie (qui devient visible à l'œil nu), donc le nombre de colonies développées correspond au nombre de bactéries présentes dans le ml de solution.

Après 24 ou 48 h d'incubation on fait le dénombrement des germes totaux (flore totale).

III.8. 2. ESSAI DE RESPIROMETRIE

a) Principe de l'essai

Le test de respirométrie repose sur une mesure de la production de CO₂, de 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 [72]. Le dégagement du CO₂ lors de la minéralisation d'un substrat organique permet d'estimer l'activité métabolique globale de la micro-population (bactéries, champignons) d'un sol ou d'une eau. Sa mesure constitue le meilleur test de l'intensité des processus oxydatifs et par la même, de la vie dans les milieux d'essai. L'activité des micro-organismes s'accompagne d'une consommation d'oxygène et donc d'une production concomitante de CO₂ [73].

Dans le présent travail, la biodégradation des différents substrats est suivie par la mesure de la quantité de dioxyde de carbone (CO₂) produite par les micro-organismes pendant la durée de l'essai, et ce, dans deux différents milieux. Un milieu solide : le sol [74, 75] et un milieu aqueux [76]. Le CO₂ produit en continu est poussé par un air exempt de CO₂ (ce qui assure l'aération en même temps) et piégé dans une solution d'hydroxyde de sodium. Un dosage titrimétrique est effectué afin de déterminer la quantité de CO₂ produite.

b) Incubation dans le sol

L'étude a porté sur les cinq (05) dérivés d'huile de tournesol : l'HTE, l'HTEA, l'élastomère (de formulation : 15% AS, et 0,8% AAA), le polyol (de formulation : 100 g Me, 0,5 % BF₃, 40°C) et la mousse polyuréthane rigide. Une masse de 300 mg de chaque substrat (c'est-à-dire, entre 40 – 500 mg de carbone [74]) est mélangée avec 100 g de sol déjà préparé et une quantité d'eau qui est égale à 80 % de la capacité maximale de rétention du sol. Ces différents mélanges sont introduits dans des fioles coniques de 500 mL. Trois répétitions sont assurées pour chaque substrat y compris le sol blanc (vierge). La température d'incubation étant fixée à 28°C pour rapprocher le processus de la biodégradation des conditions réelles.

c) Incubation en milieu aqueux

La biodégradabilité est déterminée en utilisant des micro-organismes aérobies en système aqueux. Le mélange d'essai contient un milieu inorganique, le matériau d'essai organique (comme seule source de carbone et d'énergie) à une concentration comprise entre 100 mg/l et 2000 mg/l de C et un inoculum sous forme de boue activée, de suspension de compost ou de sol actif. Le mélange est agité dans des fioles d'essai et aéré avec de l'air exempt de CO₂ pendant la durée de la biodégradation [76]. Le mode opératoire est le même que celui de la respirométrie dans le sol, ce qui change c'est le contenu de la fiole d'incubation.

d) Dispositif d'incubation

Les dispositifs d'incubation consistent en des fioles coniques d'1 L. Chaque fiole est remplie jusqu'à 2 tiers de son volume d'un milieu d'essai liquide normal, c'est-à-dire contenant de l'eau distillée accompagnée des solutions **A**, **B**, **C** et **D** qui sont présentées dans le tableau III.5 (elles assurent les sels minéraux nutritifs au milieu), 05% (V/V) d'inoculum. Les fioles, qui sont au nombre de six, contiennent chacune le milieu préalablement préparé plus 0,6 g de la substance d'essai qui est respectivement : l'HTE, l'élastomère (de formulation : 15% AS, et 0,8% AAA), le polyol (de formulation : 100 g Me, 0,5 % BF₃, 40°C) la mousse et la référence (acétate de sodium). Une septième fiole contenant uniquement le milieu d'essai (sans la substance) est préparée aussi, pour représenter le milieu vierge (blanc).

Tableau III. 5. Composition de solutions contenues dans un milieu aqueux normal [76]

Solution	Composition
A	KH ₂ PO ₄ (8,5g) + K ₂ HPO ₄ (21,75g) + Na ₂ HPO ₄ , 2H ₂ O (33,4g) + NH ₄ Cl (0,5g) + eau distillée jusqu'à 1000mL
B	MgSO ₄ , 7H ₂ O (22,5g) + eau distillée jusqu'à 1000mL
C	CaCl ₂ , 2H ₂ O (36,4g) + eau distillée jusqu'à 1000mL
D	FeCl ₃ , 6H ₂ O (0,25) + eau distillée jusqu'à 1000mL
Milieu liquide normal : 10mL (A) +1mL de chacune (B, C et D) + eau distillée jusqu'à 1000mL	

(*)Les solutions **A**, **B**, **C** et **D** sont préparées préalablement dans des fioles d'1 L.

Les fioles d'incubation sont bien fermées et soumises à une agitation magnétique continue sous une température de 23 °C et une lumière diffuse pendant toute la période d'essai [76].

Les dispositifs d'incubation des deux milieux sont présentés dans la figure III.5.

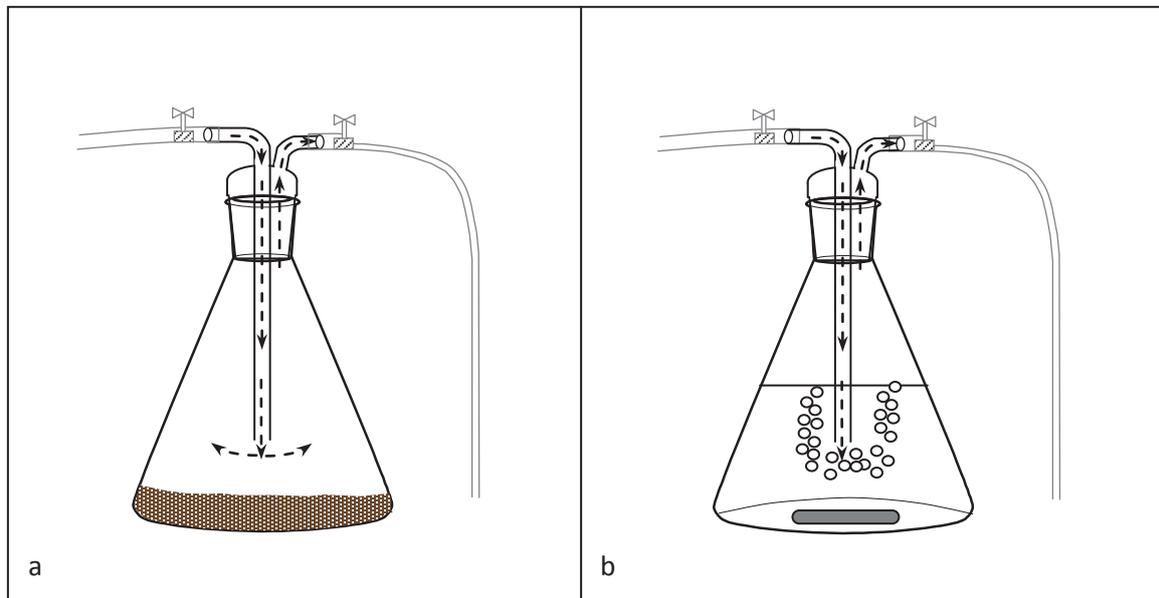


Figure III.5. Dispositifs d'incubation pour les deux types de respirométrie
a) Sol, b) milieu aqueux

e) Dispositif de déplacement du CO₂

Le dispositif est composé de :

Une pompe péristaltique d'air (à faible débit) reliée à un premier erlenmeyer d'1L contenant une solution d'hydroxyde de baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $1\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), suivi d'un second contenant de l'hydroxyde de sodium ($1\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) qui servent à capter le CO₂ de l'air lors de l'aération (air exempt de CO₂), un erlen (1L) contenant de l'eau distillée (pour assurer l'humidification de l'atmosphère dans les fioles d'incubation), un erlen vide (1L) pour empêcher les remontées d'eau dans la rampe, une rampe de plusieurs issues qui sont directement reliées aux fioles d'incubation. Ces dernières sont munies, chacune, de deux issues (une qui est reliée à la rampe, l'autre au flacon de captage de CO₂ dégagé par l'activité microbienne et qui est déplacé par l'air de la pompe) [73-75]. Les flacons de captage de CO₂ sont remplis avec 50mL de NaOH $0,5\text{eq}\cdot\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ comme présenté en figure III.6.

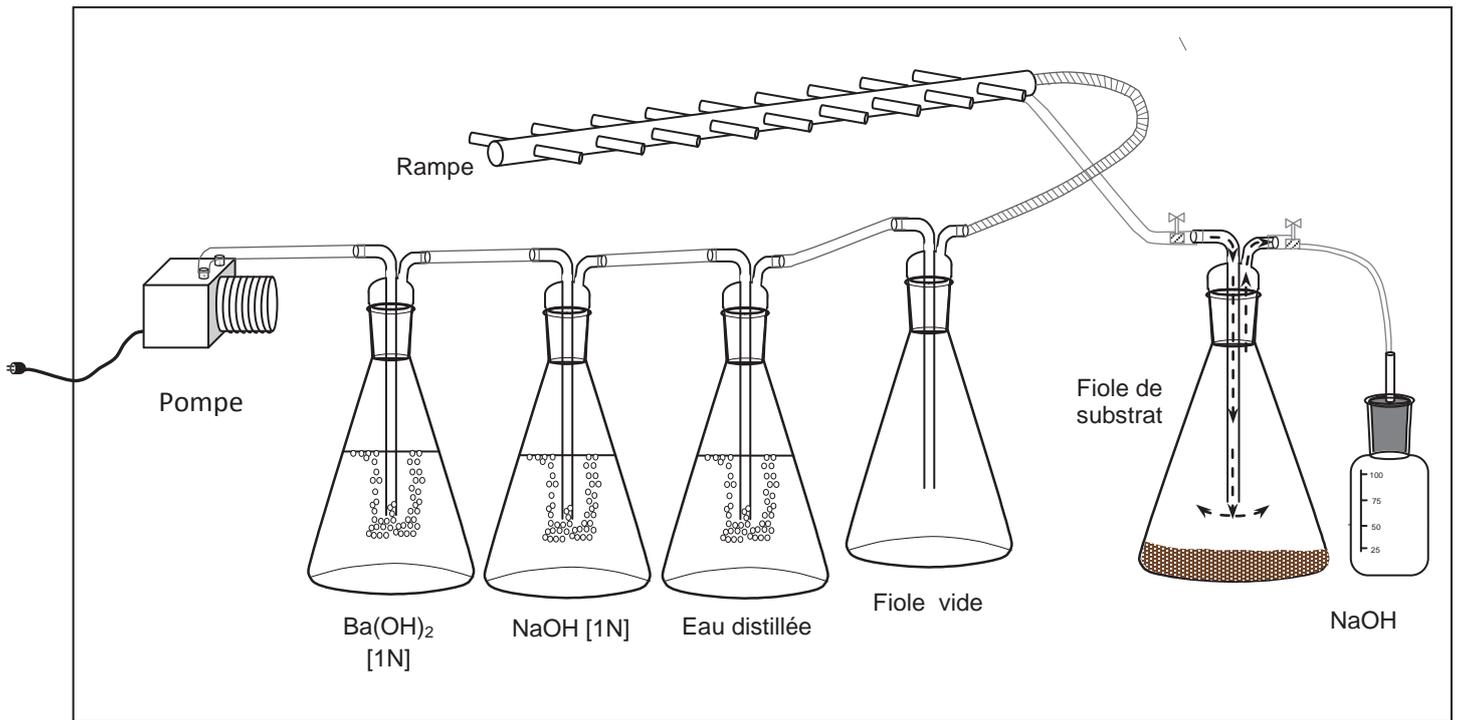
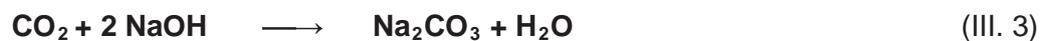


Figure III.6. Schéma simplifié du dispositif de déplacement du CO₂

f) Dosage du CO₂ dégagé

Le CO₂ dégagé lors de l'activité microbienne du sol blanc et des différents mélanges (sol/substrats et milieu liquide/substrat), est fixé par la soude (0,5 eq.g.L⁻¹) selon la réaction :



L'excès de soude est dosé volumétriquement par l'acide chlorhydrique (1eq.g.L⁻¹) et ce en présence de quelques gouttes de BaCl₂.

Le volume de HCl noté va servir à calculer la masse de CO₂ dégagé (**Annexe C.2**).

Le taux de biodégradation est calculé en se basant sur la formule suivante :

$$\% \text{ de biodégradation} = \frac{\text{CO}_2 (\text{sol+substrat}) - \text{CO}_2 \text{ sol}}{\text{CO}_2 \text{ Th}} \times 100 \quad (\text{III. 4})$$

Où :

$\text{CO}_2 \text{ sol+substrat}$: est la quantité cumulée de CO_2 libérée par le mélange sol- substrat en mg par récipient ;

$\text{CO}_2 \text{ sol}$: est la quantité moyenne de CO_2 libéré par le sol blanc en mg par récipient ;

$\text{CO}_2 \text{ th}$: est la teneur théorique de CO_2 susceptible d'être produite par le matériau d'essai (substrat) en mg par récipient (**Annexe C.3**).

III.9. CARACTERISATION DES SUBSTRATS APRES BIODEGRADATION

III.9.1. EXTRACTION AU SOXHLET

Pour estimer le taux de minéralisation des différents substrats, on a procédé à une extraction des différents mélanges « sol/substrat » avant et à la fin de la biodégradation. Pour cela, 20 g de sol sont introduits dans une cartouche d'extraction qui est placée, à son tour, dans l'enceinte du Soxhlet contenant le solvant d'extraction qui est dans ce cas le chloroforme. La texture poreuse de la cartouche laisse passer le liquide d'extraction en retenant l'échantillon du sol. L'extraction est effectuée pour une durée de 04 heures au minimum [77].

III.9.2. CARACTERISATION DES EXTRAITS PAR SPECTROSCOPIE FTIR

Les extraits ont été caractérisés par spectroscopie IR à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de marque **BRUKER ALPHAT**. Le nombre de scans est de 32 avec un balayage de 400 à 4000 cm^{-1} et une résolution de 2 cm^{-1} . Une goutte de chaque solution est mise entre deux pastilles de KBr.

III.9.3. ETUDE DE LA PERTE DE MASSE DANS LE SOL ET L'EAU

Dans un récipient inerte rempli de sol séché et tamisé à 2 mm de diamètre, on a enfoui trois échantillons élastomères (de même formulation : 15% AS, et 0,8% AAA). Trois autres échantillons ont été mis à l'intérieur d'un bain thermostaté de 23 °C rempli avec un milieu naturel liquide (avec 5% de surnageant de boue activée). Après être retirés des deux

milieux, les échantillons sont soigneusement lavés, séchés à 37 °C, pesés puis remis dans leurs milieux [78-80]. L'opération est répétée plusieurs jours jusqu'à l'obtention d'une masse constante des substrats.

La perte de masse est calculée comme suit;

$$\% \text{ perte de masse} = [(m_0 - m_t)/m_0] \times 100 \quad (\text{III. 5})$$

Où m_0 : masse initiale.

m_t : masse au temps t.

III.9.4. ANALYSE DES ECHANTILLONS ENFOUIS ET IMMERGES PAR MICROSCOPE OPTIQUE

Afin de suivre les modifications de la surface du matériau suite à l'attaque microbienne dans le sol et le milieu liquide, on a procédé à cette technique d'analyse à l'aide d'un microscope optique de marque OPTIKA avec un agrandissement $\times 10$.

Une identification des bactéries présentant des colonies sur la surface des échantillons immergés a été effectuée par microscopie optique. Un frottis est effectué sur la surface de l'échantillon immergé à l'aide d'une pipette pasteur qui est par la suite frottée sur une lame destinée à la lecture microscopique (**Annexe C.4**).

III. 9.5. ANALYSE DES ECHANTILLONS ENFOUIS ET IMMERGES PAR MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Les échantillons élastomères introduits dans les deux milieux : sol et milieu aqueux normal (comme décrit dans le paragraphe III.9.3) ont été analysés par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un instrument de marque **JEOL JSM-6360LV**, et ce, pour différents temps de séjour. L'échantillon a été découpé par une lame, ensuite, les surfaces fracturées ont subi une métallisation par dépôt d'une fine couche d'or.

III. 9.6. ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX)

Trois échantillons élastomères de formulation (15% AS, et 0,8% AAA) et qui sont :

- Un échantillon vierge,
- Un échantillon immergé pendant 60 jours en milieu liquide

– Un échantillon enfouit pendant 60 jour dans le sol ont été soumis à une diffraction par rayons X à l'aide d'un Diffractomètre de marque **Brukers D8 Advance**. Le diffractomètre utilise le montage de BRAGG-BRENTANO avec une configuration θ - 2θ (thêta deux thêta), une source (anticathode) de cuivre et un détecteur ponctuel à scintillation. La plage d'acquisition est entre 0° et 90° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° .

RESULTATS
& DISCUSSIONS

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. SYNTHÈSE DE NOUVEAUX POLYMERES

IV.1.1. PRÉPARATION D'HTE ET D'HTEA

a) Effet de la température

L'huile de tournesol époxydée est une substance transparente possédant un indice d'oxirane de 6,1%, une viscosité cinématique de 298 cSt et une densité de 0,91. Le spectre IRTF de l'HTE est représenté en figure IV.1. La vibration d'élongation des liaisons C-O-C du groupe époxy apparaît à 837 cm^{-1} (figure IV.1).

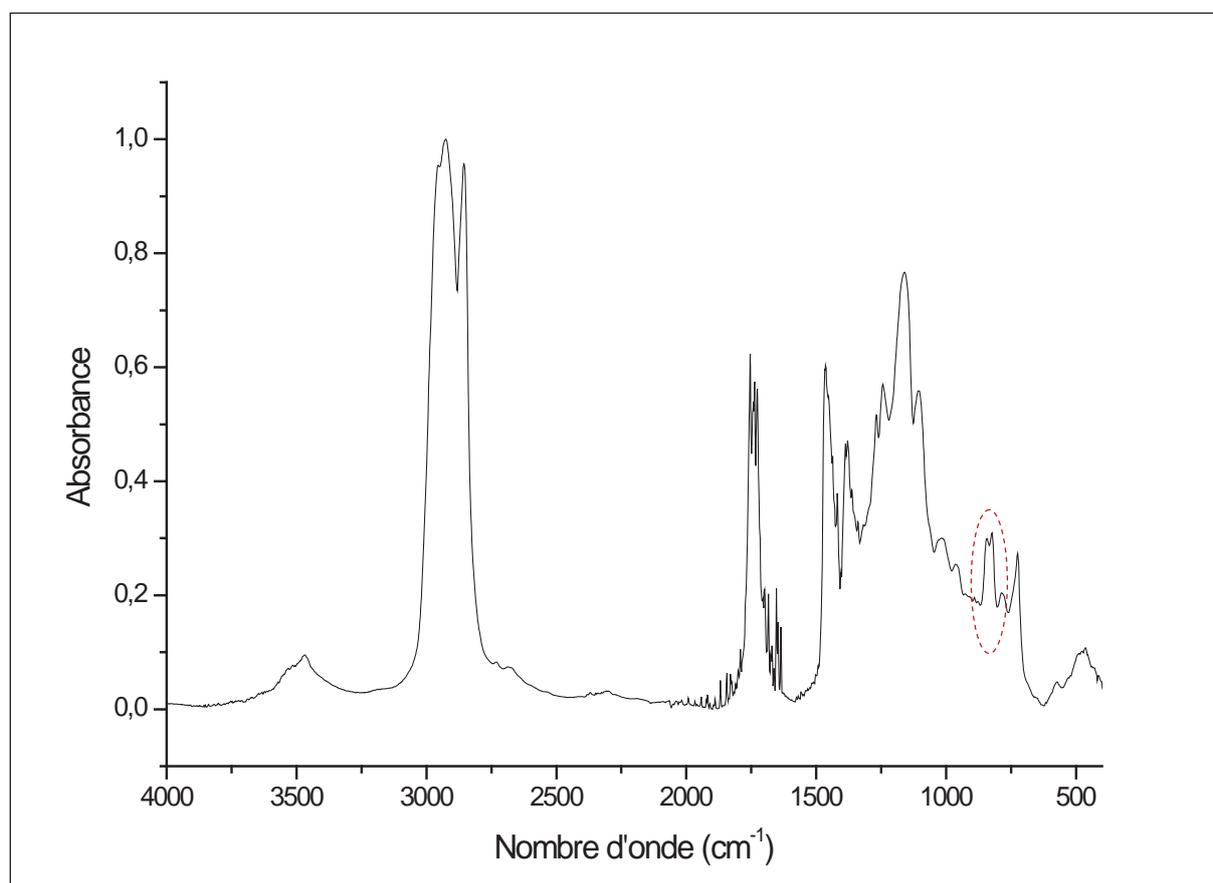


Figure IV.1. Spectre FTIR de l'huile de tournesol époxydée

Les spectres FTIR des huiles de tournesol époxydées acrylées à différentes températures sont représentés dans la figure IV.2. On remarque une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels.

Les bandes d'absorption entre $3095-3075\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (dus à la présence d'acrylates), les signaux à $3635-3620$ correspondent à l'élongation de $-\text{OH}$ (forme libre de $-\text{OH}$), l'absorption à $1620-1650$ correspond à l'élongation de $\text{C}=\text{O}$ des carbonyles et, finalement, on peut noter l'élongation de $\text{C}-\text{O}$ des esters aliphatiques à $1440-1395\text{ cm}^{-1}$ [81, 82]. L'identification de ces signaux est une évidence que la modification a eu lieu. Les différentes concentrations des groupements fonctionnels sont calculées à partir des aires des différents pics et sont représentées dans le tableau IV.1.

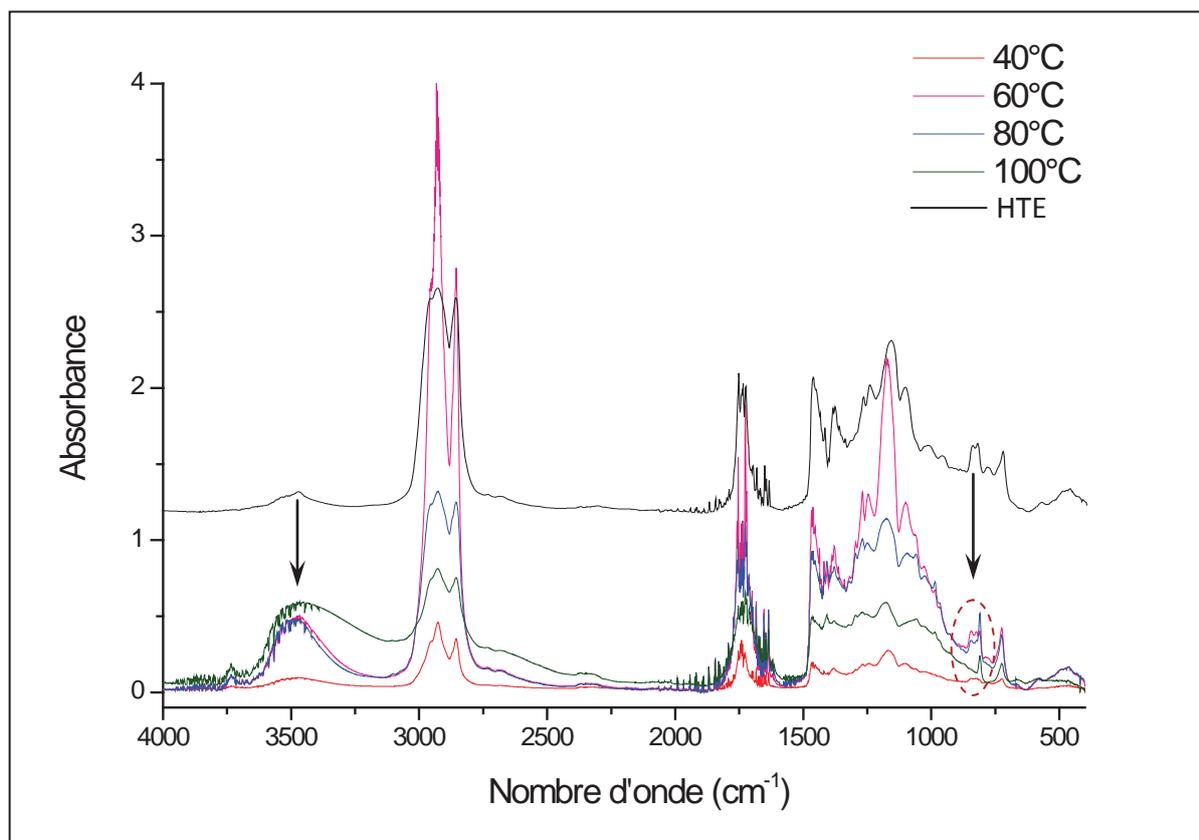


Figure IV.2. Spectres FTIR des huiles époxydées acrylées (HTEAs) à différentes températures comparés avec celui d'HTE. Rapport (HTE/AA) =100/100, TEA=0,2%

Tableau IV. 1. Aires des bandes caractéristiques à différentes températures de réaction [82-83].

	3671-3193 cm ⁻¹ (-OH élongation)	3099-2759 cm ⁻¹ C-H de (-CH = CH ₂)	1830-1620 cm ⁻¹ (C = O)	1440- 1395 cm ⁻¹ (C - O)	827-900 cm ⁻¹ (C-O) oxirane, C-O-C=O et C=CH
HTEA (40°C)	12,529	44,825	17,467	6,086	5,95
HTEA (60°C)	84,887	354,953	94,591	44,591	4,52
HTEA (80°C)	76,152	182,448	81,641	35,095	4,23
HTEA (100°C)	109,646	80,634	57,513	18,005	5,98
HTE	6,873	142,488	37,603	26,075	4,62

D'après le tableau IV.1, l'aire du groupement caractéristique de l'absorption des C-H des groupes -CH=CH₂ est maximale à 60°C, ce qui indique un maximum de greffage de d'acide acrylique (**CH₂=CH-COOH**) à l'huile époxydée à cette température. La même remarque est notée pour les groupements, OH et carbonyle (C=O) qui ont marqué un maximum de concentration à 60°C. De ce fait, on peut noter que la meilleure évolution a lieu à 60°C. En ce qui concerne les bandes d'absorption apparues entre 800 et 900 cm⁻¹, elles sont dues à l'absorption des époxydes (835 cm⁻¹), du système C-O-C=O et des C-H des doubles liaisons des alcènes (>C=CH) [82, 84].

b) Effet du rapport HTE/AA et de la concentration du catalyseur

Dans la figure IV.3, trois spectres FTIR sont représentés (à titre d'illustration) correspondant aux formulations : HTE/AA=100/80 (à 0,2% TEA), HTE/AA=100/90 à (0,4% TEA) et HTE/AA=100/90 (à 0,2% TEA); en comparaison avec celui de l'HTE pour mettre en évidence la modification ayant lieu sur les huiles époxydées.

Les intensités des absorbances sont différentes d'une réaction à une autre indiquant ainsi le taux de conversion. Les pics correspondant aux vibrations d'élongations des C-H du groupe -CH=CH₂ (des acrylates), l'élongation des -OH (libre forme de -OH), l'élongation des C=O

(des esters) et finalement l'élongation de C-O (des esters aliphatiques) ont augmenté de concentration en comparaison avec les mêmes absorbances de l'HTE.

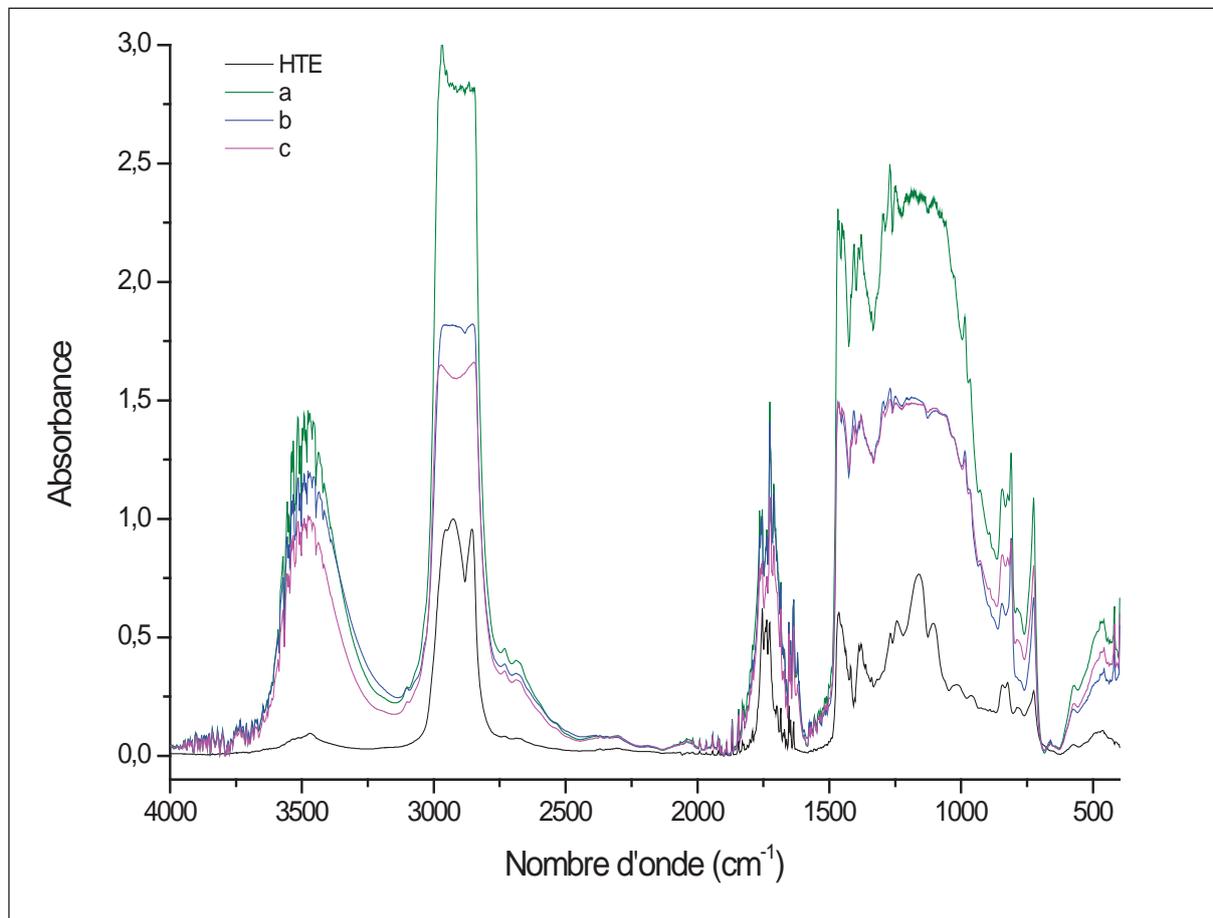


Figure IV.3. Spectres FTIR (HTEAs) : **a)** HTEA (formulation 100/80 à 0,2% TEA), **b)** HTEA (formulation 100/90 à 0,4% TEA), **c)** HTEA (formulation 100/90 à 0,2% TEA).

Les différentes concentrations, calculées à partir des aires, sont représentées en figure IV.4, et ce, pour les différentes concentrations du TEA (0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5).

L'aire du groupement oxirane (époxy) montrant deux absorbances : à 835 cm^{-1} pour les C-O de l'oxirane et à 1340 cm^{-1} pour les C-H de l'oxirane [83], a été calculée pour les différentes formulations, tableau IV.2.

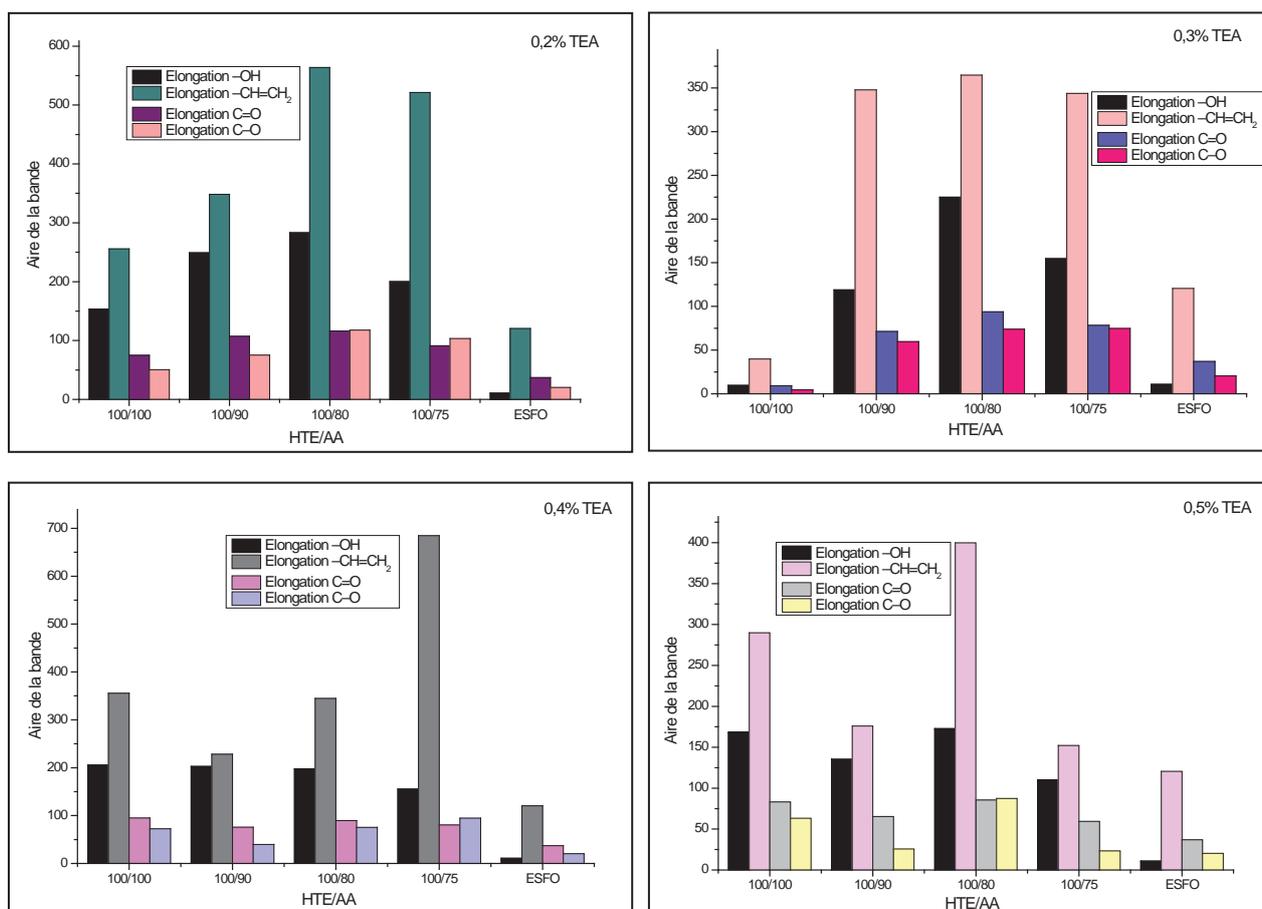


Figure 4. Aires des bandes d'absorbances des différents groupements fonctionnels en fonction des rapports HTE/AA à 0,2 ; 0,3 ; 0,4 et 0,5 % TEA

Entre 800 et 900 cm^{-1} , il y a également l'absorption du système C–O–C=O qui n'est pas forcément l'oxirane (dont l'absorbance apparaît exactement entre 823 et 846 cm^{-1} , soit 835 cm^{-1}) et aussi l'absorption des C-H du groupe $>\text{C}=\text{CH}$ à cette longueur d'onde (figure IV.5) [82]. C'est pour cette raison que les aires des bandes enregistrées entre 808 et 900 cm^{-1} ont augmenté dans certaines formulations comme montré dans le tableau VI.2. Par contre, on remarque une nette diminution dans les aires des bandes caractérisant l'absorbance des C-H des oxiranes à 1340 cm^{-1} . Ces différents résultats sont confirmés par le dosage des groupements oxiranes qui a montré que les concentrations de ces groupements ont diminué dans toutes les formulations et, plus spécialement, dans les formulations : 100/90 à 0,4% TEA ; 100/90 à 0,2% TEA et 100/80 à 0,2% TEA où un maximum de conversion a été marqué, (tableau IV.3).

Tableau IV.2. Aires des bandes caractéristiques de l'oxirane.

Formulation	Bande caractéristique 	TEA%			
		0,5	0,4	0,3	0,2
HTE/AA =100/100	C-O de l'oxirane 808-900 cm ⁻¹	4,91	6,34	0,696	4,5
	C-H de l'oxirane 1340 cm ⁻¹	1,53	0,11	0,28	2,57
HTE/AA =100/90	C-O de l'oxirane 808-900 cm ⁻¹	2,52	2,44	4,52	2,75
	C-H de l'oxirane 1340 cm ⁻¹	/	0,41	0,226	0,23
HTE/AA =100/80	C-O de l'oxirane 808-900 cm ⁻¹	9,14	8,36	6,58	2,11
	C-H de l'oxirane 1340 cm ⁻¹	6,00	2,37	1,1	1,18
HTE/AA =100/75	C-O de l'oxirane 808-900 cm ⁻¹	2,78	8,64	7,7	8,83
	C-H de l'oxirane 1340 cm ⁻¹	/	9,76	5,24	7,39

Note : le spectre FTIR de l'HTE a montré une aire de **4,62** pour C-O de l'oxirane et **8,24** pour C-H de l'oxirane.

Tableau IV.3. Variation des indices d'oxirane des différentes huiles modifiées

Formulation	TEA%			
	0,5	0,4	0,3	0,2
HTE/AA =100/100	2,2	2,35	3,8	3,25
HTE/AA =100/90	3,21	1,63	3,14	1,93
HTE/AA =100/80	3,8	3,22	3,07	1,54
HTE/AA =100/75	3,6	3,5	3,8	2,97

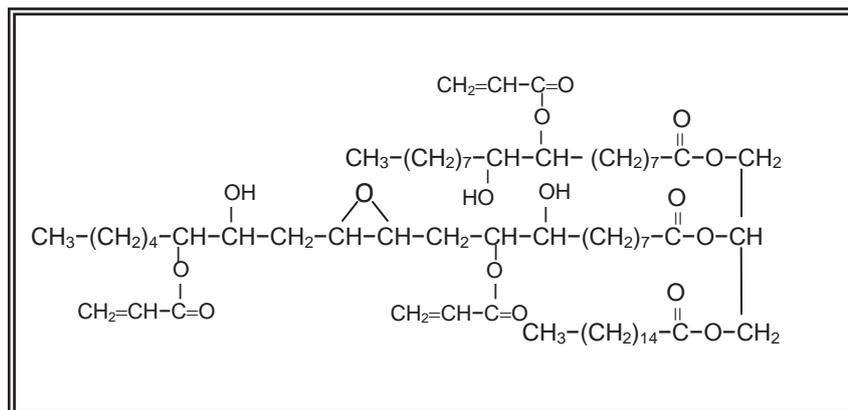


Figure IV.5. Structure proposée de l'huile acrylée obtenue

c) Temps de réaction

Une seule formulation a été choisie pour obtenir le temps optimum de réaction. Le spectre FTIR de la formulation d'HTEA (HTE/AA = 100/80 à 0,2 % TEA) est représenté dans la figure IV.6. Après 3 heures de réaction une bonne conversion est obtenue avec un indice d'oxirane (par dosage) de 1,32 à la fin de la réaction.

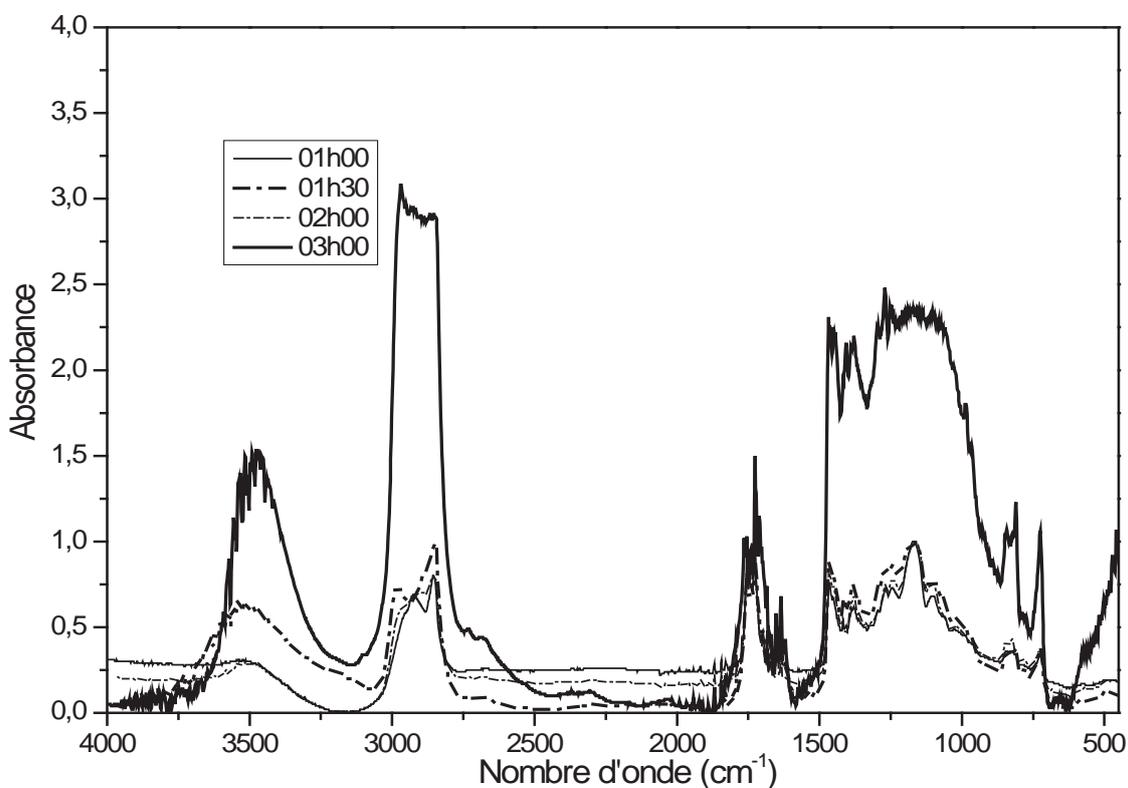


Figure IV.6. Spectres FTIR enregistrés à différents temps de réaction pour la formulation (HTE/AA : 100/80) à 0,2% TEA.

La diminution des deux indices, indice d'acide et indice d'oxirane au cours de la réaction est représentée dans la figure IV.7. On remarque que les deux indices diminuent en fonction du temps de réaction.

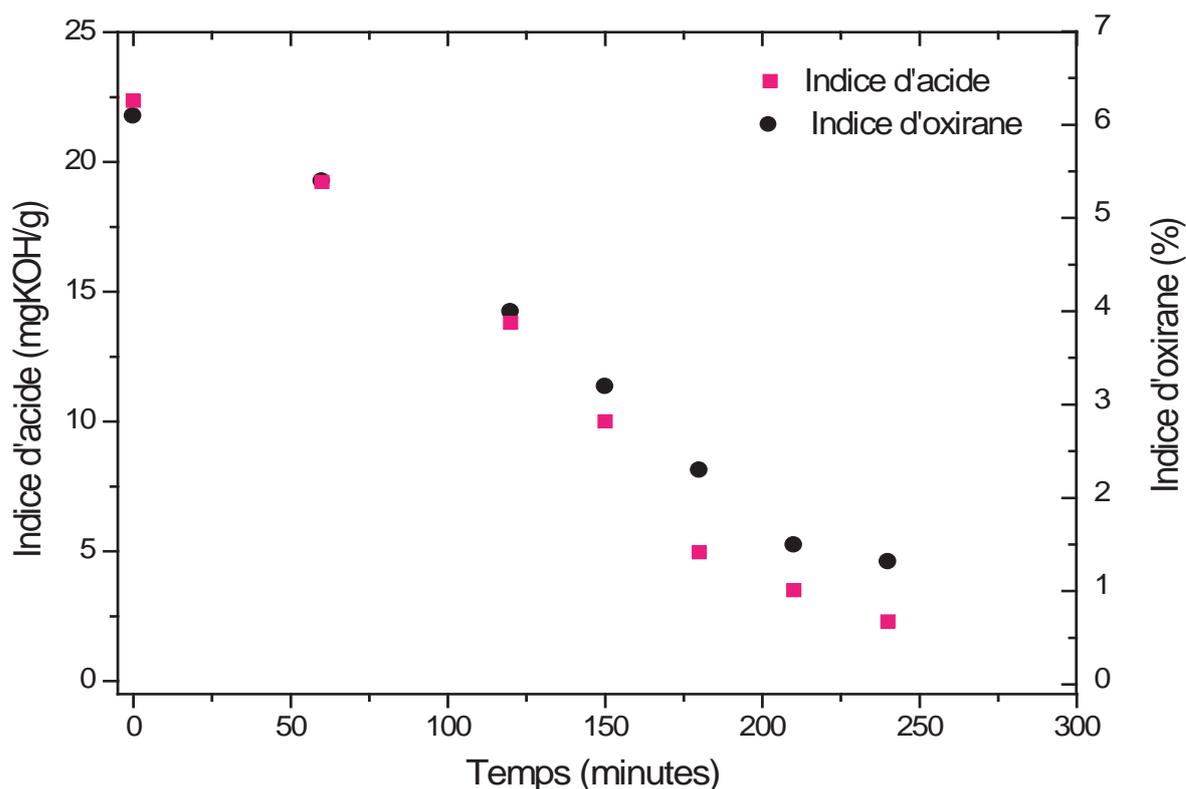


Figure IV.7. Evolution de l'indice d'acide et de l'indice d'oxirane au cours de la réaction d'acrylation

d) Spécifications de l'HTEA

Les huiles époxydées acrylées possèdent une couleur blanchâtre, légèrement transparente, l'indice d'acide est égal à 1,93-2,35 (mg KOH.g⁻¹) après lavage à pH =6,5. La viscosité est de 440-558 cSt (25°C) et la densité de 0,98 à (25°C).

IV.1.2. PREPARATION D'ELASTOMERES

Les résultats de la synthèse des élastomères sont représentés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Résultats des réactions de synthèse d'élastomères en fonction des différents paramètres.

Température de réaction	→ AS/HTE ↓ Catalyseur (%)	15/100	22,5/100	30/100
140°C	0,6	×	×	×
	0,8	×	×	×
	1	×	×	×
150°C	0,6	✓	✓	×
	0,8	✓	✓	×
	1	✓	✓	×
160°C	0,6	✓	✓	×
	0,8	✓	✓	×
	1	Gélification à l'intérieur du réacteur	Gélification à l'intérieur du réacteur	×

× : Non dissolution complète du mélange.

✓ : Dissolution totale de l'AS dans l'HTE et obtention d'un élastomère avec bel aspect après réticulation dans l'étuve.

La réaction de synthèse de l'élastomère est très délicate. A des quantités supérieures à 25 %, l'acide succinique ne se dissout pas dans l'HTE.

→ A un taux de 22,5 %, l'acide succinique se dissout mais à partir de 150°C (à 140°C, l'acide succinique demeure insoluble même à un taux de 22,5%).

→ A 160 °C, 22,5% de l'AS se dissout. Un élastomère est obtenu pour une concentration de 0,6 et 0,8 % de catalyseur. A un taux de 1% du catalyseur, une gélification a lieu à l'intérieur du réacteur.

Quelques photographies des élastomères synthétisés sont représentées dans la figure IV.8 pour différentes formulations. Le spectre FTIR de l'élastomère de formulation (15% AS à 0,8% AAA) avant et après réticulation est donné dans la figure IV.9.



Figure IV.8. Photographies des élastomères synthétisés à différentes proportions de réactifs.

Dans la figure IV.9, on note l'absorption des O–H d'alcool à 3668 cm^{-1} . A 3019 cm^{-1} , on enregistre l'absorption des liaisons C–H éthyléniques et, à 1522 cm^{-1} , on enregistre celle de la liaison C–H des CH_3 . La petite bande d'absorption à 1726 cm^{-1} correspond à l'absorption des C=O des cétones. L'absorbance à 1426 cm^{-1} et à 1215 cm^{-1} correspond à l'élongation de C–O des esters aliphatiques. A 1032 cm^{-1} , on note la vibration de valence de la liaison C–O. L'absorption à 878 cm^{-1} correspond au groupement C–O–C. Finalement, la bande d'absorption enregistrée à 660 cm^{-1} correspond à la déformation des la liaison O–H en dehors du plan résultant de la participation des atomes à l'établissement de liaisons hydrogènes (confirmé par l'élargissement de cette bande après réticulation) [84-86].

Le spectre RMN ^1H de l'élastomère de formulation 15 %AS, 0,8% AAA est représenté dans la figure IV.10.

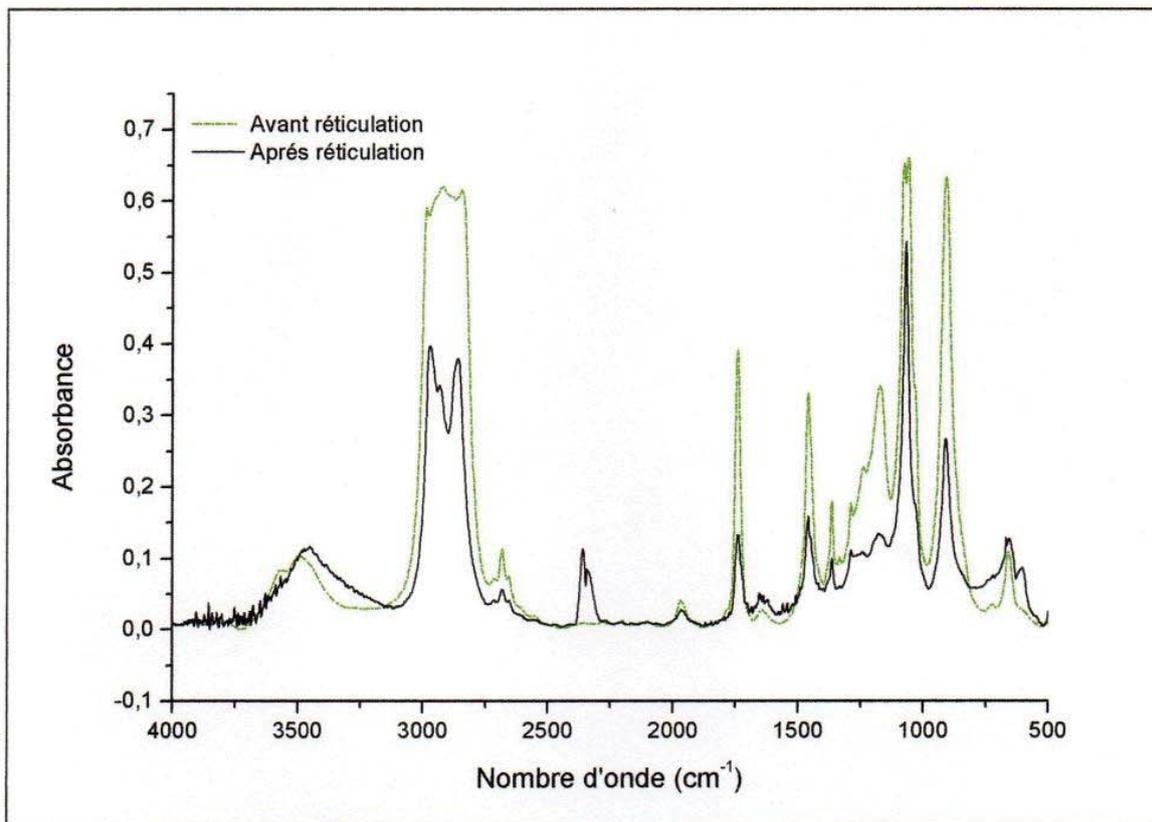


Figure IV.9. Spectres FTIR de l'élastomère de formulation (15% AS à 0,8% AAA) avant et après réticulation.

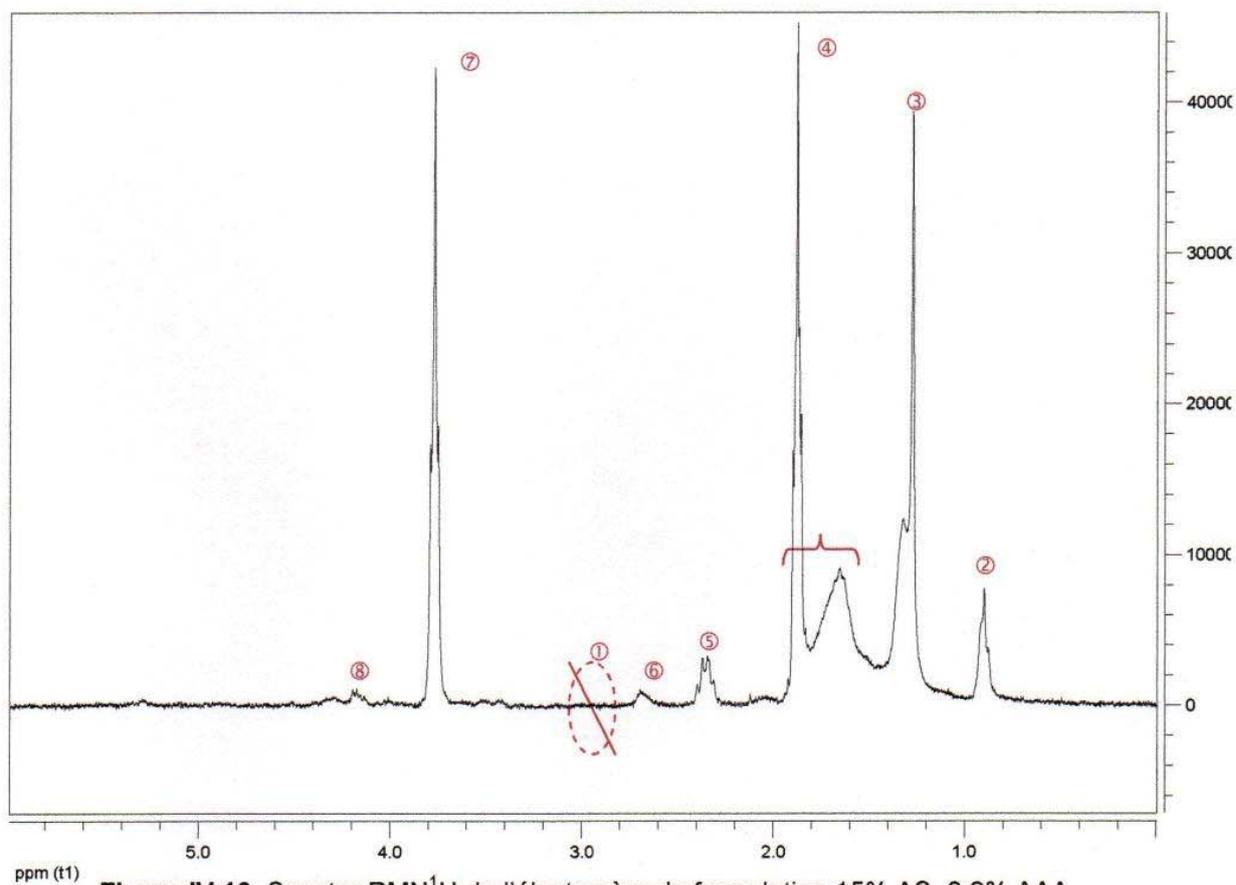


Figure IV.10. Spectre RMN¹H de l'élastomère de formulation 15% AS, 0,8% AAA.

Les différents pics enregistrés dans la figure IV.10 sont regroupés dans le tableau IV.5.

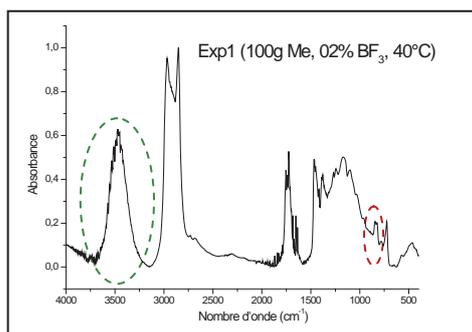
Tableau IV. 5. Les déplacements chimiques observés par la RMN ^1H et leurs attributions [25, 87, 88]

	δ (PPM)	Attribution	Notes
①	2,9-3,4	-H du groupe oxirane	absence
②	0,2-1,1	$[\text{CH}_2]_n\text{-CH}_3$	/
③	1-1,7	$-(\text{CH}_2)_n-$ avec $n \geq 4$	/
④	1,95	$-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-$	/
⑤	2,4	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	/
⑥	2,7	$\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}$	/
⑦	3,8	$\begin{array}{c} \underline{\text{CH}}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C} \end{array}$	/
⑧	4,2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\underline{\text{CH}}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	/

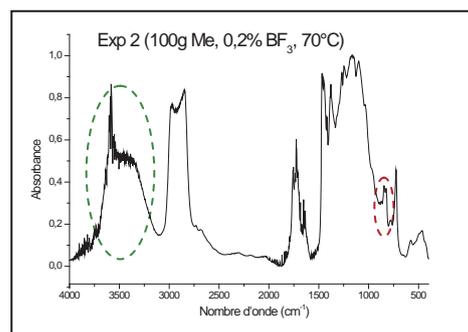
IV.1.3. PREPARATION DU POLYOL

Les spectres FTIR des différents polyols synthétisés (selon les plans d'expériences) sont représentés dans la figure IV.11 (expériences 1- 8) et figure IV.12 (expériences 9-11 des points centraux).

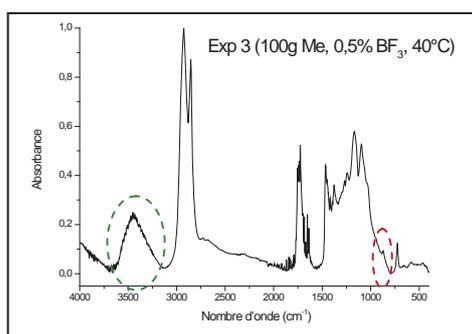
On remarque une augmentation dans l'intensité des bandes caractéristiques des groupements hydroxyles absorbant à $3671\text{-}3193\text{ cm}^{-1}$ en comparaison avec celles de l'HTE (figure IV.1). Cette augmentation diffère d'une formulation à une autre. Contrairement au groupement hydroxyde, on remarque une diminution dans les bandes caractéristiques des groupements oxiranes absorbant à 835 cm^{-1} . Ce qui est en accord avec l'ouverture du cycle oxirane, procurant ainsi le groupement alcool (OH) au carbone qui a subi l'attaque nucléophile. Les aires de ces deux groupements caractéristiques ont été calculées par IR quantitative et exposées comme réponses pour le plan d'expériences (page 61, tableau IV.8).



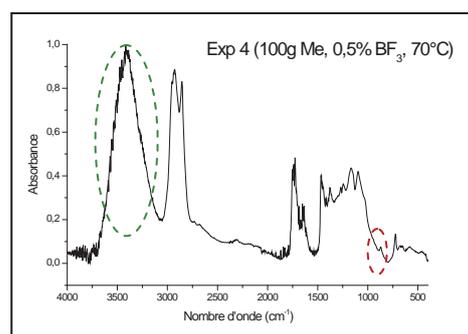
Expérience 1



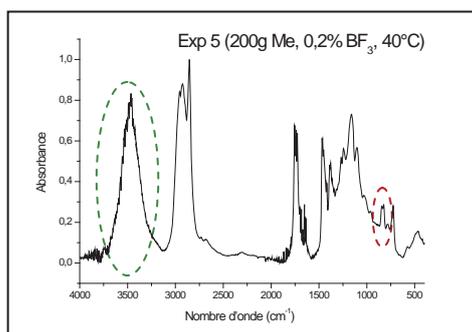
Expérience 2



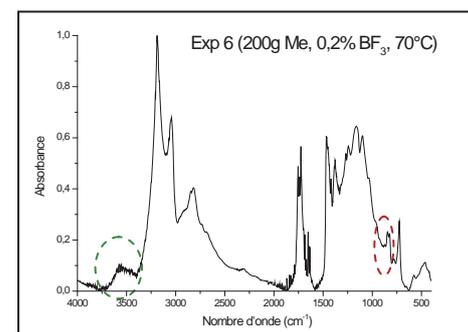
Expérience 3



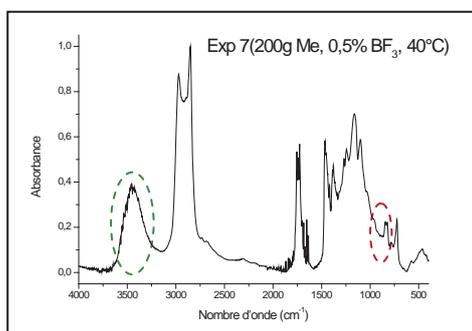
Expérience 4



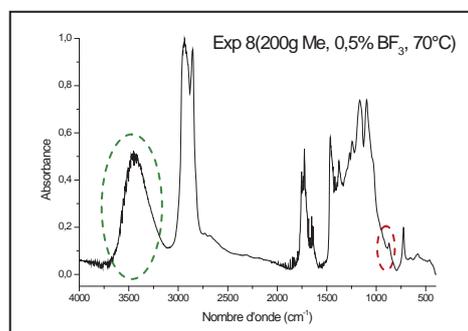
Expérience 5



Expérience 6



Expérience 7



Expérience 8

Figure IV.11. Spectres FTIR pour les formulations de polyols synthésés (1-8)

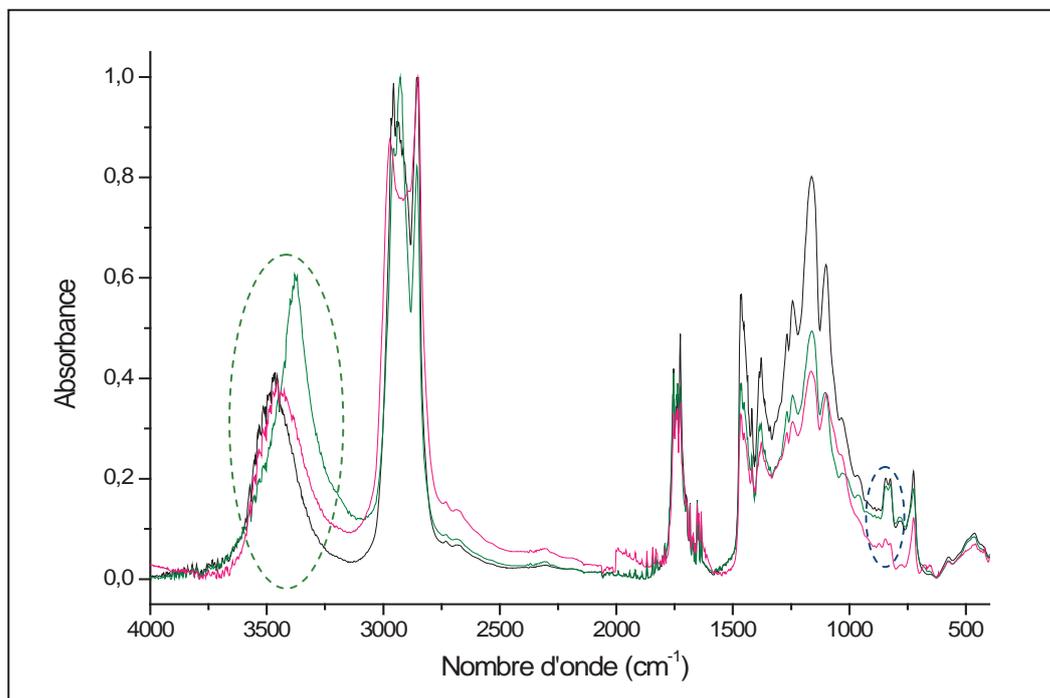


Figure IV.12. Spectres FTIR pour les formulations de polyols synthétisés (Expériences 9-11).

Points centraux : 150g Me, 0,35% BF₃, 55°C (les trois répétitions)

Les spectres RMN ¹H de l'HTE et de deux formulations de polyols sont représentés dans les figures IV.13, IV.14 et IV.15, respectivement. La figure IV.14 correspond à la formulation : 150g Me, 0,35% BF₃, 55°C (l'indice d'oxirane est égal à 3% par dosage et 2,5 par IR quantitative) et la figure IV.15 correspond à la formulation : 100g Me, 0,5% BF₃, 40°C (l'indice d'oxirane de cette formulation est égale à 0,53 % par dosage, et 0,00 par IR quantitative) [25, 84, 87-89].

La présence des protons hydrogènes du groupement oxirane dont les déplacements chimiques sont à $\delta = 2,9$ et $3,1$ ppm peut être notée dans la figure IV.13 de l'huile de tournesol époxydée. Les résonances d'hydrogènes des différents noyaux (C ou O) sont regroupées dans le tableau IV.6 [87-89].

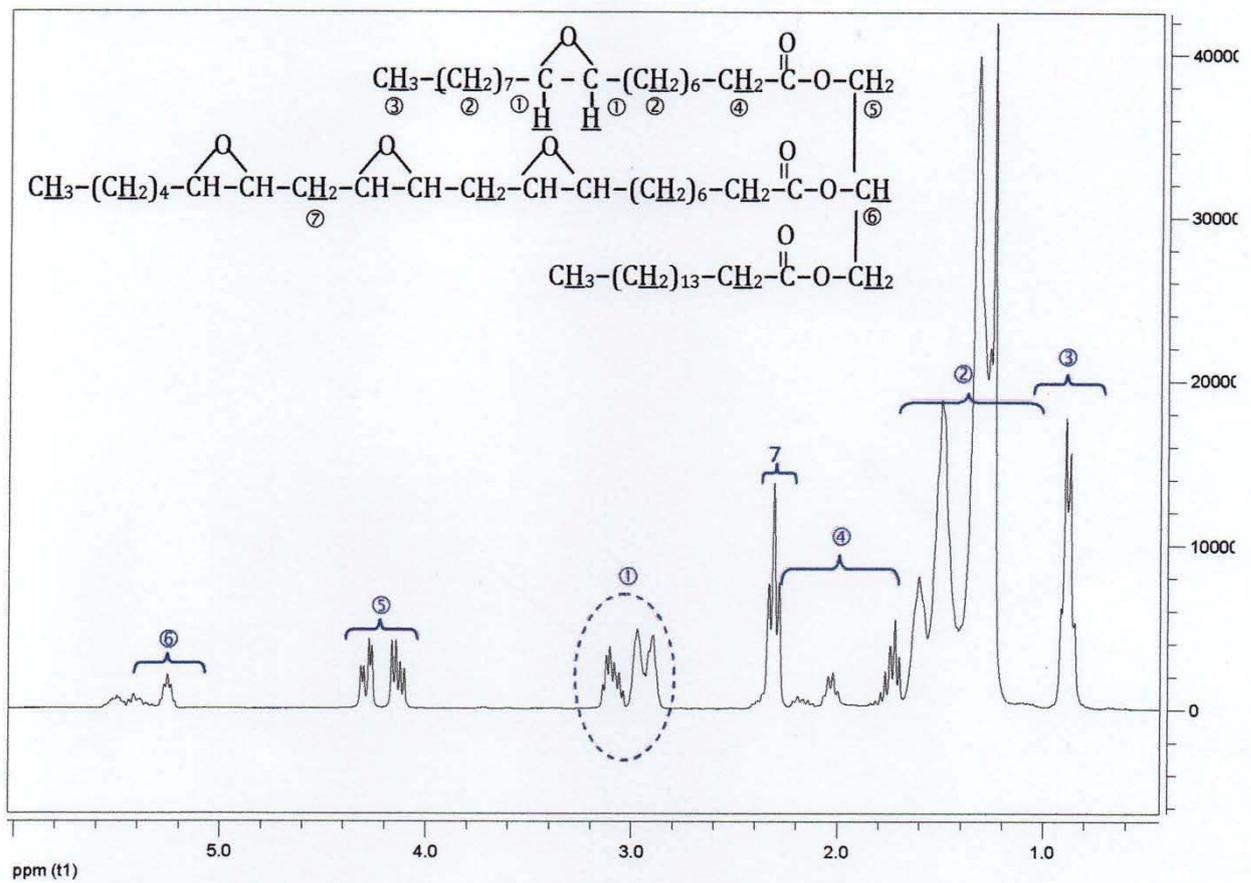


Figure IV.13. Spectre RMN ¹H de l'Huile de Tournesol Epoxydée

Tableau IV. 6. Déplacements chimiques σ de l'HTE et leurs attributions

	δ (PPM)	Attribution
①	2,9-3,4	-H du groupe oxirane
②	1-1,7	-(CH ₂) _n - avec n ≥ 4
③	0,2-1,1	[CH ₂] _n -CH ₃
④	2,24	-[(CH ₂)]-CH ₂ -[COO]
⑤	3,65-4,65	O-CH ₂ -CH
⑥	5,0 -5,6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
⑦	2,3-2,4	CH-CH ₂ -CH

Concernant les spectres caractéristiques des polyols, on remarque une diminution dans l'intensité des hydrogènes de l'époxy à $\delta = 2,9$ et $3,1$ ppm dans la formulation « 150g Me, 0,35% BF_3 , 55°C », figure IV.14, en la comparant avec celle d'HTE (figure IV.13).

Ces mêmes pics ont carrément disparu dans la figure IV.15 correspondant à la formulation : 100g Me, 0,5% BF_3 , 40°C où l'indice d'oxirane est égal à 0. En parallèle, on note l'apparition de nouveaux pics à 3,92-4,13 ppm correspondant à la résonance d'hydrogène de : CH-OH et à 37-3,58 ppm correspondants aux hydrogènes de : OCH_3 . Le tableau IV.7 résume les différentes résonances concernant les figures IV.14 et IV.15 [25, 84, 87-89].

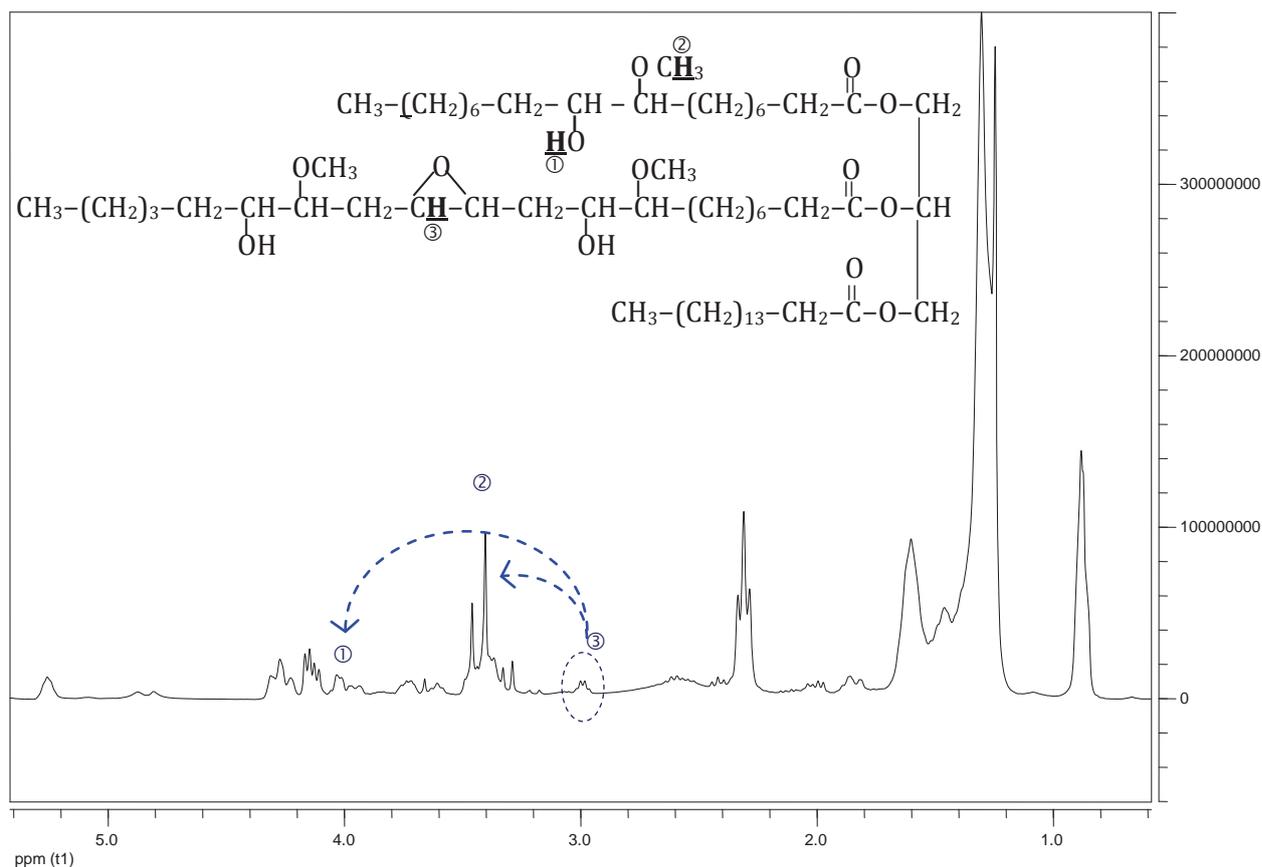


Figure IV.14. Spectre RMN ^1H du polyol de formulation : 150g Me, 0,35% BF_3 , 55°C

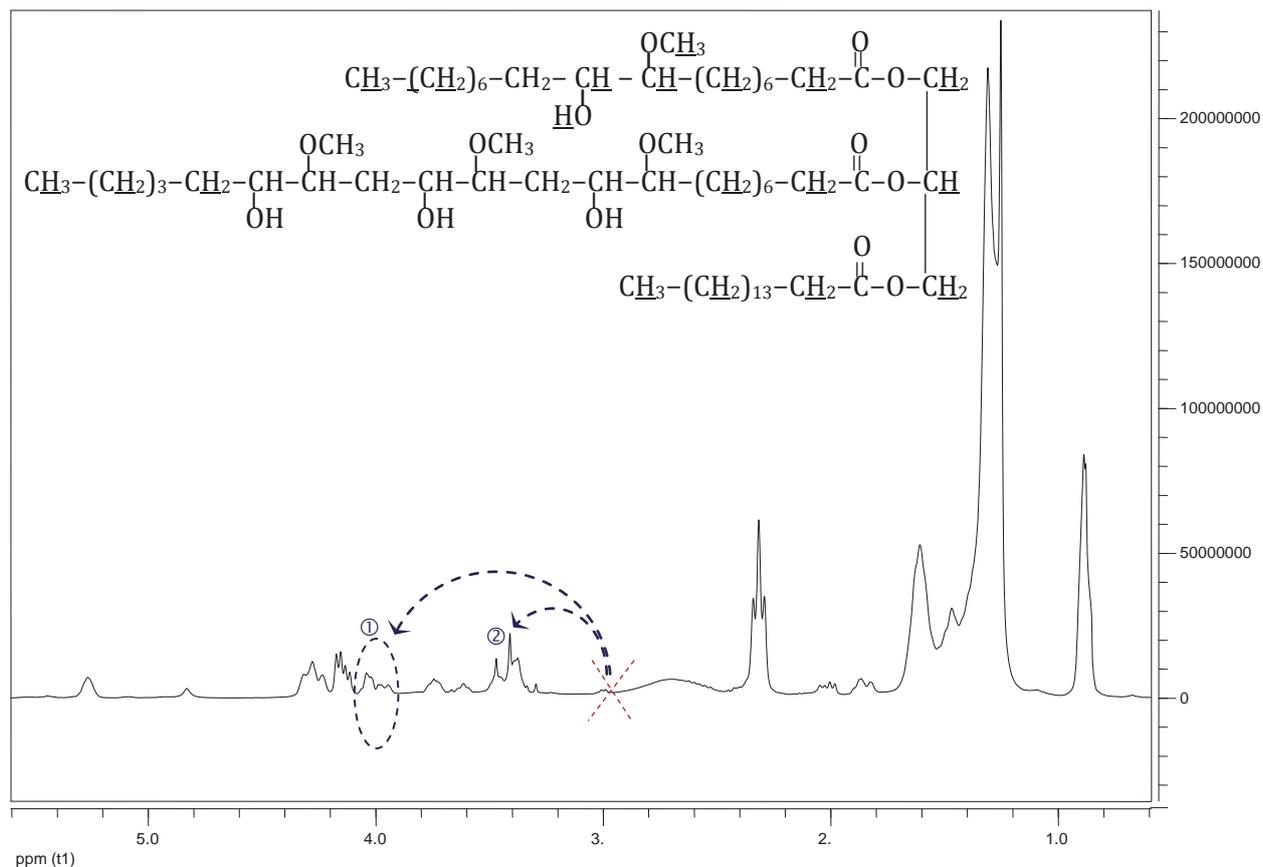


Figure IV.15. Spectre RMN ^1H du polyol de formulation : 100g Me, 0,5% BF_3 , 40°C

Tableau IV.7. Déplacements chimiques σ et leurs attributions, figures IV.14 et IV.15

	δ (PPM)	Attribution	Notes
①	3,92-4,1	CH-OH	/
②	3,37-3,58	OCH ₃	
③	2,9-3,4	-H du groupe oxirane	Diminution d'intensité du pic, figure IV. 14 Absence du pic, figure IV. 15

Les paramètres de sortie pour le model établi sont : l'indice d'oxirane (Y_1), nombre d'hydroxyle (Y_2), l'aire de la bande caractéristique d'époxy (Y_3), l'aire de la bande caractéristique d'OH (Y_4) et la conversion. Ces différentes réponses sont représentées dans le tableau IV.8.

Tableau IV. 8. Réponses correspondant au modèle établi des synthèses des polyols

ESSAI N°	Conf.	MeOH(g)	BF3 (%)	T (°C)	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5
1	---	-1	-1	-1	4,650	73	3,09	68	25,00
2	---+	-1	-1	1	3,535	133	4,70	56	42,98
3	--+	-1	1	-1	0,530	175	0,00	182	88,22
4	---+	-1	1	1	0,072	186,5	0,00	191	98,83
5	+--	1	-1	-1	5,725	57	4,00	73	07,66
6	+++	1	-1	1	3,480	147	3,14	06	43,87
7	++-	1	1	-1	4,372	86,79	3,18	50	29,48
8	+++	1	1	1	0,042	198	0,00	119	99,32
9	0	0	0	0	3,100	152	2,70	72	50,00
10	0	0	0	0	2,950	153	2,5	74	52,41
11	0	0	0	0	3,050	152	2,99	67	50,80

L'analyse de ces différents paramètres est représentée comme suit :

a) Réponse Y₁ : Indice d'oxirane

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et est présentée dans la figure IV.16 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

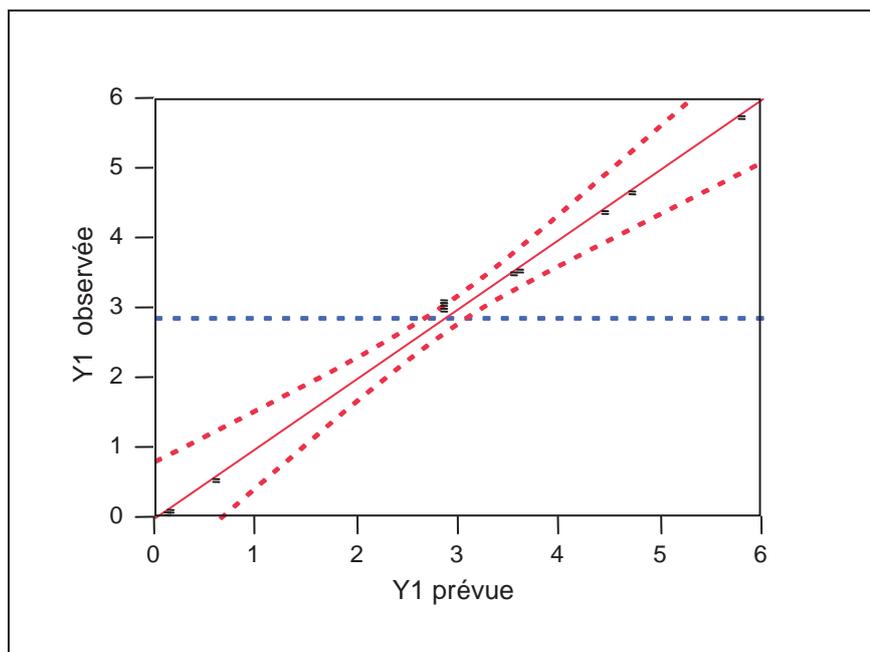


Figure IV.16. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues, **Indice d'oxirane.**

Une première évaluation du modèle est faite au moyen des coefficients de détermination R^2 et R^2 ajusté :

$$R^2 = 99,6376 \%$$

$$R^2 \text{ ajusté} = 98,7919 \%$$

Les valeurs élevées de ces deux coefficients assurent une très bonne qualité descriptive du modèle. L'étape suivante est alors l'analyse des coefficients du modèle.

Tableau IV.9. Estimations des coefficients du modèle

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	2,8641818	0,06269	45,69	<,0001*
X ₁	0,604	0,073511	8,22	0,0038*
X ₂	-1,54675	0,073511	-21,04	0,0002*
X ₃	-1,0185	0,073511	-13,86	0,0008*
X ₁ *X ₂	0,349	0,073511	4,75	0,0177*
X ₁ *X ₃	-0,62525	0,073511	-8,51	0,0034*
X₂*X₃	-0,1785	0,073511	-2,43	0,0935
X ₁ *X ₂ *X ₃	-0,34275	0,073511	-4,66	0,0186*

* Le coefficient non significatif est l'interaction entre X₂ et X₃.

Après élimination des coefficients non significatifs, les nouveaux R^2 et R^2 ajusté seront :

$$R^2 = 98,9252 \%, R^2 \text{ ajusté} = 97,313 \%. \text{ Le modèle ajusté s'écrit comme suit :}$$

$\text{Indice d'oxirane} = 2,8641818 + 0,604 * X_1 - 1,54675 * X_2 - 1,0185 * X_3 + 0,349 * X_1 * X_2 - 0,62525 * X_1 * X_3 - 0,34275 * X_1 * X_2 * X_3$	(IV.1)
--	--------

L'indice d'oxirane (Y₁) varie positivement avec la quantité de méthanol (X₁) contrairement au % de catalyseur (X₂) et la température de réaction (X₃).

L'analyse de la variance et les estimations des coefficients du modèle ajusté sont représentés respectivement dans les tableaux IV.10 et IV.11.

Tableau IV.10. Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	6	35,398480	5,89975	61,3614
Résidus	4	0,384590	0,09615	Prob. > F
Total	10	35,783070		0,0007*

Tableau IV.11. Estimations des coefficients du modèle ajusté

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t	t critique
Constante	2,8641818	0,093492	30,64	<,0001*	2,776
X ₁	0,604	0,109629	5,51	0,0053*	
X ₂	-1,54675	0,109629	-14,11	0,0001*	
X ₃	-1,0185	0,109629	-9,29	0,0007*	
X ₁ *X ₂	0,349	0,109629	3,18	0,0334*	
X ₁ *X ₃	-0,62525	0,109629	-5,70	0,0047*	
X ₁ *X ₂ *X ₃	-0,34275	0,109629	-3,13	0,0353*	

Les résultats du tableau IV.11 sont présentés par le diagramme de Pareto (figure IV.17) qui montre l'influence de chacun de ces 3 facteurs analysés. Le plus influent est le facteur X₂ (le % du catalyseur) suivi par X₃ (la température).

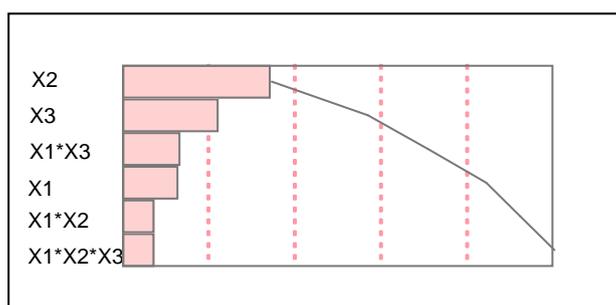


Figure IV.17. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté

Optimisation à partir de la fonction désirabilité

Les conditions optimales correspondent à une valeur de la désirabilité proche de « 1 ». L'optimum se situe aux niveaux hauts de la quantité de méthanol (X₁), du % de catalyseur(X₂) et de la température (X₃), et ce, pour une valeur de la réponse égale à 0,098 % (figure IV.18).

En ce qui concerne le profil d'interactions (figure IV.19), l'indice d'oxirane (Y₁) augmente avec la quantité du méthanol (X₁) aux niveaux haut et bas du % du catalyseur (X₂). Il augmente également avec la quantité du méthanol (X₁) au niveau bas de la température (X₃) et demeure constant au niveau haut de cette dernière. Par contre, l'indice d'oxirane (Y₁) diminue avec le % de catalyseur (X₂) aux niveaux haut et bas de la température (X₃).

La surface de réponses dans l'espace à trois dimensions est représentée dans la figure IV.20.

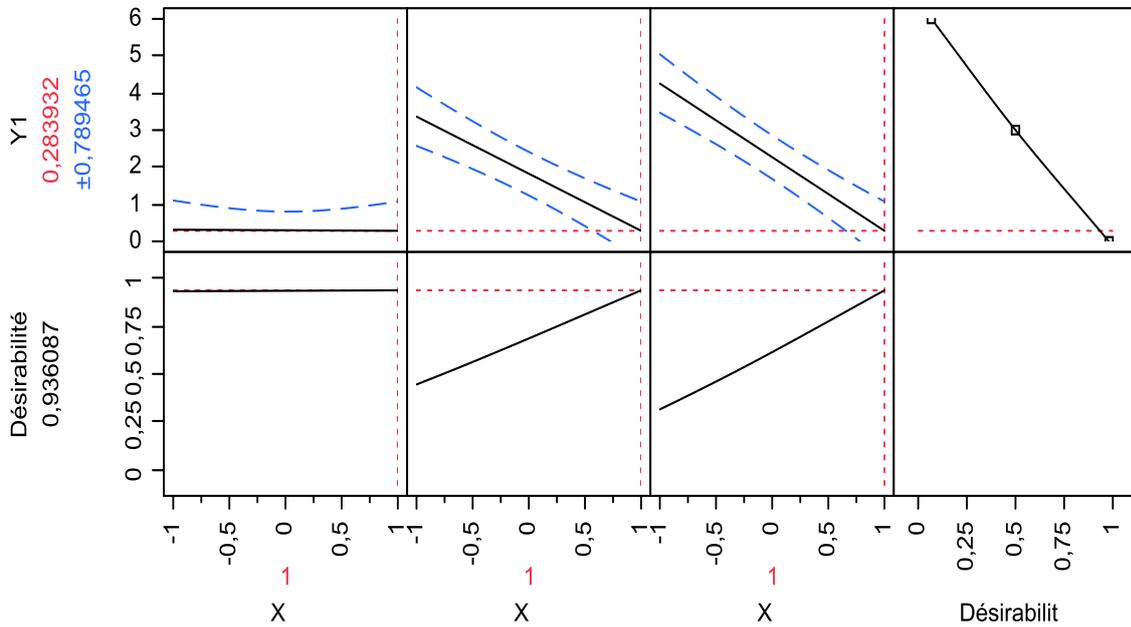


Figure IV.18. Profil de prévision, réponse Y_1

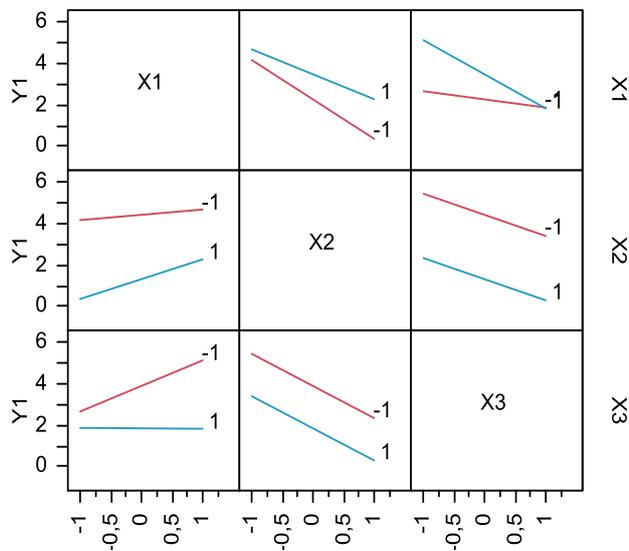


Figure IV.19. Profil des interactions, réponse Y_1

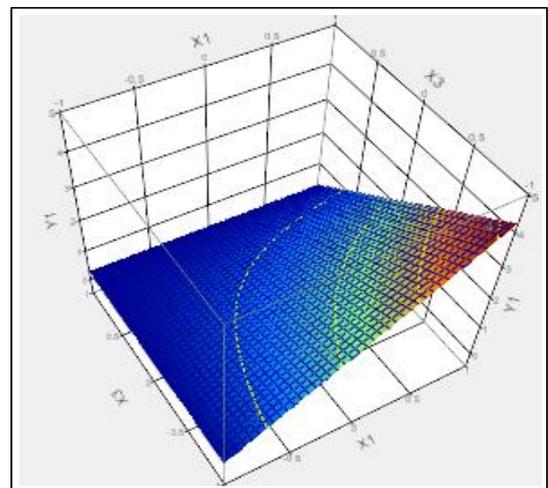


Figure IV.20. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses, réponse Y_1

b) Réponse Y_2 : Nombre hydroxyle

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et est présentée dans la figure IV.21 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

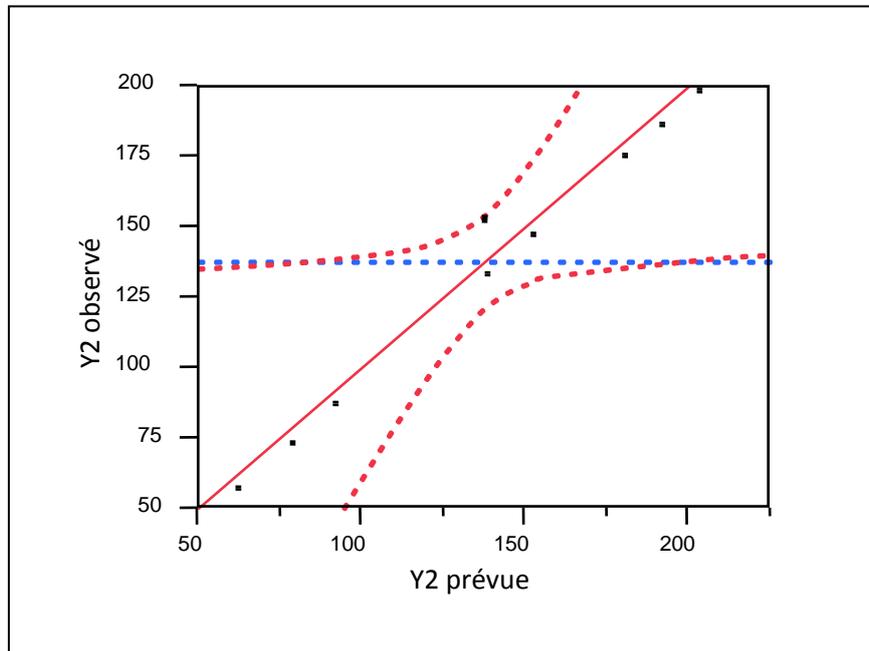


Figure IV.21. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues, **Nombre d'hydroxyles.**

$R^2 = 95,8066 \%$ et R^2 ajusté = $86,022 \%$, les estimations des coefficients du modèle sont présentées dans le tableau IV.12.

Tableau IV. 12. Estimations des coefficients du modèle

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	137,57182	5,220919	26,35	0,0001*
X_1	-9,83875	6,12207	-1,61	0,2064
X_2	29,53625	6,12207	4,82	0,0170*
X_3	34,08875	6,12207	5,57	0,0114*
$X_1 * X_2$	-9,33875	6,12207	-1,53	0,2246
$X_1 * X_3$	16,21375	6,12207	2,65	0,0771
$X_2 * X_3$	-3,41125	6,12207	-0,56	0,6163
$X_1 * X_2 * X_3$	8,71375	6,12207	1,42	0,2498

Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle s'écrit comme suit :

$$\text{Nombre d'hydroxyles} = 137,57182 + 29,53625 \cdot X_2 + 34,08875 \cdot X_3 \quad (\text{IV.2})$$

Le modèle donne des coefficients de détermination très faibles, donc on procède à une élimination des coefficients un par un, en vérifiant à chaque fois les valeurs de R^2 .

La nouvelle analyse donne ce qui suit : $R^2 = 95,3726 \%$, R^2 ajusté = $88,4315\%$

L'analyse de la variance et les estimations des coefficients du modèle ajusté sont représentés respectivement dans les tableaux IV.13 et IV.14.

Tableau IV. 13. Analyse de la variance du modèle ajusté

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	6	20458,091	3409,68	13,7403
Résidus	4	992,607	248,15	Prob. > F
Total	10	21450,697		0,0121*

Tableau IV. 14. Estimations des coefficients du modèle ajusté

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t	t critique
Constante	137,57182	4,749657	28,96	<,0001*	2,365
X₁	-9,83875	5,569467	-1,77	0,1520	
X ₂	29,53625	5,569467	5,30	0,0061*	
X ₃	34,08875	5,569467	6,12	0,0036*	
X₁*X₂	-9,33875	5,569467	-1,68	0,1689	
X ₁ *X ₃	16,21375	5,569467	2,91	0,0436*	
X₁*X₂*X₃	8,71375	5,569467	1,56	0,1927	

Les résultats du tableau IV.14 sont présentés par le diagramme de Pareto (figure IV.22). Le plus influent est le facteur X₃ (la température) suivi par X₂ (le % de catalyseur).

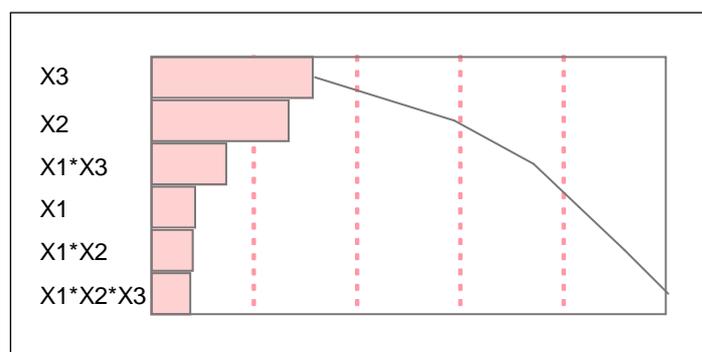


Figure IV.22. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté

Après analyse, le nouveau modèle s'écrit :

$$\text{Nombre d'hydroxyles} = 137,64545 + 29,53625 \cdot X_2 + 34,08875 \cdot X_3 + 16,21375 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (IV.3)$$

Le nombre d'hydroxyles (Y_2) varie positivement avec le % de l'amorceur (X_2) et la température (X_3).

Optimisation à partir de la fonction désirabilité

Les conditions optimales correspondent à une valeur de la désirabilité proche de « 1 ». L'optimum se situe aux niveaux hauts de la quantité du méthanol (X_1), % du catalyseur (X_2) et la température (X_3) pour une valeur de la réponse égale à 206,94, figure IV.23.

D'après la figure IV.24, le nombre d'hydroxyles (Y_2) diminue avec la quantité de méthanol (X_1) au niveau haut du % de catalyseur (X_2) et reste constant au niveau bas de ce dernier. Il diminue également avec la quantité de méthanol (X_1) au niveau bas de la température (X_3) et augmente au niveau haut de cette dernière. Cependant, le nombre d'hydroxyles (Y_2) augmente avec le % de catalyseur (X_2) aux niveaux haut et bas de la température (X_3).

La surface de réponses dans l'espace à trois dimensions est représentée dans la figure IV.25.

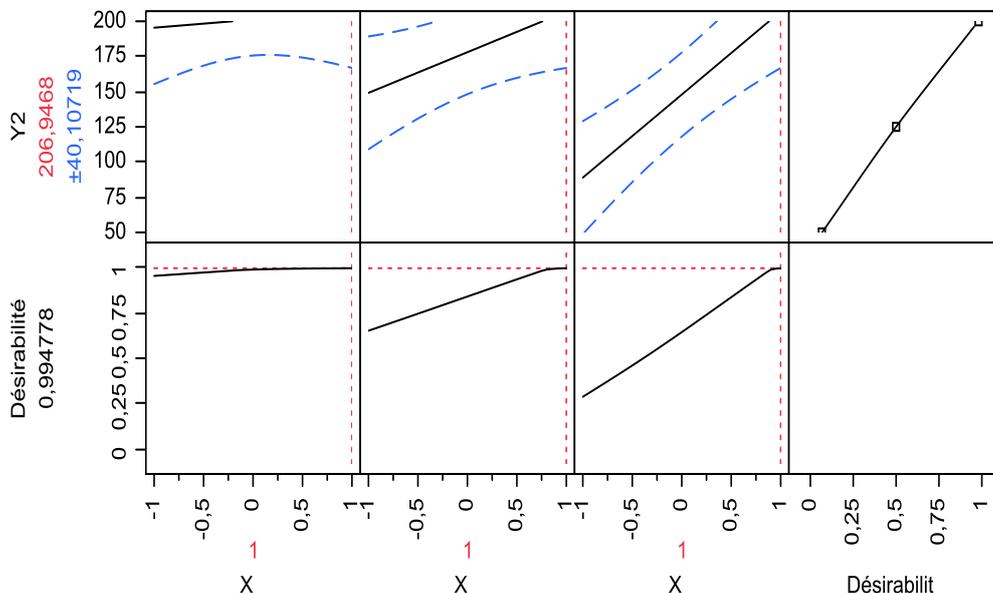


Figure IV.23. Profil de prévision, réponse Y_2

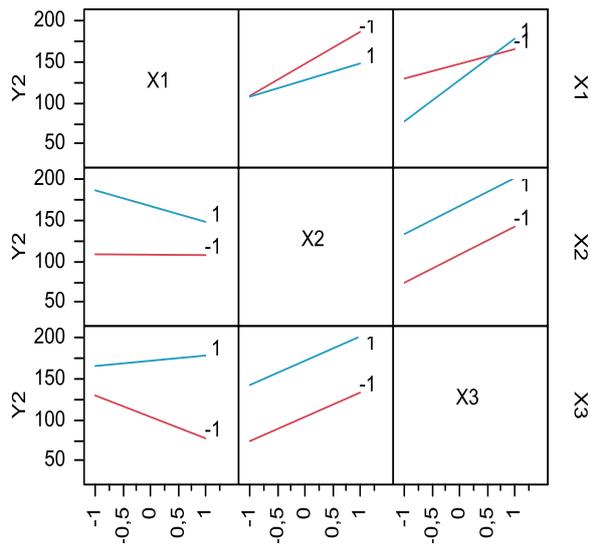


Figure IV.24. Profil des interactions, réponse Y_2

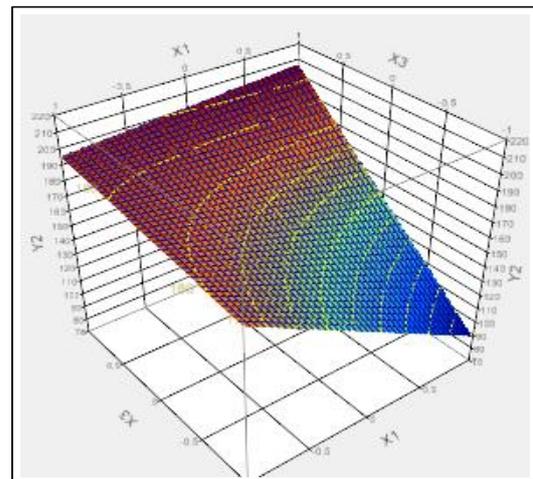


Figure VI.25. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses, réponse Y_2

c) Réponse Y_3 : aire de la bande caractéristique du groupe époxy

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et est présentée dans la figure IV.26 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

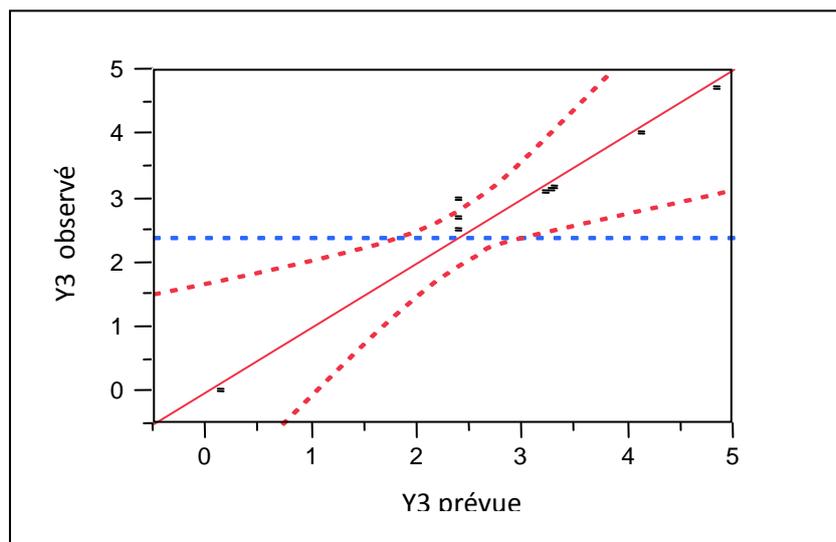


Figure IV. 26. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues, **Aire du groupe époxy**.

$R^2 = 97,8107 \%$, R^2 ajusté = $92,7022 \%$. Les estimations des coefficients du modèle sont présentées dans le tableau IV.15.

Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle s'écrit comme suit :

$$\text{Aire du groupe époxy} = 2,3909091 - 1,46875 \cdot X_2 - 0,70625 \cdot X_1 \cdot X_3 \quad (\text{IV.4})$$

Le modèle donne des coefficients de détermination très faibles, donc on procède à une élimination des coefficients un par un, en vérifiant à chaque fois les valeurs de R^2 .

Tableau IV. 15. Estimations des coefficients

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	2,3909091	0,134356	17,80	0,0004*
X_1	0,31625	0,157547	2,01	0,1383
X_2	-1,46875	0,157547	-9,32	0,0026*
X_3	-0,30375	0,157547	-1,93	0,1495
$X_1 \cdot X_2$	0,47875	0,157547	3,04	0,0559
$X_1 \cdot X_3$	-0,70625	0,157547	-4,48	0,0207*
$X_2 \cdot X_3$	-0,49125	0,157547	-3,12	0,0525
$X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$	-0,08875	0,157547	-0,56	0,6126

La nouvelle analyse donne ce qui suit :

$R^2 = 97,5791\%$, R^2 ajusté = $93,9477 \%$. L'analyse de la variance et les estimations des coefficients du modèle ajusté sont représentés, respectivement, dans les tableaux IV.13 et IV.14.

Tableau IV.16. Analyse de la variance

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	6	26,550575	4,42510	26,8710
Résidus	4	0,658716	0,16468	Prob. > F
Total	10	27,209291		0,0034*

Tableau IV.17. Estimations des coefficients du modèle corrigé

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t	t_{critique}
Constante	2,3909091	0,122355	19,54	<,0001*	2,447
X_1	0,31625	0,143474	2,20	0,0922	
X_2	-1,46875	0,143474	-10,24	0,0005*	
X_3	-0,30375	0,143474	-2,12	0,1017	
$X_1 \cdot X_2$	0,47875	0,143474	3,34	0,0289*	
$X_1 \cdot X_3$	-0,70625	0,143474	-4,92	0,0079*	
$X_2 \cdot X_3$	-0,49125	0,143474	-3,42	0,0267*	

Les résultats du tableau IV.17 sont présentés par le diagramme de Pareto (figure IV.27). Le facteur le plus influent est le paramètre X2 (le % du catalyseur).

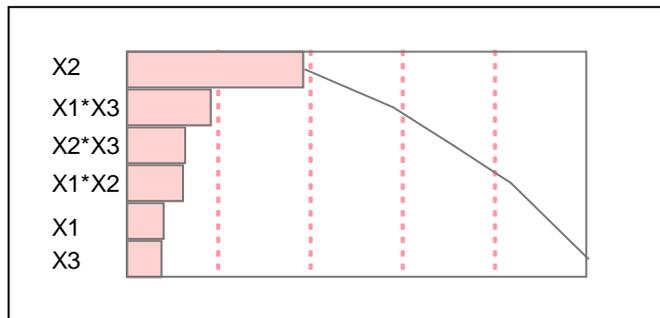


Figure IV.27. Diagramme de Pareto pour le modèle

Après analyse, le nouveau modèle s'écrit :

$$\text{Aire du groupe époxy} = 2,3909091 - 1,46875 * X_2 + 0,47875 * (X_1 * X_2) - 0,70625 * (X_1 * X_3) - 0,49125 * (X_2 * X_3)$$

IV.5

Optimisation à partir de la fonction désirabilité

Les conditions optimales correspondent à une valeur de la désirabilité proche de « 1 ». L'optimum se situe au niveau bas de la quantité de méthanol (X_1) et aux niveaux hauts du % du catalyseur (X_2) et la température (X_3) pour une valeur de la réponse égale à 0,038 (figure IV.28).

Pour les profils d'interactions (figure IV.29), l'aire du groupement époxy (Y_3) augmente avec la quantité de méthanol (X_1) au niveau haut du % du catalyseur (X_2) et diminue au niveau bas de ce dernier. Par contre, Y_3 diminue avec la quantité de méthanol (X_1) au niveau haut de la température (X_3) et augmente au niveau haut de cette dernière. L'aire du groupement époxy (Y_3) diminue avec le % du catalyseur (X_2) aux niveaux haut et bas de la température (X_3).

La surface de réponses dans l'espace à trois dimensions est représentée dans la figure IV.30.

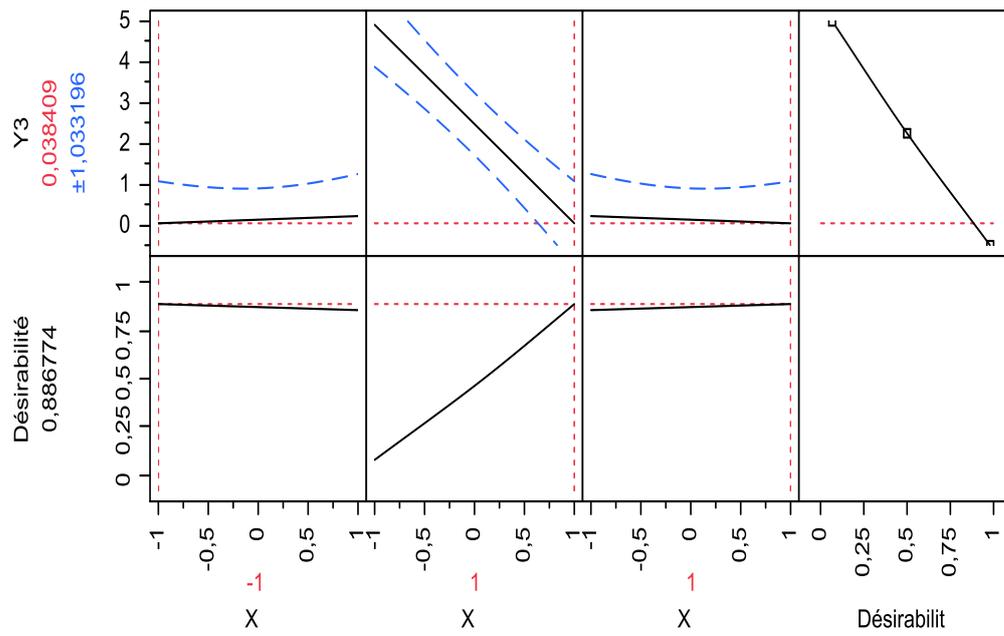


Figure IV.28. Profil de prévision, réponse Y_3

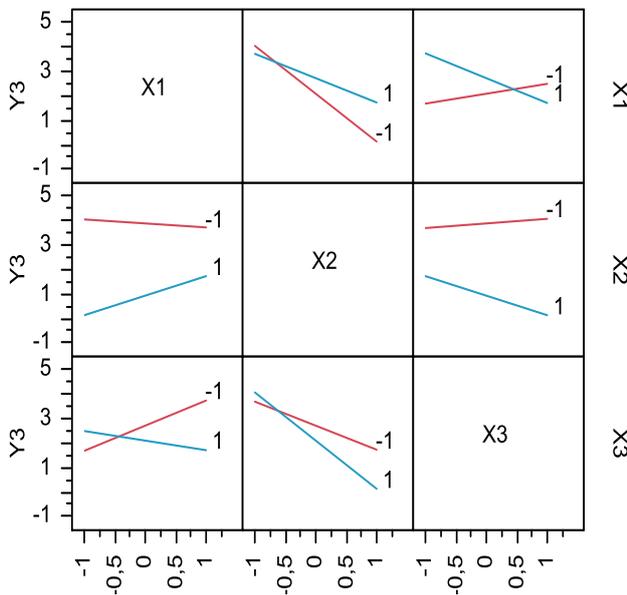


Figure IV.29. Profil des interactions, réponse Y_3

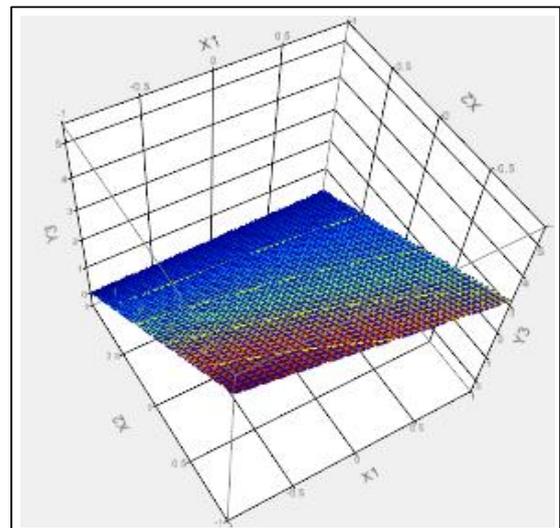


Figure IV.30. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses, réponse Y_3

d) Réponse Y_4 : Aire du groupement OH

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et est présentée dans la figure IV.31 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

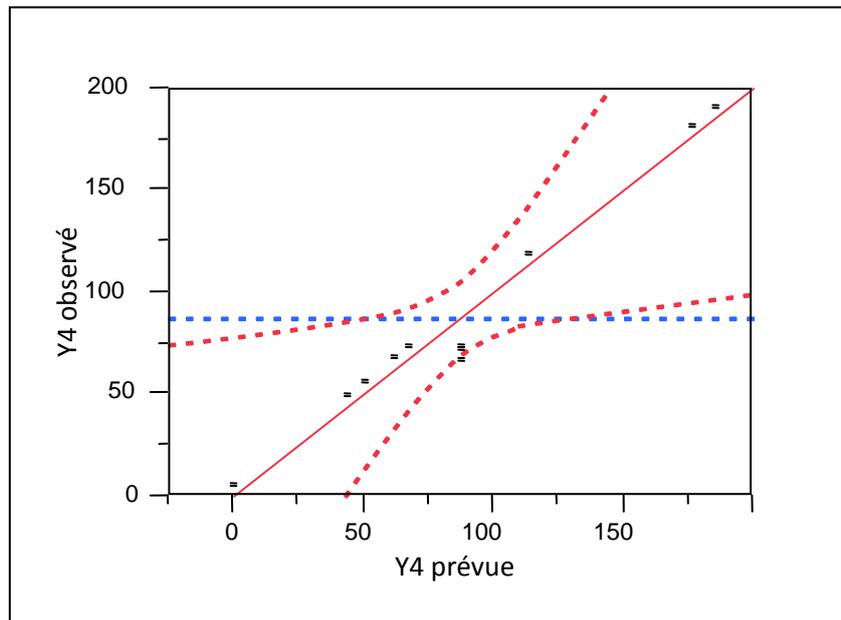


Figure 31. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues, **Aire du groupe OH.**

$R^2 = 96,483 \%$, R^2 ajusté = $88,2766 \%$

Les estimations des coefficients du modèle sont présentées dans le tableau IV.18.

Tableau IV. 18. Estimations des coefficients du modèle

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	87,090909	5,757825	15,13	0,0006*
X_1	-31,125	6,751648	-4,61	0,0192*
X_2	42,375	6,751648	6,28	0,0082*
X_3	-0,125	6,751648	-0,02	0,9864
$X_1 * X_2$	-19,875	6,751648	-2,94	0,0603
$X_1 * X_3$	0,625	6,751648	0,09	0,9321
$X_2 * X_3$	19,625	6,751648	2,91	0,0622
$X_1 * X_2 * X_3$	14,375	6,751648	2,13	0,1231

Après élimination des coefficients non significatifs, le modèle s'écrit comme suit :

$$\text{Aire du groupe OH} = 87,090909 - 31,125 \cdot X_1 + 42,375 \cdot X_2 \quad (\text{IV.6})$$

Le modèle donne des coefficients de détermination très faibles, donc on procède à une élimination des coefficients un par un, en vérifiant à chaque fois les valeurs de R^2 .

La nouvelle analyse donne ce qui suit :

$R^2 = 96,4725\%$, R^2 ajusté = $92,9451\%$. L'analyse de la variance et les estimations des coefficients du modèle ajusté sont représentés respectivement dans les tableaux IV.19 et IV.20.

Tableau IV. 19. Analyse de la variance du modèle ajusté

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	5	30009,625	6001,93	27,3490
Résidus	5	1097,284	219,46	Prob. > F
Total	10	31106,909		0,0012*

Tableau IV. 20. Estimations des coefficients du modèle ajusté

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t	t critique
Constante	87,090909	4,466612	19,50	<,0001*	2,571
X ₁	-31,125	5,237566	-5,94	0,0019*	
X ₂	42,375	5,237566	8,09	0,0005*	
X ₁ *X ₂	-19,875	5,237566	-3,79	0,0127*	
X ₂ *X ₃	19,625	5,237566	3,75	0,0133*	
X ₁ *X ₂ *X ₃	14,375	5,237566	2,74	0,0406*	

Les résultats du tableau IV.20 sont présentés par le diagramme de Pareto (figure IV.32). Le facteur le plus influent est le paramètre X₂ (le % de catalyseur) suivi par le paramètre X₁ (la quantité de méthanol).

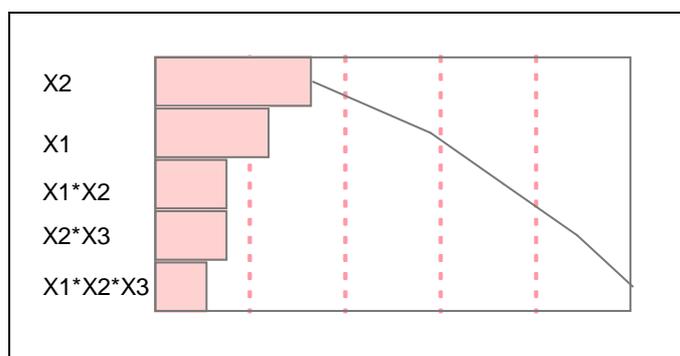


Figure IV.32. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté

Après analyse, le nouveau modèle s'écrit :

$$\text{Aire du groupe OH} = 87,090909 - 31,125 \cdot X_1 + 42,375 \cdot X_2 - 19,875 \cdot (X_1 \cdot X_2) + 19,625 \cdot (X_2 \cdot X_3) + 14,375 \cdot (X_1 \cdot X_2 \cdot X_3) \quad (\text{IV.7})$$

Optimisation à partir de la fonction désirabilité

Les conditions optimales correspondent à une valeur de la désirabilité proche de « 1 ». L'optimum se situe au niveau bas de la quantité de méthanol (X_1) et aux niveaux hauts du % du catalyseur et de la température (X_3) pour une valeur de la réponse égale 185,7159 (figure IV.33).

L'aire du groupement OH (Y_4) diminue avec la quantité de méthanol (X_1) aux niveaux haut et bas de % de catalyseur (X_2) (figure IV.34). Elle diminue également avec X_1 aux niveaux haut et bas de la température (X_3). Cependant, la réponse Y_4 augmente avec le % de l'amorceur (X_2) aux niveaux haut et bas de la température (X_3).

La surface de réponses dans l'espace à trois dimensions est représentée dans la figure IV.35.

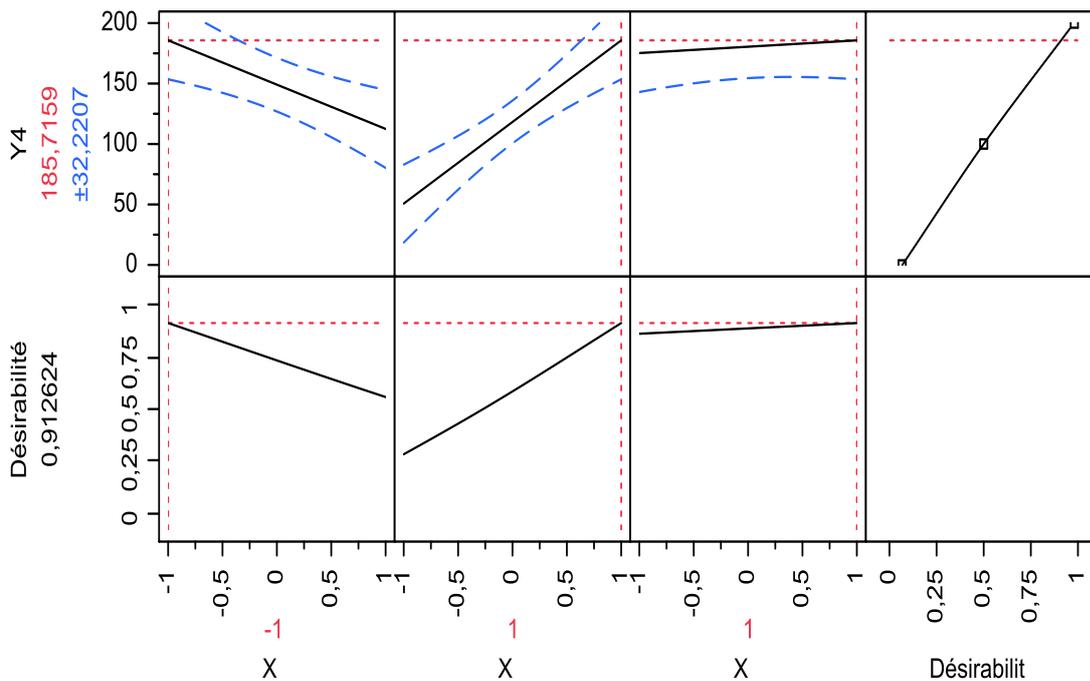


Figure IV.33. Profil de prévision, réponse Y_4

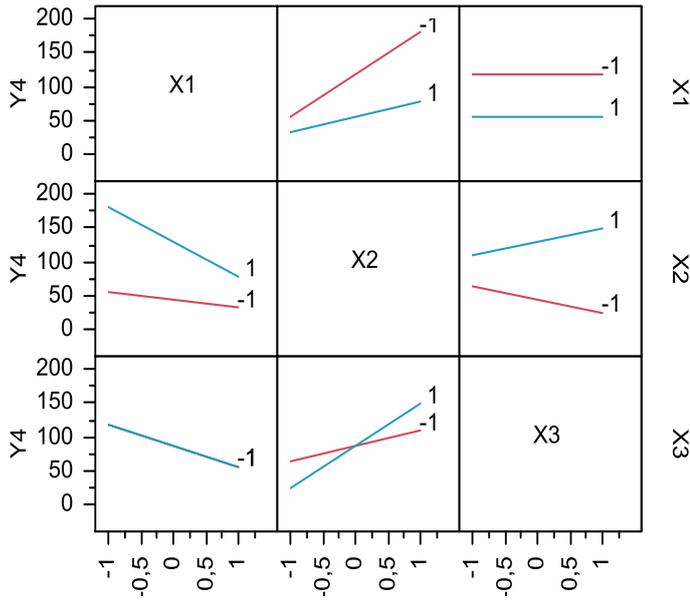


Figure IV.34. Profil des interactions, réponse Y_4

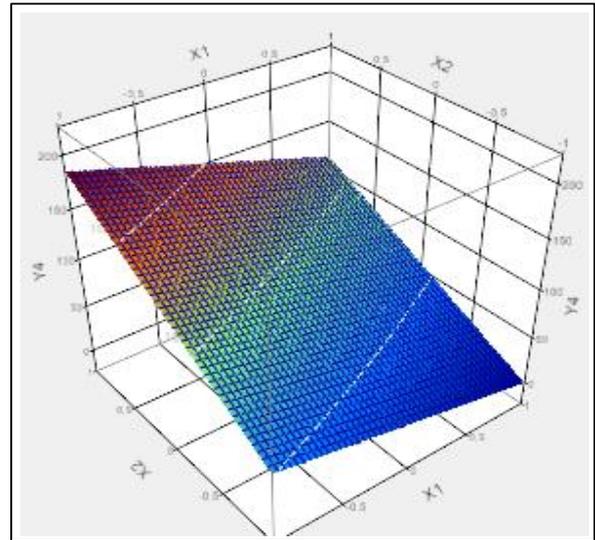


Figure IV.35. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses, réponse Y_4

e) Réponse Y_5 : Conversion

A partir des coefficients obtenus, l'estimation de chaque point expérimental est calculée et est présentée dans la figure IV.36 pour une première vérification de l'adéquation du modèle.

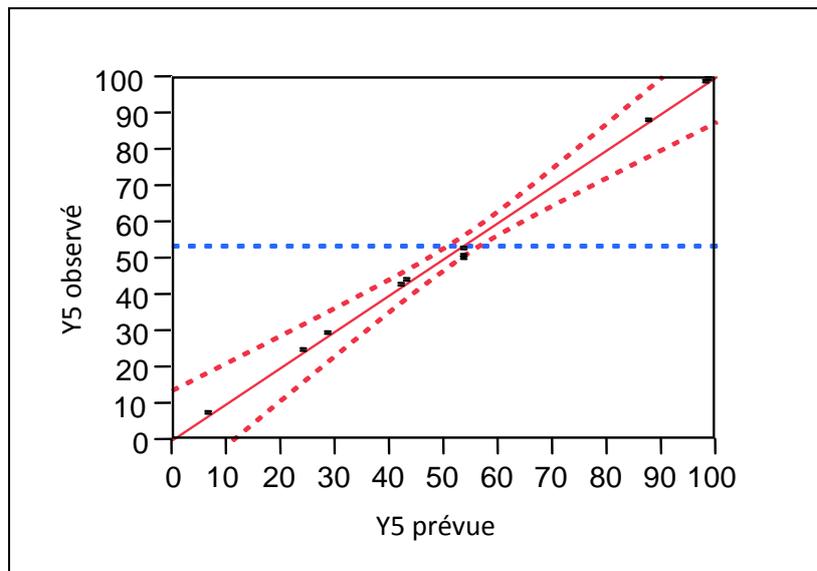


Figure IV.36. Représentation graphique des valeurs observées en fonction des valeurs prévues, Conversion.

$R^2 = 99,697\%$, R^2 ajusté = $98,9899\%$

Les estimations des coefficients du modèle sont présentées dans le tableau IV.21.

Tableau IV. 21. Estimations des coefficients du modèle

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t
Constante	53,506364	0,912852	58,61	<,0001*
X ₁	-9,3375	1,070414	-8,72	0,0032*
X ₂	24,5425	1,070414	22,93	0,0002*
X ₃	16,83	1,070414	15,72	0,0006*
X ₁ *X ₂	-5,225	1,070414	-4,88	0,0164*
X ₁ *X ₃	9,6825	1,070414	9,05	0,0029*
X₂*X₃	3,2825	1,070414	3,07	0,0547
X ₁ *X ₂ *X ₃	5,125	1,070414	4,79	0,0173*

Le coefficient non significatif est l'interaction entre X₂ et X₃

Après l'élimination des coefficients non significatifs, le modèle s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} \text{La Conversion} = & 53,506364 - 9,3375 \cdot X_1 + 24,5425 \cdot X_2 + 16,83 \cdot X_3 - 5,225 \cdot (X_1 \cdot X_2) \\ & + 9,6825 \cdot (X_1 \cdot X_3) + 5,125 \cdot (X_1 \cdot X_2 \cdot X_3) \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

Le modèle donne un coefficient de détermination très faible, donc on procède à une élimination des coefficients un par un, en vérifiant à chaque fois les valeurs de R².

Ajustement du modèle

$R^2 = 94,0247 \%$, R^2 ajusté = $90,0411\%$. L'analyse de la variance et les estimations des coefficients du modèle ajusté sont représentés respectivement dans les tableaux IV.22 et IV.23.

Tableau IV. 22. Analyse de la variance du modèle ajusté

Source	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F
Modèle	4	8532,1834	2133,05	23,6032
Résidus	6	542,2273	90,37	Prob. > F
Total	10	9074,4107		0,0008*

Tableau IV. 23. Estimations des coefficients du modèle ajusté

Terme	Estimation	Erreur standard	Rapport t	Prob.> t	t critique
Constante	53,506364	2,866281	18,67	<,0001*	2,447
X ₁	-9,3375	3,361012	-2,78	0,0321*	
X ₂	24,5425	3,361012	7,30	0,0003*	
X ₃	16,83	3,361012	5,01	0,0024*	
X ₁ *X ₃	9,6825	3,361012	2,88	0,0280*	

Les résultats du tableau IV.22 sont présentés par le diagramme de Pareto (figure IV.37). Le facteur le plus influent est le paramètre X₂ (le % de catalyseur) suivi par le paramètre X₃ (la température).

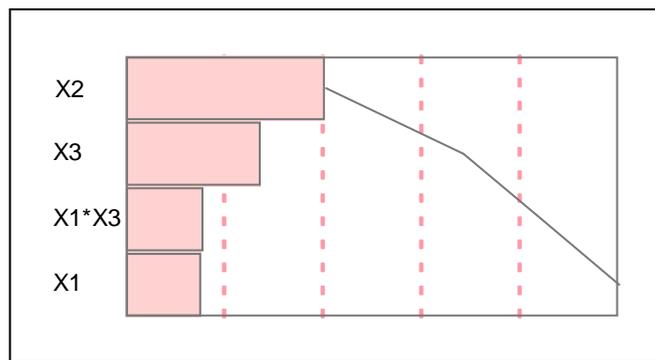


Figure IV.37. Diagramme de Pareto pour le modèle ajusté

Après analyse, le nouveau modèle s'écrit :

$$\text{La Conversion} = 53,506364 - 9,3375 \cdot X_1 + 24,5425 \cdot X_2 + 16,83 \cdot X_3 + 9,6825 \cdot (X_1 \cdot X_3) \quad (\text{IV.9})$$

La conversion (Y₅) varie négativement la quantité de méthanol (X₁) contrairement au % de catalyseur (X₂) et la température de réaction (X₃).

Optimisation à partir de la fonction désirabilité

Les conditions optimales correspondent à une valeur de la désirabilité proche de « 1 ». L'optimum se situe aux niveaux hauts de la quantité du méthanol (X₁), du % du catalyseur (X₂) et la température (X₃) pour une valeur de la réponse égale 98,406 (figure IV.38).

Profil d'interactions, le taux de conversion (ou rendement de la réaction) Y_1 diminue avec la quantité de méthanol (X_1) aux niveaux haut et bas du % de catalyseur (X_2) (figure IV.39). Il diminue également avec la quantité de méthanol (X_1) au niveau bas de la température (X_3) et reste constant au niveau haut de cette dernière. Par contre, la même réponse (Y_1) augmente avec le % de catalyseur (X_2) aux niveaux haut et bas de la température (X_3).

La surface de réponses dans l'espace à trois dimensions est représentée dans la figure IV.40.

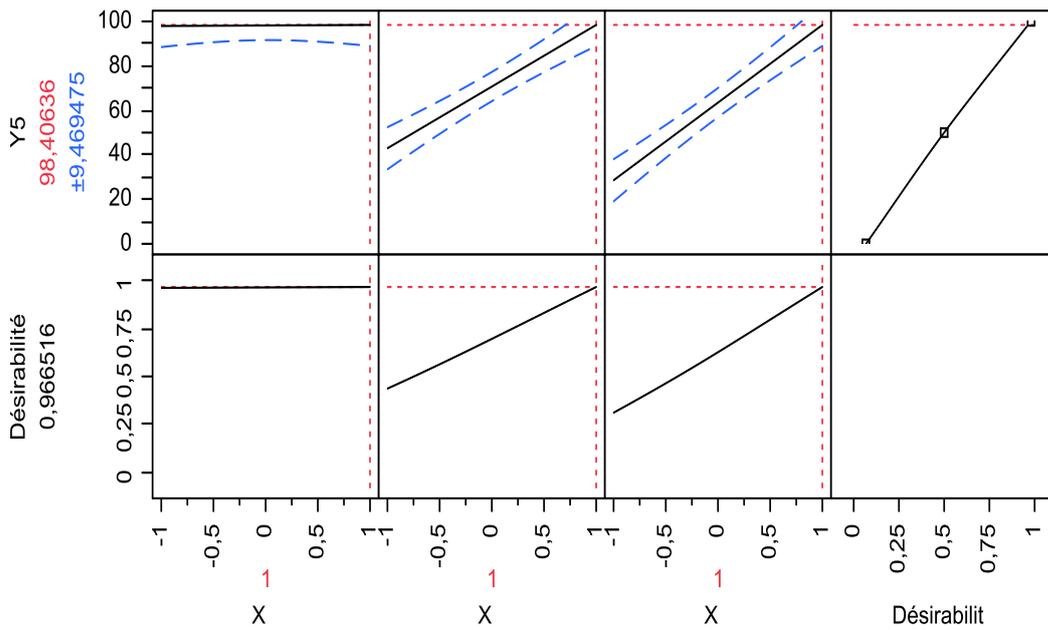


Figure IV. 38. Profil de prévision, réponse Y_5

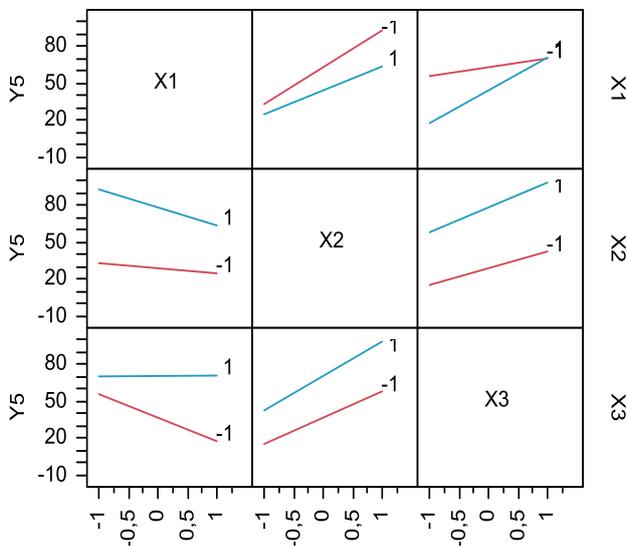


Figure IV.39. Profil des interactions, réponse Y_5

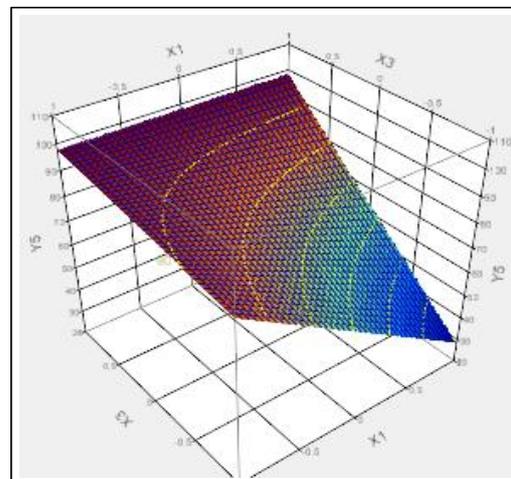


Figure IV.40. Surface de réponse et courbes d'iso-réponses, réponse Y_5

Les viscosités et les indices d'acides des polyols synthétisés sont présentés dans le tableau IV. 24. On remarque que les formulations de grandes viscosités possèdent des indices d'acides élevés.

Tableau IV. 24. Viscosités et indices d'acide des polyols synthétisés :

		Viscosité Dynamique (cP)	Indice d'acide (mg de KOH/g de produit)
	HT	20	0,64
	HTE	270-275	1,41
Formulations polyols	100, 0,2%, 40°C	3584	1,31
	100, 0,2%, 70°C	1852	0,4
	100, 0,5%, 40°C	17960	4,64
	100, 0,5%, 70°C	17800	4,50
	200, 0,2%, 40°C	656	0,561
	200, 0,2%, 70°C	1796	0,278
	200, 0,5%, 40°C	3596	0,529
	200, 0,5%, 70°C	18170	4,08
	150, 0,35%, 55°C	1256	0,8
	150, 0,35%, 55°C	1250	0,70
	150, 0,35%, 55°C	1300	0,75

- 1 cP= 10⁻² P [CGS]
- 1 P = 10⁻¹ Pa.s [SI]

IV.2. ETUDE DE LA BIODEGRADATION

IV.2.1. CARACTERISATION DU SOL UTILISE

Les résultats de l'analyse du sol sont regroupés dans les tableaux IV. 25 et IV. 26.

Tableau IV. 25. Caractéristiques du sol utilisé

Caractéristiques	Teneur
pH eau (pH sol)	7,02
Capacité de rétention en eau (%)	7,80
Humidité (%)	2,61
Phosphore assimilable P ₂ O ₅ (ppm)	53,19
Carbone organique (%)	3,07
Matière organique (%)	5,28
Azote totale (%)	5,95.10 ⁻²
Rapport : carbone / azote (C/N)	30,00
Biomasse initiale (N ₀) (UFC/g du sol)	168.10 ⁴

Tableau IV. 26. Composition du sol utilisé (analyse granulométrique).

Composant	Pourcentage (%)
Argile	06,68
Limon fin	15,20
Limon grossier	21,47
Sable fin	33,50
Sable grossier	23,15
Texture	Sable limoneux

IV.2.2. RESULTATS DE LA BIOMASSE MICROBIENNE

Les résultats du dénombrement de la microflore totale sont regroupés dans la figure IV.41 qui représente le nombre de bactéries dans le sol avant l'essai de respirométrie pour le sol blanc et après l'essai de respirométrie pour le blanc et les différentes substances organiques.

La quantité de la biomasse microbienne a légèrement augmenté dans le sol blanc après incubation, ce qui explique un développement bactérien optimal à une température voisine de 30°C, et ce, en présence des conditions nécessaires d'essai (aération, température, humidité,...etc.) et de la matière organique présente naturellement dans le sol. Par contre, on remarque une augmentation considérable dans le nombre de bactéries pour les substrats organiques où la biomasse microbienne a triplé après l'essai de respirométrie pour le sol contenant l'HTE et la mousse polyuréthane, sextuplé pour le sol contenant la résine acrylée (HTEA) et quintuplé pour le sol contenant l'élastomère (15% AS à 0,8%AAA), et ce, en comparaison avec le sol blanc avant essai de respirométrie. En ce qui concerne le sol contenant le polyol (100g Me, 0,5% BF₃, 40°C), la quantité de bactéries a diminué, ce qui pourrait être attribué à une dégradation quasi- totale de la matière organique dans ce sol ou bien à une biodégradation freinée.

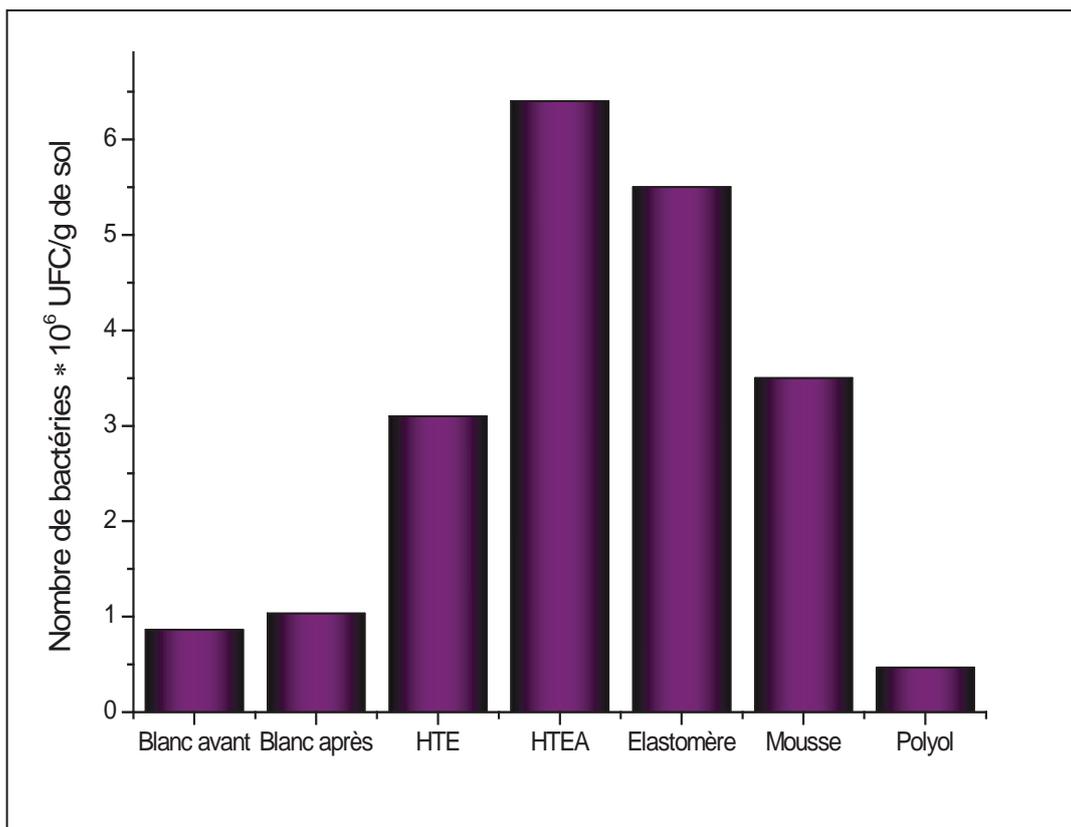


Figure IV.41. Biomasse bactérienne (UFC/ g du sol).

IV.2.3. TEST DE RESPIROMETRIE

a) CO₂ quotidien dégagé par l'activité bactérienne

Dans la figure IV.42, la production quotidienne de CO₂ des substrats enrichis d'HTE et d'élastomère dépasse celle du polyol et de la mousse, et ce, dans la quasi-totalité des prélèvements. Mais on ne voit pas d'optimum dans la production quotidienne de CO₂ (qui généralement suit la période d'adaptation).

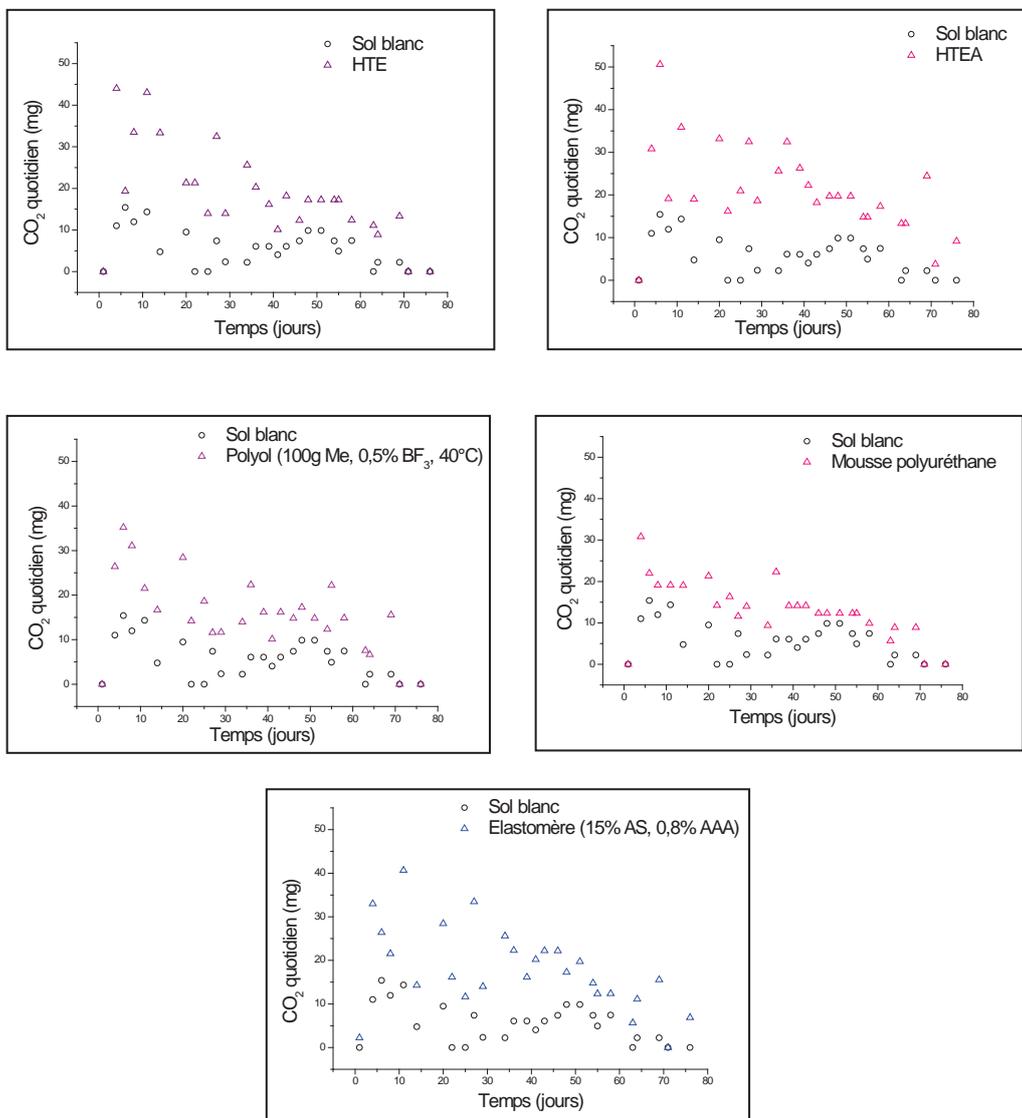


Figure IV.42. Production quotidienne de CO₂ dans le sol.

Par contre dans la figure IV.43, on enregistre un optimum de production quotidienne de CO₂ dans les substrats immergés dans des milieux aqueux et cet optimum correspond au 20^e jour d'essai d'incubation. On remarque que la référence est la plus dégradée, suivie par les trois substrats organiques qui enregistrent la même production journalière de CO₂.

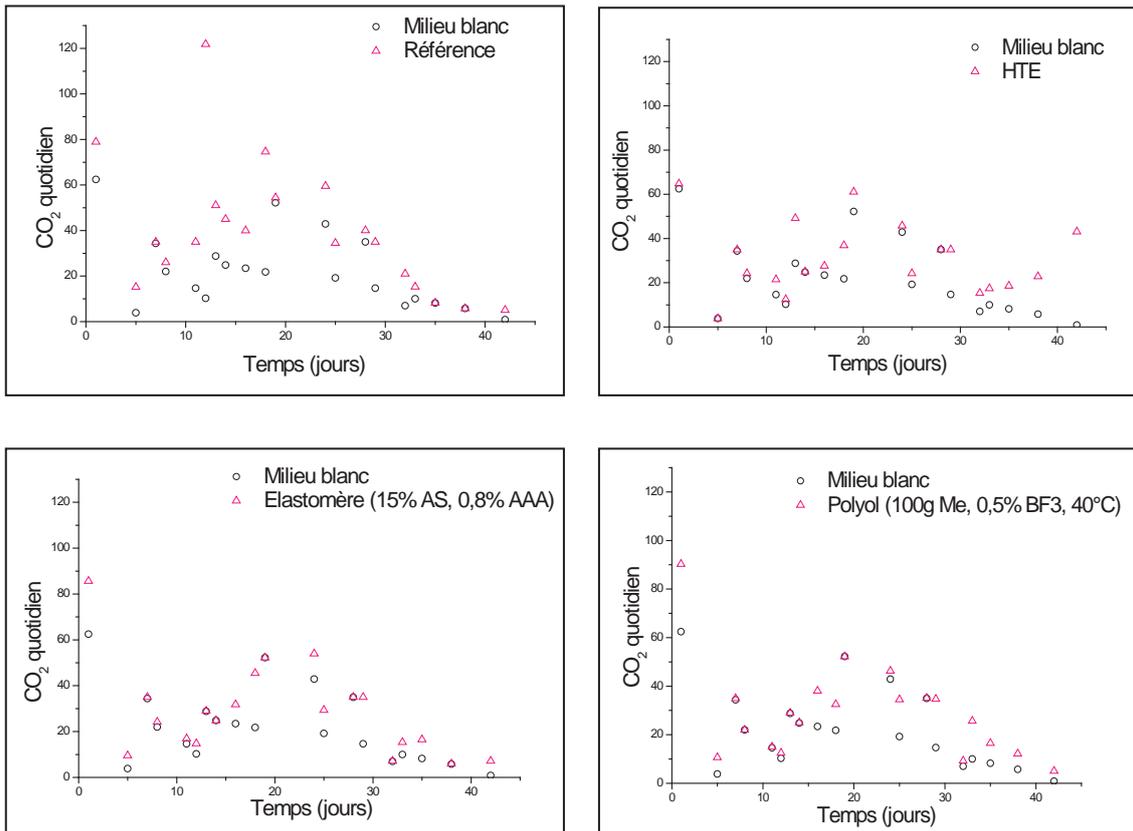


Figure IV.43. Production quotidienne de CO₂ dans l'eau.

b) CO₂ cumulé dégagé par l'activité bactérienne

Le dégagement cumulé de carbone, sous forme de CO₂, en fonction du temps, est représenté dans les figures IV.44 et IV.45, respectivement, pour le sol et le milieu aqueux.

L'accumulation du CO₂ journalier (figure IV.44), a atteint un palier au bout du 70^e jour, et ce, pour les différents substrats. Ces taux de CO₂ cumulé dépassent largement celui du blanc

qui a marqué sa relâche au bout du 55^e jour. On note aussi que le CO₂ cumulé est plus élevé dans les substrats enrichis en HTEA, puis, les substrats enrichis en HTE et en élastomère qui marquent des taux similaires.

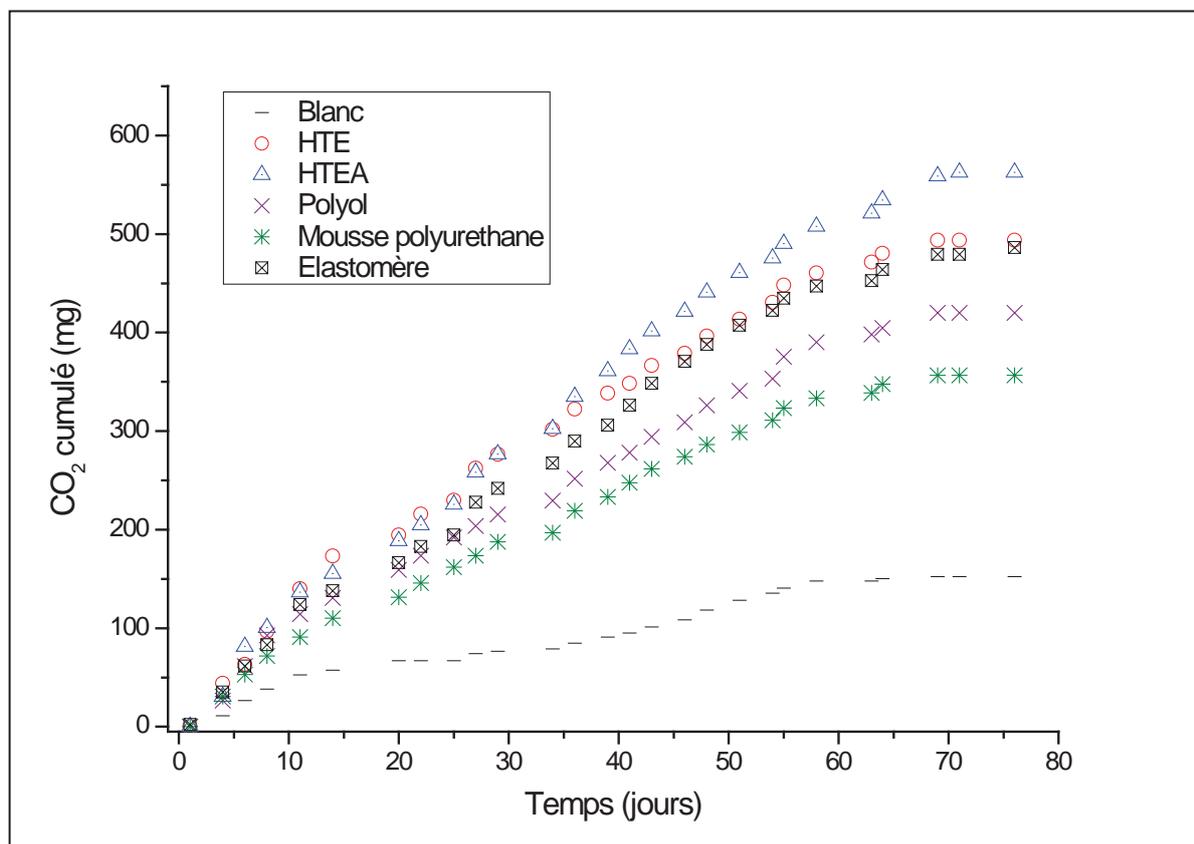


Figure IV.44. CO₂ cumulé de l'activité bactérienne dans le sol.

Dans la figure IV.45, on remarque que le dégagement du CO₂ cumulé est beaucoup plus élevé dans le cas de la référence, suivi par celui des trois échantillons (HTE, polyol et élastomère) dont les dégagements se superposent. En conclusion, l'activité biologique dans les milieux aqueux n'est pas inhibée en présence de ces substrats.

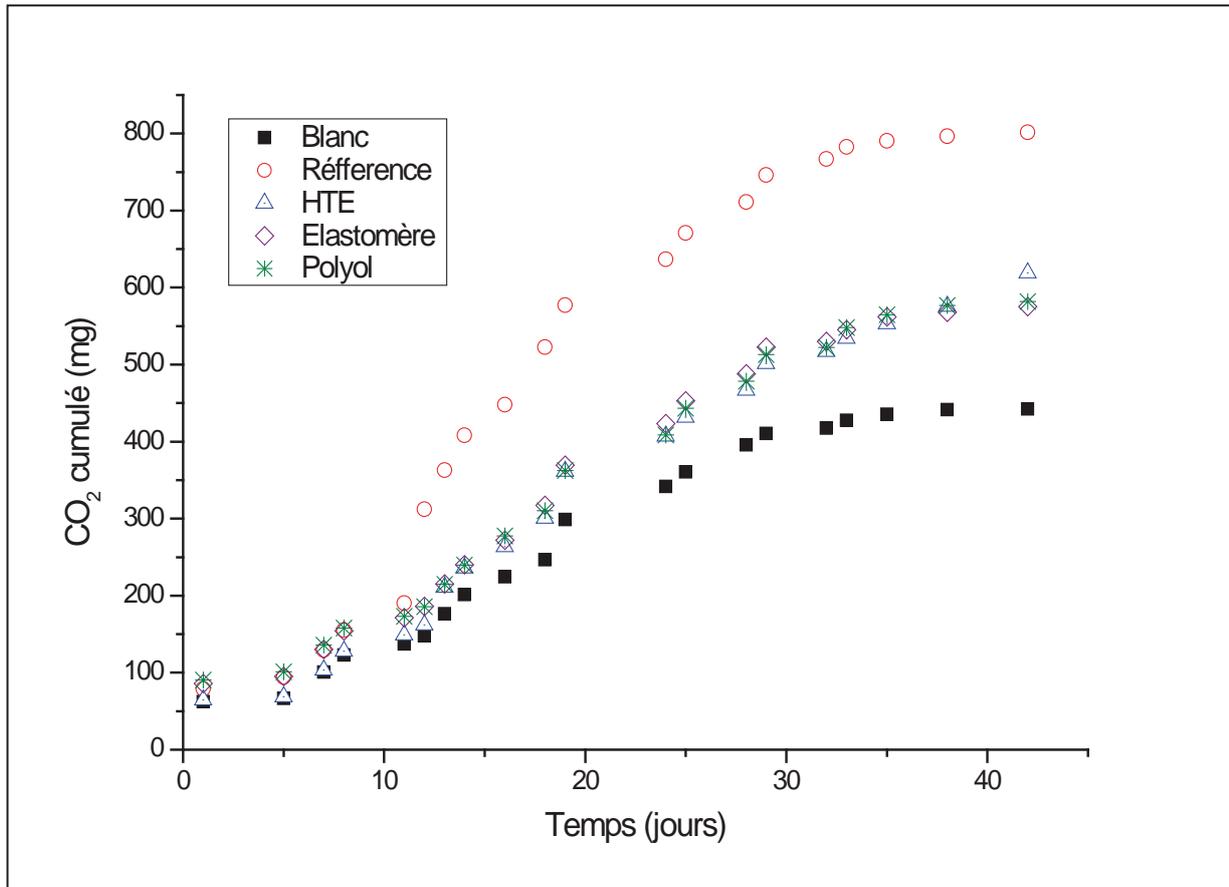


Figure IV.45. CO₂ cumulé de l'activité bactérienne dans le milieu aqueux

c)Taux de biodégradation des substrats organiques dans les deux milieux

La quantité de carbone organique dégagé par le sol dans le processus de biodégradation varie en fonction du temps et de la matière organique (HTE, polyol, élastomère et mousse polyuréthane) contenue dans le milieu d'essai. Les taux de biodégradation dans le sol et dans l'eau sont représentés respectivement par les figures IV.46 et IV.47.

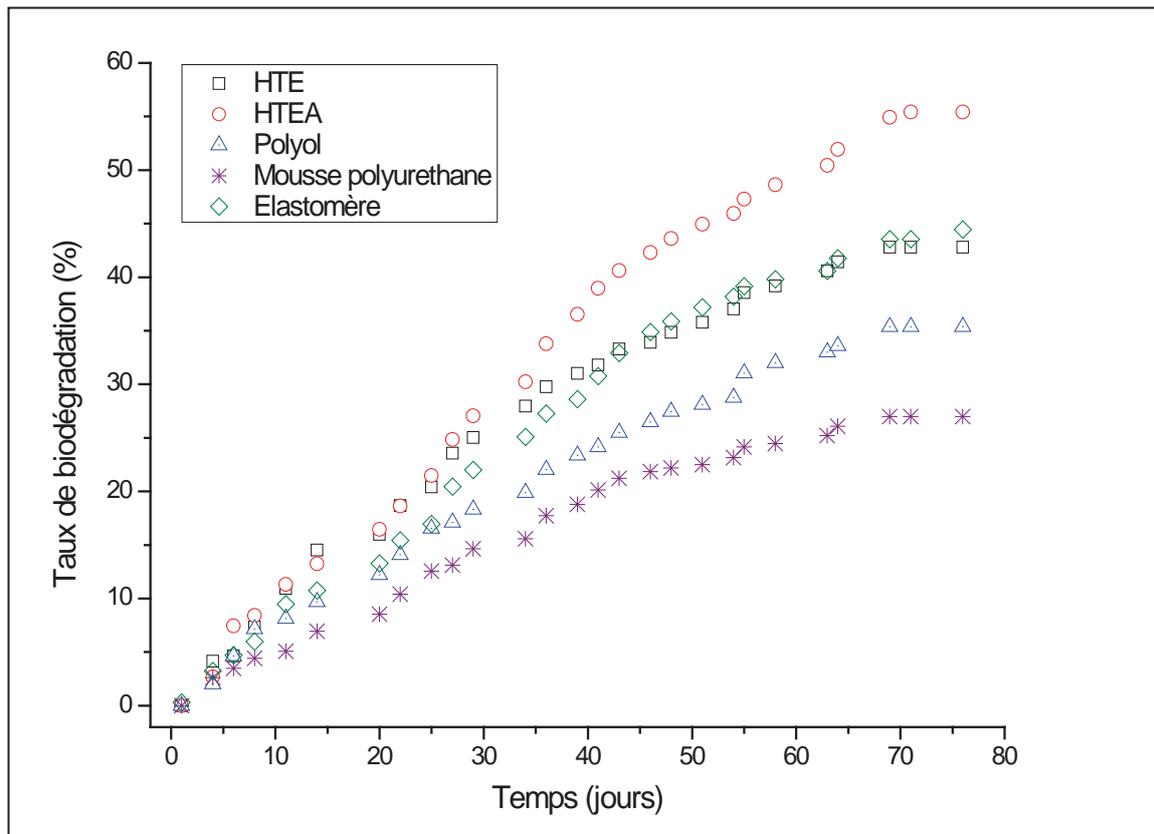


Figure IV.46. Taux de biodégradation des différents substrats organiques dans le sol

Dans la figure IV.46, les courbes présentent globalement trois phases de croissance bactérienne :

Phase 1 : La phase de latence qui s'étale jusqu'au huitième (8^e) jour depuis l'incubation. C'est la phase d'adaptation des microorganismes.

Phase 2 : La phase de dégradation ; entre le huitième (8^e) et le soixante septième (67^e) jour où les substrats ont subi une biodégradation vacillante, ce qui est dû à l'activité bactérienne journalière variable ; cette dernière dépend de l'état énergétique journalier des bactéries.

Phase 3 : La phase stationnaire ; dans cette phase (qui est représentée par un palier) le dégagement de CO₂ cumulé devient quasiment stable car le CO₂ journalier est nul. Par conséquent, un état stationnaire (palier) s'établit dans cette étape comme montré dans la présente figure. On enregistre que le taux de dégradation à la fin de l'essai atteint son maximum pour l'HTEA avec une valeur de **55,43%**, ensuite pour l'HTE et l'élastomère dont les valeurs sont **42,8 % et 44,4%** respectivement, puis après, le polyol qui s'est dégradé à **35,36%** et, enfin, la mousse avec un taux de **26,97%**.

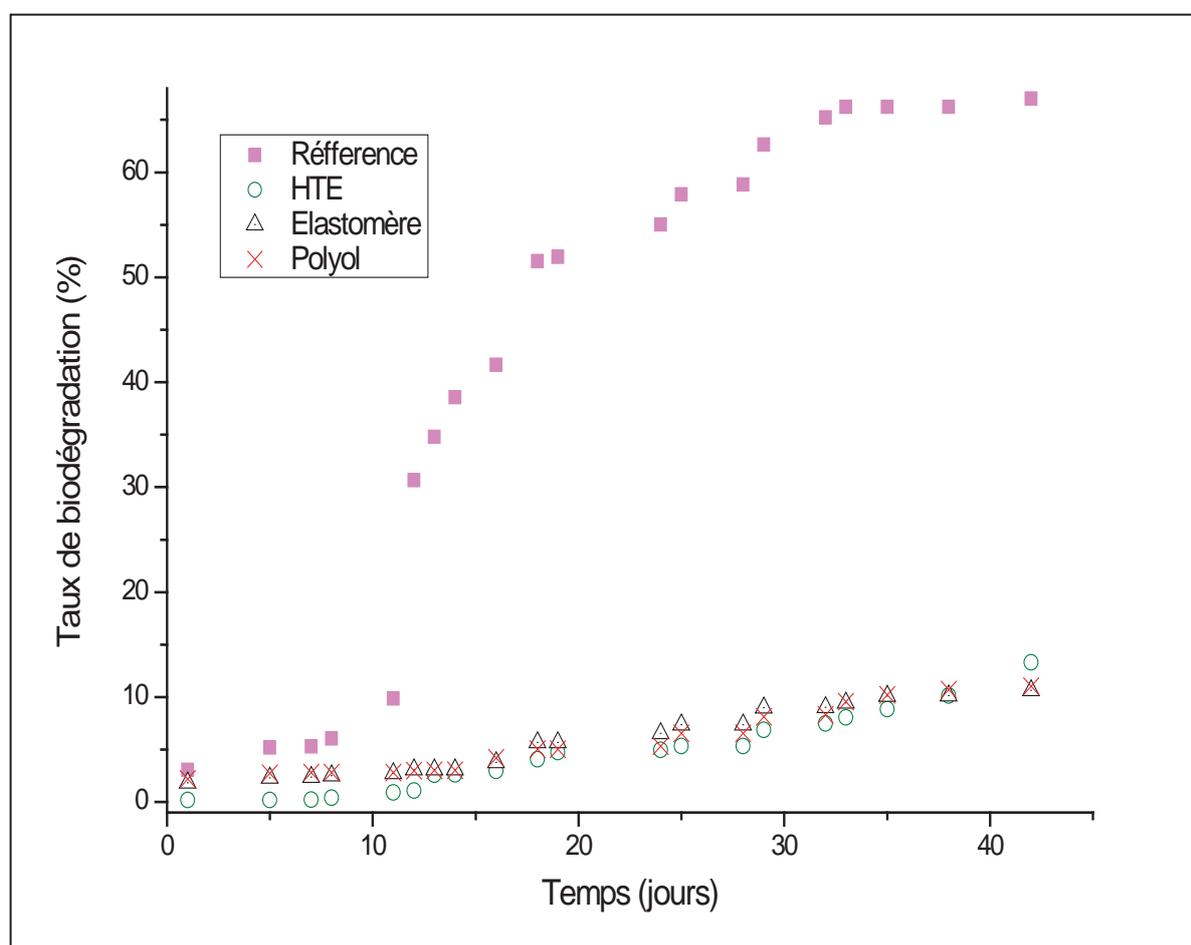


Figure IV.47. Taux de biodégradation des différents substrats organiques dans le milieu aqueux

Les résultats de l'essai en milieu liquide, figure IV.47, montrent les trois phases habituellement connues dans les activités biologiques concernant la référence :

La phase de latence : qui s'étale jusqu'au douzième (12^e) jour.

La phase de dégradation : entre le onzième (11^e) jour et le trente-deuxième (32^e) jour.

La phase stationnaire : qui s'étale du trente-deuxième au quarante-deuxième (42^e) jour.

Concernant les trois substrats, on remarque une phase d'adaptation qui s'étale jusqu'au seizième (16^e) jour, une phase de dégradation ralentie qui s'étale jusqu'au 35^e jour, puis un palier au bout du 42^e jour (jour de l'interruption de l'essai). Ceci ne peut être expliqué que par la conclusion que la biodégradation de ces substrats organiques n'est pas favorisée dans les milieux aqueux normaux. Le taux de biodégradation du carbone organique est de **67,04 %** dans la référence, ensuite l'HTE avec un taux de **13,3 %**, le polyol avec un taux de **11,05%** et, finalement, l'élastomère **10,63 %**.

d) Analyse par spectroscopie FT-IR des substrats organiques dans les deux milieux

Les figures IV.48; IV.49; IV.50 et IV.51, illustrent les spectres de l'HTE, de l'HTEA, de l'élastomère et du polyol, respectivement, avant et après biodégradation. Les bandes caractéristiques ont subi une forte diminution d'intensité. Il s'agit des bandes d'absorption à 700-800 cm^{-1} correspondant à la déformation des liaisons CH_2 et CH_3 , des bandes à 1250 cm^{-1} correspondant à l'absorption de C-O des esters aliphatiques et les bandes à 3000 cm^{-1} correspondant à l'absorption de la double liaison : $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

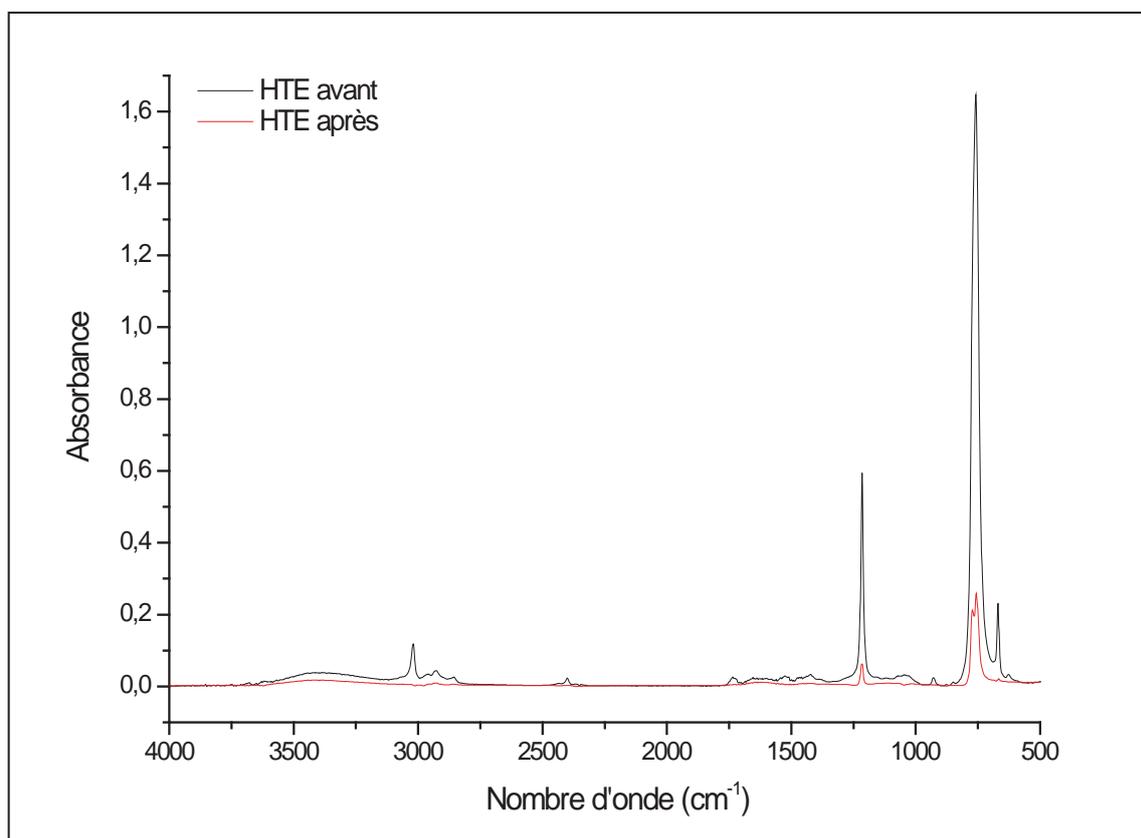


Figure IV.48. Spectres FTIR de l'extrait d'HTE avant et après essai de biodégradabilité.

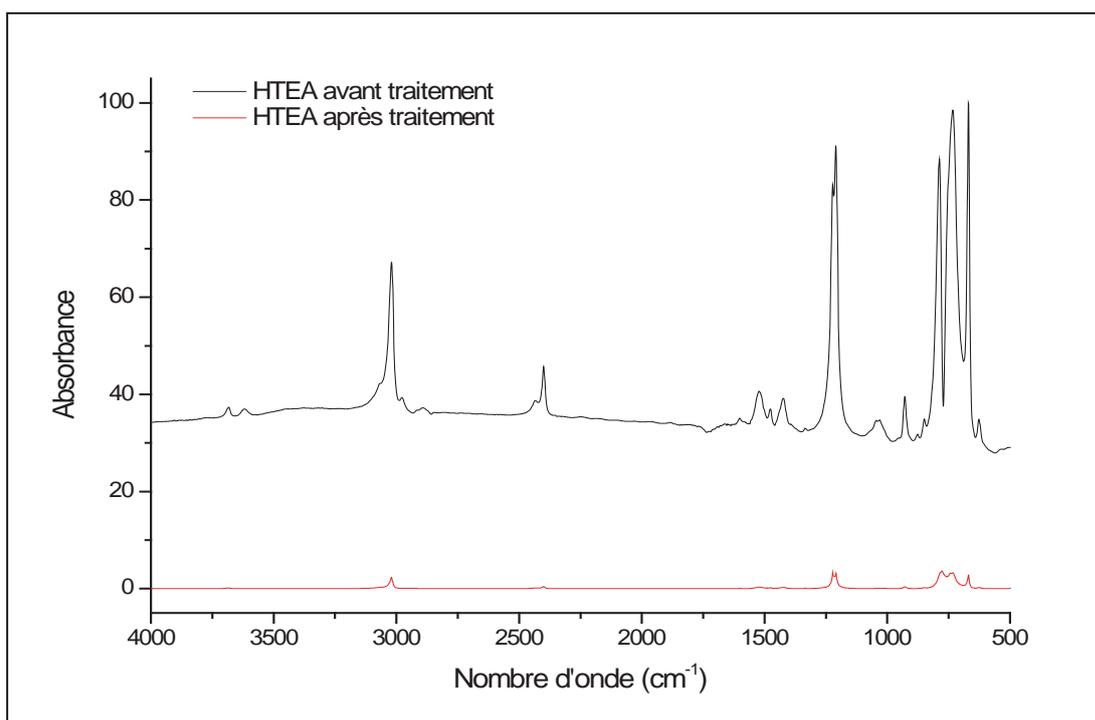


Figure IV.49. Spectres FTIR de l'extrait d'HTEA avant et après essai de biodégradabilité.

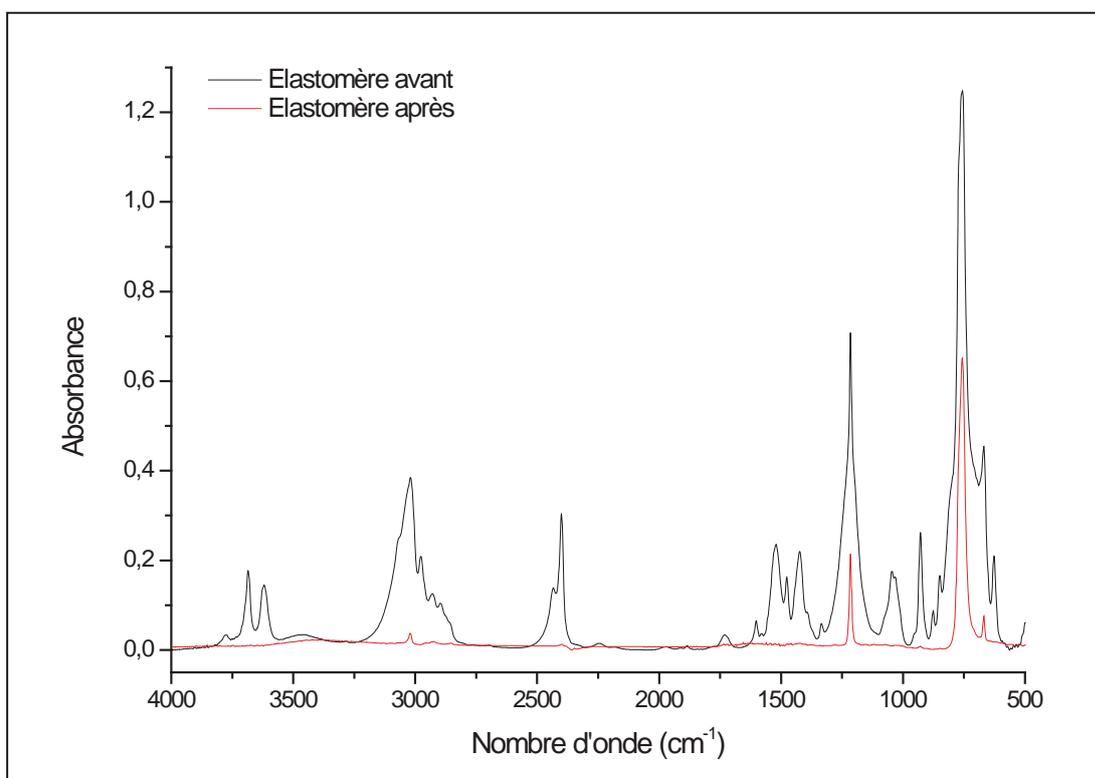


Figure IV.50. Spectres FTIR de l'extrait de l'élastomère avant et après essai de biodégradabilité.

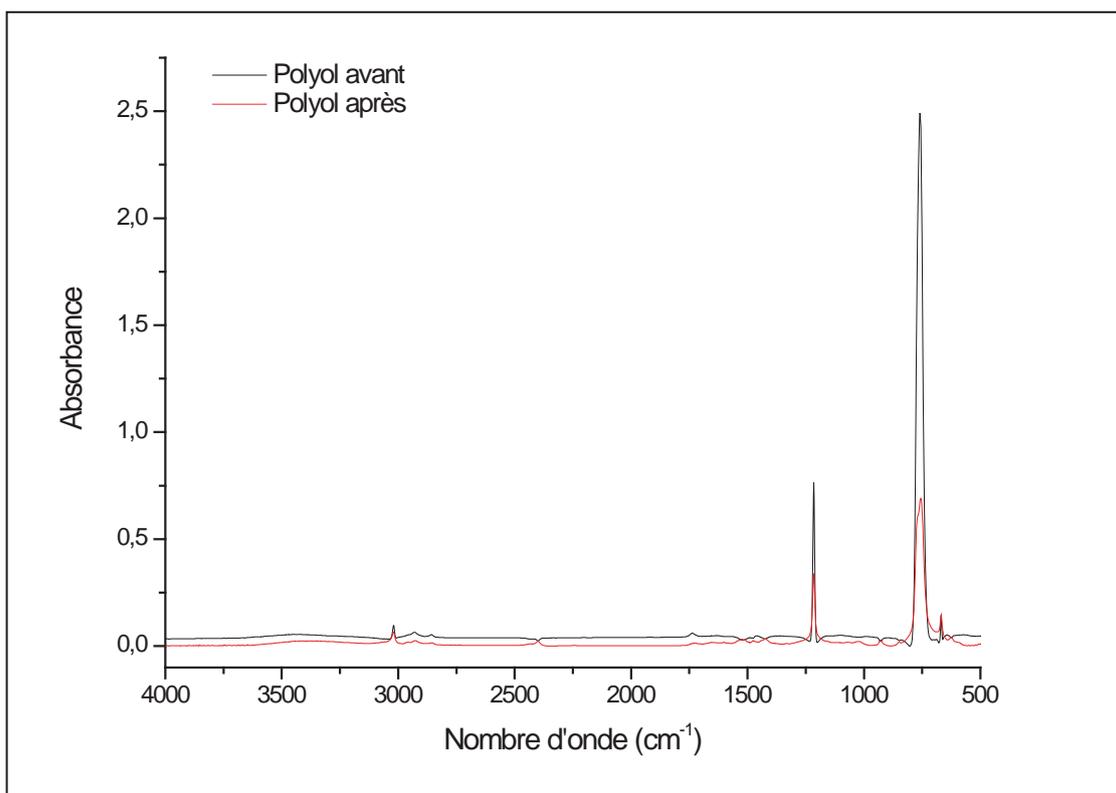


Figure IV.51. Spectres FTIR de l'extrait du polyol avant et après essai de biodégradabilité.

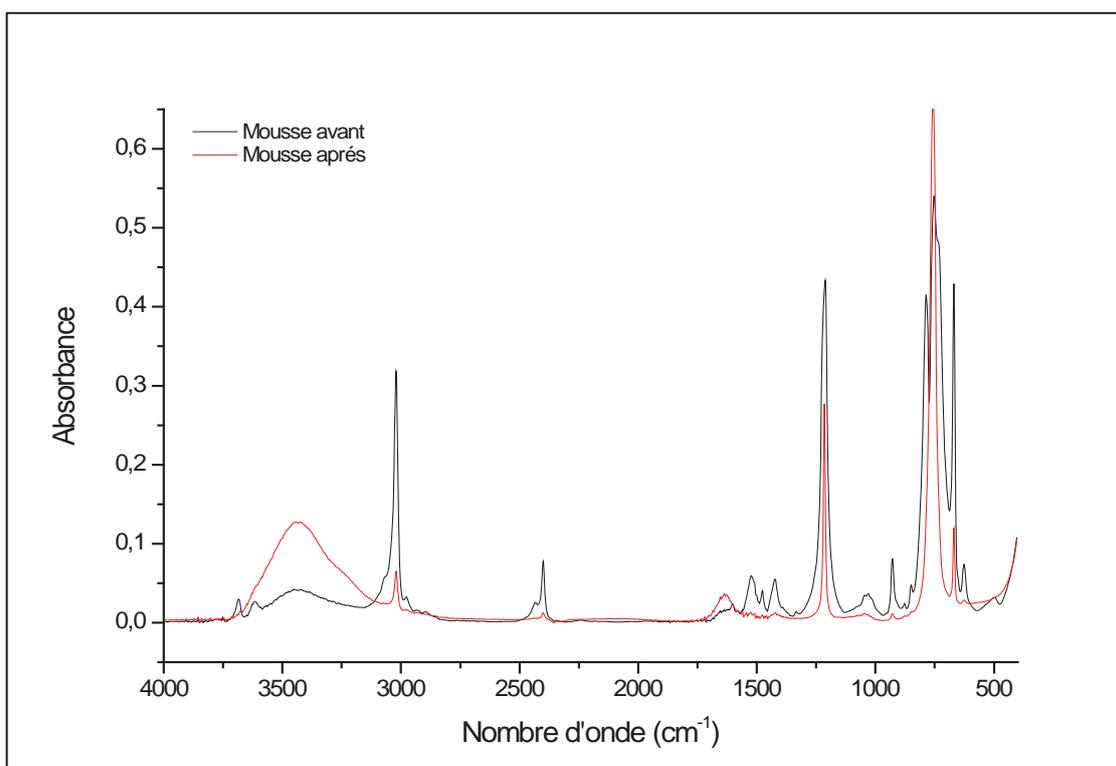


Figure IV.52. Spectres FTIR de l'extrait de la mousse avant et après essai de biodégradabilité.

En ce qui concerne le spectre de la mousse (figure IV.52), on constate une baisse de l'intensité des bands vers 3000 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} qui appartiennent aux groupements C-H et C-O, respectivement, alors qu'il y a une augmentation de l'aire de la bande O-H vers 3400 cm^{-1} . Il en va de même pour l'intensité du triplet caractéristique de la déformation des liaisons CH_2CH_3 vers 750 cm^{-1} , ce changement peut être du à la formation de nouveaux composés lors de la biodégradation dans le sol (métabolites) [82, 84, 86].

e)Perte de masse %

La figure IV.53, représentant la perte de masse de l'élastomère (formulation 15% AS, 0,8% AAA) en fonction du temps, montre une augmentation régulière dans la perte de masse jusqu'au 51^e jour à partir du quel elle tend vers un palier pour les deux milieux. Une perte de 2,96 % est enregistrée dans le milieu sol et de 1,51% dans le milieu aqueux.

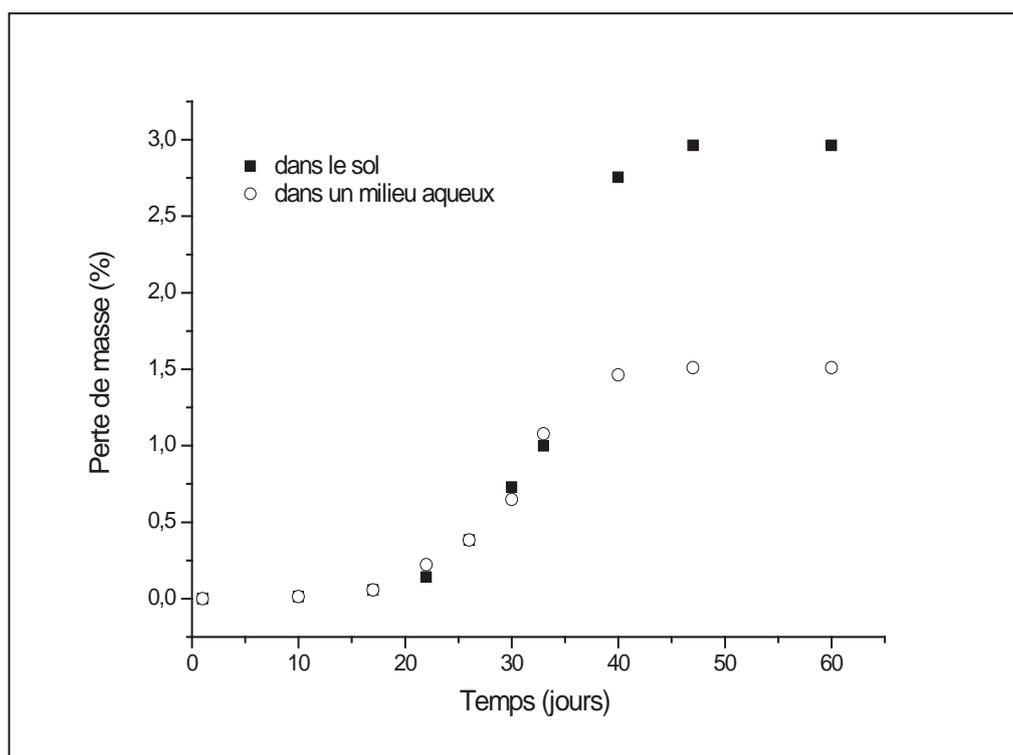


Figure IV. 53. Taux de la perte de masse dans les deux milieux solide et liquide de l'élastomère (formulation : 15% AS ; 0,8% AAA)

f) L'analyse par DRX des échantillons élastomères enfoui et immergé

Les échantillons analysés par DRX (figure IV.54) montrent un changement de structure dans les zones a et b.

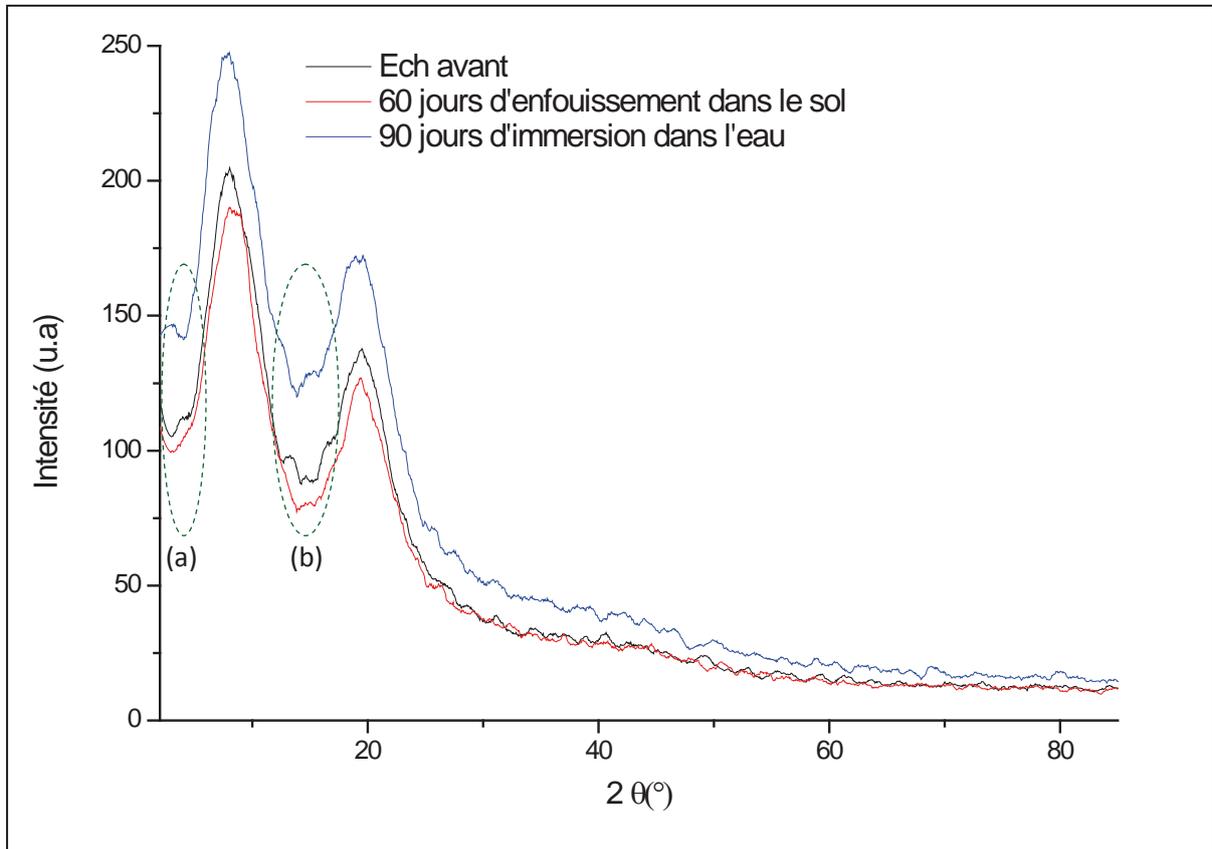
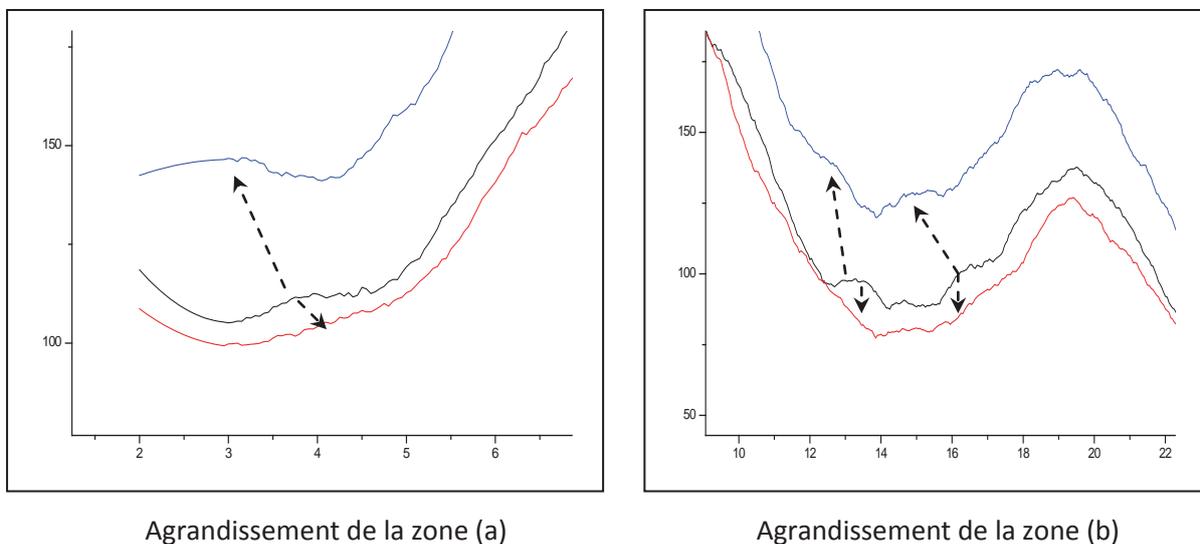


Figure IV.54. Diffraction par rayons X des trois échantillons élastomères



La bande figurant entre **12,45** et **14** $2\theta(^{\circ})$ et celle entre **15,7** et **16,9** $2\theta(^{\circ})$ dans le témoin se sont élargies et ont diminué d'intensité dans l'échantillon immergé dans le milieu liquide. Par contre ces mêmes bandes ont disparu dans le cas de l'élastomère enfoui. Il en va de même que pour la bande figurant entre **2,7** et **4,7** $2\theta (^{\circ})$.

g) Caractérisation morphologique

g.1. Observation visuelle des élastomères enfouis:

Les photos des échantillons élastomères enfouis prises à différents intervalles de temps (figure IV.55) permettent de discerner une modification considérable de l'aspect accompagnée d'un changement de couleur montrant ainsi que la dégradation passe par une colonisation de la surface du matériau par les microorganismes. Ces derniers secrètent des enzymes intra et extracellulaires qui jouent un rôle important dans la biodégradation [90].

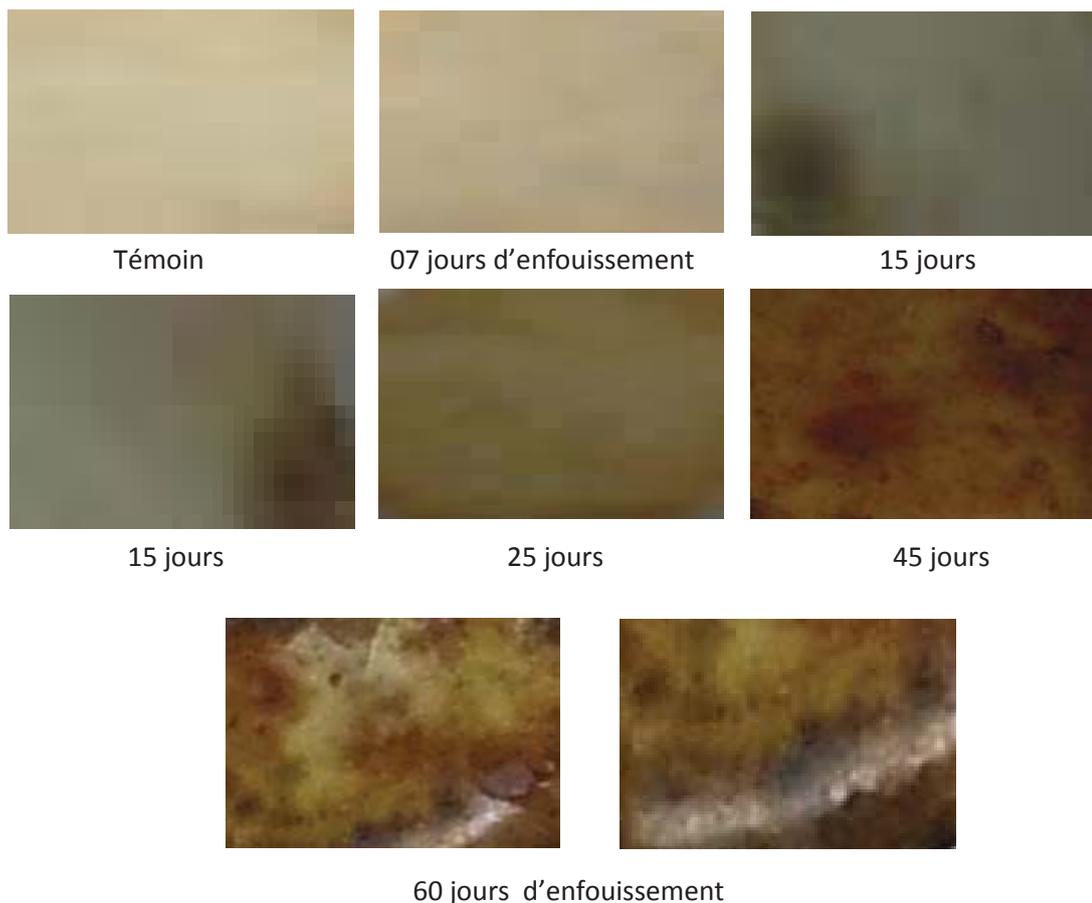


Figure IV.55. Evolution le l'aspect morphologique de l'élastomère enfoui au cours du temps

g.2. Observation par microscopie optique des élastomères enfouis et immergés:

Les observations par microscopie optique des élastomères enfouis et immergés sont présentées dans les figures IV.56 et IV.57 respectivement.

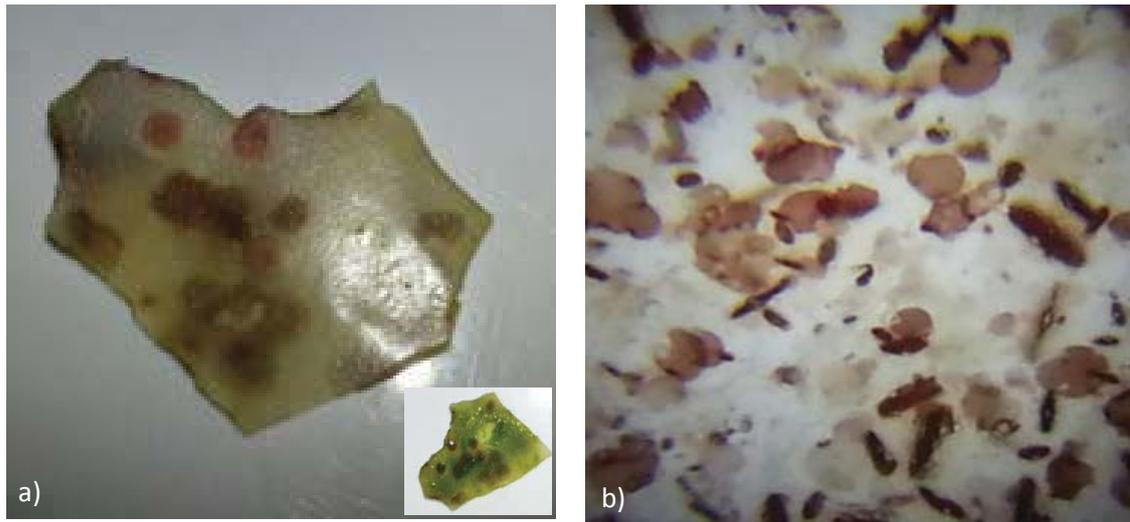


Figure IV.56. Echantillon élastomère après 03 mois d'immersion

- a) Photographie simple
- b) Photographie x 40 (microscope optique)

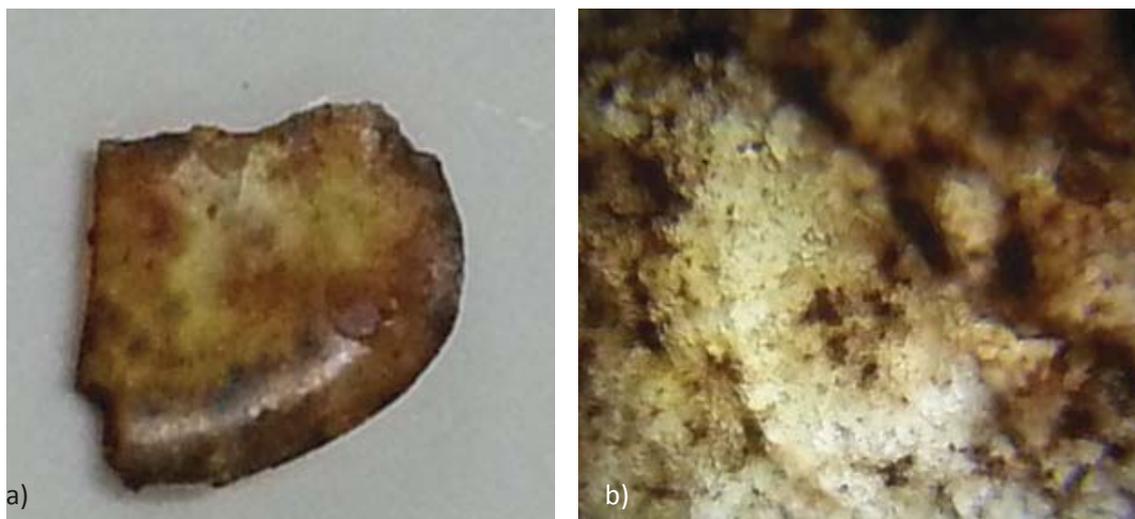


Figure IV.57. Echantillon élastomère après 02 mois d'enfouissement

- c) Photographie simple
- d) Photographie x 40 (microscope optique)

On remarque des taches rondes de couleurs marron et grisâtre sur l'échantillon immergé dans l'eau (figure IV.56-a). Le même échantillon montre des taches rondes et des bâtonnets de couleur marron sous microscopie optique (figure IV.56-b), ce qui montre que la biodégradation est concentrée sur la surface par un changement de couleur. En ce qui concerne l'élastomère enfoui, un changement structural plus important est observé (figure IV.57-b) par rapport à l'échantillon immergé dans le milieu liquide.

Le frottis effectué sur la surface lavée de l'échantillon immergé et ayant servi à la préparation de lames (paragraphe III.9.4) a permis une observation microscopique telle que représentée dans la figure IV.58.

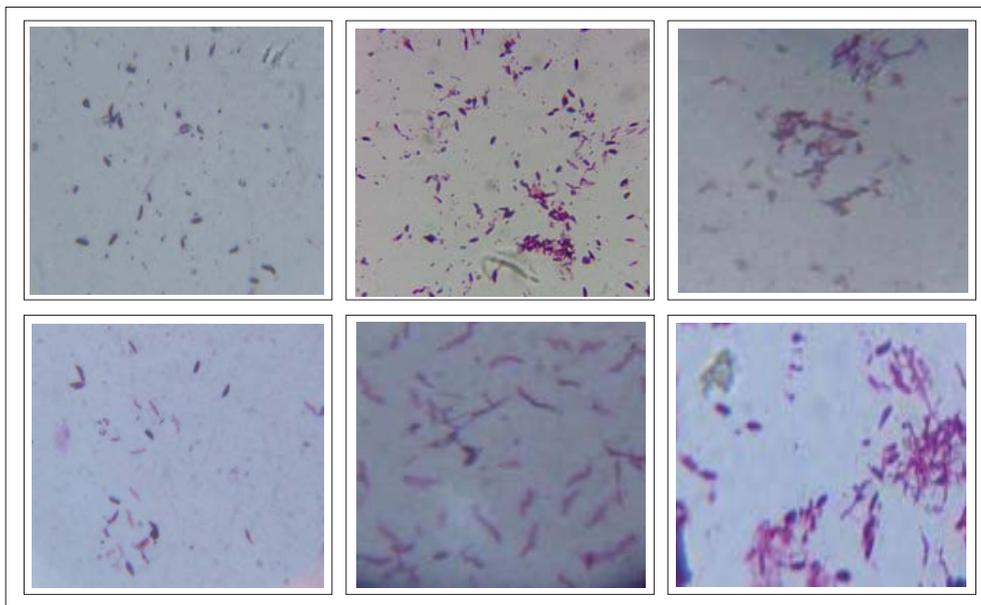


Figure IV.58. Bactéries à Gram + (bacilles) issues de la surface de l'élastomère immergé

D'après la figure IV.58, on voit des bactéries à Gram + de forme bacilles. Ces différentes bactéries ont été prises de la surface de l'élastomère immergé. Un ensemencement a été effectué également pour évaluer le type de microorganismes. Le résultat est représenté dans la figure IV.59.

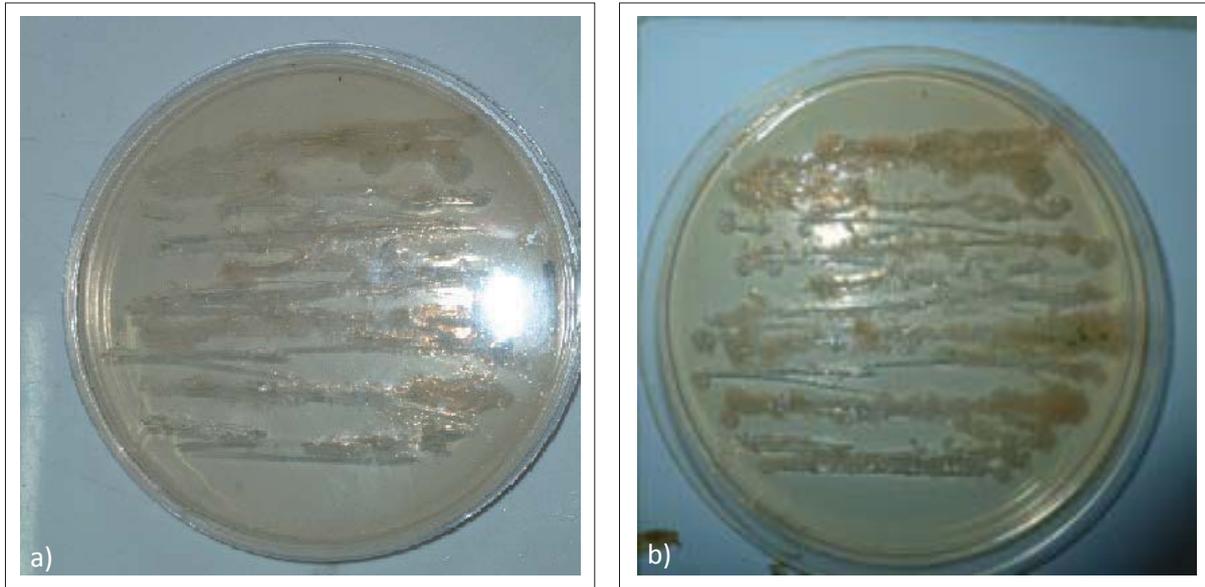


Figure IV.59. Résultat de l'ensemencement issu du frottis effectué

a) Après 24 heures

b) Après 05 jours

On remarque, globalement, dans la figure IV.59-a, après 24 heures d'incubation à 30°C, la présence de quelques champignons ainsi que quelques colonies, tandis qu'après 05 jours d'incubation (figure IV.59-b) on note une augmentation dans le nombre de colonies ainsi que leur diversification (trois types de colonies selon couleur et forme) ainsi que la présence de champignons.

g) L'analyse microscopique à Balayage

L'analyse des échantillons élastomères, par Microscope électronique à balayage, prélevés à différents intervalles de temps dans les deux milieux, solide et liquide, est présentée en figures IV.60 et IV.61 respectivement.

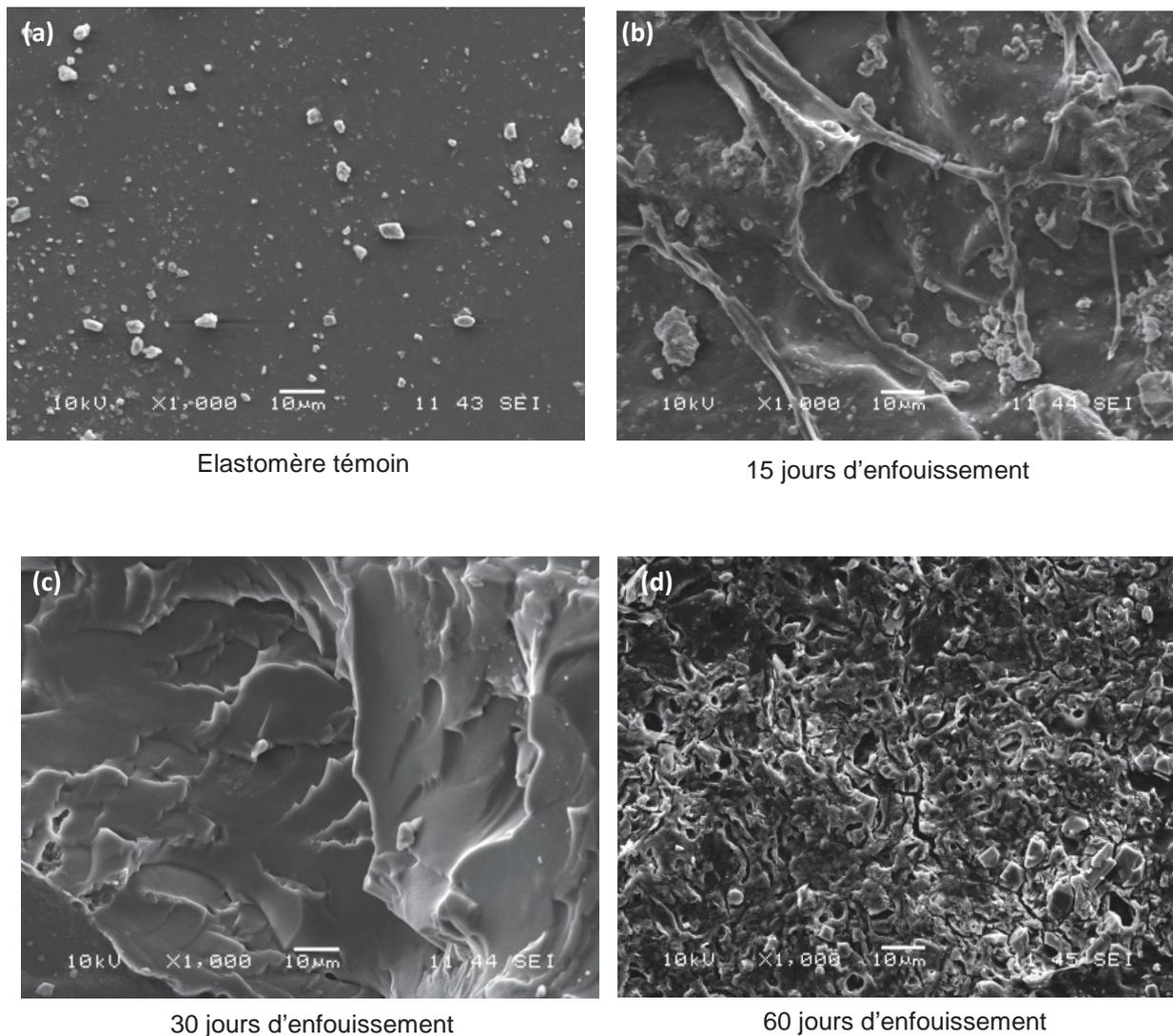
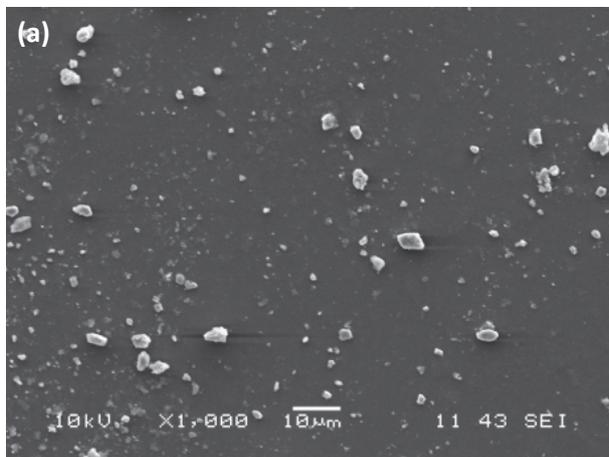


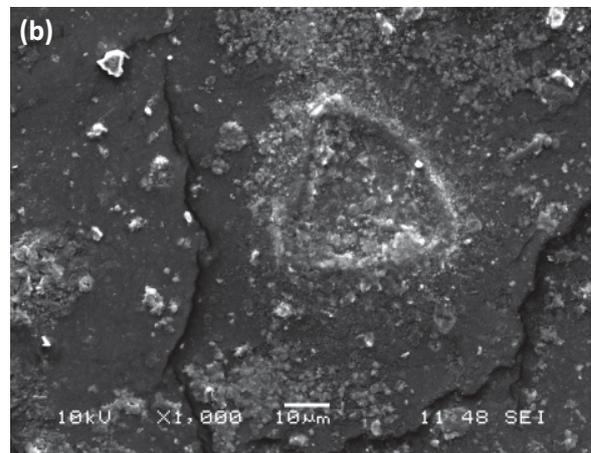
Figure IV. 60. Images MEB de l'élastomère avant et après enfouissement dans le sol

Après 15 jours d'enfouissement (figure 60-b), on remarque la présence de biofilms dus à l'activité bactérienne. Après 30 jours d'enfouissement (figure 60-c), on voit nettement un changement de texture de l'échantillon résultant de l'attaque biologique. Dans la figure 60-d, qui est enregistrée à 60 jours d'enfouissement, on remarque que le changement de texture devient plus approfondi produisant ainsi une fragmentation structurale importante. Cependant, les échantillons immergés dans le milieu liquide (figure 61), présentent des fissures après 30 jours d'immersion (figure 61-b).

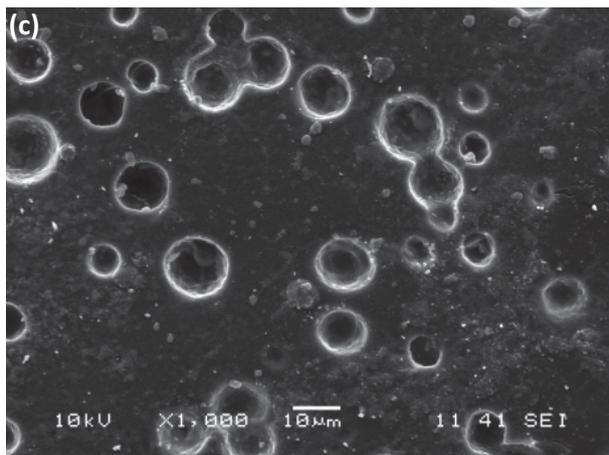
A 60 jours d'immersion, figure 61-c, on remarque la présence de pores de forme hémisphère qui résultent d'une attaque bactérienne [91, 92]. A 90 jours de séjour, figure 61-d, on remarque l'existence d'un biofilm ainsi que les perforations aperçues dans figure précédente. D'après ces images, certes il y est eu une attaque bactérienne aux échantillons immergés dans le milieu aqueux normal, mais le taux de détérioration du matériau est plus élevé dans les échantillons enfouis qui ont subit un morcellement global, chose confirmant les résultats de l'essai de respirométrie ou le taux de biodégradation dans le milieu liquide était nettement inférieur à celui du sol. (Voir les mêmes images à agrandissement $\times 2000$ en **Annexes D**).



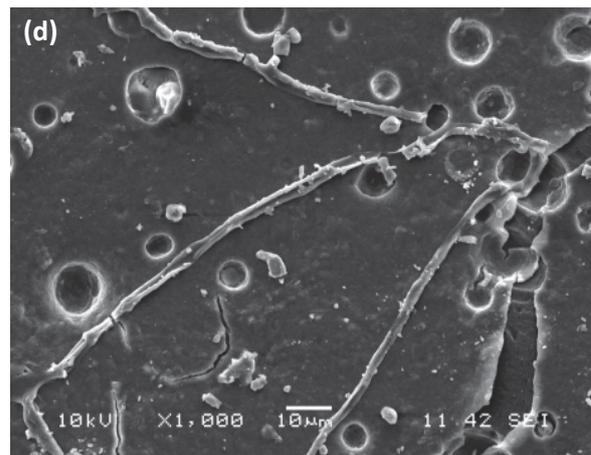
Elastomère témoin



30 jours d'immersion



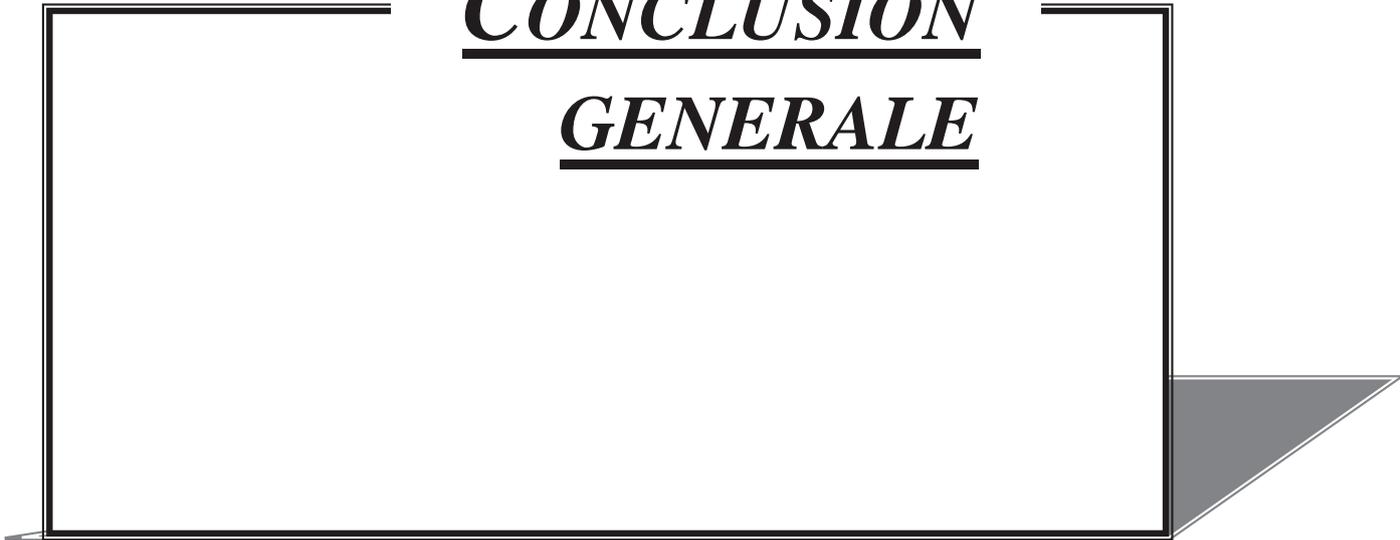
60 jours d'immersion



90 jours d'immersion

Figure IV. 61. Images MEB de l'élastomère avant et après immersion en milieu liquide. Agrandissement $\times 1000$

CONCLUSION
GENERALE



V. CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé a montré que l'huile de tournesol ne diffère pas des autres huiles végétales du point de vue réactivité, et, qu'à travers son époxydation, elle peut générer différents types de polymères tels que : résines polymérisables (HTEA), élastomères et polyols servant à la fabrication de mousses polyuréthanes.

Les résines préparées ont été caractérisées par spectroscopies FTIR (qualitative et quantitative), par RMN ^1H , par dosage des groupes époxyde (oxirane) et hydroxyle (dans le cas des polyols). Les résines ont été également caractérisées en termes de viscosité et indice d'acide.

La meilleure conversion pour la résine acrylée a été trouvée à 60°C avec un rapport massique HTE/AA =100/80 à 0,2 % TEA. En ce qui concerne la synthèse d'élastomères, les meilleurs produits de synthèse ont été obtenus à un rapport HTE/ AS= 100/15 à 100/22,5 avec un pourcentage de catalyseur (AAA) compris entre 0,6 et 1% à une température de 150°C et un pourcentage de 0,6 à 0,8% à la température de 160°C.

Dans la synthèse du polyol, l'utilisation des plans d'expériences nous a permis d'optimiser les différentes variables opératoires d'une façon organisée et d'établir les équations mathématiques pour déterminer les valeurs des réponses pour n'importe quelle valeur de paramètre opératoire. Le modèle algébrique de type linéaire ainsi estimé nous a permis :

- De quantifier les effets des facteurs et leurs interactions.
- D'identifier la combinaison optimale répondant le mieux aux objectifs.

Les modèles d'optimisation exprimant la variation des différentes réponses (Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 et Y_5) en fonction des facteurs X_1 (méthanol), X_2 (% de catalyseur) et X_3 (température) sont des modèles d'ordre 1 avec interactions et sont représentés par les équations suivantes :

$$\text{Indice d'oxirane} = 2,8641818 + 0,604 * X_1 - 1,54675 * X_2 - 1,0185 * X_3 + 0,349 * X_1 * X_2 - 0,62525 * X_1 * X_3 - 0,34275 * X_1 * X_2 * X_3$$

$$\text{Nombre d'hydroxyles} = 137,64545 + 29,53625 * X_2 + 34,08875 * X_3 + 16,21375 * X_1 * X_3$$

$$\text{L'aire du groupe époxy} = 2,3909091 - 1,46875 \cdot X_2 + 0,47875 \cdot (X_1 \cdot X_2) - 0,70625 \cdot (X_1 \cdot X_3) - 0,49125 \cdot (X_2 \cdot X_3)$$

$$\text{L'aire du groupe OH} = 87,090909 - 31,125 \cdot X_1 + 42,375 \cdot X_2 - 19,875 \cdot (X_1 \cdot X_2) + 19,625 \cdot (X_2 \cdot X_3) + 14,375 \cdot (X_1 \cdot X_2 \cdot X_3)$$

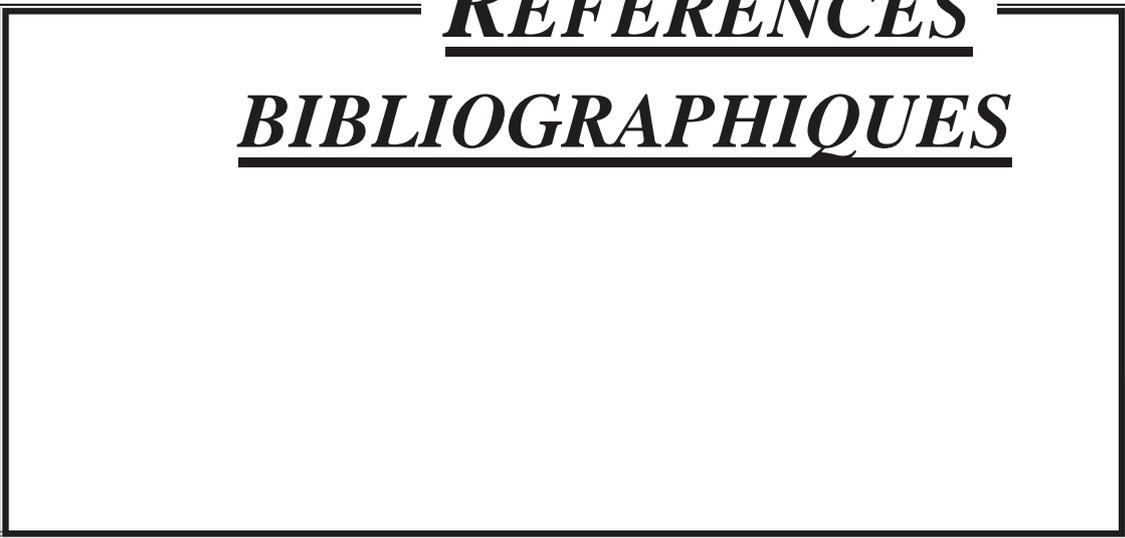
$$\text{La conversion} = 53,506364 - 9,3375 \cdot X_1 + 24,5425 \cdot X_2 + 16,83 \cdot X_3 + 9,6825 \cdot (X_1 \cdot X_3)$$

L'essai de biodégradation a montré que les différents polymères issus de l'HTE ont atteint un taux de biodégradation variant de 27 à 55%, soit **26,97%** pour la mousse (polyol végétal/TDI), **35,36%** pour polyol (formulation 100g Me, 0,5 BF₃, 40°C) **42,8 %** pour l'HTE, **44,4 %** pour l'élastomère (formulation 15% AS, 0,8% BF₃) et **55,43 %** pour la résine acrylée (HTEA), et ce, dans un sol agricole légèrement renforcé par la biomasse microbienne et dans des conditions de température et d'humidité similaires au climat algérien (28°C et 60-70% d'humidité). Ces résultats sont confirmés par l'analyse FTIR des extraits de substrats avant et après essai de respirométrie. Les mêmes polymères ont montré un taux variant entre **10 et 13%** de biodégradation dans un milieu naturel liquide, ce qui a été confirmé aussi par analyse microscopique à balayage pour les échantillons de caoutchouc étudiés dans les deux milieux.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager :

- Une analyse du temps d'induction à l'oxydation à partir de laquelle on pourra juger du commencement de la biodégradation après la durée de vie utile de ces polymères (c'est-à-dire une fois jetés dans la nature).
- Une caractérisation des propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques des résines préparées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES



VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.SEYNI, **“Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradables produits par co-broyage”**. Thèse de doctorat, INP, Toulouse, (2008).
- [2] Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA, **“Matériaux polymères biodégradables et applications”**. Note de synthèse II, p 1 (2006).
- [3] P. GAUTRON, **“Valorisation et recyclage des déchets”**. Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux non métalliques, A3830, pp1-18 (1995).
- [4] D. PAPASPYRIDES, J. POULAKIS, **“Recycling plastics”**. CD ROM Polymeric Materials Encyclopaedia, CRC Press (1996).
- [5] S. KARLSSON, A.C. ALBERTSSON, **“Biodegradable polymers and environmental interaction”**. Polym. Eng. Sci. 38 (8): 1251- 1253 (1998).
- [6] P. COLONNA, **“La chimie verte”**. Lavoisier, Paris, 487-496 (2006).
- [7] C. DUVAL, **“Matières plastiques et environnement 2^e ed. Recyclage. Valorisation. Biodégradabilité. Écoconception”**. Dunod, Paris (2009).
- [8] C. K. WILLIAMS, M. A. HILLMYER, **“Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews”**. Polym. Rev.48:1-10 (2008).
- [9] D. L. KAPLAN, **“Biopolymers from renewable resources”**. Springer-Verlag, Germany (1998).
- [10] HODAKOWSKI, **“Polymerisable epoxide-modified compositions”**. US Patent 4, 119, 640 (1978).
- [11] I. JAVNI, W. ZHANG, Z.S. PETROVIC, **“Soy bean-Oil-based Polyisocyanurate rigid foams”**. J. Polym. Environ. 12(3):123-129 (2004).
- [12] Z.S. PETROVIC, A. GUO, W. ZHANG, **“Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and non-halogenated Soy-Polyols”**. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 38: 4062-4069 (2000).
- [13] F. LI, R.C. LAROCK, **“New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene thermosetting copolymers. V. shape memory effect”**. J. Appl. Polym. Sci. 84: 1533-1543 (2002).

- [14] M. T. BENANIBA, N. BELHANECHÉ- BENSEMRA, G. GELBARD, "Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride)". *Polym. Degrad. & Stab.* 74: 501-505 (2001).
- [15] M. T. BENANIBA, N. BELHANECHÉ- BENSEMRA, G. GELBARD, "Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of Zinc and Calcium Stearates". *Polym. Degrad. & Stab.* 82(2): 245-249 (2003).
- [16] M. T. BENANIBA, N. BELHANECHÉ- BENSEMRA, G. GELBARD, "¹H NMR in the study of epoxidation of sunflower oil with peracetic acid or with hydrogen peroxide in the presence of tungsten-based catalysts". *Eur. J. Lipid Sci. and Technol.* 109(12): 1186-1193 (2007).
- [17] N. COMBEA, A. ROSSIGNOL-CASTERA, "Vegetable oils and frying". Edts Elsevier Masson, Paris, 44-51 (2010).
- [18] F. D. GUNSTONE, "THE CHEMISTRY OF OILS AND FATS : Sources, Composition, Properties and Uses". Blackwell Publishing Ltd. UK (2004).
- [19] P.XAVIER, X. PARES, "Technologies des corps gras (huiles et graisses végétales)", *Techniques de l'ingénieur*, F6070, pp 17-18, Paris (2008).
- [20] V. O. Sadras, F. J. Villalobos, "Physiological characteristics related to yield improvement in sunflower (*Helianthus annuus* L.). In: Genetic improvement of field crops", Ed.G.Slafer, Marcel Dekker, New York, pp 287-320, (1996).
- [21] J. V. CRIVELLO, R. NARAYAN, "Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photo-initiated cationic polymerization". *American Chemical Society*, Vol. 4 (N°3) pp 693-699 (1992).
- [22] A. BLAYO, "Les huiles végétales, les colophanes et les terpènes". *L'actualité chimique*, pp 27-30, (2002).
- [23] G. GELBARD, "EPOXIDATION. Epoxidation techniques". *Interox. The peroxygen professionals*, pp 6-8.
- [24] N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DE JONGH, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL, C. L. STEVENS, "Chimie Organique. Volume II : Réactions". McGRAW-HILL, Paris (1976).
- [25] G. SOLOMONS, C. FRYHLE, "Chimie Organique". © Modulo, Canada (2000).
- [26] H. HART, J. M. CONIA, "Introduction à la chimie organique". © Dunod, Paris (2002).

[27] T. TSURUTA, Y. KAWAKAMI, "Anionic Ring-opening Polymerization: General Aspects and Initiation".

De: G. C. EASTMOND, A. LEDWITH, S. RUSSO, P. SIGWALT, "COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE. The Synthesis, Characterization, Reactions & Application of Polymers". Volume 3, Chain polymerization, Part I. PERGAMON PRESS, OXFORD (1989).

[28] E.J. GOETHALS, S. PENCZEK, "Cationic Ring-opening Polymerization: Introduction and General Aspects".

De: G. C. EASTMOND, A. LEDWITH, S. RUSSO, P. SIGWALT, "COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE. The Synthesis, Characterization, Reactions & Application of Polymers". Volume 3, Chain polymerization, Part I. PERGAMON PRESS, OXFORD (1989).

[29] D. BRAUN, H. CHERDRON, W. KERN, "Techniques of polymer syntheses and characterization". Wiley Interscience, New York, 1971.

[30] S. HOCINE, "ELEMENTS DE BASE DE CHIMIE ORGANIQUE". Office des publications universitaires, OPU, Algérie 1.03.4855(2009).

[31] J. KAJIMA MULENGI, "CHIMIE ORGANIQUE, mécanismes réactionnels utiles". Office des publications universitaires, OPU, Algérie 1.03.4772(2009).

[32] R. MAIGNIEN, "Manuel de prospection pédologique". Office de la recherche scientifique et technique outre -mer (O.R.S.T.O.M). Paris (1969)

[33] P. DUCHAUFOUR, "INTRODUCTION A LA SICIENCE DU SOL. Sol, Végétation, Environnement". Dunod, Paris (2001).

[34] C. MATHIEU, J. LOZET, "Dictionnaire encyclopédique de science du sol". Lavoisier, Paris (2011).

[35] M. C. GIRARD, C. WALTER, J. C. REMY, J. BERTHELIN, J. L. MOREL, "SOLS ET ENVIRONNEMENT". Dunod, Paris (2005).

[36] P. KAISER, "Activité des microbes dans les milieux naturels" De : "Dégradation microbienne des matériaux". Editions Technip - Paris (1974).

[37] F. FRITZ-FEUGEAS, A. CORNET, B. TRIBOLLET, "BIODETERIORATION DES MATERIAUX, action des micro-organismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique". Ellipses, Paris (2008).

[38] J. PELMONT, "BIODEGRADATIONS ET METABOLISMES, les bactéries pour les technologies de l'environnement"© EDP Sciences, France (2005).

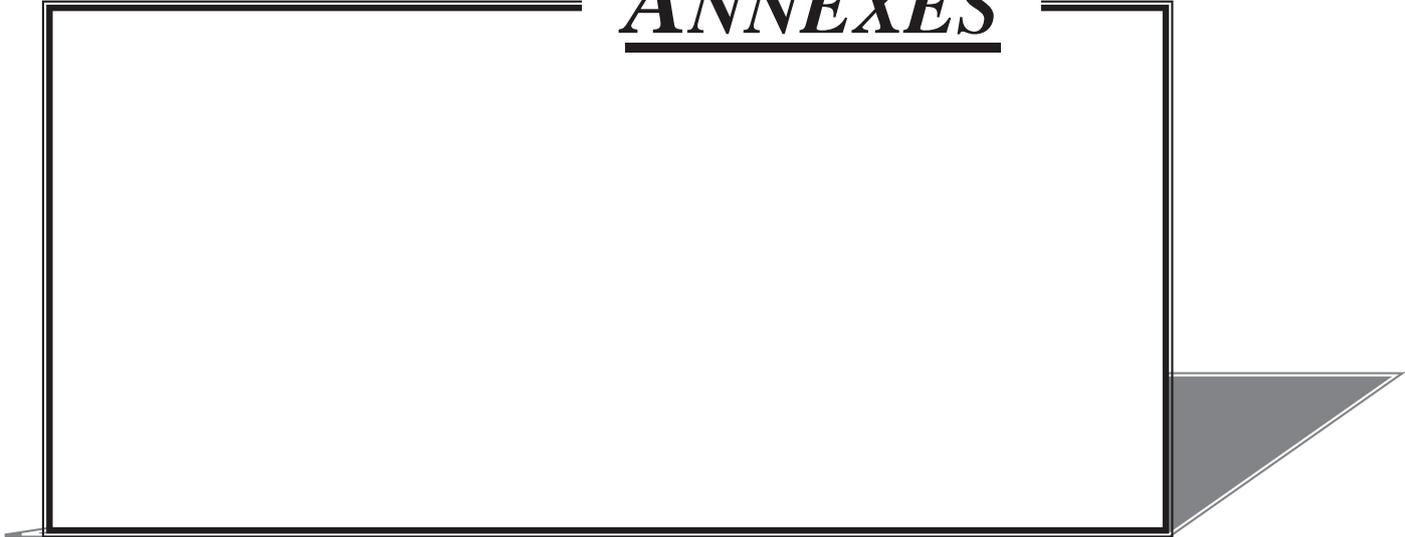
- [39] J. P. MERCIER, E. MARECHAL, "**Traité des matériaux, CHIMIE DES POLYMERES, synthèses, réactions, dégradations**". Presses polytechniques et universitaires romandes, Suisse (1993).
- [40] K. S. SORBIE, "**Polymer improved oil recovery**". Blackie and Son Ltd, USA (1991).
- [41] C. C. CHU, "**Structure Materials (Current Research and Development)**". CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [42] G. SUDESH KUMAR, "**Biodegradable polymers, prospects and progress**". Marcel DEKKER, New York (1987).
- [43] X. Z. MATTHEUS, F. A. GOOSEN, "**Biodegradable polymers**". CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [44] S. H. IMAM, S. H. GORDON, R. V. GREENE, "**Starch biodegradation (In Starch-Plastic Blends)**". CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press (1996).
- [45] H.N. RABETAFIKA, M.PAQUOT, P. DUBOIT, "**Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique**". Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 10(3) ,185-196, (2006).
- [46] Suming Li, "**Degradation of Biodegradable Aliphatic Polyesters**". Taylor & Francis Group, pp. 335-352 (2006).
- [47] N. GRASSIE. "**Development in polymer degradation-4**". Applied Science Publishers Ltd, England (1982)
- [48] A. Torres de Dominiguez, "**Degradation et biodegradation de polymères d'acide Lactique**". Thèse à l'Université de Montpellier I (1995).
- [49] A. Torres, S. Li, S. Roussos, M. Vert, "**Poly(lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions**". J. Appl. Polym. Sci. 62(13): p2295-2302 (1996).
- [50] M. Van der Zee, "**Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials**". Thèse à l'Université de Twente. Pays-Bas (1997).
- [51] G. CASTELEN, "**Polymères biodégradables**". Techniques de l'ingénieur, BIO 4150, pp 2-15, paris (2010).
- [52] D.K. PLATT, "**BIODEGRADABLE POLYMERS, Market Report**". Smithers Rapra Limited, United Kingdom (2006).

- [53] R. MOLETTA, **“Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires”**. Lavoisier, Paris (2006).
- [54] C. BASTIOLI, **“HANDBOOK OF BIODEGRADABLE POLYMERS”**. Rapra Technology Limited, United Kingdom (2005).
- [55] R. SMITH, **“Biodegradable polymers for industrial applications”**. Woodhead Publishing Limited, England (2005).
- [56] M.A.BAHLAOUI, Microbiologie & Bio-ingénierie, **“Cours Microbiologie & Environnement”** _DESA _ MBI _ Partie I, 1-34, (2006).
- [57] A.LONGIERAS, **“Mise au point d’un milieu solide inerte pour l’étude de la biodégradation des polymères dans le compost”**. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne, (2005).
- [58] Sampling and analysis of commercial fats and oils, A.O. C. S official method Cd 9.57, revised 1963, 1979.
- [59] S.N. KHOT, J.J. LASCALA, E. CAN, S.S. MORYE, G.I. WILLIAMS, G.R. PALMESE, S.H. KUSEFOGLU, R.P. WOOL, **“Development and application of triglycerides-based Polymers and composites”**. J. Appl. Polym. Sci. 82: 703-723 (2001).
- [60] Norme ISO 1675, **“Matières plastiques-Résines liquides-Détermination de la masse volumique par la méthode du pycnomètre ” (1975).**
- [61] Norme ISO 3104, **“Produits pétroliers. Liquides opaques et transparents. Détermination de la viscosité cinématique et calcul de la viscosité dynamique” (1994).**
- [62] Norme ISO 660, **“Animal and vegetable fats and oils -Determination of acid value and acidity” (2003).**
- [63] S.C. GODOY, M.F. FERRAO, A.E. GERBASE, **“Determination of the hydroxyl value of soybean polyol by attenuated total Reflectance/Fourier Transform Infrared Spectroscopy”**. J. Amer. Oil Chem. Soc. 84: 503-508 (2007).
- [64] Z. PETROVIC, I. JAVNI, A. Guo, W. ZHANG, **“Method of making natural oil-based polyols and polyurethanes foams”** US Patent, 6433121 (2002).
- [65] ASTM Standard E1899-08, **“Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with *p*-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide”**. Nov 2011.

- [66] OMNIC FT-IR NICOLET Bibliography© Thermo Nicolet Corporation, 2001.
- [67] Norme ISO 10390 - 2005, **“Qualité du sol - Détermination du pH”**.
- [68] S. FRONTIER, D. PICHODVIALE, **“Ecosystèmes : structure, fonctionnement, évolution”**, édition DUNOND, Paris, (1998).
- [69] Norme ISO 11263 -1994, **“Soil quality - Determination of phosphorus - Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution”**.
- [70] M. PANSU, J. GAUTHEYROU, J.Y. LOYER, **“L'ANALYSE DU SOL, échantillonnage, instrumentation et contrôle »**, Masson, Paris (1998).
- [71] Norme ISO 11261-1995, **“Qualité du sol - Dosage de l'azote total - Méthode de Kjeldahl modifiée”**.
- [72] V. SABIN CHIARILLI, **“Essais normalisés d'environnement des plastiques”**. Techniques de l'Ingénieur AM3521 (2011).
- [73] F. HAESLER, **“Caractérisation analytique, microbiologique et écologique”**. Paris, (1999).
- [74] ASTM Standard D5988 – 03, **“Test Method for Determining Aerobic Biodegradation in Soil of Plastic Materials or Residual Plastic Materials After Composting”**. 2012
- [75] Norme ISO 14855-1999f, **“Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage : Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré”**.
- [76] Norme ISO 14852-1999, **“La biodégradabilité en milieu liquide : Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré”**.
- [77] ASTM Standard C613/C613M – 97 (Reapproved 2008), **“Standard Test Method for Constituent content of composite prepreg by soxhlet extraction”**. United States, 2012.
- [78] Norme ISO 846 (F), **“Détermination du comportement sous l'action des champignons et des bactéries - évaluation par estimation visuelle ou par mesurage des variations de masse ou de caractéristiques physiques”**, 1978.
- [79] Norme ISO 175, **“Détermination de l'action des agents chimiques liquides, y compris l'eau”**, 1981.
- [80] Norme ISO 62 (F), **“Détermination de l'absorption d'eau”**, 1980.

- [81] G.Socrates, "**INFRARED CHARACTERISTIC GROUP FREQUENCIES**". New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [82] N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DE JONGH, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL, C. L. STEVENS, "**Chimie Organique. Volume I: Structure des molecules**". McGRAW-HILL, Paris (1976).
- [83] A. GUO, Y. CHO, Z. S. PETROVIC, "**Structure and properties of halogenated and non halogenated Soy-base polyols**". J. Polym. Sci. Vol. 38 pp 3900-3910 (2000).
- [84] "**VOGEL'S TEXTBOOK OF PRACTICAL AND ORGANIC CHEMISTRY**". Longman Inc, New York (1978).
- [85] D. BERTRAND, E. DUFOUR, "**Spectroscopies infrarouge et ses applications analytiques**". Lavoisier, Paris (2006).
- [86] D. Braun, "**SIMPLE METHODS FOR IDENTIFICATION OF PLASTICS**". Munich: Carl HanserVerlag, 1999.
- [87] Q. THOPHAM, R. PETIAUD, "**Spectres RMN des polymères ¹H-¹³C, volume 1**". ©SCM, Paris (1980).
- [88] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, "**ANALYSE CHIMIQUE, méthodes et techniques instrumentales modernes**", © Dunod, Paris (2004).
- [89] N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DE JONGH, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL, C. L. STEVENS, "**Chimie Organique. Volume III : Applications**". McGRAW-HILL, Paris (1976).
- [90] R. J. MULLER, "**Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing**", Biopolymers Online, 12: pp 365-372 (2005).
- [91] E. IKADA, "**Relationship between Photodegradability and Biodegradability of some aliphatic polyesters**". J. Photopolymer Sci. Tech., Vol. 12 (N°2) pp 251-256 (1999).
- [92] V. SASEK, J. VITASEK, D. CHROMCOVA, I. PROKOPOVA, J. BROZEK, J. NAHLIK, "**Biodegradation of synthetic polymers by composting and fungal treatment**". Folia Microbiol. **51** (5), 425-430 (2006).

ANNEXES



A.1. DETERMINATION DE LA MASSE VOLUMIQUE [ISO 1675]

1. Mettre la résine dans un erlen Meyer à large col et s'assurer que la résine soit exempte de bulles d'aires. Si ce n'est pas le cas, les bulles d'aire peuvent être éliminées en frottant les parois avec un fil métallique fin sinon laisser reposer la résine quelques heures. Mettre l'erlen Meyer plein dans un bain marie à 20 °C et laisser reposer le temps qu'il faut pour que la résine atteigne la même température.
2. Peser le pycnomètre vide à 1mg près.
3. Placer le pycnomètre dans un bain marie et le remplir de résine à l'aide d'un entonnoir ou une seringue.
4. La résine à l'intérieur du pycnomètre ne doit pas présenter des bulles, si des bulles se forment on doit attendre qu'elles disparaissent en frottant les parois avec un fil métallique fin sinon on vide le pycnomètre, le nettoyer et le remplir de nouveaux.
5. Le pycnomètre doit être rempli exactement au trait de jauge.
6. Attendre au moins une demi-heure et vérifier que le niveau dans le pycnomètre reste au trait de jauge.
7. Si nécessaire ajouter quelques gouttes de résine ou enlever la résine en excès au moyen du papier filtre fin, enroulé sur une baguette en verre.
8. Peser le pycnomètre plein à 1 mg près.

Expression des résultats

Calculer la masse volumique à 20 °C, ρ_{20} en grammes par millilitres au moyen de la formule

$$\rho_{20} = \frac{m_1 - m_0}{V} + \rho_a$$

m_1 : la masse apparente, en grammes, du pycnomètre plein à 20°C.

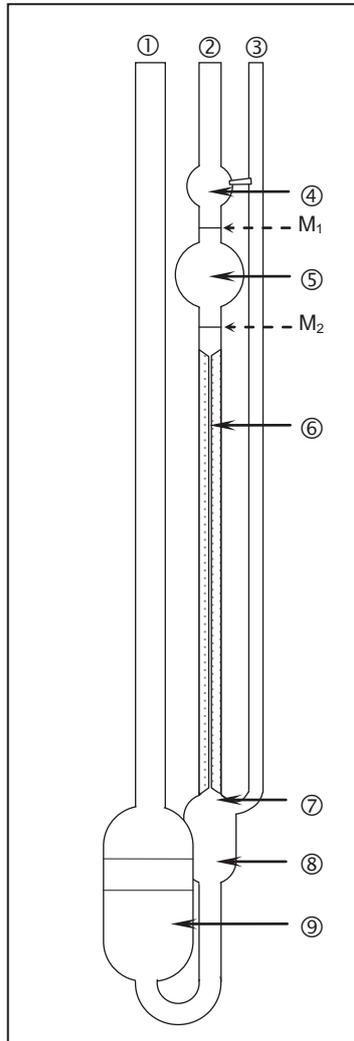
m_2 : la masse apparente, en grammes, du pycnomètre vide à 20°C.

ρ_a : la masse volumique de l'air = 0,0012 g.mL⁻¹ (correction de poussée de l'air)

V : le volume, en millilitres, du pycnomètre.

A.2. DETERMINATION DE LA VISCOSITE [ISO 3104]

Elle est déterminée au moyen d'un viscosimètre Ubbelohde (figure A.2) à 25 °C.



① Tube de remplissage

② Tube avec capillaire

③ Tube de ventilation

④ Boule d'entrée

⑤ Boule de mesure

⑥ Tube capillaire

⑦ Calotte sphérique

⑧ Récipient de détente

⑨ Réservoir

M_1 , M_2 marques annulaires imprimés sur le viscosimètre *marquants le début et la fin de l'écoulement.*

Figure A.2. Schéma de principe d'un viscosimètre Ubbelohde

20 à 22 ml de l'échantillon sont introduits à l'aide d'une seringue dans le réservoir. Après remplissage, le viscosimètre est accroché avec son support dans un thermostat transparent. Ce dernier doit maintenir, constante la température de mesure à $\pm 0,01$ °C. La viscosité est mesurée après un délai d'attente d'environ 10 minutes selon la relation suivante

$$\nu = k(t - \vartheta)$$

K : constante du viscosimètre qui est indiquée dans le certificat d'étalonnage du fabricant de tube viscosimétrique capillaire.

t : durée de passage (en secondes), moyenne de 03 à 05 lectures.

ϑ : Correction d'énergie cinétique (HC) pour le temps t [s]. C'est une valeur caractéristique qui diffère d'un viscosimètre à un autre.

ν : Viscosité cinématique

A. 3. DOSAGE DE L'INDICE D'ACIDE [ISO 660-1996(E)]

A.3.1. INDICE D'ACIDE

- a. Peser une masse de 20 g à 0,05 près d'échantillon, pour une valeur d'indice d'acide estimée inférieure à 1 (ou bien 10 g pour une valeur estimée comprise entre 1 et 4).
- b. Chauffer jusqu'à ébullition 50 ml d'éthanol contenant 0,5 ml de phénolphthaléine.
- c. Quand la température d'éthanol est juste au voisinage de 70 °C, neutraliser la solution soigneusement avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M.
- d. La fin du dosage correspond à un changement de couleur permanent pour au moins 15 secondes.
- e. Rajouter l'éthanol neutralisé à l'erlen contenant la masse de l'échantillon et agiter vigoureusement.
- f. Porter l'ensemble à ébullition.
- g. Doser avec du KOH 0,1 ou bien 0,5 M (de telle sorte que le volume de neutralisation ne dépasse pas 10 mL)

$$I.A = \frac{V \times C \times 56,1}{m}$$

Où,

V : volume, en millilitres, de KOH pour neutraliser

C : concentration exacte, en moles par litre, du KOH utilisé

m : masse, en grammes, de l'échantillon.

A.3. 2. ACIDITE

C'est le pourcentage d'acide gras libre exprimé selon la nature du corps gras en acide oléique, palmitique ou l'aurique de poids moléculaires respectifs 282, 256, 200 g. L'acidité oléique est utilisé pour les corps gras sauf l'huile de palme dont l'acidité est exprimée en acide palmitique et les graisses l'aurique (coprah palmiste) dont l'acidité est exprimée en acide l'aurique et l'huiles de crucifères (colza et moutarde) dont acidité exprimée an acide érucique.

$$Acidité \% = \frac{V \times C \times M}{10 m}$$

V : volume, en millilitres, de KOH pour neutraliser

C : concentration exacte, en moles par litre, du KOH utilisé

M : masse molaire, en grammes par mole, de l'acide choisi pour l'expression des résultats

m : masse, en grammes, de l'échantillon.

A. 4. DOSAGE DU NOMBRE D'HYDROXYLES

Le nombre d'hydroxyle (OH#): c'est les milligrammes de l'hydroxyde de potassium, équivalents au taux d'hydroxyle d'1g de l'échantillon. Il est déterminé selon la norme ASTM [6]. Ce dosage est effectué au laboratoire des sciences et technique de l'environnement de l'ENP. Le mode opératoire est décrit comme suit :

a) Préparation de la solution tétra-butyle-ammonium Hydroxyde 0,1 meq/mL, solution titrant.

1. On prépare 100 mL de solution de tétra-butyle-ammonium Hydroxyde 1M dans du méthanol, en pesant 25,9 g de Bu₄NOH dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec du méthanol jusqu'au trait de jauge.
2. Cette solution est versée en totalité dans une fiole d'1L à moitié emplie avec du 2-Propanol.
3. La fiole de 100 mL est bien rincée avec du 2-Propanol, qui est rajouté à la fiole d'1L.
4. Le contenu de la fiole jaugée de 1L est ajusté au trait de jauge avec du 2-Propanol.
5. Bien mélanger le contenu de la fiole
6. La solution ainsi préparée va être versée dans une burette pour servir de solution titrant.

b) Détermination du titre exact de Bu₄NOH par dosage du KHP

1. Le potassium hydrogène phthalate « KHP » est séché à 120°C pendant 2 heures.
2. Peser une masse de KHP (180 ± 0,1) mg.
3. Dissoudre cette masse dans 60 mL de H₂O et bien agiter jusqu'à dissolution complète du KHP.
4. Commencer le dosage direct de la solution KHP avec du Bu₄NOH 0,1 meq/mL.
5. Répéter le dosage 3 à 5 fois pour plus de précision.

La concentration exacte de la solution 0,1 meq/mL Bu₄NOH est déterminée par la relation suivante :

$$N = \frac{KHP (g)}{0,20423 \times V (Bu_4NOH, mL)}$$

N = concentration exacte de la solution 0,1 meq/mL Bu₄NOH exprimée à 10⁻⁴.

V = volume de Bu₄NOH en mL

c) Détermination d Nombre d'hydroxyle (OH#):

1. Tarer un bécher de 100 mL.
2. Peser une masse m de l'échantillon de telle sorte que m optimiser selon la relation :

$$\text{masse le l'échantillon, g} = \frac{40}{\text{OH\#, prévu}}$$

Note : Pour les valeurs de OH# prévues inférieures ou égales à 2, on utilise 15 à 20 g de l'échantillon.

3. À l'aide d'une pipette graduée, on rajoute 10 mL d'acétonitrile.
4. Ajouter à barreau magnétique et procéder à une agitation magnétique douce jusqu'à dissolution de l'échantillon (30 secondes généralement).
5. Ajouter 10±0,1 mL du TSI dans le bécher contenant l'échantillon.
6. Couvrir le bécher avec un verre de montre et procéder à une agitation magnétique pendant 05 minutes.
7. Ajouter 0,5 mL de l'eau pour détruire l'excès TSI.
8. Agiter encor pour 1 minute, une agitation douce. Ajouter 30 mL d'acétonitrile.
9. Commencer le dosage avec la solution Bu₄NOH standardisée à 0,1N en maintenant l'agitation magnétique.
10. Incorporer une sonde à pH à l'intérieur du bécher. Noter le volume V₁ à pH = 5 à 5,5 et le volume V₂ à PH= 9 à 9,5.
11. Rincer l'électrode et la limite de la burette avec du méthanol ou de l'acétone et puis avec de l'eau.

$$\text{Nombre hydroxyle(OH\#)} = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 56,1}{\text{masse ech. (g)}}$$

Où:

N = concentration du Bu₄NOH in meq/mL,

V₁ = Volume du Bu₄NOH en mL au premier point potentiométrique.

V₂ = Volume du Bu₄NOH en mL au second point potentiométrique.

Masse éch.(g) = masse de l'échantillon en grammes.

ANALYSES DU SOL

B.1.DETERMINATION DU PH REEL DU SOL (ISO 10390)

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

B.2. GRANULOMETRIE Méthode internationale à la pipette de Robinson

Sur un échantillon de terre séché à l'air et tamisé à 2 mm, on détruit la matière organique qui joue un rôle de ciment entre les particules argileuses. La terre est ensuite agitée avec une solution alcaline qui provoque la dispersion et abandonnée au repos pour permettre la sédimentation des particules qui tombent avec des vitesses d'autant plus grandes qu'elles sont plus grosses. Cette analyse se fait suivant plusieurs étapes :

- a. On pèse 10 g de terre et on les place dans un bécher auquel on rajoute 50 ml d'eau oxygénée, l'attaque à froid commence alors, on porte ensuite ce bécher sur une plaque chauffante et on le couvre avec un verre de montre. La réaction est terminée lorsque la mousse disparaît et qu'aucune bulle d'oxygène ne vient crever à la surface.
- b. On fait passer la terre dans les flacons à sédimentation au moyen d'un jet de pissette d'eau distillée, on rajoute 50 ml de la solution dispersante d'hexamétaphosphate de sodium et 1 ml d'ammoniaque pure puis on complète à 1 L avec de l'eau distillée.
- c. On agite pendant deux heures à l'agitateur rotatif à allure modérée.
- d. On agite ensuite énergiquement par retournements en s'assurant que tout le dépôt qui a pu se former au fond de l'allonge est entièrement remis en suspension.
- e. Après 5min19sec à 16°C (d'après le tableau affiché au laboratoire qui relie chaque température avec le temps correspondant), on prélève à 10 cm de profondeur une partie aliquote de la fraction **argile limon**; on remonte la pipette et on vide son contenu dans une capsule tarée, on évapore à sec, on sèche à l'étuve à 105°C et on pèse le résidu sec.
- f. On opère exactement de la même façon après repos de six heures (à 16°C), on adopte la profondeur correspondante d'après le tableau cité précédemment.
- g. Ensuite, on fait passer la suspension sur un tamis à 16 mailles de 50 μ en entraînant et lavant les sables sur le tamis par un courant d'eau ordinaire.
- h. On rassemble le sable d'un côté du tamis puis on les fait passer dans une capsule par un jet de pissette.

- i. On lave les sables à l'eau par décantation pour éliminer les débris de racines restés sur le tamis et on les sèche à l'étuve à 105°C.
- j. Après séchage, on sépare les sables fins des sables grossiers par tamisage à sec au tamis de 200 μ puis on pèse ces deux fractions.
- k. Les limons grossiers s'obtiennent par différence après les calculs.

CALCULS

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

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

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

$$\text{SF (\%)} = \frac{P_x \times 100}{10} \times \text{coefficient de correction}$$

$$\text{SG (\%)} = \frac{P_x \times 100}{10} \times \text{coefficient de correction}$$

Avec

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

P_x : poids de l'échantillon.

P_0 : poids de dispersant (hexamétaphosphate de sodium)

B.3. MESURE DE LA CAPACITE DE RETENTION EN EAU

- a) On place les anneaux remplis de terre (10g) sur la plaque poreuse et laisser imbiber la terre 24 heures dans de l'eau déminéralisée par ascension capillaire (l'eau arrive à moitié hauteur de l'anneau).
- b) La mesure est faite en double exemplaire.
- c) Disposer la plaque dans l'enceinte de la presse à plaque et ajuster le bouchon du tuyau d'écoulement.
- d) Mettre sous pression pendant 24 heures, en retenant la valeur du PF la plus élevée des deux conditions suivantes pour l'argile et l'argile + limon fin.

Pf	pression (millibars)	A%	(A+LF)%	Texture
2.0	100	< 5	<5	sols très sableux, non humifères.
2.3	200	≤ 5	5< A+LF ≤ 15	sols sableux.
2.5	320	5< A ≤ 15	15< A +LF ≤30	sols sablo- argileux, sablo-limoneux.
2.7	500	15< A ≤ 40	30< A+LF≤65	sols à texture équilibré.
3.0	1000	A> 40	A+ LF > 65	sols argileux, argilo-limoneux.

Note : Le PF de la capacité de rétention varie avec la texture de l'échantillon : de 2.0 pour les sols très sableux à 3,0 pour les sols très argileux.

- e) Au bout de 24 heures, on détend la pression et on place les échantillons dans les boîtes tarées pour les mesures de l'humidité.

CALCUL

L'humidité à la capacité de rétention a pour expression, en pourcentage :

$$HR \% = \frac{a-b}{b-c} \cdot 100$$

Avec :

a : boîte à tare+terre humide.

b : boîte à tare+terre sèche.

c : boîte à tare.

B.4. MESURE DE L'HUMIDITE A LA CAPACITE DE RETENTION

- Peser la boîte (avec son couvercle) et son contenu.
- Porter la boîte ouverte et son couvercle à l'étuve réglée à 105°C pendant 24 heures.
- Retirer la boîte de l'étuve, la boucher et la laisser refroidir dans un dessiccateur.
- Peser à nouveau la boîte et son contenu.

La perte de poids subit par le sol représente le poids d'eau évaporée pendant le séchage.

CALCUL

$$\text{Humidité(\%)} = \frac{\text{poids humide} - \text{poids sec}}{\text{poids sec}} \cdot 100$$

B. 5. DETERMINATION DU PHOSPHORE ASSIMILABLE (ISO 11263)

Le dosage de phosphore assimilable se fait en trois étapes :

Etape 1 : L'extraction

- a. Peser 5g de terre fine, ajouter 100ml de NaHCO_3 (0.5N).
- b. Ajouter une pincée de charbon actif jusqu'à l'obtention d'une solution claire
- c. Agiter pendant 1h puis filtrer.

Etape 2 : Complexation et réduction.

- a. Prélever 5ml du filtrat.
- b. Ajouter 3 ml du réactif chloro-sulfo-molybdique et laisser le CO_2 se dégager.
- c. Ajouter 15ml d'eau distillée.
- d. Ajouter 2 ml d'acide ascorbique, puis chauffer au bain marie à 80°C pendant 5mn, jusqu'au développement d'une couleur bleue. (nous on a chauffé entre nos mains)

Etape 3 : dosage par calorimétrie

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

CALCUL

Le phosphore assimilable dosé est exprimé sous la forme de P_2O_5 en ppm.

La formule de calcul est la suivante :

$$\text{P2O5(ppm)} = \frac{X}{1000} \times \frac{U}{v} \times \frac{V}{P} \times 1000$$

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

U : volume colorimétrique (25ml)

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

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

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

B.6. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL

- a. On pèse 0.25 g de terre séchée à l'air libre qu'on la met dans un ballon de 250 ml puis on ajoute :
 - 10 ml de la solution de bichromate de potassium (0,2 N)
 - 15 ml de la solution d'acide sulfurique concentré.
- b. On couvre le ballon par un verre de montre et on le place sur un chauffe ballon.
- c. Après la chute de la première goutte d'eau, on compte 5 minutes et on retire le ballon ;

- d. On laisse refroidir et on transpose son contenu dans une fiole jaugée de 100ml puis on complète avec de l'eau distillée ;
- e. On prélève 20 ml de cette solution et on les transpose dans un bécher en verre qu'on lui rajoute :
 150 ml d'eau distillée ;
 0,5 g de NaF.
 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine.
- f. En agitant, on titre l'excès de bichromate avec le sel de Mohr jusqu'à obtention d'une couleur bleu verte.
- g. On refait le même mode opératoire avec un témoin (sans terre fine).

CALCUL

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

$$CO\% = \frac{(Y - X) \times 0,615 \times \frac{100}{V} \times \frac{100}{P}}{1000}$$

Avec :

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

Y : volume de solution de sel de mohr utilisé pour le dosage du témoin (ml)

V : volume de l'aliquote (20ml)

P : poids de la prise d'essai (0,25g)

CO : carbone organique (%)

B.7. DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL (ISO 11261)

Ce dosage se fait en deux étapes :

Etape 1 : Minéralisation

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

Etape 1 : Distillation et dosage

- a. Dans un erlen on met 10 ml de l'acide borique à 2% et 3 gouttes d'indicateur coloré.
- b. On plonge le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation dans la solution contenant dans l'eren.
- c. Après avoir l'agiter, on prélève 20 ml de la solution de la terre (la solution mère) qu'on le met dans le matras de KJELDAHL.
- d. On ajoute à ce dernier 20 ml de la soude (1N) puis on commence à chauffer et distiller jusqu'à ce que 50 ml de distillat soit recueillis.
- e. On abaisse l'eren et on lave le tube avec de l'eau distillée.
- f. Le dosage des NH_3 se fait par titrage avec l'acide sulfurique (0.005N).
- g. On arrête le dosage quand la couleur bleu disparaît.
- h. L'essai à blanc à été fait avec la même quantité de réactifs.

CALCUL

Si la normalité de l'acide sulfurique est (0,005N) donc 1 ml d'acide sulfurique correspond à 0,7 mg d'azote.

$$N\% = 0,7(X - Y) \times \frac{V}{v} \times \frac{100}{P}$$

X : nombre en ml d'acide sulfurique pour le dosage de l'échantillon.

Y : nombre en ml d'acide sulfurique utilisé pour le blanc.

N : normalité de l'acide sulfurique (0.005N)

P : poids de l'échantillon.

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

v : volume prélevé de la fiole (20 ml)

C.1. PREPARATION DE DILUTIONS ET ENSEMENCEMENT

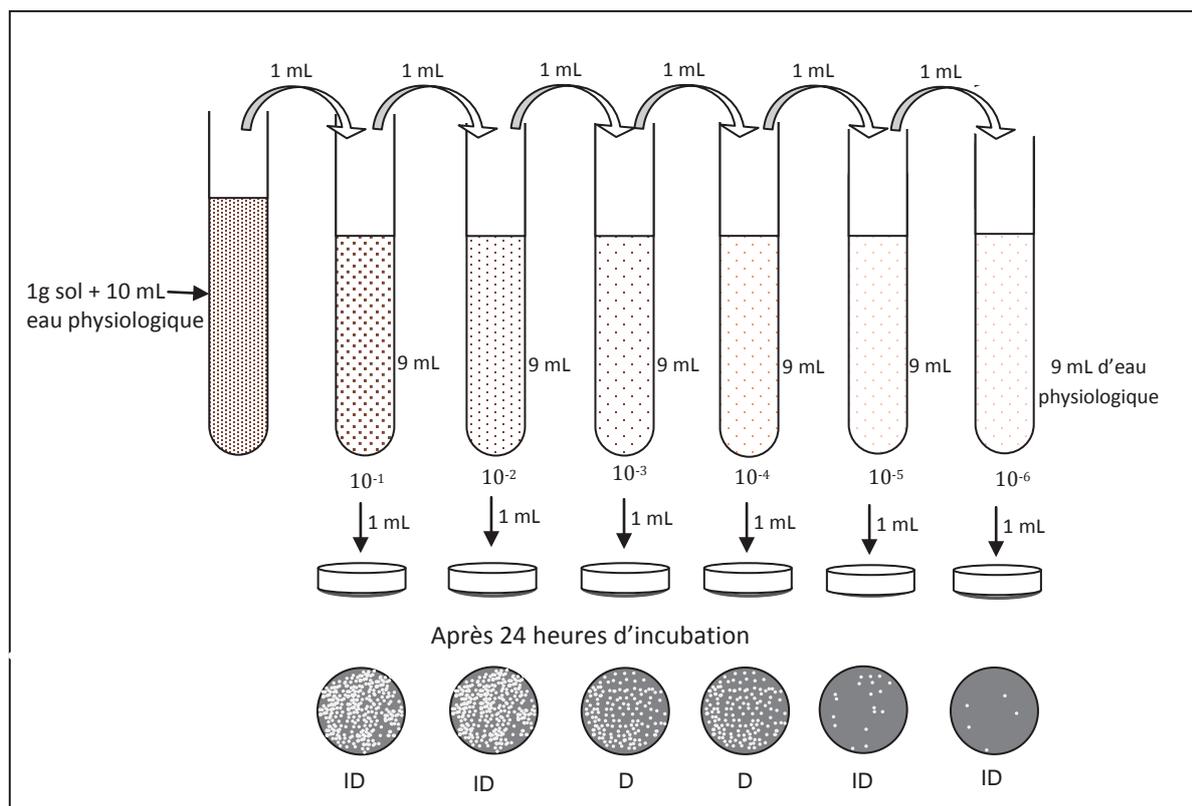


Figure C.1. Etapes de dénombrement de la biomasse

C.2. CALCUL DE LA MASSE DE CO₂ DEGAGE

La masse de CO₂ dégagé est calculée par la formule suivante :

$$m_{\text{CO}_2} = [\text{HCl}] \times 22 \times \Delta V_{\text{HCl}} \quad [\text{mg}]$$

Avec, $\Delta V_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}}(\text{Dosage de NaOH témoin}) - V_{\text{HCl}}(\text{dosage de NaOH contenant du CO}_2)$

Note :

- V_{NaOH} doit être le même pour calculer ΔV_{HCl}
- BaCl₂ est utilisé dans le but de précipiter les carbonates selon la réaction suivante :



C.3. CALCUL DE CO₂ THÉORIQUE

$$\text{CO}_2_{\text{th}} = m \cdot X_C \cdot 44/12$$

Avec, m : la masse de l'échantillon incorporé dans le sol.

X_C : teneur massique en carbone du matériau à déterminer à partir de la formulation ou à calculer par analyse élémentaire.

12 et 44 : correspondent respectivement aux masses molaires de C et CO_2 .

C.4. PREPARATION DE LAME POUR LA COLORATION DE GRAM

- 1- Un raclage (ou frottis) est effectué sur différents points de la surface de l'échantillon immergé, et ce, à l'aide d'une pipette pasteur stérilisée.
- 2- Le résidu du frottis est étalé sur une lame à microscope contenant préalablement une goutte d'eau physiologique.
- 3- La lame est séchée délicatement à l'aide de la flamme afin de fixer les bactéries.
- 4- Couvrir la lame avec du violet de gentiane pendant 1 minute (Le violet de gentiane se fixe sur les composants cytoplasmiques de toutes les bactéries).
- 5- Rincer avec de l'eau et étaler, ensuite, le lugol (IKI) et laisser agir pendant 30 secondes (pour fixer la coloration interne).
- 6- Rincer avec de l'éthanol (qui sert à décolorer le cytoplasme des bactéries qui seront dites Gram -), puis rincer abondamment avec de l'eau distillée.
- 7- Verser la fuchsine et laisser agir 1 minute (et ce pour colorer les Gram-).
- 8- Finalement, rincer délicatement avec de l'eau distillée et sécher lame délicatement au dessus d'une flamme.
- 9- Observez avec une goutte d'huile à immersion objectif 100

Note :

En effet, les bactéries dites **Gram-** ont une *paroi* pauvre en **peptidoglycanes** (donc plus fine) qui va laisser passer l'alcool (molécule **hydrophile**), et qui décolorera ainsi le cytoplasme en éliminant le violet de gentiane. Au contraire, pour les bactéries dites **Gram +** la paroi constitue une barrière imperméable à l'alcool car elle est composée d'une couche de

peptidoglycanes plus importante, donc de ce fait plus épaisse. Elles resteront alors de couleur violette. Finalement sous microscope, les bactéries à Gram+ apparaissent de couleur violette alors que celles à Gram- de couleur fuchsia.

TABLEAUX D.1. Différents groupements actifs en fonction du TEA% et du rapport HTE/AA

HTE/AA	TEA % = 0,2 %			
	Elongation -OH	Elongation -CH=CH2	Elongation C=O	Elongation C-O
100/100	153,442	255,848	74,857	50,508
100/90	249,203	348,345	107,156	75,43
100/80	283,105	563,75	116,15	117,731
100/75	200,02	521,39	91,177	103,37
HTE	10,79	120,519	37,02	20,429

HTE/AA	TEA % = 0,3 %			
	Elongation -OH	Elongation -CH=CH2	Elongation C=O	Elongation C-O
100/100	9,574	39,692	9,228	4,654
100/90	119,014	347,736	71,289	59,767
100/80	224,977	364,653	93,743	74,009
100/75	154,744	343,858	78,447	74,776
HTE	10,79	120,519	37,02	20,429

HTE/AA	TEA % = 0,4 %			
	Elongation -OH	Elongation -CH=CH2	Elongation C=O	Elongation C-O
100/100	205,502	355,479	94,904	72,578
100/90	202,747	228,179	75,623	39,81
100/80	197,549	344,632	89,588	75,393
100/75	155,425	684,487	80,549	94,709
HTE	10,79	120,519	37,02	20,429

HTE/AA	TEA % = 0,5 %			
	Elongation -OH	Elongation -CH=CH2	Elongation C=O	Elongation C-O
100/100	168,355	289,806	83,08	63,178
100/90	135,214	175,855	65,359	25,581
100/80	172,639	399,852	85,51	87,37
100/75	110,309	152,144	59,473	23,421
HTE	10,79	120,519	37,02	20,429

TABLEAU D.2. Valeurs CO₂ quotidien au milieu liquide.

	Blanc	Référence	HTE	Caoutchouc	Polyol
1	62,46	78,9	64,78	85,67	90,32
5	3,85	15,18	3,85	9,52	10,65
7	34,37	35	35	35	35
8	22	26	24,2	24,2	22
11	14,64	35	21,5	16,93	15
12	10,25	121,82	12,52	14,8	12,52
13	28,78	51,04	49,17	29	29
14	24,83	45	25	24,83	25
16	23,41	40	27,59	31,77	38,04
18	21,78	74,6	36,87	45,49	32,56
19	52,23	54,44	61,11	52,23	52,23
24	42,9	59,5	45,8	54	46,32
25	19,2	34,5	24,24	29,34	34,5
28	34,96	40,07	35	35,1	35,1
29	14,68	35	35	35	34,68
32	7	21	15,36	7,15	9,29
33	10	15,34	17,41	15,34	25,7
35	8,2	8,27	18,61	16,54	16,54
38	5,76	5,76	22,83	6	12,16
42	0,85	5,07	43,08	7,18	5,07

Tableau D.3. Valeurs CO₂ cumulé au milieu liquide.

	Blanc	Référence	HTE	Caoutchouc	Polyol
1	62,46	78,9	64,78	85,67	90,32
5	66,31	94,08	68,63	95,19	100,97
7	100,68	129,08	103,63	130,19	135,97
8	122,68	155,08	127,83	154,39	157,97
11	137,32	190,08	149,33	171,32	172,97
12	147,57	311,9	161,85	186,12	185,49
13	176,35	362,94	211,02	215,12	214,49
14	201,18	407,94	236,02	239,95	239,49
16	224,59	447,94	263,61	271,72	277,53
18	246,37	522,54	300,48	317,21	310,09
19	298,6	576,98	361,59	369,44	362,32
24	341,5	636,48	407,39	423,44	408,64
25	360,7	670,98	431,63	452,78	443,14
28	395,66	711,05	466,63	487,88	478,24
29	410,34	746,05	501,63	522,88	512,92
32	417,34	767,05	516,99	530,03	522,21
33	427,34	782,39	534,4	545,37	547,91
35	435,54	790,66	553,01	561,91	564,45
38	441,3	796,42	575,84	567,91	576,61
42	442,15	801,49	618,92	575,09	581,68

Tableau D.4. Taux de biodégradation (%) au milieu liquide.

	Référence	HTE	Caoutchouc	Polyol
1	3,06716	0,17457	1,8568	2,20761
5	5,18097	0,17457	2,3104	2,74643
7	5,29851	0,22197	2,3608	2,79635
8	6,04478	0,38751	2,5368	2,79635
11	9,84328	0,90369	2,72	2,82488
12	30,65858	1,07449	3,084	3,00475
13	34,81157	2,60873	3,1016	3,02219
14	38,57463	2,62152	3,1016	3,03566
16	41,66978	2,93604	3,7704	4,19493
18	51,52425	4,07148	5,6672	5,04913
19	51,93657	4,73965	5,6672	5,04913
24	55,03358	4,95786	6,5552	5,32013
25	57,88806	5,3371	7,3664	6,53249
28	58,84142	5,34011	7,3776	6,54358
29	62,63246	6,86907	9,0032	8,12837
32	65,2444	7,49812	9,0152	8,30983
33	66,24067	8,05568	9,4424	9,55388
35	66,25373	8,83898	10,1096	10,21474
38	66,25373	10,1234	10,1288	10,72187
42	67,04104	13,30098	10,6352	11,05626

TABLEAU D.5. Valeurs CO₂ quotidien au milieu solide.

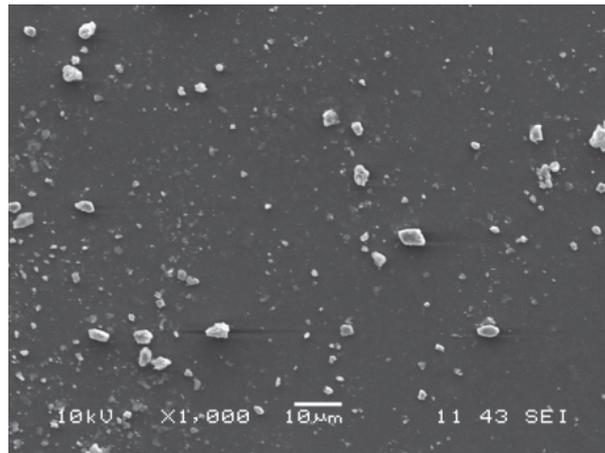
	blanc	HTE	HTEA	polyol	mousse	caoutchouc
1	0	0	0	0	0	2,23
4	11	44	30,8	26,4	30,8	33
6	15,4	19,36	50,6	35,2	22	26,4
8	11,95	33,47	19,13	31,08	19,13	21,52
11	14,34	43,04	35,86	21,52	19,13	40,65
14	4,76	33,33	19,04	16,66	19,04	14,28
20	9,48	21,33	33,18	28,44	21,33	28,44
22	0	21,33	16,17	14,22	14,22	16,17
25	0	13,98	20,97	18,64	16,31	11,65
27	7,39	32,48	32,48	11,6	11,6	33,45
29	2,33	13,98	18,64	11,65	13,98	13,98
34	2,22	25,62	25,62	13,97	9,36	25,62
36	6,08	20,28	32,45	22,31	22,31	22,31
39	6,06	16,17	26,28	16,17	14,15	16,17
41	4,04	10,11	22,24	10,11	14,15	20,21
43	6,06	18,19	18,19	16,17	14,15	22,24
46	7,39	12,33	19,72	14,79	12,33	22,19
48	9,86	17,26	19,72	17,26	12,33	17,26
51	9,86	17,26	19,72	14,79	12,33	19,72
54	7,39	17,26	14,79	12,33	12,33	14,79
55	4,93	17,26	14,79	22,19	12,33	12,33
58	7,43	12,38	17,33	14,86	9,9	12,38
63	0	11,11	13,33	7,56	5,67	5,67
64	2,22	8,88	13,33	6,66	8,88	11,11
69	2,22	13,33	24,44	15,55	8,88	15,55
71	0	0	3,78	0	0	0
76	0	0	9,15	0	0	6,87

TABLEAU D.6. Valeurs CO₂ cumulé au milieu solide.

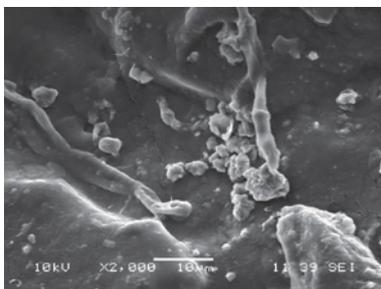
	blanc	HTE	HTEA	polyol	mousse	caoutchouc
1	1	0	0	0	0	0
4	4	11	44	30,8	26,4	30,8
6	6	26,4	63,36	81,4	61,6	52,8
8	8	38,35	96,83	100,53	92,68	71,93
11	11	52,69	139,87	136,39	114,2	91,06
14	14	57,45	173,2	155,43	130,86	110,1
20	20	66,93	194,53	188,61	159,3	131,43
22	22	66,93	215,86	204,78	173,52	145,65
25	25	66,93	229,84	225,75	192,16	161,96
27	27	74,32	262,32	258,23	203,76	173,56
29	29	76,65	276,3	276,87	215,41	187,54
34	34	78,87	301,92	302,49	229,38	196,9
36	36	84,95	322,2	334,94	251,69	219,21
39	39	91,01	338,37	361,22	267,86	233,36
41	41	95,05	348,48	383,46	277,97	247,51
43	43	101,11	366,67	401,65	294,14	261,66
46	46	108,5	379	421,37	308,93	273,99
48	48	118,36	396,26	441,09	326,19	286,32
51	51	128,22	413,52	460,81	340,98	298,65
54	54	135,61	430,78	475,6	353,31	310,98
55	55	140,54	448,04	490,39	375,5	323,31
58	58	147,97	460,42	507,72	390,36	333,21
63	63	147,97	471,53	521,05	397,92	338,88
64	64	150,19	480,41	534,38	404,58	347,76
69	69	152,41	493,74	558,82	420,13	356,64
71	71	152,41	493,74	562,6	420,13	356,64
76	76	152,41	493,74	562,6	420,13	356,64

TABLEAU D.7. Taux de biodégradation (%) au milieu solide.

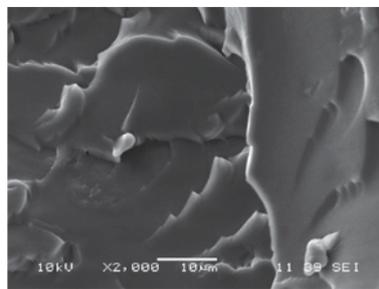
	HTE	HTEA	polyol	mousse	caoutchouc
1	0	0	0	0	0,29694
4	4,13793	2,67568	2,03435	2,61559	3,22636
6	4,63448	7,43243	4,64993	3,48745	4,69108
8	7,33292	8,4027	7,17701	4,43593	5,96538
11	10,93166	11,31081	8,1255	5,06869	9,46871
14	14,51411	13,24054	9,69749	6,95509	10,73635
20	16	16,44324	12,20211	8,52048	13,26099
22	18,67461	18,62838	14,08058	10,39894	15,41411
25	20,42759	21,46216	16,54293	12,5535	16,96538
27	23,57367	24,8527	17,09908	13,10964	20,43542
29	25,03448	27,05676	18,33025	14,64861	21,98668
34	27,96865	30,21892	19,88243	15,59181	25,10253
36	29,74922	33,78243	22,02642	17,7358	27,26365
39	31,01693	36,51486	23,36196	18,80449	28,60985
41	31,77806	38,97432	24,1638	20,14003	30,76298
43	33,29906	40,61351	25,49934	21,20872	32,91744
46	33,9185	42,27973	26,47688	21,86129	34,88815
48	34,84639	43,61216	27,45443	22,18758	35,8735
51	35,77429	44,94459	28,10568	22,51387	37,18642
54	37,01191	45,94459	28,75826	23,16645	38,17177
55	38,55799	47,27703	31,03831	24,14399	39,15712
58	39,17868	48,61486	32,01982	24,47028	39,81625
63	40,57179	50,41622	33,01849	25,21929	40,57124
64	41,4069	51,91757	33,60502	26,09908	41,75499
69	42,8	54,92027	35,36592	26,97886	43,52996
71	42,8	55,43108	35,36592	26,97886	43,52996
76	42,8	55,43108	35,36592	26,97886	44,44474



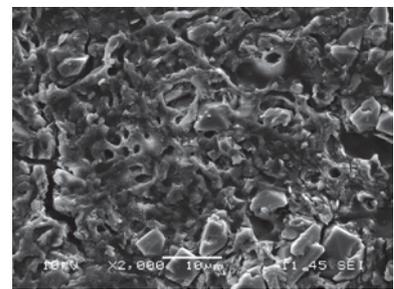
Echantillon témoin



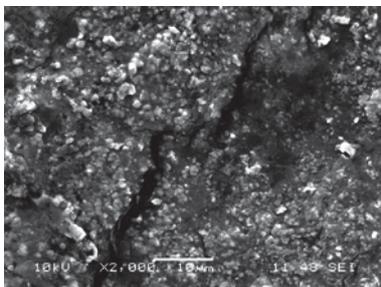
15 jours d'enfouissement



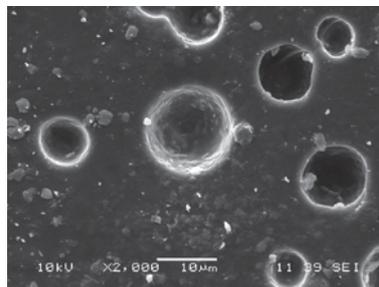
30 jours d'enfouissement



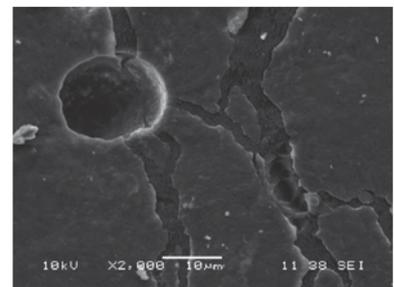
60 jours d'enfouissement



30 jours d'immersion



60 jours d'immersion



90 jours d'immersion

Figure D.1. Images MEB du caoutchouc enfoui et immergé. Agrandissement $\times 2000$