

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

**DEPARTEMENT DU GENIE DE
L'ENVIRONNEMENT**

**Laboratoire des Sciences et Techniques de
l'Environnement**



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme D'Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

Thème :

**ÉTUDE DE LA BIODÉGRADABILITÉ DE NOUVELLES MOUSSES
POLYURÉTHANES BIOSOURCÉES DANS UN ENVIRONNEMENT MARIN**

Présenté par Mlle .AZIZEN Hamama-Lisa

Sous la direction de:

Mlle .Kahlerras Zineb

Chercheure LSTE, ENP

Mme .Belhaneche Naima

Professeur, ENP

Présenté et soutenu publiquement le 12/07/2021

Composition du Jury :

Président:

Mr .CHERGUI Abdelmalek

Professeur, ENP

Examinatrice:

Mme .Irinislimane Ratiba

MCB, université de Boumerdes

ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

ENP 2021

المخلص :

هذا العمل الذي تم تنفيذه في إطار أطروحة التخرج يتمثل في تقييم التحلل البيولوجي لعدة إسفنجيات لمتعدد- الاوريثان ذات المصدر البيئي من زيت عباد الشمس الخاضع لعملية الابوكسي في وسط بحري عن طريق تحليل تنفسي في المخبر طبقا للضابطة ASTM D6691 لمدة 42 يوم. لهذا أربعة رغوات ذات مصدر بيئي أخذوا بعين الاعتبار وأيضا رغوّة صناعية زيادة عن أسيتات السيليلوز المأخوذة كعنصر شاهد.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أنه بعد 42 يومًا، إطلاق ثاني أكسيد الكربون لم يصل إلى مرحلة ثابتة، إنما هو في حالة تزايد مستمر، بشكل بطيء. مما يعني أن الكائنات الحية الدقيقة لا تزال في مرحلة التكيف وأن التحلل الحيوي لخلات ورغاوي السيليلوز وصل إلى معدل 9.33٪ وتراوح النسبة المئوية للرغاوي ذات المصدر الطبيعي بين 2.55٪ و 4.50٪ بينما قدمت الرغوّة الصناعية معدل صفري.

الكلمات المفتاحية: زيت عباد الشمس ، إسفنجة البوليثان ، التحلل البيولوجي ،ماء البحر.

Abstract:

The work carried out within the framework of this final thesis consists on the evaluation of the biodegradation of various bio-based polyurethane foams based on epoxidized sunflower oil in a marine environment by means of a laboratory respirometry test in accordance with ASTM D6691 standard for a period of 42 days. For this, four bio-based foams were considered as well as an industrial synthetic foam in addition to cellulose acetate taken as a control.

Obtained the results showed that after 42 days, the release of CO₂ has not reached a stationary phase, it is in continuous growth. The microorganisms are therefore still in the adaptation phase. The biodegradation of cellulose acetate reached the rate of 9.33%, that of bio-softened foams varies between 2.55% and 4.50% while industrial foam presented a zero rate.

Keywords: Sunflower oil, Polyurethane foams, Biodegradation, sea water.

Résumé :

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire de fin d'études consiste en l'évaluation de la biodégradation de différentes mousses polyuréthanes biosourcées à base d'huile de tournesol époxydée dans un environnement marin par le biais d'un test respirométrique en laboratoire conformément à la norme ASTM D6691 pendant une durée de 42 jours. Pour cela quatre mousses biosourcées ont été considérées ainsi qu'une mousse synthétique industrielle en plus de l'acétate de cellulose pris comme témoin.

Les résultats obtenus ont montré qu'après 42 jours, le dégagement de CO₂ n'a pas atteint une phase stationnaire, il est en croissance continue, mais à faible vitesse. Les micro-organismes sont donc encore en phase d'adaptation et que la biodégradation de l'acétate de cellulose a atteint le taux de 9,33%, celle des mousses biosoucées varie entre 2,55% et 4,50% tandis que la mousse industrielle a présenté un taux nul.

Mots clés : Huile de tournesol, Mousses de polyuréthane, Biodégradation, eau de mer.

Dédicaces

Je dédie ce travail

*A ma mère, à qui je dois la réussite, pour l'éducation qu'elle m'a prodiguée;
avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'elle a consentis à
mon égard. Merci pour tout ce que tu fais pour moi.*

*A mon père qui peut être fier et trouver ici les résultats d'années de sacrifices
et privations pour m'aider à avancer dans la vie. Merci pour tes nobles
valeurs, ton éducation et ton soutien.*

A ma grande sœur qui m'a servi d'exemple.

A mon frère que j'adore.

A toute ma famille.

Remerciements

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

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pouvoir réaliser ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma promotrice Mme **N. BELHANECHÉ**, Professeur à l'École Nationale Polytechnique pour avoir dirigé et contribué au bon déroulement de ce travail, pour sa rigueur, ses nombreux conseils et sa disponibilité.

Je remercie également ma promotrice Mlle **Z. KAHLERRAS**, Chercheure LSTE à l'École Nationale Polytechnique pour sa présence, son suivi ainsi que pour avoir contribué indéniablement à l'amélioration de la qualité de mon travail à travers ses remarques toujours pertinentes.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à tous les membres du Jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail: Mr **A. CHERGUI**, Professeur à l'École Nationale Polytechnique et Mme **R. INISLIMANE**, Maître conférence classe B à l'université de Bouverdes.

Enfin, je souhaite remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de ce parcours universitaire.

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 13

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE 15

I.1. LES POLYMERES 16

I.1.1. Généralités sur les polymères 16

I.1.2. Classification des polymères 17

I.1.2.1. Selon l'origine 17

I.1.2.2. Selon leur structure (dimensionnalité) 17

I.1.2.3. Selon la composition de chaîne polymère 18

I.1.2.4. Selon le mécanisme de polymérisation 19

I.1.2.5. Selon la biodégradabilité 20

I.1.2.6. Selon le comportement thermique 21

I.1.2.7. Selon leur domaine d'application 21

I.2. LES POLYURETHANES 22

I.2.1. Généralités sur les polyuréthanes 22

I.2.2. Synthèse des polyuréthanes 22

I.2.2.1. Les isocyanates 23

I.2.2.2. Les polyols 24

I.2.2.3. Les additifs et les adjuvants 24

I.2.3. Les mousses polyuréthanes 26

I.3. LA BIODEGRADATION DES POLYMERES 26

I.3.1. Définition de la biodégradation 26

I.3.2. Éléments, facteurs influençant la biodégradation 26

I.3.2.1. Conditions de biodégradation 26

I.3.2.2. Facteurs biologiques du milieu de dégradation 27

I.3.2.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation 28

I.3.3. Mécanismes de biodégradation en milieu marin 28

I.4. LES POLYMERES BIODEGRADABLES 30

I.4.1. Définition 30

I.4.2. Les normes traitant la biodégradabilité des plastiques 31

I.5. LES HUILES VEGETALES 34

I.5.1. Généralités sur l'huile de tournesol 34

I.5.1.1. Définition 35

I.5.1.2. Composition chimique de l'huile de tournesol 35

I.5.2. Modification chimique de l'huile de tournesol par époxydation 37

I.6. CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE MER 38

I.6.1. Les paramètres physico-chimiques 38

I.6.1.1. La salinité 38

I.6.1.2. Le potentiel hydrogène 38

I.6.1.3. La turbidité 39

I.6.1.4. La conductivité électrique 39

I.6.1.5. Phosphore total 39

I.6.1.6. Azote total 39

I.6.1.7. La demande chimique en oxygène « DCO » 40

I.6.1.8. La demande biochimique en oxygène « DBO₅ » 40

I.6.1.9. Alcalinité 40

I.6.1.10. L'acidité 40

I.6.1.11. Les matières en suspension 40

I.6.2. Microbiologie de l'eau	40
I.6.3. Les bactéries et le plastique.....	41
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	42
II.1. DESIGNATION DES PRODUITS ET DES MOUSSES PUS UTILISES	43
II.1.1. Réactifs chimiques employés.....	43
II.1.2. Les mousses PUs étudiées.....	44
II.2. CARACTERISATION DE L'EAU DE MER UTILISEE	44
II.2.1. Echantillonnage.....	44
II.2.2. Analyse de l'eau.....	45
II.2.2.1. Paramètres physico-chimiques	45
II.2.2.2. Paramètres biologiques.....	47
II.3. ÉVALUATION DE LA BIODEGRADABILITE DES MOUSSES PUS	48
II.3.1.1. Préparation des échantillons de mousse PU.....	48
II.3.1.2. Préparation de l'inoculum	49
II.3.1.3. Évaluation de la biodégradation	49
II.4. CARACTÉRISATION DU SUBSTRAT PAR SPECTROSCOPIE FTIR.....	52
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS	53
III.1. CARACTERISTIQUES DE L'EAU DE MER UTILISEE	54
III.2. RESULTATS DE COT DES ECHANTILLONS ETUDIES	55
III.3. ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION DES MOUSSES PAR LE TEST RESPIROMETRIQUE.....	56
III.3.1. Granulométrie des poudre issues du broyage des mousses.....	56
III.3.2. Production quotidienne de CO ₂	57
III.3.3. Production cumulée de CO ₂	58
III.3.4. Evolution de la minéralisation des échantillons étudiés	60
III.4. ETUDE DES ECHANTILLONS INCUBES PAR ANALYSE SPECTROSCOPIQUE FTIR.....	62
CONCLUSION GENERALE	66
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68
ANNEXES	73

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Exemples de produits, dates et utilisation typiques .	16
Tableau I-2 : Tableau récapitulatif des normes concernant la biodégradation des plastiques	33
Tableau I-3 : Analyse des acides gras d'une huile de tournesol par chromatographie en phase gazeuse	36
Tableau I-4 : Liste des souches microbiennes dégradant le plastique dans l'écosystème marin.	41
Tableau II-1 : Les réactifs chimiques employés.	43
Tableau II-2 : Principales propriétés physico-chimique des bio-polyols.	44
Tableau II-3 : Désignation et formulation des mousses PUs utilisées.	44
Tableau III-1 : Caractéristiques de l'eau de mer utilisée.	54
Tableau III-2 : Carbone organique total des échantillons	55
Tableau III-3: Pics caractéristiques de l'acétate de cellulose.	65
Tableau III-4: Pics caractéristiques des différentes mousses.	65
Tableau A-1 : Tableau du volume de prise d'essai et facteur.	79

Liste des figures

Figure I-1: Processus de biodégradation des polymères.	30
Figure I-2 : La production mondiale d'huiles végétales de 2000/01 à 2020/21 (en millions de tonnes) [25]......	34
Figure II-1 : Emplacement de la plage sélectionnée pour l'échantillonnage de l'eau de mer. Plage de Figuiers, Boumerdes.	45
Figure II-2 : Système de mesure de la DBO.	47
Figure II-3 : Dispositif du test de respirométrie.	51
Figure II-4: Photos prises lors du titrage.	52
Figure III-1 : Les colonies développées sur le milieu PCA après l'incubation.	55
Figure III-2 : Photographies et tailles des grains de poudres d'échantillons testés.	56
Figure III-3 : Masse de CO ₂ produite quotidiennement par chaque échantillons, comparée à celle du blanc, en fonction du temps.	57
Figure III-4: Production quotidienne de CO ₂ par les différents échantillons en fonction du temps.	58
Figure III-5 : Production cumulée de CO ₂ par les échantillons, comparée au blanc, en fonctions du temps.	59
Figure III-6: Production cumulée de CO ₂ par les différents échantillons en fonction du temps.	60
Figure III-7 : Taux de minéralisation des échantillons dans l'eau de mer naturelle.	61
Figure III-8: Spectres IR de l'acétate de cellulose et la mousse industrielle avant et après le test de biodégradabilité.	63
Figure III-9: Spectres IR de la mousse F1-40 et F2-40 avant et après le test de biodégradabilité.	64
Figure A-1 : Courbe d'étalonnage de la DCO.	78

Liste des schémas

Schéma I-1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	18
Schéma I-2: Représentation graphique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite.....	18
Schéma I-3 : Représentation schématique des différents types de copolymère.....	19
Schéma I-4 : Réaction de polymérisation par addition.....	20
Schéma I-5 : Réaction de polymérisation par étape.....	20
Schéma I-6 : Réaction générale de synthèse du polyuréthane.....	22
Schéma I-7 : Exemple de réaction de synthèse du polyuréthane.....	23
Schéma I-8 : Résonance dans l'isocyanate.....	23
Schéma I-9 : Résonance dans l'isocyanate aromatique.....	24
Schéma I-10 : Poly (oxytetraméthylène) glycol.....	24
Schéma I-11 : Structure chimique du triglycéride.....	35
Schéma I-12 : Structure d'un acide gras.....	36
Schéma I-13 : Représentation schématique simplifiée de la réaction d'époxydation.....	37
Schéma I-14 : Ouverture du cycle époxyde en utilisant l'acide formique comme réactif.....	38
Schéma III-1 : Réaction de l'hydrolyse des groupements esters.....	62
Schéma III-2 : Réaction de l'hydrolyse des groupements urées.....	62
Schéma III-3 : Réaction de l'hydrolyse des groupements uréthanes.....	62

Liste des abréviations

- ADN :** Acide désoxyribonucléique.
- AF :** Acide formique
- AG :** Acide gras.
- ASTM :** American Society for Testing and Materials.
- COT :** Carbone organique total.
- DIN:** Deutsches Institut für Normung.
- H₂O :** Eau.
- HDPE :** Polyéthylène haute densité.
- HT:** Huile de tournesol.
- I_{OH} :** Indice d'hydroxyle OH.
- ISO :** Organisation internationale de normalisation.
- LDPE :** Polyéthylène basse densité
- MES :** Matières en suspension.
- PCA :** Plate Count Agar.
- PCL :** Polycaprolactone.
- PE :** Polyéthylène.
- PFA** Acide performique
- PP :** Polypropylène
- PU :** Polyuréthane.
- PVC :** Polychlorure de vinyle
- TA :** Titre alcalimétrique.
- TD :** Thermodurcissable
- TP :** Thermoplastique

U : Unité de masse atomique unifiée.

UFC : Unité formatrice de colonies

UV : Ultraviolet.

Introduction générale

Introduction générale

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20^{ème} siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci ! Ces matériaux polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique.

Bien que relativement récente, l'industrie des matières plastiques continue donc à représenter un domaine en pleine expansion avec une croissance moyenne annuelle, calculée sur ces 25 dernières années, de l'ordre de 7 %. Sa production a augmenté exponentiellement dans le monde au cours des soixante dernières années de 0,50 millions de tonnes en 1960, jusqu'à 367 millions de tonnes en 2020 [1]. Et le phénomène s'accroît encore puisque, d'après les projections, plus de 600 millions de tonnes pourraient être produites en 2025 [2].

Cependant, en même temps, la production de masse de plastique a entraîné des préoccupations environnementales croissantes en raison des produits à usage unique à la durée de vie minime, de l'élimination inadéquate des déchets, de l'omniprésence de la distribution et de la lenteur de la dégressivité, voire des siècles [1]. Le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) a montré qu'en 2015, 40 % des déchets plastiques ont été mis en décharge et 14 % ont été recyclés, mais que 32 % soit entre 4,8 et 12,7 millions de tonnes [3] sont entrés dans l'océan et se sont accumulés sous forme de débris, représentant une menace mondiale pour les écosystèmes marins.

Parmi les vastes familles de matières plastiques résistantes, on trouve les polyuréthanes (PUs) 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. En 2020, 24 millions de tonnes de PU ont été produites dans le monde. Il est prévu que le volume du marché mondial du PU atteindra 27,61 millions de tonnes en 2026 [4]. Il se classe au 6^{ème} rang des polymères synthétiques les plus produits [5] ; 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 [6]. Les mousses de faible densité et facilement dispersables (souples à rigides) représentent environ 70% de la production de PU. Leur présence comme polluants dans les écosystèmes marins a été largement attestée [5]. Ainsi, il a été trouvé que sur les 70 fragments de plastiques moussés collectés sur une plage de Grande-Bretagne, 39 ont été identifiés comme étant des PUs, mettant ainsi en évidence le rôle important des PUs dans la pollution plastique [7].

En raison de l'impact environnemental causé par l'utilisation croissante de polymères dérivés du pétrole, il y a un grand intérêt pour le développement de nouveaux polymères respectueux de l'environnement, à faible coût et durée de vie maîtrisée. Les matériaux à concevoir doivent présenter à la fois de bonnes propriétés physiques et un caractère biodégradable. Suivant cette idée, l'utilisation de sources renouvelables comme les huiles végétales constituent une intéressante alternative [8]. De plus, l'intérêt accordé à ces ressources dites renouvelables est d'autant plus important que les réserves d'énergie fossile s'épuisent inexorablement. Évidemment, il n'est pas question de remplacer tous les produits d'origine pétrochimique, mais l'utilisation de ces polymères biosourcés et biodégradables, contribuera à prolonger l'existence des ressources fossiles pour les générations à venir en accord avec le développement durable [9].

Le présent mémoire porte sur l'étude de la biodégradation des nouvelles mousses polyuréthanes obtenues en utilisant deux polyols à base de tournesol (HT-P1 et HT-P2) avec des nombres d'hydroxyles différents synthétisés par ouverture de cycles époxydes de l'huile époxydée et la réduction partielle subséquente des liaisons éthyléniques pour donner des groupements hydroxyles dans le cadre des travaux de recherche du laboratoire LSTE. A titre de comparaison, l'acétate de cellulose a été choisi comme témoin.

Ce travail a été effectué conformément à la norme ASTM D6691 qui nous a permis de reproduire les conditions marines dans un environnement plus contrôlé, et s'est articulé autour de deux grandes parties :

1. La caractérisation de l'eau de mer : salinité, pH, DCO, dénombrement bactérien, etc.
2. L'étude de la biodégradabilité des mousses PUs synthétisées dans un inoculum naturel d'eau de mer dans un système respirométrique qui garantit une aération et un captage continu du CO₂ produit.

Le présent mémoire est constitué de trois grands chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique. Il rappellera des généralités sur les polymères, les polyuréthanes, la biodégradation, les polymères biodégradables, les huiles végétales, les paramètres physico-chimiques et biologiques étudiés dans le but de caractériser notre milieu expérimental.

Le deuxième est dédié à la présentation des produits et méthodes utilisés dans le cadre de ce travail. En premier lieu, la désignation des produits et la formulation des mousses PUs utilisées sont exposées. La caractérisation de l'eau de mer exploitée en tant que milieu expérimental au cours cette étude est également abordée par la suite. Enfin, la présentation de la méthode d'essai (norme D6691) utilisée afin de déterminer le degré et le taux de biodégradation aérobie des mousses exposées au consortium microbien marin.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Il sera suivi d'une conclusion générale.

Chapitre I : Partie Bibliographique

I. Partie Bibliographique

I.1. Les polymères

I.1.1. Généralités sur les polymères

L'industrie des polymères est reconnue comme ayant ses débuts en 1868 avec la synthèse du nitrate de cellulose. Tout a commencé avec la pénurie d'ivoire à partir de laquelle les boules de billard étaient fabriquées. Le fabricant de ces balles, cherchant une autre méthode de production, a parrainé une compétition. L'américain John Wesley Hyatt attiré par ce concours a mélangé de la pyridoxine à base de coton (un polymère naturel) et d'acide nitrique avec du camphre. Le résultat était le nitrate de cellulose qu'il a appelé celluloïd. Il est toutefois notoire qu'Alexander Parkes, à la recherche d'un meilleur matériau isolant pour l'industrie électrique, avait en fait découvert que le camphre était un plastifiant pour le nitrate de cellulose en 1862. Hyatt, dont la découverte indépendante du celluloïd est venue plus tard, a été le premier à déposer des brevets pour cette découverte [10].

Le Tableau I-1 donne une liste de certains plastiques, leur année d'introduction et certaines de leurs applications. Il est évident que le rythme de développement des plastiques, qui a été relativement lent jusqu'aux années 1920, a un élan considérable dans les années 30 et 40.

Tableau I-1 : Exemples de produits, dates et utilisation typiques [10].

Date	Produit	Utilisation typique
1868	Nitrate de cellulose	Montures de lunettes
1909	Phénol-formaldéhyde	Combinés téléphoniques, boutons, poignées
1919	Caséine	Aiguilles à tricoter
1926	Alkyde	Isolateurs électriques
1927	Acétate de cellulose	Brosses à dents, emballage
1929	Urée-formaldéhyde	Appareils d'éclairage, interrupteurs électriques
1936	Poly (acétate de vinyle)	Doublure de lampe de poche, adhésifs
1938	Poly (acétal de vinyle)	Intercalaire en verre de sécurité
1939	Poly (chlorure de vinylidène)	Housses de siège auto, films, papier, revêtements
1954	Polyuréthane	Coussins en mousse
1956	Résine acétalique	Pièces automobiles
1957	Polypropylène	Casques de sécurité, moquette en fibre
1959	Polyéther chloré	Vannes et raccords
1962	Résine phénoxy	Adhésifs, revêtements
1964	Éthylène – acétate de vinyle	Feuille flexible de gros calibre
1965	Polysulfone	Pièces électriques / électroniques
1970	Polyester thermoplastique	Pièces électriques / électroniques

Le mot polymère est dérivé du grec classique poly signifiant « beaucoup » et mères signifiant « parties ». Ainsi un polymère est une grosse molécule construite à partir de nombreuses unités structurales plus petites appelées monomères, liés par covalence dans n'importe quel modèle imaginable. Dans certains cas, il est plus précis d'appeler l'unité structurale ou répétée un résidu de monomère parce que les atomes sont éliminés de l'unité monomère simple au cours de certains processus de polymérisation.

L'exigence essentielle pour qu'une petite molécule soit qualifiée de monomère ou de « bloc de construction » est la possession de deux ou plusieurs sites de liaison, à travers lesquels chacun peut être lié à d'autres monomères pour former la chaîne polymère. Le nombre de sites de collage est appelé « fonctionnalité » [11].

I.1.2. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés de différentes manières. La classification la plus évidente est basée sur l'origine du polymère, c'est-à-dire naturel, artificiel ou synthétique. D'autres classifications sont basées sur la structure du polymère, la composition de chaîne polymère, mécanisme de polymérisation, la biodégradabilité ou comportement thermique.

I.1.2.1. Selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être [12] :

a. Les polymères naturels (biopolymères)

Les polymères naturels sont issus des règnes végétal et animal. On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. ;

b. Les polymères artificiels

Ces polymères sont obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine :

- Végétale : la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose.
- Animale : la caséine du lait mélangée au formaldéhyde donne la galalithe.

c. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont entièrement fabriqués par l'homme à partir de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Les structures réalisées par la synthèse (polymérisation) sont souvent proches de celles des polymères naturels.

I.1.2.2. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories [13] :

a. Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun en une unité monomère (Schéma I-1).

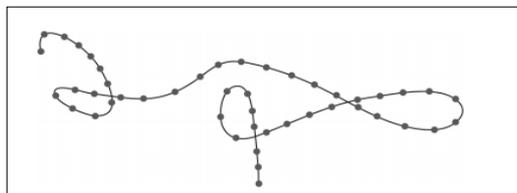


Schéma I-1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

b. Les polymères bidimensionnels

Les polymères bidimensionnels, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Schéma I-2).

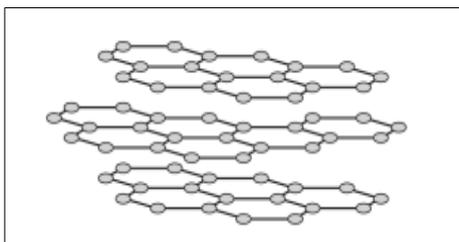


Schéma I-2: Représentation graphique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite.

c. Les polymères tridimensionnels

La catégorie des polymères tridimensionnels naturels (lignine...) ou bien résultant de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ; ils peuvent aussi être obtenus par la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule.

I.1.2.3. Selon la composition de chaîne polymère

Selon la nature des motifs répétitifs qui se trouve dans une chaîne polymère, on distingue deux types de polymères.

a. Les homopolymères

Un homopolymère est formé par un seul type de monomère. Ainsi, il ne s'agit que d'un seul type d'unité récurrente. Les homopolymères sont généralement fabriqués selon la technique de polymérisation par addition. Il existe différents types d'homopolymères : les homopolymères linéaires, branchés, étoilés, etc.

b. Les copolymères

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes. Son intérêt réside dans le fait que l'on peut modifier les propriétés d'un homopolymère selon la structure et la proportion de chaque unité de répétition introduite dans le nouveau polymère. Selon la répartition des unités de répétition le long de la chaîne polymère, on distingue différents types de copolymères (Schéma I-3) [14]:

- Copolymères alternés

Les motifs de répétitions sont toujours alternés.

- Copolymères statistiques

Les motifs de répétition sont répartis de manière aléatoire dans la chaîne.

- Copolymères séquencés (à blocs)

Les motifs différents sont regroupés en séquences. On a habituellement 2 ou 3 séquences de nature chimique différente.

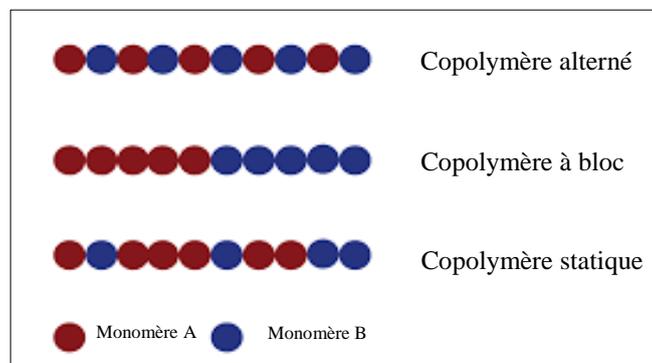


Schéma I-3 : Représentation schématique des différents types de copolymère

I.1.2.4. Selon le mécanisme de polymérisation

La polymérisation est le processus de formation d'un polymère à partir des unités réactionnelles respectives du polymère. En fonction de leur application finale, différentes méthodes de polymérisation sont utilisées pour obtenir des polymères à partir de leurs monomères respectifs [15]. Selon ces différents procédés de polymérisation, les polymères peuvent être classés comme suit :

a. Polymères d'addition ou de croissance de chaîne

Les polymères d'addition sont formés par l'addition directe de molécules de monomère l'une après l'autre, ces molécules sont maintenues ensemble par des liaisons covalentes (Schéma I-4). Au cours de ce processus, il n'y a aucune perte de sous-produits. Ainsi, la masse moléculaire d'une molécule de monomère et celle d'une unité répétitive sont les mêmes.

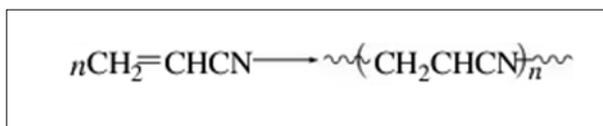


Schéma I-4 : Réaction de polymérisation par addition.

b. Polymères de condensation ou de croissance par étapes

Les polymères de condensation sont formés par la condensation des monomères; ces monomères condensés sont liés par des liaisons covalentes après élimination des sous-produits tels que H_2O , NH_3 , HCHO , phénol ou autres (Schéma I-5). La masse moléculaire d'une unité répétitive est inférieure à la masse moléculaire du réactif.

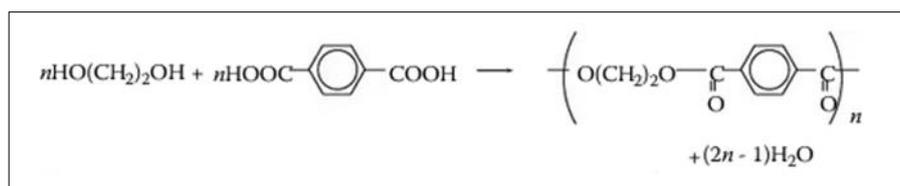


Schéma I-5 : Réaction de polymérisation par étape.

c. Polymères de polymérisation par ouverture de cycle

Comme leur nom l'indique, les polymères de polymérisation par ouverture de cycle sont dérivés du clivage puis de la polymérisation des composés [10].

I.1.2.5. Selon la biodégradabilité

Selon les caractéristiques de biodégradation, les polymères peuvent être classés en deux catégories [15] :

a. Polymères biodégradables

Ce sont des polymères qui sont dégradables par une variété de micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. Ce sont principalement des biopolymères obtenus directement à partir de sources naturelles ou des polymères biosourcés obtenus à partir de matières renouvelables. Ces polymères sont les plus efficaces en termes de gestion des déchets solides.

b. Polymères non biodégradables

Ces polymères ne se dégradent pas dans les conditions environnementales standards. La plupart des polymères synthétiques sont inclus dans cette catégorie et leur large utilisation présente un danger pour l'environnement.

I.1.2.6. Selon le comportement thermique

a. Thermoplastique (TP)

Ils ramollissent et coulent sous l'action de la chaleur et de la pression. On peut alors leur donner plusieurs formes qu'ils garderont en refroidissant, la transformation est réversible et renouvelable un grand nombre de fois. Les thermoplastiques sont ainsi facilement recyclables. Ils représentent la plus grande proportion de la production commerciale de matières plastiques, environ 80% [15].

b. Thermodurcissable (TD)

Les matières plastiques, qui sous l'action de la chaleur et/ou de la pression se réticulent pour former un réseau solide de molécules, sont des thermodurcissables. La matière a une structure tridimensionnelle stable qui lui interdit une nouvelle mise en forme.

c. Thermoélastiques

L'objectif recherché actuellement est la mise au point de polymères capable de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées afin de palier à la limitation thermique qui est le point faible des élastiques actuels.

I.1.2.7. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [13] :

a. Les polymères de grande diffusion

Encore appelés polymères de commodité dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, ils sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable.

b. Les polymères techniques

Ils ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille.

c. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)

Ils présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc..

I.2. Les polyuréthanes

I.2.1. Généralités sur les polyuréthanes

Les polyuréthanes peuvent être trouvés dans les revêtements liquides et les peintures, les élastomères résistants tels que les roues à rouleaux, les isolants rigides, la mousse souple, les fibres élastiques ou sous forme de peau intégrale. Quelle que soit la transformation du polyuréthane, la chimie sous-jacente est le résultat du génie d'un seul homme, le professeur Otto Bayer (1902-1982) reconnu comme le « père » de l'industrie des polyuréthanes pour son invention du procédé de polyaddition de base au diisocyanate.

L'origine du polyuréthane remonte au début de la seconde guerre mondiale lorsqu'il a été développé pour la première fois en remplacement du caoutchouc. La polyvalence de ce nouveau polymère organique et sa capacité à se substituer aux matériaux rares ont stimulé de nombreuses applications. Au milieu des années 50, les polyuréthanes pouvaient être trouvés dans les revêtements, les adhésifs, les élastomères et les mousses rigides. Ce n'est qu'à la fin des années 50 que les mousses souples de rembourrage confortables sont disponibles dans le commerce. Avec le développement d'un polyol à base de polyéther bon marché, les mousses flexibles ont ouvert la porte aux applications de rembourrage et d'automobile que nous connaissons aujourd'hui [16].

I.2.2. Synthèse des polyuréthanes

La chimie du polyuréthane est complexe, mais les bases sont relativement faciles à comprendre. Les polyuréthanes sont formés en faisant réagir un polyol (un alcool avec plus de deux groupes hydroxyles réactifs par molécule) avec un diisocyanate ou un isocyanate polymère en présence de catalyseurs et d'additifs appropriés. Du fait qu'une variété de diisocyanates et une large gamme de polyols peuvent être utilisées pour produire du polyuréthane, un large spectre de matériaux peut être produit pour répondre aux besoins d'applications spécifiques [16].

La réaction générale de synthèse du polyuréthane est montrée sur le Schéma I-6.

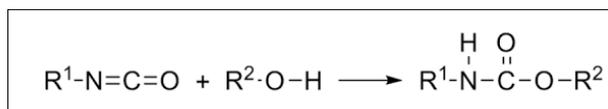


Schéma I-6 : Réaction générale de synthèse du polyuréthane.

Le schéma I-7 donne un exemple d'une réaction de synthèse du polyuréthane.

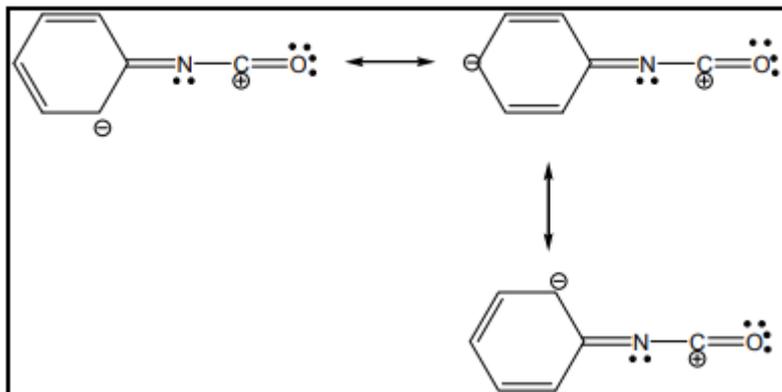


Schéma I-9 : Résonance dans l'isocyanate aromatique

I.2.2.2. Les polyols

Produits hydroxylés, c'est-à-dire possédant un groupement réactif –OH primaire, ils sont caractérisés par leur :

- Indice d'hydroxyle OH (I_{OH}), inversement proportionnel au poids moléculaire ;
- Fonctionnalité.

Deux familles principales se partagent la majorité du marché : les diols (à chaîne linéaire) et les triols (à chaîne plus ramifiée). Certains polyols à chaînes plus ramifiées sont également utilisés : les quadrols pour mousses spéciales et les sucres (sorbitol,...) pour mousse rigides [18].

Les polyols sont la matière première la plus volumineuse utilisée dans les applications de polyuréthane avec une fraction pondérale dans les applications allant de 70% en poids dans les mousses flexibles et 30% en poids dans les mousses rigides [19].

Le Schéma I-9 illustre la structure du poly (oxypropylène) glycol qui est le polyéther polyol le plus courant.

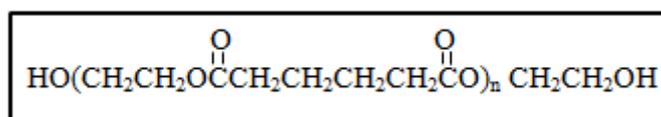


Schéma I-10 : Poly (oxytetraméthylène) glycol

I.2.2.3. Les additifs et les adjuvants

Ce sont principalement les catalyseurs, les allongeurs de chaîne/réticulants, les surfactants, les agents gonflants, les colorants et les charges [18].

a. Catalyseurs

Afin d'obtenir un processus industriel, et des temps de transformation plus rapides, la réaction naturelle relativement lente est accélérée et régulée par l'utilisation de catalyseurs. Deux systèmes catalytiques principaux sont utilisés, les amines et les sels métalliques.

b. Allongeurs de chaîne/réticulants

Ce sont des composants réactifs polyfonctionnels qui influencent les propriétés finales des polyuréthanes concernant les segments durs et souples. Ils établissent des liaisons qui relient les segments entre eux et construisent la stabilité du produit final. Exemples : 1,4- Butanediol (BDO) et 1,1,1-Tris(hydroxyméthyl)propane (TMP).

c. Surfactants

Ils jouent un rôle primordial dans l'élaboration des mousses de polyuréthane. Ils permettent l'équilibrage de la formulation et, par leur action sur la tension superficielle, jouent un rôle de stabilisation physico-chimique, évitent une formation anarchique des cellules et, sa conséquence, le collapse (effondrement de la structure). Ils sont en général à base de polysiloxanes (silicones).

d. Agents gonflants

Pour la formation des gaz d'expansion, deux méthodes radicalement différentes sont utilisées :

- Les agents gonflants par voie chimique : ils sont formés durant la réaction de polyaddition.
- Les agents gonflants par voie physique : ils peuvent être soit incorporés lors de la préparation de la formulation ou directement à la tête de mélange.

On peut citer le dioxyde de carbone et le chlorure de méthylène.

e. Colorants

Par l'action de la lumière, les polyuréthanes sont sujets à une altération de leur couleur naturelle pouvant aller du jaune jusqu'au brun. Elle est due à une oxydation photochimique des liaisons produites par les isocyanates aromatiques. Pour cette raison, les isocyanates aliphatiques sont utilisés dans les peintures et revêtements exposés aux ultra-violets.

f. Autres agents

On peut citer les catégories suivantes :

- Ignifugeants : ce sont des produits bromés, phosphatés ou chlorés. Ils sont utilisés surtout pour des applications bâtiments, ou transports (trains, bus, aviation civile) ;
- Antifumée : utilisation dans les mêmes cas que précédemment ;
- Charges pulvérulentes, fibreuses (minérales ou organiques) ou broyats ; pour diminuer le coût et/ou les propriétés mécaniques du produit obtenu (par exemple l'amortissement du son) ;
- Agents anti-UV ;
- Agents de démoulage internes ;

- Agents antibactériens ;
- Agents anti-électrostatiques : en particulier pour les chaussures de sécurité ;
- Plastifiants : ne sont pas nécessaires pour obtenir des matières souples, mais sont parfois utilisés pour abaisser la viscosité trop importante de certains polyols.

I.2.3. Les mousses polyuréthanes

Les mousses PUs sont fabriquées à partir des mêmes éléments que les panneaux de polyuréthane : un composé de polyols, de méthylène diisocyanate (dérivés de la chimie du pétrole) et d'agents gonflants tels que le dioxyde de carbone ou le chlorure de méthylène. Des stabilisants et des agents ignifuges vont ensuite être incorporés à ce mélange.

Les diverses innovations de produits et le développement de polyols biosourcés qui sont utilisés pour fabriquer de la mousse de polyuréthane et qui ont des émissions de carbone minimales dans l'environnement, donnent une impulsion à la demande pour ce type de mousse. Le marché mondial de la mousse de polyuréthane (PU) a affiché une croissance modérée au cours de la période 2015-2020. Pour l'avenir, le marché mondial de la mousse de polyuréthane (PU) devrait passer à un taux de croissance annuel composé de 6,81% en 2021-2026 [20]. Le marché mondial des mousses de polyuréthane devrait passer de 37,8 milliards de dollars en 2020 à 54,3 milliards dollars d'ici 2025 [21].

I.3. La biodégradation des polymères

I.3.1. Définition de la biodégradation

La biodégradation peut être définie par la décomposition, la dégradation de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O), et/ou en méthane (CH₄) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus. C'est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. Elle est liée à la vitesse de disparition du produit en milieu biologique naturel [22].

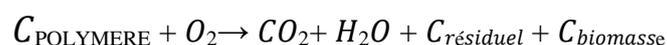
I.3.2. Éléments, facteurs influençant la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs [22] :

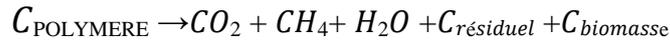
I.3.2.1. Conditions de biodégradation

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

I.3.2.1.1. Conditions aérobies



I.3.2.1.2. Conditions anaérobies



I.3.2.2. Facteurs biologiques du milieu de dégradation

a. Les microorganismes

Un micro-organisme est un être vivant de taille microscopique; il est présent dans toute la nature, utile dans les biotechnologies.

On distingue deux groupes principaux :

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

b. Les enzymes

Les enzymes sont des protéines qui ont pour mission d'accélérer, de catalyser les réactions chimiques dans les organismes vivants.

On distingue six classes d'enzymes :

- Les oxydo-réducteurs ;
- Les transférases ;
- Les hydrolases ;
- Les lyases ;
- Les isomérases ;
- Les ligases.

Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques ; pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont l'hydrolyse et l'oxydation biologiques.

- L'hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par les enzymes. Les produits de dégradation sont les mêmes que dans l'hydrolyse chimique. À cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. En général, ce sont des dépolymérases.

- L'oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydo-réductases.

I.3.2.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [22] :

a. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Selon que le matériau est enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature, ces paramètres varient en fonction de :

- La température qui favorise l'activité bactérienne ;
- La teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes ;
- Le pH du milieu.

b. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que :

- Le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol) ;
- La présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu ;
- La vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau.

c. Structure et propriétés des polymères

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

- Le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation ;
- Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ;
- Le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente ;
- L'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation.

d. Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère

Les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants : les lubrifiants, les matières colorantes, les protecteurs UV vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes.

I.3.3. Mécanismes de biodégradation en milieu marin

Tout plastique abandonné en milieu marin subit des dégradations par des processus physiques, chimiques et biologiques. La dégradation biologique est en majeure partie réalisée par les microorganismes (essentiellement les bactéries) qui ont des capacités métaboliques

extrêmement variées. La dégradation biologique intervient après les différents processus abiotiques. Elle est composée de 4 étapes successives [23].

a. La bio-détérioration

Elle est engendrée par l'action mécanique du biofilm bactérien qui se forme à la surface du plastique et qui va pouvoir agrandir les fissures déjà présentes. Une dégradation chimique peut également être orchestrée par la grande diversité des espèces présentes dans le biofilm, telle que la production de composés acides par les bactéries chimiolithotrophes et chimioorganotrophes.

b. La bio-fragmentation

C'est l'action d'enzymes bactériennes libérées à l'extérieur de leurs cellules pour cliver les polymères en oligomères et monomères qui permettent une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes. Les oxygénases, par exemple, rendent les chaînes de polymères plus hydrosolubles et donc plus facilement dégradables par les bactéries. Les lipases et les estérases attaquent spécifiquement les groupes carboxyliques et les endopeptidases les groupements amines. Différentes espèces bactériennes sont impliquées dans ce processus.

c. L'assimilation

L'assimilation consiste au transfert des chaînes de polymères de taille < 600 UMA dans les cellules bactériennes et à leur transformation en composés cellulaires et en biomasse.

d. La minéralisation

La minéralisation correspond à la dégradation complète du plastique en molécules oxydées (CO_2 , N_2 , CH_4 , H_2O).

La figure I-1 résume les phénomènes mis en jeu lors de la biodégradation des plastiques [24].

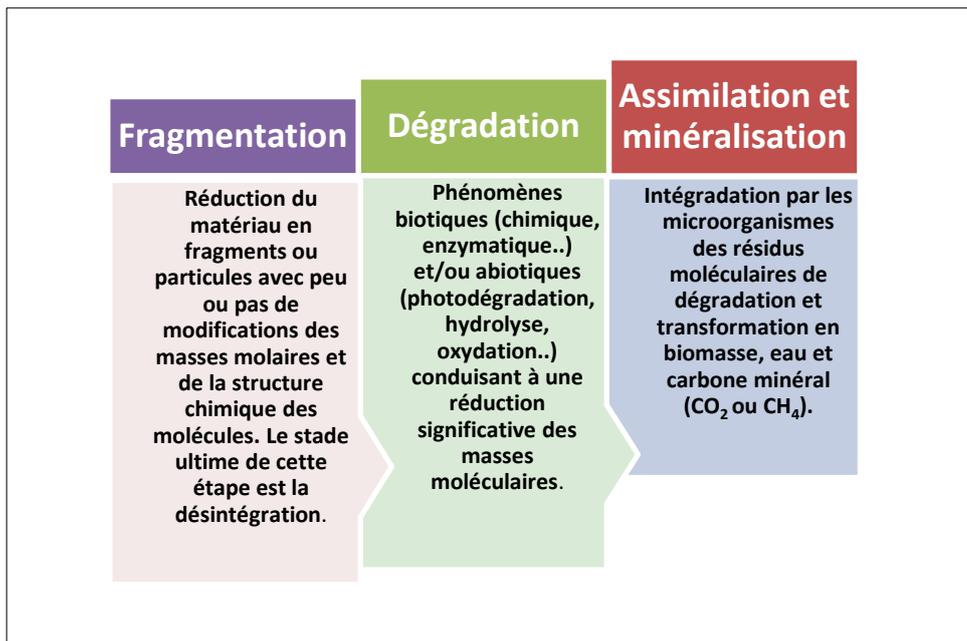


Figure I-1: Processus de biodégradation des polymères.

I.4. Les polymères biodégradables

I.4.1. Définition

Les polymères biodégradables sont définis de différentes manières dans la littérature.

Selon la norme ASTM D6400, les polymères biodégradables sont dégradés par l'action de micro-organismes naturels tels que les champignons, les bactéries et les algues. Les polymères compostables subissent une dégradation par des processus biologiques au cours du processus de compostage, se décomposant en CO_2 , H_2O , composés inorganiques et biomasse à un rythme compatible avec celui des autres matières compostables et ne laissent aucun résidu toxique distinct dans l'environnement.

Selon la définition ISO des polymères biodégradables, seule une modification chimique de la matière par des micro-organismes est nécessaire. La norme Deutsches Institut für Normung (DIN) exige au contraire la transformation des polymères en produits métaboliques microbiens. Toutefois, la définition la plus courante est la suivante : "Les polymères qui sont dégradés en produits compostables dans des conditions environnementales normales (aérobie et anaérobie) dans un délai acceptable après leur vie utile, sont appelés polymères biodégradables". Ces polymères se dégradent et se décomposent grâce à l'action de différents types de micro-organismes tels que les champignons, les bactéries, les levures et les actinomycètes qui sont présents dans l'environnement [15].

I.4.2. Les normes traitant la biodégradabilité des plastiques

L'évaluation du caractère biodégradable est encadrée par des normes, nombreuses et variées, qui dépendent notamment de la filière de traitement de déchets (compostage industriel, compostage domestique, méthanisation) ou du milieu naturel considéré (sol, eau douce et eau de mer).

Les plastiques biodégradables font essentiellement appel à deux types de normes dites normes de **spécifications** et **d'analyse et d'essais** qui s'articulent entre elles.

Pour être qualifié de plastique biodégradable, un plastique doit respecter un certain nombre de critères, d'exigences, qui sont décrits dans les normes de spécifications. 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...).

Pour les normes de spécifications, les exigences que l'on peut retrouver, selon les milieux, sont les suivantes :

- Caractérisation du matériau d'essai, connaissance et maîtrise des constituants de ce matériau ;
- Biodégradabilité ;
- Désintégration (pour les milieux avec un critère de durée de traitement) ;
- Qualité du milieu final (caractérisation et écotoxicité).

L'exigence de caractérisation et de maîtrise des constituants concerne la composition et la nature des constituants du matériau.

Les tests de biodégradabilité et de désintégration simulent les conditions du milieu considéré et mesurent, d'une part l'aptitude d'un matériau à être bioassimilé, et d'autre part l'aptitude de ce matériau à se désintégrer, étape préalable à sa bioassimilation.

Le test de biodégradabilité permet de mesurer précisément le taux de bioassimilation du matériau par les micro-organismes du milieu, en mesurant la production de CO₂ (ou la consommation d'O₂) en conditions aérobies et la production de CH₄ en conditions anaérobies, issue de la biodégradation du plastique. Cette mesure de la bioassimilation (appelée aussi minéralisation ou biodégradation ultime) permet de vérifier que les chaînes constituant le plastique sont aptes à se biodégrader complètement. En fonction des conditions du milieu, cette biodégradation complète prendra plus ou moins de temps [24].

Pour contribuer à évaluer le phénomène global de biodégradation à plus grande échelle (échelle pilote), des tests de désintégration sont réalisés pour les milieux compostage industriel et domestique, et pour le moment uniquement pour ces milieux où s'appliquent des contraintes de temps liées au procédé de traitement (industriel ou domestique). L'objectif de ces tests n'est pas de mesurer une quelconque bioassimilation du matériau mais d'évaluer son aptitude à se désintégrer en un temps défini et permettre ainsi son utilisation comme amendement organique en épandage sur le terrain. Lors du test de désintégration, les mécanismes de dégradation biotique et abiotique ne sont pas différenciés. Il est en outre indispensable d'associer au test de désintégration, un test de biodégradabilité qui quantifie in fine la bioassimilation des fragments précédemment produits au cours de la phase de désintégration.

L'exigence de qualité du milieu fait référence à l'absence d'impact négatif (écotoxicité) de la biodégradation du matériau sur la qualité du milieu, et dans le cas de procédés de traitement (compostage ou méthanisation), sur le déroulement du procédé et sur la qualité du produit final (compost ou digestat) qui a vocation à une valorisation agronomique avec un retour dans le milieu naturel.

Dans le cas des plastiques biodégradables, il existe des normes spécifiques à chacun des milieux : méthanisation, compostage industriel, compostage domestique, sol, eau douce et eau de mer. Le tableau I-2 récapitule les normes concernant la biodégradation des plastiques.

Tableau I-2 : Tableau récapitulatif des normes concernant la biodégradation des plastiques

Milieu		Méthanisation	Compostage industriel	Compostage domestique	Sol	Eau douce	Eau de mer
Spécification		–	NF EN 13432 NF EN 14995 ISO 17088	NF T51-800	NF EN 17033 NF U52-001	–	ASTM D7081 _(annulée) ISO DIS 22403
ANALYSE ET ESSAIS OU LIGNES DIRECTRICES	CARACTERISATION	–	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécification	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécification	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécification	–	Paramètres et seuils fixés par les normes de spécifications
	BIODEGRADABILITE	NF EN ISO 14853 NF EN ISO 15985 ISO 13975 ASTM D5511-18 ASTM D5526-18 ASTM D5210-07 _(annulée)	NF EN ISO 14855-1 et 2 _(compost) NF EN ISO 14851 et 14852 _(eau douce)	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	NF EN ISO 14851 NF EN ISO 14852	NF EN ISO 18830 NF EN ISO 19679 ISO FDIS 22404 ISO 14851 et 14852 ISO 14855 ASTM D6400 ASTM D5538 ASTM D6002 ASTM D6691
	DESINTEGRATION	–	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
QUALITE 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
ECOTOXICITE		–	OCDE 208	OCDE 208 ISO 11269 (NS)	OCDE 208 ISO 11268-1/2 NF EN ISO 8692 NF EN ISO 11268-1 NF 11269-2 NF ISO 15685	–	Polytox, microtox, toxicité aigue

I.5. Les huiles végétales

Les huiles végétales sont des ressources renouvelables produites en masse, principalement dérivées des graines d'une grande variété de plantes. Le terme décrit des triglycérides d'acides gras qui sont liquides à température et pression ambiantes. Elles offrent des avantages considérables : faciles à trouver, présentent une grande variété de structures et de compositions et sont faciles à manipuler.

Un grand nombre d'huiles végétales, dont le ricin, les graines de lin, le soja, le tournesol, l'argémone, maïs, le canola, le palmier, le tabac, le mesua ferrea, la noix de coco, le jathropa, l'huile de carthame et le caoutchouc ont été utilisées pour la synthèse réussie de différentes catégories de polymères dont les polyesters, les polyesters amide, les époxydes et les polyuréthanes.

La production mondiale annuelle des principales huiles végétales augmente chaque année pour répondre à la demande croissante de ressources écologiques et renouvelables.

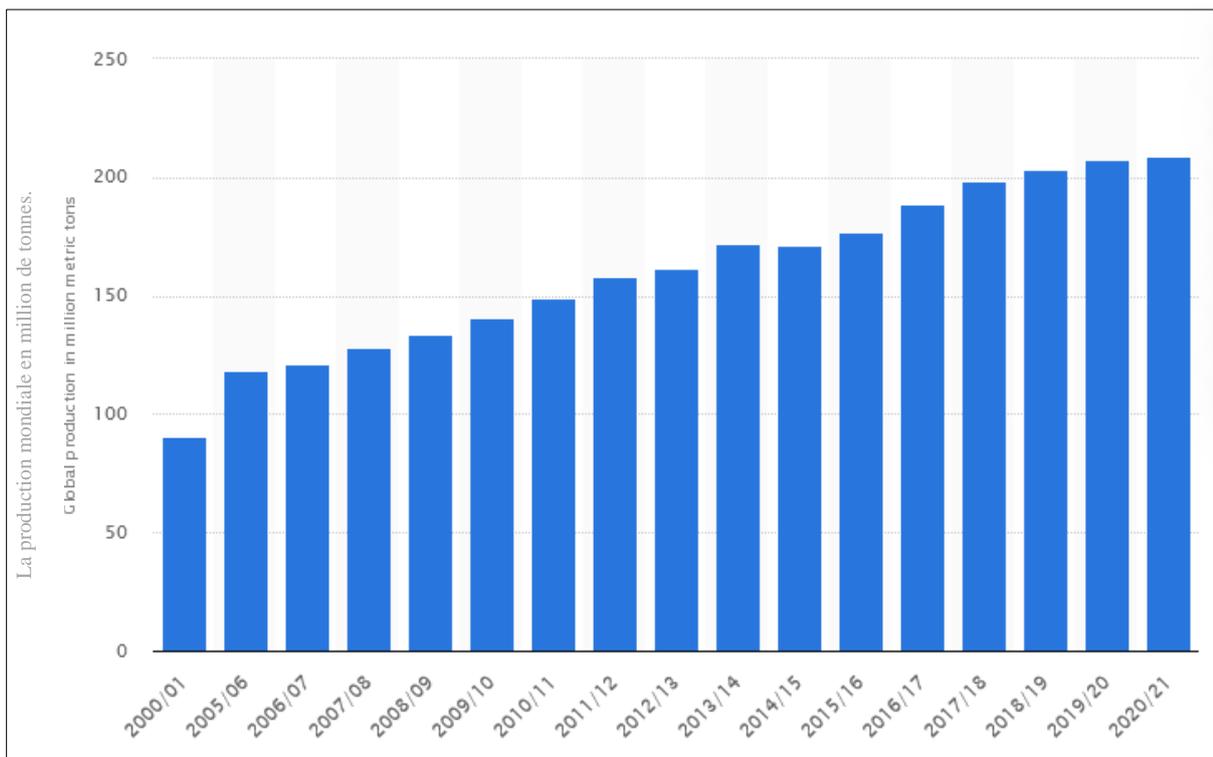


Figure I-2 : La production mondiale d'huiles végétales de 2000/01 à 2020/21 (en millions de tonnes) [25].

I.5.1. Généralités sur l'huile de tournesol

L'huile de tournesol est l'une des huiles végétales les plus populaires et dans certains pays elle est préférée aux huiles de soja, de coton et de palme. C'est aussi l'une des plus anciennes espèces oléagineuses originaires d'Amérique du Nord qui fut ramenée en Europe à la fin du XVI^e siècle, le tournesol (*Helianthus annuus L.*) appartient à la famille des composées

(Asteraceae) et au genre *Helianthus* [26]. Le terme d'hélianthème attribué au tournesol vient du grec *hélios*, le soleil et *anthos*, la fleur que l'on traduit par la fleur de soleil. Bien entendu cela est dû à la forme radiée de la fleur, d'un jaune éclatant qui rappelle le soleil. Qui plus est, le mot tournesol est emprunté à l'italien *girasole*, qui tourne avec le soleil.

Le premier producteur de tournesol au monde est l'Ukraine. Il produit environ 25% de la production mondiale totale de graines de tournesol. Les autres principaux producteurs de graines de tournesol comprennent la Russie, l'Argentine, la Chine et la Roumanie. En 2020/21, la production mondiale d'huile de tournesol s'élève à environ 19,27 millions de tonnes [25].

I.5.1.1. Définition

Communément appelée « régulière », c'est une huile polyinsaturée avec de faibles niveaux de graisses saturées, un goût propre et léger et est riche en vitamine E. Ce type d'huile de tournesol est majoritairement (65%) polyinsaturé. Le type de graisses polyinsaturées qu'il contient est l'acide linoléique (un acide oméga-6) et est l'un des deux acides gras essentiels. À la suite de stratégies de mutagenèse, de nouveaux hybrides de tournesol ont été produits. On distingue trois types d'huiles de tournesol : l'huile régulière ou l'huile de tournesol linoléique, l'huile de tournesol moyennement oléique (*mid oleic*) et l'huile de tournesol hautement oléique (*High oleic*) [26].

I.5.1.2. Composition chimique de l'huile de tournesol

a. Les triglycérides

L'huile de tournesol est composée en grande partie (environ 95%) de triglycérides, esters d'une molécule de glycérol et de 3 molécules d'acides gras (AG). Sa structure chimique est présentée dans le schéma I-10 [27].

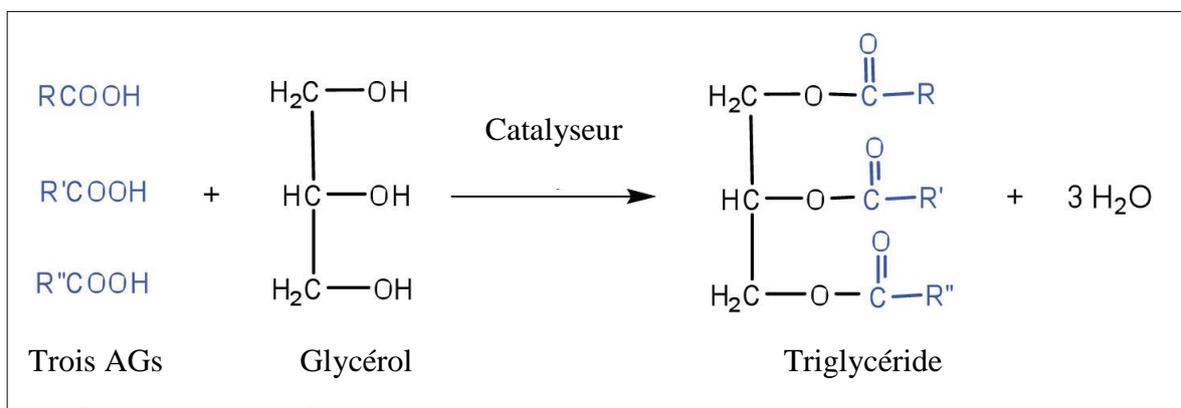


Schéma I-11 : Structure chimique du triglycéride

Les acides gras sont composés d'un groupe carboxyle et d'une chaîne hydrocarbonée.

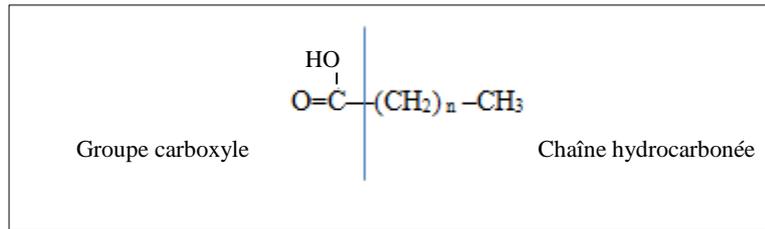


Schéma I-12 : Structure d'un acide gras

Ils contribuent de 94 à 96 % de la masse totale d'une molécule de triglycéride. Ce sont les composants les plus responsables de la viscosité et du pouvoir calorifique d'une huile. Les AGs individuels se distinguent les uns des autres par la longueur de leur chaîne hydrocarbonée respective.

Les acides gras les plus courants de l'huile de tournesol sont les suivants (1) l'acide palmitique, (2) l'acide stéarique, (3) l'acide oléique et (4) l'acide linoléique. Les deux premiers types d'acides gras sont saturés tandis que les deux derniers sont monoinsaturés et polyinsaturés respectivement. La composition en acides gras d'un échantillon d'huile de tournesol brute a été analysée, et les résultats sont présentés dans le Tableau I-3.

La composition indiquée dans le Tableau I-3 est sensible aux facteurs environnementaux. En particulier, les pourcentages d'échange oléique et linoléiques dus au climat, à la température, aux facteurs génétiques et de l'emplacement de la graine dans la tête du tournesol. Les acides gras libres dans l'huile de tournesol sont généralement de 0,5% ou plus [27].

Tableau I-3 : Analyse des acides gras d'une huile de tournesol par chromatographie en phase gazeuse [27].

Acide gras	Nombre de doubles liaisons	Pourcentage
Palmitique	C16 : 0	6,0
Stéarique	C18 : 0	4,0
Oléique	C18 : 1	18,5
Linoléique	C18 : 2	71,0
Linoléique	C18 : 3	Trace*
Gagoléique	C20 : 1	Trace*
béhénique	C20 : 0	0,6

*Les acides gras inférieurs à 0,5% sont classés comme traces.

b. Les non-triglycérides

L'huile de tournesol contient un certain nombre de non triglycérides tels que les hydrocarbures, les cires, les stérols, les phospholipides et les tocophérols. Ces derniers sont généralement inférieurs à 5% dans l'huile de tournesol brute. Certains sont chimiquement inertes, mais d'autres sont très actifs comme les tocophérols. Les tocophérols ont une propriété antioxydante. La proportion des trois premiers est responsable du point de trouble de l'huile de tournesol [27].

I.5.2. Modification chimique de l'huile de tournesol par époxydation

Les huiles végétales naturelles autres que l'huile de ricin et l'huile lesquerella ne contiennent pas de groupes hydroxyles. Lorsque ces huiles sont utilisées comme matières premières pour produire des polyols, elles sont modifiées chimiquement pour introduire des groupes hydroxyles dans la structure [28][29][30].

L'hydroxylation des huiles végétales peut être réalisée par quatre approches principales. La première approche est l'époxydation ou l'oxydation de l'insaturation suivie de l'ouverture du cycle des époxydes avec des donneurs de protons. Des groupes OH secondaires résultent normalement de ces procédures. Une deuxième approche de l'introduction de la fonctionnalité hydroxyle est l'hydroformylation catalytique des huiles, suivie d'une réduction des huiles aldéhydiques, avec formation de groupes OH primaires. La fonctionnalité hydroxyle peut également être obtenue par transestérification des huiles avec divers types de polyols. La conversion microbienne des huiles pour obtenir des substances polyhydroxylées est également un domaine émergent [31].

La méthode de production des huiles végétales époxydées à l'échelle industrielle est celle de Prileschajew. Elle consiste à faire réagir les huiles végétales avec un peracide (acide performique ou acide peracétique) en présence d'un catalyseur. En raison de leur faible stabilité, les peracides sont préparés in-situ, par la réaction des acides organiques avec le peroxyde d'hydrogène. Le Schéma I-12 montre les deux étapes principales de la réaction d'époxydation [32].

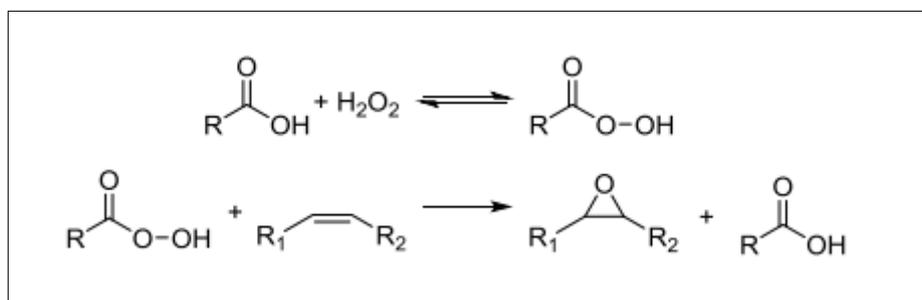


Schéma I-13 : Représentation schématique simplifiée de la réaction d'époxydation

Les cycles époxyde peuvent être activés par l'acide en subissant des attaques nucléophiles par l'eau, le peroxyde d'hydrogène, l'acide organique ou bien le peracide. Les réactions secondaires pouvant résulter de ces attaques diminuent significativement la sélectivité de la réaction, dépendant de l'acidité du milieu réactionnel (Schéma I-13).

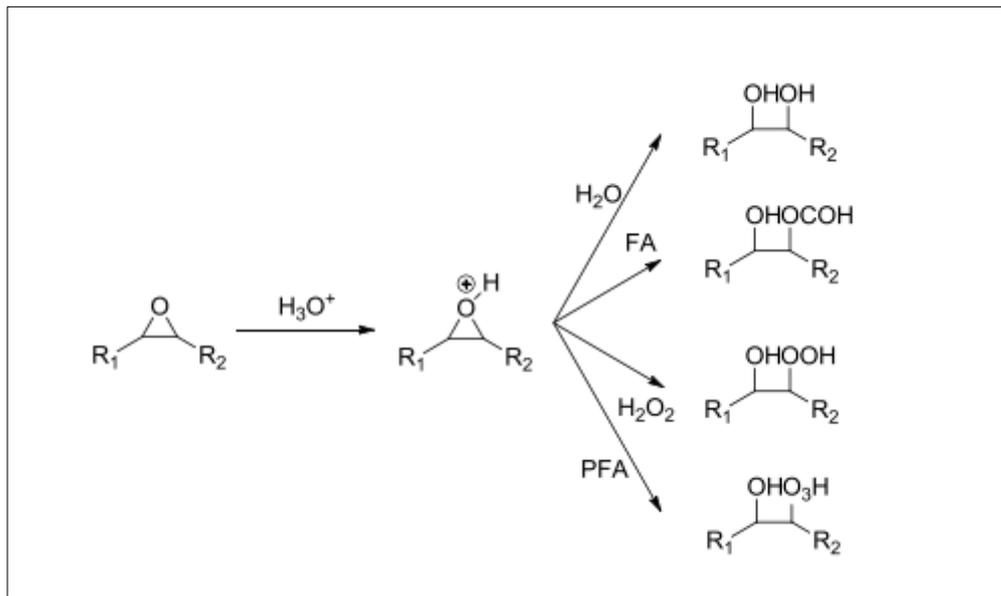


Schéma I-14 : Ouverture du cycle époxyde en utilisant l'acide formique comme réactif.

I.6. Caractéristiques de l'eau de mer

Comme pour l'analyse des eaux douces, l'hydrologie marine consiste à mesurer des descripteurs caractéristiques de la masse d'eau, soit directement dans le milieu ou bien en laboratoire, à partir de prélèvements. Cependant, en milieu marin, il est essentiel de prendre en compte l'effet du déplacement des masses d'eau et la salinité du milieu [33].

I.6.1. Les paramètres physico-chimiques

I.6.1.1. La salinité

Théoriquement, la salinité désigne la masse totale de substances solides dissoutes dans un kilogramme d'eau de mer. Devant les difficultés pratiques et le manque de reproductibilité dans les mesures pondérales pour déterminer cette masse, une commission internationale a mis en place un protocole opératoire à l'origine de la définition de la salinité donnée en 1902. Ainsi selon Sorensen (1902), la salinité est définie comme la masse exprimée en grammes des composés solides contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les ions bromures et iodures étant remplacés par leur équivalent de chlorure, les carbonates convertis en oxydes et toute la matière organique oxydée. La salinité était alors notée S et s'exprimait en g/kg ou en ‰ [33].

I.6.1.2. Le potentiel hydrogène.

La valeur du pH de l'eau est un indicateur de sa corrosivité ou de sa toxicité possible sur les organismes aquatiques.

Le pH est défini comme suit :

$$\text{pH} = -\log \alpha_{H^+} \approx -\log C_{H^+} \quad \text{I-1}$$

Où α_{H^+} est l'activité relative (molalité) de l'ion hydrogène et C_{H^+} la concentration en ion hydrogène [mol / L].

La détermination du pH est basée sur la mesure d'une différence de potentiel entre une électrode en verre et une électrode de référence, le potentiel de l'électrode de mesure variant avec l'activité de l'ion hydrogène [34].

I.6.1.3. **La turbidité**

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matières non dissoutes. Elle est causée par la présence des matières en suspension fines, comme les argiles, les limons, les grains de silice et les microorganismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence de matières colloïdales d'origine organique ou minérale [35].

I.6.1.4. **La conductivité électrique**

Inverse de la résistance, mesurée dans des conditions spécifiées entre les faces opposées d'un cube unité (de dimensions déterminées) d'une solution aqueuse. Pour l'examen de la qualité de l'eau, celle-ci est souvent appelée «conductivité électrique» et peut être utilisée comme mesurage de la concentration des solutés ionisables présents dans l'échantillon [36].

I.6.1.5. **Phosphore total**

Le phosphore présent dans l'eau de mer à l'état soluble ou particulaire existe sous plusieurs formes: phosphore inorganique, composé essentiellement d'orthophosphates et de polyphosphates (tri- et pyro-) et phosphore organique présent dans les nucléoprotéines, les phosphoprotéines, les combinaisons sucres phosphates et leurs produits d'oxydation. Analytiquement c'est l'ion orthophosphorique qui est déterminé ; le phosphore organique est transformé en orthophosphate soit par photo-oxydation dans l'ultraviolet soit par oxydation chimique. Les polyphosphates donnent des orthophosphates par hydrolyse acide [33].

I.6.1.6. **Azote total**

Dans l'eau de mer l'azote se présente sous différentes formes :

- L'azote inorganique dont la détermination sous ses différentes formes est une donnée essentielle pour la connaissance du milieu marin : ammonium (0 à 50 $\mu\text{g/L}$), nitrites (0 à 50 $\mu\text{g/L}$), nitrates (0 à 500 $\mu\text{g/L}$) ;
- L'azote organique qui peut être déterminé après la mesure de l'azote total dissous par oxydation à haute température et de soustraire de la valeur obtenue, la somme des concentrations d'azote sous forme minérale (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) [33].

I.6.1.7. **La demande chimique en oxygène « DCO »**

La demande chimique en oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon [37].

I.6.1.8. **La demande biochimique en oxygène « DBO₅»**

C'est la concentration en masse d'oxygène dissous consommé dans des conditions spécifiées par l'oxydation biochimique de matières organiques et/ou inorganiques dans l'eau durant 5 jours [36].

I.6.1.9. **Alcalinité**

L'alcalinité de l'eau de mer est essentiellement due à la présence de carbonates, hydrogénocarbonates et borates.

Elle est définie comme étant la quantité d'ions hydrogènes (mmole) nécessaire à la neutralisation des bases faibles contenues dans un 1 kg d'eau de mer. Exprimée en concentration, elle peut être schématisée ainsi :

$$\text{Alcalinité totale} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+] \quad \text{Équation I-2}$$

Les $[\text{OH}^-]$ et $[\text{H}^+]$ sont négligeables entre pH 5,3 et 8,7 [33].

I.6.1.10. **L'acidité**

L'acidité des eaux naturelles est attribuable à la présence de gaz carbonique qui se dissocie comme suit :



Elle est mesurée par la quantité de base nécessaire pour élever le pH jusqu'à une certaine valeur choisie par convention autour de 8,3. Il peut arriver dans certains cas, que le pH soit bien inférieur à 4,5. On distingue alors la teneur en acides forts et celle en acides faibles.

I.6.1.11. **Les matières en suspension**

Les matières en suspension comprennent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau. Elles incluent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales de faible dimension, le plancton et autres micro-organismes de l'eau. Les matières en suspensions sont exprimées en mg/l [38].

I.6.2. **Microbiologie de l'eau**

Une goutte d'eau de mer renferme environ 2 millions d'organismes unicellulaires. Ce monde microscopique marin encore inconnu il y a 150 ans éveille la curiosité des chercheurs depuis

les premières observations à la fin du 19^{ème} siècle avec les travaux pionniers de Certes (1884), Fischer (1886), Russel (1891) puis Waksman (1934). Les techniques culturales utilisées avaient déjà permis de se rendre compte de l'ubiquité des bactéries, y compris dans les environnements extrêmes de notre planète. Il faudra attendre 30 ans et l'arrivée des techniques de microscopie à épifluorescence pour que soit révélée l'impressionnante abondance microbienne alors largement sous-estimée. On réalise alors que les procaryotes dominent toutes les biosphères de la planète et plus particulièrement le milieu marin où ils représentent jusqu'à 90% de la biomasse avec une abondance moyenne de 106 cellules.ml⁻¹. Avec ce constat en mains, les microbiologistes soupçonnent alors le rôle majeur joué par les procaryotes dans les cycles biogéochimiques marins [23].

I.6.3. Les bactéries et le plastique

Les bactéries sont retrouvées partout sur terre et les surfaces plastiques ne font pas exception. Les premières observations de microorganismes sur des plastiques en mer ont été rapportées en 1972 en mer des Sargasses. Trois ans plus tard, l'ubiquité de communautés microbiennes sur des surfaces artificielles est décrite et observée par microscopie électronique à balayage (SEM). Depuis, grâce aux avancées en biologie moléculaire, la présence d'une « plastisphère » a été mise en évidence abritant des espèces bactériennes bien différentes de celles contenues dans l'eau de mer environnante [23].

Le tableau I-4 donne la liste des souches microbiennes dégradant le plastique dans l'écosystème marin.

Tableau I-4 : Liste des souches microbiennes dégradant le plastique dans l'écosystème marin.

Plastique	Microorganismes	Références
HDPE	Aspergillus sp. Arthrobacter sp.	Yadav et al,2015 [39] Balasubramanian et al., 2010 [40].
PE	Alcanivorax borkumensis Bacillus subtilis H1584	Delacuvellerie et al.2009 [41]. Harshvardhan et JHA.2013 [42].
PP	Bacillus sp. Rhodococcus sp.	Auta et al.,2018 [43].
PET	Muicauda sp. Thalassospira sp.	Debroas et al., 2017 [44].
PVC, LDPE	Bacillus sp.	Kumari et al., 2019 [45].
PCL	Pseudomonas sp. Alcanivorax	Sekiguchi et al.,2017 [46].
PU	Pseudomonas sp. Pseudomonas aeruginosa Pseudomonas chlororaphis ATCC55729	Spontón et al., 2013[47]. Edmonds et Cooney, 1968 [48]. Shah et al., 2008 [49].

Chapitre II : Partie Expérimentale

II. Partie expérimentale

II.1. Désignation des produits et des mousses PUs utilisés

II.1.1. Réactifs chimiques employés

Les réactifs chimiques utilisés dans le cadre de ce travail, sont mentionnés dans le tableau I-1:

Tableau II-1 : Les réactifs chimiques employés.

Produit	Formule chimique	N° CAS	Densité	Poids moléculaire [g.mol ⁻¹]	Fournisseur
Huile de tournesol	–	–	–	–	Cevital
Phosphate de potassium monobasique	KH ₂ PO ₄	7778-77-0	–	136,09	Merck
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	–	–	318,33	
Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	12125-02-9	1,9	53,49	Sigma-Aldrich
Sulfate mercurique	HgSO ₄	7783-35-9	–	296,65	
Acétate de cellulose	C ₂ H ₄ O ₂	9004-35-7	1,3	60,052	
Acide sulfurique (96-98%)	H ₂ SO ₄	7664-939	1,83	98,079	
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	10294-26-5	–	311,79	Biochem Chemopharma
Allylthiourée	C ₄ H ₈ N ₂ S	109-57-9	–	116,19	
Soude caustique (pastilles)	NaOH	1310- 73-2	–	40	Scharlau
Acide hydrochlorique (37%)	HCl	7647- 01-0	1,19	36,46	
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	7778- 50-9	–	294,18	
Gélose nutritive	–	–	–	–	Pronadisa
Kit Hach LCK 348	–	–	–	–	HACH LANGE GMBH
KIT HACH LCK 338	–	–	–	–	
KIT HACH LCK 238	–	–	–	–	
Hélianthine	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	208-925-3	–	327,33	VWR-PROLABO
Chlorure de barium dihydraté	BaCl ₂ .2H ₂ O	10326- 27-9	–	244,28	
Hydroxyde de barium octahydraté	Ba (OH) ₂ .8H ₂ O	12230- 71-6	–	315,48	
Purpurate d'ammonium	C ₈ H ₈ N ₆ O ₆	3051-09-0	–	284,19	VWR-PROLABO
Chlorure de sodium	NaCl	7647-14-5	–	58,44	

II.1.2. Les mousses PUs étudiées

Les mousses polyuréthanes étudiées dans ce travail ont été obtenues en utilisant deux polyols à base de tournesol (HT-P1 et HT-P2) avec des nombres d'hydroxyles différents synthétisés dans le cadre des travaux de recherche du LSTE par ouverture de cycles époxydes de l'huile époxydée et la réduction partielle subséquente des liaisons éthyléniques pour donner des groupements hydroxyles.

Les principales propriétés physico-chimiques des polyols de tournesol HT-P1 et HT-P2 obtenus sont présentées dans le tableau II-2 [50].

Tableau II-2 : Principales propriétés physico-chimique des bio-polyols.

Paramètre	Produit	
	HT-P1	HT-P2
Masse volumique, Kg/m ³	1012,0±0,5	1030,2±0,5
Viscosité dynamique η mPa.s	6811±0,4	10,503±0,9
Indice d'acide, mg _{KOH} /g	3,74±0.06	4,02±0,08
Indice d'hydroxyde, mg _{KOH} /g	156,0±2	198,0±2
Contenu biosourcé, %	>90	>90

Une série de mousses PUs a été synthétisée à partir de ces bio-polyols à base de tournesol avec une fraction massique de l'ordre de 40 à 100% et un polyester polyol pétrochimique. Leur désignation et formulation sont données dans le Tableau II-3. Les mousses ont été nommées F1-40, F1-60, F1-100, F2-40... etc., selon les deux types et teneur en HT-P impliqué dans le mélange moussant. PU-réf a été préparée en utilisant uniquement le polyol pétrochimique [50].

Tableau II-3 : Désignation et formulation des mousses PUs utilisées.

Matière (% massique)	Type	Désignations					
		Control	PU-ref	F1-100	F1-60	F1-40	F2-40
Polyol pétrochimique	Confortchem	40-100	100	-	40	60	60
Bio-polyol HT-P1	Bio-polyol	40-100	-	100	60	40	-
Bio-polyol HT-P2			-	-	-	-	40

II.2. Caractérisation de l'eau de mer utilisée

II.2.1. Echantillonnage

L'étude de la biodégradation des mousses PUs synthétisées en milieu marin a été examinée par respirométrie expérimentale (ASTM D6691) où l'eau de mer naturelle a été utilisée comme milieu expérimental. Cette eau a été collectée au niveau de la plage du Figuier, Boumerdes en avril 2021.

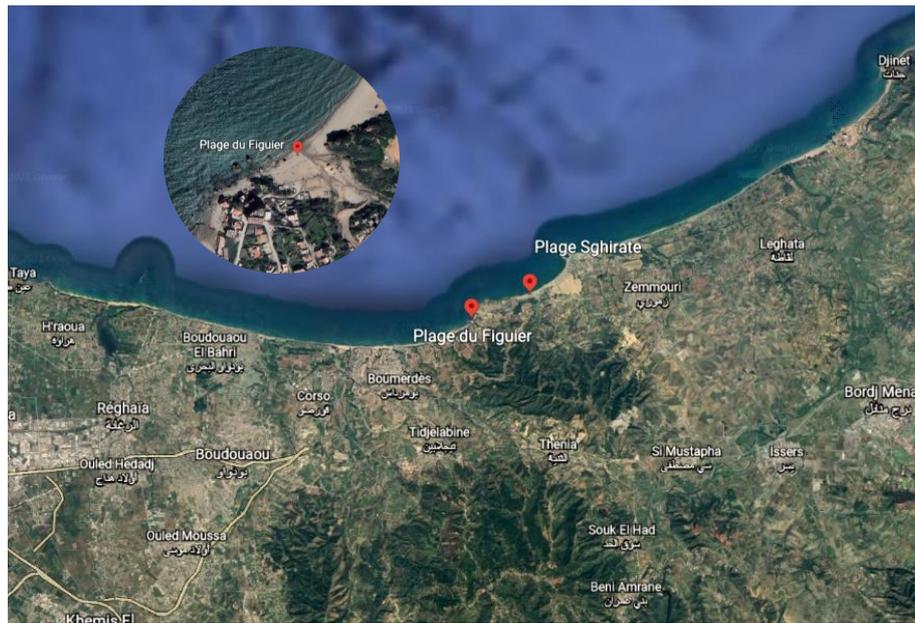


Figure II-1 : Emplacement de la plage sélectionnée pour l'échantillonnage de l'eau de mer. Plage de Figuier, Boumerdes.

II.2.2. Analyse de l'eau

L'analyse de l'échantillon a été effectuée au niveau du LSTE de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger et du laboratoire physico-chimique de la station d'épuration de Baraki - Alger, afin de caractériser sur le plan physico-chimique et bactériologique notre milieu expérimental, en se référant aux méthodes normalisées.

II.2.2.1. Paramètres physico-chimiques

a. La salinité

La salinité a été calculée à l'aide de la relation II-1 de l'échelle de salinité pratique de 1978 (à la pression normale) ci-dessous. Le rapport de conductivité à prendre en compte, R_T mesuré à la température T (°C), est le rapport corrigé de la dérive [51] (Annexe A.1).

$$S = a_0 + a_1.R_T^{0,5} + a_2.R_T + a_3.R_T^{1,5} + a_4.R_T^2 + a_5.R_T^{2,5} + \{(T - 15)/[1 + k(T-15)]\} \times (b_0 + b_1.R_T^{0,5} + b_2.R_T + b_3.R_T^{1,5} + b_4.R_T^2 + b_5.R_T^{2,5}) \quad \text{II-1}$$

b. Potentiel d'hydrogène

La mesure du pH de l'eau de mer a été effectuée en utilisant le pH-mètre SCHOTT CG818 selon la norme ISO10523 [52].

c. Turbidité

La turbidité a été évaluée à l'aide du turbidimètre Hanna Instruments HI 88713 – ISO Turbidimeter.

d. Conductivité

L'estimation de la conductivité a été opérée au moyen du conductimètre 4310 JENWAY.

e. Phosphore total

Les ions phosphates réagissent en solution acide avec les ions molybdates et antimoinés pour donner un complexe de phosphore molybdate d'antimoine. Celui-ci est réduit par l'acide ascorbique en bleu de phosphore molybdène. Le dosage du phosphore total a été réalisé en suivant la méthode du Kit Hach LCK 348 au niveau du laboratoire physico-chimique de la STEP de Beraki [53] (Annexe A.2).

f. Azote total

L'azote de composition organique et inorganique s'oxyde en présence de peroxydisulfate et se transforme donc en nitrate. Les ions nitrates réagissent dans une solution d'acides sulfurique et phosphorique avec du diméthylphénol-2.6 en formant du nitrophénol. La méthode du Kit Hach LCK 238 a été employée afin de doser le nitrate total [54] (Annexe A.3).

g. La demande chimique en oxygène « DCO »

La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée. La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène [37] (Annexe A.4).

h. La demande biologique en oxygène « DBO₅ »

La détermination de la demande biochimique en oxygène par dilution et ensemencement avec suppression de la nitrification par apport d'allylthio-urée a été exécutée selon la norme NF EN 1899-1 [55] (Annexe A.5).



Figure II-2 : Système de mesure de la DBO.

i. Alcalinité

Le titre alcalimétrique TA a été déterminé par addition progressive de l'acide chlorhydrique 0,02N après ajout de quelques gouttes de méthyl-orange en guise d'indicateur coloré jusqu'à l'obtention d'une teinte orangée, en suivant les variations du pH (Annexe A.6).

j. Acidité

L'acidité a été mesurée par titrage en ajoutant progressivement de l'hydroxyde de sodium 0,02N en présence de quelques gouttes de phénolphtaléine jusqu'à l'obtention d'une teinte faiblement rosée, en suivant les variations du pH (Annexe 1.7).

k. Matières en suspension

Le dosage des matières en suspension dans l'eau de mer a été fait par filtration sur filtre en fibres de verre selon la norme ISO 11923 [56] (Annexe A.8).

II.2.2.2. Paramètres biologiques

a. Biomasse microbienne

Il s'agit du dénombrement des microorganismes revivifiables (Flore totale) sur le milieu PCA par étalement des différentes dilutions de la suspension bactérienne dans le but de déterminer la concentration en bactéries présentes dans l'eau de mer selon la norme ISO 1622 :1999 [57].

Cette technique nécessite plusieurs dilutions décimales en série afin d'avoir un nombre d'UFC significatif. La dilution consiste à prélever aseptiquement à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution mère que l'on injecte dans un tube à essais contenant 9ml de diluant (eau physiologique) afin d'obtenir la dilution 10^{-1} . La dilution suivante s'effectue de la même manière mais en partant du tube de la dilution 10^{-1} ainsi de suite. Il faut veiller à

homogénéiser la suspension microbienne à prélever (agitation par mouvements circulaires) et flamber le tube à chaque ouverture et avant fermeture.

Le comptage des UFC après incubation à 37°C pendant 48h ne doit pas être réalisé au hasard. Il faut que le nombre d'UFC soit significatif et il ne faut pas qu'il soit trop important (< 300 ou < 150 en cas d'agent de différenciation des colonies).

II.3. Évaluation de la biodégradabilité des mousses PUs

La biodégradation des mousses PUs dans l'eau de mer naturelle en laboratoire a été évaluée selon la méthode ASTM-D6691. Elle permet d'évaluer le degré de biodégradation aérobie des matières plastiques exposées à un consortium microbien marin.

Le test a été réalisé en cinq étapes :

- Obtention d'un échantillon d'eau de mer ;
- Préparation des échantillons ;
- Exposition des matériaux à l'inoculum ;
- Mesure du CO₂ produit en fonction du temps, en utilisant un système respirométrique;
- Évaluation du degré de biodégradabilité.

II.3.1.1. Préparation des échantillons de mousse PU

Afin de préparer les échantillons de polymère pour les tests, chaque mousse a été broyée en une fine poudre avec une granulométrie moyenne inférieure à 25 µm, à l'aide d'un broyeur Molinex AR11. Cette technique est couramment employée dans le but d'augmenter la surface de contact entre le milieu d'incubation contenant les microorganismes marins susceptibles de biodégrader le polymère et le polymère étudié.

La taille des grains a été vérifiée à l'aide d'un microscope optique de marque OPTIKA avec un agrandissement ×4.

Deux échantillons d'essai d'environ 1 g ont été créés à partir des différentes mousses broyées en plus de l'acétate de cellulose pris comme témoin afin de tester le polymère en deux exemplaires. Les quantités d'échantillons étaient significativement plus importantes que celles spécifiées dans la norme ASTM D6691, une masse plus importante était nécessaire en vue d'atteindre le seuil de détection du capteur de CO₂ du dispositif de respirométrie utilisé.

II.3.1.2. Préparation de l'inoculum

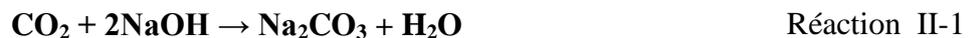
Les bioréacteurs utilisés pour évaluer la dégradation avaient un volume 500 mL, et étaient remplis de 400 mL d'eau de mer amendée avec des nutriments inorganiques (0,5 g/L de NH_4Cl et, 0,1g/L de $\text{KH}_2(\text{PO})_4$ et ont été incubés à $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ et soumis à une rotation de 175 ± 5 tr/min pendant 42 jours.

II.3.1.3. Évaluation de la biodégradation

Il existe de nombreuses méthodes d'évaluation de la biodégradation allant de la simple estimation par perte de masse, à l'analyse d'image, en passant par l'estimation par analyse respirométrique utilisée dans ce manuscrit. Le dernier stade de la biodégradation, dénommé bio-assimilation se traduit « in fine » en milieu aérobie par une consommation d' O_2 et un rejet de CO_2 et en milieu anaérobie par un rejet de CH_4 . Ces absorptions et ces rejets sont directement proportionnels à la quantité de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes qui les bio-assimileront. Connaissant la dose initiale de nutriments carbonés mis à la disposition des microorganismes, il suffira de mesurer précisément la quantité de CO_2 (ou de CH_4) émis ou d' O_2 absorbé pour en déduire les taux de biodégradation.

a. Principe

Les tests respirométriques étant réalisés en milieu aérobie, les microorganismes présents dans le milieu d'incubation consomment l'oxygène pour biodégrader la matière organique mise à leur disposition. Toutes les analyses se font par mesure du CO_2 libéré, quel que soit le milieu d'incubation. Le principe de la mesure se base sur un titrage du CO_2 dégagé, résultat de la respiration des microorganismes utilisant le composé carboné comme nutriment. Le CO_2 dégagé est alors récupéré ou capté par une solution de concentration connue de NaOH . Il se forme alors du carbonate de sodium et de l'eau selon la réaction suivante :



Le carbonate de sodium est ensuite précipité par une solution en excès de chlorure de barium (BaCl_2) :



La soude non utilisée est ensuite titrée par l'acide chlorhydrique, selon le principe du dosage en retour.



La quantité de CO_2 dégagé par le matériau en essai peut être déduite à partir de la quantité de CO_2 total dégagé par l'échantillon à laquelle on soustrait la quantité du CO_2 dégagé par les témoins [9].

$$m_{CO_2} = [HCl] \times 22 \times \Delta V_{HCl} \quad \text{II-2}$$

Où m_{CO_2} est la masse de CO_2 dégagé par l'activité microbienne en mg et ΔV_{HCl} le volume de HCl nécessaire pour doser l'excès de soude.

Afin d'estimer le taux de minéralisation des mousses au cours du test, la quantité théorique de CO_2 que pourrait dégager l'échantillon s'il était totalement biodégradé a été calculée selon l'équation II-3.

$$mCO_{2Théorique} = m \times COT \times \frac{44}{12} \quad \text{II-3}$$

Où m est la masse de l'échantillon introduit dans le réacteur en mg, COT est le carbone organique total, 44 et 12 représentent respectivement la masse molaire du CO_2 et du carbone en g/mol.

La quantité initiale de carbone organique COT dans l'échantillon a été déterminée selon la méthode de minéralisation par voie sèche sous l'action conjuguée d'une température de pas moins de $1000^\circ C$, et un flux de gaz contenant de l' O_2 , 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 CO_2 . L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Puis un système informatisé calcule et affiche la concentration du COT présent dans l'échantillon.

Le COT de l'acétate de cellulose pris comme référent a été calculé selon la méthode de calcul citée dans l'annexe de la norme ISO 9408 :1999 [58].

Le taux de biodégradation résulte donc de la comparaison entre la quantité dégagée par le matériau et la quantité théorique que pourrait dégager le matériau s'il était totalement biodégradé :

$$\text{Minéralisation (\%)} = \left(\frac{mCO_{2test} - mCO_{2Blanc}}{mCO_{2Théorique}} \right) \times 100 \quad \text{II-4}$$

Où mCO_{2test} est la quantité de biogaz dégagée par l'échantillon, mCO_{2Blanc} la quantité de biogaz produit dans les bioréacteurs blancs (inoculum uniquement) et $mCO_{2Théorique}$ est la quantité théorique que pourrait dégager l'échantillon s'il était totalement biodégradé.

b. Dispositif de déplacement de CO_2

Les échantillons correspondants ont été introduits dans les erlenmeyers d'incubation contenant l'eau de mer amendée. Outre la mise en place du matériau à tester, on a également

mis en place un test témoin (milieu d'incubation seul) et un test de référence dont le matériau est l'acétate de cellulose.

Ensuite, ils ont été connectés à un système respirométrique (Figure II-3) qui est composé d'une pompe péristaltique d'air (à faible débit) reliée à trois erlenmeyers d'1L contenant respectivement une solution d'hydroxyde de barium ($\text{Ba}(\text{OH})_2$; 1N) dans le but de capter le CO_2 de l'air lors de l'aération (air exempt de CO_2), de l'hydroxyde de sodium (NaOH ; 1N) pour affirmer l'élimination complète du CO_2 et de l'eau distillée afin d'assurer l'humidification de l'atmosphère dans les fioles d'incubation. Pour empêcher les remontées d'eau un erlenmeyer vide a été ajouté.

Une rampe de plusieurs issues a été utilisée dans le but d'aérer tous les bioréacteurs simultanément. Ces derniers sont munis, chacun, de deux issues (une qui est reliée à la rampe, l'autre au flacon de captage de CO_2 produit lors du processus de dégradation) [29].

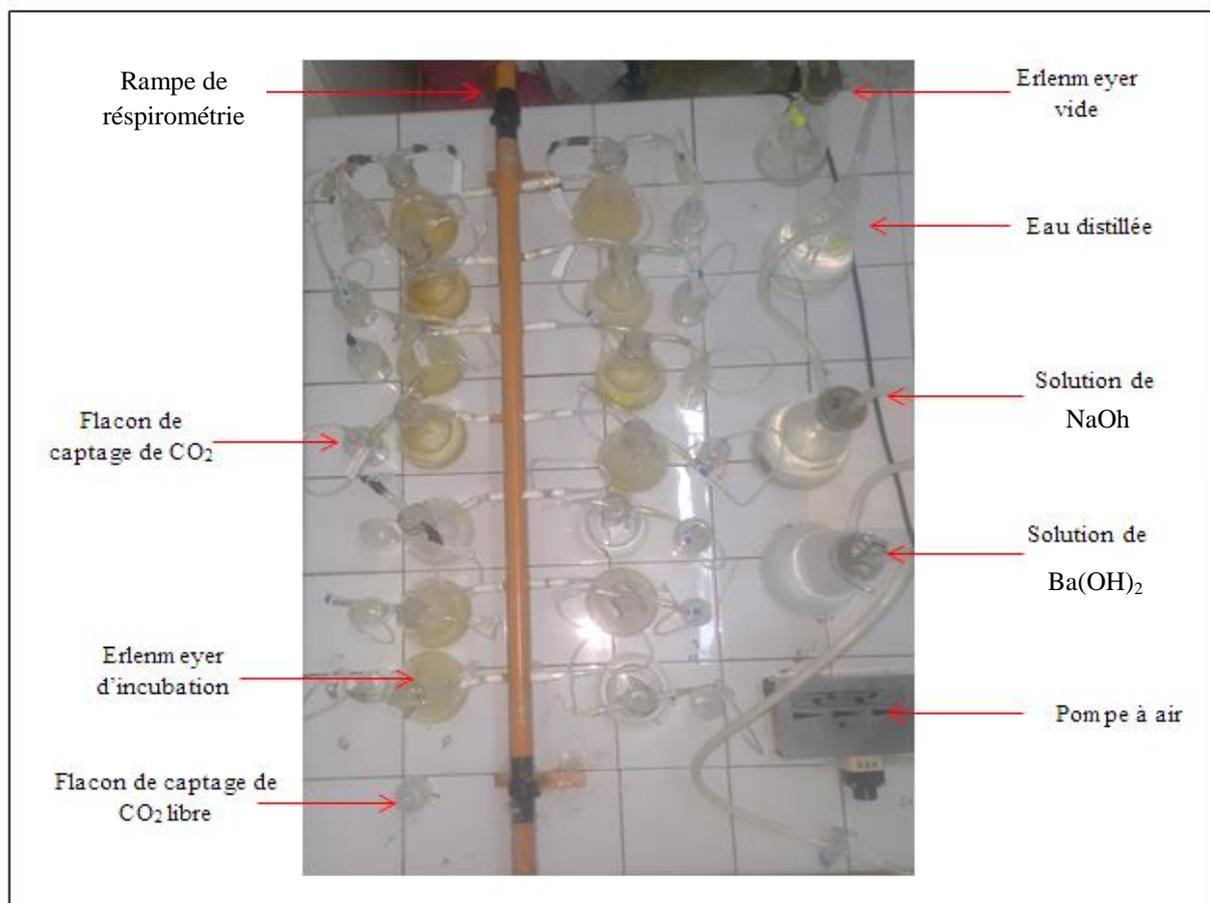


Figure II-3 : Dispositif du test de respirométrie.

c. Titrage du CO₂

Le protocole de titrage (figure II-4), commun à tous les essais, est le suivant : quelques gouttes de BaCl₂·2H₂O (apparition d'un précipité blanc) ainsi que deux gouttes de la solution de phénolphtaléine (indicateur coloré de pH) sont ajoutés dans le bécher contenant 10mL de NaOH de concentration 0,02N prélevé du flacon de captage de CO₂. L'ensemble est titré par un acide fort HCl de concentration 0,02N, jusqu'à l'apparition du saut de pH. Le volume équivalent est alors relevé.

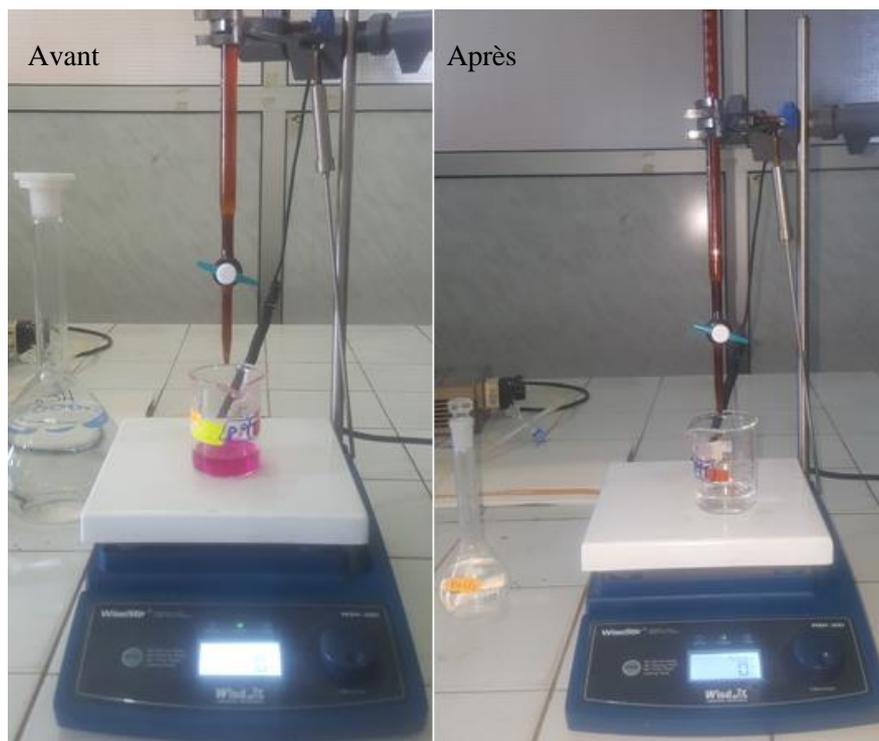


Figure II-4: Photos prises lors du titrage.

II.4. Caractérisation du substrat par spectroscopie FTIR

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

Chapitre III : Résultats et interprétations

III. Résultats et interprétations

III.1. Caractéristiques de l'eau de mer utilisée

Les caractéristiques de l'eau de mer obtenues sont répertoriées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Caractéristiques de l'eau de mer utilisée.

Paramètre	Résultat
Salinité (g/Kg)	36,89
pH	7,98 ±0,01
Turbidité (NTU)	6,55±0,01
Conductivité (mS/cm)	48,10±0,01
Phosphore total (mg/L)	0,85
Azote total (mg/L)	25
DCO (mg O ₂ /L)	856
DBO ₅ (mg O ₂ / L)	≈ 0
Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	≈ 0
Acidité (mg/L CaCO ₃)	3,80±0,15
MES (mg/L)	58,0 ± 0,1
Biomasse microbienne (UFC)	46.10 ⁵

La présence de chlorures facilement oxydables, en quantité importante, dans l'eau de mer explique la valeur de la DCO obtenue. En ce qui concerne la DBO₅, le seuil de détection de l'Oxitop utilisé n'a certainement pas été atteint ce qui explique la valeur nulle.

La figure III-1 illustre les colonies développées après l'incubation.



Figure III-1 : Les colonies développées sur le milieu PCA après l'incubation.

III.2. Résultats de COT des échantillons étudiés

La connaissance de la teneur en carbone du matériau à tester est nécessaire afin de déterminer le pourcentage théorique maximal de carbone organique pouvant être libéré sous forme de CO_2 ($\text{CO}_{2\text{Théorique}}$). Les résultats sont regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Carbone organique total des échantillons

Echantillon	La prise d'essai (mg)	COT (%)
Mousse industrielle	50	74,01
F1-100	50	84,82
F1-60	25	81,98
F1-40	25	62,78
F2-40	25	52,92
Acétate de cellulose	–	40,00

III.3. Étude de la biodégradation des mousses par le test respirométrique

III.3.1. Granulométrie des poudre issues du broyage des mousses

La figure III-2 regroupe les photographies des poudres d'échantillons prises au microscope optique et leurs tailles.

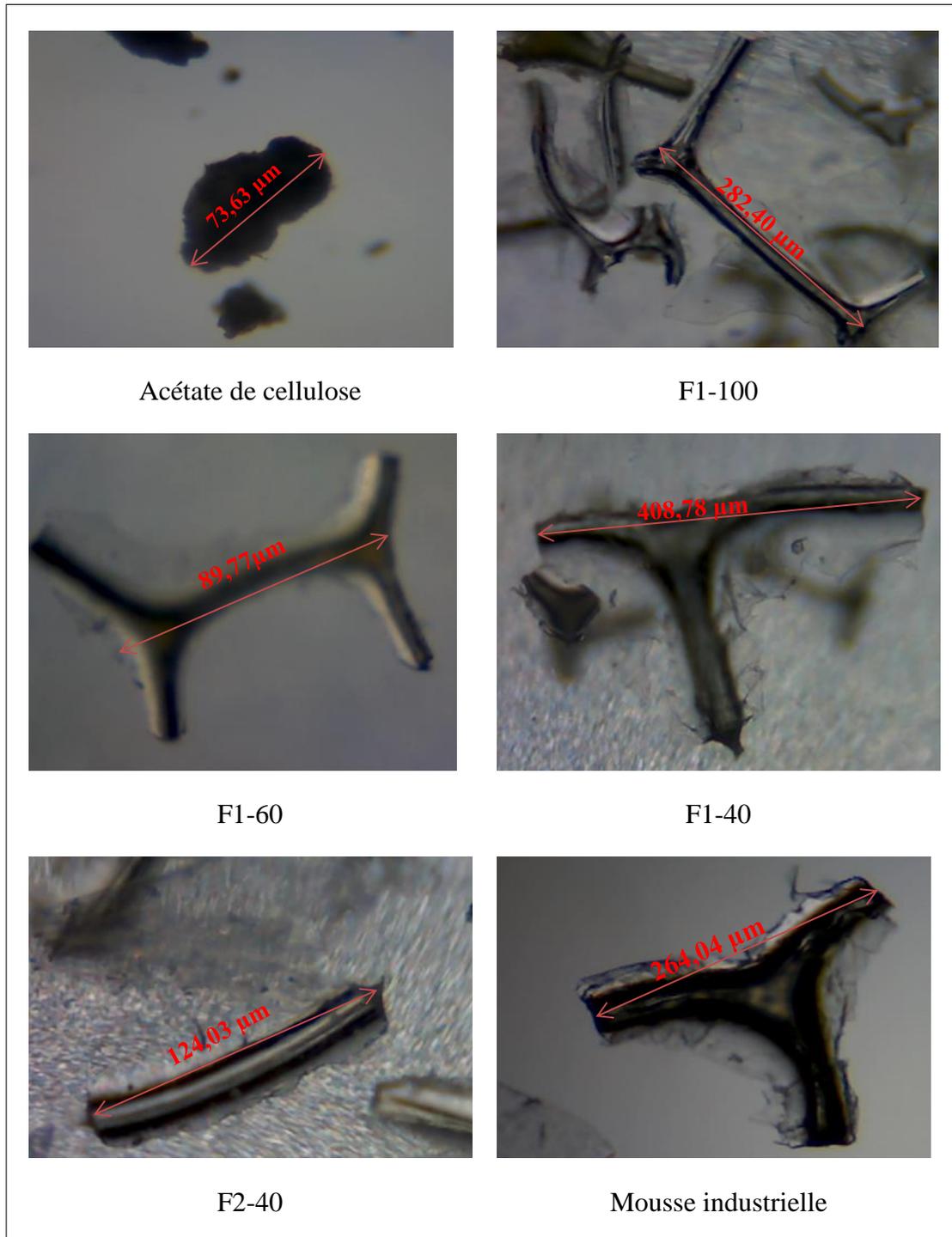


Figure III-2 : Photographies et tailles des grains de poudres d'échantillons testés.

III.3.2. Production quotidienne de CO₂

Les résultats moyennés sur deux essais reproductibles, obtenus au cours des 42 jours d'incubation, sont représentés sur la figure III-3 et la figure III-4.

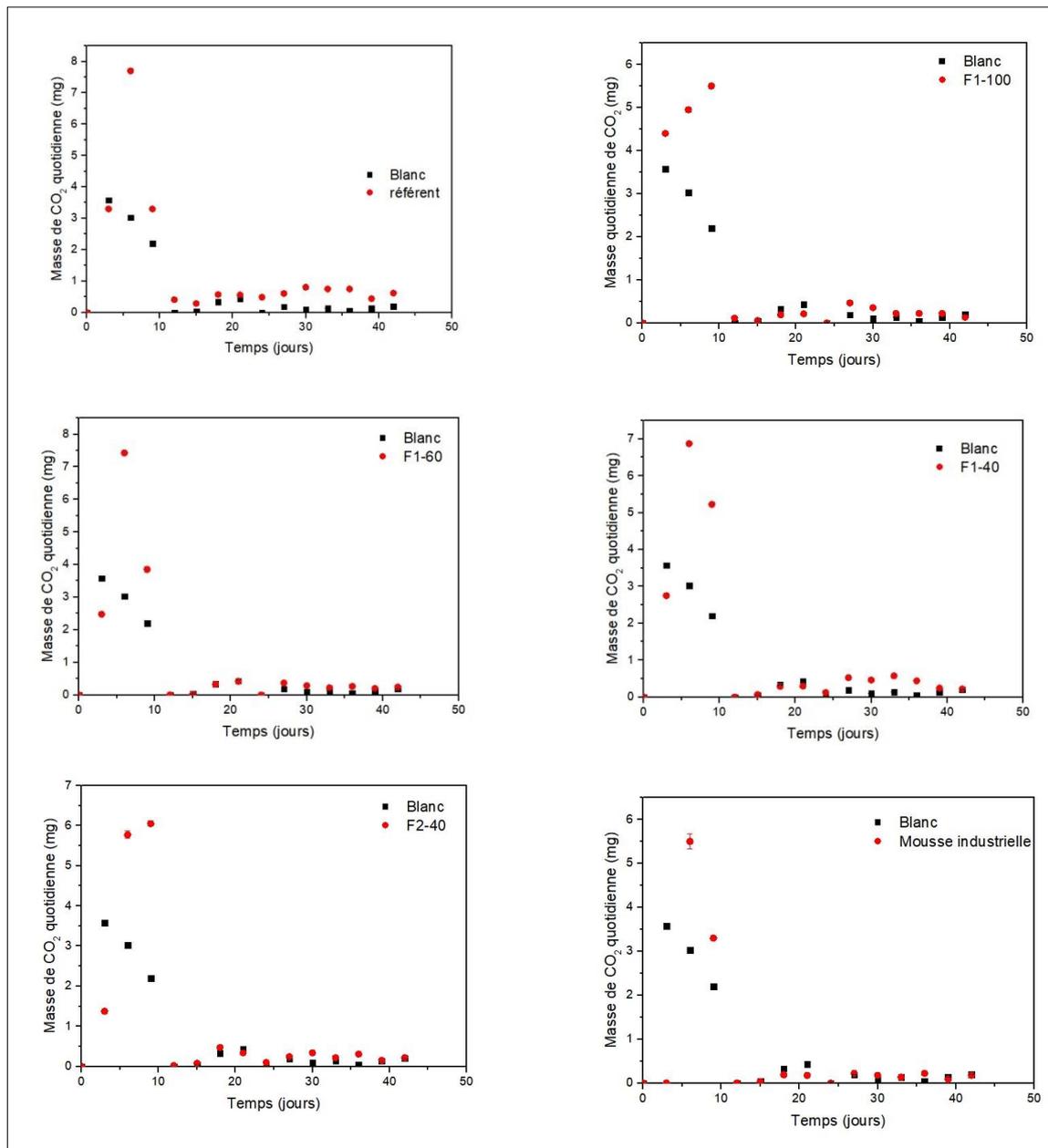


Figure III-3 : Masse de CO₂ produite quotidiennement par chaque échantillons, comparée à celle du blanc, en fonction du temps.

On constate un dégagement de CO₂ par l'acétate de cellulose étiqueté biodégradable en milieu aérobie [59] qui atteste le bon fonctionnement du respiromètre utilisé.

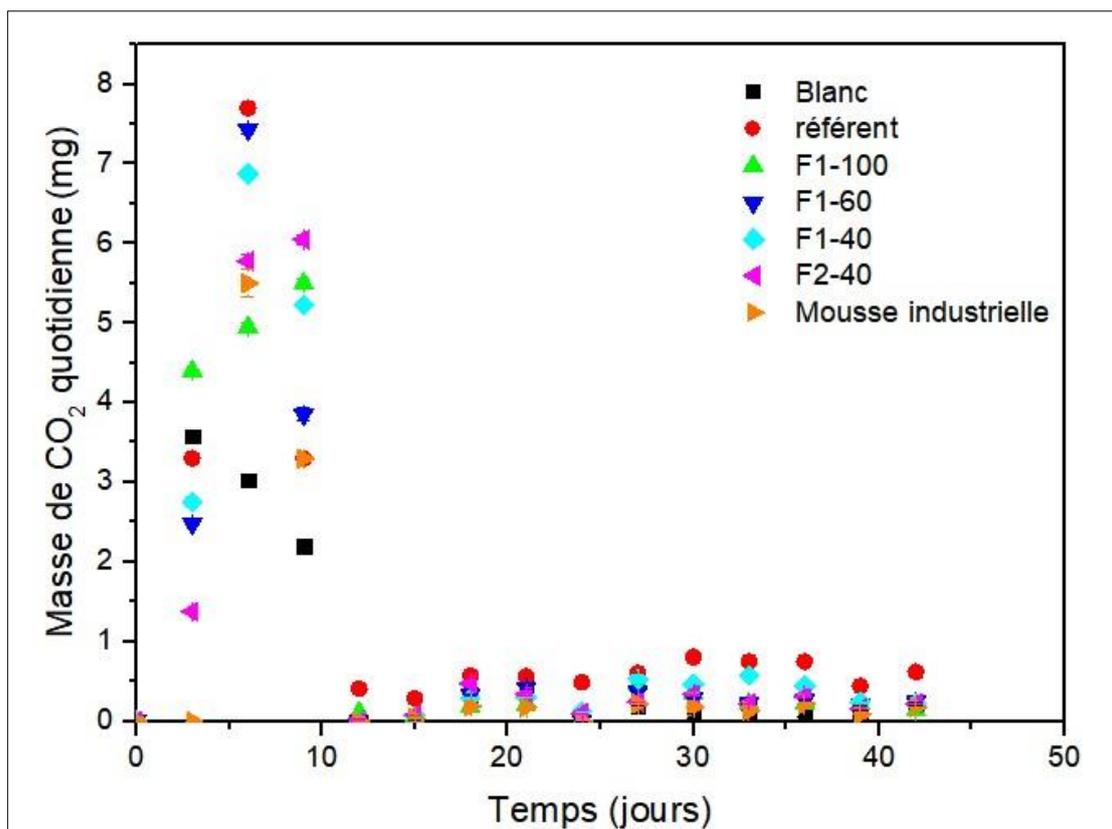


Figure III-4: Production quotidienne de CO₂ par les différents échantillons en fonction du temps.

Le dégagement de CO₂ témoigne de la présence de l'activité biologique dans l'eau de mer et montre qu'une partie du carbone organique a été minéralisée. On conclut alors que l'inhibition de l'activité des micro-organismes n'est pas observée en présence des différents échantillons de mousses PUs.

Une importante production de CO₂ par les différents substrats immergés dans l'inoculum a été enregistrée au cours du 6^{ème} jour du test. On remarque aussi qu'à partir du 12^{ème} jour le dégagement a considérablement diminué par rapport aux premiers jours.

III.3.3. Production cumulée de CO₂

Le dégagement cumulé de carbone, sous forme de CO₂, en fonction du temps, est représenté dans les figures III-5 et III-6.

L'accumulation du CO₂ journalier, n'a pas atteint le zéro, la production de CO₂ est en croissance continue, mais à faible vitesse. La biodégradation n'est donc pas achevée, et ce, pour les différents substrats.

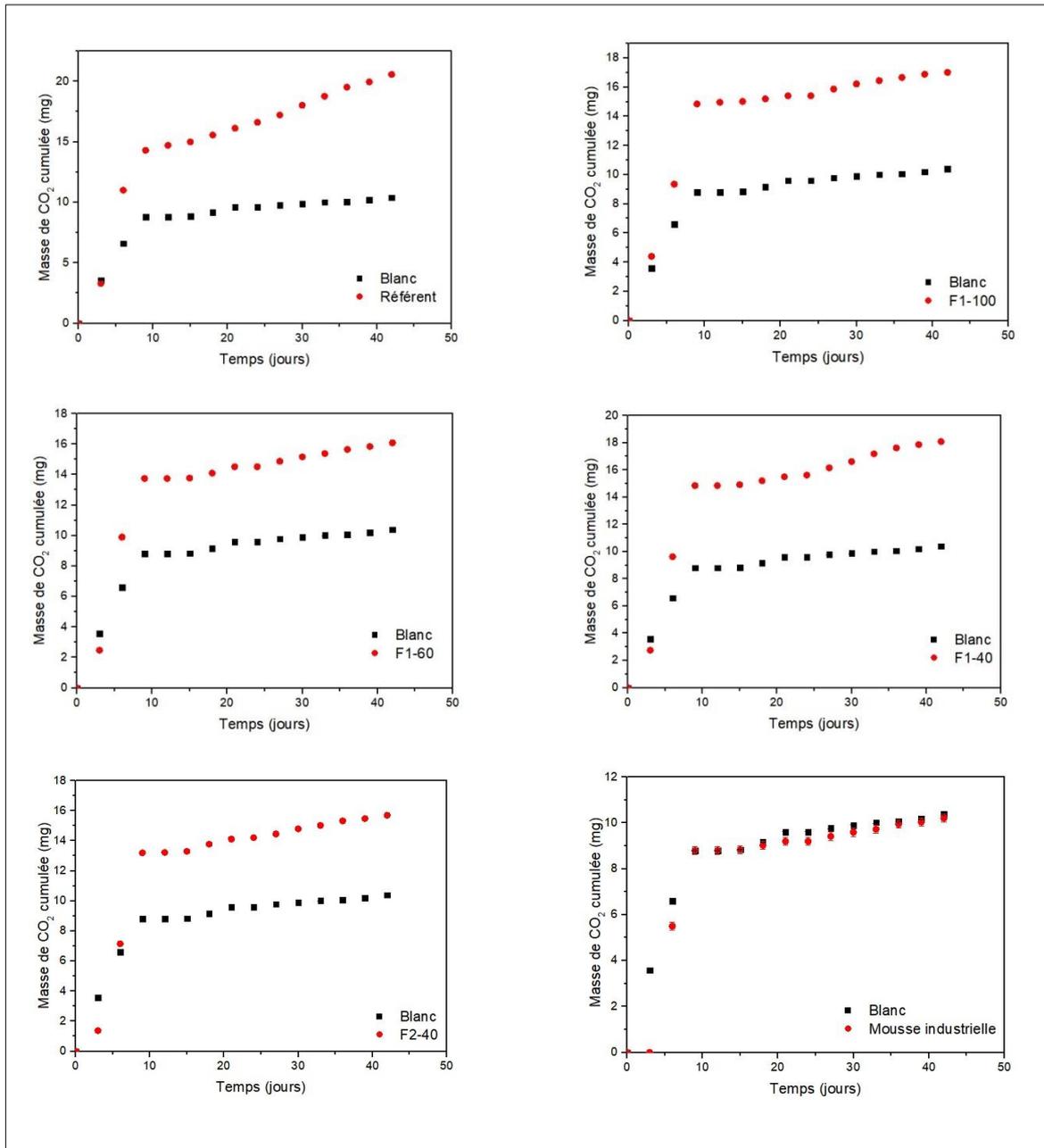


Figure III-5 : Production cumulée de CO₂ par les échantillons, comparée au blanc, en fonctions du temps.

Durant les premiers jours de la période d'essai, la différence dans les quantités de CO₂ dégagées des bioréacteurs à blanc et ceux des échantillons était très faible, indiquant que les mousses PUS n'étaient pas activement biodégradées pendant la période initiale.

Dans la figure III-5, on remarque que le dégagement du CO₂ cumulé est plus élevé dans le cas de la référence et que les taux de dégagement de CO₂ cumulé par les différentes mousses synthétisées dépassent largement celui du blanc, contrairement à la mousse industrielle qui marque un taux plus ou moins similaire à celui du blanc.

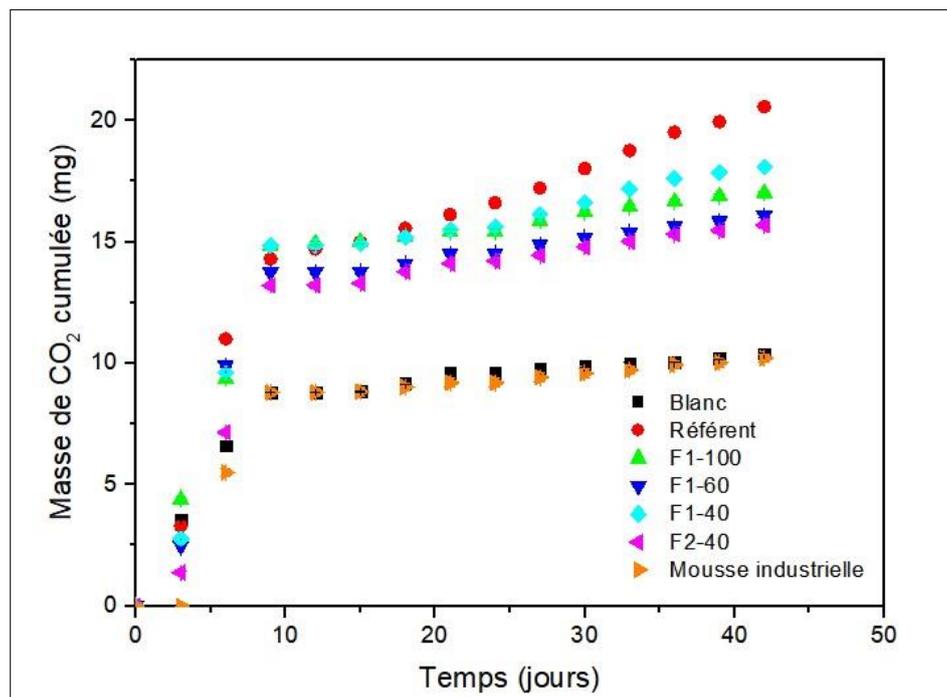


Figure III-6: Production cumulée de CO₂ par les différents échantillons en fonction du temps.

Au bout du 42^{ème} jour, les masses de CO₂ produites par les différentes mousses synthétisées sont 0,5 à 0,7 fois plus élevées que celle produite par le blanc.

III.3.4. Evolution de la minéralisation des échantillons étudiés

La courbe de biodégradation aérobie obtenue lors de l'essai en laboratoire dans des conditions environnementales marines simulées est présentée dans la figure III-7.

On constate qu'après 42 jours d'expérimentation, la biodégradation de l'acétate de cellulose a atteint le taux de 9,33%, celle des mousses biosourcées varie entre 2,55 et 4,50% tandis que la mousse industrielle a présenté un taux nul.

Les mousses PUs incubées dans de l'eau de mer présentent de faibles taux de minéralisation alors que dans le sol selon une étude précédente [60], pour une durée d'expérimentation identique, leurs taux varient entre 11,22 et 44,75 %. La différence est plus remarquable pour la mousse industrielle qui a présenté un taux de 32,93 % dans le sol contre 0% dans l'eau de mer. La nature du milieu d'incubation semble donc affecter la cinétique de dégradation.

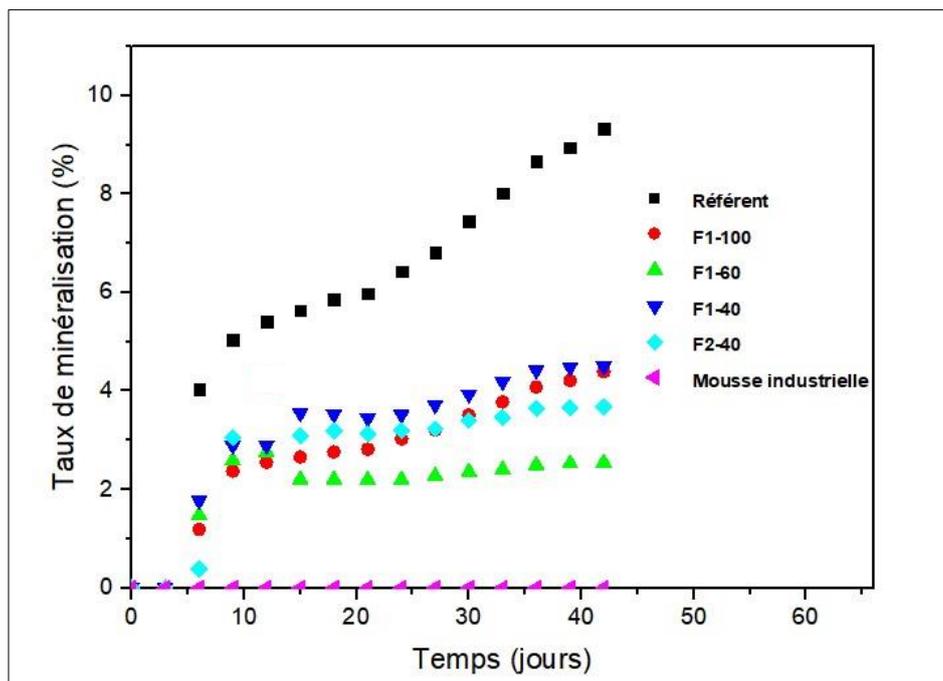


Figure III-7 : Taux de minéralisation des échantillons dans l'eau de mer naturelle.

La figure III-7 présente globalement deux phases de minéralisation :

- Phase 01 : La phase de latence

C'est un processus assez rapide qui s'étend jusqu'au douzième jour. Elle correspond à la biodégradation des substances les plus facilement métabolisables. Elle semble correspondre à un processus d'hydrolyse des chaînes des polymères testés. En effet, leur biodégradation est la combinaison de plusieurs mécanismes. La dégradation chimique par hydrolyse est l'étape clé qui produit des oligomères ce qui facilite la métabolisation. Les microorganismes peuvent alors se fixer à la surface des oligomères des différents polymères pour produire des enzymes capables d'hydrolyser les fonctions esters, uréthanes et urées.

L'hydrolyse des polyesters par l'eau engendre la production d'acide carboxylique ($R-(C=O)-OH$) et d'alcool ($R'-OH$) (Schéma III-1). L'acide carboxylique produit agit comme un catalyseur et peut entraîner l'hydrolyse de nouveaux groupements ester. La réaction de dégradation serait auto entretenue dans ce cas. L'hydrolyse des groupements urées entraîne la production d'amines ($R-NH_2$) et un potentiel dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) (Schéma III-2). L'hydrolyse des groupements uréthanes entraîne la production d'amines ($R-NH_2$) en moindre quantité, d'alcool ($R'-OH$) et un potentiel dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) (Schéma III-3).

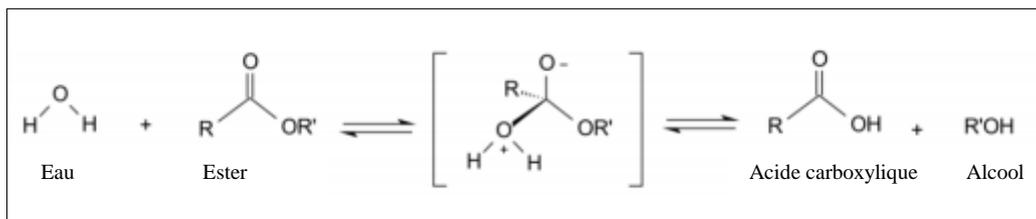


Schéma III-1 : Réaction de l'hydrolyse des groupements esters.

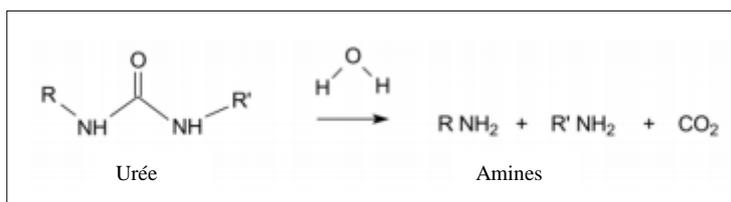


Schéma III-2 : Réaction de l'hydrolyse des groupements urées.

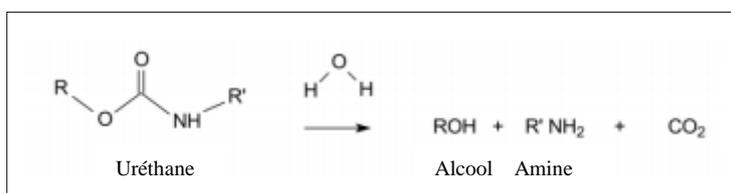


Schéma III-3 : Réaction de l'hydrolyse des groupements uréthanes.

La dégradation hydrolytique des groupements ester est la réaction prédominante au sein des matériaux polyuréthanes. Les dégradations hydrolytiques des groupements amides urées et des uréthanes sont d'ordre secondaire [61].

Phase 02 : La phase de dégradation

C'est au contraire une phase très lente et se caractérise par un faible dégagement de CO_2 à cause de la biodégradation vacillante des échantillons, ce qui est du à l'activité bactérienne journalière variable ; cette dernière dépend de l'état énergétique journalier des bactéries [29].

On peut conclure que la cinétique de biodégradation se passe en trois étapes. Dans un premier temps, l'eau absorbée plastifie le PU puis hydrolyse les liaisons esters par le processus de coupures de chaînes pour former des groupements alcools et acides. Lorsque les chaînes de PU sont suffisamment courtes, elles sont susceptibles de subir une dégradation en surface, sans doute liée à une attaque bactérienne. Enfin, quand la masse molaire a significativement baissée, les microorganismes peuvent bio-assimiler les fragments de PU.

III.4. Etude des échantillons incubés par analyse spectroscopique FTIR

La Figure III-8 et Figure III-9 donnent les spectres IR de l'acétate de cellulose, la mousse industrielle, la mousse F1-40 et la mousse F2-40 avant et après le test de biodégradation.

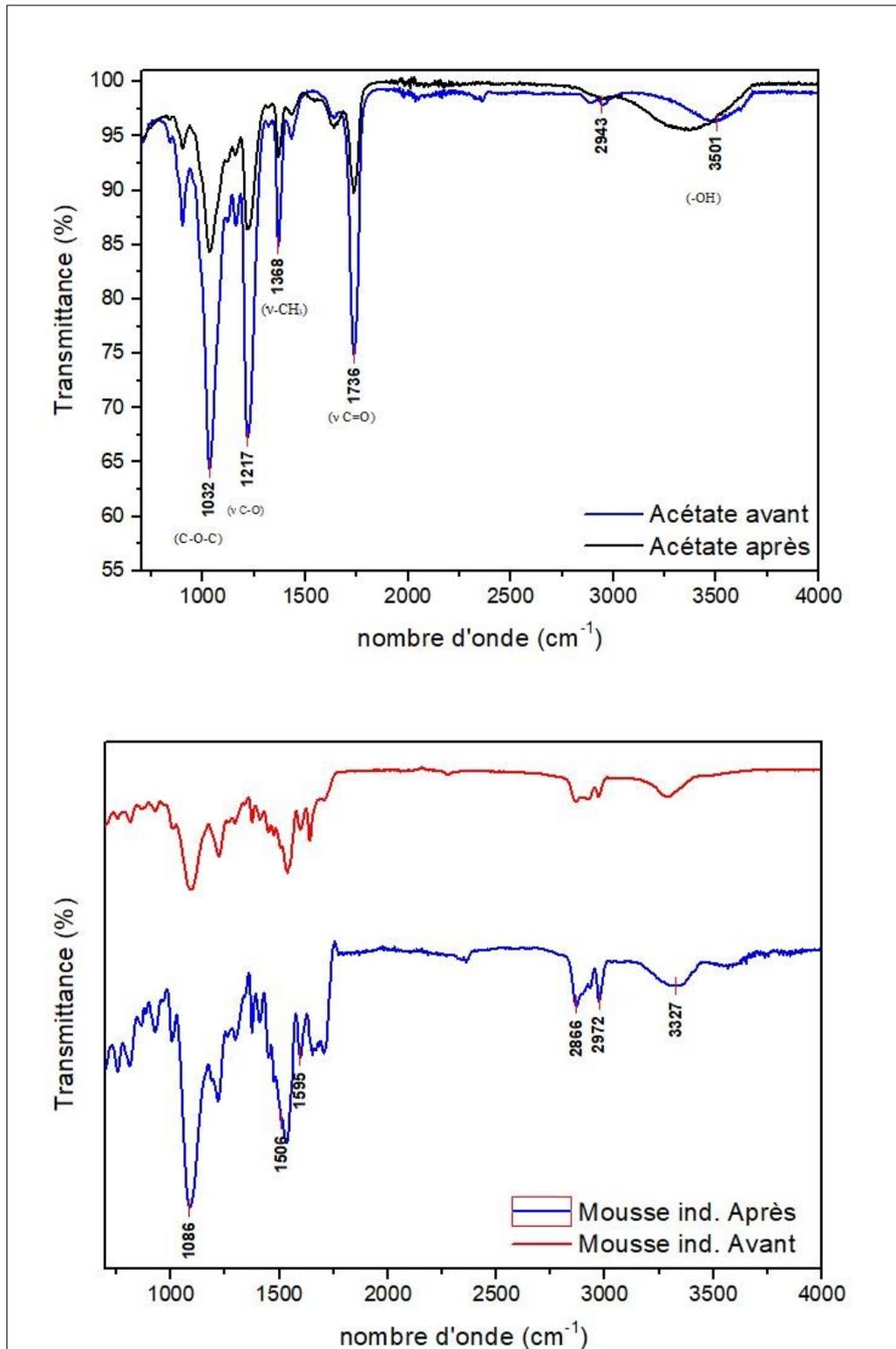


Figure III-8: Spectres IR de l'acétate de cellulose et la mousse industrielle avant et après le test de biodégradabilité.

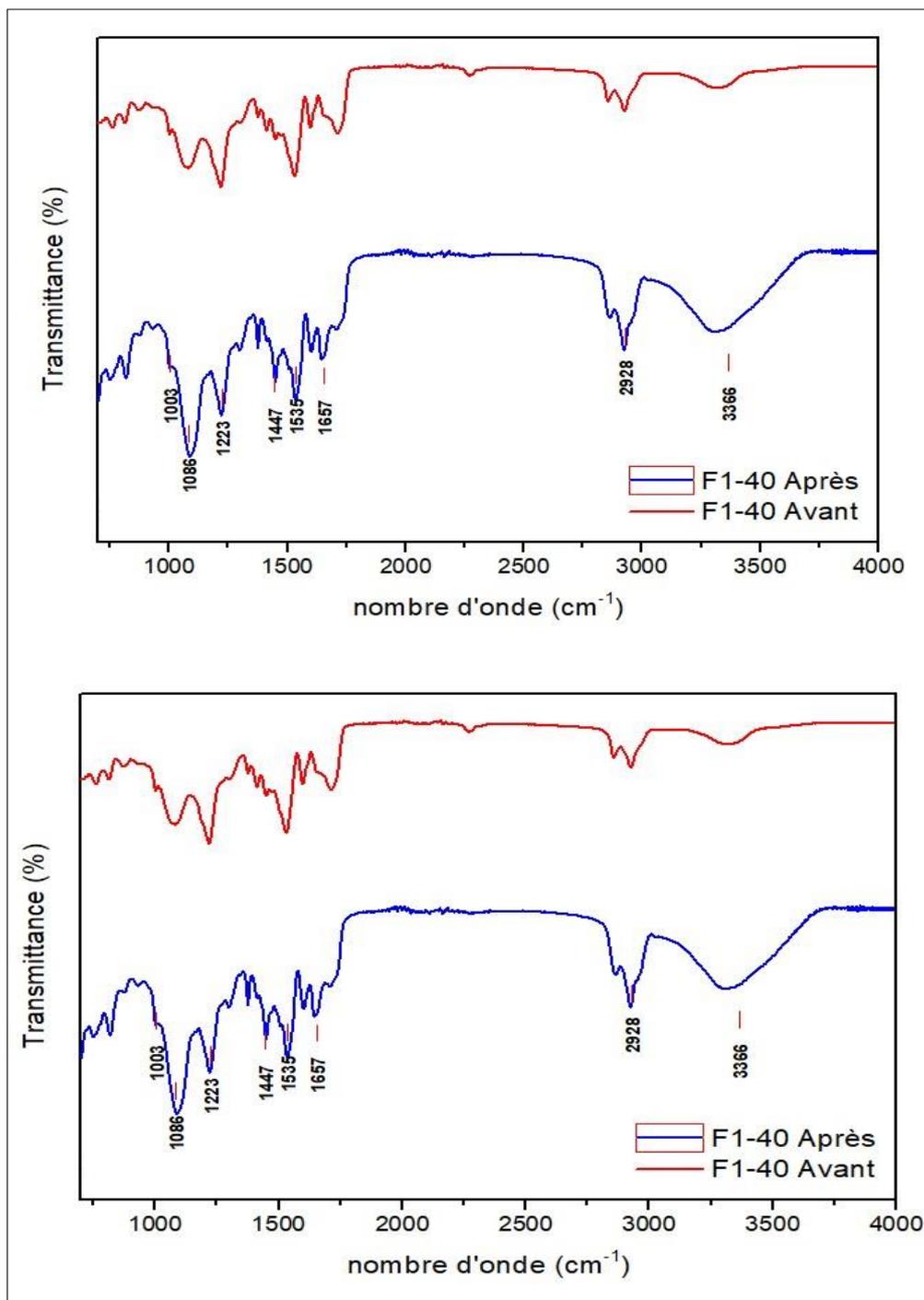


Figure III-9: Spectres IR de la mousse F1-40 et F2-40 avant et après le test de biodégradabilité.

Les Tableau III-3 et Tableau III-4 répertorient les différents composés correspondant aux longueurs d'ondes visualisées dans les spectres IR de l'acétate de cellulose et les différentes mousses respectivement [62].

Tableau III-3: Pics caractéristiques de l'acétate de cellulose.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Identification
1032	C-O-C du squelette de la cellulose
1217	Vibration d'étirement de C-O du groupe acétyle
1368	Vibration de flexion C-H de CH ₃ dans le groupe acétyle
1736	Vibration d'étirement du C=O du groupe acétyle
2943	Vibration d'étirement C-H de CH ₂ ou CH ₃
3501	Vibration d'étirement de -OH

Tableau III-4: Pics caractéristiques des différentes mousses.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Identification
1003	Vibration du squelette -CH ₂ -
1223-1086	Etirement asymétrique C-O-C de l'éther
1447	Flexion N-H et étirement C-N des liaisons -C-N-H- de l'uréthane et l'urée.
1595-1506	Flexion N-H et étirement C-N des liaisons -C-N-H- de l'uréthane et l'urée.
1643-1657	Etirement des carbonyles C=O de l'urée
1705	vibration d'étirement C=O des uréthanes
2972-2928	Vibration d'élongation -CH ₃
3366-3298	Vibration d'étirement symétrique et asymétrique du groupe amine N-H de l'uréthane

D'après la Figure III-8 et Figure III-9, on constate une légère augmentation de l'intensité des bandes de vibration d'étirement de -OH lié à la production d'alcool lors l'hydrolyse des polyesters par l'eau, sinon aucun changement notable n'est constaté entre les spectres IR obtenus avant et après incubation durant 42 jours. Ces résultats concordent avec les faibles taux de biodégradations constatés.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les plastiques biodégradables ont été présentés comme une alternative pour résoudre les problèmes générés par les déchets plastiques. Ils sont généralement conçus pour se dégrader dans les conditions de gestion des déchets, principalement dans les conditions de compostage. Cependant, les nouveaux matériaux peuvent atteindre les milieux naturels en raison des détritiques, d'une gestion inefficace des déchets ou même lorsqu'ils sont jetés n'importe où par des personnes qui les considèrent comme dégradables dans toutes les conditions.

Dans la présente étude, la biodégradation des mousses PUs synthétisées à base d'une huile de tournesol époxydée dans une eau de mer amendée et caractérisée préalablement, à l'aide d'un dispositif de respirométrie a été suivie.

Des taux de dégagement de CO₂, ont été enregistrés lors des tests de la reproduction des conditions marines au laboratoire, ce qui atteste la présence de l'activité biologique qui n'a pas été inhibée par la présence de ces substrats dans l'eau de mer.

Après 42 jours d'expérimentation, les résultats obtenus ont montré que le dégagement de CO₂ n'a pas atteint une phase stationnaire, il est en croissance continue, mais lent, les micro-organismes sont donc encore en phase d'adaptation et que la biodégradation de l'acétate de cellulose a atteint le taux de 9,33%, celle des mousses biosourcées varie entre 2,55% et 4,50% tandis que la mousse industrielle a présenté un taux nul.

Bien que les résultats ne soient pas extrapolables à une dégradation réelle dans des milieux marins, ils montrent clairement que la biodégradation complète des plastiques, même s'ils sont biosourcés ou étiquetés comme dégradables, ne peut être garantie. Pour éviter les effets indésirables de ces matériaux, tels que la formation des microplastiques, leurs utilisateurs doivent être conscients de leurs propriétés et limites, et les utiliser dans des conditions adaptées.

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

- Prolonger la durée de l'essai de biodégradation.
- Suivre l'évolution du pH lors du test d'incubation
- Identifier les souches responsables de la biodégradation.
- Suivre la croissance bactérienne tout au long du test.
- Etudier la biodégradabilité des polyols dans un environnement marins selon les normes internationales.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] G. Bonanno and M. Orlando-Bonaca, “Ten inconvenient questions about plastics in the sea,” *Environnemental Science and Policy*, 2018.
- [2] J. Muryel, “La crise du plastique en dix graphiques,” 2020. <https://www.lesechos.fr/industrie-services/energie-environnement/la-crise-du-plastique-en-dix-graphiques-1181798> (accessed Jun. 16, 2021).
- [3] Science, “Plastic waste inputs from land into the ocean,” 2015.
- [4] Statista, “Global polyurethane market volume 2016-2021,” 2021. <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/> (accessed May 29, 2021).
- [5] A. Magnin, E. Pollet, V. Phalip, and L. Avérous, “Evaluation of biological degradation of polyurethanes,” *Biotechnology Advances*, vol. 39, p. 107, 2020.
- [6] M. K. Shen, Li and Haufe, Juliane and Patel, “Product overview and market projection of emerging bio-based plastics PRO-BIP 2009,” *Report for European polysaccharide Network of Excellence (EPNOE) and European bioplastics*, vol. 243, 2009.
- [7] K. S. Turner, Andrew and Lau, *Elemental concentrations and bioaccessibilities in beached plastic foam litter, with particular reference to lead in polyurethane*. Elsevier, 2016.
- [8] M. Spontón *et al.*, “Biodegradation study by *Pseudomonas* sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 85, pp. 85–94, 2013.
- [9] M. Deroine, “Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin,” Université européenne de Bretagne pour, 2015.
- [10] R. O. Ebewele, *Polymer science and technology*. CRC press, 2000.
- [11] J. M. G. Cowie and V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. CRC press, 2007.
- [12] P. Kausch, Hans-Henning and Heymans, Nicole and Plummer, Christopher John and Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, vol. 14. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [13] M. Fontanille and Y. Gnanou, *Organic and physical chemistry of polymers*. John Wiley & Sons, 2002.
- [14] N. Nardjesse, “Synthèse et Caractérisation de Copolymères Séquencés à Séquences Hydrophiles de poly(1,3-dioxolane), de poly(éthylène glycol) et de poly(N-vinylpyrrolidone).,” Université D’ORAN.
- [15] N. Karak, *Vegetable oil-based polymers: properties, processing and applications*. Elsevier, 2012.
- [16] American Chemistry Council, “Polyurethanes,” *Introduction to polyurethanes / History*. <https://polyurethane.americanchemistry.com/History/> (accessed May 21, 2021).
- [17] E. Sharmin and F. Zafar, “Polyurethane: An Introduction,” *Polyurethane*, pp. 3–16, 2012.
- [18] Jean-Claude BERTHIER, “Polyuréthanes PUR,” *Techniques de l’ingénieur. Plastiques et Composites*, 2009.
- [19] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. John Wiley & Sons, 2014.
- [20] Businesswire, “Global Polyurethane Foam Market (2021 to 2026) - Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast.”
- [21] M. A. MARKETS, “Polyurethane Foam Market by Type (Rigid Foam, Flexible Foam, Spray Foam), End-use Industry (Building & Construction, Bedding & Furniture,

- Automotive, Electronics, Footwear, Packaging, Others), and Region - Global Forecast to 2025.” .
- [22] D. WYART, “Les polymères biodégradables,” *Techniques de l'ingénieur . Plastiques Composites*, 2007.
- [23] C. Dussud, “Caractérisation des communautés microbiennes associées à la colonisation des déchets plastiques en mer,” Université Pierre et Marie Curie, 2018.
- [24] ADEME *et al.*, “Revue des normes sur la biodégradabilité des plastiques - Synthèse,” pp. 1–34, 2020.
- [25] Statista, “Global production of vegetable oils from 2000/01 to 2020/21 (in million metric tons).” <https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001/> (accessed Jun. 15, 2021).
- [26] F. D. Gunstone, *Production and Trade of Vegetable Oils*. John Wiley & Sons, 2011.
- [27] Abdul Rehman Tahir, “SUNFLOWER OIL AS A FUEL FOR COMPRESSION IGNITION ENGINES,” University of Manitoba, Winnipeg.
- [28] S. Li, Yebo and Luo, Xiaolan and Hu, *Bio-Based Polyols and Polyurethanes*. Springer, 2015.
- [29] R. IRINISLIMANE-CHERGUI, “Synthèse de nouveaux polymères dérivés de l’huile de tournesol et étude de leur biodégradabilité,” Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique d’Alger, 2013.
- [30] W. Petrovic, Zoran S and Guo, Andrew and Zhang, *Structure and properties of polyurethanes based on halogenated and nonhalogenated soy-polyols*, vol. 38. Wiley Online Library, 2000.
- [31] S. Z. Erhan, *Industrial Uses of Vegetable Oils*. AOCS publishing, 2005.
- [32] J. L. Zheng, “Développement d’un procédé pour l’époxydation et la carbonatation des huiles végétales : application à l’huile de coton,” Thèse de doctorat. Rouen, INSA, 2016.
- [33] J. Rodier, B. Legube, and N. Merle, “L’analyse de l’eau. 9e édition,” *DUNOD (éditeur), Paris, Fr.* p. 1600, 2009.
- [34] ISO10523, “Water quality, Determination of pH (E),” 2012.
- [35] F. Rejesk, “Analyse des eaux, aspects réglementaires et techniques, centre régional de documentaires techniques pédagogique d’aquitaine,” *Ed. SCEREM*, 2002.
- [36] ISO 6107, “ISO 6107 Qualité de l’eau — Vocabulaire,” 2006.
- [37] Centre.d’expertise.en.analyse.environmentale.du.Québec, “Méthode d ’ analyse Détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d ’ un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium Exemple de numérotation :,” vol. 25, no. 3, pp. 1–13, 2004.
- [38] J. DE VILLERS, M. SQUILBIN, and C. YOURASSOWSKY, “Les données de l’IBGE : ‘L’eau à Bruxelles,’” p. 16, 2005.
- [39] K. C. Yadav, Ishwar Chandra and Devi, Ningombam Linthoingambi and Syed, Jabir Hussain and Cheng, Zhineng and Li, Jun and Zhang, Gan and Jones, “Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries.,” *Sci. Total Environ.*, vol. 511, pp. 123--137, 2015.
- [40] V. Balasubramanian, V and Natarajan, K and Hemambika, B and Ramesh, N and Sumathi, CS and Kottaimuthu, R and Rajesh Kannan, “High-density polyethylene (HDPE)-degrading potentialbacteria from marine ecosystem of Gulf of Mannar, India,” *Letters in applied microbiology*, vol. 51, pp. 205--211, 2010.
- [41] R. Delacuvellerie, Alice and Cyriaque, Valentine and Gobert, Sylvie and Benali, Samira and Wattiez, “The plastisphere in marine ecosystem hosts potential specific microbial degraders including *Alcanivorax borkumensis* as a key player for the low-

- density polyethylene degradation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, 2009.
- [42] B. J. K Harshvardhan, “Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India,” *Marine Pollution Bulletin*, 2013.
- [43] S. H. Auta, Helen Shnada and Emenike, Chijioke Uche and Jayanthi, B and Fauziah, “Growth kinetics and biodeterioration of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment,” *Marine Pollution Bulletin*, 2018.
- [44] A. Debroas, Didier and Mone, Anne and Ter Halle, “Plastics in the North Atlantic garbage patch: a boat-microbe for hitchhikers and plastic degraders,” *Science of the total Environment.*, vol. 599, pp. 1222--1232, 2017.
- [45] T. M. Rao, V Navakoteswara and Reddy, N Lakshmana and Kumari, M Mamatha and Ravi, P and Sathish, M and Kuruvilla, KM and Preethi, V and Reddy, Kakarla Raghava and Shetti, Nagaraj P and Aminabhavi, “Photocatalytic recovery of H₂ from H₂S containing wastewater: Surface and interface control of photo-excitons in Cu₂S/TiO₂ core-shell nanostructures,” *Applied catalysis B Environmental*, vol. 254, pp. 174--185, 2019.
- [46] M. Shibata, Masaru and Fujibayashi, Sho and Hotokezaka, Kenta and Kiuchi, Kenta and Kyutoku, Koutarou and Sekiguchi, Yuichiro and Tanaka, “Modeling GW170817 based on numerical relativity and its implications,” *Physical Review D*, vol. 96, p. 123012, 2017.
- [47] D. Sponton, M and Casis, Natalia and Mazo, Paula and Raud, Brenda and Simonetta, Arturo and Rios, Luis and Estenoz, “Biodegradation study by *Pseudomonas* sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 85, pp. 85--94, 2013.
- [48] J. Edmonds, Paul and Cooney, “Microbial growth in a fuel-water system containing polyesterurethane foam,” *Appl. Microbiol.*, vol. 16, p. 426, 1968.
- [49] S. Shah, Aamer Ali and Hasan, Fariha and Hameed, Abdul and Ahmed, “Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 26, pp. 246-265, 2008.
- [50] 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, 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01833-5.
- [51] R. Aminot, Alain and Kérouel, *Hydrologie des écosystèmes marins: paramètres et analyses*. Editions Quae, 2004.
- [52] ISO 10523, “pH Determination in Water,” *Hach Company/Hach Lange GmbH*, pp. 2014–2015, 2015.
- [53] A. Müller-Belecke, Andreas und von Plessen, Sebastian and Schmidt, Gregor and Kuhn, Carsten and Spranger, “Design and practical test of a compact phosphorus elimination module for freshwater RAS discharge water,” *Aquac. Int.*, vol. 26, pp. 1135--1145, 2018.
- [54] S. Lefoulonb, Alexandra and Van Den Hendeb, “Analysis of total nitrogen in water samples (TN),” *Stand. Oper. Proced. Anal. Methods Data Collect. Support Pilot. Cultiv. Microalgae*, p. 123, 2015.
- [55] Norme NF EN 1899-1, “Qualité de l’eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn), Partie 1 :méthode par dilution et ensemencement avec apport d’allylthio-urée,” 1998.
- [56] N. I. 11923, “Water quality — Determination of suspended solids by filtration through glass-fibre filters,” 1997.

-
- [57] ISO6222, “Qualité de l’eau — Dénombrement des micro-organismes revivifiants — Comptage des colonies par ensemencement dans un milieu de culture nutritif gélosé,” 1999.
- [58] ISO 9408:1999, “Qualité de l’eau- Evaluation, en milieu aqueux, de la biodégradabilité aérobie ultime des composés organiques par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé.”
- [59] R. J. Buchanan, Charles M and Gardner, Robert M and Komarek, “Aerobic biodegradation of cellulose acetate,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 47, pp. 1709--1719, 1993.
- [60] F. zohra KOUIDRI and N. MOUMNI, “Étude de la biodégradation de nouvelles mousses polyuréthanes biosourcées,” Projet de fin d’étude. ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE DÉPARTEMENT, 2020.
- [61] F. Cerdan, “Etude du vieillissement hydrique et des effets de couplages hygro-thermo-mécaniques sur le comportement d ’ une mousse polyuréthane renforcée par des fibres de verre au sein d ’ une membrane Mark III Florent Cerdan To cite this version : HAL Id : tel-0172,” 2018.
- [62] A. Tessier, *Mémo labo chimie*, 2e édition. 2020.

Annexes

Annexes

Annexe A : Analyse de l'eau

A.1. Salinité

La relation de l'échelle de salinité pratique de 1978

$$S = a_0 + a_1.R_T^{0,5} + a_2.R_T + a_3.R_T^{1,5} + a_4.R_T^2 + a_5.R_T^{2,5} \quad A.1$$

$$+ \{(T - 15)/[1 + k(T-15)]\} \times (b_0 + b_1.R_T^{0,5} + b_2.R_T + b_3.R_T^{1,5} + b_4.R_T^2 + b_5.R_T^{2,5})$$

Avec

$$a_0 = 0,0080 \quad b_0 = 0,0005 \quad c_0 = 0,6766097$$

$$a_1 = -0,1692 \quad b_1 = -0,0056 \quad c_1 = 0,0200564$$

$$a_2 = 25,3851 \quad b_2 = -0,0066 \quad c_2 = 0,00011043$$

$$a_3 = 14,0941 \quad b_3 = -0,0375 \quad c_3 = -6,9698. 10^{-7}$$

$$a_4 = -7,0261 \quad b_4 = 0,0636 \quad c_4 = 1,0031.10^{-9}$$

$$a_5 = 2,7081 \quad b_5 = -0,0144 \quad k = 0,0162$$

$$\sum a_i = 35,0000 \quad \sum b_i = 0,0000$$

Et

$$R_T = R / (R.P.R.) = C_{S,T,p} / (42,914.R_T)$$

$$R = C_{S,T,p} / 42,914$$

$R_p = 1$ (pour les mesures à faible profondeur)

$$R_T = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_3 T^3 + c_4 T^4$$

A.2. Dosage du phosphore total « Méthode Kit Hach LCK 348 »

Ce mode opératoire décrit une méthode d'analyse pour la détermination de la concentration des ortho phosphate allant de 0.5-5.0 mg/L P-PO4 ou de 1.5-15 mg/l P-PO4.

- Dévissez le DosiCap Zip.
- Pipeter soigneusement 0,5 mL d'échantillon.

- Revissez immédiatement et serrez le DosiCp Zip sur la cuve; dirigeant le cannelage vers le haut.
- Chauffer dans le thermostat. HT 200 S: 15 minutes avec le programme standard HT. Thermostat: pour 60 minutes à 100° C.
- Laisser refroidir à température ambiante.
- Secouer énergiquement et dévissez le DosiCap Zip.
- Pipeter dans la cuve une fois refroidie: 0,2 mL de réactif B.
- Visser un DosiCap C gris sur la cuve.
- Retourner la cuve plusieurs fois jusqu'à ce que le lyophilisat se soit complètement dissous.
- Après 10 minutes, retourner de nouveau, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

A.3. Dosage de l'azote total « LCK 338 et LCK 238 »

Le dosage de l'azote total par la méthode KIT HACH LCK 338 et LCK 238, pour des concentrations de l'azote totale en deux gammes : (20-100 mg/L) et (5-40 mg/L).

- Doser à la suite, consécutivement dans une éprouvette de réaction sèche: 0,5mL d'échantillon, 2 de solution A, 1 tablette B.
- Fermer l'éprouvette de réaction immédiatement. Ne pas retourner.
- Chauffer directement. HT 200 S: 15 minutes avec le programme standard HT. Thermostat: pour 30 minutes à 120 °C.
- Laisser refroidir à température ambiante
- Retourner plusieurs fois.
- Pipeter lentement dans le Test en Cuve: 0,5 mL d'échantillon désagrégé.
- Pipeter lentement 0.2 mL de solution D.
- Fermer immédiatement la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite jusqu'à qu'aucun dépôt ou agrégat ne soit observable.
- Après 15 minutes, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

A.4. La demande chimique en oxygène « DCO »

Mode opératoire

1. Préparation des solutions

Solution de digestion pour la méthode à haut niveau

- Dissoudre 10,2 g de $K_2Cr_2O_7$, préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures dans une cuve de marque Memmert, dans environ 500 ml d'eau.
- Ajouter doucement 167 ml de H_2SO_4 et 33,3 g de $HgSO_4$.

- Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Réactif acide

- Verser 23,4 g d' Ag_2SO_4 dans une bouteille de 4,25 kg de H_2SO_4 (2,5 L).
- Laisser reposer 1 à 2 jours afin que l' Ag_2SO_4 soit complètement dissous. La solution peut également être préparée dans une quantité moindre d'acide sulfurique. Cependant, la quantité d' Ag_2SO_4 ajoutée doit représenter 5,5 g d' Ag_2SO_4 par kg d'acide sulfurique.
- La solution doit être conservée à l'obscurité.

Solution d'acide sulfurique 9 N

- Diluer 250 ml de H_2SO_4 dans environ 600 ml d'eau.
- Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- Solution étalon de 10 000 mg/l O_2
- Sécher le biphthalate de potassium au four à 120 °C pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur.
- Dissoudre 2,125 g de biphthalate de potassium dans environ 200 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Solutions étalons pour la méthode à haut niveau

Préparer une série de solutions étalons aux concentrations suivantes : 100 ; 200 ; 300 ; 500 et 800 mg O_2 /L.

Préparation de l'échantillon

Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon.

- Homogénéiser l'échantillon.
- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5 ml d'échantillon et l'introduire dans une éprouvette.
- Ajouter lentement 1,5 ml de la solution de digestion à l'aide d'une burette automatique dans chaque éprouvette. Utiliser d'abord la solution de digestion.

- Ajouter lentement 3,5 ml du réactif acide, visser fermement le bouchon. Par la suite mélanger à l'agitateur de marque STURT SCIENTIFIC. Lors du mélange, la chaleur dégagée est très grande.
- Porter à reflux dans un bloc chauffant modèle CR 2200 WTW à une température de 150 °C pendant une période de 2 heures.
- Laisser refroidir à la température ambiante

2. Dosage

- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre de marque ANTHELIE à 600 nm.
- Essuyer l'extérieur des éprouvettes avant de faire les lectures de transmittance.
- Ajuster le 100 % de transmittance avec la solution témoin. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.
- Noter la lecture de la transmittance des solutions étalons et des échantillons. Tourner le tube de façon à obtenir la transmittance maximale.

3. Calcul et expression des résultats

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données qui convertit les mesures de transmittance en absorbance. Une courbe d'étalonnage est tracée à partir des mesures d'absorbance et de la concentration des solutions étalons [37].

La concentration de la demande chimique en oxygène est exprimée en $\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$ selon l'équation suivante :

$$C = A * F \quad \text{A.4}$$

Où C est la concentration de la demande chimique en oxygène dans l'échantillon ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$), A est concentration de la demande chimique en oxygène dans la solution dosée ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$) et F le facteur de dilution, si nécessaire.

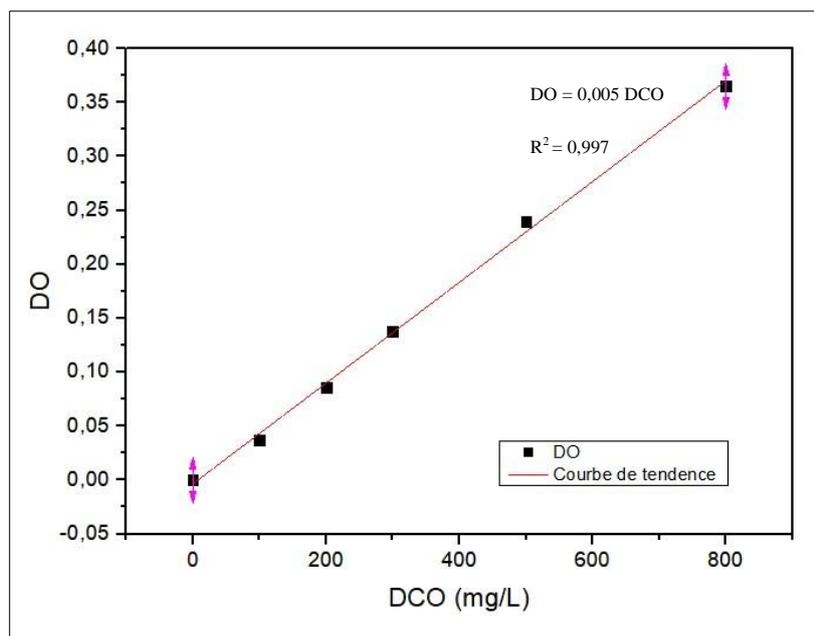


Figure A-1 : Courbe d'étalonnage de la DCO.

A.5. La demande biochimique en oxygène « DBO »

Mode opératoire

- Choisir le volume de l'échantillon à analyser selon l'intervalle de mesure.
- Verser le volume nécessaire dans le flacon de DBO₅.
- Insérer le barreau magnétique et quelques gouttes d' l'ATU: l'Allyl Thio Urée qui permet d'inhiber la nitrification car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène.
- Déposer deux pastilles de soude qui vont piéger le CO₂ formé lors de l'oxydation des matières organiques dans le godet en caoutchouc avec lequel on referme le flacon.
- Bien visser l'Oxitop IS8 WTW sur le flacon.
- Lancer la mesure et mettre le flacon dans l'incubateur régler à 20 °C, faire la lecture après 05 jours d'incubation.

Calcul

La valeur de la DBO₅ est approximativement estimée à 80% de la DCO mesurée, choisir le volume de la prise d'essai selon les intervalles de mesure de la DBO₅ dans le tableau ci-dessous.

Tableau A-1 : Tableau du volume de prise d'essai et facteur.

Volume de la prise d'essai [mL]	Intervalle de mesure [mg.L ⁻¹]	Facteur
432	0-40	1
365	0-80	2
250	0-200	5
164	0-400	10
97	0-800	20

La valeur de la DBO₅ [mg.L⁻¹] est la valeur lue directement sur l'écran digital de l'OxiTop multipliée par le facteur donné dans le tableau ci-dessus.

$$\text{Valeur lue} * \text{Facteur} = \text{DBO}_5 \text{ mg.L}^{-1}$$

A.5

A.6. Alcalinité

Mode opératoire

- Verser 100mL d'échantillon dans un erlenmeyer de 250mL.
- Remplir une burette avec la solution d'acide chlorhydrique 0,02N.
- Ajouter quelques gouttes de méthyl-orange. Procéder au titrage par addition progressive de l'acide chlorhydrique 0,02N jusqu'à l'obtention d'une teinte orangée, en suivant les variations du pH.

A.7. Acidité

Mode opératoire

- Remplir l'erlenmeyer jaugé de 800mL à 500mL en évitant les turbulences.
- Remplir une burette avec la solution de soude 0,02N.
- Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine. S'il se forme une coloration violacée ou rosée, c'est que la teneur en CO₂ libre est nulle. Sinon titrer en ajoutant progressivement la soude jusqu'à l'obtention d'une teinte faiblement rosée, en suivant les variations du pH.

A.8. Matières en suspension

Mode opératoire

- Placer le filtre dans le creuset et le peser à vide (balance analytique, à 0.1 mg près de résolution).
- Placer ensuite le filtre dans l'entonnoir du dispositif de filtration et insérer l'entonnoir sur la fiole à vide.
- Filtrer la prise d'essai (le volume destiné à être filtré est mesuré avec une éprouvette).
- Retirer avec précaution le filtre de l'entonnoir à l'aide de pinces à extrémités plates
- Replacer le filtre dans le creuset et le sécher dans l'étuve à (105 ± 2) °C pendant 2 heures.
- Retirer les creusets de l'étuve et les laisser refroidir à l'air ambiant.
- Après total refroidissement des creusets, les peser de nouveau.

Calcul

$$\text{MES} = \frac{m_1 - m_0}{V_{ech}} * 1000 \quad \text{A.8}$$

Où m_1 est la masse du creuset plein de résidu et séché à 105°C (mg/L), m_0 masse du creuset vide (mg) et V_{ech} volume d'eau introduit (mL)