

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en
Génie de l'Environnement
Présentée par :

KAHLERRAS ZINEB

Thème :

**Élaboration, caractérisation et étude de la biodégradation de
nouvelles mousses polyuréthanes biosourcées**

Soutenue publiquement le 30/10/2021 devant le jury :

Mr. Chergui Abdelmalek	Professeur, École Nationale Polytechnique	Président
Mr. Kerchich Yacine	MCA, École Nationale Polytechnique	Examinateur
Mr. Moussaoui Yacine	Professeur, Université de Ouargla	Examinateur
Mme. Lardjane Nadia	MCA, Université de Tizi Ouzou	Examinatrice
Mme. Belhaneche Naima	Professeur, École Nationale Polytechnique	Directrice de thèse
Mme. Irinislmane Ratiba	MCB, Université de Boumerdes	Co-directrice
Mr. Mostefaoui Abderrahim	Gérant de Sarl. Universal Mousse, Hammadi, Boumerdes	Invité

ENP 2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Ecole Nationale Polytechnique

Département Génie de l'Environnement

LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat en
Génie de l'Environnement

Présentée par :

KAHLERRAS ZINEB

Thème :

**Élaboration, caractérisation et étude de la biodégradation de
nouvelles mousses polyuréthanes biosourcées**

Soutenue publiquement le 30/10/2021 devant le jury :

Mr. Chergui Abdelmalek	Professeur, École Nationale Polytechnique	Président
Mr. Kerchich Yacine	MCA, École Nationale Polytechnique	Examineur
Mr. Moussaoui Yacine	Professeur, Université de Ouargla	Examineur
Mme. Lardjane Nadia	MCA, Université de Tizi Ouzou	Examinatrice
Mme. Belhaneche Naima	Professeur, École Nationale Polytechnique	Directrice de thèse
Mme. Irinislmane Ratiba	MCB, Université de Boumerdes	Co-directrice
Mr. Mostefaoui Abderrahim	Gérant de Sarl. Universal Mousse, Hammadi, Boumerdes	Invité

ENP 2021

المخلص :

يتمثل العمل المنفذ في إطار هذه الأطروحة في تصنيع رغاوي البوليوريثين الجديدة (PU) المستمدة من زيت عباد الشمس المؤكسد (HTE) من مصدر متجدد من أجل زيادة إمكاناتها البيئية، مع الحفاظ على خصائصها. تم تعديل زيت عباد الشمس كيميائيًا أولاً عن طريق تفاعل الإيبوأكسدة ثم عن طريق التفاعل الكحولي للحصول على البوليولات المستمدة من المصدر النباتي (HT-P) بدرجات وظيفية مختلفة. بلغ محتوى الأوكسجين المؤكسد في ESFO المحصل عليه حدود 6.9%. تم التحكم في درجة تفعيل البوليولات بواسطة تحديد النسبة المئوية للميثانول والمحفز من BF_3 عند درجات حرارة مختلفة لوسط التفاعل. تم استخدام HT-Ps لاحقًا لاستبدال البوليول البتروكيماوي عند النسب الكتلية المختلفة لتخليق سلسلة من رغوة البوليوريثان. تم إجراء العديد من التجارب عن طريق تغيير كميات HT-P، الإيزوسيانات، المحفزات حتى يتم الحصول على رغاوي PU مقبولة. تم تقييم عينات الرغوة التي تم الحصول عليها وفقًا لخصائصها الفيزيائية، مورفولوجيتها، وسلوكها الحراري باستخدام تقنيات التحليل الحراري الوزني، المسعرات التفاضلية، والناقلية الحرارية. الجزء الثاني من العمل يتمثل في دراسة التحلل البيولوجي لمجموعة من رغاوي البوليوريثان المختارة عن طريق تحديد معدل ثاني أكسيد الكربون المحرر أثناء التجربة في ظل ظروف اختبار قياس التنفس في التربة وفقًا للمعايير المخبرية لمدة سنة. تم إجراء اختبار النقل المسرع أيضًا لمدة 15 أسبوعًا. أظهرت النتائج أن زيت عباد الشمس لديها إمكانات كبيرة لتحضير رغاوي البوليوريثان، من جهة، والتي بدورها لديها قدرة معتبرة على التحلل البيولوجي، من جهة أخرى.

الكلمات المفتاحية: زيت عباد الشمس، الإيبوأكسدة، بوليول، بولي يوريثان، رغوة، التحلل البيولوجي، النقل المصطنع.

Abstract:

The work carried out within the framework of this thesis consists in the synthesis of new polyurethane (PU) foams based on epoxidized sunflower oil (ESFO) from renewable origin in order to increase their ecological potential, while maintaining their properties. Sunflower oil was first chemically modified by epoxidation reaction and then by alcoholysis to obtain bio-polyols (SF-P) with different degrees of functionalization. The oxirane oxygen content of the synthesized ESFO was in the order of 6.9%. The degree of functionalization of bio-polyols was controlled by the percentage of methanol and BF_3 -based catalyst at different temperatures of the reaction medium.

SF-Ps were subsequently used to replace petrochemical polyol at different mass fractions for the synthesis of a large series of PU foams. Several experiments are carried out by varying the quantities of SF-P, isocyanates, catalysts until acceptable PU foams are obtained.

The obtained foam samples are evaluated for their physical, mechanical, morphological properties, and thermal behavior by thermogravimetric analysis techniques, differential scanning calorimetry and thermal conductivity.

The second part of the work consisted in the study of the biodegradation of a series of PU foams, by determining the rate of CO_2 released under respirometry test conditions in the soil according to the corresponding standards for a period of one year. An artificial ageing test was also carried out for a period of 15 weeks. The results showed that ESFO has great potential for the preparation of PU foams, on the one hand, and that they exhibit biodegradation ability, on the other hand.

Keywords: Sunflower oil, epoxidation, polyol, polyurethane, foam, biodegradation, artificial aging.

Résumé :

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse du doctorat consiste à élaborer de nouvelles mousses de polyuréthane (PU) à base de l'huile de tournesol époxydée (HTE) d'origine renouvelable afin d'augmenter leur potentiel écologique, tout en conservant leurs propriétés. L'huile de tournesol a été d'abord chimiquement modifiée par réaction d'époxydation puis par alcoololyse pour obtenir des bio-polyols (HT-P) de différents degrés de fonctionnalisation. Le nombre d'oxirane de l'HTE synthétisée est de l'ordre de 6,9 %. Le degré de fonctionnalisation des bio-polyols a été contrôlé par le pourcentage de méthanol et de catalyseur à base de BF_3 à différentes températures du milieu réactionnel.

Les HT-Ps sont, par la suite, utilisés pour remplacer le polyol pétrochimique à différentes fractions massiques pour la synthèse d'une grande série de mousses polyuréthanes. Plusieurs expériences sont menées en faisant varier les quantités de HT-P, d'isocyanates, de catalyseurs jusqu'à l'obtention de mousses de PU acceptables.

Les échantillons de mousse obtenus sont évalués en fonction de leurs propriétés physiques, mécanique, morphologiques, et de leur comportement thermique par les techniques d'analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle à balayage et la conductivité thermique.

La deuxième partie du travail consiste à l'étude de la biodégradation d'une série de mousse PUs, et ce, par la détermination du taux de CO_2 dégagé sous conditions de test de respirométrie dans le sol selon les normes correspondantes pendant une durée d'une année. Un essai de vieillissement artificiel a aussi été effectué pendant une durée de 15 semaines. Les résultats ont montré que l'HTE possède un grand potentiel pour la préparation des mousses de PU, d'une part, et qu'elle présente une aptitude de biodégradation, d'autre part.

Mots clés : Huile de tournesol, époxydation, polyol, polyuréthane, mousse, biodégradation, vieillissement artificiel.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À ma mère en témoignage de mon affection et mon admiration, pour son courage et sa patience. Je ne trouverai jamais les mots pour qualifier cette étoile à qui je ne saurai jamais exprimer toute ma reconnaissance...

À mon père qui m'a tout donné et qui a su avec ses précieux conseils m'inspirer le sens de la dignité, le courage et le travail sans rebrousser chemin. Qu'il trouve ici l'accomplissement de tous ses vœux...

À mes sœurs et frères, Lynda, Amina, Fatima-Zohra, Ahmed et Ilyes, à qui je souhaite tellement de succès et de réussites, bonne chance dans votre vie.

À mon beau-frère et à mes chers neveux, que la vie vous sourira

Et à tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'École Nationale Polytechnique, sous la direction de Professeur Naima BELHANECHÉ- BENSEMRA, auprès de laquelle j'ai trouvé orientation et qualité scientifique tout au long de la réalisation de mon travail. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance et l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à madame Ratiba IRINISLIMANE, Maître de Conférences B à l'Université de Boumerdes pour ses orientations tout au long de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Abdelmalek CHERGUI, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, qui me fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie beaucoup Madame Nadia LARDJANE, Maître de conférences A à l'université de Tizi ousou, Monsieur Yacine MOUSSAOUI, Professeur à l'Université de Ouargla et Monsieur Yacine KERCHICH, Maître de conférences A à l'École Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je suis très honorée par la présence dans ce jury de Monsieur Abderrahim. MOSTEFAOUI, Directeur de l'Entreprise Sarl. Universal mousse. Qu'il trouve ici toute ma considération pour m'avoir ouvert les portes de l'entreprise, pour sa grande disponibilité, sa générosité et pour m'avoir transmis sa passion ainsi qu'une grande partie de ses connaissances concernant la fabrication des mousses polyuréthanes.

Je remercie vivement Monsieur Stéphane BRUZAUD, Professeur à l'Université de Bretagne Sud pour l'encadrement durant mon stage de recherche à l'Université de Bretagne Sud - Lorient.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues enseignants chercheurs de l'Institut Algérien du Pétrole, en particulier les enseignants du département Sécurité Industrielle et Environnement de l'École de Boumerdes.

Je ne saurais oublier mes collègues Mlle Amal BELLAHCENE, Mme Cherifa BENZAI, Mme Fatiha HOUD, Mme Meriem BRAIK et Mr Redouane GUELLIL pour leurs orientations et encouragements et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, tous mes remerciements vont à tous les collègues enseignants et chercheurs du laboratoire des Sciences et techniques de l'Environnement pour leurs aides et encouragements.

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE 13

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE..... 17

I.1. LES POLYURÉTHANES 17

I.1.1. Généralité sur les polyuréthanes..... 17

I.1.2. Synthèse des polyuréthanes..... 18

I.1.3. Systèmes de moussage du polyuréthane..... 21

I.1.4. Procédés de moussage 21

I.1.5. Les constituants de formulation des polyuréthanes 22

I.1.5.1. Les polyols 22

I.1.5.2. Les isocyanates..... 27

I.1.5.3. Les allongeurs de chaîne / agents de réticulation..... 28

I.1.5.4. Les catalyseurs 29

I.1.5.5. Les tensioactifs..... 30

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR LES HUILES VÉGÉTALES 31

I.2.1. Composition d'une huile végétale 31

I.2.2. Structure des huiles végétales..... 31

I.2.3. Classification des huiles végétales 32

I.2.4. Réactivité des triglycérides 34

I.2.5. Applications industrielles des huiles végétales 34

I.2.5.1. Production de biocarburants 34

I.2.5.2. Synthèse de lubrifiants 35

I.2.5.3. Synthèse de polymères 35

I.2.6. Huile de tournesol 36

I.2.6.1. Composition de l'huile de tournesol..... 37

I.2.6.2. Modification chimique de l'huile de tournesol..... 38

I.3. LA BIODÉGRADATION..... 46

I.3.1. Généralités sur la biodégradation 46

I.3.2. Biopolymères et polymères biodégradables 47

I.3.2.1. Mécanismes de dégradation des polymères 48

I.3.2.2. Dégradation biologique des polymères..... 50

I.3.3. Tests d'étude et d'évaluation de la biodégradabilité 51

I.3.4. Matières biologiques des matériaux polymères..... 53

I.3.5. Biodégradation dans le sol 54

I.3.5.1. Généralités sur le sol 54

I.3.5.2. Composition du sol..... 54

I.3.5.3. Propriétés physico-chimiques du sol 55

I.3.5.4. Microbiologie du sol..... 57

I.3.6. Biodégradation du polyuréthane..... 58

II. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 60

II.1. REACTIFS CHIMIQUES EMPLOYES..... 60

II.2. ÉLABORATION DES MOUSSES DE POLYURETHANE..... 61

II.2.1. Modification chimique de l'huile de tournesol 61

II.2.1.1. Époxydation de l'huile de tournesol 61

II.2.1.2. Optimisation de la température..... 62

II.2.2. Synthèse des polyols à base d'huile de tournesol époxydée..... 62

II.2.2.1.	Optimisation des conditions opératoires de synthèse des polyols.....	63
II.2.2.2.	Réaction de polyaddition pour la synthèse des mousses PUs	64
II.2.2.3.	Choix des formulations des mousses PUs	64
II.3.	CARACTERISATION DES PRODUITS SYNTHETISES.....	66
II.3.1.	Analyses chimiques	66
a)	Dosage de l'indice d'acidité et de l'indice d'iode.....	66
b)	Dosage de l'indice d'oxirane	66
c)	Détermination du nombre d'hydroxyle	68
d)	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	68
e)	Détermination de la composition chimique.....	68
f)	Détermination de la teneur en carbone organique total.....	68
II.3.2.	Analyse des propriétés physiques et morphologiques des mousses PUs	69
a)	La masse volumique	69
b)	La viscosité	69
c)	La teneur en eau	69
d)	La conductivité thermique effective.....	69
e)	La morphologie.....	70
II.3.3.	Analyse des propriétés thermiques des mousses PU.....	70
a)	Calorimétrie différentielle à balayage	70
b)	Analyse thermogravimétrique	71
II.3.4.	Analyse des propriétés mécaniques	71
a)	Test de traction.....	71
b)	Test de compression.....	71
II.4.	EUDE DE BIODEGRADATION DES PRODUITS SYNTHETISES	72
II.4.1.	Caractérisation du sol.....	72
II.4.1.1.	Préparation des échantillons de sol.....	72
II.4.1.2.	Analyses du sol.....	72
a)	Détermination du pH.....	72
a)	Analyse granulométrique	72
a)	Détermination de la capacité de rétention en eau	72
c)	Mesure de l'humidité du sol.....	73
b)	Détermination du phosphore assimilable	73
c)	Détermination du carbone organique	73
d)	Détermination de la matière organique (MO)	73
a)	Biomasse microbienne	73
II.4.2.	Test de respirométrie.....	74
II.4.2.1.	Principe du test de respirométrie	74
II.4.2.2.	Incubation dans le sol	75
II.4.2.3.	Dispositif de déplacement de CO ₂	76
II.4.2.4.	Calcul du taux de biodégradation	77
II.4.2.5.	Calcul de la teneur théorique en dioxyde de carbone	77
II.4.2.6.	Détermination de la quantité de CO ₂ dégagé	77
II.4.2.7.	Caractérisation des substrats après incubation.....	78
a)	Analyse de la biomasse microbienne	78
b)	Détermination du pH des extraits de sol	78
c)	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	78
II.4.3.	Test de vieillissement artificiel accéléré	78
II.4.4.	Analyse des mousses soumises au vieillissement artificiel accéléré.....	79
II.4.4.1.	Perte de masse (taux de vieillissement).....	79
II.4.4.2.	Analyse par spectroscopie infrarouge.....	79
II.4.4.3.	Changement de la couleur	79
III.	ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NOUVELLES MOUSSES PUS BIOSOURCÉES .	81
III.1.	INTRODUCTION.....	81
III.2.	CARACTERISATION DE L'HUILE DE TOURNESOL.....	81
III.3.	PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HTE	81
III.4.	PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYOLS	84
III.5.	ÉLABORATION ET CARACTERISATION DES MOUSSES PUS.....	88

III.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge des mousses PUs	90
III.5.2. Morphologie des mousses PUs	91
III.5.3. Propriétés thermiques des mousses PUs	94
III.5.3.1. Analyse par calorimétrie enthalpique différentielle à balayage	94
III.5.3.2. Analyse thermogravimétrique des mousses PUs	95
III.5.3.3. Détermination de la conductivité thermique des mousses PUs.....	97
III.5.4. Contenu biosourcé des mousses PUs.....	98
III.5.5. Analyse de la composition chimique des mousses PUs.....	99
III.5.6. Propriétés mécaniques des mousses PUs	101
III.5.6.1. Résistance à la traction	101
III.6. CONCLUSION	103
IV. ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION ET DU VIEISSEMENT ARTIFICIEL DES MOUSSES PUS BIOSOURCÉES.....	105
IV.1. INTRODUCTION.....	105
IV.2. ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION DES MOUSSES PUS BIOSOURCEES	105
IV.2.1. Caractérisation du sol utilisé	105
IV.2.2. Test de respirométrie	106
IV.2.2.1. CO ₂ quotidien dégagé par l'activité bactérienne.....	106
IV.2.2.2. Quantité du CO ₂ cumulé par l'activité bactérienne	107
IV.2.2.3. Taux de biodégradation des substrats organiques dans le sol	108
IV.3. ÉTUDE DU VIEILSSEMENT ACCELERE DES MOUSSES PUS	114
IV.3.1. Évolution de la perte de masse	114
IV.3.2. Évolution de la couleur et de la structure des mousses après le test de vieillissement accéléré	115
IV.3.3. Morphologie des mousses après vieillissement accéléré	116
IV.3.4. Analyse par spectroscopie IR des mousses vieilles	117
IV.4. CONCLUSION	118
V. CONCLUSION GENERALE	120
VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	124
VII. ANNEXES.....	133
ANNEXE I.....	133
ANNEXE II	136
ANNEXE III	138
ANNEXE IV.....	141
ANNEXE V	143
ANNEXE VI.....	145
ANNEXE VII.....	147

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Liste et structure des allongeurs de chaînes courants utilisés dans les PUs	29
Tableau I-2 : Composition des acides gras des principales huiles végétales, avec leur production mondiale	33
Tableau I-3 : Sites actifs d'une molécule de triglycéride et quelques réactions possibles	38
Tableau I-4 : Tableau récapitulatif du panorama des normes les plus pertinentes concernant les polymères biodégradables	52
Tableau I-5 : Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432	53
Tableau I-6 : Classement des particules minérales en fonction de leur taille.....	55
Tableau II-1 : Réactifs chimiques employés	60
Tableau II-2 : Domaine d'étude des différents paramètres opératoires de la réaction d'alcoolyse.....	63
Tableau II-3 : Désignation et formulation des mousses PUs élaborées.....	66
Tableau III-1 : Les principales propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol brute	81
Tableau III-2 : Les principales propriétés physico-chimiques des huiles époxydées à différentes températures..	82
Tableau III-3 : Pourcentage des aires des bandes caractéristiques de l'HT, HTE à différentes températures de réaction.....	84
Tableau III-4 : Les formulations sélectionnées pour la synthèse des HT-Polyols	84
Tableau III-5 : Principales propriétés physicochimiques des polyols de tournesol HT-P1 et HT-P2.....	85
Tableau III-6 : Pourcentage des aires des bandes caractéristiques des polyols HT-P1, HT-P2 et Confort P0010	86
Tableau III-7 : Points de fusion de l'HTE et des HT-Polyols	87
Tableau III-8 : Résultats des réactions de synthèse des mousses en fonction des différents paramètres	89
Tableau III-9 : Densités apparentes, taille moyenne des cellules et conductivité thermique effective des échantillons des mousses.....	92
Tableau III-10 : Données correspondantes aux transitions vitreuses T_{g1} et T_{g2} des mousses PUs.....	94
Tableau III-11 : Données thermogravimétriques des mousses PUs	97
Tableau III-12 : Résultats des mesures de la conductivité thermique effective des mousses PUs	97
Tableau III-13 : Données de calcul du contenu biosourcé d'une mousse HT-PU typique.....	99
Tableau III-14 : Composition chimique des résines et des mousses PUs synthétisées	99
Tableau III-15 : Propriétés de traction des mousses PUs synthétisées	102
Tableau IV-1 : Caractéristiques du sol utilisé	105
Tableau IV-2 : Composition du sol	105
Tableau IV-3 : Taux du carbone organique total dans les différents échantillons	108
Tableau IV-4 : pH du sol enrichis par les différents substrats après incubation	112

Liste des figures

Figure I-1 : Quelques produits de valeur obtenus à partir des huiles végétales.....	36
Figure I-2 : La production mondiale annuelle/superficie récoltée de graines de tournesol de 1965 à 2018	37
Figure I-3 : Capacités de production mondiales de bioplastiques 2019-2025.....	47
Figure II-1 : Photo et schéma simplifié du dispositif à ruban chaud (technique du filament chaud)	70
Figure II-2 : Photo de l'équipement (à gauche) et le spécimen (à droite) utilisés dans les tests de traction	71
Figure II-3 : Représentation schématique du dispositif d'incubation dans le sol.....	75
Figure II-4 : Photo du dispositif du test de respirométrie.....	76
Figure III-1 : Variation de l'indice d'oxirane de l'HTE en fonction du temps à différentes températures	82
Figure III-2 : Les spectres FTIR de l'HT et l'HTE dans la gamme 4000 – 600 cm ⁻¹	83
Figure III-3 : Les spectres FTIR de l'HT et l'HTE et HT-P dans la gamme 4000 – 600 cm ⁻¹	86
Figure III-4 : Les spectres FTIR des polyols HT-P1, HT-P2 et P0010 polyol dans la gamme 4000 – 600 cm ⁻¹ .	87
Figure III-5 : Thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage de l'HTE, HT-P1 et HT-P2.....	88
Figure III-6 : Photos prises des mélanges de HT-P - isocyanate : à gauche mélange non réagi et à droite mousse rétrécie.....	88
Figure III-7: Photos des mousses PUs retenues	89
Figure III-8 : Spectre FTIR d'une mousse de PU typique à base de l'HT-P	90
Figure III-9 : Spectres FTIR des mousses PUs synthétisées à différents mélanges de HT-Ps et le polyol pétrochimique.....	91
Figure III-10 : Images de MEB des mousses PUs à base des mélanges de polyol pétrochimique et des HT-Ps ..	93
Figure III-11 : La région de la transition vitreuse des mousses PUs.....	95
Figure III-12 : Les courbes thermogravimétriques des mousses PUs sous air	96
Figure III-13 : Courbes contrainte-déformation par traction des mousses PUs synthétisées	101
Figure III-14: Courbes contrainte-déformation par compression des mousses PUs	103
Figure IV-1 : Quantités quotidiennes produites de CO ₂ dans les différents milieux d'incubation.....	106
Figure IV-2 : Dégagement cumulé de CO ₂ en mg pour les mousses pendant 356 jours d'incubation dans le sol.	107
Figure IV-3 : Taux de biodégradation des mousses différents substrats organiques dans le sol.....	109
Figure IV-4 : Réactions d'hydrolyse pouvant avoir lieu lors de la biodégradation du polyuréthane.....	111
Figure IV-5 : Biomasse bactérienne en UFC/ g du sol enrichi par les différents substrats après incubation	111
Figure IV-6 : Spectres FTIR des extraits des mousses PUs et de HT-P avant et après incubation dans le sol ...	113
Figure IV-7 : Pertes de masse (%) de toutes les mousses en fonction du temps	114
Figure IV-8 : Photos de quelques mousses avant et à après 100 jours de vieillissement accéléré	115
Figure IV-9 : images prises au microscope optique des mousses avant et après 15 semaines de vieillissement accéléré	116
Figure IV-10 : Spectres FTIR des extraits de mousses PUs après 15 semaines de vieillissement accéléré	117

Liste des schémas

Schéma I-1 : Réaction de l'isocyanate avec le polyol pour former l'uréthane	18
Schéma I-2 : Schéma des réactions de gélification dans la synthèse des polyuréthanes	19
Schéma I-3 : Première étape de la réaction de soufflage - Formation d'amine.....	20
Schéma I-4 : Seconde étape de la réaction de soufflage - formation du groupement urée.....	20
Schéma I-5 : Formation d'une liaison biuret	20
Schéma I-6 : Réactions de l'oxyde de propylène pour produire un diol et un triol	22
Schéma I-7 : Quelques polyols importants sur le plan commercial	23
Schéma I-8 : Exemples de polyols de polyesters	24
Schéma I-9 : Exemples de polyols de polyéther	25
Schéma I-10 : Structures des diisocyanates les plus importants	28
Schéma I-11 : (A) La structure générale des triglycérides et la proportion des différentes chaînes d'AG dans les huiles végétales. (B) Acides gras les plus communs des huiles végétales.	34
Schéma I-12 : Mécanisme réactionnel d'époxydation impliquant un état de transition bicyclique	40
Schéma I-13 : Quelques exemples des conversions possibles des dérivés d'esters d'acides gras époxydés.....	41
Schéma I-14 : Hydrogénation directe des époxydes de triglycérides.....	42
Schéma I-15 : Produits de la réaction des triglycérides avec l'ozone, suivie soit d'une oxydation, d'une réduction ou d'une amination réductrice.	43
Schéma I-16 : Principe de l'hydroformylation	44
Schéma I-17 : Mécanisme de la métathèse	44
Schéma I-18 : Quelques voies possibles pour la dimérisation d'un dérivé d'acide gras	45
Schéma I-19 : Représentation schématique d'une des voies métaboliques possibles du PU	58
Schéma II-1 : Représentation schématique des produits de réaction d'époxydation de l'huile de tournesol	62
Schéma II-2 : Conversion de l'HTE en polyol via la réaction d'ouverture des cycles d'oxirane en présence du méthanol et de BF ₃ . 2MeOH comme catalyseurs.....	63
Schéma III-1 : Représentation schématique d'une mousse PU à base de l'huile de tournesol époxydée	98

Liste des abréviations

AG :	Acide gras
ATG :	Analyse thermogravimétrique
cP :	Centipoises
cSt :	Centistokes
Da :	Dalton
DTG :	Dérivée de la thermogravimétrie
FTIR :	Infrarouge à Transformée de Fourier
HT :	Huile de Tournesol
HTB :	Huile de tournesol brute
HTE :	Huile de tournesol époxydée
HTEA :	Huile de tournesol époxydée alcoolysée
HT-P	Polyol à base de l'huile de tournesol
HT-PU	Mousse polyuréthane à base de l'huile de tournesol
MO	Matière organique
N :	Concentration normale (normalité)
PU :	Polyuréthane
TAG :	Triacylglycérols
TD :	Thermodurcissable
TDI :	Toluène diisocyanate
Tg :	Température de transition vitreuse
TP :	Thermoplastique
UFC/g :	Unité formant une colonie par gramme

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie des polymères figure parmi les activités industrielles chimiques les plus importantes en termes de quantité et de diversité des secteurs d'applications. Techniquement sophistiqués, légers et bon marché, les polymères conviennent à un large éventail d'utilisations. Les polymères synthétiques commerciaux sont de grands consommateurs de matières premières produites par la pétrochimie. L'augmentation de la consommation de polymères dans les secteurs de l'emballage, de la construction et de l'automobile a soutenu la croissance du marché au cours des années ; la production mondiale a atteint un niveau record de 398,44 millions de tonnes en 2020, et elle devrait dépasser 445 millions de tonnes d'ici 2025 [1].

Les polyuréthanes (PUs) sont synthétisés au moyen d'une réaction de polyaddition entre les polyols et les isocyanates, ils représentent une famille de matériaux polymères technologiquement très prometteurs de par leurs très bonnes propriétés mécaniques rapportées à leur densité. Les PUs ont en fait une histoire très courte, ils ont été introduits sur le marché en 1954 mais sont très vite devenus l'un des groupes de polymères de haute performance les plus en développement. Ils occupent la sixième position sur le marché mondial [2]; avec une dynamique de croissance constamment élevée d'environ 7,5 % s'avérant ainsi être l'un des produits les plus polyvalents utilisés par l'industrie pétrochimique [3]. Le marché mondial des mousses PUs a été estimé à 37,8 milliards de dollars en 2020, et il devrait dépasser 54,3 milliards de dollars d'ici 2025 [4].

Les exigences visant à réduire le poids brut des véhicules pour améliorer le rendement énergétique et éventuellement réduire les émissions des gaz à effet de serre ont encouragé l'utilisation des polymères comme substituts aux métaux pour l'industrie automobile. Cette utilisation excessive a entraîné de sérieux problèmes de gestion des déchets. Depuis 1950, près de la moitié des polymères a été mise en décharge ou jetée dans la nature, seulement 9% des polymères usagés sont correctement collectés pour le recyclage. Chaque année, on estime que 4 à 12 millions de tonnes de déchets polymères ont été envoyés dans des décharges ou déversés dans les mers et océans [5]. Plusieurs études évaluées les impacts de différents traitements des fractions de déchets (la mise en décharge, l'incinération avec récupération d'énergie, le compostage, la digestion anaérobie et le recyclage) ont conclu généralement que, énergétiquement et sur le plan environnemental, le meilleur traitement pour les matériaux polymères est le recyclage [6]. Cependant, pour le traitement de certains flux de déchets, le compostage s'est avéré être la méthode la plus avantageuse [7]. D'autres études ont abordé le développement de nouveaux polymères biodégradables, seuls ou en mélange [8–11].

Face à l'épuisement annoncé des réserves de pétrole, au problème d'accumulation de déchets et à l'augmentation avérée des gaz à effets de serre, il est nécessaire d'accélérer la transition vers une production post-fossiles équitables et durables. La volonté de réduire la dépendance au pétrole brut présente un contexte favorable aux chercheurs pour la valorisation de la biomasse comme source d'énergie et, plus particulièrement, pour les carburants de transport et les biomatériaux [12]. L'utilisation de ressources renouvelables non fossiles apparaît donc comme une véritable nécessité. Ainsi, le développement des polymères biodégradables et compostables peut contribuer de manière significative à un développement durable [13].

Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, les polymères biosourcés pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux causés par les importants tonnages de déchets polymères. Le plus souvent, il s'agit de la première propriété mise en évidence dans la littérature pour ces matériaux. D'autres propriétés méritent également d'être prises en compte pour des applications spécifiques [14]. Ces dernières années, des efforts considérables ont été récemment consacrés au développement de substituts biosourcés pour les PUs à base de pétrole [15].

Les dianhydrohexitols, l'amidon, la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les sucres, le chitosane et les huiles naturelles ont suscité beaucoup d'intérêt en tant que substituts potentiels des ressources fossiles dans industrie chimique [16–19]. Par leur abondance universelle, leur diversité, leur biodégradabilité intrinsèque et leur prix bas, les huiles végétales des plantes telles que les huiles de soja, de ricin, de colza, de palme, de lin et de tournesol sont des alternatives renouvelables intéressantes au pétrole pour la production de matériaux polymères [8, 20, 21]. Cette question représente l'ossature de ce travail de recherche et de celle-ci se dégagent deux grandes lignes directrices à savoir :

1- L'élaboration et la caractérisation d'une série de nouvelles mousses PUs à base de l'huile de tournesol époxydée (HTE) afin d'augmenter leur potentiel écologique. Pour cela, la méthode d'époxydation utilisant l'acide performique généré in situ comme décrite dans de précédents travaux a été utilisée [21, 22]. Ensuite, une série de synthèses ont été effectuées : Préparation de l'huile de tournesol époxydée et hydroxylée (Bio-Polyols) à différents degrés de fonctionnalisation et préparation des mousses PUs après optimisation des conditions opératoires. Les polyols ont été obtenus par ouverture du cycle d'oxirane par hydrogénation [24]. Les échantillons sont soumis à une sélection visuelle et à divers tests spectroscopiques, mécaniques et thermiques pour évaluer les caractéristiques structurelles et physiques. Les formulations donnant les meilleurs résultats sont retenues dans cette étude.

2- L'étude de la biodégradabilité dans le sol des nouveaux matériaux synthétisés et la caractérisation des modifications structurales liées au phénomène de biodégradation par différents essais normalisés.

Dans la première partie de ce travail, les résines intermédiaires préparées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Leur viscosité et leur comportement thermique ont été étudiés. Selon le degré de fonctionnalisation, des bio-polyols de différentes teneurs en hydroxyle ont été obtenus et plusieurs expériences ont été menées en faisant varier les quantités de polyols, d'isocyanates, de catalyseurs et de tensioactifs jusqu'à l'obtention de mousses PUs acceptables. Les structures des matériaux obtenus sont confirmées par spectroscopie FTIR et microscopie électronique à balayage (MEB). La morphologie, la densité apparente, le comportement thermique (analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage), et la conductivité thermique des Bio-PUs ont été étudiés.

Dans la seconde partie, l'étude de la biodégradabilité des mousses PUs a été réalisée par l'essai de respirométrie en se basant sur la détermination de la production du CO₂ dégagé par l'activité microbienne pour dégrader la substance d'essai pendant une période de 12 mois. La deuxième méthode a porté sur le suivi de la perte de masse des échantillons choisis après vieillissement accéléré pendant trois mois. La dégradation des échantillons a été analysée par spectroscopie FTIR et par microscopie optique.

La thèse est structurée en quatre chapitres :

Dans le **chapitre I**, des rappels bibliographiques sur les polyuréthanes, les huiles végétales, les réactions concernant leur modification et un bref aperçu des recherches connexes menées pour la synthèse de mousses PUs à base des biopolyols sont présentés ainsi que quelques notions sur le sol et la biodégradation dans le sol.

Le **chapitre II** présente la méthodologie expérimentale adoptée. Celle-ci décrit la méthode de synthèse des bio-polyols à partir d'huiles de tournesol mises au point à l'aide d'un protocole continu en deux étapes (l'époxydation et l'hydroxylation ultérieure pour produire des bio-polyols), les détails des méthodes chimiques, spectroscopiques et physiques utilisées pour caractériser les polyols synthétisés et les mousses PUs obtenues, et l'étude de la biodégradation dans le sol.

Les chapitres III et IV regroupent, respectivement, les résultats expérimentaux détaillés de la détermination des différents paramètres et leurs interprétations ainsi que ceux de l'étude de la biodégradation et du vieillissement artificiel. Enfin, une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES POLYURÉTHANES

I.1.1. Généralité sur les polyuréthanes

La fabrication des polyuréthanes (PUs) a commencé comme une tâche empirique des chimistes, mais les pionniers dans ce domaine ont tenté d'expliquer les secrets scientifiques de ces synthèses. Le premier, *Würtz*, utilisa en 1849 une réaction entre un glycol et un isocyanate, mais c'est le *Dr. Bayer* qui découvrit comment transformer le produit obtenu en un polymère utilisable ; ces travaux ont ouvert une nouvelle voie dans la chimie macromoléculaire par réaction de polyaddition.

Cette matière fut d'abord utilisée en période de guerre et de blocus pour obtenir des substituts de fibres synthétiques (nylon en particulier) et de caoutchouc naturel. Ensuite, lorsque la réaction d'expansion permise par la réaction entre l'eau et l'isocyanate fut mise en évidence, l'industrie chimique obtint rapidement des mousses rigides et souples. Sous l'impulsion de firmes américaines (telles que *DuPont de Nemours*, *Wyandotte*) ou européennes (*Bayer*, *ICI*, ...), les développements pour la fabrication de blocs ou de pièces moulées en mousse rigide et en mousse souple à base d'isocyanates prirent de l'importance. Cependant, il fallut attendre 1985 pour voir apparaître sur le marché les mousses souples.

Les mousses de PU constituent la plus grande catégorie de matériaux polymériques cellulaires. Elles sont produites sous forme souple ou rigide. Au sein de ces groupes, la densité et les autres propriétés varient en fonction de l'application finale. Les mousses de PU offrent un équilibre intéressant entre les caractéristiques de performance (propriétés de vieillissement, résistance mécanique, propriétés élastiques, et résistance chimique, propriétés isolantes) et le coût.

L'utilisation des PUs couvre pratiquement tous les domaines d'applications des polymères : mousses, élastomères, thermoplastiques, adhésifs, revêtements, mastics, fibres, etc. Les PUs sont utilisés dans presque tous les aspects de la vie quotidienne, ce qui modifie la qualité de la vie humaine. Les meubles, la literie, les sièges de voiture, les semelles de chaussures, l'isolation thermique des réfrigérateurs et des bâtiments, les substituts du bois, les emballages et les revêtements ne sont que quelques exemples courants de l'utilisation des PUs dans la vie quotidienne [25].

La gamme commerciale d'applications du PU comprend les dalles flexibles (literie, automobile, sous-couche de tapis, supports, meubles), les mousses rigides (appareils électroménagers, panneaux isolants, automobile), les mousses moulées flexibles (sièges d'automobile, literie)

injection de réaction de moulage (mécanique, automobile), les support de tapis (unitaire, coussin fixé), les élastomères solides (adhésifs, élastomères, médical) et les formulations à deux composants (revêtements, mastics, encapsulation). Au cours des 40 dernières années, les PUs ont été utilisés dans des dispositifs biomédicaux (greffons, cathéters, artères artificielles, valvules cardiaques, sutures, bandages, etc.) en raison de leurs propriétés telles que la ténacité, la capacité de traitement, la durabilité, la flexibilité, la fonctionnalité de surface, la biostabilité et la biocompatibilité en font de bons candidats pour des utilisations de qualité médicale [26]. Le marché mondial des mousses de PU devrait passer à 54,3 milliards de dollars en 2025, avec un taux de croissance annuel de 7,5 %. La croissance du marché des mousses de PU s'explique principalement par la croissance des industries d'utilisation finale telles que la literie et l'ameublement, l'électronique, l'automobile, le bâtiment et la construction, dans les économies émergentes comme l'*Inde* et la *Thaïlande*, entre autres. L'utilisation accrue des mousses de PU dans l'isolation des bâtiments pour la conservation de l'énergie, leur polyvalence et leur propriétés physiques uniques sont des facteurs déterminants pour la croissance du marché de ces mousses [27].

I.1.2. Synthèse des polyuréthanes

Trois matières premières sont principalement utilisées pour synthétiser le polyuréthane :

Les isocyanates qui constitueront les segments rigides, **les polyols** qui formeront les segments souples et **les allongeurs de chaîne**. Ces trois matières premières sont souvent mélangées à des additifs (agents gonflants dans le cas de mousses, colorants, stabilisateurs, lubrifiants, etc.).

Le groupement uréthane est formé par la réaction de polymérisation entre un isocyanate et des groupements hydroxyyles (Schéma I-1) [28].

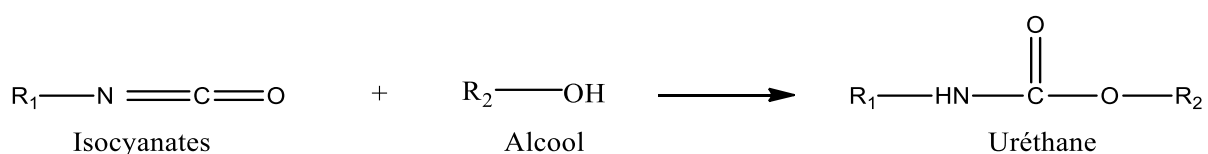


Schéma I-1 : Réaction de l'isocyanate avec le polyol pour former l'uréthane

Les PUs sont des polymères dont le squelette moléculaire est constitué de groupes carbamate (-NHCO₂). Les polyuréthanes et les polyurées étroitement liés, sont les produits de la réaction des isocyanates (-N=C=O) avec les composés à hydrogène actif (R-OH) ou (R-NH₂). Leurs propriétés mécaniques peuvent être altérées ou modifiées en modifiant les conditions de synthèse. *Hoff et Wicker* ont étudié une chimie alternative aux réactions des isocyanates en

mettant au point la chimie permettant de préparer la polyurée à partir de bis chloroformiates et de diamines [29].

Les PUs sont une famille hétérogène de polymères. contrairement au Polychlorure de vinyle, au polyéthylène ou au polystyrène, les PUs comprennent toute une gamme de produits différents, allant des mousses rigides, semi-rigides ou souples aux gommages molles et moulables [28]. Ils peuvent être à base de polyester ou de polyéther. La technologie des mousses nécessite une extension de chaîne simultanée avec les diisocyanates, une réticulation et un dégagement des gaz. Ce dernier peut être obtenu par réaction entre les groupes terminaux $-COOH$ des polyesters et les groupes isocyanates ($-COOH + OCN- \rightarrow -CONH- + CO_2$) ou plus facilement par réaction entre l'isocyanate et l'eau.

La formation de la mousse PU consiste essentiellement en deux réactions. La première est la réaction isocyanates-polyol, connue sous le nom de réaction de gélification qui forme le groupe uréthane du squelette. Cette réaction conduit à la formation d'un polymère réticulé, car on utilise des polyols comportant plusieurs groupes hydroxyles. La réaction secondaire d'un groupe uréthane avec un groupe isocyanate pour former un groupe allophanate est une autre façon possible de réticuler davantage le polymère (Schéma I-2) [30].

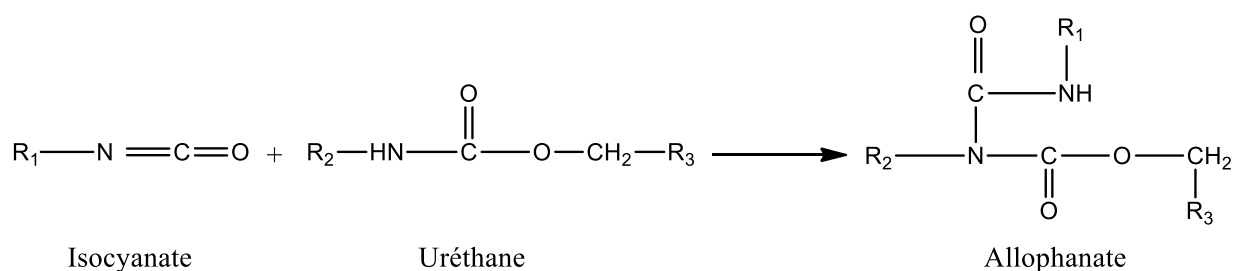


Schéma I-2 : Schéma des réactions de gélification dans la synthèse des polyuréthanes

La deuxième réaction est la réaction de soufflage, la première étape de la réaction de soufflage (Schéma I-3) implique la réaction d'un groupe isocyanates avec de l'eau pour donner un acide carbamique thermiquement instable qui se décompose pour donner une amine, du dioxyde de carbone et de la chaleur. Dans la deuxième étape (Schéma I-4) [31], le groupe amine nouvellement formé réagit avec un autre groupe isocyanates pour donner une urée disubstituée et de la chaleur supplémentaire est générée, avec le dioxyde de carbone libéré dans la première étape et sert de source principale pour "souffler" le mélange de mousse, bien que certains agents de soufflage auxiliaires soient également généralement utilisés. En outre, comme les isocyanates utilisés dans la production de mousse sont difonctionnels, la deuxième partie de la

pourtant cruciale, avant la fabrication, pour trouver un point d'équilibre cinétique pour le processus de moussage. Industriellement, les catalyseurs ont toujours été utilisés pour fournir un effet de levier cinétique [32].

I.1.3. Systèmes de moussage du polyuréthane

Les systèmes de moussage sont classés en trois types selon le type de produits chimiques utilisés dans le processus de synthèse (*Suleiman et al.*, 2014) [33]. Ces types sont :

- Système en une étape ou en un coup ;
- Système quasi prépolymère ;
- Système de prépolymère complet.

Le système à une étape et le système quasi prépolymère sont principalement utilisés dans les industries de moussage. Le processus à une étape est utilisé principalement tandis que le système prépolymère n'a été utilisé qu'au début de l'industrie de l'uréthane.

Dans le système à une étape, le composant "A" et le composant "B" sont pris séparément. Le composant "A" ne contient que le polyisocyanate tandis que le composant "B" contient le polyol, le surfactant, l'agent gonflant et le catalyseur. Les deux composants sont mélangés, ce qui conduit à la formation de la mousse.

Dans le système quasi prépolymère, dans le composant "A" les polyisocyanates sont pris avec le polyol et dans le composant "B" le reste des ingrédients est ajouté avec le polyol qui inclut le catalyseur, l'agent gonflant, ...etc. Le mélange forme ainsi un produit moussant.

Dans le système de prépolymère complet, le composant "A" est un polyisocyanate et un polyol est également ajouté, tandis que dans le composant "B", le polyol n'est pas ajouté et le reste des produits chimiques comme les agents gonflants, les tensioactifs et les catalyseurs sont utilisés.

I.1.4. Procédés de moussage

Le procédé de moussage à différentes échelles produit souvent des mousses avec des tailles de cellules différentes et donc des propriétés résultantes différentes à partir de la même formulation de départ. Trois types de procédés de moussage sont utilisés principalement, à savoir le moussage en coupe « *Cup foaming* », le moussage en boîte « *Box foaming* » et le moussage à la machine « *Machine foaming* ». Le moussage à la machine est ensuite classé en plusieurs

procédés de moussage, à savoir le moussage en boîte, le moussage en bloc, le moussage en place, le moussage et le moulage en sandwich, la pulvérisation et le moussage [34].

I.1.5. Les constituants de formulation des polyuréthanes

I.1.5.1. Les polyols

Le terme "**Polyol**" est utilisé en chimie organique pour les substances organiques de faible poids moléculaire, très clairement identifiées comme des entités moléculaires, ayant plus de deux groupes hydroxyles, telles que : le glycérol, le propylène glycol, le sorbitol, etc. Le terme "polyol" est fréquemment utilisé pour la fabrication du PU, pour tous les intermédiaires polyhydroxyliques utilisés. Les polyols de polyéther sont produits par la réaction entre des oxydes organiques, tels que l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène, et des composés initiateurs contenant deux ou plusieurs atomes d'hydrogène actifs. En présence d'un catalyseur basique, l'initiateur amorce l'ouverture du cycle et ajoute les oxydes. La réaction d'addition se poursuit jusqu'à l'obtention du poids moléculaire souhaité. Lorsque l'initiateur contient deux ou trois atomes d'hydrogène actifs, un diol ou un triol peuvent être formés. Le Schéma I-6 montre les réactions qui représentent le principe de la production d'un diol et d'un triol (*Herrington et al., 1997*) [35].

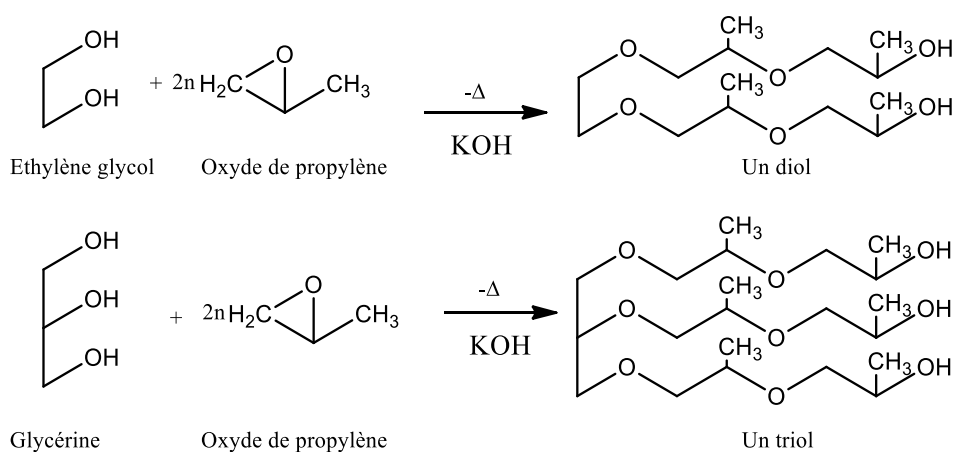


Schéma I-6 : Réactions de l'oxyde de propylène pour produire un diol et un triol

Les polyols utilisés dans la production de PU sont généralement des composés dont le poids moléculaire est compris entre 400 et 5000 Da. En fonction de la longueur de la chaîne de ces diols ou du glycol, les propriétés du PU changent. Si le polyol a un faible poids moléculaire, il crée des polymères durs, et s'il a un poids moléculaire élevé, il crée des élastiques souples. Les réactivités ne sont pas les mêmes pour tous les groupes hydroxyles. Les alcools primaires réagissent facilement à 25–50°C tandis que les alcools secondaires et tertiaires sont

respectivement environ 0,3 et 0,005 fois moins réactifs que les primaires. Le Schéma I-7 présente quelques polyols importants sur le plan commercial [28].

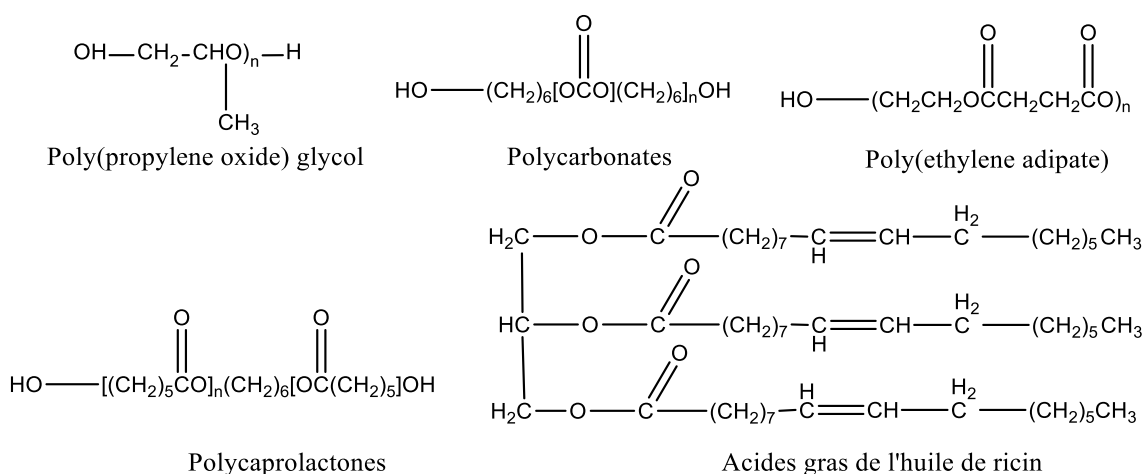


Schéma I-7 : Quelques polyols importants sur le plan commercial

Une grande variété de polyols est utilisée dans les PUs. Parmi les plus largement utilisés, on trouve **les polyéther polyols** qui sont obtenus par polymérisation d'oxydes de propylène, d'éthylène et de butylène. Les plus couramment utilisés sont le poly (oxyde de propylène) glycol et les copolymères de (propylène / oxydes d'éthylène) glycols. D'autres polyéther polyols, tels que le poly (oxyde de tétraméthylène) glycol, sont utilisés dans les fibres PU et les élastomères à haute performance tandis que les polyols polymères sont utilisés dans les mousses flexibles à haute résilience. Par ailleurs, on peut citer **les polyester polyols** utilisés dans les applications hautes performances, l'huile de ricin, le polybutadiène à terminaison hydroxyle, etc. Habituellement, on utilise des polyols ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 6000 et une fonctionnalité comprise entre 1,8 et 3,0 en mousses souples et élastomères. Les polyols à chaîne courte (250–1000), haute fonctionnalité (3–12) donnent des chaînes rigides hautement réticulées et sont utilisés dans les mousses rigides et les revêtements haute performance [25]. La distribution des poids moléculaires des polyéther polyols suit l'équation de probabilité de Poisson, étant plus étroite que la distribution des polyesters. Des polyols plus spécifiques, comme les polymères acryliques ou les polycarbonates diols sont parfois utilisés pour conférer aux dispersions aqueuses des propriétés particulières.

I.1.5.1.1. Les polyols de polyester

Les polyols de polyester (Schéma I-8) ont été les premiers polyols utilisés au début du développement du PU et sont produits par polycondensation de polyols di- et trifonctionnels avec des acides dicarboxyliques ou leurs anhydrides. Les polyols couramment utilisés sont

l'éthylène glycol, le 1,2-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le néopentyl glycol, le diéthylène glycol, le glycérol et le triméthylolpropane. Les acides ou anhydrides dicarboxyliques les plus courants sont l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'anhydride phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique [36].

Les polyesters aliphatiques linéaires sont des structures courantes telles que le poly(adipate d'éthylène). Ces polyols sont utilisés pour conférer une grande résistance aux élastomères de PU. Des monomères difonctionnels sont utilisés pour obtenir un polymère linéaire ; et les monomères avec une fonctionnalité supérieure à deux comme le triméthylolpropane et la glycérine créent des chaînes ramifiées. Les acides les plus utilisés sont les acides adipiques et phtaliques. Les polyols de polyester à base d'acide adipique sont utilisés dans des applications où la flexibilité est souhaitée, comme dans les mousses flexibles et les élastomères. Les polyols à base d'acides phtaliques (ou anhydride phtalique), ont des chaînes rigides et sont utilisés dans les mousses rigides et dans les revêtements haute performance [37]. Les polyesters ont une bonne flexibilité, et une bonne résistance chimique. Un des avantages des polyesters par rapport aux polyéthers est que le rayonnement UV n'entraîne pas la formation de groupements peroxydes. Ils ont aussi une stabilité à l'hydrolyse correcte et un prix modéré, mais supérieur à celui des polyéthers.

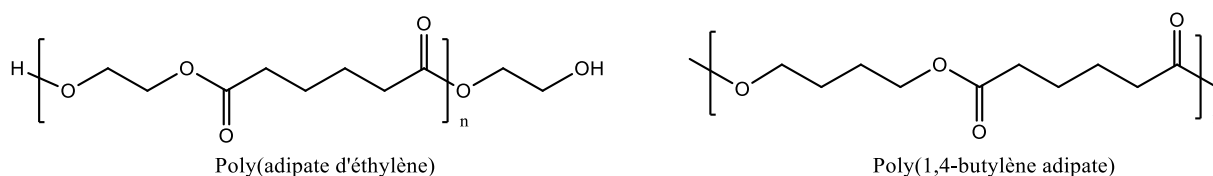


Schéma I-8 : Exemples de polyols de polyesters

I.1.5.1.2. Les polyols de polyéther

Le polyol de polyéther le plus courant est le poly(oxypropylène) glycol, fabriqué par polymérisation alcaline de l'oxyde de propylène ou l'oxyde d'éthylène, qui offre une bonne flexibilité et un faible coût. Pour une résistance plus élevée, le poly(oxytétraméthylène) glycol, mieux connu sous le nom de polytétraméthylène éther glycol (PTMG), est fréquemment utilisé, Schéma I-9 [38]. Les produits de PU fabriqués à partir de PTMG peuvent être caractérisés comme des polymères de haute performance présentant une ténacité technique élevée, une résilience, une résistance élevée à l'abrasion, une résistance inhérente à l'hydrolyse et des propriétés supérieures à basse température, par rapport aux autres polyols à base de polyéther [25]. Cependant, le principal avantage de cette famille de polyols est leur coût, particulièrement

bas, à cause de la grande disponibilité des matières premières utilisées dans leur fabrication. Les autres caractéristiques physiques des polyéthers sont une faible température de transition vitreuse, une excellente résistance à l'hydrolyse, une adhésion modeste et une faible résistance à la traction.

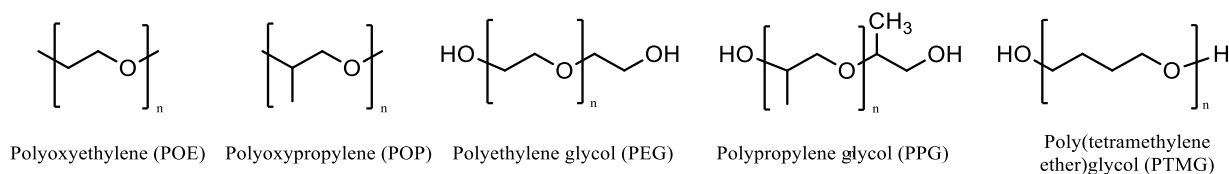


Schéma I-9 : Exemples de polyols de polyéther

Les avantages des polyols de polyéther par rapport aux polyester sont les suivants [39]:

- Des polyols à fonctionnalités variées (2 à 8) sont disponibles ;
- Le poids équivalent peut être largement modifié ;
- Les viscosités sont inférieures à celles des polyesters ;
- Les coûts de production sont moins élevés que ceux des polyesters aliphatiques ;
- Les mousses résultantes sont résistantes à l'hydrolyse ;
- La fonctionnalité et le poids équivalent des polyols de polyéther peuvent être très variés.

Suite à ces avantages, les polyols de polyéther sont largement utilisés pour produire divers PUs tels que les mousses flexibles, semi-flexibles et rigides, les élastomères, les revêtements, les adhésifs, les mastics et les résines.

Un inconvénient est la résistance à l'oxydation plus faible que celle des mousses de polyester.

I.1.5.1.3. Triols et polyols à fonctionnalité supérieure

Les polyols comportant trois groupes hydroxyles, comme la glycérine, sont connus sous le nom de trihydroxyl-polyols ou triols. Lorsque les triols réagissent avec un isocyanate, le PU qui en résulte est réticulé. La quantité de réticulation affecte la rigidité du polymère. Si une mousse rigide est nécessaire, la structure du polymère doit être fortement réticulée ; pour les mousses souples, une réticulation moindre est nécessaire. La ramification et la réticulation sont le plus souvent accompagnées par l'utilisation de polyols à haute fonctionnalité. Ces derniers sont le plus souvent basés sur un squelette de triol ou d'hexol [28].

I.1.5.1.4. **Polyols acryliques**

Les polyols acryliques sont obtenus à partir de la copolymérisation de monomères acryliques conventionnels, tels que les acrylates d'éthyle ou les acrylates de butyle, l'acide acrylique, le méthacrylate de méthyle ou le styrène avec des monomères acryliques hydroxylés tels que 2-acrylate d'hydroxyéthyle ou l'acrylate de 4-hydroxybutyle. L'augmentation de la teneur en styrène rend le polyol acrylique plus hydrophobe tandis que l'utilisation de l'acrylate de l'hydroxybutyle le rend plus réactif en raison de l'encombrement stérique inférieur dans le groupe hydroxyle. Les polyols acryliques sont utilisés dans les systèmes de revêtement à deux composants. Ils présentent une bonne résistance chimique et une bonne résistance aux intempéries. Les oligomères acryliques à fonction hydroxyle sont le plus souvent utilisés pour des produits à haute performance, pour leur brillance élevée, leur excellente résistance chimique et leur durabilité. Traditionnellement, les résines acryliques sont utilisées dans les peintures et les revêtements pour la finition automobile avec une bonne résistance chimique et une bonne durabilité [40].

I.1.5.1.5. **Polyols de polycarbonates**

Il y a principalement deux modes de synthèse des polycarbonates aliphatiques, soit par une copolymérisation directe d'éthers cycliques avec le CO₂, soit par une polymérisation par ouverture de cycle à partir de carbonates cycliques. La première publication sur les polycarbonates de haut poids moléculaire, traite de la copolymérisation de l'oxyde de propylène (R=CH₃) avec CO₂. Les polycarbonates ont une utilisation majeure dans l'élaboration des matériaux à haute valeur ajoutée, grâce à leurs propriétés optiques, leur stabilité (notamment stabilité thermique) et leur résistance inégalée à l'hydrolyse [36].

I.1.5.1.6. **Polyols biosourcés fonctionnalisés**

Un grand nombre de polyols biosourcés fonctionnalisés a été récemment mis au point. Une grande partie d'entre eux peuvent remplir les conditions requises pour être utilisés dans la synthèse de mousses de PU. Jusqu'à récemment, plusieurs brevets, revues et livres traitent l'utilisation de la biomasse liquéfiée pour produire les mousses de PU biosourcées telles que : les déchets agricoles, les huiles végétales et la biomasse lignocellulosique comme : les déchets de papier, les pailles de blé, les tiges de maïs, le bois d'eucalyptus et de pin, les bavures de coton, les résidus de bambou, les bagasses de cannes à sucre, les pulpes de betterave à sucre, les graines de dattes, les noyaux d'olive, le marc de pomme et le tourteau de colza, ...etc. [41].

Les résidus de bambou ont été soumis à un processus de liquéfaction assistée par micro-ondes pour la production de biopolyols [42], et des mousses de PU ont été préparées avec succès. Récemment, des études ont été menées par sur la liquéfaction de coquilles de noyaux d'abricot de faible diamètre pour la production de mousse de PU [43]. Dernièrement, *C. Chang et al.* [44] ont fourni une nouvelle méthode pour la production de mousses de PU ignifuges par liquéfaction de paille de blé dans du glycérol brut.

Les réactions de fonctionnalisation impliquant des doubles liaisons C=C sont les méthodologies les plus utilisées pour la préparation des polyols dérivés d'huiles végétales. Ces polyols sont principalement obtenus à partir d'huiles époxydées intermédiaires suivies par l'ouverture du cycle de l'oxirane avec divers nucléophiles et possèdent donc des groupes hydroxyles secondaires avec une réactivité réduite vis-à-vis des fonctions isocyanates.

La section I.2.6.2 décrit les réactions actuellement envisagées pour la synthèse des polyols à partir de triglycérides, comme l'oxydation, l'hydroformylation, l'ozonolyse, l'époxydation et hydroxylation, ou encore les réactions chimiques sur la fonction ester qui peut faire l'objet d'une réaction de transestérification avec un polyol.

I.1.5.2. Les isocyanates

Les isocyanates peuvent être classés comme aromatiques, comme le diisocyanate de diphenylméthane (MDI) ou de toluène (TDI) ; ou aliphatiques, comme le diisocyanates d'hexaméthylène (HDI) ou le diisocyanate d'isophorone (IPDI). Un exemple d'isocyanate est le diphenylméthane diisocyanate, qui est un mélange de molécules avec deux, trois et quatre groupes isocyanates ou plus, avec une fonctionnalité moyenne de 2,7. Ils peuvent être modifiés davantage en les faisant réagir avec un polyol pour former un prépolymère. Les caractéristiques importantes des isocyanates sont leur squelette moléculaire, leur teneur en %NCO, leur fonctionnalité et leur viscosité.

Les deux isocyanates aromatiques les plus importants sont le TDI et le MDI. Le TDI consiste en un mélange des isomères 2,4- et 2,6-diisocyanatetoluène. Le produit le plus important est le TDI-80, composé de 80% de l'isomère 2,4 et de 20% de l'isomère 2,6. Ce mélange est largement utilisé dans la fabrication de plaques souples de PU et de mousse moulée. Le TDI, et en particulier les mélanges bruts de TDI et de TDI/MDI peuvent être utilisés dans les applications de mousse rigide, mais ont été supplantés par le MDI. Le Schéma I-10 montre la structure des diisocyanates les plus importants [28].

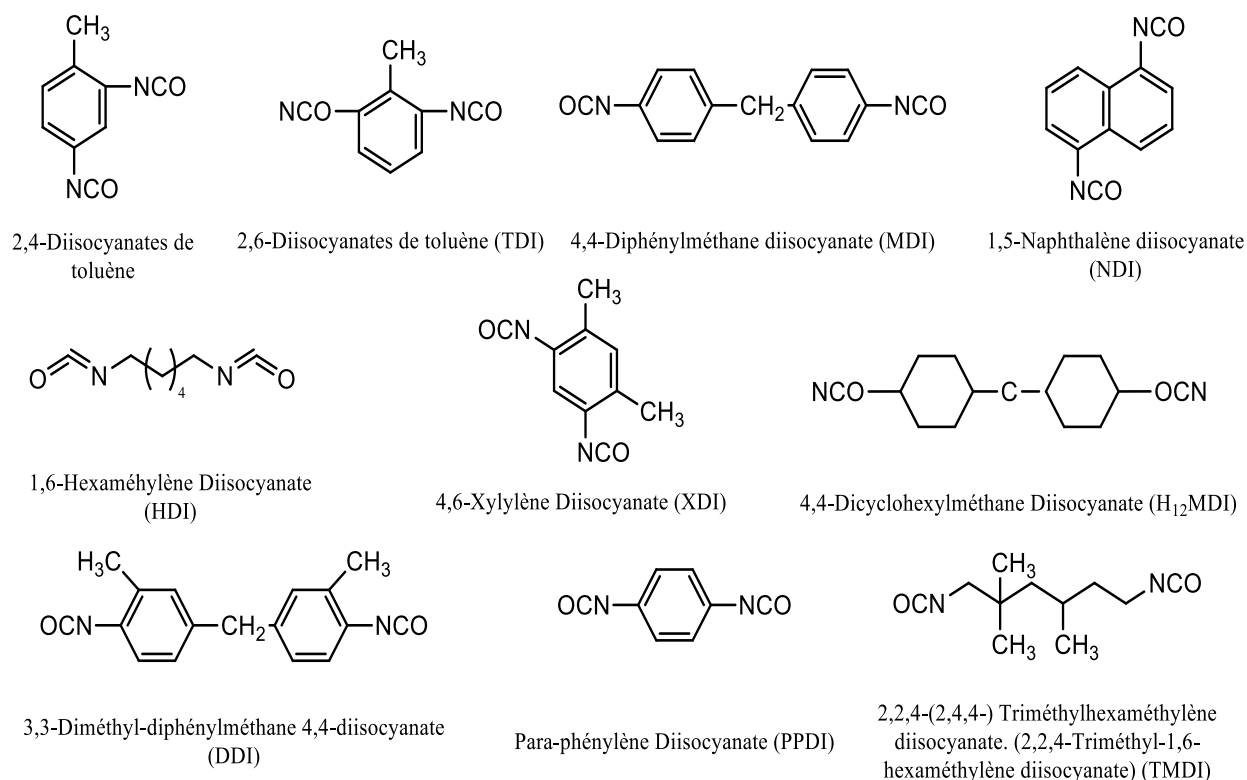


Schéma I-10 : Structures des diisocyanates les plus importants

I.1.5.3. Les allongeurs de chaîne / agents de réticulation

Ce sont des composés à faible poids moléculaire qui influencent les propriétés finales des PUs. Les allongeurs de chaîne sont des diols ou des diamines de faible poids moléculaire qui réagissent avec les 'anates' de diisocyanates pour augmenter le poids moléculaire du PU et la longueur des segments. Tout comme les diisocyanates, les agents d'allongement de chaîne peuvent être soit aliphatiques, soit aromatiques [45]. Le Tableau I-1 fournit une liste des agents d'allongement de chaîne couramment utilisés dans les PUs [46].

Les allongeurs de chaîne sont des substances bifonctionnelles (glycols, diamines), tandis que les réticulants sont de fonctionnalité trois ou plus :

- Allongeurs de chaîne hydroxylés : les plus courants sont le 1,4-butanediol et l'éthylène glycol, ou la glycérine, utilisés pour les systèmes élastomères ;
- Allongeurs de chaîne aminés : des amines primaires ou secondaires peuvent être utilisées comme allongeurs de chaînes ou réticulants, sous forme aliphatique-alicyclique, ou aromatique, pour des formulations de mousses moulées à froid [47].

Tableau I-1 : Liste et structure des allongeurs de chaînes courants utilisés dans les PUs

Allongeur de chaîne	Structure	Masse molaire (g/mol)	Fonctionnalité	Densité (g/cm ³)
L'eau		18,02	2	1
Éthylène Glycol		62,07	2	1,11
1,2 Propylène glycol		76,09	2	1,04
1,3 Propylène glycol		76,09	2	1,06
Diéthylène glycol		106,12	2	1,12
1,4-Butanediol		90,12	2	1,02
1,6-Hexane diamine		116,20	2	0,84
Glycérine		92,09	3	1,26
Diéthanolamine		105,14	3	1,09

I.1.5.4. Les catalyseurs

Les catalyseurs sont nécessaires pour obtenir les produits finaux souhaités. Les propriétés finales dépendent fortement de la teneur en liaisons uréthane, urée, allophanate, biuret et isocyanurates. La nature des catalyseurs influence aussi grandement le temps de réaction et les propriétés du produit final. Ils peuvent être classés en trois catégories principales :

- i) Les catalyseurs de soufflage,
- ii) Les catalyseurs de gélification,
- iii) Les catalyseurs de réticulation.

Du point de vue chimique, les catalyseurs pour la production de PU peuvent être divisés en deux types généraux : les amines tertiaires et les composés organométalliques.

Les catalyseurs organométalliques à base d'étain favorisent principalement la réaction de gélification, tandis que les catalyseurs à base d'amines présentent une gamme plus variée d'équilibre soufflage/gel. Le choix du catalyseur dépend de la réaction et de la structure à privilégier. Si les réactions de soufflage ont lieu bien avant la progression suffisante de la gélification (réticulation), la viscosité de la matière en réaction est faible, ce qui provoque l'échappement du dioxyde de carbone, et ne produira pas de mousse. D'autre part, si la gélification (ou la réaction de réticulation) se produit trop rapidement, le gaz de soufflage ne

peut pas dilater le matériau. Il est donc nécessaire d'équilibrer les différentes réactions. Cet équilibre peut être facilement contrôlé par la nature et la quantité de catalyseur utilisé [40].

I.1.5.4.1. **Catalyseurs aminés**

Ils sont principalement à base d'amines tertiaires et jouent un rôle primordial dans le démarrage, le durcissement, la vitesse d'expansion. Ils influencent la poussée des mousses, et bloquent parfois trop vite la matière en expansion. Ils sont caractérisés chimiquement par leur pourcentage d'azote (%N₂). La plus connue est la triéthylenediamine ou TEDA (Dabco étant une des dénominations commerciales). C'est un catalyseur moyen de réaction de l'isocyanate sur l'eau et les polyols. Pour la mousse souple, l'amine la plus utilisée est la bis-2-diméthylaminoéthyléther (A1), et pour la mousse rigide la diméthycyclohexylxamine (DMCHA)[47].

I.1.5.4.2. **Catalyseurs métalliques**

Dans le cas d'utilisation de polyols à faible teneur en OH primaires, il est nécessaire d'activer la réaction uréthane par l'utilisation de sels métalliques. Les sels les plus courants sont l'octoate stanneux et le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL). Ils sont utilisés à faible dose, car ils sont très actifs lors de la réaction, et risquent d'être hydrolysés lors du vieillissement [47].

I.1.5.5. **Les tensioactifs**

Ils jouent un rôle primordial dans l'élaboration des mousses de PU. Ils permettent l'équilibrage de la formulation et, par leur action sur la tension superficielle, jouent un rôle de stabilisation physico-chimique, évitant une formation anarchique des cellules et le collapse (effondrement de la structure). Ils se présentent sous la forme de copolymères séquencés polydiméthylsiloxane-polyoxyalkylène, d'huiles de silicone, d'éthoxylates de nonylphénol et d'autres composés organiques [47]. Leurs effets sont multiples :

- i) **Émulsifiants** : ils favorisent le bon mélange des composants ;
- ii) **Stabilisateurs de mousse** : ils garantissent un état uniforme du matériau ;
- iii) **Régulateurs de cellules** : ils règlent l'état des parois des cellules, ils permettent l'ouverture des parois, évitant ainsi la contraction perturbatrice des cellules souples au refroidissement.

I.2. GÉNÉRALITÉS SUR LES HUILES VÉGÉTALES

I.2.1. Composition d'une huile végétale

Les huiles végétales sont des ressources renouvelables produites en masse, principalement à partir des graines d'une grande variété de plantes (soja, palme, tournesol...). Ce terme décrit les triglycérides (TG) d'acides gras (AG) qui sont liquides à température et pression ambiantes [48]. Un TG est un ester formé par la polycondensation d'une molécule de glycérol avec trois molécules d'AG ou leurs dérivés, tels que les chlorures et les esters simples (Schéma I-11.A). Ils sont décrits comme des huiles fixes, un terme qui les différencie des huiles essentielles. Les AG représentent environ 94–96% du poids total d'une molécule de triglycéride et leur teneur est caractéristique de chaque huile végétale. Les paramètres qui différencient les huiles et affectent leurs propriétés physiques et chimiques sont le nombre de carbones qui composent les AG, le degré d'insaturation et enfin, la stéréochimie des doubles liaisons. La composition d'une huile peut varier selon la zone géographique, le type de graines utilisées, les conditions météorologiques et le type de sol [49]. Les huiles végétales peuvent contenir des phospholipides, des stérols libres, des tocols (tocophérols et tocotriénols), des alcools triterpéniques, des hydrocarbures et des vitamines liposolubles [50]. Les AG ont rarement des groupes fonctionnels autres que le groupe carboxyle et les différents types d'insaturation. Néanmoins, on trouve des acides qui contiennent également un groupe fluoro, hydroxy, céto ou époxy. Deux exemples importants sont l'acide ricinoléique (12-hydroxy-oléique) et l'acide vernolique (cis-12S,13R-époxyoléique) [51].

I.2.2. Structure des huiles végétales

Les huiles végétales sont très hétérogènes, en raison de la très grande variabilité d'AG possibles. On compte plus de 1000 AG dans la nature, bien que seul un nombre relativement faible, peut-être 20 à 50, soit prédominant [51]. Le Tableau I-1 répertorie la composition des huiles végétales les plus abondantes, ainsi que leur production mondiale annuelle [51, 54–56]. Les huiles comestibles ont environ cinq AG dominants, deux saturés palmitiques (C16:0) et stéariques (C18:0), et trois insaturés-oléiques (C18:1), linoléiques (C18:2) et linoléniques (C18:3). Le premier nombre désigne le nombre d'atomes de carbone dans un AG et le second le nombre de doubles liaisons [49]. Les structures de quelques AG des huiles végétales sont présentées dans le Schéma I-11.B [18].

I.2.3. Classification des huiles végétales

Deux types de triglycérides sont présents dans la nature. Si les AG sont tous du même type, les TG sont appelés 'TG simples' ; sinon, ils sont appelés 'TG mixtes'. Cependant, presque toutes les huiles végétales sont généralement des mélanges de AG en proportions variables, à l'exception de l'huile de jojoba qui est un triglycéride simple [48].

On distingue trois types d'AG différents entre eux selon la longueur et/ou le nombre de doubles liaisons de la chaîne carbonée [55]:

- Les AG saturés (AGS) : sans double liaisons avec principalement des longueurs de chaîne comprises entre 16 et 18 atomes de carbones.
- Les AG monoinsaturés (AGMI) : ce sont des chaînes hydrocarbonées comportant une double liaison, dont le principal représentant est l'acide oléique.
- Les AG polyinsaturés (AGPI) : ce sont des chaînes hydrocarbonées comportant plusieurs doubles liaisons.

La valeur moyenne d'insaturation est exprimée en termes d'indice d'Iode (I_I). Ce paramètre correspond à la quantité d'Iode (mg) qui réagit avec les doubles liaisons dans 100 g de l'huile étudiée. Les huiles végétales sont divisées en trois groupes en fonction de leur I_I . Ainsi, les huiles sont classées en "sèches ou siccatives" (Les huiles de lin, de noix, d'oïtica, de périlla, de tung), si leur I_I est supérieur à 130, "semi-sèches ou semi-siccatives" si ce paramètre est compris entre 90 et 130 (Les huiles de soja, de graines de tabac, de graines de caoutchouc, de pastèque, d'arachide, de sésame, de karanja, de tournesol, de carthame) et "non sèches ou non siccatives" (Les huiles de de coton, de canola, de noix de coco, de colza, de ricin, d'olive, de palme) [56], lorsqu'il est inférieur à 90. Les valeurs pour ces classifications peuvent varier dans la littérature. Les indices d'Iode de certains AG courants sont indiqués dans le Tableau I-2 [57]. Il existe d'autres méthodes pour la classification des huiles non conjuguées, basée sur la caractéristique de séchage définie par le nombre moyen de groupes méthylènes adjacents à deux doubles liaisons (α -hydrogène) par molécule d'huile (F_n). Une huile dont la valeur F_n est supérieure à 2,2 est dite siccative, dans l'autre cas elle est considérée comme semi-siccative. Les taux de séchage sont plus étroitement liés à l'indice F_n qu'à l' I_I . Cette méthode n'est pas utilisée pour la classification des systèmes conjugués, bien qu'elle soit plus fiable que la méthode classique de l'indice d'Iode [48]. Une autre classification suggérée pour les huiles non conjuguées est basée sur l'indice de séchage :

Indice de séchage = % d'acide linoléique + 2 × % d'acide linoléique.

Tableau I-2 : Composition des acides gras des principales huiles végétales, avec leur production mondiale

Huile végétale		Arbuste	Acide gras					I _{ode} (mg/100g)	Production annuelle moyenne [10 ⁶ Tonnes] ^a
Nom en Français	Nom en Anglais		Palmitique 16:0	Stéarique 18:0	Oléique 18:1	Linoléique 18:2	Linoléique 18:3		
Beurre de cacao	Cocoa butter	Theobroma cacao	26	34	35	–	–		4,80
Maïs	Corn	Zea mays	13	3	31	52	1	102–130	1-2
Ricin	Castor	Ricinus communis	2	1	6	3	–	82–88	0,55
Noix de coco	Coconut	Cocos nucifera	9	3	7	2	–	6–11	3,65
Coton	Cottonseed	Gossypium hirsutum /G. barbadenseis)	23	2	17	56	–	90-119	42,97
Arachide	Groundnut	Arachis hypogea	7–12	3	46–71	14–35	–	80–106	6,02
Lin	Linseed	Linum usitatissimum	6	3	17	14	60	168–204	3,20
Lin (Linola)	Linola				16	72	2		
Olive	Olive	Oleo europaea	10	2	78	7	1	75–94	3,18
Palme	Palm	Elaies guinensis	44	4	39	11	–	44–58	72,95
Oléine de palme	Palm olein		41	4	31	12	–		
Stéarine de palme	Palm stearin		47–74	4–6	16–37	3–10	–		
Palme à mi-fraction	Palm mid-fraction	Elaies guinensis	41–55	5–7	32–41	4–11	–		
Colza (à haute teneur en acide érucique)	Rape (high erucic)	Rapeseed /Canola	3	1	16	14	10	94–120	27,44
Colza (faiblement érucique)	Rape (low erucic)		4	2	62	22	10	110-126	
Son de riz	Rice bran	Oryza sativa	20	2	42	32	–		1,64
Carthame (ordinaire)	Safflower (regular)	Carthamus tinctorius	7	3	14	75	–	140–150	0,60
Carthame (à haute teneur en acide oléique)	Safflower (high oleic)		6	2	74	16	–	82–92	
Sésame	Sesame	Sesamum indicum	9	6	41	43	–	103–116	6,01
Soja	Soybean	Glycine max	11	4	23	53	8	117–143	369,74
Tournesol (ordinaire)	Sunflower (regular)	Helianthus annuus	6	5	20-30	60-70	–	125–136	54,02
Tournesol (Sunola)	Sunflower (Sunola)		4	5	80-90	5-9	–	78–88	
Tournesol (NuSun)	Sunflower (NuSun)		4	5	55-75	15-35	–	84–128	

*Source ^(a): Foreign Agricultural Service/USDA – Oilseeds: world markets and Trade, 2020

Les huiles sont dites ‘sèches’ lorsque leur indice de séchage est supérieur à 70. En outre, les huiles sont classées industriellement comme jaunissantes ou non jaunissantes, selon leur teneur en acide linoléique. En général, les huiles siccatives sont jaunes, tandis que les huiles semi-siccatives et non siccatives ne jaunissent pas. Les huiles peuvent être classées en fonction de leur odeur, ou sur une échelle allant de comestibles à toxiques.

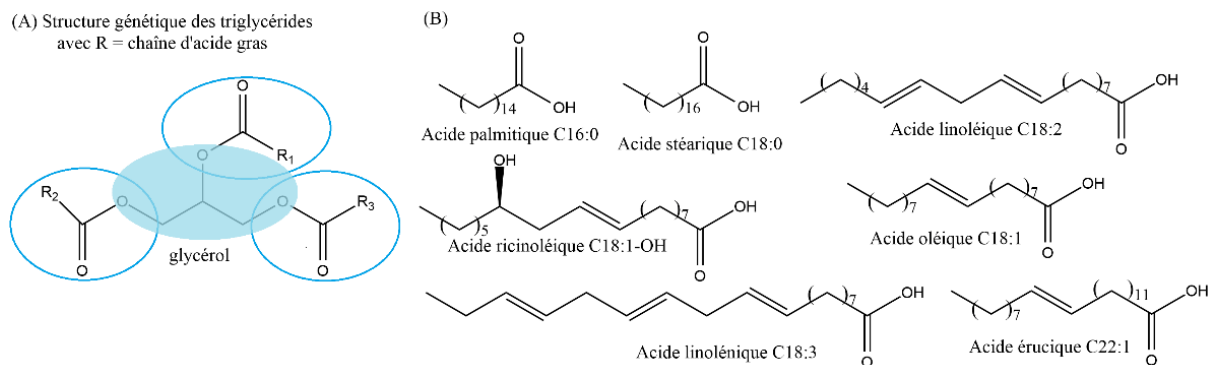


Schéma I-11 : (A) La structure générale des triglycérides et la proportion des différentes chaînes d'AG dans les huiles végétales. (B) Acides gras les plus communs des huiles végétales.

I.2.4. Réactivité des triglycérides

Pour la plupart des applications, les triglycérides ne peuvent pas être utilisés à l'état brut et doivent être ‘fonctionnalisés’ après modification chimique via les sites réactifs. Les modifications chimiques sont possibles sur les doubles liaisons carbone-carbone, les carbones allyliques, les carbones alpha du groupe ester et, dans certains cas, les fragments hydroxyle et époxyde [18]. Les doubles liaisons sont riches en électrons, ce qui permet l'addition radicale de diverses molécules, cette réactivité permet d'incorporer des fonctions particulières (maléates, aldéhyde, hydroxyle, époxyde, ester, etc.), donnant ainsi l'accès à des monomères plurifonctionnels [58]. Le contrôle de la fonctionnalisation des huiles est indispensable pour une bonne compréhension de la relation entre la structure des précurseurs et les propriétés des produits et matériaux résultants.

I.2.5. Applications industrielles des huiles végétales

I.2.5.1. Production de biocarburants

Sur le plan industriel, il est souvent utile d'hydrolyser les triglycérides pour produire du glycérol et des AG, le glycérol est une biomolécule précieuse ; la principale utilisation du glycérol est la production d'esters de glycérol, utilisés dans la fabrication du biodiesel [59], comme émulsifiants, tensioactifs et lubrifiants.

I.2.5.2. Synthèse de lubrifiants

Toutes les huiles végétales brutes contiennent certains éléments naturels, tels que des insaponifiables et des matières gommeuses et cireuses, qui peuvent interférer avec la stabilité, la solubilité dans les hydrocarbures, les réactions de transformation chimique et le point de congélation, etc. Par conséquent, une étape de purification est nécessaire pour obtenir des huiles refondues qui sont complètement miscibles avec l'hexane. Les huiles végétales raffinées sont en grande partie des glycérides d'acides gras. Cependant, pour modifier la chaîne d'acides gras de l'huile, il est nécessaire de connaître la composition exacte de ces huiles et leurs propriétés thermiques et oxydatives [60].

I.2.5.3. Synthèse de polymères

Les AG sont utilisés depuis longtemps par les scientifiques pour le développement de structures polymères, à la fois directement et comme éléments de base pour la synthèse de monomères plus sophistiqués [61]. La composition des AG contenus dans l'huile (spectre des AG) détermine l'utilisation ultérieure de l'huile ; de l'huile non comestible aux huiles siccatives, sont une source importante de précurseurs de matériaux polymères qui peuvent être modifiés pour présenter divers types de fonctionnalités [62], tels que les époxydes, les polyols et les produits de dimérisation à base d'AG insaturés, pour générer des additifs ou des composants polymères pour les composites ou les polymères comme les polyamides et les polyuréthanes. De plus, le glycérol est largement utilisé dans la science des polymères et trouve une application dans la synthèse des polyuréthanes, des polyesters ou des télomères [63].

Les polymères à base d'huiles végétales ont des applications dans les lubrifiants, peintures, revêtements et encres [63, 64], plastifiants, produits agrochimiques, produits pharmaceutiques et matériaux de construction [55, 58, 60, 65], les procédés de photorésistances [67], comme co-stabilisateur thermique et agent plastifiant dans les résines de polychlorure de vinyle (PVC) et époxy [67–69], les mousses [9], les composites [10], les adhésifs sensibles à la pression [71], entre autres. Les huiles végétales représentent la plus grande partie de l'utilisation de matières premières renouvelables, car elles offrent un large spectre de possibilités d'applications que l'industrie pétrochimique ne peut pas toujours fournir [72].

Pour les applications biomédicales, les AG sont intéressants car ils sont naturellement présents dans l'organisme, ils peuvent être traités et sont hydrophobes, ce qui permet de conserver un médicament encapsulé plus longtemps. Récemment, *Uscátegui et al.* [73] ont étudié la greffe in vivo d'un matériau en PU à base de l'huile de ricin dans le tissu sous-cutané, ces études ont

montré qu'aucune lésion chronique n'était présente, ce qui indique que les matériaux peuvent être en contact sans danger avec le tissu cutané. Ces copolymères se dégradent en quelques semaines sous l'effet de conditions physiologiques in vitro. Les polymères sont également adaptés à des applications d'administration de médicaments car ils libèrent des médicaments candidats modèles (cis-platine) au fur et à mesure de leur dégradation [74].

Quelques produits de valeur à partir des huiles végétales sont indiqués dans la Figure I-1 [75].

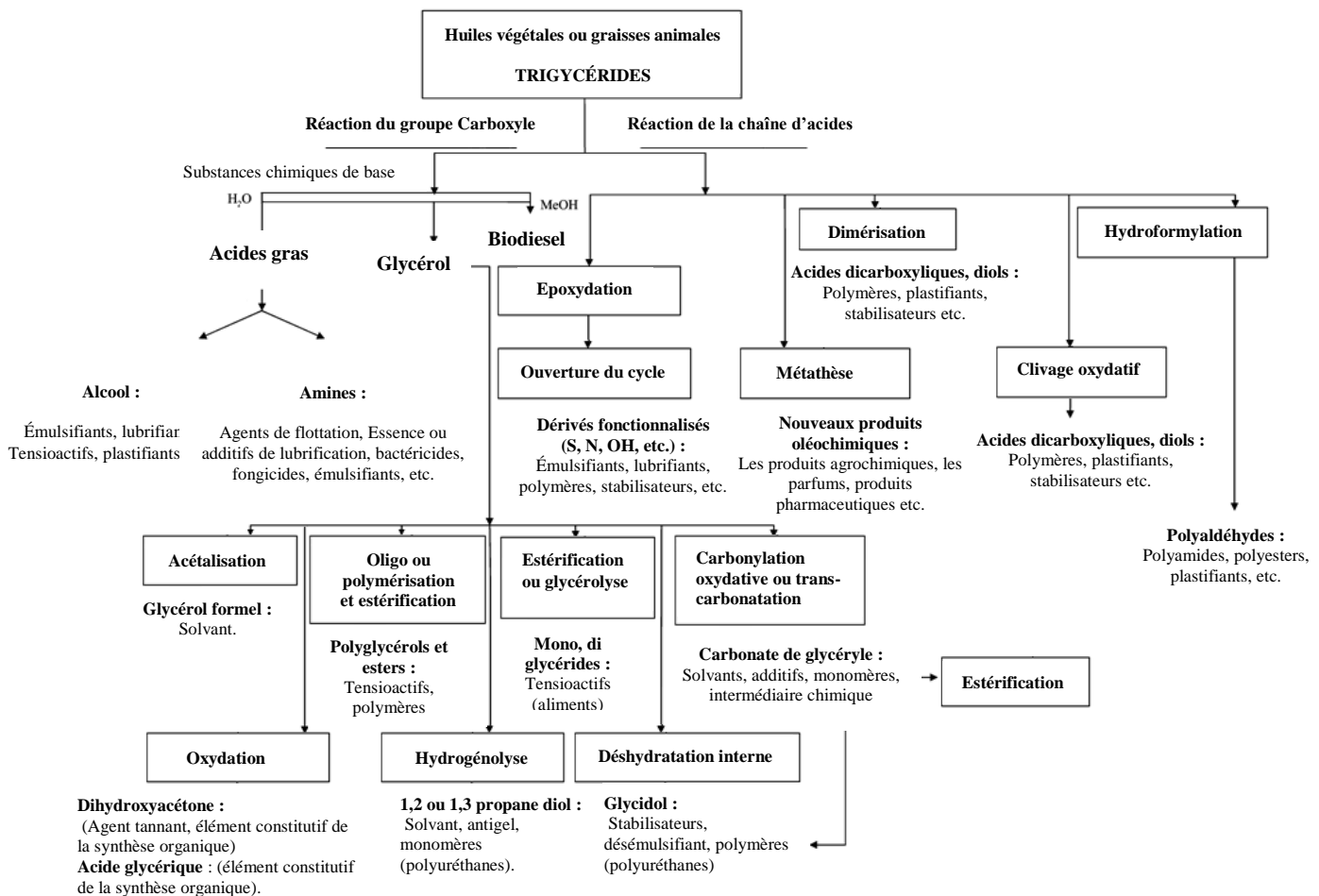


Figure I-1 : Quelques produits de valeur obtenus à partir des huiles végétales

I.2.6. Huile de tournesol

Le tournesol est une plante annuelle. Son nom botanique est le « *Helianthus annuus L.* », il est composé des deux mots grecs *Helios* (soleil) et *anthos* (fleur). Le *Helianthus* est originaire des zones tempérées d'Amérique du Nord et comprend 14 espèces annuelles et 37 espèces pérennes. Le tournesol est devenu une culture oléagineuse au cours du XIX^{ème} siècle et plus particulièrement en Russie grâce aux travaux d'Arthur Bunyan, qui mit au point une méthode d'extraction de l'huile à partir des graines de tournesol, cette culture révéla son intérêt

nutritionnel et se développa considérablement. De nos jours, le tournesol est devenu l'une des plus importantes cultures d'oléagineuses dans le monde, c'est la quatrième source d'huile au monde après le soja, le palmier et le canola (colza) [76] ; environ 11% de la production d'huile végétale brute est fournie par le tournesol. Les principaux pays producteurs sont *l'Ukraine, la Russie, l'Union européenne et l'Argentine*. *L'Ukraine et la Russie* produisent près de la moitié des graines de tournesol du monde. La production totale de tournesol est d'environ 54 M de tonnes en 2019 et la surface cultivée dans le monde est de 26 millions d'hectares [77]. Le rendement moyen du tournesol était de 1,78 tonne par hectare en 2016, Figure I-2 [78].

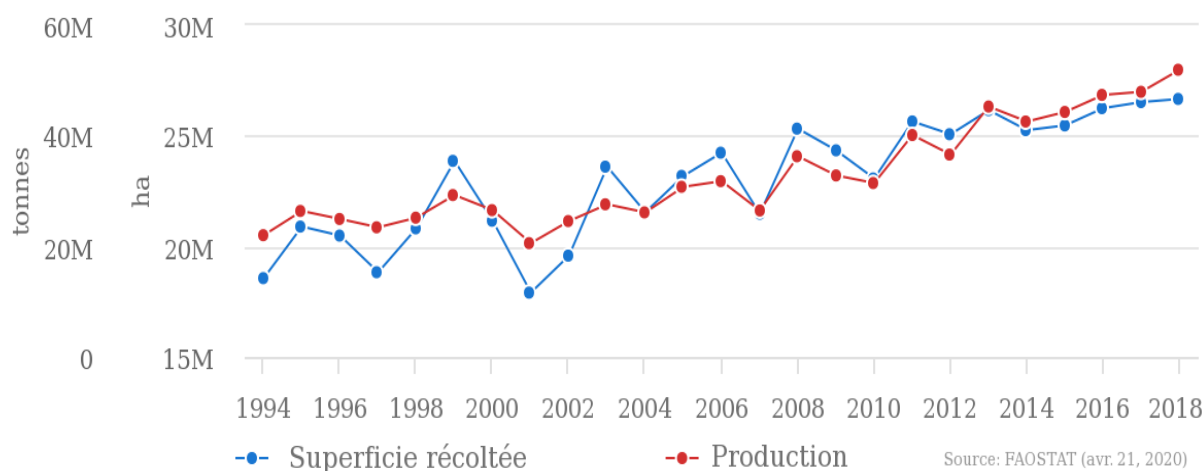


Figure I-2 : La production mondiale annuelle/superficie récoltée de graines de tournesol de 1965 à 2018

I.2.6.1. Composition de l'huile de tournesol

En plus de l'huile (44–51%) et des protéines (17–19%), La graine de tournesol contient un certain nombre de micro constituants. Il s'agit notamment de tocophérols, de stérols et d'esters de stérols, de phospholipides, de cires, de caroténoïdes, de chlorophylle et de métaux en traces. Il existe trois génotypes d'huile de tournesol : *NuSun*, linoléique et à haute teneur en acide oléique (*Sunola*). Elles se distinguent par leur teneur en acide oléique et chacune d'entre elles présente des propriétés uniques (Tableau I-2)[53].

L'huile de tournesol traditionnelle a une teneur élevée en acide linoléique. Cette teneur varie, mais les huiles des variétés les plus courantes contiennent environ 65–70% d'acide linoléique. En revanche, les variétés à haute teneur en acide oléique (> 80 % d'acide oléique et seulement 5–9% d'acide linoléique) et à moyenne teneur en acide oléique (55–75% d'acide oléique et 15–35% d'acide linoléique). En outre, L'huile de tournesol contient aussi des traces d'autres AG saturés, tels que, l'acide palmitique, l'acide stéarique, myristique et caprique. Tous ces gras représentent environ 10% de la teneur totale en AG dans l'huile.

La structure moyenne de l'huile de tournesol montre que c'est une huile fortement insaturée ou polyinsaturée, Elle comprend :

- 12% d'acides gras saturés ;
- 21% d'acides gras mono-insaturés, dont 19,7% d'acide oléique ;
- 6 % d'acides gras polyinsaturés comprenant essentiellement l'acide linoléique.

Par conséquent, cette huile présente des fonctionnalités intéressantes et une grande capacité de polymérisation (réticulation) [79].

I.2.6.2. Modification chimique de l'huile de tournesol

Pour des applications spécifiques, les sites actifs de l'huile de tournesol tels que les doubles liaisons, les carbones allyliques, les groupes esters, les carbones α -carbonyliques et les carbones ω -carbones subissent une ou des fonctionnalisations chimiques pour introduire des groupes polymérisables telles que l'époxydation et l'ouverture des cycles époxy, l'oxydation (oxydation caustique) et l'ozonolyse, l'hydroformylation et l'hydrocarboxylation, la dimérisation, la métathèse, ou par des réactions de liaison ester (transestérification, transamidation), etc. [49].

Tableau I-3 : Sites actifs d'une molécule de triglycéride et quelques réactions possibles

<p>(1) Double liaison</p> <ul style="list-style-type: none"> - Oxydation - Epoxidation - Hydroformylation - Dimérisation - Ozonolyses - Métathèses - Couplage thiol-ène - Hydrogénation - Réaction péricyclique - Sulfonation - Carbonylation 	<p>(2) Carbone allylique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Halogénéation - Hydro-peroxydation - Hydroxylation - Acétylation électrochimique <p style="text-align: center;">(4) α-Carbon</p> <ul style="list-style-type: none"> - α-sulfonation - α-halogénéation - Alkylation - Acylation - Condensation de Claisen 	<p>(3) Groupe ester</p> <ul style="list-style-type: none"> - Hydrolyse - Alcoolyse - Transestérification - Saponification - Halogénéation - Réduction - Amidation <p style="text-align: center;">(5) ω-Carbon</p> <ul style="list-style-type: none"> - ω-oxydation
---	---	--

I.2.6.2.1. Époxydation des insaturations

L'époxydation peut être considérée comme une transformation courante pour fournir des intermédiaires intéressants pour la synthèse de nouveaux produits chimiques. Souvent, les époxydes formés dans une première étape réagissent pour donner des produits et intermédiaires industriels importants, tels que des tensioactifs ou des détergents (tensides), des agents antistatiques ou anticorrosion, des plastifiants, retardateurs de flamme, stabilisateurs de chaleur,

antioxydants et stabilisateurs de lumière, et comme additifs dans les lubrifiants et les mousses d'uréthane, les textiles et les cosmétiques [80].

La méthode la plus couramment employée pour époxyder une huile végétale met en jeu l'acide peracétique ou performique formé in situ par réaction entre l'acide acétique/formique et le peroxyde d'hydrogène, catalysée par une résine échangeuse d'ions dans le toluène. Les taux de conversion des doubles liaisons en époxydes peuvent dépasser les 90 %. Les huiles époxydées sont ainsi considérées comme des réactifs de l'oléochimie à part entière. Il est également possible d'utiliser les micro-ondes pour l'époxydation des acides gras [81].

En ce qui concerne l'époxydation de l'huile de tournesol, les produits époxydés pourraient être aussi diversifiés en raison de la possibilité de mono-, di- ou tri-époxydes. L'applicabilité d'une huile époxydée dépend de sa pureté, de son indice d'oxirane et de son indice d'Iode ; les spécifications commerciales sont : un indice d'oxirane de 6,5 % et un indice d'I_I inférieur à 2,5.

a) Mécanisme de l'époxydation

Les époxydes sont produits par l'ajout d'oxygène aux alcènes, l'agent électrophile peut être l'oxygène moléculaire ou chimiquement lié, comme les acides percarboxyliques, le peroxyde d'hydrogène ou les hydroperoxydes [79, 82]. La polarité et la tension du cycle font que le cycle oxirane est très réactif, le cycle à trois atomes est très tendu et s'ouvre dans des conditions douces, libérant ainsi une quantité d'énergie de tension considérable.

Les processus d'époxydation les plus importants et les plus applicables suivent la réaction de *Prilezhaev* (*Prileschajew*) qui utilise des peracides organiques peu coûteux, tels que l'acide perbenzoïque ($C_6H_5CO_3H$), l'acide monoperphthalique ($\sigma-HOOC-C_6H_4CO_3H$), l'acide peracétique ou performique, obtenus par l'oxydation catalysée des acides carboxyliques correspondants. La liaison π est rompue donnant naissance à un éther cyclique triangulaire, appelé époxyde ou oxirane. Ces méthodes doivent être séparées en deux grandes catégories : celles dans lesquelles le peracide est préformé et ajouté au milieu réactionnel, et celles dans lesquelles le peracide est formé in situ. L'acide peroxydique résulte d'une réaction d'équilibre entre l'acide formique et le peroxyde d'hydrogène. L'acide acétique/peracétique est largement utilisé car il a été jugé plus adapté aux époxydations des huiles mais nécessite un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique, donnant une ouverture de cycle plus faible que l'acide formique/performique [22].

L'époxydation est une réaction exothermique et les concentrations élevées de peroxyacide doivent toujours être évitées. La réaction est un processus d'addition cis, donc l'acide oléique donne de l'acide cis-9,10-époxy stéarique et le linoléique donne un mélange de deux bis-

époxydes cis, cis diastéréoisomères [83]. Le mécanisme proposé implique un état de transition bicyclique, Schéma I-12 [84].

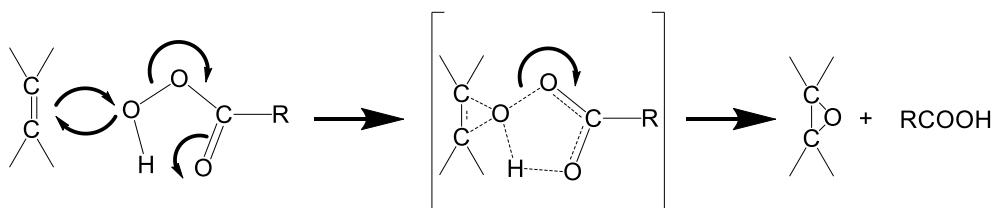


Schéma I-12 : Mécanisme réactionnel d'époxydation impliquant un état de transition bicyclique

Plusieurs groupes ont réalisé une étude de l'époxydation de l'huile végétale en utilisant l' H_2O_2 comme oxydant, et *Amberlite*[®] *IR-120* ou *IR-122* ou d'autres résines comme catalyseur acide. Dans des conditions optimisées, des rendements de conversion supérieurs à 90% ont été obtenus [85–87]. Les réactions secondaires indésirables de l'ouverture précoce du cycle de l'oxirane pendant l'époxydation peuvent être largement minimisées en conduisant la réaction en solution et à basse température ainsi que sous catalyse de résine échangeuse d'ions acide ou de lipase [11, 86, 88, 89]. Des catalyseurs à base de rhénium (Re), de tungstène (W) [90] ou Ti/SiO₂ ont aussi donné des résultats satisfaisants en termes de rendement [91].

L'époxydation chimioenzymatique des huiles végétales a également été explorée. Cette technique présente des avantages importants par rapport aux méthodes chimiques, en raison des éléments suivants : conditions de réaction douces et pH neutre du milieu réactionnel ; formation d'hydroperoxydes stables directement à partir des acides gras; forte régio- et stéréosélectivité; et suppression significative des réactions secondaires et conversion élevée. Dans des conditions de réaction optimisées, la conversion des doubles liaisons en groupes époxy peut dépasser 90 % lorsque la réaction est conduite à 50°C en présence d'au moins 4,0 % de la lipase de *Candida antarctica* sous le nom de *Novozyme*[®] 435, immobilisée sur des billes de résine de polyméthacrylate [92].

Les huiles de tournesol, de soja, de lin, de graines de caoutchouc, de neem, de carthame ont été époxydées de manière satisfaisante par cette voie en utilisant 35% de peroxyde d'hydrogène avec 5% en moles d'AG libre [21, 85, 92].

1.2.6.2.2. Hydroxylation par ouverture de cycle des dérivés d'acides gras époxydés

Beaucoup de réactions sur des huiles végétales époxydées sont possibles, la plus courante étant l'ouverture de la fonction époxyde par des composés nucléophiles. L'attaque nucléophile se fait sur l'époxyde protoné, sous catalyse acide.

L'ouverture du cycle pourrait avoir lieu en utilisant de l'acide carboxylique ou des alcools, Schéma I-13 [75]. En effet, les esters gras époxydés sont facilement transformés en nouveaux composés: des polyols par hydrolyse en utilisant généralement un acide [93, 94], des dérivés gras épiaminés (NH-aziridine) ou épithio (épisulfure) et CH₂ (cyclopropanes et cyclopropènes) en traitant les époxydes avec de l'azoture de sodium ou du di-méthylthioformamide, et des amines par ouverture de cycle avec des diéthylamines en présence d'un acide de *Lewis* tel que le ZnCl₂ ou BF₃ [95–98]. Les produits résultants trouvent des applications en tant qu'émulsifiants et polymères (mousse de PU), dans les cosmétiques et la pharmacie, etc.

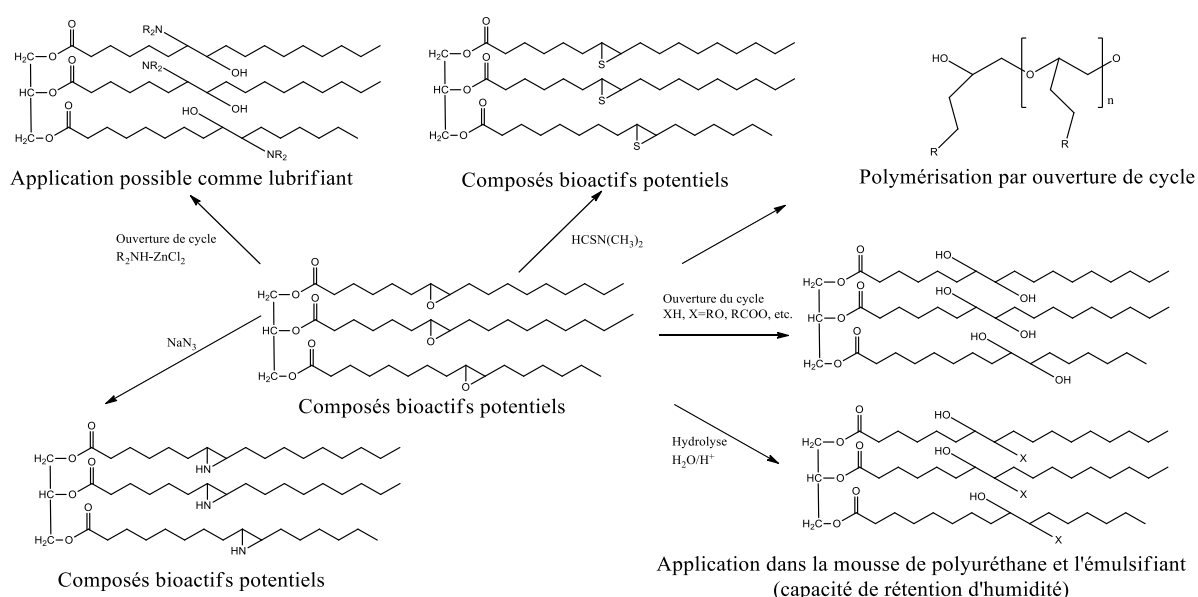


Schéma I-13 : Quelques exemples des conversions possibles des dérivés d'esters d'acides gras époxydés

Les agents d'ouverture du cycle de l'oxirane sont divisés en trois grandes catégories [100] :

a) **Les alcools** : Lorsque des monoalcools sont utilisés pour l'ouverture du cycle, chaque fraction époxy ne génère qu'un seul groupe hydroxyle secondaire, qui est beaucoup moins réactif que les groupes hydroxyle primaires. Le méthanol est le choix commun des monoalcools pour l'ouverture des cycles en raison de son faible coût, de son faible poids moléculaire et de son faible point d'ébullition. Afin de produire des polyols avec des fonctionnalités plus élevées et des groupes hydroxyles primaires, des diols tels que le 1,2-propanediol et l'éthylène glycol ont également été utilisés pour les réactions d'ouverture du cycle de l'oxirane [11]. Cependant, les polyols produits ont tendance à posséder des viscosités élevées en raison de leur nombre d'hydroxyle accru.

b) **Les acides** : Les acides carboxyliques tels que les acides formique et acétique ont été utilisés pour l'ouverture des cycles des huiles végétales époxydées afin de produire des polyols de polyester, dont le potentiel pour des applications anti-usure a été démontré [100–102]. Des acides inorganiques tels que HCl, HBr et H₃PO₄ ont également été signalés comme agents d'ouverture des cycles [103, 104]. En raison de l'incompatibilité entre les acides inorganiques et les huiles végétales époxydées, des solvants organiques polaires tels que l'acétone et l'alcool t-butylique sont généralement ajoutés dans le réacteur pour faciliter les réactions. Les polyols produits par ouverture du cycle oxirane par HCl et HBr sont des cires à température ambiante [104], tandis que ceux produits par H₃PO₄ contiennent des fractions significatives d'oligomères en raison des oligomérisations qui se produisent entre les groupes oxirane [106].

c) **L'hydrogène** : Les polyols obtenus par hydrogénation des cycles des huiles végétales époxydées sous catalyse au nickel de *Raney* sont des graisses à température ambiante, ce qui limite leurs applications dans la préparation des PUs [104]. L'ouverture simultanée du cycle de l'oxirane et la transestérification de l'huile de canola époxydée ont été réalisées en utilisant un catalyseur acide fort (par exemple, l'acide sulfurique) et des quantités excessives de diols (par exemple, le 1,2–propanediol ou le 1,3–propanediol) [107]. Dans une étude plus récente, des polyols aux propriétés intéressantes pour la fabrication des PUs ont également été produits à partir d'huile de soja époxydée par des réactions simultanées d'ouverture de cycle et d'amidation, Schéma I-14 [99, 107].

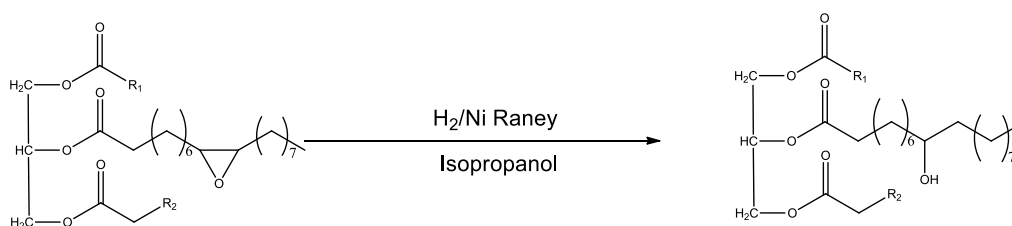


Schéma I-14 : Hydrogénation directe des époxydes de triglycérides

1.2.6.2.3. Clivage oxydatif / ozonolyse

L'ozonolyse entraîne un clivage oxydatif des doubles liaisons C=C des triglycérides insaturés, L'ozonolyse hautement sélective génère des monomères difonctionnels intéressants pour la synthèse de polymères : des acides mono- ou dicarboxyliques à chaîne courte, des aldéhydes ou des alcools [109]. Au niveau industriel, ce processus se produit par ozonolyse, c'est-à-dire le clivage des doubles liaisons induit par l'ozone (O₃) qui se décompose ensuite en groupes fonctionnels aldéhyde et carboxylique, donnant lieu au clivage C=C. Ensuite, l'étape

d'hydrogénation avec le catalyseur au nickel de *Raney* est réalisée pour réduire les groupes aldéhyde en alcools primaires. L'utilisation du tungstate de sodium (co-catalyseur) et de l'hydrogénosulfate de triméthylammonium comme d'autres catalyseurs à base de complexes métalliques, par exemple le ruthénium ou le rhénium [110]. Le Schéma I-15 montre les produits de réaction de l'ozonolyse d'un triglycéride qui donne un nouveau triglycéride à chaînes plus courtes et trois nouveaux groupes fonctionnels terminaux (groupes hydroxyle, carbonyle ou carboxyle). En outre, des acides mono ou dicarboxyliques, des aldéhydes ou des alcools sont formés comme sous-produits. Une autre variante intéressante est l'ozonolyse en une étape en présence de catalyseurs NaOH, CaCO₃ ou H₂SO₄ et de polyols qui interagissent avec les groupes fonctionnels ozonides pour produire des polyols polyester [111].

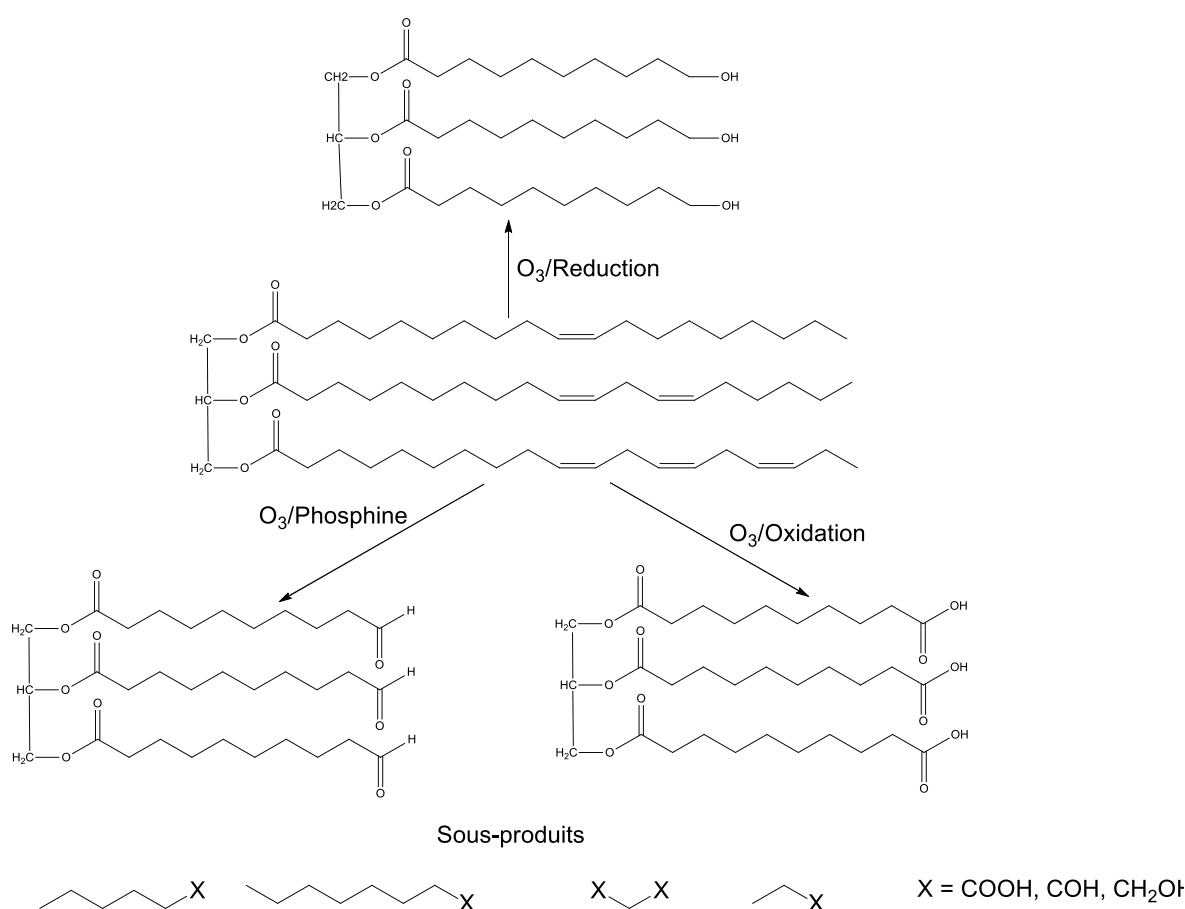


Schéma I-15 : Produits de la réaction des triglycérides avec l'ozone, suivie soit d'une oxydation, d'une réduction ou d'une amination réductrice.

I.2.6.2.4. Hydroformylation

La réaction d'hydroformylation ou "procédé Oxo" est la méthode la plus importante utilisée pour remplacer une double liaison par un groupe carbonyle. Cette réaction est une fonctionnalisation dans laquelle le groupe formyle -CHO est ajouté à la double liaison C=C par

une réaction catalytique homogène avec du gaz de synthèse (un mélange de CO et de H₂), Schéma I-16. Ainsi, l'hydroformylation peut être utilisée pour obtenir des aldéhydes à partir de triglycérides ou d'esters d'acides gras en présence de catalyseurs homogènes à base de rhodium (Rh) ou de cobalt (Co). Les aldéhydes obtenus à partir de triglycérides sont utiles pour la synthèse de polyols, de polyacides, de polyesters et de polyamides, qui peuvent à leur tour être utilisés pour la synthèse de divers polymères [112]. L'hydroformylation entre dans la catégorie des modifications fournissant des alcools primaires à partir d'huiles naturelles ou d'acides gras, sans augmenter leur fonctionnalité, car un seul groupe OH peut être incorporé par double liaison.

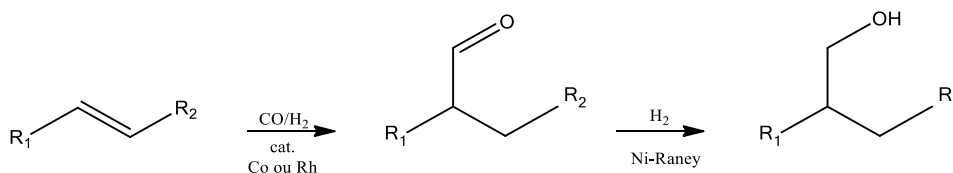


Schéma I-16 : Principe de l'hydroformylation

I.2.6.2.5. Métathèse

La métathèse des oléfines est une réaction catalysée par des complexes de métaux de transition-carbone de Mo, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, etc. dans laquelle de nouveaux composés sont formés par le clivage des doubles liaisons C=C de deux oléfines et la régénération de deux doubles liaisons des nouvelles oléfines (Schéma I-17)[113]. Les voies disponibles pour la métathèse des oléfines comprennent l'auto-métathèse, la métathèse croisée, la métathèse par fermeture de cycle, la métathèse par ouverture de cycle, la polymérisation et la polymérisation par métathèse des diènes acycliques ou la polymérisation par métathèse des triènes acycliques [114]. Ce procédé peut offrir des voies industrielles aux produits pétrochimiques, aux polymères et aux produits chimiques spécialisés, mais aussi aux produits oléochimiques, car il permet de préparer de nombreuses molécules insaturées, dont la synthèse était tout à fait difficile par d'autres moyens; ces molécules sont utilisées dans les produits agrochimiques, les phéromones d'insectes, les parfums, les produits pharmaceutiques, les alcènes courts, les alcènes à longues chaînes, les esters courts, les diesters, les lubrifiants, les polyoléfines, les tensioactifs, les polyamides, les polyesters et les polyéthers) [115].

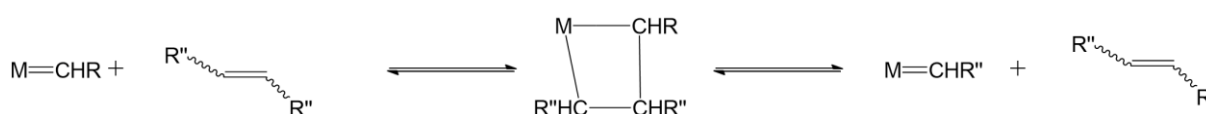


Schéma I-17 : Mécanisme de la métathèse

I.2.6.2.6. Dimérisation / oligomérisation

La réaction de dimérisation implique que deux ou plusieurs molécules d'acides gras soient attachées aux alkyles résiduels. Le Schéma I-18 montre quelques voies possibles pour la dimérisation d'un dérivé d'acide gras [75].

La dimérisation des dérivés d'AG monoinsaturés se fait soit par des réactions enzymatiques, soit par des mécanismes de carbonatation à des températures d'environ 210–250°C en présence de catalyseurs à base d'aluminosilicates en couches formant un mélange complexe d'acides dicarboxyliques : les deux voies donnent naissance à des dimères, puis à des trimères et à des oligomères. En outre, les dimères peuvent être davantage hydrogénés en diols aliphatiques de poids moléculaire supérieur qui donnent des intermédiaires pour la préparation de polyéthers et de polyuréthanes. D'autre part, la dimérisation des dérivés d'acides gras polyinsaturés peut adopter d'autres mécanismes, comme l'addition de *Diels-Alder* qui donne des cycles cyclohexène. Cette réaction est vitale pour la préparation des acides dicarboxyliques qui sont utilisés dans la synthèse des polyesters ou des polyamides. Les acides di- et trimériques fabriqués industriellement sont principalement utilisés dans les colles chaudes, les couleurs d'impression et l'époxy les durcisseurs. Cependant, ils peuvent également être utilisés dans les lubrifiants [116].

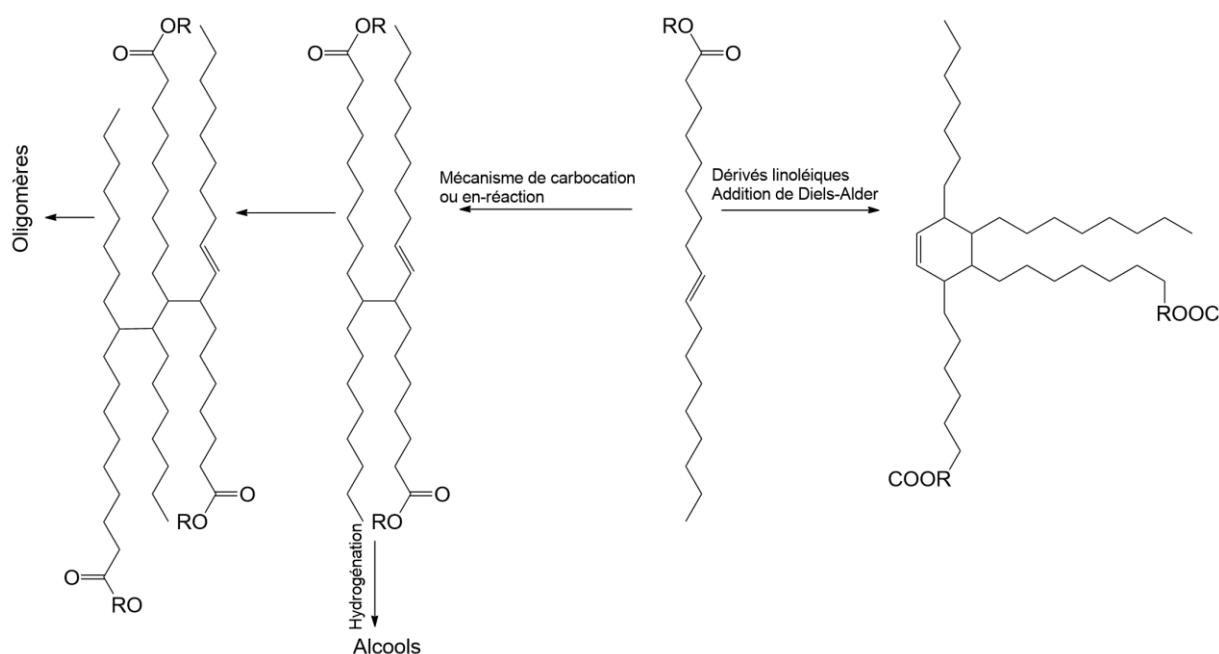


Schéma I-18 : Quelques voies possibles pour la dimérisation d'un dérivé d'acide gras

I.3. LA BIODÉGRADATION

I.3.1. Généralités sur la biodégradation

Deux termes sont fréquemment utilisés comme synonymes : **biodégradabilité** et **biodégradation**. La biodégradabilité fait référence à une potentialité (c'est-à-dire la capacité à être dégradé) tandis que la biodégradation fait référence à un processus qui se produit dans certaines conditions, dans un temps donné, avec des résultats mesurables [117].

Il existe un grand nombre de définitions de la biodégradation mais toutes reprennent les mêmes éléments principaux : « *La biodégradation d'un matériau résulte d'un ensemble de phénomènes physiques, chimiques et biologiques successifs ou concomitants aboutissant dans tous les cas à une réorganisation de la biomasse et à un dégagement de CO₂ (et/ou de CH₄), d'H₂O, d'énergie (sous forme de chaleur), d'une éventuelle production de nouvelles molécules organiques et de possibles résidus minéraux* » [118]. Il découle de cette définition que la biodégradabilité est : « *la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄, de sels minéraux et de nouvelles composantes cellulaires microbiennes et une nouvelle biomasse et des résidus* ». On trouve aussi, dans la littérature, le terme : **Biodégradation aérobie ultime** qui est défini comme : « *Décomposition d'un composé organique par des micro-organismes en présence d'oxygène, en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux de tous les autres éléments présents (minéralisation) et production d'une nouvelle biomasse* ».

Il existe deux grands types de biodégradation : la biodégradation primaire (ou facile, « *ready biodegradability* »), qui fait référence à la modification d'une substance par des micro-organismes de telle sorte qu'une modification est causée dans une propriété spécifique mesurable de la substance. Lorsque ce terme est utilisé, il fait référence à une transformation minimale qui modifie les caractéristiques physiques d'un composé tout en laissant la molécule largement intacte. La minéralisation est donc le véritable objectif. Lorsque cela se produit, on parle de biodégradation ultime (complète, inhérente, « *inherent biodegradability* » ou minéralisation), c'est-à-dire la dégradation obtenue lorsqu'une substance est totalement utilisée par des micro-organismes [119].

Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O), et/ou en méthane (CH₄) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus. Elle peut avoir lieu dans le sol ou dans l'eau. Selon les conditions, nous distinguons deux types de biodégradation [120]:

Biodégradation aérobie : $C_{\text{polymère}} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{\text{résiduel}} + C_{\text{biomasse}}$

Biodégradation anaérobie : $C_{\text{polymère}} \rightarrow CO_2 + CH_4 + H_2O + C_{\text{résiduel}} + C_{\text{biomasse}}$

I.3.2. Biopolymères et polymères biodégradables

Le terme « biopolymère » est un terme générique qui décrit à la fois les polymères d'origine biologique, à savoir ceux qui sont fabriqués à partir de matériaux biogènes, et les polymères (y compris les polymères pétrochimiques) qui sont biodégradables ; En effet, tous les polymères biosourcés ne sont pas biodégradables. D'autre part, certains polymères biodégradables peuvent être d'origine pétrochimique. Par conséquent, un biopolymère est un polymère qui est soit d'origine biologique, soit biodégradable, soit les deux. La biodégradabilité est ainsi une propriété relative à la structure chimique d'un matériau et elle est indépendante de son origine. Le marché des biopolymères ne cesse de croître et de se diversifier. La capacité de production mondiale de bioplastiques devrait passer d'environ 2,11 millions de tonnes en 2020 à environ 2,87 millions de tonnes en 2025. Les biopolymères constituent donc un domaine en plein essor, comme en témoigne l'augmentation de leur capacité de production et leurs perspectives (Figure I-3) [121].

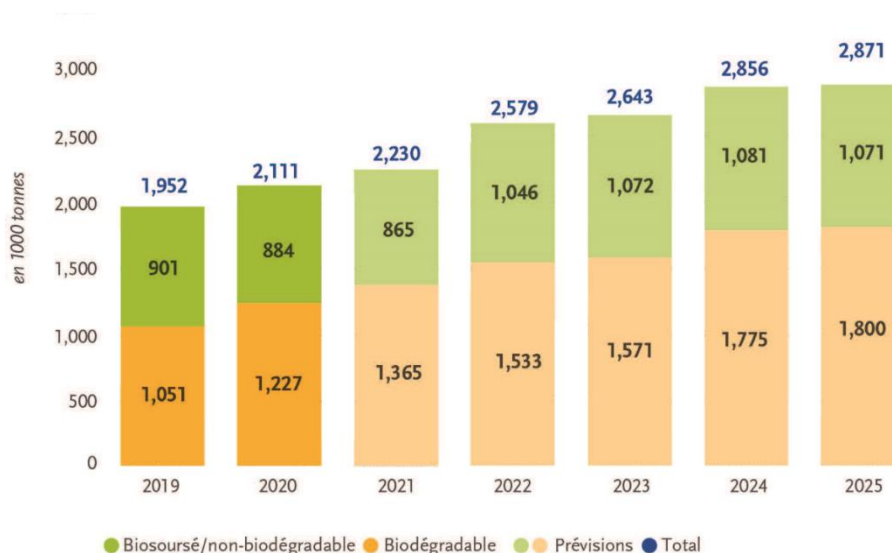


Figure I-3 : Capacités de production mondiales de bioplastiques 2019-2025

Les polymères biodégradables sont par définition ceux qui se dégradent sous l'action de microorganismes et/ou d'enzymes. La vitesse de biodégradation peut varier de quelques heures à plusieurs années selon l'architecture moléculaire du polymère en question.

Deux éléments essentiels du processus de biodégradation sont que le matériau doit être une source de nourriture pour les micro-organismes présents dans l'environnement dans lequel il est disposé et que la biodégradation doit avoir lieu dans un court laps de temps, généralement estimé à 6 mois [122].

Pour être qualifié de polymère biodégradable, un polymère doit respecter un certain nombre de critères, d'exigences, qui sont décrits dans les normes de spécifications, d'analyse et d'essais qui s'articulent entre elles. Pour chaque exigence, la norme de spécifications précise la méthode, en s'appuyant sur une ou plusieurs normes d'analyses et d'essais, les seuils, les durées d'essais et les modifications à la méthode si des conditions spécifiques sont nécessaires. En effet, les normes de spécifications préconisent l'utilisation d'une méthode définie dans une norme d'analyse et d'essais et peuvent préconiser des compléments et/ou modifications (par exemple température ou durée différentes de celles préconisées dans la méthode de la norme d'analyse et d'essais...). La biodégradabilité, en revanche, est indépendante des catégories, de sorte que les polymères biodégradables ne sont pas nécessairement d'origine naturelle.

Pour évoquer la fin de vie des polymères, le terme compostage est employé. Il fait référence à la réalisation de l'action de biodégradation en milieu aérobie dans des conditions spécifiques. Un polymère est dit **compostable** s'il peut subir une dégradation par des processus biologiques au cours du compostage pour produire du CO₂, de l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse à un taux compatible avec d'autres matériaux compostables connus et qui ne laisse aucun résidu visible, distinct ou toxique [123].

I.3.2.1. Mécanismes de dégradation des polymères

Bien que la biodégradation soit généralement définie comme une dégradation causée par l'activité biologique, elle se produit généralement simultanément à une dégradation abiotique telle que la photo-dégradation par les rayonnements et la simple hydrolyse, l'oxo-dégradation par oxydation chimique ou enzymatique si les matériaux sont hydrosolubles et se désagrègent sous l'effet d'humidité, ou d'une oxydation dans le cas des oxodégradables qui se fragmentent par oxydation des liaisons, la thermo-dégradation par la chaleur, la dégradation mécanique sous l'effet de contraintes mécaniques, une bio-fragmentation dans le cas des polymères contenant des additifs qui fragmentent le polymère en petits morceaux et la biodégradation induite par l'action de micro-organismes, et parfois même est initiée par celle-ci. En général, la biodégradation se fait en trois étapes [124] :

I.3.2.1.1. Première étape : Détérioration abiotique et biotique

Il s'agit de la première étape à la fin de la durée de vie utile du polymère où il commence à perdre ses propriétés physiques et structurelles. Il peut être testé quantitativement par des modifications de la résistance à la traction à l'élasticité et de la fragilité du matériau.

La plupart des mécanismes de dégradation initiale peuvent être considérés comme abiotiques, car ils impliquent des actions physiques et chimiques, mais pas des actions biologiques. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, il s'agit d'une méthode notable de réduction de la taille car elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). La dégradation oxydative est un processus couplé à la dégradation thermique et photophysique et implique la réaction de l'oxygène avec le polymère. La dégradation hydrolytique est un processus qui nécessite la présence de groupes hydrolysables tels que les groupes esters ou amides présents dans l'amidon, les polyesters, les polyanhydrides, les polycarbonates, les polyamides ou les polyuréthanes. Ces composés absorbent l'humidité de l'environnement, ce qui entraîne le clivage hydrolytique des chaînes polymères sous l'action d'agents chimiques ou d'enzymes. Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...) [125].

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

I.3.2.1.2. **Seconde étape : Biofragmentation**

Une fois qu'un polymère se fragmente en chaînes plus courtes (oligomères), il devient plus vulnérable à une "attaque" enzymatique (biologique). La biodisponibilité du matériau augmente car il est physiquement et chimiquement plus accessible à l'action des micro-organismes et des enzymes qu'ils sécrètent.

Les enzymes peuvent être libérées dans l'environnement par les micro-organismes pour agir directement sur le matériau, ou les micro-organismes peuvent compter sur des facteurs abiotiques pour le briser en morceaux suffisamment petits pour leur permettre de pénétrer dans la cellule afin d'être hydrolysés. Le taux de décomposition dépend de la nature du polymère. Les fragments linéaires non réactifs seront plus difficiles à l'accès pour les enzymes, par rapport aux polymères ayant plusieurs groupes fonctionnels.

I.3.2.1.3. **Troisième étape : Assimilation microbienne et minéralisation**

L'étape finale de la biodégradation est l'assimilation des monomères dans un micro-organisme pour générer de la biomasse cellulaire, H₂O et CO₂/CH₄, selon la disponibilité de l'oxygène. La vitesse de la bioassimilation peut être quantifiée principalement en mesurant l'évolution du gaz, ou si une réaction est effectuée dans un bioréacteur, par l'augmentation de la biomasse du micro-organisme choisi. Outre l'oxygène, d'autres facteurs environnementaux affecteront à la fois la

fragmentation et le taux de dégradation microbienne, tels que le pH, la température, la teneur en humidité, etc.

I.3.2.2. **Dégradation biologique des polymères**

La dégradation microbiologique peut se faire par l'action d'enzymes ou de sous-produits (tels que les acides et les peroxydes) sécrétés par des micro-organismes (bactéries, levures, champignons, etc.). De plus, les macroorganismes peuvent digérer les polymères et provoquer un vieillissement mécanique, chimique ou enzymatique.

Dans l'étape de dépolymérisation ou de clivage de chaîne qui se produit normalement en dehors de l'organisme en raison de la taille de la chaîne de polymères et de la nature insoluble de nombreux polymères, les enzymes extracellulaires sont responsables de cette étape, agissant soit de manière endo (clivage aléatoire sur les liaisons internes des chaînes de polymères), soit de manière exo (clivage séquentiel sur les unités monomères terminales de la chaîne principale). Une fois que des fragments oligomériques ou monomériques de taille suffisamment petite sont formés, ils sont transportés dans la cellule où ils sont minéralisés. À ce stade, la cellule tire généralement son énergie métabolique du processus de minéralisation. Les produits de ce processus, à part l'adénosine triphosphate (ATP), sont des gaz (par exemple, le CO₂, CH₄, N₂ et l'H₂), l'eau, les sels et les minéraux, et la biomasse. De nombreuses variantes de cette vue générale du processus de biodégradation peuvent se produire, en fonction du polymère, des organismes et de l'environnement avec implication d'enzymes [120].

Le degré et la vitesse de biodégradation d'un polymère sont directement liés à sa conception (composition, forme et épaisseur) mais sont également fortement influencés par les conditions du milieu. Les caractéristiques importantes qui influent sur la dégradation et l'érosion des polymères chimiques comprennent :

- i) Le type de liaison chimique,
- ii) Le pH,
- iii) La température,
- iv) La composition du copolymère
- v) L'absorption d'eau (hydrophilie).

Selon la littérature, des micro-organismes tels que les champignons et les bactéries sont impliqués dans le processus de biodégradation des PUs. Ces derniers sont susceptibles à l'attaque des communautés fongiques du sol ainsi que des bactéries qui produisent des enzymes spécifiques (polyuréthane-estérase) extracellulaires et intracellulaires qui jouent un rôle prédominant dans le processus de biodégradation des polyuréthanes [126].

I.3.3. Tests d'étude et d'évaluation de la biodégradabilité

Ces dernières années, de nombreux efforts ont été déployés pour normaliser les méthodes de mesure de la biodégradation des polymères, ce qui a abouti à la publication de diverses normes et protocoles par l'Organisation internationale de normalisation (ISO), l'American Society for Testing and Materials (ASTM International), des agences gouvernementales et d'autres organisations professionnelles. Les tests d'évaluation de la biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide comme le sol ou aqueux comme l'eau douce ou l'eau de mer.

Le test de biodégradabilité permet de mesurer précisément le taux de bioassimilation du matériau par les microorganismes du milieu, en mesurant la production de CO₂ (ou la consommation d'O₂ issue de la biodégradation du matériau) en conditions aérobies et la production de CH₄ en conditions anaérobies. Cette mesure de la biodégradation ultime permet de vérifier que les polymères constituants sont aptes à se biodégrader complètement. En fonction des conditions du milieu, cette biodégradation complète prendra plus ou moins de temps. Dans le cas des polymères biodégradables, il existe des normes spécifiques à chacun des milieux : méthanisation, compostage industriel, compostage domestique, sol, eau douce et eau de mer. Les domaines les plus pourvus sont très largement le compostage et l'eau de mer. Pour chacun de ces milieux, les normes jugées les plus pertinentes et représentatives sont présentées dans le Tableau I-4 [128, 129].

Les principales méthodes d'essai normalisées pour l'évaluation de la biodégradation des polymères dans le sol sont les normes : l'ISO 17556, ISO 14855, ASTM D5988 et NF U52-001 qui déterminent la vitesse de biodégradation dans des conditions normalisées. Outre les méthodes d'essai de biodégradation, des seuils de réussite et un calendrier doivent également être définis afin de déterminer si les produits d'origine biologique se biodégraderont suffisamment dans les conditions du sol. Il n'existe actuellement aucune spécification internationale définissant les critères de biodégradation des produits d'origine biologique dans le sol [117]. Il existe cependant plusieurs normes nationales, comme la norme australienne AS 5810 ou la norme française NF T 51-800. Pour la biodégradabilité dans le sol, plusieurs normes sont disponibles, dont des normes internationales (ISO 17556 et ISO 11266). La plus récente est la norme EN 17033 (publiée en 2018) qui spécifie les exigences relatives aux films biodégradables fabriqués à partir de matériaux thermoplastiques à utiliser pour les applications de paillage dans l'agriculture et l'horticulture et qui ne sont pas destinés à être enlevés.

Tableau I-4 : Tableau récapitulatif du panorama des normes les plus pertinentes concernant les polymères biodégradables

Milieu		Méthanisation	Compostage industriel	Compostage domestique	Sol	Eau Douce	Eau de mer
Spécifications			NF EN 13432 NF EN 14995 ISO 8606 ISO 17088	NF T51-800	NF EN 17033 NF U52-001		ASTM D7081 (annulée en 2014) ISO DIS 22403
Analyse et essais ou lignes directrices	Caractérisation		Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications		Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications
	Biodégradabilité	NF EN ISO 14853 NF EN ISO 15985 ISO 13975 ASTM D5511-18 ASTM D5526-18 ASTM D5210-07 (annulée en 2016)	NF EN ISO 14855-1 et 2 (compost) NF EN ISO 14851 et 14852 (eau douce) ASTM D5338	NF EN ISO 14855-1 et 2 (compost) NF EN ISO 14851 et 14852 (eau douce)	NF U 52001 NF EN ISO 14851 ou 14852 NF EN 14046 EN ISO 17556 EN ISO 11266 ASTM D5988	NF EN ISO 14851 NF EN ISO 14852	ISO 14851 et 14852 ISO 14855 ISO 16221 ISO 22404 ISO 18830 ISO 19679 ASTM D6400 ASTM D5538 ASTM D6002 ASTM D6691 ASTM D7473 ASTM D7991
	Désintégration		NF EN 14045 PR NF EN ISO 16929 NF EN ISO 20200	NF EN 14045 PR NF EN ISO 16929 NF EN ISO 20200			ISO DIS 22766
Qualité du milieu			Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications		Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications
Écotoxicité			OCDE 208	OCDE 208 ISO 11269	OCDE 208 ISO 11268-1 et 2 NF EN ISO 8692 NF EN ISO 11268-1 NF 11269-2 NF ISO 15685		Polytox, microtox, Toxicité aigue

Actuellement, il n'existe pas de norme fournissant des critères clairs de succès/échec pour la dégradation des polymères dans l'eau de mer [128]. Mais pour ce qui est du sol, du fait de la nature différente et complexe de ce milieu, les tests réalisés dans l'eau ne sont pas forcément les mieux adaptés et la biodégradabilité peut être différente. En effet, dans le sol, les substrats sont beaucoup moins disponibles et accessibles car c'est un milieu solide, ils peuvent s'adsorber aux particules de sol ; de plus le sol est moins bien oxygéné, et enfin les micro-organismes sont différents. Il existe des normes qui citent des méthodes possibles pour évaluer la biodégradabilité dans le sol mais sans donner de détails, comme dans le cas de la norme ISO 14239 [129]. La norme EN13432 spécifie les exigences de biodégradabilité des emballages et les tests à mettre en œuvre pour évaluer leur transformation sous forme de compost [118]. Le premier critère porte sur les caractéristiques des matériaux et fixe la composition en matière organique (au minimum 50 %) et la concentration maximum pour 11 métaux lourds (Tableau I-5).

Tableau I-5 : Concentration maximum en métaux lourds selon la norme EN13432

Métal	ppm	Métal	ppm	Métal	ppm	Métal	ppm
Zn	< 150	Cr	< 50	Ni	< 25	Se	< 0,75
Pb	< 50	Cd	< 0,5	As	< 5	Hg	< 0,5
Cu	< 50	Mo	< 1	F	< 100		

I.3.4. Matières biologiques des matériaux polymères

Les conditions de détermination de la teneur en matières biologiques des matériaux polymères « *Biobased content* » sont décrites dans la norme ASTM D6866-20 [130]. L'approche est basée sur la quantité de carbone d'origine biologique en tant que fraction de la teneur totale en carbone organique. En effet, le remplacement du carbone fossile par du carbone d'origine végétale dans les polymères offre la possibilité d'éliminer le carbone présent sous forme de CO₂ dans l'environnement et de l'incorporer dans une molécule de polymère par photosynthèse de la biomasse végétale dans un délai court de 1 an (cultures agricoles, algues) à 10 ans (plantations de bois et d'arbres à courte rotation) en harmonie avec le cycle du carbone biologique de la nature. Les polymères fabriqués à partir de ressources fossiles qui se forment à partir de la biomasse végétale sur des millions d'années et ne peuvent donc être crédités d'aucune élimination de CO₂ dans l'environnement, même sur une échelle de temps de cent ans (la période utilisée pour mesurer le potentiel de réchauffement climatique, GWP₁₀₀). L'empreinte carbone et environnementale des procédés (résultant du processus de conversion de la matière première en produit) est par conséquent améliorée [131].

I.3.5. Biodégradation dans le sol

I.3.5.1. Généralités sur le sol

Le terme "sol" se rapporte à la couche extérieure de la surface terrestre qui s'est fragmentée par altération au cours des âges. Il s'est formé initialement par désintégration et décomposition des roches par des processus physiques et chimiques et est influencé par l'activité et l'accumulation. Les sols forment une interface étroite entre l'atmosphère et la lithosphère et ceci en possédant des éléments des deux, ainsi qu'une gamme variée d'organismes et de matériaux d'origine biologique. En raison de leur position d'interface dans l'environnement, ils jouent un rôle éminent dans les grands cycles biogéochimiques et le devenir des substances polluantes [132].

I.3.5.2. Composition du sol

Le sol n'est pas un environnement homogène. Il est affecté par plusieurs paramètres non contrôlés. La température, contrôlée par le climat régional et les fluctuations saisonnières ; la teneur en eau du sol, qui dépend d'une part des précipitations (également un facteur climatique) et de l'irrigation (si et quand elle est appliquée) et, d'autre part, est influencée par la capacité de rétention d'eau du sol ; la composition chimique (composés minéraux et matière organique), un facteur géographique et climatique ; et enfin le pH. Tous ces facteurs réunis dans des combinaisons différentes créent des environnements différents et affectent fortement l'écologie du sol. Le premier dilemme rencontré lorsque l'on aborde la question de la prévision de la biodégradation dans le sol est la définition des paramètres environnementaux auxquels le polymère sera exposé et celui qui doit être pris en compte lors de la planification d'un système de test. Ce problème était moins critique lors de la définition du schéma de biodégradabilité dans les conditions de compostage, étant donné que la variabilité de l'environnement de compostage est faible. L'environnement de compostage est une niche écologique plutôt homogène et peut être considéré comme un microcosme cohérent. Cela est dû au fait que le compost est le résultat d'un processus industriel. D'autre part, les facteurs environnementaux présents dans le sol peuvent être très différents et, par conséquent, le taux de dégradation peut être différent [133]. Le sol est composé de trois phases naturelles :

I.3.5.2.1. La phase solide

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

Fraction minérale : La fraction minérale représente l'ensemble des produits de la dégradation physique puis chimique de la roche mère. Elle représente à elle seule 93 à 95% du poids total du sol. Elle est composée d'éléments de tailles très diverses provenant de la fragmentation plus ou moins poussée de la roche mère originelle [134]. On les classe, en fonction de leur volume, en cailloux, graviers, sables grossiers, sables fins et limons, Tableau I-6.

Fraction organique : La matière organique du sol (MO) est formée de résidus végétaux et animaux. Elle est importante pour deux raisons principales : elle représente un réservoir de nutriments et elle améliore la structure du sol. Généralement, la majorité des sols (y compris la plupart des sols agricoles) ont une teneur en MO relativement pauvre, allant de 0,5 à 10%. Malgré la contribution mineure par rapport à la masse totale des minéraux, la MO a un rôle crucial pour la fertilité des sols et exerce une profonde influence sur la biodégradabilité [120].

Tableau I-6 : Classement des particules minérales en fonction de leur taille [135]

Particule minérale	Taille (mm)
Argiles	0 à 0,002
Limons fins	0,002 à 0,02
Limons grossiers	0,02 à 0,05
Sables fins	0,05 à 0,2
Sables grossiers	0,2 à 2

I.3.5.2.2. La phase liquide

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

I.3.5.2.3. La phase gazeuse

Elle est constituée de l'air du sol qui est composé de mélange de CO₂, O₂, N₂, CH₄ et H₂S et le gaz issu de la respiration et de la décomposition des organismes : CO₂, H₂, CH₂, NH₃, N₂O, ...

I.3.5.3. Propriétés physico-chimiques du sol

Le sol va avoir différentes caractéristiques à partir de sa composition (phases solide, liquide et gazeuse) que l'on peut déterminer en effectuant des analyses physico-chimiques [120]:

I.3.5.3.1. **La texture**

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

I.3.5.3.2. **La structure**

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

I.3.5.3.3. **La porosité**

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

Macroporosité : les vides sont $> 50 \mu\text{m}$, pouvant être remplis par l'eau de gravité rapidement drainée et souvent colonisés par les racines moyennes. Elle dépend surtout de la structure.

Mésoporosité (porosité capillaire) : elle est constituée des vides de $0,2$ à $50 \mu\text{m}$ retenant l'eau utile aux plantes. Elle dépend beaucoup de la texture.

Microporosité : les vides sont $< 0,2 \mu\text{m}$ et retiennent l'eau inutilisable.

I.3.5.3.4. **La perméabilité du sol**

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

I.3.5.3.5. **Capacité de rétention en eau**

C'est la masse d'eau qui s'évapore du sol saturé d'eau lorsque le sol est séché jusqu'à une masse constante à 105°C , divisée par la masse sèche du sol sec.

I.3.5.3.6. **Le pH**

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

I.3.5.3.7. **L'humidité**

C'est la masse d'eau qui s'évapore du sol quand il est séché à masse constante à 105°C divisée par la masse du sol.

I.3.5.3.8. **Le rapport C/N**

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

I.3.5.3.9. **La température**

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

I.3.5.4. **Microbiologie du sol**

La microbiologie des sols a pour objet principal l'étude des interactions entre les communautés microbiennes et les autres composants de l'écosystème sol-végétation [120].

Il existe plus de 200 genres bactériens identifiés et un seul échantillon de sol peut contenir plus de 4000 bactéries génétiquement distinctes. La plus grande population est située dans la couche arable, à quelques millimètres sous la surface, car les conditions de température, d'humidité, d'aération et de nourriture sont plus favorables. Le rayonnement solaire réduit la distribution des bactéries à la surface. Plus profondément dans le sol, les bactéries sont contrôlées par la disponibilité des nutriments, la teneur en eau, le pH, la teneur en O₂ et en CO₂ et la température.

Les organismes vivants du sol sont principalement responsables des processus continus de synthèse et de dégradation de la matière organique : ils remplissent des fonctions environnementales essentielles et contribuent à la fertilité du sol par plusieurs réactions biochimiques qui améliorent la structure du sol et transforment la matière organique en nutriments nécessaires à la vie.

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

II.1. Réactifs chimiques employés

Les réactifs chimiques utilisés dans le cadre de cette étude, sont mentionnés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Réactifs chimiques employés

Produit	Formule chimique	N° Cas	Densité (g/cm ³)	Poids moléculaire g/mol)	Fournisseur
Huile de Tournesol brute	-	-	-	-	Cevital
Peroxyde de dihydrogène (30%)	H ₂ O ₂	7722-84-1	1,11	34,01	Biochem Chemopharma
Acide bromhydrique (40%)	HBr	10035-10-6	1,49	80,9	
Acide formique (98 - 100%)	HCOOH	64-18-6	1,22	46,03	Scharlau
Éthanol (>99,8%)	CH ₃ CH ₂ OH	64-17-5	0,81	46,07	
Acide chlorhydrique 37 %	HCl	7647-01-0	1,19	36,46	
Acide acétique glacial (99,9-100%)	CH ₃ COOH	64-19-7	1,05	60,05	Chem-Lab NV
Potassium Hydrogène phtalate (>99,5%)	C ₈ H ₅ KO ₄	877-24-7	-	204,23	Fluka Chemika
Fluorure de Sodium	NaF	7681-49-4	2,8	41,98	
Sel de Mohr	Fe(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ ·6H ₂ O	7783-85-9	-	392,13	
Dichromates de Potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	7778-50-9	2,7	294,18	
Tri fluorure de bore (BF ₃ 13-15 % dans le méthanol)	BF ₃ ·2(CH ₃ OH)	2802-68-8	0,86	131,89	Sigma-Aldrich
Violet de gentiane Hexamethylpararosaninechloride	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl	548-62-9	-	407,98	
Méthanol (>99,7%)	CH ₃ OH	67-56-1	0,79	32,04	
P-toluène sulfonyle isocyanate (p- TSI)	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ NCO	4083-64-1	1,291	197,21	
2-Propanol (99,5%)	(CH ₃) ₂ CHOH	67-63-0	0,785	60,10	
Tetrabutyl ammonium hydroxyde 30-hydraté (>98%)	(C ₁₆ H ₃₇ NO·30H ₂ O)	147741-30-8	-	799,93	
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	109-66-0	0,62	72,15	
Chlorure de calcium dihydraté	CaCl ₂ ·2H ₂ O	10035-04-8	1,85	147,01	
Chlorure de fer (III) hexahydraté	FeCl ₃ ·6H ₂ O	10025-77-1	1,82	270,29	
Soude caustique (pastilles)	NaOH	1310-73-2	2,1	40,00	
Confort* Polyol P0010	-	9082-00-2	1,018	-	Confortchem
Silicone - Niax L-6186	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	63148-62-9	0,853	162,38	Momentive Performance Materials Inc.
Catalyseur à base d'amine Niax*A-33	-	-	-	-	
Étain stanneux KOSMOS® 29	-	-	-	-	Evonik - SpecialChem
Lupranat® T80A mélange d'isomères 80% 2,4-et 20 % 2,6-TDI.	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	26471-62-5	1,22	174,15	BASF Polyurethanes GmbH
Gélose nutritive – Agar ISO	-	-	-	-	CondaLab

II.2. Élaboration des mousses de polyuréthane

L'Élaboration des mousses polyuréthanes biosourcées est faite en trois étapes :

- D'abord, des quantités de l'huile de tournesol époxydée (HTE) sont préparées avec optimisation des conditions opératoires donnant de meilleurs résines avec de grands rendements de conversion en oxirane.
- La deuxième étape consiste à synthétiser des quantités des polyols à base de l'huile de tournesol époxydée (HT-Ps) avec différents degrés de fonctionnalisation.
- La troisième partie consiste à préparer une série de mousses PUs à partir des différents mélanges des HT-Ps et d'un polyol industriel.

II.2.1. Modification chimique de l'huile de tournesol

II.2.1.1. Époxydation de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol brute (HT) d'une densité moyenne de 0,925 à 20°C et d'une viscosité de 45 cSt a été aimablement fournie par le "groupe CEVITAL" (Bejaia, Algérie) et utilisée sans aucune purification.

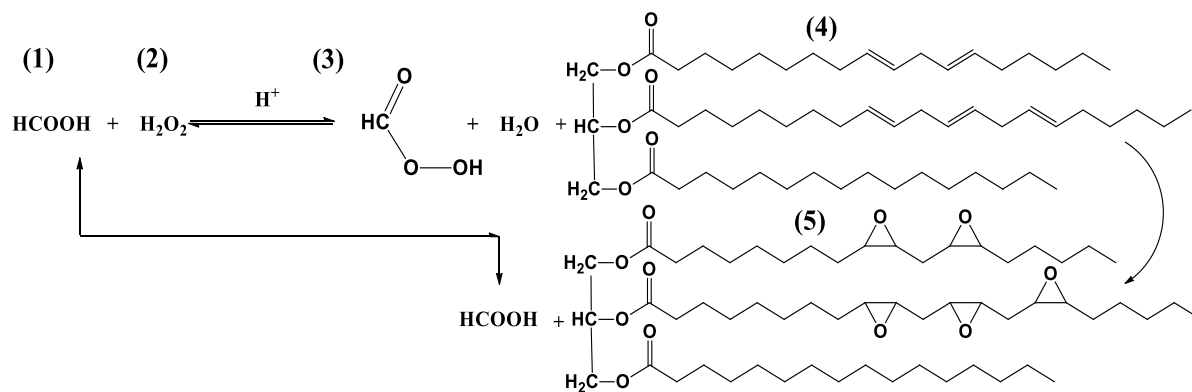
L'HTE est obtenue par la réaction d'un peracide avec les insaturations des molécules d'huile végétale. La méthode d'époxydation utilisant l'acide performique généré *in situ* avec les insaturations des molécules d'huile végétale, telle que rapportée par *Mungroo et.al.* est utilisée [88], la même procédure est utilisée pour tous les essais expérimentaux portant sur des paramètres différents.

Les réactions d'époxydation sont effectuées dans un ballon tri-cols en verre à fond rond de 500 ml, muni d'un réfrigérant à reflux lié à travers le col central, une thermo-électrode est insérée dans le réacteur à travers le second col, quand le troisième col sert à l'introduction des réactifs, le ballon est chauffé par une plaque chauffante électrique munie d'un thermocouple pour un contrôle rigoureux de la température de $\pm 1^\circ\text{C}$ de celle souhaitée.

Une quantité de l'HT est introduite dans le réacteur sous une agitation continue, l'huile est acidifiée avec une quantité requise d'acide formique HCOOH (catalyseur), puis le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (1,5 mole de peroxyde d'hydrogène par mole d'insaturations éthyléniques) est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel avec une augmentation progressive de la température jusqu'à température opératoire souhaitée. L'introduction rapide de ce réactif provoque un développement excessif d'oxygène du à la décomposition de H₂O₂ à haute température, des mesures de protection strictes sont fortement recommandées. Après addition

complète du peroxyde d'hydrogène, le mélange est agité en continu. À la fin de la réaction, l'HTE obtenue (phase organique) est séparée des traces d'acides libres par extraction liquide-liquide au moyen d'une ampoule à décanter, par lavages successifs avec de l'eau distillée chaude jusqu'à pH neutre de la dernière eau de rinçage.

Le mécanisme réactionnel est représenté dans le Schéma II-1 :



- (1) Acide formique
- (2) Peroxyde d'hydrogène
- (3) Acide performique
- (4) Structure moyenne représentative de l'huile de tournesol
- (5) Structure moyenne représentative de l'huile de tournesol époxydée.

Schéma II-1 : Représentation schématique des produits de réaction d'époxydation de l'huile de tournesol

II.2.1.2. Optimisation de la température

L'effet de la température de réaction sur le rendement de la conversion de formation d'oxirane est rigoureusement contrôlé afin de fixer la température optimale de synthèse. La réaction d'époxydation a été effectuée à un ratio molaire de fonctionnalité (C=C : HCOOH : H₂O₂) de 1:0.5:1.5 sous forte agitation magnétique de 1500 tr/min.

Une quantité appropriée du mélange réactionnel est retirée toutes les heures, purifiée et la teneur en oxirane (% I.O) est évaluée.

La température est fixée à 40, 50, 60 °C, et les produits d'époxydation obtenus sont nommés HTE-40, HTE-50 et HTE-60 respectivement.

Le progrès de l'époxydation est suivi par la détermination de la teneur en oxirane et l'indice d'acide (I.A) afin de déterminer le pourcentage de conversion.

II.2.2. Synthèse des polyols à base d'huile de tournesol époxydée

Les réactions d'hydroxylation sont réalisées au laboratoire dans un réacteur comme décrit précédemment pour la réaction d'époxydation, en utilisant l'HTE comme matière première selon les travaux de *Irinislimane et al.* [137,138]. Les HT-*Ps* sont obtenus par époxydation

suivie d'une ouverture du cycle d'oxirane en présence des donneurs de protons. Les réactions d'ouverture de cycle oxirane utilisant un mélange d'eau, de méthanol (CH₃OH) et de (BF₃.2CH₃OH) sont schématisées dans le Schéma II-2. La réaction est considérée comme terminée lorsque le % I.O du polyol est inférieur à 0,05 %.

Les polyols obtenus sont des liquides de couleur jaune pâle qui peuvent réagir avec les isocyanates pour former des PUs.

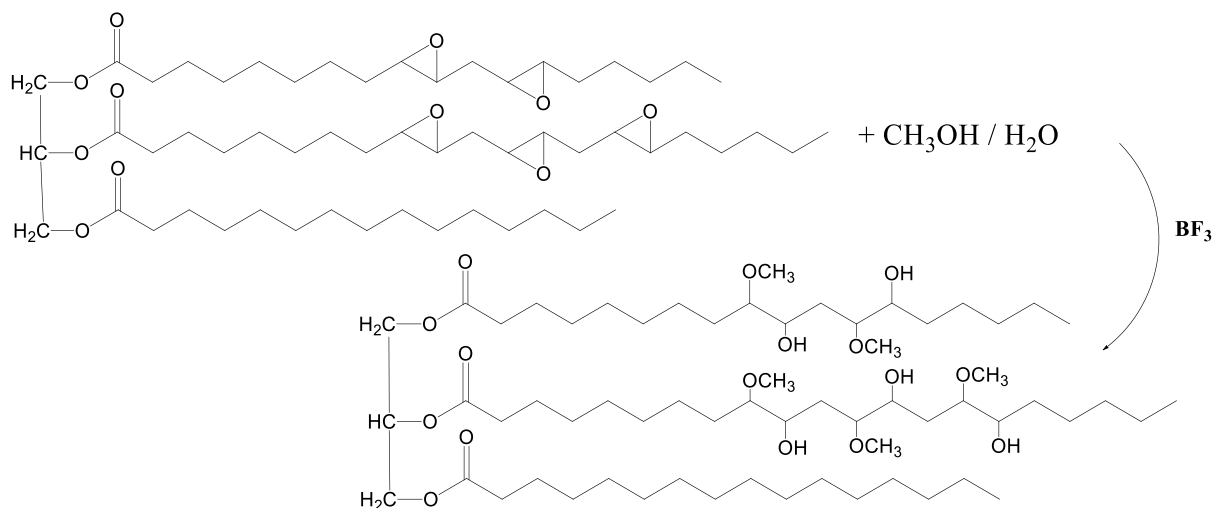


Schéma II-2 : Conversion de l'HTE en polyol via la réaction d'ouverture des cycles d'oxirane en présence du méthanol et de BF₃. 2MeOH comme catalyseurs

II.2.2.1. Optimisation des conditions opératoires de synthèse des polyols

Après la mise en œuvre d'une série de réactions dans lesquelles le catalyseur BF₃. 2MeOH est utilisé selon un mécanisme cationique de type SN₁, et dans le but d'optimiser les conditions opératoires, la méthodologie expérimentale est effectuée selon les travaux de *Irinislimane et al.* [138]. Les trois variables d'entrée sont : le pourcentage de méthanol (par 100 g d'HTE), le pourcentage de catalyseur et la température (le temps a été fixé à 5 h pour toutes les réactions).

Les domaines d'études sont représentés dans le Tableau II-2 :

Tableau II-2 : Domaine d'étude des différents paramètres opératoires de la réaction d'alcoolyse

Paramètre	-1	0	1
Méthanol (g)	100	150	200
% BF ₃	0,2	0,35	0,5
T (°C)	40	55	70

À partir des résultats des synthèses des différents polyols décrites, les formulations sélectionnées, les biopolyols sont nommés HT-P1, HT-P2, HT-P3, ... en fonction de leur formulation.

II.2.2.2. Réaction de polyaddition pour la synthèse des mousses PUs

Les polyols HT-Ps sont utilisés comme substituts du polyol industriel pour l'élaboration des mousses PUs. Le polyol industriel Confort P0010 est utilisé dans cette étude. Les mousses PUs sont obtenues à l'échelle du laboratoire en adoptant une technique en discontinu à partir de deux composants (A et B) ; plusieurs expériences sont menées en faisant varier les quantités de polyols, de diisocyanates, de catalyseur et de tensioactif mélangés jusqu'à l'obtention d'une mousse acceptable. Les systèmes de PU sont modifiés en remplaçant les polyols commerciaux dans les prémélanges par 20, 40, 60, 80 et 100 % en poids des HT-Ps synthétisés. La quantité de HT-P utilisée dans la formulation de la mousse est basée sur l'indice d'hydroxyle (#OH).

Les polyols sont préchauffés à 40 °C, mélangés avec tous les ingrédients (allongeurs de chaîne, émulsifiant au silicone, agent gonflant, catalyseurs), à l'exception de l'octoate d'étain et des isocyanates, puis pesés dans un gobelet en papier (modèle *Candyking Group*) et agités vigoureusement à l'aide d'un agitateur vertical à hélice à couple constant (*WisdWiseStir*[®], modèle *HS-30D*) pendant 120 secondes à environ 1500 tr/min pour assurer un mélange homogène. Ensuite, le tensioactif octoate d'étain est ajouté au réacteur et mélangé pendant 10 secondes. À la fin de la période de mélange, le di-isocyanate pré-pesé (composant B) est ajouté et le mélange s'est poursuivi pendant 20 secondes supplémentaires, avant d'être rapidement versé dans un moule en aluminium préchauffé et laissé à monter et à durcir à température ambiante. Le mélange réactionnel est expansé dans le moule ouvert dans une direction verticale. Après 10 minutes, la mousse est prête à être démoulée du récipient pour ouvrir les fenêtres de la cellule et empêcher le rétrécissement. Des tests sont effectués après vieillissement de la mousse à ~23°C dans une humidité relative de 50% pendant deux semaines. Un exemple de calcul de formulation de la mousse est détaillé dans l'ANNEXE I.

II.2.2.3. Choix des formulations des mousses PUs

Les propriétés physicomécaniques et morphologiques des PUs sont généralement influencées par le #OH de mélange des polyols. L'indice d'hydroxyle (#OH) du mélange des polyols a été calculé comme suit :

$$\#OH_P = (\#OH_{P0010} \times m_{P0010}) + (\#OH_{HT-P} \times m_{HT-P}) \quad \text{Équation II-1}$$

Où : #OH_p est l'indice d'hydroxyle du mélange des polyols, #OH_{P0010} est de 44,0 mg KOH/g, #OH_{HT-P} est l'indice d'hydroxyle du HT-P, m_{HT-P0010} est le poids du polyol P0010 et m_{HT-P} est le poids du HT-P.

L'indice d'isocyanate (NCO), terme largement utilisé dans la technologie des mousses de PU, indique l'excès d'isocyanates par rapport à la quantité théorique nécessaire pour la réaction (1 : 1) avec tout OH actif exprimé en termes de pourcentage (c'est-à-dire 1 : 1 = 100).

$$\text{Donc, l'Indice d'isocyanate} = \frac{\text{quantité réelle de NCO utilisée}}{\text{quantité théorique de NCO requise}} \times 100 \quad \text{Équation II-2}$$

Pour les mousses soufflées à l'eau, une molécule d'eau peut consommer deux équivalents d'isocyanates (un pour générer du CO₂ et un pour réagir avec l'amine produite). Ainsi, l'indice NCO est :

$$\text{Indice NCO} = \frac{\text{nombre d'équivalents de NCO} \times 100}{\text{Nombre d'équivalents de polyol (OH)} + 2 \times (\text{nombre de moles d'H}_2\text{O})} \quad \text{Équation II-3}$$

L'indice d'isocyanates est ajusté pour le mélange afin d'obtenir des mousses stables et l'indice de NCO (NCO:OH) est ajusté pour le système afin d'obtenir des mousses stables et non effondrées. Le poids équivalent d'isocyanates requis pour 100 parties de polyol a été calculé par les équations 2, 3, 4, 5 et 6 respectivement [28]. Pour évaluer l'effet de l'indice NCO sur les caractéristiques des mousses de PU, le rapport molaire NCO:OH a été modifié de 0,9:1 à 1,1:1 pour chaque mélange de HT-P. La teneur en eau des polyols a été prise en compte dans les calculs. La masse totale des réactifs a été fixée à 300 g, les autres facteurs de la formulation de la mousse tels que les catalyseurs, la teneur en eau et le tensioactif sont maintenus constants. La désignation et la formulation des mousses de PU synthétisées sont indiquées dans le Tableau II-3. Les mousses sont nommées PU-F1-20, PU-F1-40, PU-F1-60, PU-F1-80, PU-F2-20, PU-F2-40...etc., en fonction du type et de la teneur en HT-P du mélange. La mousse PU-com a été préparée en utilisant uniquement du polyol pétrochimique. Les échantillons sont soumis à une sélection visuelle et à divers tests spectroscopiques et mécaniques pour évaluer les caractéristiques structurelles et physiques.

Les formulations donnant les meilleurs résultats ont été sélectionnées.

$$\text{Poids du TDI requis} = (p. eq_{TDI}) \frac{100}{p. eq_P} \quad \text{Équation II-4}$$

$$wt_{\text{TDI}} = \left(\frac{\text{NCO}}{100}\right) (p.\text{eq}_{\text{TDI}}) \left(\frac{100}{p.\text{eq}_P} + \frac{n.p_{\text{H}_2\text{O}}}{p.\text{eq}_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad \text{Équation II-5}$$

$$p.\text{eq}_P = \frac{(56,1)(1000)}{\#\text{OH}_P} \quad \text{Équation II-6}$$

Où : p.eq.TDI est un poids équivalent d'isocyanates, (56.1) (1000) est un poids équivalent de KOH (mg/g), p.eq.P est le poids équivalent de polyol, #OH est l'indice OH du polyol, n.p.TDI est le nombre de parties en poids d'isocyanates, NCO est l'indice préféré d'isocyanates, n.p.H₂O est le nombre de parties en poids d'eau, p.eq.H₂O est un poids équivalent d'eau.

Tableau II-3 : Désignation et formulation des mousses PUs élaborées

Réactifs (% massique)	Mousses PUs						
	PU-com	PU-F1-100	PU-F1-60	PU-F1-40	PU-F2-100	PU-F2-60	PU-F2-40
Polyol pétrochimique	100	-	40	60	-	40	60
HT-Polyol	0	100	60	40	-	-	-
Surfactant silicone	2	2	2	2	2	2	2
Catalyseur - amine	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Catalyseur - octoate d'étain stanneux	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Eau	3	3	3	3	3	3	3
n-pentane	6	6	6	6	6	6	6
Indice de TDI	0,9-1,10						

II.3. Caractérisation des produits synthétisés

II.3.1. Analyses chimiques

a) Dosage de l'indice d'acidité et de l'indice d'iode

L'indice d'acidité (I.A) de l'huile de tournesol a été analysé par dosage des fonctions acides carboxyliques. Ce dosage est réalisé en présence de phénolphtaléine selon la méthode : officielle AOCS Cd 3a-63 [139] (ANNEXE VI). L'indice d'iode (I_I) est déterminé selon la méthode officielle AOCS Cd 1d-92 [140].

b) Dosage de l'indice d'oxirane

La teneur en époxy ou la teneur en oxirane (% I.O) est la propriété la plus importante des huiles époxydées. Les méthodes titrimétriques sont généralement utilisées pour la détermination quantitative des groupes époxy. La méthode est basée sur la réaction d'ouverture rapide du cycle des groupes époxy pour former des halohydrines lorsque l'époxyde réagit avec des hydrohalogénures [141].

Le dosage de l'indice d'oxirane est déterminé par la méthode directe avec une solution d'acide bromhydrique dans de l'acide acétique selon la méthode officielle AOCS Cd 9-57 comme suit: Une masse d'environ 0,5g d'HTE diluée dans 10 ml d'acide acétique glacial est introduite dans un erlen meyer de 100 ml. 05 gouttes de l'indicateur coloré, le violet de gentiane, sont rajoutées sous une agitation continue. On arrête le dosage dès l'apparition de la couleur bleue-verte.

L'indice d'oxirane est déterminé selon l'Équation II-7:

$$\% I. O_{HT} = 1,6 \times V_{HBr} \times \frac{N_{HBr}}{m_{HT}} \quad \text{Équation II-7}$$

La solution 0,1 N d'acide hydrobromique (HBr 40%) est préalablement préparée dans l'acide acétique glacial. La vérification de la normalité exacte N de la solution d'HBr se fait 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. Quelques gouttes de violet de gentiane sont rajoutées et l'ensemble est dosé avec la solution d'HBr. La normalité exacte N est calculée suivant l'Équation II-8:

$$N_{HBr} = \frac{\text{masse exacte du KHP}}{0,2042} \times V_{HBr} \quad \text{Équation II-8}$$

À partir de la teneur en oxirane, le pourcentage relatif de conversion en oxirane (% RCO) a été déterminé selon les Équation II-9 et Équation II-10:

$$\text{Conversion relative en oxirane (\%)} = \left(\frac{I. O_{ex}}{I. O_{th}} \right) \times 100 \quad \text{Équation II-9}$$

Où : $I.O_{ex}$ est la teneur en oxirane déterminée expérimentalement et $I.O_{th}$ est la teneur maximale théorique en oxirane dans 100 g d'HT, déterminée à l'aide de l'expression suivante [86] :

$$I. O_{th} = \left\{ \frac{\frac{I_{I_0}}{2A_I}}{\left[100 + \left(\frac{I_{I_0}}{2A_I} \right) A_O \right]} \right\} \times A_O \times 100 \quad \text{Équation II-10}$$

Où : A_I (126,9045) et A_O (16,0000) sont les poids atomiques de l'Iode et de l'oxygène respectivement et I_{I_0} est l'indice d'iode initial de l'échantillon de l'HT.

c) Détermination du nombre d'hydroxyle

Le nombre hydroxyle (#OH), qui est une caractéristique essentielle pour les polyols, est déterminé pour tous les polyols synthétisés. Le nombre d'hydroxyle représente les milligrammes de l'hydroxyde de potassium, équivalents au taux d'hydroxyle d'un gramme de l'échantillon. La méthode standard ASTM E1899-16 utilisant la réaction avec p-TSI et le titrage potentiométrique a été utilisée pour déterminer les valeurs d'hydroxyle pour tous les polyols synthétisés (ANNEXE III) [142].

d) Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les groupes fonctionnels de l'HT, l'HTE et les HT-Polyols ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Un instrument *FTIR- PerkinElmer*[®] modèle Spectrum-1000, équipé d'un détecteur LiTaO₃, d'un séparateur de faisceau de KBr et d'un accessoire ATR horizontal à réflexion unique a été utilisé. La moyenne des signaux de chaque analyse a été calculée sur 45 balayages dans une gamme de fréquences de 4000 à 600 cm⁻¹ avec une résolution nominale de 4 cm⁻¹.

e) Détermination de la composition chimique

La composition chimique des polyols et des mousses de PU a été déterminée par spectrométrie de fluorescence X (SFX). Un spectromètre de marque *Thermo Scientific NITON*[™] - *XL3t Analyzer GOLD-D* composé d'une unité électronique renfermant un ensemble radiogène de rayons X de puissance maximale du tube : 2 W muni et d'un tube générateur avec anode en or, est utilisé. L'analyseur permet des mesures rapides, précises et non destructives.

f) Détermination de la teneur en carbone organique total

La teneur en Carbone Organique Total (COT) dans les échantillons de mousse PUs a été déterminée selon la méthode par voie sèche sous l'action conjuguée d'une température de pas moins de 1000 °C, et d'un flux de gaz contenant de l'O₂, et exempt de gaz carbonique. Un équipement *CS-2000 - ELTRA Corp.* est utilisé à cette fin. Le C_{org} est oxydé et désorbé sous forme de CO₂. Les gaz de combustion produits sont véhiculés par l'hélium. Le CO₂ est séparé de la vapeur d'eau par fixation sur un adsorbant et l'azote moléculaire par séparation chromatographique. Le CO₂ produit est acheminé par la suite vers le détecteur à infrarouge ajusté à la longueur d'absorption du CO₂ dans l'IR. Un système informatisé calcule et affiche la concentration du COT présent dans l'échantillon.

II.3.2. Analyse des propriétés physiques et morphologiques des mousses PUs

a) La masse volumique

La masse volumique des résines liquides a été déterminée selon la méthode d'essai B de la norme ASTM D891-09 au moyen d'un pycnomètre à température fixe [143] (ANNEXE IV).

La densité apparente (ρ) des mousses PU est effectuée conformément à la norme ASTM D3574-03, test A [144], la taille des échantillons a été mesurée à l'aide d'un pied à coulisse et pondérée avec précision sur une échelle numérique (*Mettler Toledo, AB 265-S*). La densité apparente a été calculée comme le rapport moyen masse/volume de cinq échantillons de forme régulière.

b) La viscosité

La viscosité des résines synthétisées a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre DV-II+ Pro, *Brookfield Engineering Labs. Inc. Middleboro* à 100 tr/min avec des broches S2, S1 à différentes températures selon la méthode d'essai de viscosité dynamique selon la norme ISO 2555:1989 [145], ANNEXE V.

c) La teneur en eau

La teneur en eau des résines a été mesurée par titrage Karl Fischer selon la norme ISO 760 :1978 (Méthode générale) en utilisant le titreur *Karl Fischer - Mettler Toledo* [146].

d) La conductivité thermique effective

La conductivité thermique (λ) des échantillons de mousse a été mesurée à l'état stable selon la technique du ruban chaud et en utilisant le dispositif mis au point par *Jiménez-Saelices et al.* [147], Figure II-1. Les essais ont été réalisés à la pression atmosphérique dans une enceinte à température contrôlées de $(20,0 \pm 1,0)$ °C et 50 % d'humidité relative. Une courbe d'étalonnage est générée en utilisant différentes gammes d'échantillons, et les données sont tracées pour établir la relation entre la conductivité thermique et la mesure de la différence de potentiel électrique en utilisant des étalons en PU, (ANNEXE II). Au moins trois spécimens de taille identique par formulation ont été testés et la valeur moyenne est rapportée.

La conductivité thermique effective des mousses peut être décrite par le modèle des flux parallèles et être calculée comme la somme de la contribution de chaque mécanisme. La conductivité thermique effective globale ($\lambda_{\text{eff}}^{\text{tot}}$) des mousses PUs est déterminée comme la somme de chaque contribution des facteurs cités dans l'Équation II-11 [39] :

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{tot}} = \lambda^{\text{solide}} + \lambda^{\text{gas}} + \lambda^{\text{radiation}} + \lambda^{\text{convection}} \quad \text{Équation II-11}$$

Avec : λ^{solide} , λ^{gas} , $\lambda^{\text{radiation}}$ et $\lambda^{\text{convection}}$, les conductivités thermiques en W/m/K dues à la conduction solide, la conduction gazeuse, la radiation et la convection du gaz à travers les pores par les surfaces de l'échantillon respectivement.

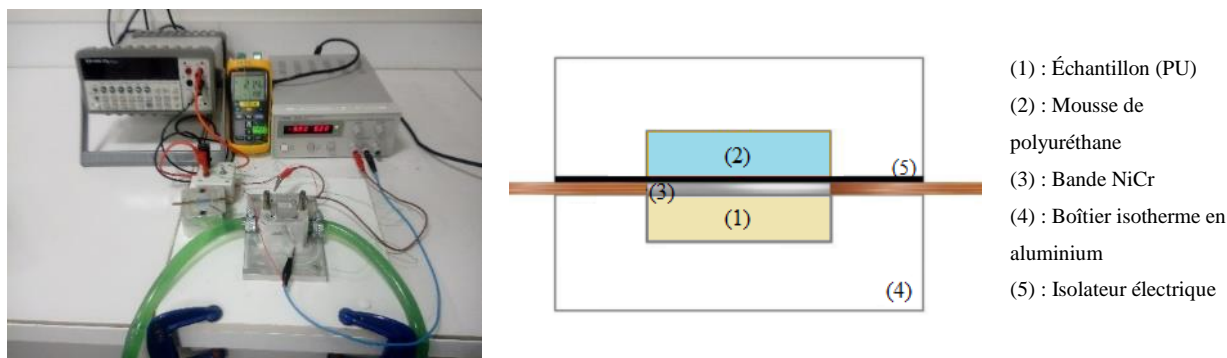


Figure II-1 : Photo et schéma simplifié du dispositif à ruban chaud (technique du filament chaud)

e) La morphologie

La morphologie des différents échantillons de mousse PU a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage model : *SEM JEOL JSM-6460LV (JEOL Ltd., USA)* après revêtement sous vide avec de l'or à une épaisseur d'environ 15 nm et à une tension d'accélération de 20,0 kV. Les échantillons de mousse sont découpés en petites portions d'environ (10×10×5) mm³. Un diamètre moyen de cellule a été obtenu en inspectant au moins 30 cellules poreuses sur la surface d'une moyenne de 4 images par échantillons. La taille moyenne des cellules et leur distribution ont été calculées à l'aide du logiciel *ImageJ (Media Cybernetics Inc.)*.

II.3.3. Analyse des propriétés thermiques des mousses PU

a) Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique, elle a été effectuée à l'aide d'un instrument *DSC 3- Mettler Toledo*.

Environ 6 à 10 mg de l'échantillon ont été chargés dans un creuset en aluminium et scellés hermétiquement à l'aide d'une presse. L'échantillon a d'abord été préchauffé à 10 °C min⁻¹ à 220 °C pour éliminer toute trace d'histoire thermique et équilibré pendant 2 min, puis diminué à -100 °C au même rythme et chauffé à nouveau à 220 °C à 10 °C min⁻¹. La température de transition vitreuse (*T_g*) est déterminée à partir du deuxième balayage de chauffage. Le logiciel : *Evaluation STARE 16.10* est utilisé pour analyser les courbes.

b) Analyse thermogravimétrique

Les mousses PU ont été caractérisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique *METTLER TOLEDO*, modèle *TGA/DSC1*. Un échantillon de mousse d'une masse moyenne de 20 mg est placé dans un creuset en platine et introduit dans un micro-four. La vitesse de chauffage est de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous un débit de 80 ml.min^{-1} d'air entre $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

II.3.4. Analyse des propriétés mécaniques

a) Test de traction

Les essais mécaniques de traction sont effectués sur une machine universelle d'essai Zwick/Roell Z010 10 kN, avec un logiciel d'essai d'acquisition contrôlé par ordinateur Xpert V9.0, et avec un capteur de force de 10 kN et des poignées pneumatiques. La résistance à la traction ultime et le pourcentage d'allongement à la rupture sont déterminés selon la norme ASTM D-3574-03, essai E [144]. Les tests ont été effectués à une vitesse de 50 mm.min^{-1} . Les propriétés de traction ont été mesurées dans la direction de montée de la mousse et correspondent à la moyenne pour au moins trois échantillons. L'équipement utilisé et la forme des spécimens découpés dans les blocs de mousse sont illustrés dans la Figure II-2.

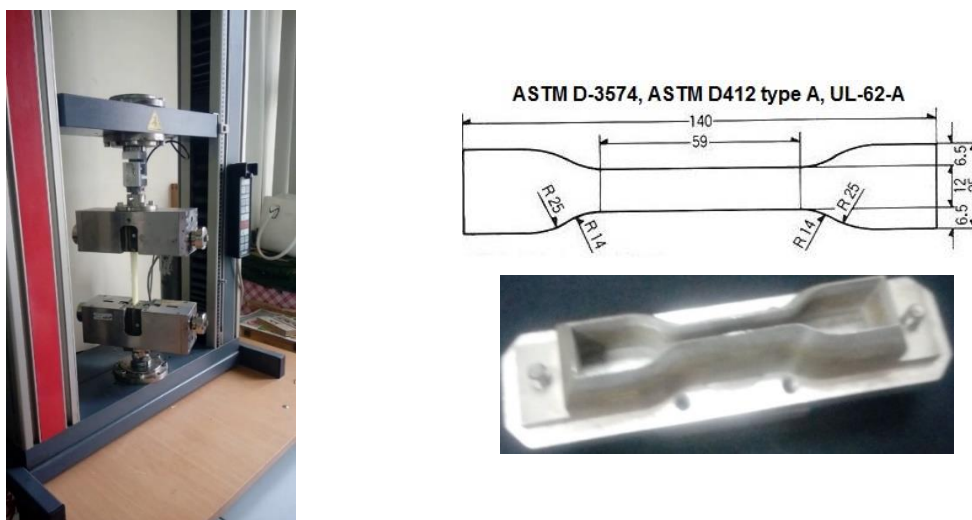


Figure II-2 : Photo de l'équipement (à gauche) et le spécimen (à droite) utilisés dans les tests de traction

b) Test de compression

Les propriétés de compression sont réalisées conformément à la norme ASTM D-3574-03, test C [144]. Les tests ont été effectués à une vitesse de $2,5\text{ mm.min}^{-1}$, axialement dans une direction parallèle à la surface carrée pour chaque échantillon. La résistance à la compression est calculée à une déformation de 10%. Trois spécimens de chaque échantillon de mousse ont été analysés.

II.4. Etude de biodégradation des produits synthétisés

La biodégradabilité des mousses élaborées a été évaluée à partir de deux méthodes. La méthode de respirométrie a permis de quantifier la biodégradation du matériau dans le sol, tandis que la méthode par détermination de la demande en oxygène a permis l'évaluation du taux et de la cinétique de biodégradation de ces matériaux.

II.4.1. Caractérisation du sol

II.4.1.1. Préparation des échantillons de sol

L'étude expérimentale a été réalisée sur un échantillon de sol de surface de la région de *Bousmail* (wilaya de *Tipaza*). Le prélèvement d'une quantité suffisante a été effectué une semaine avant la mise en route des expériences.

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

II.4.1.2. Analyses du sol

II.4.1.2.1. Analyses physico-chimiques du sol

a) Détermination du pH

La mesure du pH du sol a été effectuée en utilisant un pH-mètre selon la norme ISO 10390 :2005 [148].

b) Analyse granulométrique

Les fractions du sol sont déterminées par tamisage, après lavage des fractions fines déterminées par sédimentation. La somme de ces fractions granulométriques minérales est égale à 100%. L'analyse granulométrique est réalisée suivant la norme ISO 11277 :2009 [149].

a) Détermination de la capacité de rétention en eau

La détermination de la rétention en eau est effectuée en suivant la norme ISO 11274 :1998 - Méthodes de laboratoire [150].

c) Mesure de l'humidité du sol

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. La mesure est effectuée après séchage à une température maximale de 105 °C. Cette augmentation de température maintenue pendant une période de temps contrôlée est suffisamment élevée pour éliminer les formes d'eau « libres » et suffisamment faible pour ne pas provoquer de perte importante de matière organique et de sels instables par volatilisation [151].

b) Détermination du phosphore assimilable

La détermination du phosphore assimilable a été effectuée en suivant la norme ISO 11263 : 1994 [152], l'extraction d'acide phosphorique est faite avec une solution 0,5 N de bichromate de sodium ajustée à pH=8,5.

c) Détermination du carbone organique

La détermination du carbone organique du sol a été effectuée selon la méthode de Walkley et Black [153].

d) Détermination de la matière organique (MO)

On admet que la MO contient 58% de carbone organique ce qui donne un rapport de $100/58=1,72$ (Coefficient d'Anne - NF ISO 31 109)

II.4.1.2.2. Analyses biologiques du sol

a) Biomasse microbienne

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

• Préparation des dilutions

La technique consiste à prélever aseptiquement à l'aide d'une micropipette 1 ml de la suspension mère (1g de sol dans 10 ml d'eau physiologique) que l'on injecte dans un tube à essais contenant 9 ml d'eau physiologique afin d'obtenir la dilution 10^{-1} . À l'aide d'une nouvelle pipette, on récupère 1 ml de la dilution 10^{-1} qu'on introduit dans un tube contenant 9

ml d'eau physiologique pour obtenir la dilution 10^{-2} . On procède de cette manière jusqu'à atteindre la dilution 10^{-6} (Norme ISO 6887-1: 2017 [154]).

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

• **Ensemencement en masse et incubation**

À partir des dilutions préparées, on verse 1 ml de chaque solution dans des boîtes de Pétri, et on ajoute environ 10 ml de gélose nutritive liquide qui est un milieu permettant le développement de n'importe quels micro-organismes. Ensuite, on homogénéise le mélange en faisant un mouvement circulaire sous forme de 8. Après cela les boîtes de Pétri sont mises dans une étuve pour une incubation à 37°C pendant 24 h.

Le nombre de colonies développées correspond au nombre de micro-organismes présents initialement dans le 1 ml de la solution correspondante.

• **Dénombrement de la flore totale**

Le dénombrement des micro-organismes repose sur le principe selon lequel une colonie se forme par division d'un seul micro-organisme. On effectue le dénombrement à la fin de l'incubation, à travers le couvercle, c'est-à-dire, on compte les colonies en les marquant sur le fond de la boîte avec un marqueur. Le dénombrement se fait pour les boîtes qui contiennent entre 30 et 300 colonies ; si c'est inférieur ou supérieur à ces valeurs (respectivement), on dit que les colonies sont indénombrables.

II.4.2. Test de respirométrie

II.4.2.1. Principe du test de respirometrie

Le test de respirométrie repose sur une mesure de la production de CO_2 dégagé, la consommation d'oxygène ou de la croissance microbienne dans des milieux contrôlés.

Le principe consiste à exposer une substance à un milieu riche en micro-organismes ou inoculum [155]. La quantité d'oxygène utilisée pendant l'incubation, aussi appelée demande biochimique (ou biologique) en oxygène (DBO) est donc la mesure du degré de biodégradation. La mesure de la quantité de CO_2 produite pendant la respiration des micro-organismes en utilisant le matériau comme seule source de carbone est la technique la plus utilisée pour les tests de respirométrie.

Le moyen le plus simple permettant de capter le CO_2 est le piégeage chimique dans une solution alcaline de soude ou d'hydroxyde de bariure. Le dosage acido-basique de la solution permet de

quantifier la soude ou l'hydroxyde de barium n'ayant pas réagi avec l'acide. Par conséquent, la quantité totale de CO₂ dégagé déduite permet de calculer le pourcentage de minéralisation ou taux de biodégradation du substrat.

Dans le présent travail, la biodégradation des différents substrats est suivie par la mesure de la quantité de CO₂ pendant la durée de l'essai, et ce, dans un milieu solide qui est le sol.

II.4.2.2. Incubation dans le sol

Les échantillons de mousses de PU sont utilisés sous forme de petits fragments de forme similaire. La taille des morceaux est inférieure à 5 mm × 5 mm comme indiqué dans la norme ISO 17556:2019 [156].

L'étude a porté sur neuf (09) échantillons qui sont : le sol (blanc), les mousses PUs : PU-F1-100, PU-F1-60, PU-F1-40, PU-F2-100, PU-F2-60, PU-F2-40, le polyol HT-P1 et la mousse industrielle nommée (PU-com).

Ces échantillons ont été coupés en petits morceaux et pesés à l'aide d'une balance de précision 10⁻⁴ g pour avoir la masse initiale (m₀). Une masse initiale d'environ (300 ± 1) mg de chaque substance est mélangée à 250 g de sol tamisé à 2 mm et humidifié à 55 % de sa capacité de rétention (Selon l'ISO 17556 :2019 et l'ASTM D5988 :2003). Ces différents mélanges sont introduits dans des erlenmeyers en verre transparent d'une capacité de 500 ml, Figure II-3 .

Le nombre de répétitions pour les échantillons est fixé à deux pour chaque milieu.

L'incubation est effectuée à une température ambiante comprise entre 19 et 25°C pour rapprocher le processus de la biodégradation des conditions réelles pendant toute la période d'essai.

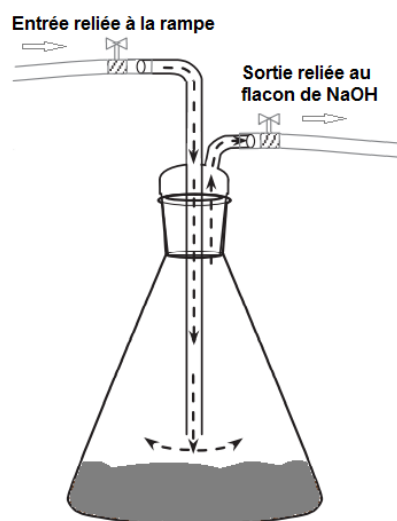


Figure II-3 : Représentation schématique du dispositif d'incubation dans le sol

II.4.2.3. Dispositif de déplacement de CO₂

Les expériences de biodégradation dans le sol ont été réalisées à l'aide du dispositif illustré dans la Figure II-4. L'air atmosphérique (78% N₂, 21% O₂) est introduit par une pompe à air à un débit de 50-100 ml.min⁻¹. Un erlenmeyer contenant 1 L d'une solution d'hydroxyde de barium 1 N pour éliminer le CO₂ de l'air pompé est relié un deuxième erlenmeyer contenant 1 L d'une solution d'hydroxyde de sodium 1N pour indiquer l'élimination complète du CO₂ dans l'air pompé et assurer l'introduction d'un air exempt de CO₂ dans le dispositif. L'air débarrassé de CO₂ traverse un troisième erlenmeyer contenant de l'eau distillée pour assurer l'humidification de l'atmosphère dans les fioles d'incubation. Le quatrième erlenmeyer est vide, il est placé afin d'éviter des remontées d'eau dans la rampe constituée de plusieurs issues reliées chacune à un réacteur.

Les bioréacteurs d'incubation sont munis, chacun, de deux issues, l'une est reliée à la rampe et l'autre à un petit flacon contenant 50 ml d'une solution de soude 0,5 N servant à capter le CO₂ dégagé par l'activité microbienne et déplacé par l'air de la pompe. Cet air entre dans les flacons par barbotage dans la solution de soude.

- Avant chaque mesure, on fait fonctionner la pompe péristaltique pendant une demi-heure afin d'assurer le déplacement de CO₂ dans le piège.
- La consommation de NaOH a été déterminée par titrage. Toutes les mesures de titrage ont été répétées trois fois.

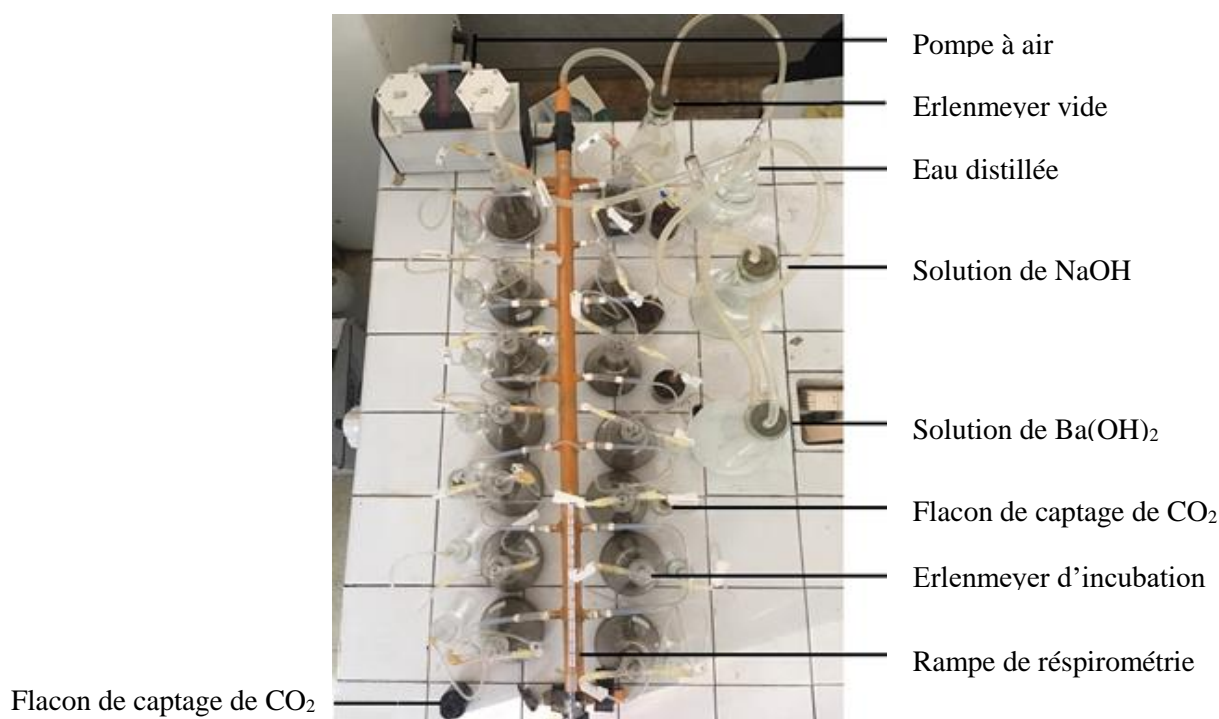


Figure II-4 : Photo du dispositif du test de respirométrie

II.4.2.4. Calcul du taux de biodégradation

À partir des valeurs des mesures cumulées de la production de CO₂, le pourcentage de biodégradation du matériau enfoui dans le sol pour chaque intervalle de mesure est calculé à partir de l'Équation II-12 [157] :

$$\% \text{ biodegradation du substrat} = \frac{m_{CO_2(sol+substrat)} - m_{CO_2(sol)}}{m_{CO_2 Th}} \times 100 \quad \text{Équation II-12}$$

- Où :
- $m_{CO_2 \text{ sol} + \text{substrat}}$: est la quantité cumulée de CO₂ libéré par le mélange sol-substrat en mg par récipient ;
 - $m_{CO_2 \text{ sol}}$: est la quantité moyenne de CO₂ libéré par le sol blanc en mg par récipient ;
 - $m_{CO_2 Th}$: est la teneur théorique de CO₂ susceptible d'être produit par le substrat en mg par récipient.

II.4.2.5. Calcul de la teneur théorique en dioxyde de carbone

La teneur théorique en dioxyde de carbone (CO_{2 Th}), par récipient est la quantité susceptible d'être produite par le matériau d'essai. Elle est calculée selon l'Équation II-13 [157]:

$$CO_{2 Th} = m_{substrat} \times C_{tot} \times 44/12 \quad \text{Équation II-13}$$

- Où :
- $m_{substrat}$: est la masse de matières sèches totales du substrat introduit dans les récipients de compostage au début de l'essai en grammes ;
 - C_{tot} : est la teneur relative en carbone organique total des matières sèches totales contenue dans le matériau d'essai, en grammes par gramme ;
 - 44 et 12 : sont les masses moléculaires et atomique relatives du CO₂ et du carbone, respectivement.

II.4.2.6. Détermination de la quantité de CO₂ dégagé

Le CO₂ réagit avec la solution de soude et forme le Na₂CO₃ selon la Réaction II-1:



Pour calculer la quantité de CO₂ dégagé, on dose volumétriquement l'excès de soude par l'acide chlorhydrique (1N), et ce, en présence de quelques gouttes de BaCl₂ qui réagit à son tour avec les carbonates et forment un précipité blanc, Réaction II-2 :



La phénolphtaléine a été utilisée comme un indicateur coloré, le virage de la couleur change de l'incolore au rose, Réaction II-3 :



La masse de CO₂ dégagé est calculée par l'Équation II-14.

$$m_{\text{CO}_2} = [\text{HCl}] \times 22 \times \Delta V_{\text{HCl}} \quad \text{Équation II-14}$$

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

II.4.2.7. **Caractérisation des substrats après incubation**

a) **Analyse de la biomasse microbienne**

Les extraits du sol sont analysés pour leurs microflores totales, la procédure citée dans la section II.4.1.2.2 est utilisé.

b) **Détermination du pH des extraits de sol**

Le pH des extraits du sol a été déterminé après le test de respirométrie selon la procédure citée dans la section II.4.1.2.2 est utilisé.

c) **Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les mesures par spectroscopie FTIR ont été réalisées sur les échantillons extraits après incubation selon la méthode détaillée dans la section II.3.1.d.

• **Extraction au soxhlet**

À la fin du test de respirométrie, la méthode d'extraction (solide/liquide) est utilisée pour la récupération des substrats liquides. Pour cela, 40 g de sol sont introduits dans une cartouche d'extraction placée dans l'enceinte du Soxhlet contenant une quantité suffisante de chloroforme (2/3), qui sert de solvant d'extraction. Les pores de la cartouche laissent passer le liquide d'extraction en retenant le solide. L'extraction est effectuée pour une durée d'environ 5 heures.

II.4.3. **Test de vieillissement artificiel accéléré**

Cette partie de l'étude vise à évaluer la dégradation des mousses de PU au cours du temps et à définir les conditions de vieillissement artificiel qui permettent de simuler le plus fidèlement possible la dégradation observée sur des mousses.

Le test de vieillissement accéléré des mousses de PU est effectué dans une chambre climatique de marque NÜVE® (TK 120) permettant de simuler des conditions environnementales réelles par contrôle de la température, de l'humidité et de la lumière, cette dernière est simulée par des lampes d'un flux lumineux de 1050 lumen.

Les mousses PUs testées sont découpées en petits rectangles d'environ 1 cm de largeur, 2 cm de longueur et environ 0,5 cm d'épaisseur. Tous les échantillons sont pesés avant d'être mis dans l'enceinte climatique.

Les conditions de test sont les suivantes : Température de 50 °C et un taux d'humidité de 70% pour une durée de douze semaines en effectuant des pesées chaque 7 jours pour déterminer les changements de masse et visualiser les changements morphologiques.

II.4.4. Analyse des mousses soumises au vieillissement artificiel accéléré

II.4.4.1. Perte de masse (taux de vieillissement)

La perte de masse des mousses soumises au test de vieillissement accéléré est exprimée en pourcentage selon l'Équation II-15.

$$\% \text{ Perte de masse} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Équation II-15}$$

Où : m_0 : masse initiale de la mousse PU.
 m_t : masse de la mousse PU au temps t.

II.4.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) ont été réalisées sur les échantillons pour en vérifier l'homogénéité selon la méthode d'acquisition détaillée dans la section II.3.1.d.

II.4.4.3. Changement de la couleur

Des photos des échantillons de mousse conditionnées jusqu'à douze semaines de vieillissement ont été prises à l'aide d'une caméra. Elles ont été aussi observées au microscope optique de marque *OPTIKA* avec un agrandissement $\times 4$.

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NOUVELLES MOUSSES
POLYURETHANES BIOSOURCÉES

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NOUVELLES MOUSSES PUs BIOSOURCÉES

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation de nouvelles mousses PUs biosourcées. Dans un premier temps, les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol utilisée et les polyols synthétisés sont décrites. Les résultats d'analyses des échantillons de mousses PUs élaborées par les différentes techniques expérimentales et leurs interprétations sont également exposés par la suite.

III.2. Caractérisation de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol brute est une substance liquide jaunâtre, d'une densité de 0,925 à 20 °C et une viscosité de 45 cSt. Les principales propriétés physico-chimiques sont résumées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Les principales propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol brute

Paramètre	Propriété
État physique	Liquide jaune
Masse volumique, kg/m ³	925,01 ± 0,05
Indice d'iode (g I ₂ /100 g)	130,2 ± 0,6
Viscosité dynamique η , mPa.s	37,1
Indice de saponification, mgKOH/g	189,1 ± 0,4
Indice d'acide, mgKOH/g	4,91 ± 0,08
Teneur en eau, (% massique)	< 0,5

III.3. Préparation et caractérisation de l'HTE

L'effet de la température de réaction sur le rendement de l'époxydation est illustré dans la Figure III-1. La réaction d'époxydation est réalisée à un rapport molaire de fonctionnalité (C=C : HCOOH : H₂O₂) de 1:0,5:1,5. On constate que la conversion relative en oxirane augmente avec l'augmentation de la température. L'introduction du cycle époxy est plus rapide à une température de 60 °C. Le graphe montre une vitesse de réaction initiale plus rapide pour T = 60°C par rapport à T= 50 et 40 °C. Selon ces résultats, plus de 78 % de la conversion de l'oxirane s'est produite à 60 °C en moins de deux heures.

Cela peut être dû au fait qu'au début, le taux d'époxydation est élevé en raison de la concentration plus élevée des réactifs dans le mélange, mais avec la consommation de ces

derniers, la vitesse devient lente. Il est notable qu'environ 93 % de la réaction est achevée en 4,5 h. Par conséquent, on constate qu'il n'est pas rentable de consacrer autant de temps et d'énergie pour obtenir une époxydation complète, et qu'un temps de réaction de 4 h pourrait être considéré comme la durée optimale pour mettre fin à la réaction. En outre, ces observations révèlent qu'en contrôlant le temps de réaction, il est possible de contrôler l'étendue de l'époxydation [158]. Les mêmes observations ont été rapportées dans d'autres travaux portant sur l'époxydation de l'huile de colza [88, 93].

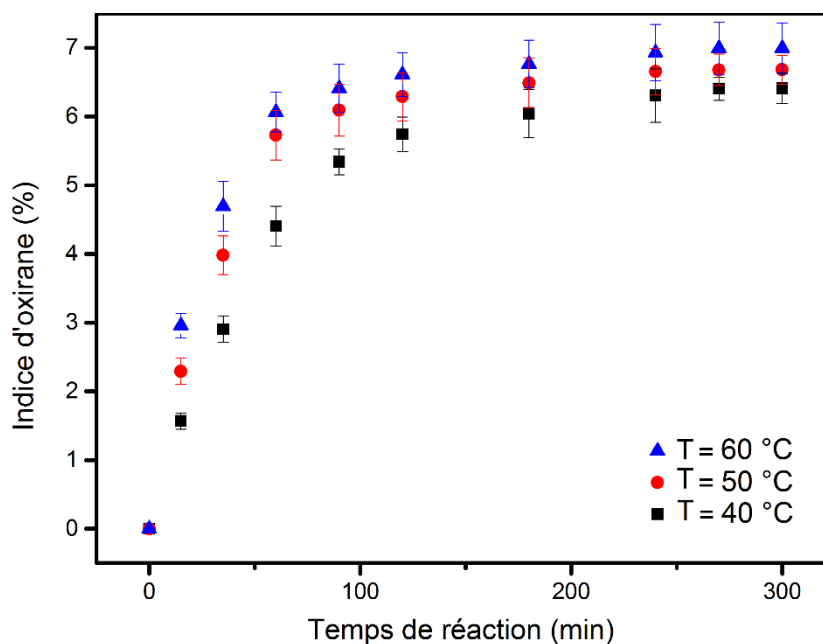


Figure III-1 : Variation de l'indice d'oxirane de l'HTE en fonction du temps à différentes températures

L'huile de tournesol époxydée synthétisée est une substance liquide transparente à température ambiante, possédant un indice d'oxirane de l'ordre de 5,5 – 6,9%.

Les principales propriétés physico-chimiques sont résumées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Les principales propriétés physico-chimiques des huiles époxydées à différentes températures

Paramètre	Produit		
	40 °C	50 °C	60 °C
État physique	Liquide transparent		
Masse volumique (kg/m³)	935,00 ± 0,05	958,00 ± 0,05	972,00 ± 0,05
Viscosité dynamique η (mPa.s)	451,0 ± 0,6	433,0 ± 0,5	425,0 ± 0,5
Indice d'acide (mg KOH/g)	0,72 ± 0,08	0,70 ± 0,08	0,70 ± 0,08
Indice d'iode (g I₂/ 100 g)	25,4 ± 0,7	18,7 ± 0,6	12,7 ± 0,6
Pourcentage de conversion (%)	84,60	88,18	92,33
Teneur en eau (% massique)	< 0,5		

Les spectres FTIR enregistrés à partir de l'huile brute et des huiles époxydées à différentes températures sont présentés dans la Figure III-2. Comme on peut le constater, les spectres montre que toutes les bandes présentes dans l'HT sont également présentes dans l'HTE, mais avec un décalage de 1-3 cm^{-1} pour certaines d'entre elles. La bande de vibration de =CH détectée entre 3110 et 3000 cm^{-1} et la bande de vibration de la liaison de HC=CH (cis) à 1660–1580 cm^{-1} de l'HT ont disparu après époxydation.

La vibration d'élongation des liaisons C-O-C du cycle d'oxirane apparaît entre 880 et 815 cm^{-1} . Sur la base des spectres obtenus, l'huile brute a montré la bande de transmittance du carbonyle à $\sim 1743 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}}$). Les bandes à $\sim 3008 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 2853 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations des liaisons C-H ($\nu_{\text{C-H}}$). Les groupes CH₂ sont caractérisés par les bandes de transmission à $\sim 2922 \text{ cm}^{-1}$ (ν_{CH_2}) et $\sim 1463 \text{ cm}^{-1}$ (δ_{CH_2}).

La bande intense à $\sim 1161 \text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations des liaisons C-C.

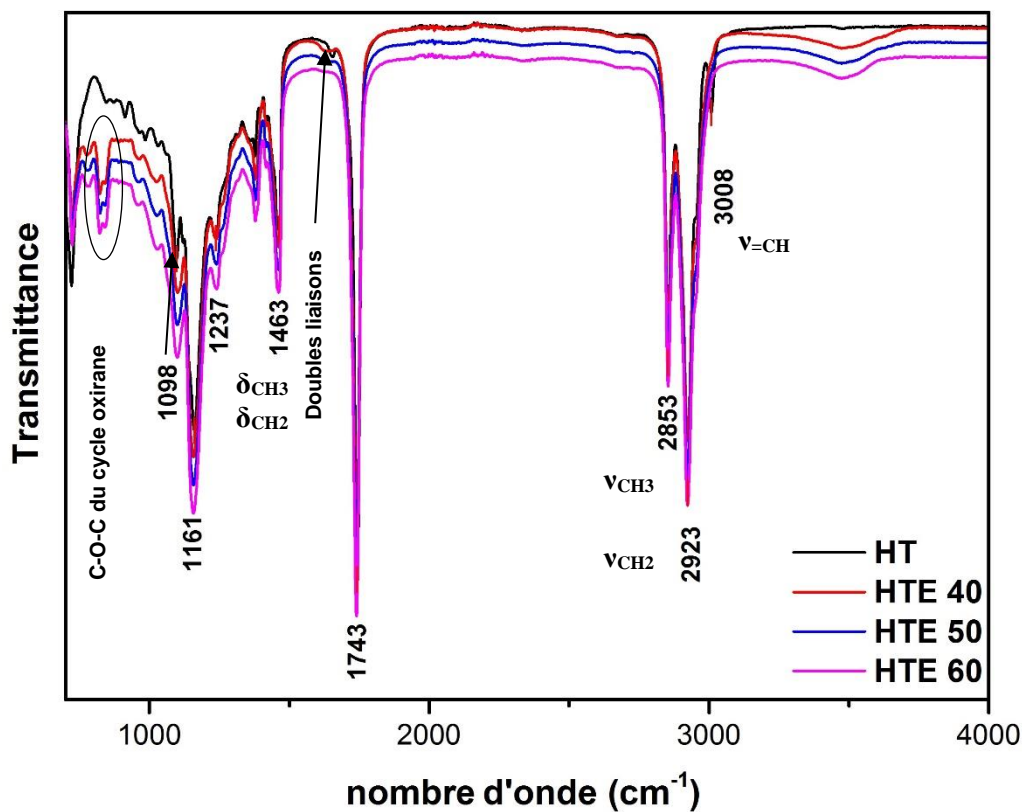


Figure III-2 : Les spectres FTIR de l'HT et l'HTE dans la gamme 4000 – 600 cm^{-1}

Les différentes concentrations des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol et l'huile époxydée sont calculées à partir des aires des différentes bandes et sont représentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : Pourcentage des aires des bandes caractéristiques de l'HT, HTE à différentes températures de réaction

	880-800 cm ⁻¹ (ν _{C-O-C} d'oxirane)	1580-1400 cm ⁻¹ (δ _{CH2})	3110-2250 cm ⁻¹ (ν _{CH2})	3700-3200 cm ⁻¹ (ν _{OH})	3110-3000 cm ⁻¹ (ν _{=CH})
HT	-	6,24	20,83	-	1,79
HTE (40 °C)	4,54	5,96	19,58	3,63	-
HTE (50 °C)	5,41	6,03	19,90	3,16	-
HTE (60 °C)	7,18	6,02	20,15	2,67	-

D'après ces résultats, l'aire du groupement caractéristique de l'absorption des C-O-C du groupe oxirane est maximale à 60°C, ce qui indique un maximum de conversion des insaturations de l'huile en cycles d'oxiranes à cette température.

En comparant ces résultats, il est évident que les insaturations C=C dans l'huile de tournesol brute sont épuisées au cours du processus de fonctionnalisation.

III.4. Préparation et caractérisation des polyols

Afin de déterminer les effets des facteurs et leurs interactions, d'une part, et de déterminer la formulation optimale pour la synthèse des polyols ayant des % I.O ≤ 0,05 %, d'autre part, une série de réactions d'alcoolyse sur l'HTE ont été effectuées.

Les produits TH-Ps sont nommée HT-F₁, HT-F₂, HT-F₃ et HT-F₄ selon les formulations F₁, F₂, F₃ et F₄ respectivement.

Les formulations et les caractéristiques des HT-Ps obtenus sont résumées dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Les formulations sélectionnées pour la synthèse des HT-Polyols

Paramètre Produit	Formulation			
	F ₁ : -1,0,1	F ₂ : -1,1, 0	F ₃ : 1,1,1	F ₄ : -1,1,1
	HT-F ₁	HT-F ₂	HT-F ₃	HT-F ₄
Méthanol (g)	150	100	200	100
%BF₃	0,35	0,50	0,50	0,50
T (°C)	55	40	70	70
Nombre d'hydroxyle (mg KOH/g)	121,51	117,34	198,05	156,01
Indice d'oxirane (%)	3,01	0,53	0,03	0,04
Viscosité dynamique η (mPa.s)	6619	7037	10503	6811

On note que les viscosités des produits HT-Ps ont augmenté en comparaison à celles de l'HTE (Tableau III-2) et de l'huile de tournesol brute Tableau III-1. En général, les polyols issus de la réaction de l'ouverture de cycle d'oxirane des huiles végétales ont des viscosités supérieures à celles des huiles correspondantes, du fait que la viscosité du polyol est affectée par le nombre d'hydroxyle et le poids moléculaire [49]. Cette différence pourrait être due à une plus grande

rigidité des chaînes carbonées et à l'augmentation des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxylés nouvellement générés, d'une part, et à la diminution des insaturations de la matière première, d'autre part, mais elle reste toutefois dans la fourchette de 4 à 12 Pa.s acceptable pour la préparation des mousses PUs par la méthode de moussage à une étape « One-shot ».

Pour cette étude deux formulations du polyol sont retenues : F₃ et F₄ en raison de leurs faibles indices d'oxirane et leurs faibles viscosités.

On nomme HT-P1 et HT-P2 les polyols issus des formulations F₃ et F₄ respectivement.

Les principales propriétés physicochimiques des polyols HT-P1 et HT-P2 sont présentées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Principales propriétés physicochimiques des polyols de tournesol HT-P1 et HT-P2

Paramètre	Produit	
	HT-P1	HT-P2
État physique	Liquide jaune pale	
Masse volumique (kg/m³)	1012,0 ± 0,5	1030,2 ± 0,5
Viscosité dynamique η (mPa.s)	6811 ± 0,4	10503 ± 0,9
Indice d'acide (mg KOH/g)	3,74 ± 0,5	4,02 ± 0,08
Nombre d'hydroxyle (mg KOH/g)	156,0 ± 2,0	198,0 ± 2,0
Fonctionnalité	~ 3	~ 4
Contenu biosourcé (%)	> 90	> 90
Teneur en eau (% massique)	1,0 ± 0,2	1,4 ± 0,3

En comparant ces résultats, on note que les nombres d'hydroxyles des polyols ont augmenté, ce qui indique l'introduction de la fonctionnalité OH dans la molécule de l'HTE.

En examinant les valeurs des I.A des polyols, il est notable que ces dernières sont plus élevées par rapport à celle de l'HTE. Les valeurs d'acide trop élevées ne sont pas acceptables dans la technologie des mousses de PU où la réaction du polyol avec les isocyanates est catalysée par des amines tertiaires. Les valeurs d'I.A élevées de certains polyols pourraient être attribuées, en partie, à la présence des molécules d'acide non réagi.

Les changements dans la structure de l'HTE suite à la réaction d'hydroxylation ont été suivis par spectroscopie IR. Par rapport au spectre de l'HTE, la disparition de la bande caractéristique du groupe époxy entre 880 et 815 cm⁻¹ et l'émergence des bandes à 3700–3200 cm⁻¹ du groupe -OH sont perceptibles, confirmant l'incorporation des hydroxyles. L'absence de la bande de vibration du cycle époxy confirme la voie du mécanisme d'ouverture du cycle illustrée dans la Figure III-3.

Les spectres des HT-Ps montrent une bande de vibration d'ester carbonyle à ~1741 cm⁻¹, les bandes de vibration entre 1000 et 1260 cm⁻¹ confirment la présence d'ester, d'éther et des

composés hydroxylés. Les bandes à 2924 et 2854 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement (ν_{CH_2}) et les bandes à 1462 et 1377 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de flexion (δ_{CH_2}).

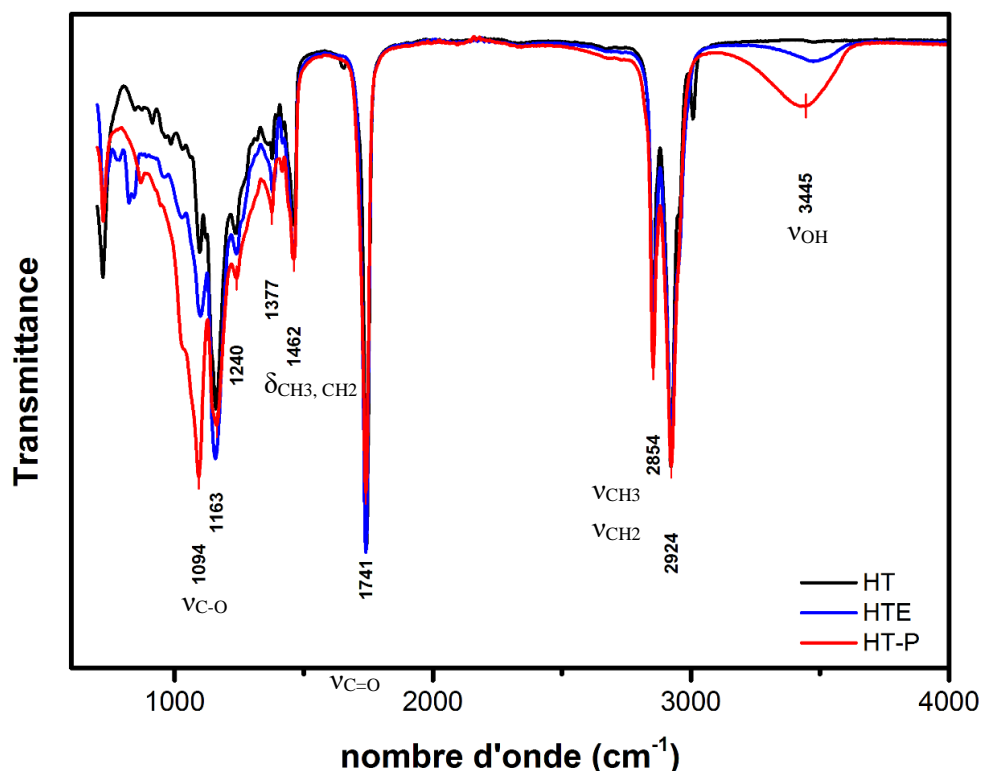


Figure III-3 : Les spectres FTIR de l'HT et l'HTE et HT-P dans la gamme 4000 – 600 cm^{-1}

Les spectres FTIR des polyols ont également montré un pic proche de $\sim 1093 \text{ cm}^{-1}$, qui est caractéristique de la présence d'un groupe hydroxyle secondaire [158].

Les différentes concentrations des groupements fonctionnels des polyols HT-P1, HT-P2 et Confort P0010 sont calculées à partir des aires des différentes bandes et sont regroupées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Pourcentage des aires des bandes caractéristiques des polyols HT-P1, HT-P2 et Confort P0010

	880-800 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$ d'oxirane)	1580-1400 cm^{-1} (δ_{CH_2})	3110-2250 cm^{-1} (ν_{CH_2})	3700-3200 cm^{-1} (ν_{OH})
HT-P1	-	4,38	25,75	8,02
HT-P2	-	4,41	26,37	9,62
Confort P0010	-	4,77	17,27	2,21

Les spectres FTIR des différents polyols synthétisés présentent de grandes similitudes. Les aires des bandes hydroxyles diffèrent d'une formulation à l'autre, mais toujours en correspondance avec les nombres d'hydroxyles : $\#OH(\text{HT-P2}) > \#OH(\text{HT-P1})$.

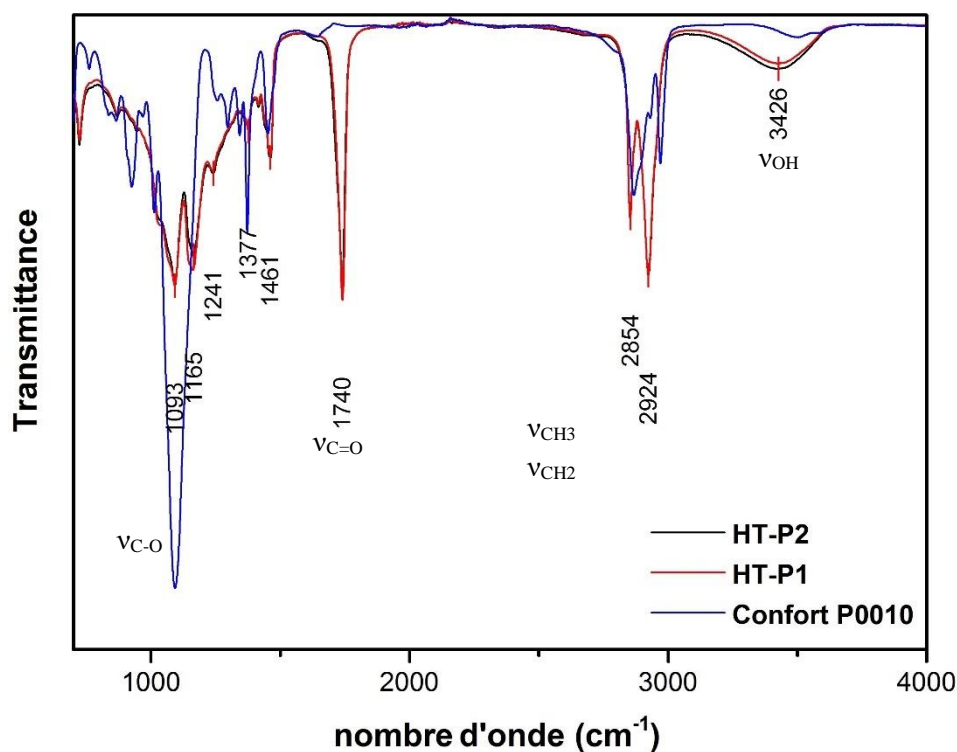


Figure III-4 : Les spectres FTIR des polyols HT-P1, HT-P2 et P0010 polyol dans la gamme 4000 – 600 cm^{-1}

Les propriétés physiques de l'HTE et des HT-Ps sont liées à l'ordre structurel et à l'état physique des échantillons. Les courbes DSC des HT-P préparés diffèrent de l'HTE de départ. L'analyse DSC au second chauffage révèle des transitions vitreuses claires, Figure III-5. Les polyols HT-P1 et HT-P2 sont à l'état liquide à température ambiante et présentent plus d'une transition, la première étant attribuée à la T_g . Tous les produits présentent des pics multiples ; les valeurs sont indiquées dans le Tableau III-7. Les endothermes larges sont dus à la fusion des chaînes d'acides gras cristallisant dans la structure du polyol [159].

Tableau III-7 : Points de fusion de l'HTE et des HT-Polyols

		T_g	Pic		
			1	2	3
Température, °C	HTE	-53,9	-45,3	-24,3	-11,0
	HT-P1	-55,3	-48,3	-24,7	-9,7
	HT-P2	-40,2	-34,3	-7,7	-0,9

On constate que la réaction d'hydroxylation provoque la déformation et le déplacement des points de fusion des polyols vers des valeurs de température plus élevées. Les thermogrammes DSC montrent que la T_g augmente avec l'introduction de groupes hydroxyles dans l'HTE par la réaction d'ouverture du cycle oxirane en présence du méthanol et du $(\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH})$.

La fusion la plus élevée s'est produite dans l'ordre suivant : $T_{\text{HT-P1}} < T_{\text{HT-P2}}$.

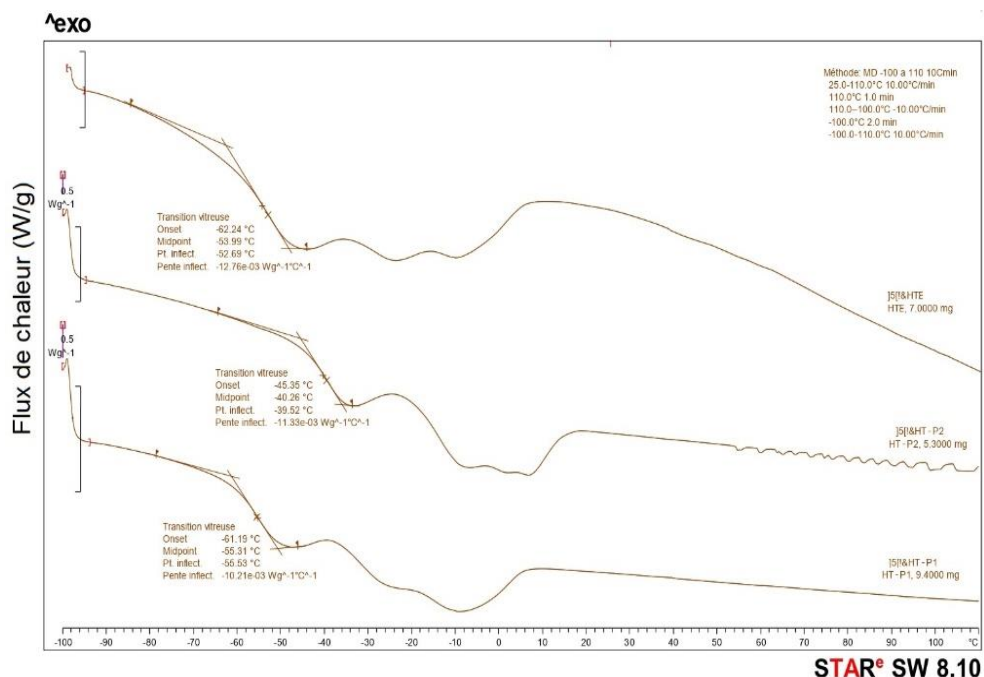


Figure III-5 : Thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage de l'HTE, HT-P1 et HT-P2

III.5. Élaboration et caractérisation des mousses PUs

Une étude des meilleurs mélanges binaires pour élaborer des mousses PUs à partir de mélanges de polyols et de TDI a été réalisée sur plusieurs formulations. En maintenant les teneurs en catalyseurs inchangées dans les formulations des mousses à un indice de NCO fixe, certaines mousses ne présentent pas une bonne stabilité dimensionnelle car elles deviennent très friables et présentent une tendance à se rétracter. En raison de la viscosité élevée du HT-P, comparée à celle du polyol pétrochimique, les mélanges de polyols (avant ajout des catalyseurs) ont été préchauffés dans une étuve à 40 °C pendant 30 minutes avant d'être mélangés au TDI. Malgré cela, un ralentissement des réactions de moussage a été détecté lorsque la teneur en HT-P dans la formulation augmente (Figure III-6).

Il a été également observé que les mousses PUs deviennent plus denses. Des mesures de retrait ont été prises après deux semaines de conditionnement à température ambiante.

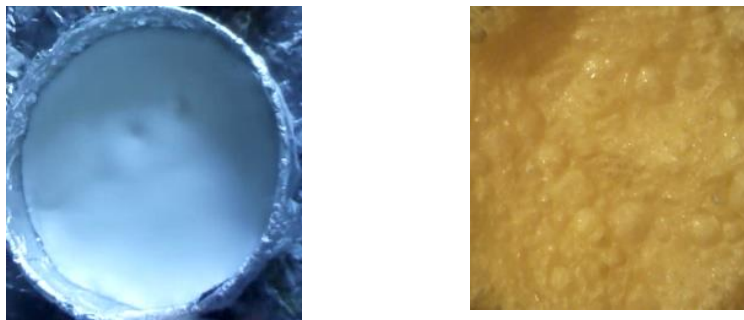


Figure III-6 : Photos prises des mélanges de HT-P - isocyanate : à gauche mélange non réagi et à droite mousse rétrécie

Les résultats des réactions de synthèse des mousses en fonction des différents paramètres sont présentés dans le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Résultats des réactions de synthèse des mousses en fonction des différents paramètres

Indice NCO	Produit	(% massique)			Observation
		Polyol Pétrochimique	HT-P1	HT-P2	
0,9 : 1	PU-F1-100	-	100	-	×
	PU-F1-60	40	60	-	×
	PU-F1-40	60	40	-	×
	PU-F2-100	-	-	-	×
	PU-F2-60	40	-	60	×
	PU-F2-40	60	-	40	×
1 : 1	PU-F1-100	-	100	-	×
	PU-F1-60	40	60	-	×
	PU-F1-40	60	40	-	×
	PU-F2-100	-	-	-	×
	PU-F2-60	40	-	60	×
	PU-F2-40	60	-	40	×
1 : 1,05	PU-F1-100	-	100	-	✓
	PU-F1-60	40	60	-	✓
	PU-F1-40	60	40	-	✓
	PU-F2-100	-	-	-	✓
	PU-F2-60	40	-	60	✓
	PU-F2-40	60	-	40	✓

× : Formulation donnant une mousse non stable ou un mélange non moussant

✓ : Formulation donnant une mousse de bonne stabilité dimensionnelle

Sur la base d'une sélection visuelle préliminaire des mousses résultantes, les mélanges obtenus en réagissant des polyols avec le di-isocyanate dans un rapport molaire de 1,05 ont conduit à des mousses avec une meilleure stabilité dimensionnelle, ces dernières sont retenues pour cette étude.

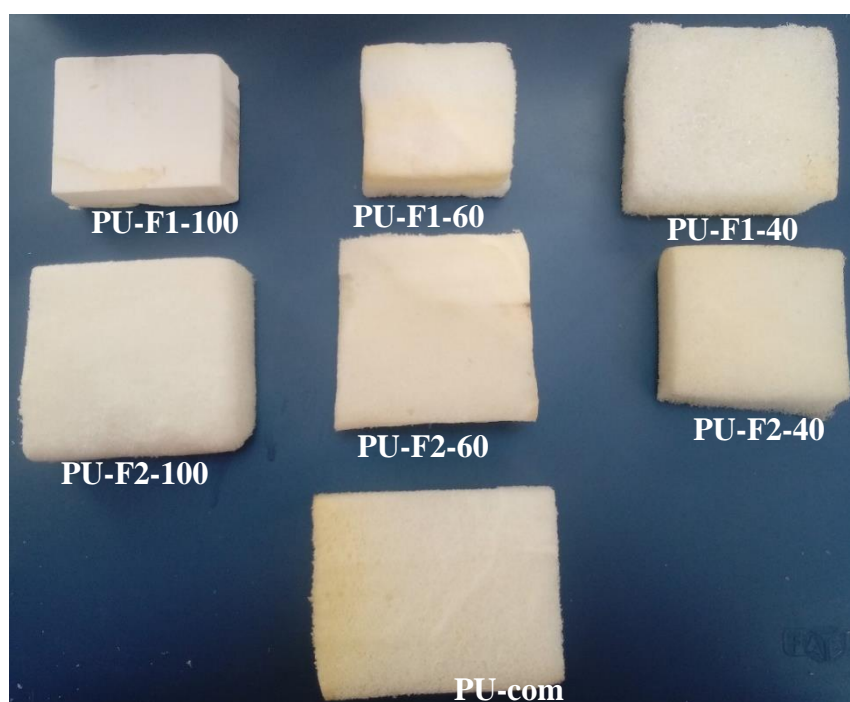


Figure III-7: Photos des mousses PUs retenues

III.5.1. Analyse par spectroscopie infrarouge des mousses PUs

Afin d'évaluer l'existence de bandes caractéristiques se rapportant aux deux principales réactions qui ont lieu dans la chimie des PUs : les liaisons uréthanes et urées, les mousses PUs sont qualitativement caractérisés par spectroscopie IR. Les spectres FTIR des mousses issues des bio-polyols présentent une grande similitude avec celui de la mousse issue du polyol pétrochimique. Les spectres révèlent l'apparition de la vibration d'étirement symétrique et asymétrique du groupe amine $\nu_{(N-H)}$ de l'uréthane entre $3350-3300\text{ cm}^{-1}$. La bande à $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'étirement des carbonyles $\nu_{(C=O)}$ de l'urée, qui sont capables de former de fortes liaisons hydrogène servant de réticulations physiques. La vibration d'étirement des uréthanes $\nu_{(C-O)}$ et des liaisons H est aussi observée dans la plage de $1728-1712\text{ cm}^{-1}$ pour toutes les formulations, les bandes à $1535-1505\text{ cm}^{-1}$ et $1475-1454\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration de flexion $\delta_{(N-H)}$ et l'étirement $\nu_{(C-N)}$ des liaisons -C-N-H de l'uréthane et l'urée. La vibration d'étirement asymétrique C-O-C de l'éther est présente à $\sim 1221\text{ cm}^{-1}$ et, éventuellement, les faibles bandes du groupe résiduel -N=C=O qui apparaissent dans certaines formulations à $\sim 2270\text{ cm}^{-1}$. Cependant, ces résultats confirment que des liaisons uréthanes sont formées avec succès par la copolymérisation des groupes isocyanates, des groupes hydroxyles et l'eau [156,158,159].

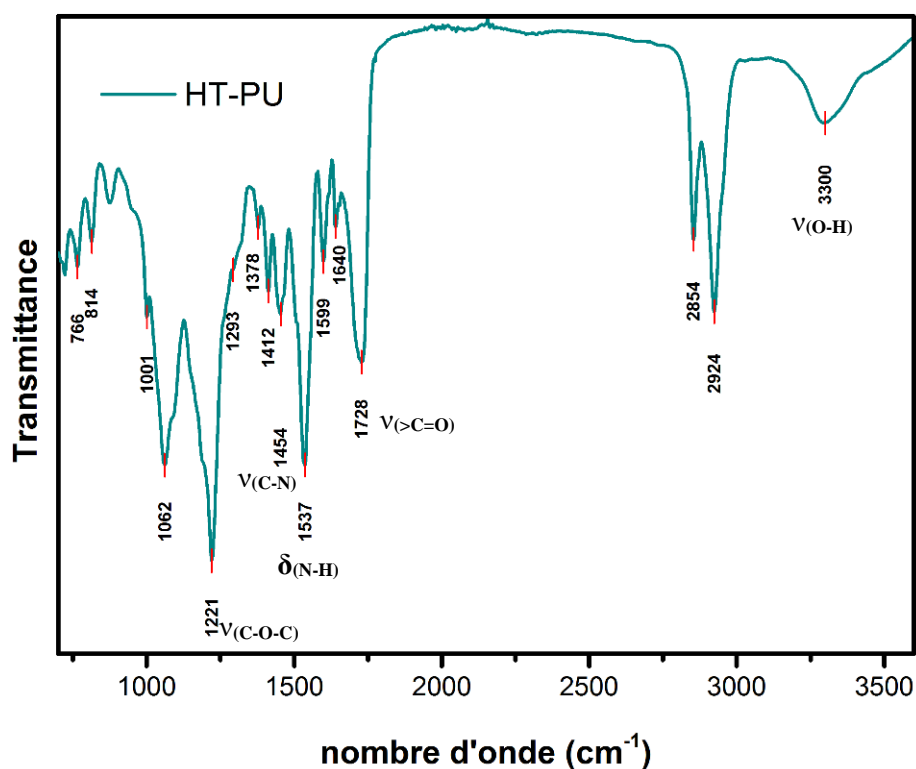


Figure III-8 : Spectre FTIR d'une mousse de PU typique à base de l'HT-P

Il est à noter qu'à mesure que la teneur en HT-P dans la formulation de la mousse diminue, l'intensité de la bande carbonyle diminue en raison de l'introduction de groupes éther dans la formulation (Figure III-9).

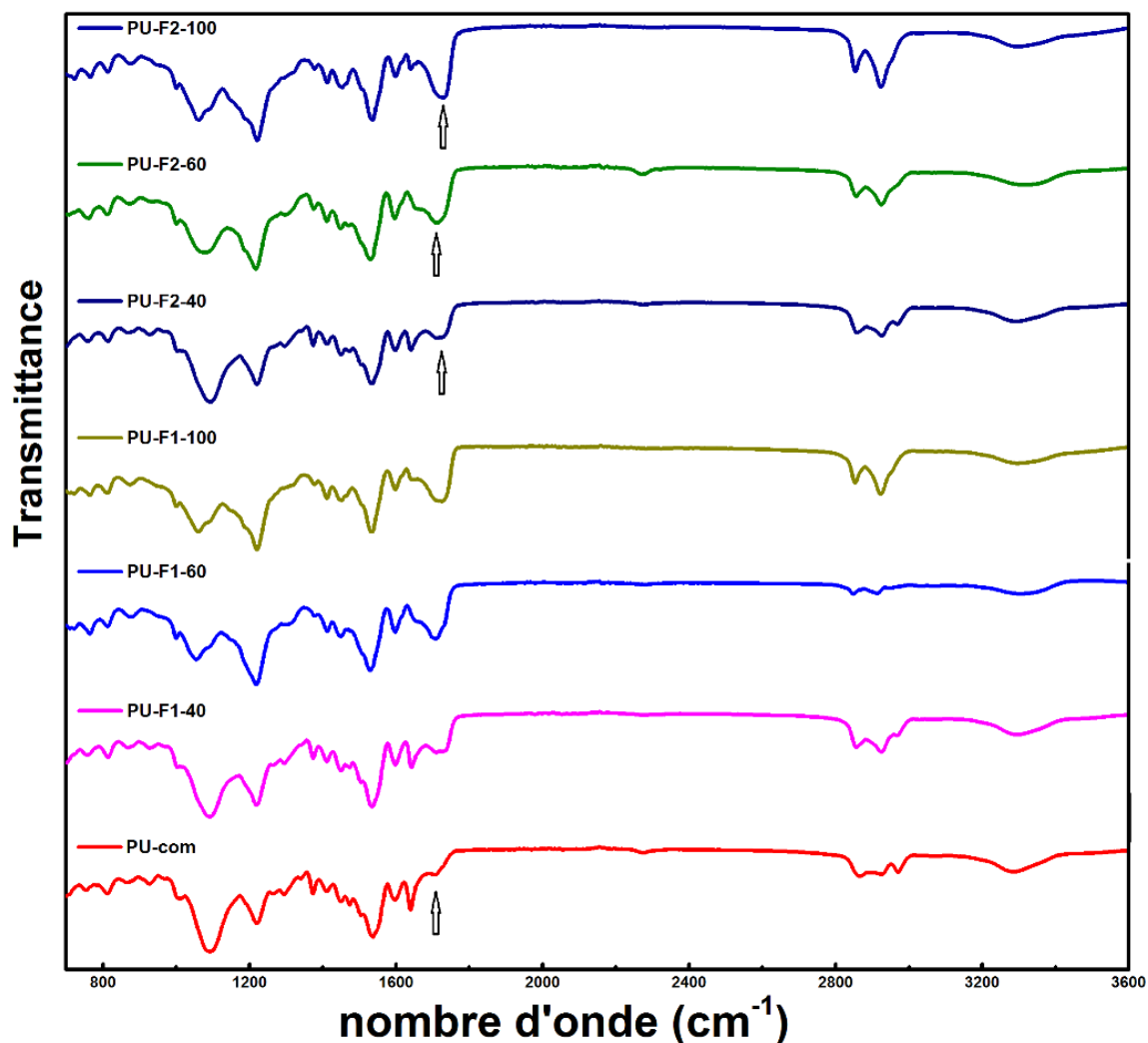


Figure III-9 : Spectres FTIR des mousses PUs synthétisées à différents mélanges de HT-Ps et le polyol pétrochimique

III.5.2. Morphologie des mousses PUs

Les propriétés des polyols jouent un rôle important dans le contrôle de la morphologie des cellules de la mousse dans le processus de moussage. Comme le montrent les images micrographiques des mousses PUs examinées par le MEB (Figure III-10), on peut noter que tous les échantillons sont constitués par l'espace du squelette tridimensionnel, la structure cellulaire est polyédrique irrégulière avec des morphologies de cellules de mousse distinctes. Les valeurs de la densité apparente et de la taille moyenne des cellules ainsi que les distributions obtenues sont indiquées dans le Tableau III-9. On note que la mousse PU-com a une taille cellulaire moyenne d'environ 1470 μm avec une distribution de taille cellulaire plus régulière.

Avec le remplacement du polyol pétrochimique par le HT-P, la densité apparente moyenne de la mousse augmente, la taille moyenne des cellules diminue et la distribution de la taille moyenne des cellules se rétrécit. De plus, lorsqu'on incorpore le HT-P à une teneur dépassant les 40 %, la morphologie de la cellule devient déformée et moins uniforme, ce qui révèle que la mousse ne peut pas acquérir une structure cellulaire régulière commune aux PU de grade commercial. Cependant, lors du mélange du HT-P et le polyol pétrochimique, les morphologies correspondantes des cellules de la mousse sont sensiblement modifiées (le cas des PU-F1-40 et PU-F2-40), On note aussi que la taille moyenne des cellules du PU-40 est plus grande que celle du PU-60 qui est à son tour plus grande que celle du PU-100, et de nombreuses formes de cellules, telles que des cellules ouvertes, des cellules semi-ouvertes et des cellules fermées, sont trouvées dans ces mousses.

Tableau III-9 : Densités apparentes, taille moyenne des cellules et conductivité thermique effective des échantillons des mousses

	(NCO:OH)	Mousse PU	Densité apparente (kg/m ³)	Taille moyenne des cellules (µm)
HT-P1	1,05 :1	PU-com	25,3±0,2	1470
		PU-F1-40	32,1±0,2	1050
		PU-F1-60	42,2±0,2	810
		PU-F1-100	150,0±0,2	290
HT-P2		PU-F2-40	29,4±0,2	2000
		PU-F2-60	35,4±0,2	1100
		PU-F2-100	141,1±0,2	650

D'autre part, en considérant le mélange contenant du HT-P supérieur à 40%, l'effet de l'augmentation du volume pourrait avoir atteint sa limite et la rétention de gaz s'est rompue dans la matrice de la mousse. Ces deux phénomènes pourraient être dus à la vitesse de réaction plus lente du HT-P (contenant des groupes fonctionnels réactifs secondaires) avec le diisocyanate que celle du polyol pétrochimique (contenant des groupes hydroxyles primaires) à un NCO fixe. Par conséquent, la densité de la mousse augmente.

De plus, dans les deux cas de HT-P1 et HT-P2, il y a eu une expansion des cellules de mousses d'une taille moyenne variant de 290 à 1050 µm pour HT-P1 et de 650 à 2000 µm pour HT-P2, la distribution différente observée par rapport à HT-P1 pourrait s'expliquer par un #HO plus élevé de HT-P2 et peut être causée par l'évaporation de l'eau avant que le dioxyde de carbone ne soit généré.

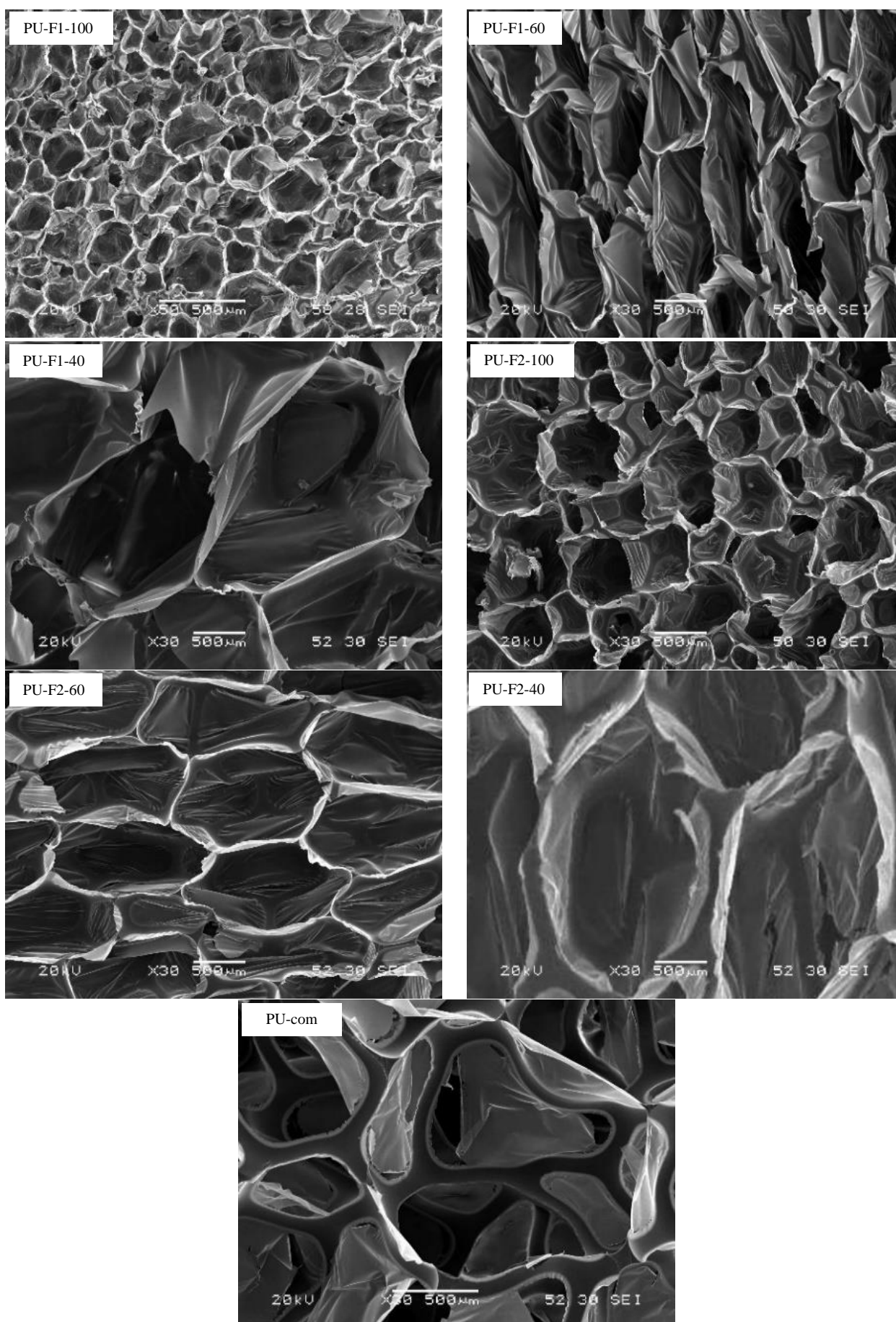


Figure III-10 : Images de MEB des mousses PUs à base des mélanges de polyol pétrochimique et des HT-Ps

III.5.3. Propriétés thermiques des mousses PUs

III.5.3.1. Analyse par calorimétrie enthalpique différentielle à balayage

Les propriétés de dégradation thermique des mousses PUs sont comparées à celles des mousses à base de polyol pétrochimique (PU-com). La T_g , prise comme température d'inflexion sur les courbes DSC des mousses PUs est déterminée. On note que toutes les courbes obtenues ne présentent aucune cristallinité, ce qui indique que les mousses ont une structure amorphe.

Lorsque la séparation de phase se produit, deux T_g sont identifiées, la première pour le segment mou autour de -51°C et la seconde pour le segment dur trouvée entre 14 et 22°C . La substitution du polyol pétrochimique par le bio-polyol induit un changement dans la structure du réseau qui se traduit par un décalage de la T_g . Les chaînes pendantes et la longue structure flexible des HT-Ps sont responsables d'un effet plastifiant et d'une diminution de la T_g [156, 160]. On note que les valeurs de T_{g1} des mousses synthétisées sont inférieures à la valeur de T_{g1} obtenue pour la PU-com. Cela peut être le résultat des effets de plastification des chaînes d'acides gras pendantes. Cependant, dans le cas des mousses préparées avec du HT-P seul, la valeur T_{g2} est plus élevée en raison de la teneur plus élevée en HT-P dans les mousses PUs.

Les thermogrammes DSC sous l'air sont présentés dans la Figure III-12 et les données correspondantes aux transitions vitreuses T_{g1} et T_{g2} sont résumées dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Données correspondantes aux transitions vitreuses T_{g1} et T_{g2} des mousses PUs

	(NCO:OH)	Mousse PU	T_g ($^\circ\text{C}$)	
			T_{g1}	T_{g2}
		PU-com	-52,66	14,59
HT-P1	1,05 :1	PU-F1-40	-51,21	-
		PU-F1-60	-56,89	-
		PU-F1-100	-	21,07
HT-P2	1,05 :1	PU-F2-40	-45,7	-
		PU-F2-60	-50,81	-
		PU-F2-100	-	20,96

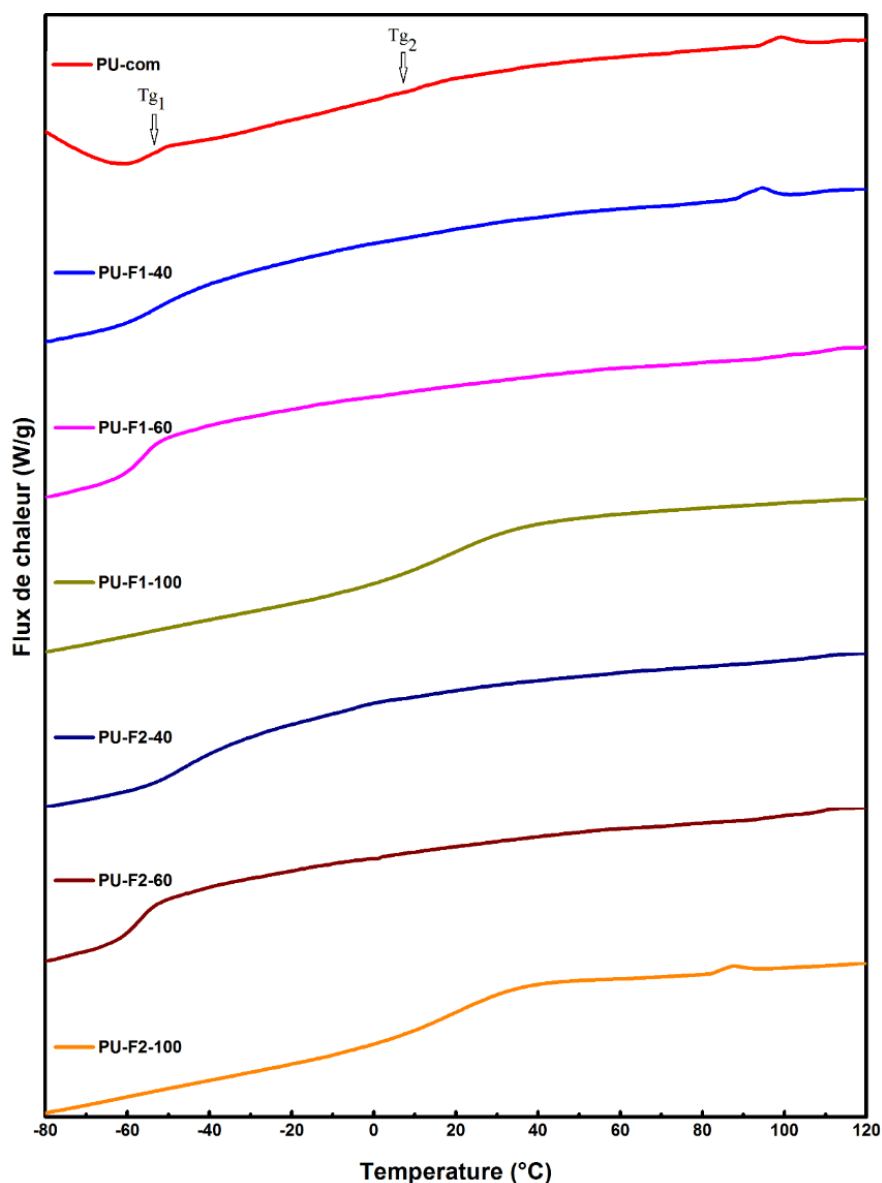


Figure III-11 : La région de la transition vitreuse des mousses PUs

III.5.3.2. Analyse thermogravimétrique des mousses PUs

En général, la dégradation des mousses PUs commence par l'évaporation des isocyanates et la dissociation de la liaison uréthane donnant du dioxyde de carbone. Les courbes thermogravimétriques et de leurs dérivées (Figure III-12) révèlent que le PU-com a subi deux étapes de perte de masse et que sa dégradation commence à 218 °C. Dans le cas des mousses PUs synthétisées à base des HT-Ps, la décomposition de la mousse PU-F1-100 et PU-F2-100 commence à une température légèrement plus élevée (225 °C et 219 °C respectivement) et s'est déroulée en quatre étapes, tandis que pour les échantillons PU-F1-60, PU-F1-40, PU-F2-60 et PU-F2-40, la température de début de la décomposition se trouvant dans la première région est légèrement plus basse (209 - 216 °C). En outre, une diminution de perte de poids est constatée

avec l'augmentation de la teneur en HT-P dans les formulations des mousses. Selon la courbe DTG, le taux maximal de dégradation de l'urée et de l'uréthane pour la mousse PU-com et les mousses à base de HT-P est détecté dans la plage de 278 °C et 295 °C, ce qui correspond à la décomposition des liaisons uréthanes. La deuxième étape correspond à la dégradation des polyols [158], ANNEXE VII.

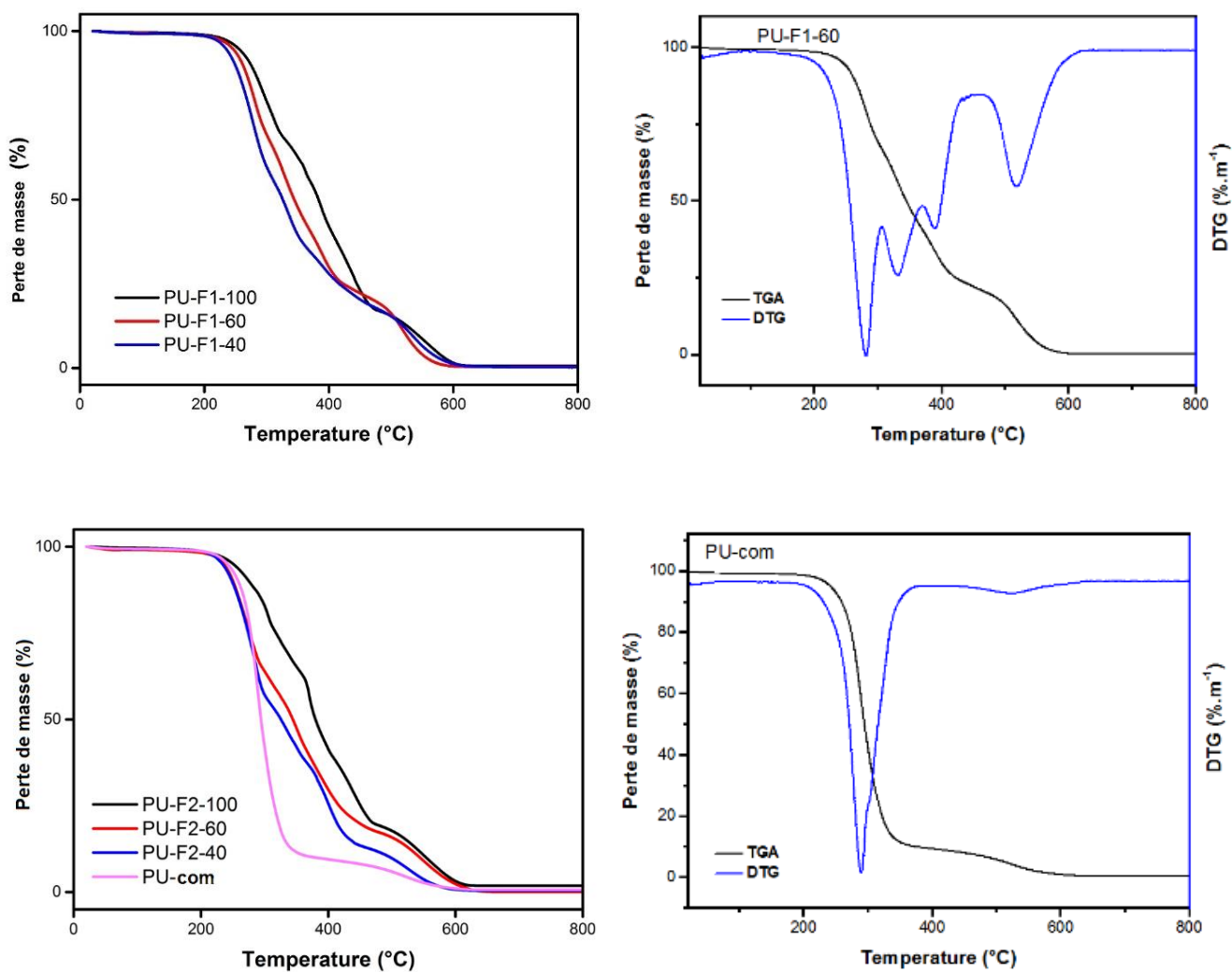


Figure III-12 : Les courbes thermogravimétriques des mousses PUs sous air

En analysant la température de dégradation maximale, on trouve que le PU-F1-100 a conféré une stabilité thermique accrue et montre une température plus élevée à une perte de poids de 50% (383 °C) par rapport au PU-com (294 °C), Tableau III-11.

À 650 °C, la décomposition pour toutes les mousses peut être considérée comme achevée. Les résidus finaux sont négligeables, avec un maximum de 1,87 % constaté pour la mousse PU-F2-100.

Tableau III-11 : Données thermogravimétriques des mousses PUs

Mousse	Températures des différents stades de dégradation de la mousse de PU					
	T _{2%} (°C)	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{50%} (°C)	800 °C (résidu final %)
PU-com	218	242	259	274	294	0,68
PU-F1-100	225	254	274	298	383	0,67
PU-F1-60	216	245	262	280	344	0,37
PU-F1-40	211	234	249	268	326	0,22
PU-F2-100	219	251	275	305	380	1,86
PU-F2-60	209	236	250	268	344	0,03
PU-F2-40	213	234	249	267	326	0,51

III.5.3.3. Détermination de la conductivité thermique des mousses PUs

La conductivité thermique est une propriété physique intrinsèque de chaque matériau qui quantifie sa capacité de transférer la chaleur. Les matériaux dont la conductivité thermique est inférieure à $0,1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ sont qualifiés de matériaux isolants thermiques. La valeur de la conductivité thermique effective des mousses PUs est étroitement liée à la structure morphologique (taille et type de cellules) et à la densité d'une mousse donnée. Les mousses à haute densité ont une valeur $\lambda^{\text{radiation}}$ plus faible, mais une partie non cellulaire plus élevée conduit à une valeur λ^{solide} plus élevée. La plus grande partie de la valeur de conductivité thermique, c'est-à-dire $\sim 65 - 80 \%$, consiste en une conduction thermique à travers les gaz ou leur mélange, tandis que la taille et la densité des cellules représentent le reste [163].

Les données expérimentales des mesures de la conductivité thermique effective effectuées sur des échantillons de 40%, 60% et 100% de HT-P à la pression atmosphérique montrent que les valeurs de λ_{eff} sont comprises entre 0,024 et 0,032 W/m.K et qu'elles diminuent en raison de l'augmentation de la teneur de l'HT-P (Tableau III-12).

Tableau III-12 : Résultats des mesures de la conductivité thermique effective des mousses PUs

	(NCO:OH)	Mousse PU	λ_{eff} (mW/m.K)
		PU-com	32,1±0,5
HT-P1	1,05 :1	PU-F1-40	28,6±0,4
		PU-F1-60	25,2±0,5
		PU-F1-100	24,6±0,5
HT-P2		PU-F2-40	28,3±0,5
		PU-F2-60	27,5±0,6
		PU-F2-100	25,9±0,4

Ce résultat peut s'expliquer par les contributions en termes de taille des cellules et de contenu en cellules fermées. Les cellules ouvertes permettent une plus grande convection et une entrée d'air uniforme dans la mousse, qui a une conductivité plus élevée (0,0249 W/mK) que le CO₂ (0,0153 W/mK). Les mousses à 40% de HT-P1 et HT-P2 ont une densité comparable ~ (29 - 32 kg/m³), bien que les mousses à 100% de HT-P aient une densité beaucoup plus élevée et une taille de cellule encore plus petite, ce qui a conduit à une mousse à λ inférieure au PU-com. Les mousses PUs synthétisées ont des propriétés d'isolation thermique comparables à celles des mousses de PU commerciales.

III.5.4. Contenu biosourcé des mousses PUs

L'objectif de la norme ASTM D6866 est d'établir un ratio du contenu biosourcé des composants naturels dans les composés qui peuvent faire l'objet d'une estimation. Ainsi, l'huile de tournesol huile (C₅₈H₁₀₂O₆) est ~ 100% biosourcée.

Sur une base pondérale, l'HTE (C₅₈H₁₀₂O₁₁) et le méthanol (CH₃OH) contiennent respectivement 91,8% et 50,05% de carbone, sachant que 1 mole (975,42 g) d'HTE a réagi avec 5 moles (32,04 g) de méthanol (Schéma II-2). Le contenu en biosourcé d'un polyol est

théoriquement de 91,78% selon le rapport suivant : $\frac{(975,42 \times 91,8)}{(975,24 \times 91,8) + (5 \times 32,04 \times 50,05)}$.

Une formulation typique de mousse HT-PU dans un indice NCO de 105 contient en moyenne 100 g de HT-P et 41,23 g de TDI. Sur une base pondérale, le TDI contient 52,9 % de carbone. Théoriquement (Tableau III-13), le contenu biosourcé de la formulation d'une mousse HT-PU

typique (Schéma III-1) est calculé selon le rapport suivant : $\frac{(100 \times 91,78)}{(100 \times 91,78) + (41,23 \times 52,9)} = 80,8 \%$.

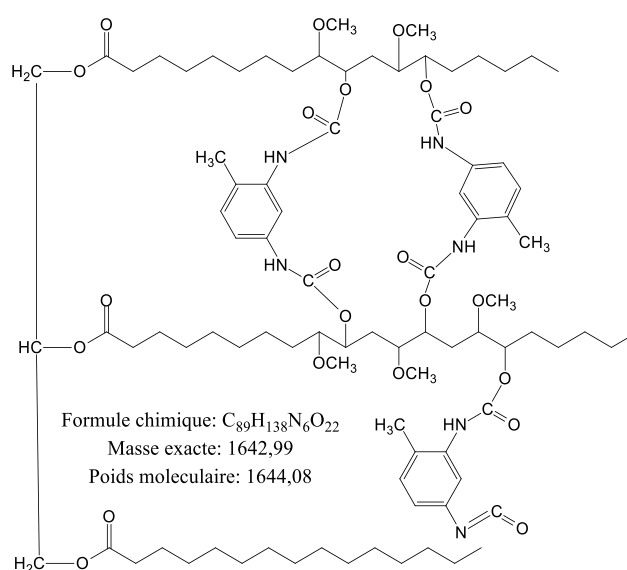


Schéma III-1 : Représentation schématique d'une mousse PU à base de l'huile de tournesol époxydée

Tableau III-13 : Données de calcul du contenu biosourcé d'une mousse HT-PU typique

	HT	HTE	Méthanol	HT-P	TDI	HT-PU
Formule chimique	C ₅₈ H ₁₀₂ O ₆	C ₅₈ H ₁₀₂ O ₁₁	CH ₃ OH	C ₆₃ H ₁₂₂ O ₁₆	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₈₉ H ₁₃₈ N ₆ O ₂₂
Masse	894,77	974,74	32,03	1134,87	174,04	1642,99
Poids moléculaire	895,43	975,42	32,04	1135,63	174,16	1644,08
Contenu biosourcé	100,00	91,80	50,05	91,78	52,90	75,59

III.5.5. Analyse de la composition chimique des mousses PUs

La composition chimique des polyols et des mousses de PU a été déterminée par spectrométrie de fluorescence X, les résultats sont présentés dans le Tableau III-14.

Tableau III-14 : Composition chimique des résines et des mousses PUs synthétisées

Élément chimique	Teneur en ppm							
	PU-com		PU-F1-40		PU-F2-40		PU-F2-60	
Mo	< LD	± 10,923	8,686	± 5,749	11,492	± 5,225	< LD	± 10,051
Zr	9,885	± 6,14	10,796	± 4,864	9,355	± 4,275	12,07	± 5,815
Sr	7,261	± 4,773	6,051	± 3,673	5,536	± 3,22	< LD	± 6,586
U	< LD	± 14,376	< LD	± 10,73	< LD	± 9,367	< LD	± 13,705
Rb	< LD	± 7,463	< LD	± 5,489	< LD	± 4,685	< LD	± 6,949
Th	< LD	± 9,831	< LD	± 7,366	< LD	± 6,81	< LD	± 8,628
Pb	< LD	± 16,22	< LD	± 11,615	< LD	± 10,108	< LD	± 13,68
Au	< LD	± 18,228	< LD	± 13,024	< LD	± 11,537	< LD	± 16,398
Se	< LD	± 18,235	< LD	± 12,316	< LD	± 10,899	< LD	± 15,933
As	< LD	± 13,038	< LD	± 9,343	< LD	± 8,174	< LD	± 11,664
Hg	< LD	± 64,466	< LD	± 44,757	< LD	± 38,096	< LD	± 59,275
Zn	76,48	± 34,294	< LD	± 28,201	< LD	± 25,607	< LD	± 42,637
W	< LD	± 189,186	< LD	± 129,177	133,463	± 74,851	< LD	± 170,458
Cu	< LD	± 16,449	10,765	± 51,417	11,655	± 44,081	19,118	± 16,553
Ni	< LD	± 62,135	< LD	± 43,443	< LD	± 37,245	< LD	± 55,721
Co	< LD	± 41,56	< LD	± 28,334	< LD	± 25,237	< LD	± 36,909
Fe	1455,144	± 178,85	714,539	± 109,323	822,718	± 102,702	1026,278	± 143,434
Mn	< LD	± 138,082	< LD	± 93,344	< LD	± 83,852	< LD	± 129,405
Cr	18,015	± 5,393	14,957	± 6,108	17,803	± 6,975	18,811	± 5,869
V	26,515	± 5,301	30,05	± 5,497	36,354	± 6,245	28,793	± 5,768
Ti	79,655	± 14,918	< LD	± 20,961	< LD	± 23,93	114,518	± 16,31
Sc	< LD	± 8,06	< LD	± 5,732	< LD	± 5,57	< LD	± 6,865
Ca	771,068	± 45,345	677,169	± 30,495	568,547	± 29,411	1207,63	± 38,386
K	153,874	± 49,627	118,273	± 50,622	165,153	± 51,895	162,852	± 48,446
S	725,167	± 114,615	424,326	± 99,214	519,277	± 112,865	772,028	± 119,4
Ba	< LD	± 110,431	< LD	± 117,964	< LD	± 177,075	< LD	± 112,915
Cs	< LD	± 25,971	< LD	± 28,054	< LD	± 42,818	< LD	± 26,373
Te	< LD	± 65,308	< LD	± 71,778	< LD	± 110,495	< LD	± 39,156
Sb	< LD	± 29,864	< LD	± 33,328	< LD	± 49,505	< LD	± 31,664
Sn	< LD	± 26,905	< LD	± 32,449	< LD	± 47,601	< LD	± 30,571
Cd	< LD	± 28,558	< LD	± 31,743	< LD	± 45,658	< LD	± 28,271
Ag	< LD	± 18,103	< LD	± 21,024	< LD	± 29,347	< LD	± 18,456
Pd	< LD	± 24,344	< LD	± 27,416	< LD	± 39,886	< LD	± 23,523

Élément chimique	Teneur en ppm							
	PU-F1-100		PU-F2-100		HT-P		Polyol industriel	
Mo	9,252	± 3,537	11,941	± 3,207	8,424	± 2,609	5,306	± 1,819
Zr	10,083	± 2,929	10,365	± 2,68	7,537	± 2,098	4,455	± 1,426
Sr	4,724	± 2,15	4,07	± 1,928	2,553	± 1,505	< LD	± 1,492
U	< LD	± 6,828	< LD	± 7,336	< LD	± 4,659	< LD	± 3,115
Rb	< LD	± 3,34	61,89	± 4,517	< LD	± 2,333	< LD	± 1,553
Th	< LD	± 4,305	6,202	± 3,788	< LD	± 3,228	< LD	± 2,252
Pb	< LD	± 6,4	< LD	± 7,6	< LD	± 4,804	< LD	± 3,395
Au	< LD	± 7,079	< LD	± 7,648	< LD	± 4,707	< LD	± 3,221
Se	< LD	± 6,597	< LD	± 6,1	< LD	± 4,057	< LD	± 2,557
As	<LOO	± 5,284	< LD	± 5,565	< LD	± 3,836	< LD	± 2,566
Hg	< LD	± 22,147	< LD	± 18,588	< LD	± 13,103	< LD	± 6,719
Zn	< LD	± 16,903	< LD	± 13,41	135,762	± 12,439	16,433	± 4,739
W	125,473	± 42,468	73,121	± 34,315	< LD	± 36,785	< LD	± 17,439
Cu	19,192	± 12,868	17,038	± 10,333	< LD	± 20,214	< LD	± 10,455
Ni	< LD	± 21,479	< LD	± 20,06	< LD	± 15,035	< LD	± 8,923
Co	< LD	± 14,535	< LD	± 12,153	< LD	± 8,274	< LD	± 5,115
Fe	351,059	± 52,49	217,987	± 41,272	< LD	± 35,695	< LD	± 20,044
Mn	< LD	± 54,878	< LD	± 52,934	< LD	± 39,764	< LD	± 28,238
Cr	23,962	± 10,25	15,218	± 10,441	< LD	± 13,821	< LD	± 17,269
V	40,406	± 9,09	< LD	± 14,208	< LD	± 12,429	< LD	± 15,141
Ti	131,328	± 25,581	492,757	± 34,194	< LD	± 32,618	< LD	± 40,296
Sc	31,525	± 10,834	171,078	± 21,586	< LD	± 15,08	< LD	± 16,965
Ca	817,404	± 85,474	820,91	± 166,924	1772,521	± 85,477	1440,916	± 94,619
K	393,346	± 108,27	869,94	± 248,674	151,952	± 111,855	470,907	± 135,623
S	324,139	± 143,027	284,562	± 181,909	404,886	± 673,624	7274,752	± 773,563
Ba	< LD	± 118,0211	< LD	± 32,734	< LD	± 53,082	< LD	± 221,947
Cs	< LD	± 28,64429	< LD	± 8,102	< LD	± 13,143	< LD	± 56,049
Te	< LD	± 70,13543	< LD	± 20,904	< LD	± 34,186	< LD	± 149,121
Sb	< LD	± 33,73143	< LD	± 9,962	< LD	± 16,21	< LD	± 65,587
Sn	< LD	± 33,76014	1356,328	± 22,642	< LD	± 13,673	< LD	± 62,48
Cd	< LD	± 31,94171	< LD	± 10,328	< LD	± 14,588	< LD	± 64,446
Ag	< LD	± 20,98543	< LD	± 6,414	< LD	± 9,624	< LD	± 43,93
Pd	< LD	± 27,23714	< LD	± 8,316	< LD	± 12,838	< LD	± 54,337

* < LD : valeur inférieure à la limite de détection de l'appareil.

En analysant les résultats de l'analyse chimique des différents échantillons, on note que ces derniers présentent des teneurs très faibles en métaux lourds contaminants (Tableau I-5), qui sont de l'ordre de traces. Par conséquent, on constate que ces produits n'engendrent pas des dérivés chimiques toxiques pour l'environnement.

III.5.6. Propriétés mécaniques des mousses PUs

III.5.6.1. Résistance à la traction

Les propriétés de traction des mousses PUs sont présentées dans la Figure III-13. En analysant les courbes de contrainte-déformation, on peut observer dans tous les cas un comportement linéaire jusqu'à la rupture abrupte. Néanmoins, le module d'élasticité (E) et la résistance ultime dépendent fortement du taux de déformation. Les valeurs de E estimées à partir du profil contrainte-déformation pour les échantillons de PUs sont reportées dans le Tableau III-15.

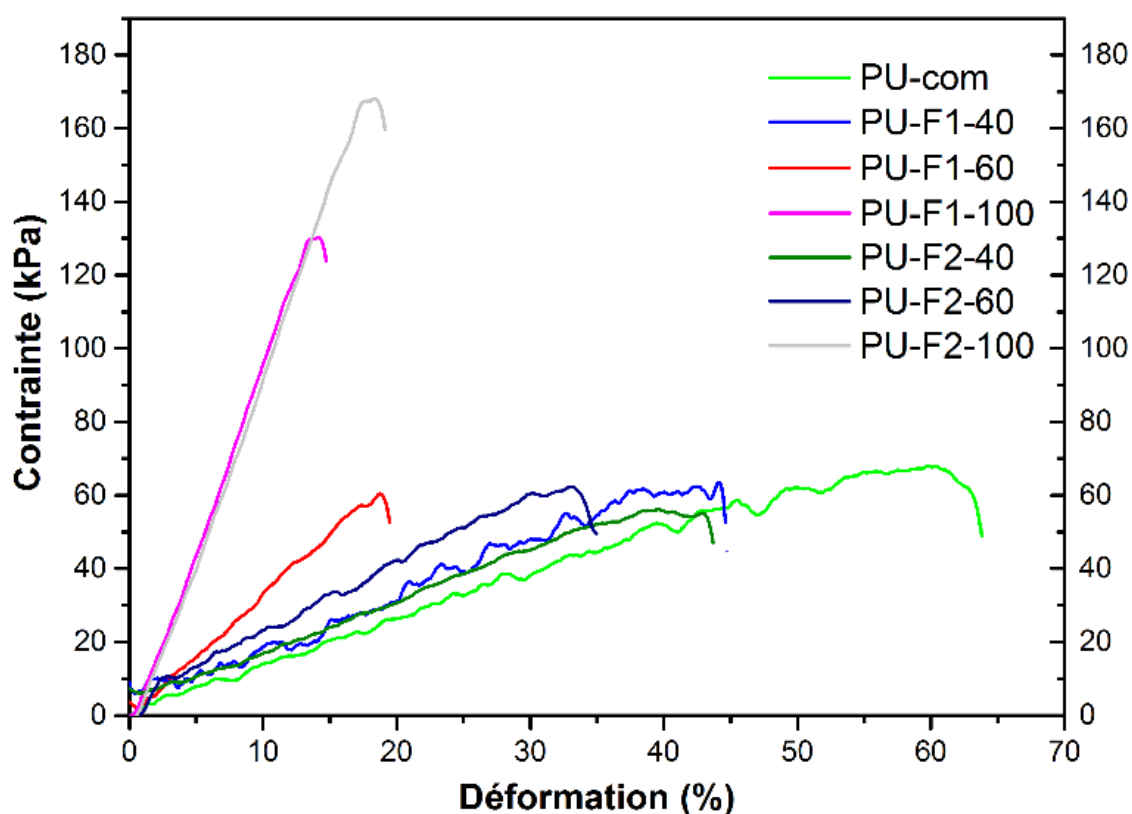


Figure III-13 : Courbes contrainte-déformation par traction des mousses PUs synthétisées

On note dans tous les cas que le type et la fonctionnalité des HT-Ps ont une d'influence sur les propriétés de traction des mousses, l'augmentation de la teneur en HT-P dans la formulation entraîne une diminution des propriétés de traction et de flexibilité des mousses si l'on compare avec la mousse industrielle et que l'allongement à la rupture diminue lorsque le contenu des groupes OH augmente dans la formulation.

Tableau III-15 : Propriétés de traction des mousses PUs synthétisées

Mousse PU	Contrainte à la rupture σ (kPa)	Allongement à la rupture ε (%)	Module d'Young E (kPa)
PU-com	68	60,06	1,13
PU-F1-40	60	44,09	1,36
PU-F1-60	64	18,70	3,42
PU-F1-100	130	14,11	9,21
PU-F2-40	56	39,53	1,42
PU-F2-60	62	33,05	1,88
PU-F2-100	168	18,28	9,19

III.5.6.1.1. Résistance à la compression des mousses PUs

Les courbes de contrainte-déformation par compression sont présentées dans la Figure III-14. Dans le cas des mousses à teneur inférieure à 60% en HT-P nous pouvons observer deux régions. Dans la première, avec une déformation plus faible, la mousse se déforme en compression de manière élastique linéaire. La deuxième région de la courbe présente un plateau de déformation à une contrainte presque constante et se produit en raison de la déformation élasto-plastique instable ou de la fracture fragile des entretoises de la paroi cellulaire. Dans le cas des mousses synthétisées à base de bio-polyol seul, la courbe ne présente qu'une seule région et la résistance à la compression calculée à une déformation de 10% a augmenté d'environ 10 fois par rapport à la mousse PU-com. Cela pourrait être causé par la densité de réticulation élevée de l'HT-P, car ce dernier contient une fonctionnalité plus que le polyol de base du pétrole. La densité de réticulation est responsable des propriétés de traction et de compression de la mousse de PU [20]. La mousse de PU à teneur élevée en bio-polyol présente une structure cellulaire fine et plus petite comme présenté dans la Figure III-10. Cette structure cellulaire fine et petite de la mousse a facilité la distribution de la contrainte le long du spécimen sous la contrainte appliquée.

Sur la base de ces résultats, les mélanges à faibles teneurs en HT-Ps conduisent à des mousses flexibles à semi-flexibles. Les mousses à base de l'HT-Ps donnent des mousses rigides.

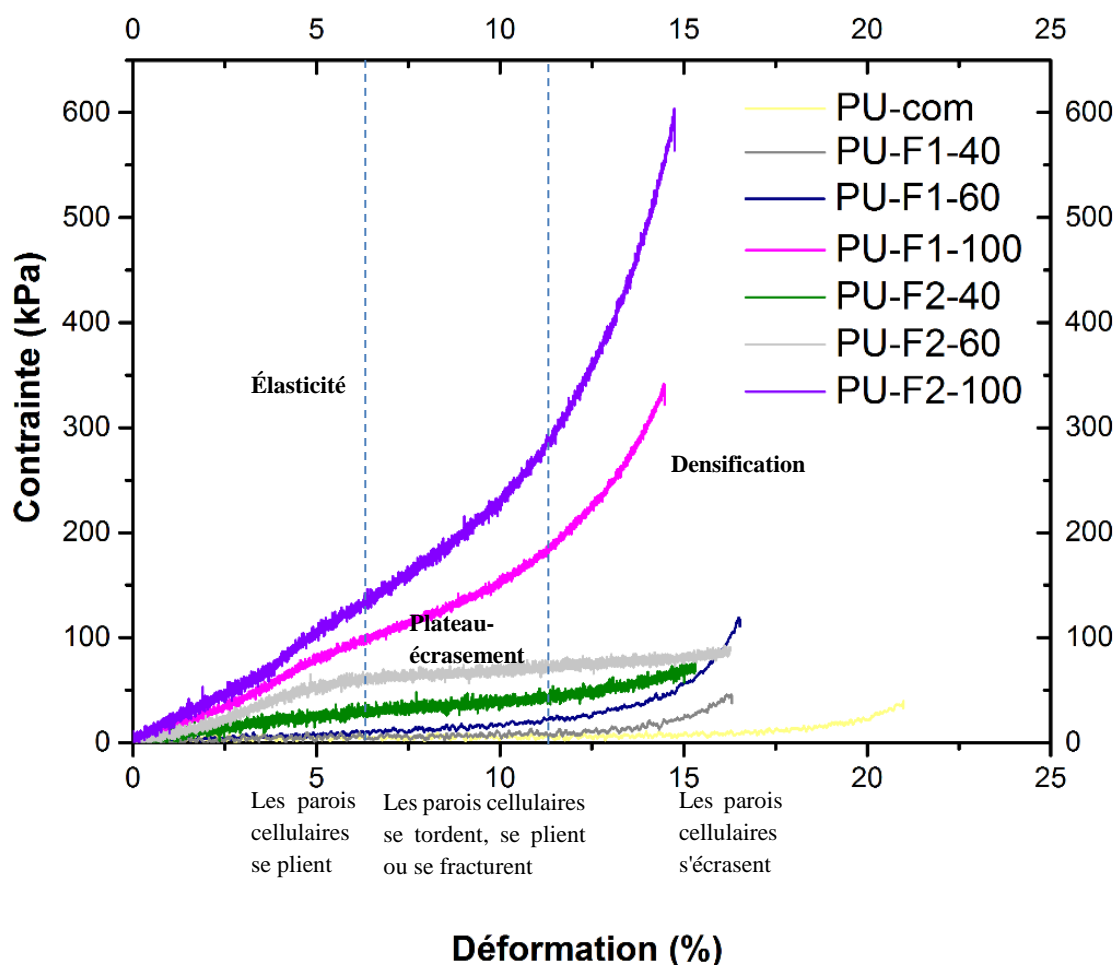


Figure III-14: Courbes contrainte-déformation par compression des mousses PUs

III.6. Conclusion

Les résultats ont montré qu'avec l'augmentation de la teneur de l'HT-Ps dans la formulation des mousses PUs, ses dernières sont passées d'une structure flexible à semi-flexible. Elles sont également devenues plus denses et de nombreuses formes de cellules, telles que des cellules semi-ouvertes et des cellules fermées, ont été formées. Les mousses à base de l'HT-P seul ont montré une densité plus élevée et une grande stabilité thermique.

L'huile de tournesol offre une grande variété de biopolyols grâce aux différentes méthodes de synthèse, ce qui permet d'obtenir de grandes variétés de mousses PUs avec des propriétés souhaitables comparables aux mousses PUs commerciales. Les HT-Ps peuvent potentiellement être utilisés en combinaison avec des polyols commerciaux ou utilisés seuls.

Les mousses préparées dans ce travail peuvent convenir à différentes applications telles que la fabrication des accoudoirs et d'autres articles d'intérieur tels que les meubles de bureau, les matelas, les jouets et les sièges de bicyclettes et de motos.

ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION ET DU VIEISSEMENT ARTIFICIEL DES
MOUSSES POLYURETHANES BIOSOURCÉES

ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION ET DU VIEISSEMENT ARTIFICIEL DES MOUSSES PUs BIOSOURCÉES

IV.1. Introduction

Les résultats présentés dans ce chapitre ont pour objectif de mettre en avant les phénomènes intervenant au cours de la biodégradation des mousses PUs dans le sol. La méthode appliquée pour le suivi de la biodégradation dans le sol a été adaptée de la norme ISO 17556 en utilisant un sol actif naturel. L'incubation dans le sol des échantillons de mousses PUs : PU-F1-100, PU-F1-60, PU-F1-40, PU-F2-100, PU-F2-60, PU-F2-40, PU-com ainsi que le polyol HT-P1 de masse initiale moyenne de 300 ± 1 mg a été effectuée à une température ambiante comprise entre 19 et 25°C. Ces tests permettront d'affirmer ou non qu'en fin de vie, les mousses PUs se biodégrade dans le sol grâce à l'action de microorganismes.

IV.2. Étude de la biodégradation des mousses PUs biosourcées

IV.2.1. Caractérisation du sol utilisé

Le sol naturel est caractérisé pour sa capacité de rétention d'eau et son rapport initial C/N. Le pH de l'extrait aqueux du sol doit être compris entre 7,0 et 9,0. L'activité microbiologique du sol a été déterminée aussi. Après ces tests, il a été déterminé que le sol utilisé dans cette étude est argilo-sableux et microbiologiquement actif. Les résultats d'analyses sont regroupés dans les Tableau IV-1 et Tableau IV-2.

Tableau IV-1 : Caractéristiques du sol utilisé

Paramètre	Valeur
pH (au 1/5)	8,25
Capacité de rétention en eau (%)	18,97
Capacité d'échange Cationique / C.E.C (méq/100g)	12,79
Taux d'humidité (%)	5,65
Phosphore assimilable P ₂ O ₅ (ppm)	177,9
Carbone organique (%)	1,26
Matière organique MO (%)	3,81
Azote totale (%)	$4,8 \cdot 10^{-2}$
Biomasse initiale (UFC/g de sol)	17500

Tableau IV-2 : Composition du sol

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

IV.2.2. Test de respirometrie

IV.2.2.1. CO₂ quotidien dégagé par l'activité bactérienne

La Figure IV-1 montre la production quotidienne du CO₂ en fonction du temps pour l'échantillon du sol blanc et le substrat enrichi des substrats organiques.

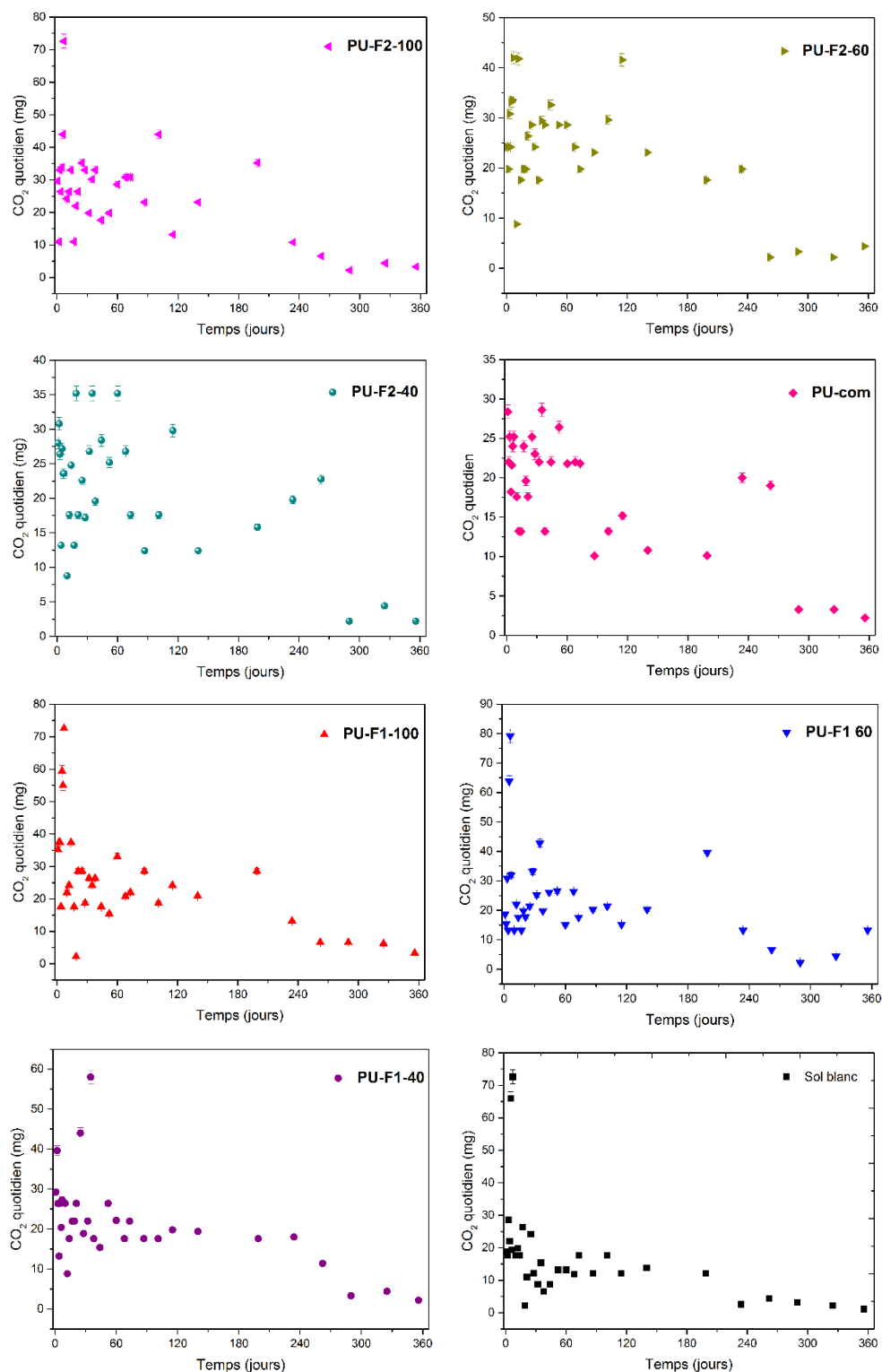


Figure IV-1 : Quantités quotidiennes produites de CO₂ dans les différents milieux d'incubation

Le dégagement du CO₂ des substrats enrichis par les mousses dépasse celui du sol blanc, et ce, dans la quasi-totalité des prélèvements. Mais on ne voit pas d'optimum dans la production quotidienne de ce dernier.

IV.2.2.2. Quantité du CO₂ cumulé par l'activité bactérienne

Les résultats du dégagement quotidien et cumulé de CO₂, par unité d'incubation dans le sol en fonction du temps, sont représentés dans la Figure IV-2.

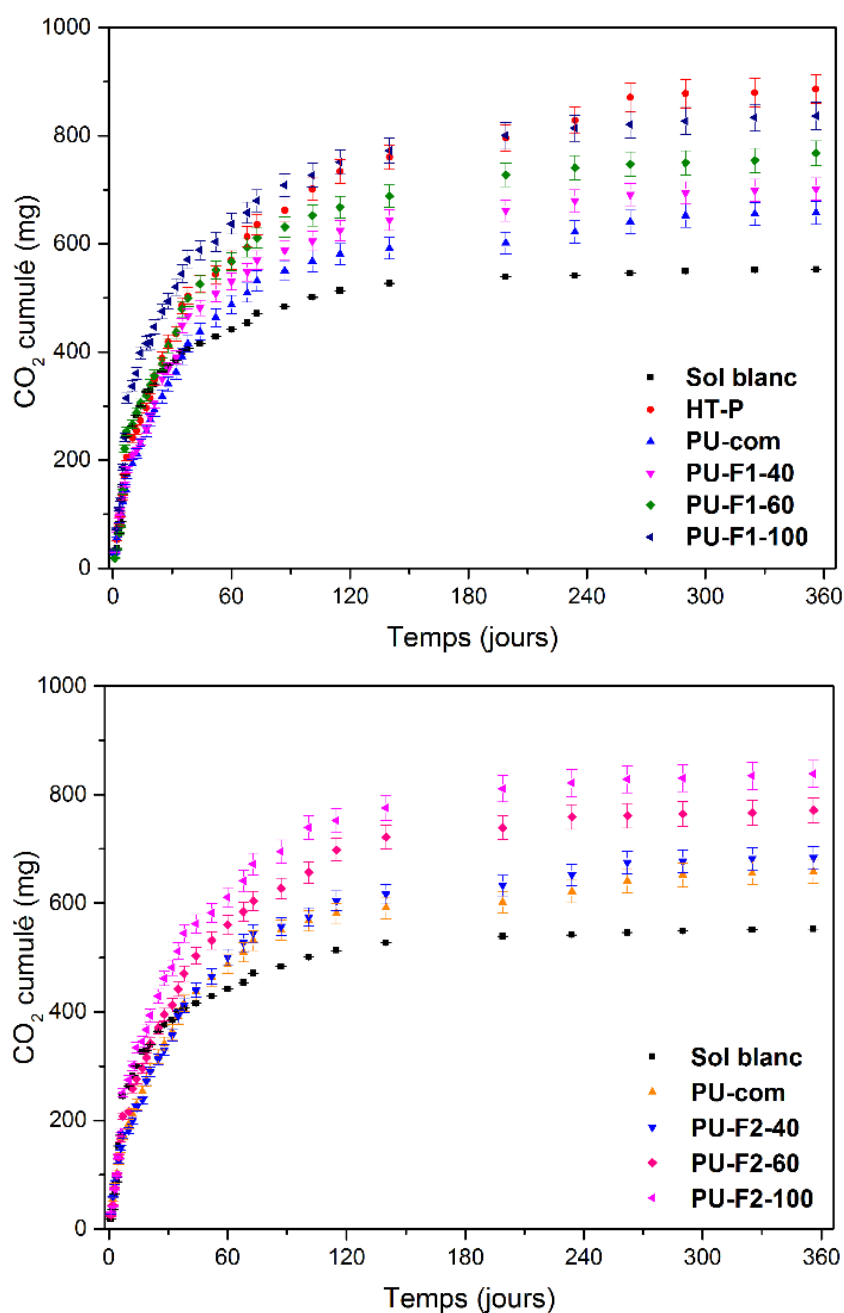


Figure IV-2 : Dégagement cumulé de CO₂ en mg pour les mousses pendant 356 jours d'incubation dans le sol.

D'après les résultats obtenus, on note que la production de CO₂ commence dès les premiers jours et elle continue durant toute la période du test, avec une différence notable pour les différents matériaux.

On note aussi que la quantité cumulée de CO₂ dégagé dans le milieu du sol enrichi par les différents échantillons de mousses dépasse celle produite par le milieu du sol témoin (le blanc). Cela témoigne de la biodégradabilité des échantillons par les micro-organismes présents dans le sol. Donc, les biomatériaux sont sensibles à l'attaque microbienne de la microflore du sol. Un optimum de la production du CO₂ est observé dans tous les échantillons entre le deuxième et le troisième mois du test. Cet optimum a lieu après la phase d'adaptation des microorganismes.

IV.2.2.3. Taux de biodégradation des substrats organiques dans le sol

IV.2.2.3.1. Détermination du carbone organique total

Les résultats de l'analyse de la teneur en carbone organique total des différents échantillons sont résumés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Taux du carbone organique total dans les différents échantillons

	(NCO :OH)	Matériau	Taux de carbone organique (%)
		PU-com	74,01
HT-P1	1,05 :1	HT-P1	91,63
		PU-F1-40	62,78
		PU-F1-60	81,98
		PU-F1-100	84,82
HT-P2		PU-F2-40	52,92
		PU-F2-60	77,76
		PU-F2-100	83,31

Les taux de biodégradation dans le sol sont représentés respectivement par la Figure IV-3.

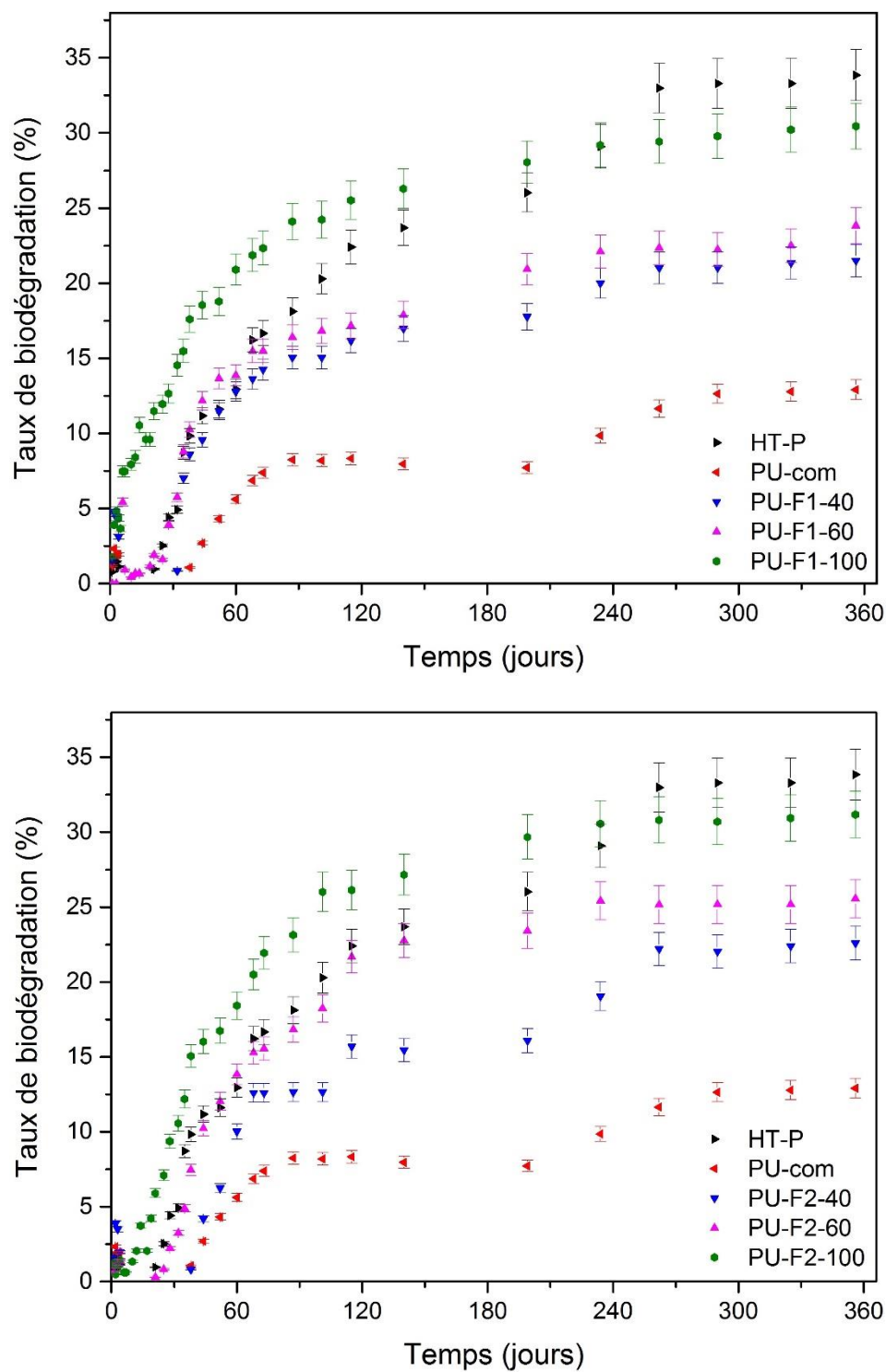


Figure IV-3 : Taux de biodégradation des mousses différents substrats organiques dans le sol

Les résultats montrent que dans le cas des différents échantillons, l'activité respirométrique se déroule selon trois phases.

- Phase 1 : Une première phase dans laquelle on observe un dégagement de CO₂ qui correspond à la biodégradation des substances les plus facilement métabolisables ; cette phase s'étale jusqu'au dixième jour pour certains échantillons.

- Phase 2 : La phase de ralentissement de l'activité biologique commence, du fait de la diminution des composés facilement métabolisables. La minéralisation continue, mais lentement et se caractérise par un faible dégagement de CO₂ en marquant dans certaines périodes une légère augmentation liée à la biodégradation de substances plus résistantes. D'une façon globale, il peut être noté que la quantité de CO₂ quotidienne produite dans le sol enrichi par les différents échantillons de mousses et du polyol est légèrement plus importante que celle produite par le sol blanc.

Ce dégagement de CO₂ est témoin du métabolisme des micro-organismes qui ont utilisé des parties des échantillons de mousses comme substrat et cela par les réactions d'hydrolyse que subissent les groupements uréthane et ester et les réactions d'oxydation que subissent les groupements éthers.

Phase 3 : La phase stationnaire ; le CO₂ cumulé devient quasiment stable. Par conséquent, un état stationnaire (palier) s'établit dans cette étape. Les taux de biodégradation cumulatifs à 365 jours d'incubation du sol étaient de 33,84% pour l'HT-P, suivi des échantillons PU-F1-100 et PU-F2-100 dont les valeurs sont 31,18 % et 30,45 % respectivement et, enfin, la mousse industrielle avec un taux de 12,91 %.

Nous pouvons expliquer les taux de biodégradation relative des mousses PUs par le fait qu'elles contiennent au moins une des liaisons hydrolysables dans le squelette : éther, ester, amide ou carbonate. Alors que les liaisons C-C augmentent la stabilité, la présence de groupes fonctionnels hydrolysables dans le squelette du polymère accroît considérablement la sensibilité à la biodégradation [7], car elle augmente non seulement les sites vulnérables à l'hydrolyse, mais aussi la flexibilité du polymère, de sorte que les chaînes de polymère peuvent plus facilement s'arranger pour s'insérer dans les sites actifs des enzymes.

Les réactions d'hydrolyse qui pourraient avoir lieu sont données par la Figure IV-4, [136, 161].

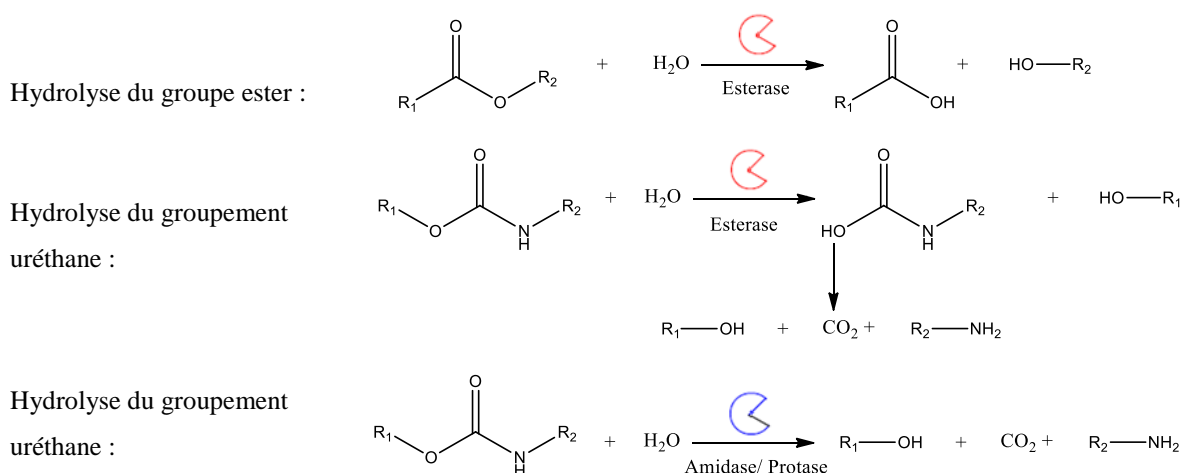


Figure IV-4 : Réactions d'hydrolyse pouvant avoir lieu lors de la biodégradation du polyuréthane

IV.2.2.3.2. Analyse de la biomasse microbienne après incubation

Les résultats du dénombrement de la microflore totale des différents milieux après l'essai de respirométrie sont regroupés dans la Figure IV-5.

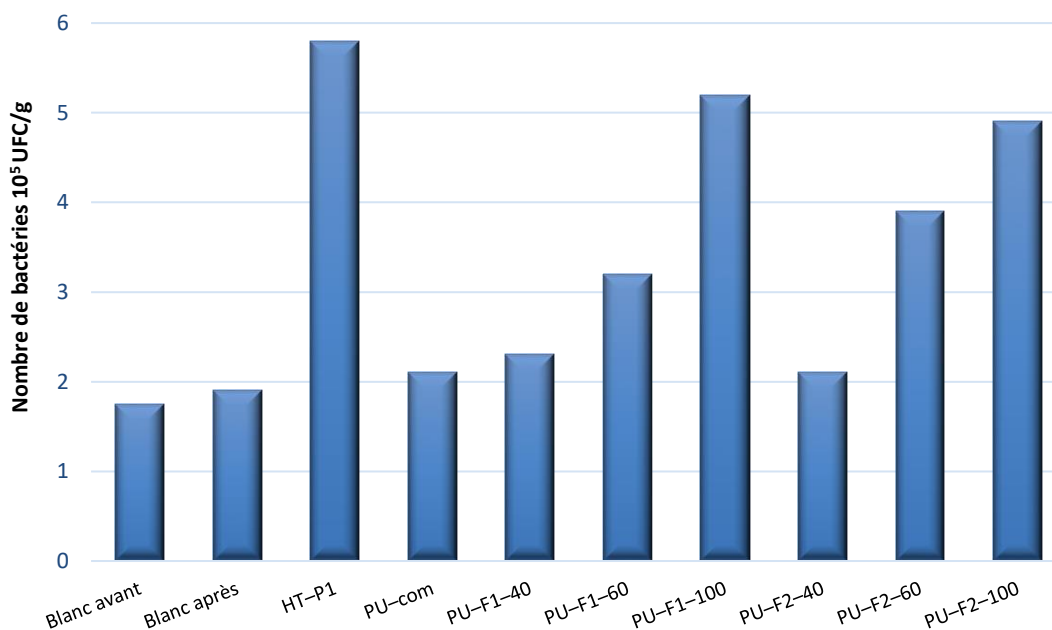


Figure IV-5 : Biomasse bactérienne en UFC/ g du sol enrichi par les différents substrats après incubation

La biomasse microbienne a légèrement augmenté dans le sol blanc à la fin de l'incubation, ce qui indique un développement bactérien soutenable pendant la période du test. Les bactéries ont pu maintenir une croissance stable grâce à la matière organique présente naturellement dans le sol dans des conditions d'essai de respirométrie (aération, température, humidité...etc.).

Dans le cas des autres milieux, on remarque une augmentation relative dans le nombre de bactéries pour les substrats organiques où la biomasse microbienne s'est multipliée, et ce pour le sol contenant le biopolyol et les mousses PUs.

La mousse industrielle montre la quantité de bactéries la plus faible comparée aux autres milieux, ce qui pourrait être attribué à une dégradation lente de la matière organique dans ce sol ou bien à une biodégradation freinée.

IV.2.2.3.3. Analyse du pH du sol après incubation

Les résultats d'analyse du pH des extraits du sol enrichis par les différents substrats après incubation sont donnés dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : pH du sol enrichis par les différents substrats après incubation

Milieu	pH
Sol blanc avant	8,25 ± 0,02
Sol blanc après	8,31 ± 0,02
Sol /HT-P1	8,88 ± 0,02
Sol /PU-com	8,43 ± 0,02
Sol /PU-F1-40	8,46 ± 0,02
Sol /PU-F1-60	8,73 ± 0,02
Sol /PU-F1-100	8,85 ± 0,02
Sol /PU-F2-40	8,54 ± 0,02
Sol /PU-F2-60	8,57 ± 0,02
Sol /PU-F2-100	8,69 ± 0,02

En comparant les valeurs de pH des extraits du sol, on constate que ces dernières présentent une légère augmentation. La valeur de pH des matériaux enfouis baisse au début de la première phase suite à la formation d'acides organiques. Ces acides sont ensuite soit dégradés ou volatilisés. En même temps, des composés aminés sont formés par hydrolyse [164]. Ces deux processus combinés conduisent à une élévation du pH qui peut atteindre des valeurs proches de 9 dans certains échantillons.

IV.2.2.3.4. Analyse IR des substrats organiques après incubation dans le sol

La Figure IV-6 illustre les spectres IR des mousses PUs ainsi que le polyol HT-P1 avant et après incubation dans le sol.

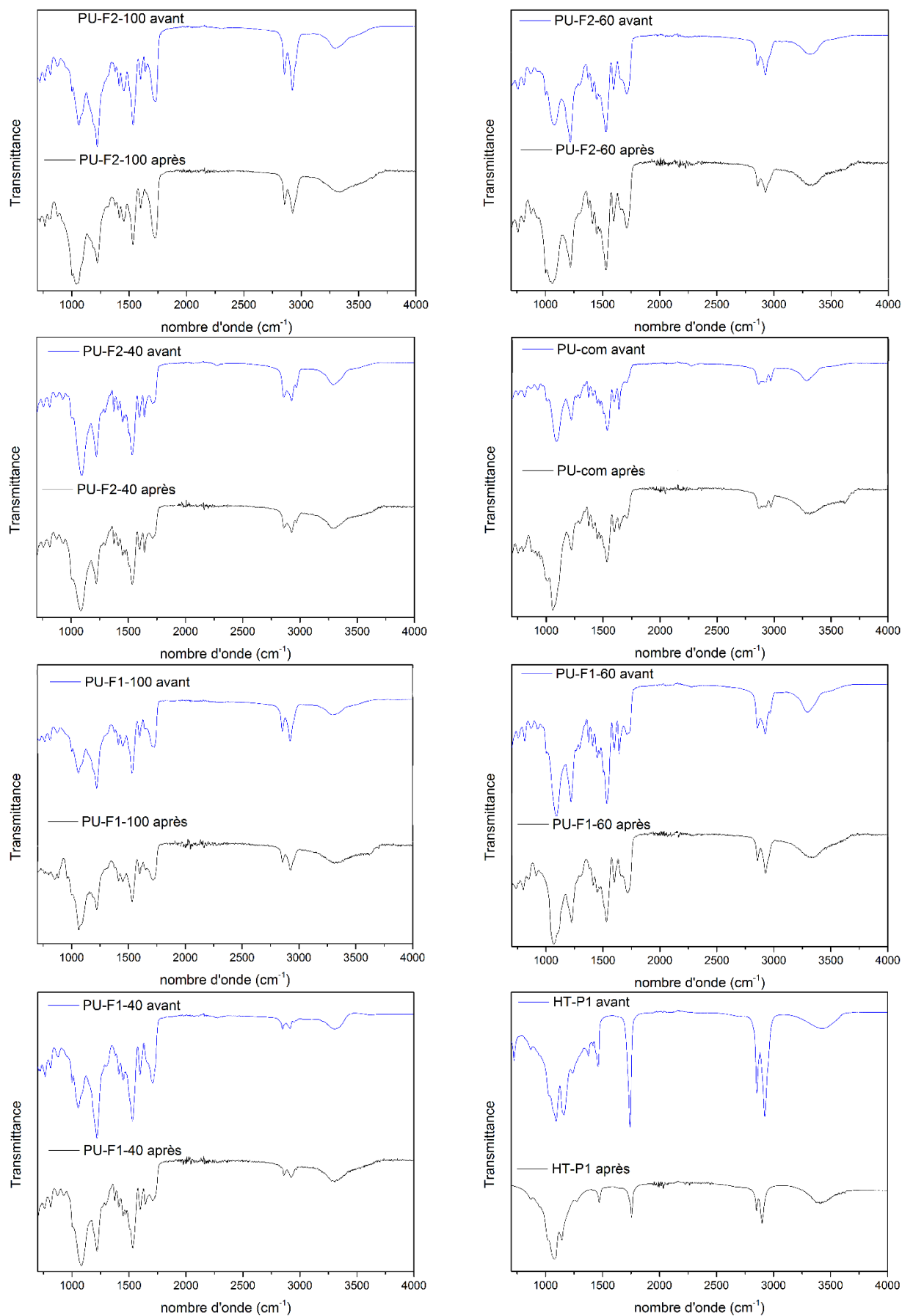


Figure IV-6 : Spectres FTIR des extraits des mousses PUs et de HT-P avant et après incubation dans le sol

Les spectres obtenus montrent une diminution de l'intensité de plusieurs bandes caractéristiques. Il s'agit des bandes de transmittance à 1250 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspondant à la vibration de C-H et C-O, respectivement, avec 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_2 et CH_3 entre 2840 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} , ces changements peuvent être dus à la fragmentation des chaînes par l'activité des micro-organismes et par conséquent, à la formation de nouveaux composés lors de la biodégradation dans le sol (métabolites), Figure IV-4.

IV.3. Étude du vieillissement accéléré des mousses PUs

La dégradation et les changements structuraux subis par les échantillons de mousses PUs exposés ont été évalués par la perte de masse, l'analyse par spectroscopie infrarouge et l'observation sous microscope optique.

IV.3.1. Évolution de la perte de masse

Les courbes de pourcentage de perte de masse obtenues après 100 jours de vieillissement accéléré pour les différents échantillons de mousses sont représentées par la Figure IV-7.

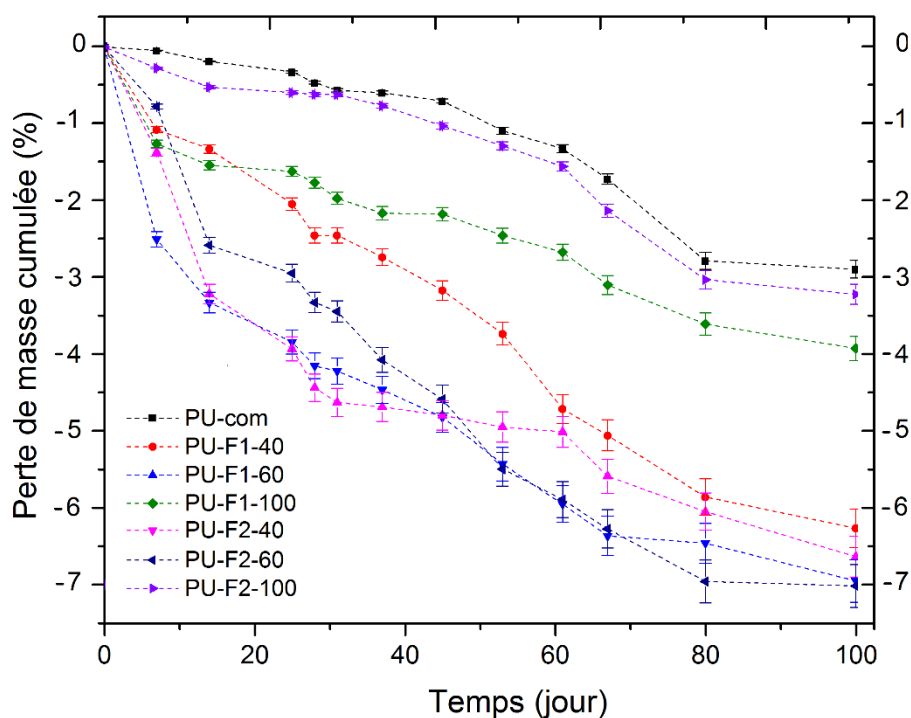


Figure IV-7 : Pertes de masse (%) de toutes les mousses en fonction du temps

À partir des résultats obtenus, on note une perte de masse dès la première semaine du test de vieillissement accéléré pour toutes les mousses.

Nous distinguons que les mousses synthétisées à partir des mélanges des deux polyols ont noté une perte de masse plus importante que celle de la mousse commerciale, ce qui signifie que la composition de ces dernières est plus facilement dégradable sous conditions du test.

Il est noté aussi que la perte de masse par vieillissement accéléré de la mousse PU-F2-100 avec une valeur de -3,21 % est très proche de celle de la mousse industrielle qui est d'environ -2,89%. La perte de masse est due principalement aux effets combinés de la température et les rayonnements qui induisent des réactions radicalaires par photo et thermo oxydation et de l'humidité qui induit des réactions d'hydrolyse, car ces réactions engendrent la scission des chaînes, la volatilisation du CO₂ et par conséquent, la dégradation des mousses [165].

IV.3.2. Évolution de la couleur et de la structure des mousses après le test de vieillissement accéléré

Le changement de la couleur des mousses PUs est présenté dans la Figure IV-8.



Figure IV-8 : Photos de quelques mousses avant et à après 100 jours de vieillissement accéléré

Le changement de la couleur de toutes les mousses PUs a été remarqué dès la première semaine de test, et il s'accroît avec la prolongation de la durée du test.

Nous remarquons que toutes les mousses se sont imprégnées d'une couleur jaune très visible pour les échantillons de mousse PU-F2-100, PU-F1-100, PU-F1-60 et PU-F2-60 et est légère pour le reste des échantillons.

Ce changement de couleur s'explique par la présence de composés quinones colorés issues de la photo-oxydation des groupements uréthanes et isocyanates qui absorbent le rayonnement UV et une partie de la lumière visible au cours du test. Les amines aromatiques sont produites lors de la réaction de l'isocyanate avec l'eau. Elles sont facilement oxydées en chromophores et peuvent contribuer au changement de couleur des mousses.

On note aussi que la mousse PU-F1-100% et PU-F2-100 ont subi des fissurations au niveau de la surface et que la surface de toutes les mousses s'effrite légèrement au toucher et cela après quelques semaines de vieillissement à cause de l'effet combiné de l'humidité, de la température et du rayonnement.

En général, Les segments mous des mousses, qui sont des polyéthers aliphatiques et des polyesters aliphatiques, sont plus sensibles à l'oxydation et affectent sa structure et la rend sensible à l'oxydation et à la décoloration [166].

IV.3.3. Morphologie des mousses après vieillissement accéléré

Les changements morphologiques des échantillons de mousses PUs suite au vieillissement accéléré ont été observés par microscopie optique, Figure IV-9.

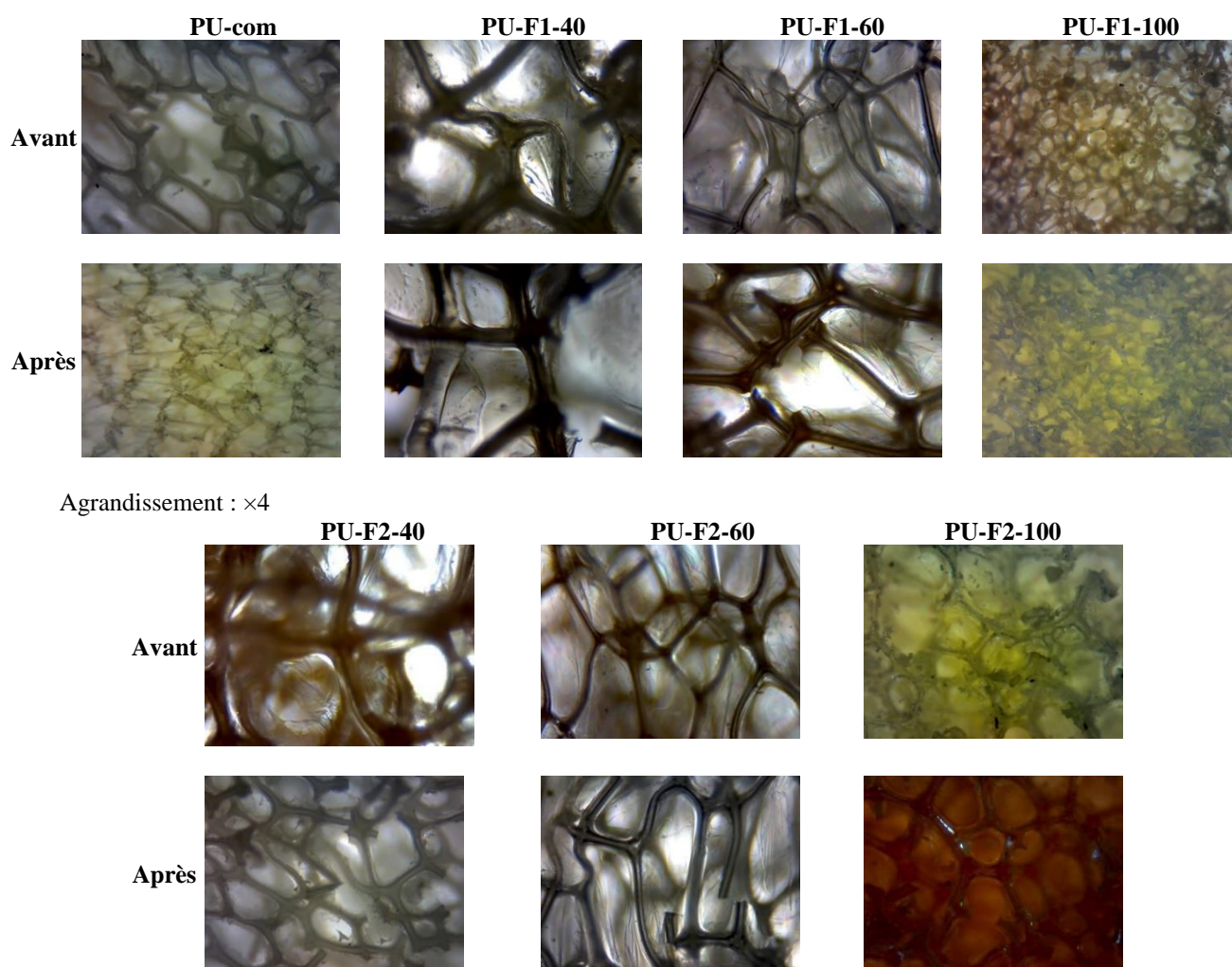


Figure IV-9 : images prises au microscope optique des mousses avant et après 15 semaines de vieillissement accéléré

Les clichés des échantillons de mousses pris par microscopie optique (avant et après vieillissement) confirment les résultats obtenus précédemment. En remarque que suite aux effets combinés de la température, de l'humidité et de la lumière, les échantillons de mousses ont subi un changement de couleur et d'aspect avec effondrement partiel du squelette cellulaire tridimensionnel tetrahydrique de ces dernières.

IV.3.4. Analyse par spectroscopie IR des mousses vieilles

La Figure IV-10 donne les spectres IR des mousses avant et après le test de vieillissement accéléré.

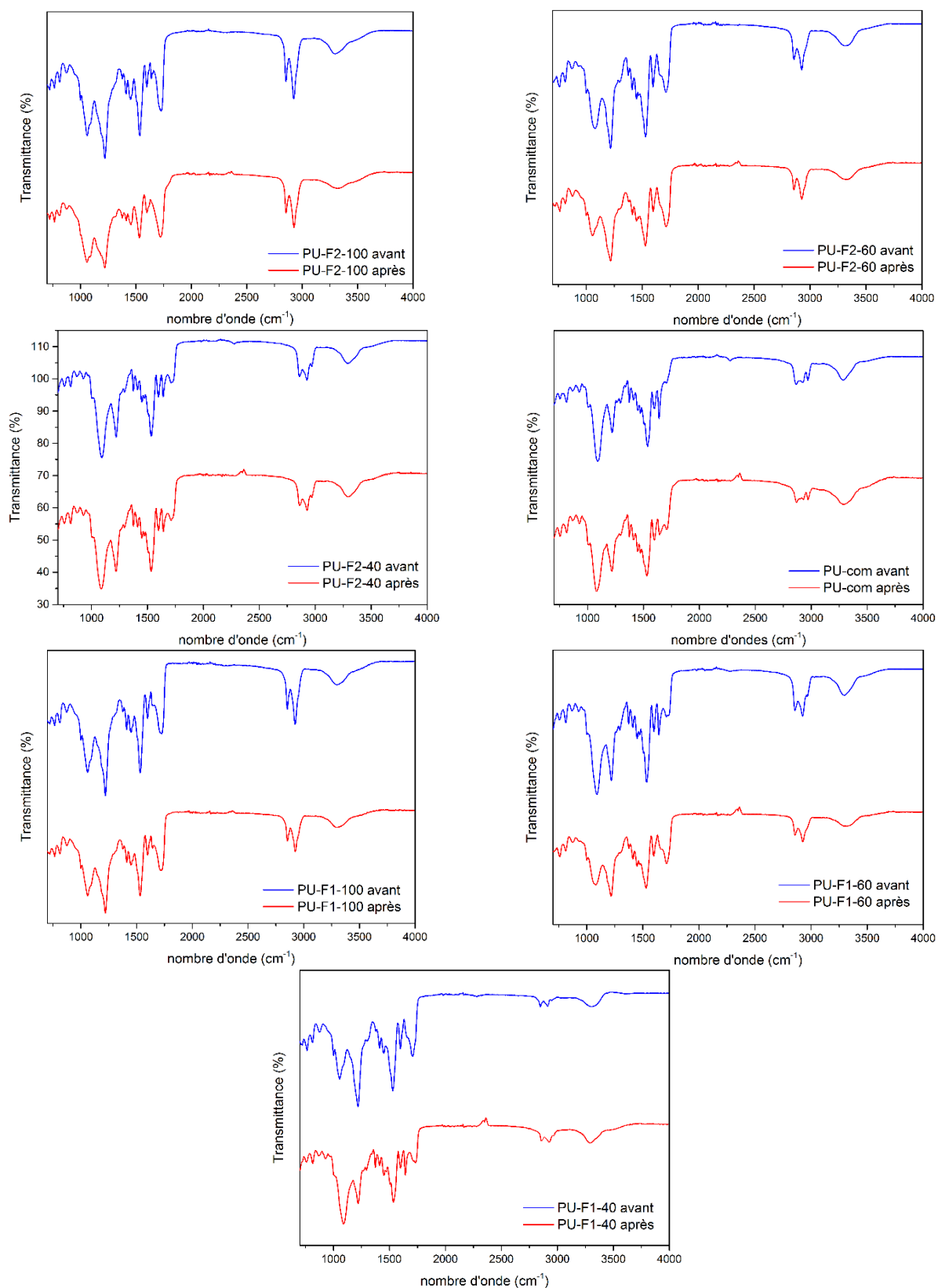


Figure IV-10 : Spectres FTIR des extraits de mousses PUs après 15 semaines de vieillissement accéléré

La susceptibilité à la dégradation dépend de la présence de groupes chimiques spécifiques dans la molécule. Les groupes ester, amide et urée, facilement hydrolysables, accélèrent la décomposition du polymère.

Sous l'effet de la photo et thermo-oxydation induites par la température et le rayonnement, ainsi qu'à l'hydrolyse induite par l'humidité, le processus d'oxydation des mousses commence généralement à la position de l'éther et se poursuit par un processus radical en chaîne via la formation d'hydroperoxyde. Les hydroperoxydes formés se décomposent et produisent des radicaux libres, qui à leur tour déclenchent une dégradation oxydative. Ce processus de dégradation entraîne progressivement la formation de nouveaux groupes carbonyles, ce qui entraîne par la suite une scission en chaîne [167]. Un examen approfondi du spectre des mousses vieilles révèle la perte des groupes CH₂ (pics entre 2968 et 2857 cm⁻¹) et la perte de la liaison uréthane (pics autour de 1728 cm⁻¹). Il semble que le vieillissement accéléré provoque une diminution significative de la concentration des groupes CH₂, des liaisons uréthanes, et aussi de la structure des isocyanates. Cela donne une indication des processus de dégradation thermo-oxydante qui ont lieu dans les mousses PUs.

IV.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en avant la complexité du comportement des mousses PUs en fin de vie et lors d'un vieillissement artificiel.

Dans un premier temps, le test respirométrique a révélé une biodégradation lente mais assez conséquente dans le sol, d'environ 30% pour les échantillons de mousse PU-F1-100 et PU-F2-100. Durant l'enfouissement, les microorganismes hydrolysent les liaisons esters et éthers des mousses PUs par le processus de coupures de chaînes pour former des groupements alcools et acides facilement assimilables.

Dans un autre temps, ce chapitre a permis de mieux appréhender le vieillissement des mousses PUs dans des conditions sévères de température et d'humidité, et les changements structurels qui accompagnent le processus de dégradation thermo-oxydante qui peuvent avoir lieu.

Tous ces résultats serviront de base à la prédiction de la durée de vie de ces matériaux et les domaines de leur emploi.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, des bio-polyols entrant dans la synthèse des mousses de PU ont été synthétisés avec succès par un procédé d'époxydation suivi d'hydroxylation utilisant l'huile de tournesol vierge comme matière première.

L'optimisation des conditions réactionnelles de l'époxydation de l'huile de tournesol a permis d'atteindre un pourcentage de conversion en oxirane dépassant les 90 % en fixant un rapport molaire de fonctionnalité de (C=C : HCOOH : H₂O₂) de 1:0,5:1,5 avec une durée de réaction de 4 h à une température de 60° C.

Les polyols HT-Ps sélectionnés pour cette étude ont été utilisés pour remplacer le polyol pétrochimique Confort P0010 par une fraction massique en HT-P comprise entre 40 et 100%. Les résultats ont montré que les viscosités des biopolyols sont fortement influencées par leur nombre final d'hydroxyles et qu'elles sont plus élevées par rapport à celles des polyols pétrochimiques comparables.

En raison de l'incorporation des HT-P dans la formulation des mousses PUs, ces dernières passent d'une structure souple à une structure semi-flexible. Il a également été observé que les mousses PUs sont devenues plus denses et que de nombreuses formes de cellules, telles que des cellules semi-ouvertes et des cellules fermées, ont été trouvées dans ces dernières. Les mousses PUs avec synthétisées de 100 % des HT-Ps avaient une densité plus élevée et une grande stabilité thermique comparée à la mousse de grade commercial.

L'analyse thermogravimétrique a montré que les mousses obtenues à partir des HT-Ps présentent un comportement de dégradation thermique similaire. Les échantillons de mousses contenant 40 % de HT-P ont montré des performances thermiques comparables à celles des mousses contenant uniquement du polyol industriel, ce qui en fait le qualifie de bon matériau d'isolation. Lors du remplacement des HT-P, la stabilité thermique (perte de poids de 50 %) °C est améliorée (au-dessus de 300°C).

La biodégradation dans le sol des matériaux synthétisés a été étudiée par l'essai de la respirométrie a permis de faire les conclusions suivantes :

- Un dégagement de CO₂ qui est témoin de la consommation des nutriments présents dans le sol et aussi des échantillons de mousses PUs servant de substrat par les microorganismes.
- La quantité de CO₂ dégagé dans les différents milieux enrichis d'échantillons de mousses soumises au test de respirométrie est supérieure à celle émise par le sol blanc.

- Le dégagement de CO₂ a atteint une phase stationnaire après 140 jours de test.
- Le nombre des micro-organismes présents dans le sol a augmenté à la fin de l'essai cela signifie que ces derniers se sont multipliés en utilisant les mousses PUs comme substrat.

Le test de vieillissement accéléré a révélé que toutes les mousses PUs élaborées ont subi des fissurations au niveau de la surface et cela après quelques semaines de vieillissement à cause de l'effet combiné de l'humidité, de la température et du rayonnement. Ces constatations pourra nous orienter sur le domaine d'utilisation le plus adapté à ce genre de matériau.

Ainsi, et par rapport aux objectifs visés par ce travail, nous pouvons conclure que l'huile de tournesol offre une grande variété de biopolyols grâce aux différentes méthodes de synthèse, ce qui permet d'obtenir de grandes variétés de produits de PU ayant des propriétés souhaitables comparables à celles de qualité commerciale. Les polyols de l'huile de tournesol peuvent potentiellement être utilisés en combinaison avec des polyols commerciaux ou utilisés comme polyols uniques.

Les mousses préparées dans ce travail peuvent convenir à différentes applications telles que la fabrication des accoudoirs et d'autres articles d'intérieur tels que les meubles de bureau, les matelas, les jouets et les sièges de bicyclettes et de motos.

Le test respirométrique a révélé une biodégradation lente mais assez conséquente dans le sol, d'environ 30% pour les échantillons de mousse PU-F1-100 et PU-F2-100. Durant l'enfouissement, les microorganismes hydrolysent les liaisons esters et éthers des mousses PUs par le processus de coupures de chaînes pour former des groupements alcools et acides facilement assimilables.

Le test de vieillissement artificiel a permis de mieux appréhender le vieillissement des mousses PUs dans des conditions sévères de température et d'humidité, et les changements structurels qui accompagnent le processus de dégradation thermo-oxydante qui peuvent avoir lieu. Tous ces résultats serviront de base à la prédiction de la durée de vie de ces matériaux et les domaines de leur emploi.

Comme perspectives à ce travail, on peut envisager :

- L'amélioration des propriétés de mise en œuvre des mousses PUs par l'ajout de charges ;

- L'élaboration de nouveaux matériaux polyuréthanes thermoplastiques utilisés en remplacement des caoutchoucs rigides, et cela à base de l'huile de tournesol.

D'un point de vue environnemental, il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude de considérer les aspects suivants :

- Analyser d'une manière approfondie les substances présentes dans le sol à la fin du test de biodégradation pour déterminer s'il y a présence de résidus toxiques et déterminer les mécanismes qui ont pu avoir lieu.
- Faire l'étude sur différents types de sol pour pouvoir évaluer l'influence quantitative des microorganismes présents dans le sol sur la biodégradation.
- Isoler et étudier les souches responsables de la biodégradation des mousses dans le sol.
- Étudier la biodégradation des mousses PUs dans un milieu liquide comme l'eau de mer selon les différentes normes internationales.

-

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

VI. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Statista, “Plastics production volume globally 2050,” Accessed online (Mai 4; 2021), 2021.
- [2] L. Shen, J. Haufe, and M. K. Patel, “Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009,” 2009.
- [3] L. Shen, J. Haufe, and M. K. Patel, “Report for European Polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) and European Bioplastics,” *Copernicus Inst. Sustain. Dev. Innov. Utr. Univ. Utrecht, Netherlands*, vol. 243, 2009.
- [4] Statista, “Polyurethane global market size 2025,” MarketsandMarkets, Accessed online (Mai 4; 2021), 2020.
- [5] J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, and A. Andrady, “Plastic waste inputs from land into the ocean,” *Science (80-.)*, vol. 347, no. 6223, pp. 768–771, Feb. 2015.
- [6] L. Rigamonti, M. Grosso, and M. Giugliano, “Life cycle assessment of sub-units composing a MSW management system,” *J. Clean. Prod.*, vol. 18, no. 16–17, pp. 1652–1662, 2010.
- [7] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S. E. Selke, and S. P. Singh, “Compostability of bioplastic packaging materials: An overview,” *Macromol. Biosci.*, vol. 7, no. 3, pp. 255–277, 2007.
- [8] C. Zhang and M. R. Kessler, “Bio-based polyurethane foam made from compatible blends of vegetable-oil-based polyol and petroleum-based polyol,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 743–749, 2015.
- [9] Z. Fang, C. Qiu, D. Ji, Z. Yang, N. Zhu, and J. Meng, “Development of High-Performance Biodegradable Rigid Polyurethane Foams Using Full Modified Soy-Based Polyols,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 67, no. 8, pp. 2220–2226, 2019.
- [10] S. Ozkur, H. Sezgin, E. Akay, and I. Yalcin-Enis, “Hybrid bio-based composites from blends of epoxy and soybean oil resins reinforced with jute woven fabrics,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, 2020.
- [11] I. Singh, S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 122, no. 3, Mar. 2020.
- [12] A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, J. Cairney, C. A. Eckert, and W. J. F. Jr, “The Path Forward for Biofuels and Biomaterials,” *Am. Assoc. Adv. Sci.*, vol. 311, pp. 484–489, 2006.
- [13] M. Eissen, J. O. Metzger, E. Schmidt, and U. Schneidewind, “10 Years after Rio—Concepts on the Contribution of Chemistry to a Sustainable Development,” *Angew. Chemie Int. Ed. - Wiley Online Libr.*, vol. 41, no. 3, pp. 414–436, 2002.
- [14] H. N. Rabetafika, M. Paquot, and P. Dubois, “Les polymères issus du végétal: Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique,” *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, vol. 10, no. 3, pp. 185–196, 2006.
- [15] P. Tundo, A. Perosa, and F. Zecchini, “Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction,” *John Wiley Sons, Inc.*, pp. 1–314, 2007.
- [16] F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loup, and J. P. Pascault, “Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 5, pp. 578–622, 2010.
- [17] A. Saralegi, M. L. Gonzalez, A. Valea, A. Eceiza, and M. A. Corcuera, “The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 92, pp. 27–33, 2014.

- [18] L. Maisonneuve, G. Chollet, E. Grau, and H. Cramail, "Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials," *OCL Oilseeds fats Crop. lipids*, vol. 23, no. 5, pp. D508--10, Sep. 2016.
- [19] S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 4, pp. 1692–1704, 2014.
- [20] P. Rojek and A. Prociak, "Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, no. 4, pp. 2936–2945, Aug. 2012.
- [21] V. K. Thakur and A. S. Singha, "Biomass-based Biocomposites," *Smithers Rapra*, 2013.
- [22] M. T. Benaniba and G. Gelbard, "Epoxidation of sunflower oil with peroxyacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes," *Energy Educ. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 2, pp. 71–82, 2008.
- [23] R. Mungroo, V. V Goud, N. C. Pradhan, and A. K. Dalai, "Modification of epoxidised canola oil," *Asia-Pacific J. Chem. Eng.*, no. 6, pp. 14–22, 2011.
- [24] D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, "Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes," *ChemSusChem*, vol. 4, no. 6, pp. 703–717, 2011.
- [25] M. Ionescu, "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane," *Rapra Publ.*, vol. 1, p. 602, 2005.
- [26] F. Zia, M. Barikani, F. Jabeen, M. Zuber, K. M. Zia, and M. K. Khosa, "Algae Based Polymers, Blends, and Composites: Chemistry, Biotechnology and Materials Science," *Elsevier Inc.*, pp. 415–458, 2017.
- [27] "Polyurethane Foams Market Global Forecast to 2025 | MarketsandMarkets," 2020. .
- [28] M. Szycher, "Szycher's handbook of Polyurethanes, Second Edition," *CRC Press*, 2012.
- [29] D. Hoff, GP and Wicker, "In Perlon U Polyurethanes, at IG Farben," *Boringen, Augsburg, PB Rep.*, vol. 1122, 1945.
- [30] S. Dworakowska, D. Bogdał, F. Zaccheria, and N. Ravasio, "The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials," *Catal. Today*, vol. 223, pp. 148–156, 2014.
- [31] A. Aneja, "Structure-property relationships of flexible polyurethane foams," *Ph. D. Diss. Chem. Eng. - Virginia Polytech. Inst. State Univ.*, 2002.
- [32] L. Zhang, "Structure-Property Relationship of Polyurethane Flexible Foam Made from Natural Oil Polyols," *Ph. D. Diss. Chem. Eng. - Fac. Grad. Sch. Univ. Minnesota*, 2008.
- [33] S. Shoab, K. Shahzad Maqsood, G. Nafisa, A. Waqas, S. Muhammad, and J. Tahir, "A Comprehensive Short Review on Polyurethane Foam," *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 12, no. 1, pp. 165–169, 2014.
- [34] S. T. Lee and N. S. Ramesh, "Polymeric foams: Mechanisms and materials," *CRC Press*, pp. 1–337, 2004.
- [35] R. Herrington and K. Hock, "Flexible polyurethane foams," *Dow Chem.*, 1997.
- [36] W. Friederichs, N. Adam, G. Avar, H. Blankenheim, and M. H. Manfred Giersig, Eckehard Weigand, "Polyurethanes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," *Wiley-VCH Verlag GmbH Co.*, vol. 29, pp. 545–604, 2005.
- [37] U. Edlund and A. C. Albertsson, "Polyesters based on diacid monomers," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 55, no. 4, pp. 585–609, 2003.
- [38] T. Thomson, "Polyurethanes as Specialty Chemicals: principles and applications," *CRC Press*, Aug. 2005.
- [39] K. Ashida, "Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology," *Taylor Fr. Gr.*, p. 154, 2006.
- [40] J. Karl Fink, "Reactive polymers: fundamentals and applications: a concise guide to industrial polymers," *William Andrew - Elsevier Inc.*, 2017.
- [41] P. Furtwengler and L. Avérous, "Renewable polyols for advanced polyurethane foams

- from diverse biomass resources,” *Polym. Chem.*, vol. 9, no. 32, pp. 4258–4287, 2018.
- [42] J. Xie, J. Qi, C. Y. Hse, and T. F. Shupe, “Effect of lignin derivatives in the bio-polyols from microwave liquefied bamboo on the properties of polyurethane foams,” *BioResources*, vol. 9, no. 1, pp. 578–588, 2014.
- [43] M. S. Fidan and M. Ertaş, “Biobased Rigid Polyurethane Foam Prepared from Apricot Stone Shell-based Polyol for Thermal Insulation Application, Part 1: Synthesis, Chemical, and Physical Properties,” *BioResources*, vol. 15, no. 3, pp. 6061–6079, 2020.
- [44] C. Chang, L. Liu, P. Li, G. Xu, and C. Xu, “Preparation of flame retardant polyurethane foam from crude glycerol based liquefaction of wheat straw,” *Ind. Crop. Prod.*, vol. 160, no. November 2020, p. 113098, 2021.
- [45] S. L. Cooper and J. Guan, “Advances in Polyurethane Biomaterials,” *Woodhead Publ.*, pp. 1–691, 2016.
- [46] M. F. Sonnenschein, “Polyurethanes, science, technology, Markets, and trends,” *John Wiley Sons, Inc.*, 2015.
- [47] J. Berthier, “Polyuréthanes PUR,” in *Techniques de l’Ingénieur*, 2009.
- [48] N. Karak, “Vegetable oil-based polymers: Properties, processing and applications,” *Woodhead Publ. Ltd.*, 2012.
- [49] Z. S. Petrovic, “Polyurethanes from vegetable oils,” *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 109–155, 2008.
- [50] G. S. Van der Vossen, HAM and Mkamilo, “Vegetable oils,” *Prota*, vol. 14, 2007.
- [51] F. D. Gnnstone and F. B. Padley, “Lipid Technologies and Applications,” 1997.
- [52] R. Chen, “Bio-based materials from vegetable oils,” *Digit. Repos. State Univ.*, pp. 1–121, 2014.
- [53] F. D. Gnnstone and M. A. Grompone, “Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses,” *John Wiley Sons, Inc*, 2011.
- [54] R. D. O’Brien, “Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications, Third Edition,” *Taylor&FrancisGroup*, 2009.
- [55] F. J. Villalobos, “Physiological characteristics related to yield improvement in sunflower (*Helianthus annuus* L.),” *Víctor O. Sadras Univ. Buenos Aires, Argentina. Genet. Improv. F. Crop.*, vol. 30, p. 287, 1993.
- [56] M. N. Belgacem and A. Gandini, “Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources,” *Monomers, Polym. Compos. from Renew. Resour.*, pp. 1–16, 2008.
- [57] USDA - Foreign Agricultural Service, “Oilseeds: world markets and Trade.” 2020.
- [58] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, and B. Boutevin, “From vegetable oils to polyurethanes: Synthetic routes to polyols and main industrial products,” *Polym. Rev.*, vol. 52, no. 1, pp. 38–79, 2012.
- [59] C. K. Williams and M. A. Hillmyer, “Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews,” *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 1–10, 2008.
- [60] Leslie R. Rudnick, “Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology,” *CRC Press*, 2020.
- [61] M. A. R. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, O. Metzger, and U. S. Schubert, “Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 11, pp. 1788–1802, 2007.
- [62] N. B. Samarth and P. A. Mahanwar, “Modified Vegetable Oil Based Additives as a Future Polymeric Material—Review,” *Open J. Org. Polym. Mater.*, vol. 05, no. 01, pp. 1–22, 2015.
- [63] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. R. Meier, J. O. Metzger, and H. J. Schäfer, “Oils and fats as renewable raw materials in chemistry,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 17, pp. 3854–3871, 2011.

- [64] I. Omrani, A. Farhadian, N. Babanejad, H. K. Shendi, A. Ahmadi, and M. R. Nabid, "Synthesis of novel high primary hydroxyl functionality polyol from sunflower oil using thiol-yne reaction and their application in polyurethane coating," *Eur. Polym. J.*, vol. 82, pp. 220–231, 2016.
- [65] K. J. Gardner, P. Miller, and G. P. Craun, "Radiation curable coating composition derived from epoxidized vegetable oils." US Patent App. 12/133,971, 2008.
- [66] V. Sharma and P. P. Kundu, "Addition polymers from natural oils-A review," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 31, no. 11, pp. 983–1008, 2006.
- [67] I. V Steinberg, "Epoxy adhesive containing acrylic acid-epoxy reaction products and photosensitizers." US Patent 3,450,613, 1969.
- [68] M. T. Benaniba, N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, "Stabilization of PVC by epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 82, no. 2, pp. 245–249, 2003.
- [69] M. Li, S. Li, J. Xia, C. Ding, M. Wang, and L. Xu, "Tung oil based plasticizer and auxiliary stabilizer for poly(vinyl chloride)," *Mater. Des.*, vol. 122, no. 16, pp. 366–375, 2017.
- [70] S. N. Khot, J. J. Lascalea, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, and G. R. Palmese, "Development and application of triglyceride-based polymers and composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 3, pp. 703–723, 2001.
- [71] K. Huang, Jian and Li, Anlong and Li, "Pressure Sensitive Adhesives From Plant Oil-Based Polyols." US Patent App. 16/469,560, 2020.
- [72] U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, and J. O. Metzger, "New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry," *Angew. Chemie Int. Ed. - Wiley Online Libr.*, vol. 39, no. 13, pp. 2206–2224, 2000.
- [73] Y. L. Uscátegui, L. E. Díaz, and M. F. Valero, "In vitro and in vivo biocompatibility of polyurethanes synthesized with castor oil polyols for biomedical devices," *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 519–531, 2019.
- [74] J. P. Jain, M. Sokolsky, N. Kumar, and A. J. Domb, "Fatty acid based biodegradable polymer," *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 156–191, 2008.
- [75] A. Corma Canos, S. Iborra, and A. Velty, "Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 6, pp. 2411–2502, 2007.
- [76] E. Martínez-Force, N. T. Dunford, and J. J. Salas, "Sunflower: Chemistry, Production, Processing, and Utilization," *AOCS Press*, 2015.
- [77] USDA, "Oilseeds: Word Markets and Trade," 2020.
- [78] S. Konyalı, "Sunflower Production , Consumption , Foreign Trade and Agricultural Policies in Turkey," *Soc. Sci. Res. Journa*, vol. 6, no. 4, pp. 11–19, 2017.
- [79] J. V Crivello and R. Narayan, "Epoxidized Triglycerides as Renewable Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization," *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 692–699, 1992.
- [80] G. Sienel, R. Rieth, and K. T. Rowbottom, "Epoxides," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 139–154.
- [81] S. Dworakowska, D. Bogdal, and A. Prociak, "Microwave-Assisted Synthesis of Polyols from Rapeseed Oil and Properties of Flexible Polyurethane Foams," pp. 1462–1477, 2012.
- [82] H. Heaney, "Novel organic peroxygen reagents for use in organic synthesis," vol. 164, pp. 1–19, 1993.
- [83] F. D. Gunstone, "The Chemistry of Oils and Fats Sources, Composition, Properties and Uses," *Blackwell Publ. Ltd*, 2004.
- [84] P. Bartlett, "Recent work on the mechanisms of peroxide reactions," *Rec. Chem. Prog*, vol. 11, pp. 47–51, 1950.

- [85] P. D. Meshram, R. G. Puri, and H. V. Patil, "Epoxidation of wild safflower (*Carthamus oxyacantha*) oil with peroxy acid in presence of strongly acidic cation exchange resin IR-122 as catalyst," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 3, no. 3, pp. 1152–1163, 2011.
- [86] Z. S. Petrovic, A. Zlatanovic, C. C. Lava, and S. Sinadinovic-Fiser, "Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids – kinetics and side reactions," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 104, pp. 293–299, 2002.
- [87] J. C. de Haro, J. F. Rodríguez, Á. Pérez, and M. Carmona, "Incorporation of azide groups into bio-polyols," *J. Clean. Prod.*, vol. 138, pp. 77–82, 2016.
- [88] R. Mungroo, N. C. Pradhan, V. V. Goud, and A. K. Dalai, "Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 85, no. 9, pp. 887–896, 2008.
- [89] S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Z. S. Petrović, N. Sad, and K. Polymer, "Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 78, no. 7, pp. 725–731, 2001.
- [90] L. Salles, J. M. Brégeault, and R. Thouvenot, "Comparison of oxoperoxophosphatotungstate phase transfer catalysis with methyltrioxorhenium two-phase catalysis for epoxidation by hydrogen peroxide," *Comptes Rendus l'Academie des Sci. - Ser. IIc Chem.*, vol. 3, pp. 183–187, 2000.
- [91] A. Campanella, M. A. Baltanás, M. C. Capel-Sánchez, J. M. Campos-Martín, and J. L. G. Fierro, "Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst," *Green Chem.*, vol. 6, no. 7, pp. 330–334, 2004.
- [92] T. Vlček and Z. S. Petrović, "Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 3, pp. 247–252, 2006.
- [93] P. K. Gamage, M. O'Brien, and L. Karunanayake, "Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - Optimised to industrial scale," *J. Natl. Sci. Found. Sri Lanka*, vol. 37, no. 4, pp. 229–240, 2009.
- [94] J. J. X. Zhang, J. J. Tang, and J. J. X. Zhang, "Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol," *Int. J. Polym. Sci.*, 2015.
- [95] T. F. Garrison, M. R. Kessler, and R. C. Larock, "Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 4, pp. 1004–1011, 2014.
- [96] R. E. Harry-O'kuru, S. H. Gordon, and A. Biswas, "A facile synthesis of aminohydroxy triglycerides from new crop oils," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 82, no. 3, pp. 207–212, 2005.
- [97] R. E. Harry-O'kuru, G. Biresaw, B. Tisserat, and R. Evangelista, "Synthesis of Polyformate Esters of Vegetable Oils: Milkweed, Pennycress, and Soy," *J. Lipids*, vol. 2016, pp. 1–12, 2016.
- [98] J. Liu and C. Wang, "Zinc-catalyzed hydroxyl-directed regioselective ring opening of aziridines in SN₂ reaction pathway," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 1, pp. 556–561, 2020.
- [99] I. Trepaner, "Synthèse de cyclobutanes et de leurs dérivés fluorés," 2010.
- [100] Y. Y. Li, X. Luo, and S. Hu, *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, Springer. Springer International Publishing, 2015.
- [101] X. Pan and D. C. Webster, "New Biobased High Functionality Polyols and Their Use in Polyurethane Coatings," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 2, pp. 419–429, Feb. 2012.
- [102] S. Caillol, M. Desroches, G. Boutevin, C. Loubat, R. Auvergne, and B. Boutevin, "Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids," *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 114, no. 12, pp. 1447–1459, Dec. 2012.
- [103] L. L. Monteavaro, E. O. Da Silva, A. P. O. Costa, D. Samios, A. E. Gerbase, and C. L. Petzhold, "Polyurethane networks from formiated soy polyols: Synthesis and mechanical characterization," *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 82, no. 5, pp. 365–371, 2005.

- [104] A. Guo, Y. Cho, and Z. S. Petrović, “Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 38, no. 21, pp. 3900–3910, 2000.
- [105] A. Zlatanić, C. Lava, W. Zhang, and Z. S. Petrović, “Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 5, pp. 809–819, Mar. 2004.
- [106] B. J. Kollbe Ahn, S. Kraft, and X. S. Sun, “Chemical pathways of epoxidized and hydroxylated fatty acid methyl esters and triglycerides with phosphoric acid,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 26, pp. 9498–9505, 2011.
- [107] X. Kong, G. Liu, and J. M. Curtis, “Novel polyurethane produced from canola oil based poly (ether ester) polyols : Synthesis , characterization and properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 12, pp. 2097–2106, 2012.
- [108] M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova, and B. Adhikari, “Polyurethanes from seed oil-based polyols: A review of synthesis, mechanical and thermal properties,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 142, no. July, p. 111841, Dec. 2019.
- [109] A. Behr, A. Westfechtel, and J. Pérez Gomes, “Catalytic processes for the technical use of natural fats and oils,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 700–714, 2008.
- [110] A. Godard, P. De Caro, S. Thiebaud-Roux, E. Vedrenne, and Z. Mouloungui, “New environmentally friendly oxidative scission of oleic acid into azelaic acid and pelargonic acid,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 90, no. 1, pp. 133–140, 2013.
- [111] P. Tran, D. Graiver, and R. Narayan, “Ozone-mediated polyol synthesis from soybean oil,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 82, no. 9, pp. 653–659, 2005.
- [112] R. Franke, D. Selent, and A. Börner, “Applied hydroformylation,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 5675–5732, 2012.
- [113] R. Malacea and P. H. Dixneuf, “Alkene metathesis and renewable materials: Selective transformations of plant oils,” *NATO Sci. Peace Secur. Ser. A Chem. Biol.*, pp. 185–206, 2010.
- [114] B. B. Marvey, “Sunflower-based feedstocks in nonfood applications: Perspectives from olefin metathesis,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 1393–1406, 2008.
- [115] A. Rybak, P. A. Fokou, and M. A. R. Meier, “Metathesis as a versatile tool in oleochemistry,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, no. 9, pp. 797–804, 2008.
- [116] H. Wagner, R. Luther, and T. Mang, “Lubricant base fluids based on renewable raw materials: Their catalytic manufacture and modification,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 429–442, 2001.
- [117] D. Briassoulis and F. Degli Innocenti, “Standards for Soil Biodegradable Plastics,” *Soil Degrad. bioplastics a Sustain. Mod. Agric. - Springer*, pp. 139–168, 2017.
- [118] Norme NF EN 13432, “Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d’essai et critères d’évaluation de l’acceptation finale des emballages,” 2000.
- [119] E. O. Aluyor, K. O. Obahiagbon, and M. Ori-jesu, “Biodegradation of vegetable oils: A review,” *Sci. Res. Essays*, vol. 4, pp. 543–548, 2009.
- [120] E. Bastioli, Catia, “Handbook of Biodegradable Polymers, 2nd Edition,” *Smithers Rapra*, 2014.
- [121] European Bioplastics, “Bioplastics market development update 2020,” 2020.
- [122] J. P. Greene, “Sustainable plastics: environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics,” *John Wiley Sons, Inc.*, 2014.
- [123] Norme ASTM D6400, “Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities,” 2019.
- [124] A. Kjeldsen, M. Price, C. Lilley, E. Guzniczak, and I. Archer, “A Review of Standards for Biodegradable Plastics,” *Ind. Biotechnol. Innov. Cent. IBioIC*, p. 28, 2019.

- [125] G. Castelan, “Polymères biodégradables,” *Tech. l’ingénieur*, 2010.
- [126] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, “Biological degradation of plastics: A comprehensive review,” *Biotechnol. Adv.*, pp. 246–265, 2008.
- [127] C. Lagnet, F. Monlau, C. Jacquet, A. Lallement, G. César, and M. Deroine, “Revue des normes sur la biodégradabilité des plastiques - Synthèse,” *ADEME*, pp. 1–34, 2020.
- [128] T. M. Letcher, “Plastic Waste and Recycling Environmental Impact, Societal Issues, Prevention, and Solutions,” *Acad. Press Elsevier Inc.*, 2020.
- [129] Marie-Christine Cecutti, “Un nouveau test d’évaluation de la biodégradabilité dans le sol - Travaux de normalisation en cours,” *Oléagineux, Corps gras, Lipides*, vol. 10, no. 5–6, pp. 354–359, 2003.
- [130] Norme ASTM D6866, “Standard Test Method for determining the biobased (carbon) content of solid, liquid and gaseous samples using radiocarbon analysis,” 2020.
- [131] M. Malinconico, “Green Chemistry and Sustainable Technology: Soil Degradable Bioplastics for a Sustainable Modern Agriculture,” *Springer*, 2017.
- [132] P. Lavelle and A. Spain, “Soil ecology,” *Springer Sci. Bus. Media*, p. 654, 2001.
- [133] F. Degli Innocenti, “Biodegradability and Compostability - The International Norms,” pp. 33–45, 2003.
- [134] P. Davet, “Vie microbienne du sol et production végétale,” *Ed. Quae*, p. 383, 1996.
- [135] A. Grozav and G. Rogobete, “Criteria and Mathematical Expressions for Evaluating an Illuvial Accumulation of Clay in Luvisols,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 471, no. 4, 2019.
- [136] R. Gautam, A. S. Bassi, E. K. Yanful, and E. Cullen, “Biodegradation of automotive waste polyester polyurethane foam using *Pseudomonas chlororaphis* ATCC55729,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 60, no. 4, pp. 245–249, 2007.
- [137] R. Irinislimane, “Synthèse de nouveaux polymères dérivés de l’huile de tournesol et étude de leur biodégradabilité, Thèse de Doctorat,” Ecole Nationale Polytechnique, 2013.
- [138] R. Irinislimane and N. Belhaneche-Bensemra, “Optimisation of Operatory Conditions for Synthesis of Sunflower Oil Biobased Polyols Using Design of Experiments and Spectroscopic Methods,” *J. Polym. Environ.*, pp. 1–8, Oct. 2020.
- [139] AOCS Official Method Cd 3d-63, “Acid Value,” 2009.
- [140] AOCS Official Method Cd 1d-92, “Iodine Value of Fats and Oils--Cyclohexane-Acetic Acid Method,” pp. 1–3, 1997.
- [141] B. Dobinson, W. Hofmann, and B. P. Stark, “The Determination of Epoxide Groups: Monographs in Organic Functional Group Analysis,” *Elsevier*, 2013.
- [142] Norme ASTM D1899, “Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with p-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and Potentiometric Titration with Tetrabutylammonium Hydroxide,” 2016.
- [143] Norme ASTM D891, “Standard Test Methods for Specific Gravity, Apparent, of Liquid Industrial Chemicals,” 2009.
- [144] Norme ASTM D3574, “Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams,” 2003.
- [145] Norme ISO 2555, “Plastics — Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions — Determination of apparent viscosity by the Brookfield Test method,” 1989.
- [146] Norme ISO 760, “Determination of water — Karl Fischer method (General method),” 1978.
- [147] C. Jiménez-Saelices, B. Seantier, B. Cathala, and Y. Grohens, “Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 157, pp. 105–113, Feb. 2017.
- [148] Norme ISO 10390, “Soil quality — Determination of pH,” 2005.
- [149] Norme ISO 11277, “Soil quality — Determination of particle size distribution in mineral

- soil material — Method by sieving and sedimentation,” 2009.
- [150] Norme ISO 11274, “Soil quality — Determination of the water-retention characteristic — Laboratory methods,” 2019.
- [151] S. Frontier, D. Pichod-Viale, A. Lepretre, D. Davoult, and C. Luczak, “Écosystèmes - Structure, Fonctionnement, Évolution - Livre Écologie et nature,” *Ed. Dunod*, 2008.
- [152] Norme ISO 11263, “Soil quality — Determination of phosphorus — Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution,” 1994.
- [153] A. Walkley and I. A. Black, “An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method,” *Soil Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 29–38, 1934.
- [154] Norme ISO 6222, “Water quality — Enumeration of culturable micro-organisms — Colony count by inoculation in a nutrient agar culture medium,” 1999.
- [155] R. Irinislimane, H. Tounsi, B. Malouadjmi, S. Djediat, and N. B. Bensemra, “Biodegradability study of polymeric substances based on sunflower oil,” *Landfills Environ. Impacts, Assess. Manag. - Nov. Sci. Publ. Inc.*, pp. 119–133, 2017.
- [156] Norme ISO 17556, “Plastics — Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved,” 2019.
- [157] Norme ISO 14855-1, “Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions — Method by analysis of evolved carbon dioxide — Part 1: General method.” 2005.
- [158] Z. Kahlerras, R. Irinislimane, S. Bruzaud, and N. Belhaneche-Bensemra, “Elaboration and Characterization of Polyurethane Foams Based on Renewably Sourced Polyols,” *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 11, pp. 3003–3018, Nov. 2020.
- [159] D. Atek and N. Belhaneche-Bensemra, “FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride),” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 4, pp. 707–714, 2005.
- [160] J. B. de Oliveira, L. G. T. dos Reis, and F. S. Semaan, “Polyurethanes in analytical chemistry: A myriad of applications from sorbent foams to conductive materials and sensors,” *Polyurethane Prop. Struct. Appl.*, 2012.
- [161] D. Braun, “Simple Methods for the Identification of Plastics, 5th Edition,” *Carl Hanser Verlag GmbH Co KG*, 2013.
- [162] J. Peyrton and L. Avérous, “Structure-properties relationships of cellular materials from biobased polyurethane foams,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 145, p. 100608, 2021.
- [163] H. Pawlik and A. Prociak, “Influence of Palm Oil-Based Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams,” *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 2, pp. 438–445, 2012.
- [164] N. Mahajan and P. Gupta, “New insights into the microbial degradation of polyurethanes,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 52, pp. 41839–41854, 2015.
- [165] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Study of UV aging on the performance characteristics of vegetable oil and palm oil derived isocyanate based polyurethane,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 523–538, 2017.
- [166] J. Liszkowska, K. Moraczewski, M. Borowicz, J. Paciorek-Sadowska, B. Czupryński, and M. Isbrandt, “The effect of accelerated aging conditions on the properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams modified by cinnamon extract,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 13, 2019.
- [167] N. Yarahmadi, A. Vega, and I. Jakubowicz, “Accelerated ageing and degradation characteristics of rigid polyurethane foam,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 138, pp. 192–200, 2017.

ANNEXES

VII. ANNEXES

ANNEXE I

Formulation et calcul d'une mousse polyuréthane

Exemple de formulation

Polyol	100,00
Isocyanates	105,00
Eau	3,30
Amine	0,40
Tensioactif à base de silicone	1,00
Octoate stanneux (10%)	0,24
Agent gonflant	6,00

Spécification du polyol

#OH = 42 avec une teneur en eau de : 0,03 %

Calcul de la quantité d'isocyanate

$$\text{Isocyanate requis (poids équivalent} = 87) = \frac{\#OH \times 87 \times 100}{56,1 \times 1000}$$

L'indice d'hydroxyle #OH est de 42 mg. Donc 42 mg_{KOH} par g de polyol pour la saponification :

$$\frac{42 \times 100}{1000} \text{ KOH} = \frac{42 \times 100}{56,1 \times 1000} \text{ Polyol} = \frac{42 \times 100}{56,1 \times 1000} \text{ Equivalent d'isocyanate}$$

$$\frac{42 \times 100 \times 87}{56,1 \times 1000} = 6,51 \text{ Équivalent d'isocyanate pour le polyol}$$

La quantité d'eau nécessaire = 3,3 parties

L'eau a deux groupes OH. Son équivalent est donc $18/2 = 9$

$$\text{Nombre d'équivalents d'eau} = \frac{3,3}{9} = 0,367$$

$$= \frac{3,3 \times 87}{9} = 31,91 \text{ parties d'isocyanates}$$

Besoin réel en eau = Masse requise – quantité d'eau dans le polyol = 3,3-0,03 = 3,27 parties

L'isocyanate total = 6,51 + 31,91 = 38,42 parties (la quantité exacte d'isocyanate nécessaire)

L'indice isocyanate est de 105. Il est supérieur de 5 % à la quantité requise.

Donc : $38,42 \times 1,05 = 40,34$ parties d'isocyanate requises.

L'octoate stanneux est une solution à 10% dans le polyol

0,24 parties d'octoate stanneux dans 100 g de polyol.

Pour 0,24 parties = $\frac{100 \times 0,24}{10} = 2,4$ g de solution de polyol $\left\{ \begin{array}{l} 0,24 \text{ g d'octoate stanneux} \\ + \\ 2,16 \text{ g de polyol} \end{array} \right.$

Masse réelle du polyol à ajouter = $100 - 2,16 = 97,84$

Donc, pour la formulation calculée est la suivante :

Composant	Masse (g)	(% massique)	Masse pour 100g de polyol
Polyol	97,84	64,69	100,00
Isocyanates	40,34	26,67	41,23
Eau	3,27	2,16	3,34
Amine	0,40	0,26	0,40
Tensioactif à base de silicone	1,00	0,66	1,02
Octoate stanneux (10%)	2,4	1,59	2,46
Agent gonflant	6,00	3,97	6,14

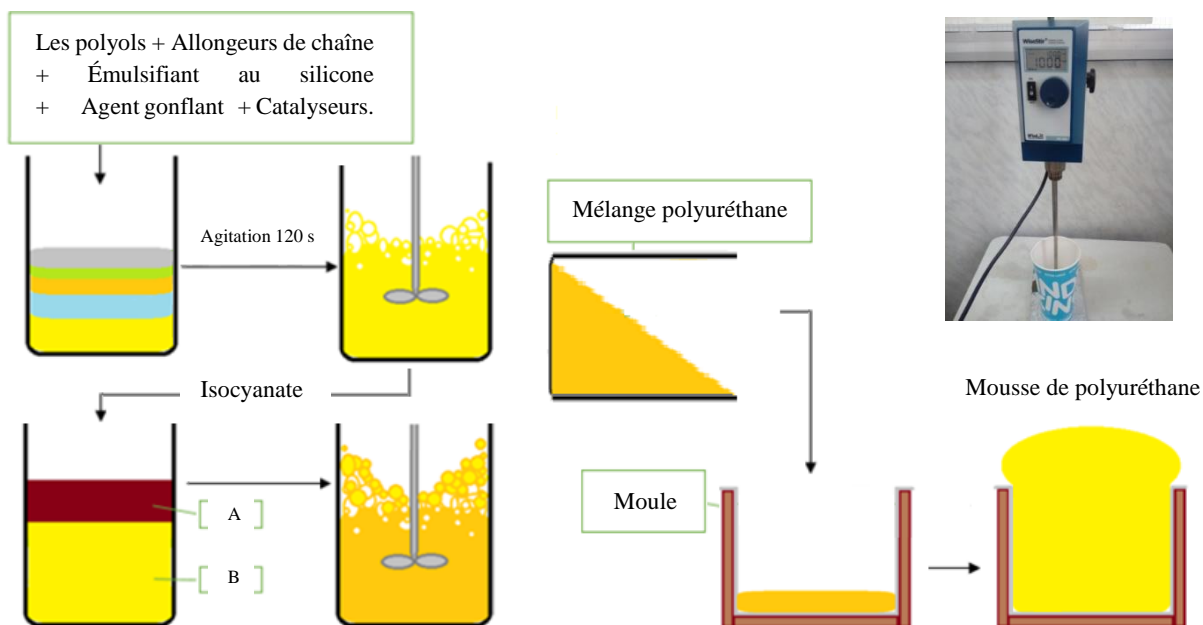
Matériels utilisés

1. Bêchers de 1000 ml
2. Agitateur électrique
3. Balance 0-500 g avec précision de 0,01 g
4. Seringues
5. Chronomètre
6. Machine de découpage
7. Pied à coulisse.
8. Récipient.
9. Casque

Manipulation

1. Peser des produits respectivement ;
2. Verser le polyol ou le mélange des polyols dans le récipient avec agitation ;
3. Préchauffer me mélange à 40 °C ;
4. Verser l'eau, les allongeurs de chaîne, le catalyseur à base d'amine, l'émulsifiant au silicone et l'agent gonflant dans le récipient avec agitation durant 2 min ;
5. Ajout de l'octoate stanneux avec agitation de 10-20 secondes ;
6. Incorporation du TDI avec vitesse de mélange maximale ;
7. Versement de l'ensemble du mélange dans le moule ;
8. À la fin on mesure le temps d'expansion, la hauteur de l'expansion, et le « shrinkage » ;
9. Une fois l'opération de l'expansion est finie, on retire le bloc de mousse et le laisse se refroidir dans le milieu ambiant à ~23°C dans une humidité relative de 50% pendant deux semaines pour être ensuite découper ;

10. Lors de l'opérations de découpage, on élimine la croute des 5 faces du bloc pour une épaisseur de 1 cm ;
11. Découpage du bloc en dimension suivant des tests à effectuer ;
12. Après chaque expérience, l'agitateur et le béccher seront bien nettoyés, ainsi que le moule avec changement du papier et le préparer pour l'expérience suivante.



Représentation schématique de la procédure de fabrication des mousses de polyuréthane

ANNEXE II

Mesure de la conductivité thermique par la technique du ruban chaud

La méthode du ruban chaud, est une méthode utilisée en régime stationnaire développée pour la caractérisation thermique de matériaux poreux et de poudres. C'est une technique rapide et précise qui permet de caractériser des matériaux de petites dimensions à température ambiante et à pression atmosphérique.

La mesure consiste à déterminer la conductance thermique K entre le ruban chauffant et le boîtier qui constitue le dispositif à partir de la relation : $K = Q/\Delta T$

Avec :

ΔT : l'écart de température entre le ruban chaud et un point du boîtier situé en face arrière de l'échantillon.

Q : la puissance électrique dissipée lors du chauffage du ruban et elle peut être calculée avec l'équation : $Q = V \times I = V \times U \times R$

Avec :

V : la différence de potentiel circulant à travers le ruban chaud ;

I : l'intensité du courant. Cette intensité est déduite par la mesure de la différence de potentiel obtenue entre les deux bornes d'une résistance étalonée de 50Ω .

$$K = Q/\Delta T = (U \cdot I)/\Delta T = (U \times V)/(\Delta T \times R)$$

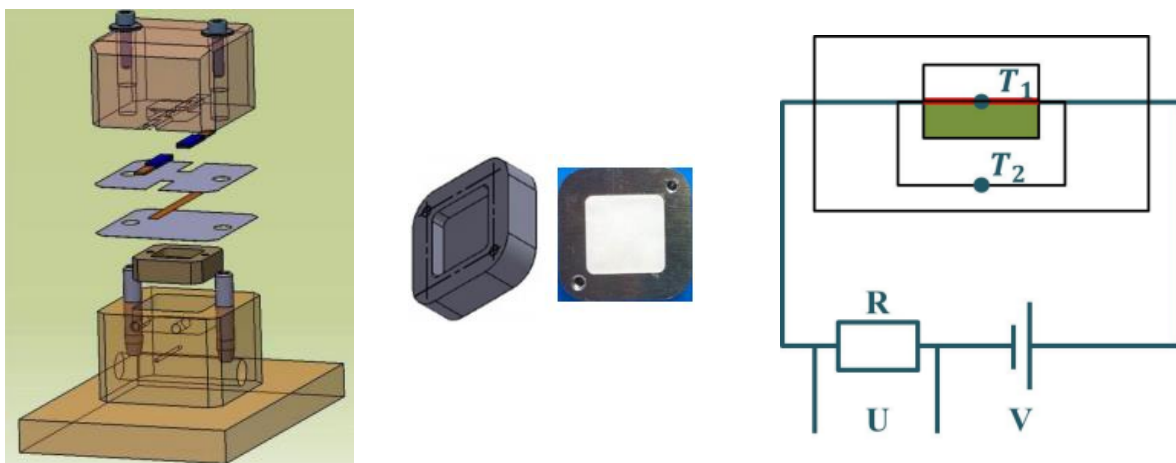


Figure : Vue éclatée du dispositif de mesure à gauche et schéma du montage électrique du dispositif à droite

La conductivité thermique effective est obtenue grâce à une relation existant entre la conductance et la conductivité thermique effective, qui est caractéristique du dispositif. Cette

relation est obtenue grâce à un étalonnage préalable. L'étalonnage consiste à mesurer la conductance d'une série d'échantillons dont la conductivité thermique est connue.

Tableau : Propriétés thermiques des matériaux de référence

Échantillon	U (W)	V (W)	ΔT (K)	K (mW/K)	λ (mW/m K)	K (mW/K)	Écart type
PU Blanc	0,22566	9,0482	8,2	4,980	26,72	5,167	0,27
	0,22488	9,0534	8,3	4,906			
	0,22440	9,0497	7,8	5,207			
	0,22121	9,0574	7,8	5,137			
	0,24812	9,038	8,0	5,606			
PU Vert	0,22816	9,0457	7,6	5,431	29,04	5,431	0,23
	0,24304	9,0338	7,8	5,630			
	0,24377	9,0344	7,8	5,647			
	0,23116	9,0429	7,8	5,360			
	0,22471	9,0515	8	5,085			
PU Orange	0,24864	9,031	7,4	6,069	32,89	5,895	0,14
	0,24920	9,0326	7,5	6,002			
	0,24675	9,0373	7,6	5,868			
	0,24019	9,0438	7,6	5,716			
	0,24135	9,0423	7,5	5,820			
PU Bleu	0,24446	9,0348	6,7	6,593	40,9	6,450	0,15
	0,2465	9,0348	6,8	6,550			
	0,2466	9,0411	7	6,370			
	0,24694	9,0367	7,1	6,286			
Liège	0,23161	9,0467	6,4	6,548	45,27	6,944	0,28
	0,24224	9,0443	6,3	6,955			
	0,24288	9,0396	6,2	7,082			
	0,24676	9,0310	6,2	7,189			
Bois	0,25188	9,0243	3,4	13,371	101,73	12,835	1,16
	0,23549	9,0403	3,7	11,508			
	0,24884	9,0352	3,3	13,626			
PC111	0,23154	9,0419	2,9	14,438	194,08	14,369	0,27
	0,23317	9,0431	3,0	14,057			
	0,2414	9,0392	2,9	15,049			
	0,23098	9,0472	3	13,931			
$K = A\lambda + B \Rightarrow \lambda = (K - B)/A$					Pente (A)	Ordonnée à l'origine (B)	
					0,0576	4,1445	

ANNEXE III

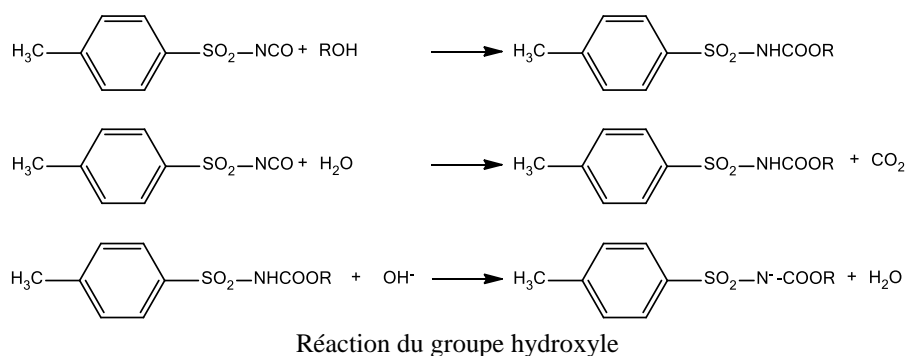
Détermination de la teneur en groupes hydroxyles [ASTM E1899 :2016]

La connaissance de la teneur en groupes hydroxyle, est nécessaire pour la production de produits intermédiaires et finis tels que les polyols, les résines, les résines de peinture et les lubrifiants. L'indice d'hydroxyle (#OH) est défini comme la quantité d'hydroxyde de potassium en milligrammes qui est équivalente à la quantité d'hydroxyle d'un gramme de l'échantillon. Cette méthode d'essai couvre la détermination des groupes hydroxyle fixés aux atomes de carbone primaires et secondaires dans les composés aliphatiques et cycliques et les phénols. Elle ne convient pas pour la détermination des groupes hydroxyle attachés aux atomes de carbone tertiaires.

Résumé de la méthode d'essai

Le nombre d'hydroxyle (#OH) est : les milligrammes d'hydroxyde de potassium équivalant à la teneur en hydroxyle de 1g d'échantillon.

Selon une réaction donnée par *Manser et al., 1985*, le groupe hydroxyle est mis en réaction avec un excès d'isocyanate de p-toluènesulfonyle (TSI), pour former un carbamate acide. De l'eau est ajoutée pour convertir l'isocyanate n'ayant pas réagi en sulfonamide, suivi d'un titrage potentiométrique direct du carbamate acide avec de l'hydroxyde de tétrabutylammonium (Bu_4NOH) en milieu non aqueux.



Dans le cas d'un composé pur, l'indice d'hydroxyle est inversement proportionnel au poids équivalent d'hydroxyle et au poids moléculaire :

$$\text{Poids équivalent (g/équivalent)} = 56100 / \#OH$$

$$\text{Et le poids moléculaire (g/mol)} = \frac{56100 \times \text{nombre de groupes OH par molécule}}{\#OH}$$

Procédure

1. Tarer un bécher de verre ou de plastique de 100 ml sur une balance analytique et y transférer un échantillon à l'aide d'une pipette de transfert en verre ou en plastique.
2. Le poids optimal de l'échantillon est déterminé à partir de la relation suivante :

$$\text{Masse de l'échantillon (g)} = 40 / \#OH_{\text{attendu}} \cdot$$

(Pour des valeurs #OH attendues de 2 ou moins, utiliser 15 à 20 g d'échantillon).

3. À l'aide d'une éprouvette graduée ou d'un autre doseur volumétrique, ajouter 10 ml d'acétonitrile.
4. Ajouter ensuite une barre d'agitation magnétique et agiter lentement sur un agitateur magnétique jusqu'à ce que l'échantillon soit dissous (30 s sont généralement suffisantes).
5. Pipeter $10 \pm 0,1$ mL de réactif TSI dans la solution d'échantillon, couvrir le bécher avec un verre de montre et agiter lentement sur l'agitateur magnétique pendant 5 min.
6. Ajouter 0,5 ml d'eau pour détruire l'excès de réactif TSI.
7. Agiter pendant 1 min à vitesse lente.
8. Ajouter 30 ml d'acétonitrile en utilisant une éprouvette graduée ou d'un autre doseur volumétrique.
9. À l'aide de mouchoirs en papier, sécher l'extrémité de l'électrode de pH combinée et de la pointe du tube de burette.
10. Immerger l'électrode et l'embout du tube de burette dans la solution d'échantillon, remuer à vitesse modérée et commencer le titrage avec une solution de Bu_4NOH normalisée 0,1 N.
11. Suivre le mode d'emploi de l'autotitrateur et s'assurer que toutes les bulles sont expulsées du tube de la burette et de l'embout avant de commencer le titrage. Comme c'est le cas pour tous les titrages potentiométriques, il est avantageux de pouvoir exécuter simultanément les deux courbes de titrage, normale et dérivée, car des informations complémentaires peuvent être glanées à partir des deux modes concernant la symétrie et les points finaux parasites. Sinon, l'analyste peut choisir lequel des deux modes il veut utiliser. Idéalement, les volumes des points finaux de titration sont automatiquement marqués.
12. Lorsque la titration est terminée, relever l'électrode et l'embout du tube d'alimentation de la burette. Rincer l'électrode et l'embout du tube d'alimentation avec du méthanol ou de l'acétone. Cela permet d'éliminer les résidus de matière organique adhérente. Ensuite, rincer l'électrode et l'embout avec de l'eau et immerger l'électrode dans l'eau pour maintenir une bonne hydratation du bulbe de l'électrode entre les titrages.
13. Enregistrer le volume en mL jusqu'au premier point final potentiométrique, V_{EP1} , et le volume jusqu'au deuxième point final, V_{EP2} .
14. Bien que les valeurs de pH n'entrent pas dans les calculs, notez les valeurs de pH "apparent" à chacun des points d'inflexion potentiométriques. Ce sont des points de référence utiles.

Expression des résultats et calcul

$$\#OH = \frac{(V_{EP2} - V_{EP1}) \times N \times \text{Titre} \times 56,106}{m}$$

Où :

- #OH : Indice d'hydroxyle (mg KOH par g d'échantillon)
- V_{EP2} : volume du réactif de titrage jusqu'au deuxième point final potentiométrique (mL).
- V_{EP1} : volume du réactif de titrage jusqu'au premier point potentiométrique (mL).
- N : Concentration du réactif de titrage Bu_4NOH (mol/L)
- 56,106 : Poids moléculaire du KOH (g/mol)
- Titre : Titre du réactif de titrage utilisé (-)
- m : masse de l'échantillon (g)

ANNEXE IV

Détermination de la masse volumique [ASTM D891 :2009]

La masse volumique peut être utilisée comme un test qualitatif pour établir l'identité d'un produit chimique. Elle peut être utilisée pour calculer le volume occupé par un produit dont le poids est connu, ou pour calculer le poids d'un produit à partir de son volume. Dans le cas de la plupart des produits chimiques industriels raffinés, la masse volumique est d'une valeur minimale pour définir la qualité, bien qu'elle puisse détecter une contamination importante.

La présente méthode s'applique pour la détermination de la masse volumique d'un produit liquide, en utilisant un pycnomètre de volume mesuré en cm^3 indiqué avec une précision à 3 décimales.

Résumé de la méthode d'essai

Un pycnomètre taré est rempli d'eau fraîchement bouillie, refroidie à la température d'essai spécifiée et pesée pour déterminer la masse de l'eau dans le pycnomètre rempli. Le même pycnomètre est rempli de l'échantillon à la température d'essai et pesé. Le rapport entre le poids de l'échantillon et celui de l'eau dans l'air est la gravité spécifique, apparente.

Procédure

1. Nettoyer le pycnomètre en le remplissant d'une solution saturée d'acide chromique dans l'acide sulfurique (H_2SO_4 , $d = 1,84$), en le laissant reposer quelques heures, en le vidant et en le rinçant bien à l'eau.
2. Remplir le pycnomètre d'eau fraîchement bouillie et refroidie à environ 2°C en dessous de la température d'essai.
3. Placer le pycnomètre dans le bain-marie maintenu à la température d'essai $\pm 0,05^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que le pycnomètre et son contenu aient un volume constant à la température d'essai.
4. Après une immersion d'au moins 30 minutes dans le bain, ajuster le niveau de liquide au point adéquat du pycnomètre, mettre le bouchon en place, retirer du bain, essuyer et peser.
5. Vider le pycnomètre, le rincer successivement à l'alcool et à l'éther, éliminer les vapeurs d'éther, l'immerger dans le bain et le porter à la température d'essai comme précédemment.
6. Après immersion à la température d'essai pendant au moins 30 min, mettre le bouchon en place, retirer du bain, essuyer et peser.
7. Soustraire le poids du pycnomètre vide du poids du pycnomètre rempli d'eau afin d'obtenir le poids de l'eau contenue dans l'air à la température d'essai. Noter cette différence W .
8. Refroidir l'échantillon à environ 2°C en dessous de la température d'essai, remplir le pycnomètre, immergez-le dans le bain et amenez-le à la température d'essai comme précédemment.
9. Après une immersion d'au moins 30 minutes à la température d'essai, ajuster le niveau du liquide, mettre le bouchon en place, retirer du pycnomètre, et faire le test.



10. Bouchon en place, retirer du bain, essuyer et peser.
11. Soustraire le poids du pycnomètre vide du poids lorsqu'il est rempli d'échantillon afin d'obtenir le poids de l'échantillon contenu à la température d'essai. Appeler cette différence S.

Expression des résultats et calcul

Calculer la densité de l'échantillon à x/y °C (dans l'air) comme suit :

La densité à (x/y) °C = S/W

Où : x = température de l'échantillon, °C, et
y = température de l'eau, °C.

ANNEXE V

Détermination de la viscosité [ISO 2555 :1989]

Résumé de la méthode d'essai

La méthode permet la détermination de la viscosité apparente par la méthode du test de Brookfield, d'un liquide résinique ou d'un état similaire, en utilisant l'un des types de viscosimètres rotatifs décrits dans la présente norme.

Procédure

Une broche ou une forme cylindrique ou forme analogue (disque), est entraînée à une fréquence de rotation constante dans le produit à étudier.

La résistance exercée par le fluide sur la broche, qui dépend de la viscosité du produit, provoque un couple qui est indiqué par l'appareil de mesure approprié. Cette mesure peut être basée sur le serrage du ressort spiralé en fonction du couple, indiqué par le déplacement d'une aiguille sur un cadran.

La viscosité apparente par la méthode d'essai Brookfield est obtenue en multipliant cette lecture du cadran par un coefficient qui dépend de la fréquence de rotation et des caractéristiques de la broche.

Les produits auxquels la présente méthode est applicable sont généralement non newtoniens et la viscosité mesurée dépend du gradient de vitesse auquel sont soumis les produits lors de la mesure.

Avec ces types de viscosimètres, le gradient de vitesse n'est pas le même en tout point de la broche. Ainsi, pour un fluide non newtonien, le résultat n'est pas strictement la véritable "viscosité à un gradient de vitesse connu" et est donc conventionnellement appelé viscosité apparente.

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 est, 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.



Expression des résultats et calcul

Calculer la viscosité de l'échantillon en Pa.s comme suit :
$$\frac{A \times k \times l}{1000}$$

Où :

- A est un coefficient dépendant du type d'appareil dont la valeur est 1 pour le type A, 2 pour le type B et 8 pour le type C ;
- k est un coefficient dépendant de la combinaison de broches à fréquence de rotation utilisée, les valeurs de k sont indiquées dans le tableau 3 ;
- l est la moyenne de deux valeurs utilisées sur l'échelle

Tableau : Coefficient k (échelle de 0 à 100) pour chaque combinaison de broches à fréquence de rotation

Fréquence de rotation (mn^{-1})	Coefficient k pour le nombre de broches						
	1 (Le plus grand)	2	3	4	5	6	7 (Le plus petit)
100	1	4	10	20	40	100	400
50	2	8	20	40	80	200	800
20	5	20	50	100	200	500	2000
10	10	40	100	200	400	1000	4000
5	20	80	200	400	800	2000	8000
4	25	100	250	800	1000	2500	10000
2,5	40	160	400	1000	1600	4000	16000
2	50	200	500	1600	2000	5000	20000
1	100	400	1000	2000	4000	10000	40000
0,5	200	800	2000	4000	8000	20000	80000

Il peut être nécessaire d'étalonner chaque broche avec des liquides de viscosité connue et d'adopter des valeurs légèrement différentes de k

ANNEXE VI

Détermination de l'indice d'acidité [AOCS Cd 3a-63]

Cette méthode s'applique aux graisses et huiles animales et végétales, et à divers produits dérivés.

Résumé de la méthode d'essai

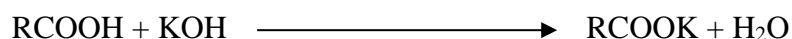
L'**acidité** est la teneur en acides gras libres déterminée conformément au mode opératoire spécifié dans la présente Norme internationale.

L'acidité est exprimée en pourcentage en masse. Si le résultat reporté de la détermination indique simplement « acidité » sans autre précision, cela signifie, par convention, l'acidité basée sur la teneur en acide oléique.

L'indice d'acide est la quantité en milligramme d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras ou de la colophane dans 1 gramme d'échantillon. L'échantillon est pesé dans un flacon Erlenmeyer, dilué avec de l'alcool neutre et titré avec de l'hydroxyde de potassium méthanique 0,1 N (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium aqueux 0,5 N (NaOH), en fonction de l'indice d'acidité attendu.

Si le poids moléculaire de l'acide gras est connu, la teneur en acide gras libre peut être Calculer en utilisant les résultats de titrage.

Neutraliser les acides libres dans la matière grasse par une solution standard de KOH :



Réactifs

1. Hydroxyde de potassium (KOH) 0,1 N dans le méthanol.
2. Hydroxyde de sodium (NaOH), 0,5N.
3. Alcool isopropylique (IPA), grade réactif.
4. Toluène, grade réactif.
5. Chloroforme, grade réactif.
6. Solution indicatrice de phénolphtaléine, 1,0% dans l'éthanol.

Procédure

1. En utilisant **la table I** comme guide, pesez une quantité appropriée d'échantillon dans une fiole Erlenmeyer tarée. Notez le poids.

2. Ajouter 100 ml d'un alcool neutre approprié et quelques gouttes de la solution indicatrice de phénolphthaléine (remarque 1). Placez une barre d'agitation dans le flacon et mélanger soigneusement pour dissoudre l'échantillon, chauffer si nécessaire (70°C).
3. Titrez avec la solution appropriée jusqu'à ce qu'un point final faible et rose apparaisse et persiste pendant 30 secondes. Notez le volume de titrant utilisé pour atteindre le point d'équivalence et utilisez **l'équation 1** dans la section Calcul de cette méthode pour calculer l'indice d'acide.
4. La teneur en acide gras libre peut être calculée à l'aide de **l'équation 2** dans la section Calcul.
5. L'acidité (meq / gramme) peut être calculée à l'aide de **l'équation 3** dans la section Calcul.

Remarque : KOH est dissous dans l'éthanol et pas dans l'eau pour éviter la saponification de la matière grasse.

Expression des résultats et calcul

$$\text{Équation 1 : Valeur acide, mg KOH / gramme} = \frac{\text{volume du titrant} \times N \text{ du titrant} \times 56,1}{\text{masse de l'échantillon}}$$

$$\text{Équation 2 : \% d'acide gras} = \frac{(\text{volume du titrant})(N \text{ du titrant}) \times (Mwt \text{ d'acide gras})}{(\text{Échantillon wt.})(10)}$$

$$\text{Équation 3 : Acidité, meq/gram} = \frac{(mL \text{ du titrant})(N)}{(\text{Échantillon wt.})}$$

Remarque 1 : Un système de solvants doit être choisi qui dissout complètement l'échantillon et donne un point d'équivalence de phénolphthaléine net. Les trois types de systèmes de solvants qui peuvent être utilisés sont l'IPA (alcool isopropylique) neutralisé, le chloroforme et l'IPA / toluène 50:50 neutralisé.

Masse de l'échantillon nécessaire pour obtenir un volume de titrage inférieur à 7 mL

Indice d'acidité attendu	Masse de l'échantillon ($\pm 0,1\%$ g)	Précision de la pesée (\pm g)	Solution titrante
0-1	20	0,05	0,1N KOH
1-4	10	0,02	0,1N KOH
4-15	2,5	0,01	0,1N KOH
15-75	0,5	0,001	0,1N KOH
75-375	0,5	0,001	0,5N KOH
375-1875	0,1	0,0002	0,5N KOH

ANNEXE VII

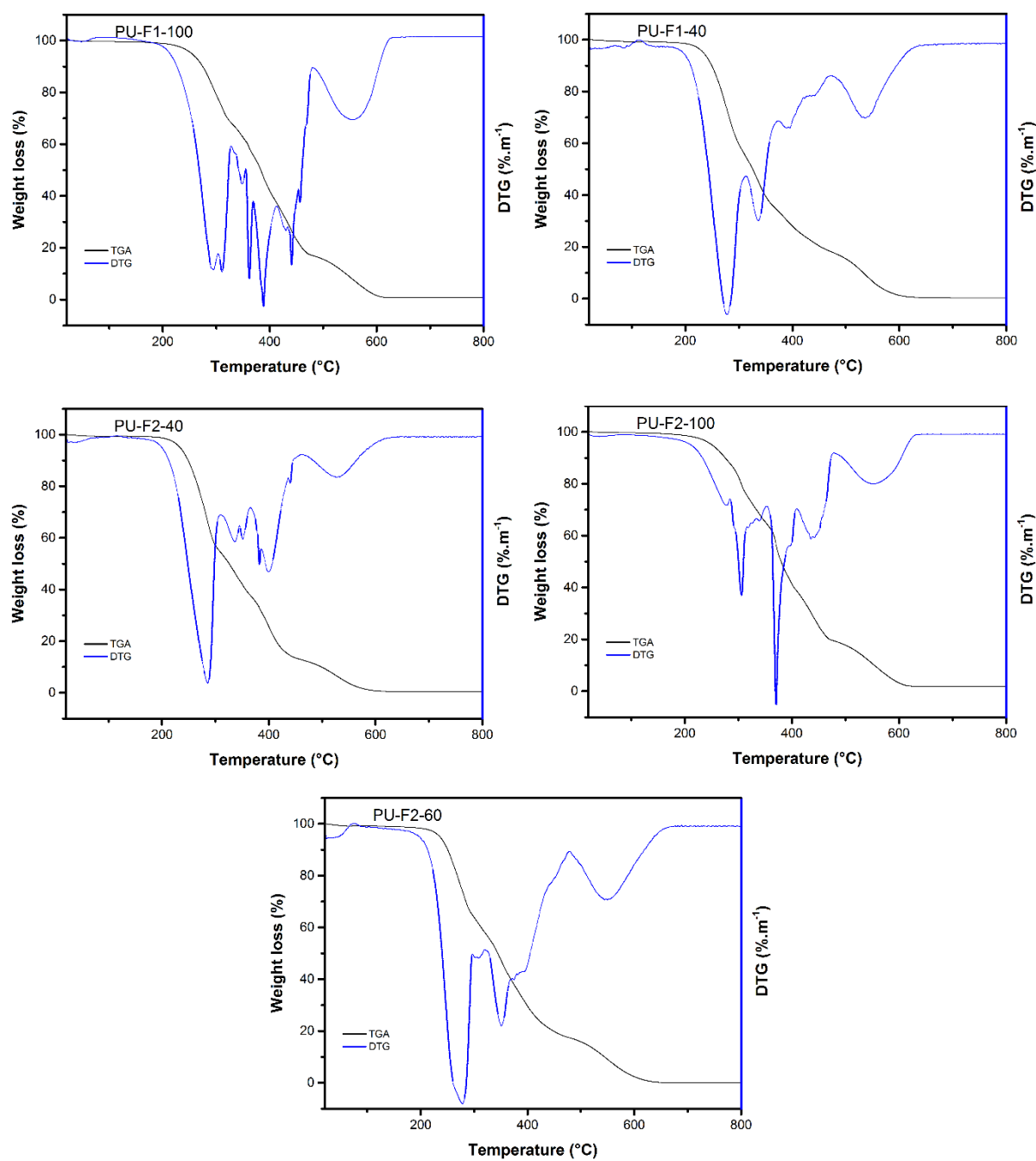


Figure : Les courbes thermogravimétriques des mousses PUs sous air