

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de KHEMIS MILIANA



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la technologie

Mémoire du Projet de Fin d'études
Pour l'obtention de diplôme

Master

En

Génie des procédés

Spécialité :

Génie pharmaceutique

Titre :

**Etude d'un nouveau polymère biodégradable issue
de l'huile de tournesol**

Réalisé par :

- Khelili Siham

- Hannou Hakima

Encadré par :

M^{eme} Halaimi F/Z

Année Universitaire 2015/2016

الملخص :

ينقسم العمل المنجز في هذه الأطروحة الى قسمين رئيسيين المرحلة الاولى تتضمن تركيب مماكبات جدد على أساس زيت عباد الشمس ، اما المرحلة الثانية فتتضمن دراسة التحلل البيولوجي لهذه المماكبات لهذا الغرض تمت أكسدة زيت عباد الشمس (HTE) لغرض تركيب المماكبات المتمثل في: مفاعلة (HTE) مع حمض السكسينيكفي وسطاسيتيل الألومنيوم أسيتونات.

في الجزء الثاني من العمل تمت دراسة تحلل مشتقات زيت عباد الشمس في وسط صلب (التربة) ، اظهرت النتائج ان معدل التحلل في التربة مرتفع

كلمات البحث: زيت عباد الشمس المؤكسد، البوليمرات القابلة للتحلل و المطاط

Résumé :

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse se divisé en deux grandes parties. La première à consisté à synthétisé de nouveaux polymères dérivés de l'huiles de tournesol. Pour cela, l'huile de tournesol a, d'abord, été modifier par époxydation. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été, ensuite, utiliser pour réaliser un synthèse qui est : Synthèse d'élastomère par réaction de l'huiles de tournesol époxydé avec l'acide succinique en présence de l'aluminium acétyle acétonate comme catalyseur.

Dans la seconde partie du travail, la biodégradation de l'élastomère a été étudiée dans un milieu solide. Les résultats ont été montrés que la biodégradation est très élevée dans le sol.

Mots clés : Huile de tournesol époxydée, polymères biodégradables, élastomère.

Abstract:

The present work aims to the synthesis of biodegradable polymers from epoxidized sunflower oil and to study their biodegradability. First the sunflower oil has been epoxidized "HTE" following previous work. After that, a type of synthesis is realized. rubber by reacting HTE with succinic acid using aluminium acetyl acetate as initiator and in the second step of work, the biodegradation level a sunflower oil derivatives has been carried at a lab. The test has been done in environment solide (wich is soil).

Results have shown that the sunflower oil derivatives into soil

Key words: Epoxidized sunflower oil, biodegradable polymers, rubber.

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Voici venu le moment de remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont joué un rôle ou participé à l'idée de ce mémoire, à son déroulement et à son aboutissement.

La présente étude a été réalisée à l'université Bounamaa Djilali de Khemis Miliana au sein du Laboratoire de génie de procédés du département génie des procédés et laboratoires chimie (01) et Microbiologie de département de science de la terre et de vie.

Nous remercier sincèrement Monsieur A.Khadraoui, Maître de conférences classe B à l'université Bounamaa Djilalai, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nous exprime aussi ma reconnaissance à M^{me}Oudah, Maître-assistante classe B à l'université Bounamaa, pour leur participation au jury de mémoire.

Nous tenons à remercier notre promotrice M^{me}Halaimi. F/Z pour nous avoir encadrés, ainsi que pour sa disponibilité, beaucoup de patience, de pédagogie et ses remarques constructives qui nous ont été très utiles tout long de travail.

Nous remercier également Mr hallal.A et Mr Boudjelale.F pour leurs accueils bienveillants, ses gentillesse, leurs précieux conseils et pour tous leurs explications qui nous ont éclairé le chemin de la recherche durant toute la période de formation.

Nos chaleureux remerciement vont à tous les responsable de l'laboratoire de génie des procédés, de chimie 1, et de microbiologie : M^{me} et M^{lle}Nassi .W,

Kebiti.N et M^{em}Mellal.H qui n'ont épargné aucun effort pour nous porter l'aide et aussi pour leurs conseils, et cela malgré leur emploi du temps chargé.

Nous n'oublierons pas de remercier M^r Rata.M chef de département de biologie.

Nous n'oublions pas d'adresser nos remerciements à tous nos enseignants qui ont contribué à notre formation.

Merci à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci.

Dédicace

Merci Allah "mon dieu" de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

« Que dieu les garde et les protège »

Je ne vous remercierai jamais assez. Vous avez fait en moi ce que je suis devenu aujourd'hui. Trouvez ici le fruit de tant d'années sacrifiées pour la réussite de votre fille.

Que le Bon Dieu vous accorde longue vie et santé de fer.

A mes frères :Mosstafa,Abdelghani,Abdelkader,Khaled.

A mes sœur : Mazori et Imen,Hanane.

A mon camarade Nabil.

Que ce travail soit pour vous un engagement afin qu'ensemble nous puissions persévérer et bâtir notre chère famille.

A mes amies :Abir,lamia,asma,Khadidja,Widad.

Aux familles Hannou.

A ma très cher binôme : Siham.

Toutes mes camarades de groupe génie pharmaceutique.

Hakima

Dédicace

Merci Allah "mon dieu" de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire " Ya Kayoum "

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère.

A mon père, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années des études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

« Que dieu les garde et les protège »

Je ne vous remercierai jamais assez. Vous avez fait en moi ce que je suis devenu aujourd'hui. Trouvez ici le fruit de tant d'années sacrifiées pour la réussite de votre fille.

Que le Bon Dieu vous accorde longue vie et santé de fer.

A mon marié : Ibrahim D.

A mes frères : Ahmed, Djamel, Ali, Abdelkader.

A mes sœur : Faïza et Nawel.

Que ce travail soit pour vous un engagement afin qu'ensemble nous puissions persévérer et bâtir notre chère famille.

A mes amies : Abir, lamia, ahlem, asmaa, Soumia, Wissam.

Aux familles Khelili et Doucha.

A mon très cher binôme Karima.

Toutes mes camarades de groupe génie pharmaceutique.

Siham

Sommaire

I.Introduction	1
Chapitre I : les huiles végétales	3
I.1. Les huiles végétales	3
I.2. Composition des huiles végétales	4
I.3. Utilisation des huiles végétales	5
I.4. Huile de tournesol	6
I.4.1. Définition	6
I.4.2. Les graine de tournesol	7
I.4.3. Composition de l'huile de tournesol.....	8
I.4.4. Caractéristiques de l'huile de tournesol.....	9
I.4.5.Utilisation de l'huile de tournesol.....	9
I.4.6.. Modification chimique de l'huile de tournesol	10
I.4.6.1.Epoxidation	10
Mécanisme de l'epoxydation.....	11
I.4.6.2.. Polymérisation par ouverture de cycle.....	11
Orientation de l'ouverture d'un époxyde ou régio-sélectivité.....	11
a) Ouverture d'un époxyde par catalyse acide.....	11
b) Ouverture d'un époxyde pae catalyse basique.....	12
c) Ouverture d'un époxyde dans milieu neutre.....	13
Chapitre II : Généralités sur le sol	14
II.1.1.Définition du sol	14
II.1.2.Constituions du sol	15
a) Fraction minérale et texture	16
b) Fraction organique.....	17

c) Les microorganismes du sol	17
Chapitre III : La biodégradation des polymères	19
III.1. Définition de la biodégradation	19
III.2. Biodégradation des polymères	19
III.2.1.Mécanismes de biodégradation.....	20
a) Hydrolyse chimique.....	20
b) Hydrolyse biologique.....	21
c) Oxydation biologique.....	21
III.2.2.Etapes de biodégradation.....	22
a) Détérioration du polymère ou biofragmentation.....	22
b) Bio-assimilation et minéralisation	22
III.3.Eléments, facteurs influençant la biodégradation.....	23
III.3.1. Condition de biodégradation.....	23
III.3.2. Facteurs biologique du milieu de dégradation.....	23
III.3.3.Paramètres intervenant dans la biodégradation.....	24
a) Paramètres Physico-chimiques.....	24
b) Paramétrés microbiologiques.....	24
c) Structure et propriétés des polymères.....	25
III.4.Principaux polymères dégradables.....	25

a) Polyesters aliphatique.....	25
• Polyéthylène téréphtalate (PET).....	25
• Polycaprolactones(PCL).....	26
• Acide polylactique (PLA).....	26
• Polyhydroxylacéates (PHA).....	27
b) Fibres de cellulose produites par une bactérie.....	27
Chapitre IV : Matériel et méthodes	28
IV.1. Produits utilisés.....	28
IV.2. Étude des propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol brute	29
IV.2.1. Les propriétés physiques.....	29
A. Détermination de l'indice de réfraction	29
B. Détermination du pH.....	29
V. 2.2. Les propriétés chimiques.....	30
A. Détermination de l'indice d'acide.....	30
B. Détermination de l'acidité.....	32
C. Détermination de l'indice de saponification.....	32
D. Détermination de l'indice d'ester.....	33
E. Détermination de la densité	33
IV.3. Modification de l'huile de tournesol et caractérisation	34
IV.3.1. Préparation de l'huile de tournesol époxydée.....	34
IV.3.2. Caractérisation de l'huile époxydée	36
IV.4. Synthèse d'élastomères à partir d'HTE et d'acide succinique.....	38
IV.5. Etude biodégradabilité de l'élastomère	39
IV.5.1. Caractérisation physico-chimiques et biologiques du sol.....	39
A. Analyses physico-chimiques du sol.....	39
A.1)- pH du sol (ISO 10390).....	39
A.2)- Granulométrie.....	39
A.3)- Mesure de l'humidité	39
A.4)- Détermination du phosphore assimilable.....	40
B. Analyse biologique de sol.....	40

B.1)-Dosage du carbone organique total	40
B.2)- Matière organique (MO).....	40
B.3)- Dosage de l'azote total.....	40
B.4) Biomasse microbienne.....	40
IV.5.2. Essais biodégradabilité de l'élastomère	42
IV.5.3.Détermination de demande d'oxygène.....	43
Chapitre VI: Résultats et discussions	43
V.1. Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile de tournesol.....	44
V.2. Mécanisme d'époxydation.....	44
V.3. Résultats de l'indice d'oxirane et le rendement de la modification.....	45
V.4. Résultats d'analyse de l'huile de tournesol brute par Spectrophotométrie Infra-rouge.....	46
V.5. Préparation de l'élastomère.....	48
VI.6. Testes de biodégradation.....	52
VI.6.1. Résultat des analyses physico chimique du sol.....	52
A. l'analyse granulométrique.....	52
B. Paramètre physico-chimique.....	53
VI.6.2. Etude de la biodégradation d'élastomères dans un milieu solide (sol).....	53
A. Résultat de dénombrement de la biomasse microbienne.....	54
B. Etude de la variation de la masse d'élastomère en fonction du temps à différentes températures (5°C, 25°C et 37°C).....	54
C. Perte de masse %.....	55
D. Analyse par spectroscopie FTIR d'élastomère après la biodégradation.....	57
E. Etude de la dégradation de la surface d'élastomère.....	57
F. Examen de la biodégradation par DBO5.....	59

Conclusion générale

Référence bibliographique

Annexe

Liste des abréviations

- AAA** : Acétyle Acétonate d'aluminium .
- ADN** : Acide Désoxyribonucléique.
- AG**: Acide gras.
- AGMI** : Acides Gras Mono-insaturés.
- AGPI** : Acides Gras Polyinsaturés.
- AGS** : Acides Gras Saturés.
- AS** : Acide Succinique.
- BF3** : Trifluorure de bore.
- CE** : Conductivité électrique
- DBO₅** : Demande biologique d'oxygène pendant 5 jours.
- HT** : Huile de tournesol.
- HTB** : Huile de tournesol brute.
- HTE** : Huile de Tournesol Epoxydée.
- KBr** : Bromure de potassium.
- KHP** : Potassium Hydrogène Phtalate.
- MO** : Matière organique.
- N** : Concentration normale (normalité).
- PBSA**: polybutylène succinate-co-butylène adipate.
- PCL** : Polycaprolactones
- PET** : Polyéthylène téréphtalate
- PH** : patentions métré
- PHA** : Polyhydroxyalcanoates
- PLA** : Acide polylactique
- TAG** : triacylglycérols
- UV**: Ultra violet

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1	Compositions des huiles.....	5
Tableau I.2	Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol.....	8
Tableau I.3	Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol.....	9
Tableau IV.1	Tous les produits utilisés.....	28
Tableau IV.2	Paramètres opératoires pour la synthèse d'élastomères.....	38
Tableau VI.1	Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol.....	44
Tableau VI.2	L'indice d'oxirane de l'huile de tournesol époxydé et le rendement de la modification	45
Tableau VI.3	Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée.....	48
Tableau VI.4	Résultats des réactions de synthèse d'élastomères en fonction des différents paramètres.....	48
Tableau VI.5	Composition granulométrique du sol de la région d'El Abadia.....	52
Tableau VI.6	Les caractéristiques de sol utilisé	53
Tableau VI.7	La variation du poids en fonction du temps à T=5°C.....	54
Tableau VI.8	La variation du poids en fonction du temps à T=25°C.....	54
Tableau VI.9	La variation du poids en fonction du temps à T=37°C.....	54
Tableau VI.10	La variation de perte de poids en fonction du temps à température déférente.....	56
Tableau IV.11	Résultat de DBO ₅	59

Liste des figures

Liste des figures :

Figure I.1	Formules générale de triesters	4
Figure I.2	La structure de l'huile de tournesol	7
Figure I.3	Plante de tournesol.....	7
Figure I.4	Graine de tournesol	8
Figure I.5	Méthodes d'époxydation des huiles végétales	11
Figure II.1	Le sol	14
Figure II.2	Composition de sol	15
Figure II.3	La répartition des éléments en poids et en volumes du sol.....	16
Figure II.4	Triangles des textures.....	17
Figure II.5	Les microorganismes du sol.....	18
Figure III.1	Mécanismes de dégradation par hydrolyse et oxydation biologique....	21
Figure III.2	Le processus de dégradation d'un plastique.....	23
Figure III.3	Structure générale des polyesters.....	25
Figure III.4	Structure des PCL.....	26
Figure III.5	Dimérisation de l'acide lactique et polymérisation du lactide en acide polylactique.....	26
Figure III.6	Structure des PHA (B, V).....	27
Figure IV.1	Détermination de l'indice de réfraction.....	29
Figure IV.3	Dosage de l'indice d'acide.....	31
Figure IV.4	Dosage de l'indice de saponification.....	33
Figure IV.5	Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de L'huile de tournesol commerciale (HT).....	35
Figure IV.6	Montage de l'epoxidation.....	36
Figure IV.7	Dosage d'indice d'oxirane	38

Liste des figures

Figure IV.8	Schéma générale du protocole de dénombrement.....	41
Figure IV.9	Boite de pétrie avant (a)et après (b) l'incubation	42
FigureIV.10	L'incubation d'élastomère dans le sol.	42
FigureIV.11	Détermination de la demande en oxygène.....	43
Figure V.1	Mécanisme réactionnel d'époxydation.....	45
Figure V.2	Spectre FTIR de l'huile de tournesol brute.....	46
Figure V.3	Spectre FTIR de l'huile de tournesol époxydee.....	47
Figure V.4	Photographie des élastomères synthétisés à différentes Proportions de réactifs.....	49
Figure V.5	Spectre FTIR de l'élastomère de formulation (15% AS à 0.8%AAA)) avant et réticulation.....	50
Figure V.6	Chaines réticulés des élastomères synthétisés.....	51
Figure V.7	Résultats de l'analyse granulométrique (%)	52
Figure V.8	Projection des Résultats de l'analyse granulométrique sur le diagramme de Texture	52
Figure V.9	La variation du poids des films plastiques en fonction du temps à Température différent (5°C, 25°C, 37°C).....	55
Figure V.10	La variation de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures.....	56
Figure V.11	Spectres FTIR de l'élastomère avant et après essai de biodégradabilité.....	57
Figure V.12	Surface de film plastique avant (a) et après b, (c), (d).....	58

Chapitre I : Les huiles végétales

I.Introduction.

Les huiles végétales sont constituées essentiellement (99%) de triacylglycérols (TAG) ou triglycérides qui sont des triesters constitués de trois molécules d'acides gras (AG) pour une molécule de glycérol. Les autres constituants tels que stérols, vitamines liposolubles et phospholipides sont mineurs (1%) [7].

I.1. Les huiles végétales

Les huiles végétales proviennent de la substance dure et ligneuse des graines ou du noyau et se trouvent enfermées dans les cellules oléifères sous forme de petites gouttes. On les retrouve dans l'enveloppe charnue du fruit. Elles sont présentes dans plusieurs plantes notamment des fruits du palmier et de l'olivier, du coprah, de l'arachide, des fleurs de tournesol ou de colza ou encore du coton ou du soja. Elles sont utilisées dans différents domaines de l'industrie tels que les secteurs agro-alimentaire, cosmétique, pharmaceutique et chimique.

Les huiles végétales comme les huiles d'origine animale sont constituées de 98% de triglycérides. Ce sont des triesters d'acides gras et de glycérol. Néanmoins, on observe des constituants mineurs. Il s'agit entre autres, d'acides gras libres, de phosphatides, de stérides et de cérides ou de triglycérides partiels. Ces constituants mineurs sont souvent présents dans les huiles brutes ou raffinées. L'hydrolyse des triglycérides permet d'obtenir le glycérol et des acides gras. Ces acides gras sont constitués d'une chaîne linéaire hydrophobe, d'un nombre pair d'atomes de carbone allant de 8 à 22 et d'une fonction acide ionisable. Ces acides gras peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons ; ce sont des acides gras mono ou polyinsaturés tels que l'acide oléique (C 18:1), l'acide linoléique (C18:2), l'acide linoléique (C18:3). Lorsque leur chaîne constitutive ne comporte pas d'insaturations, on dit que l'acide gras est saturé à l'exemple de l'acide stéarique (C18:0), l'acide palmitique (C16:0), l'acide myristique (C14:0) ou l'acide laurique C12:0). Une huile végétale est définie par les différents acides gras qui la composent en proportions variées [8].

I.2. Composition des huiles

Les huiles végétales et animales sont des triesters du glycérol HOCH-CHOH-CHOH et d'acides gras R-COOH. Leur formule générale peut s'écrire :

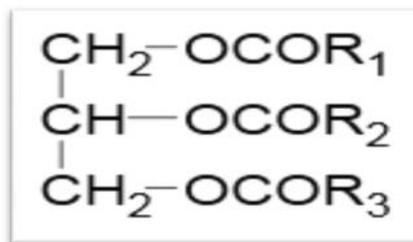
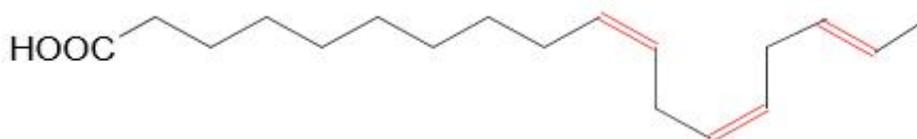


Figure I.1 : Formules générale de triesters [9].

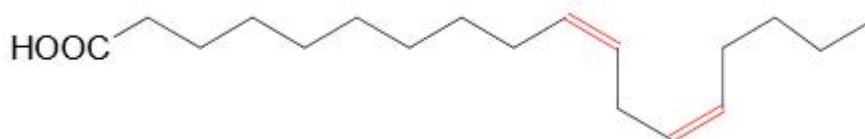
R_1 , R_2 , R_3 sont des longues chaînes alkyles (en majorité des acides gras en C_{12} , C_{14} , C_{16} ou C_{18} , saturés ou non). Les triglycérides peuvent être homogènes, c'est-à-dire que [$R_1=R_2=R_3$] ou mixtes lorsque R_1 , R_2 , R_3 sont différents. Plusieurs types d'acides gras entrent dans la composition de chaque huile les triglycérides sont le plus souvent mixtes. La différence de composition des huiles en acides gras modifie les caractéristiques physiques et chimiques des huiles. Ainsi, la température de fusion d'un triglycéride est très variable en fonction de la présence ou non de doubles liaisons et de l'isomérisation des insaturations des acides gras.

Des pourcentages élevés d'acide linoléique ou d'acide linoléique (respectivement diinsaturé et triinsaturé) ont un effet d'accélération de la vitesse d'oxydation de ces huiles. Les acides gras majoritairement présents dans les huiles végétales sont les suivants [9]:

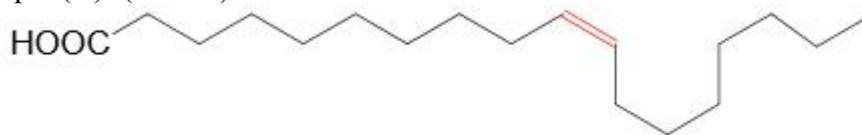
- Acide linoléique (Ln) : ($C_{18} : 3$)



- Acide linoléique (L): ($C_{18} : 2$)



- Acide oléique (O) :(C18 :1)



- Acide stéarique (S) (C18 :0)



Dans les acides gras présents dans les huiles végétales et à température ambiante, les doubles liaisons adoptent la configuration Z (cis). La nomenclature officielle voudrait que l'on appelle les isomères cis/trans : « isomères Z/ E ». Cependant, dans le cas des acides gras insaturés, la confusion n'est pas possible du fait de l'absence de ramifications et d'hétéroatomes [9].

La composition des huiles les plus courantes sont données dans le tableau(I.1).

Tableau I.1 : Compositions des huiles [9].

Huiles végétales	14 :0	16 :0	18 :0	18 :1	18 :2	18 :3	20 :0	20 :1
Colza	0,1	4,1	1,8	60,9	21	8,8	0,7	1
Maïs	0	0,2	0,1	2	25,4	59,6	1,2	0,4
Lin	0	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6	0	0
Olive		13,7	2,5	71,1	10	0,6	0,9	0
Palme	1	44,4	4,1	39,3	10	0,4	0,3	0
Soja	0.1	11	4	23,4	53,2	7,8	0,3	0
Tournesol	0	6,1	3,9	42,6	46,4	1	0	0

I.3.Utilisation des huiles végétales

Les principales grandes utilisations des huiles sont [10] :

- L'alimentation :
 - Les huiles de table.
 - Les graisses végétales, les graisses emulsionables (shortening).
 - Les margarines.
- Les savons : les nombreux dérivés obtenus à partir des constituants des huiles.

- La glycérine qui a de très nombreuses utilisations telle quelle (pharmacie, cosmétiques, composantes d'additifs divers...) ou sous forme de dérivés (polyesters, nitroglycérine...).
- Les acides gras et tous les dérivés lipochimiques des acides gras : alcools gras, aldehydes, acides sulfones, esters d'alcools gras...), on peut par des procédés appropriées remplacer le glycérol par d'autres alcools de poids moléculaires plus faible (méthylique ou éthylique), on obtient ainsi de nombreux produits et sous produits utilisables dans diverses industries de transformation : alcools gras, oléates, monoglycérides... (c'est le cas avec l'huile de palme). Il est très difficile de donner une liste complète de tous ces produits dérivés et de leurs applications et de décrire les processus pour leur obtention qui font appel à des techniques complexes de chimie industrielle et qui évoluent. On peut donner pour chacune des huiles les principaux grands types de produits que l'on peut obtenir.

Nombre de corps gras dont interchangeables dans les applications et il est généralement tenu compte de leur disponibilité sur le marché et surtout de leur coût.

I.4.huile de tournesol

I.4.1.définition de l'huile de tournesol

Elle est constituée à 98 % de triesters d'acides gras, le reste étant représenté par des stérols et des tocophérols (dont la vitamine E). La composition en acides gras de l'huile de tournesol classique (riche en acide linoléique de type oméga 6) en fait une huile qui supporte la cuisson.

Elle possède de bonnes qualités nutritionnelles à condition de veiller à bien équilibrer l'ensemble des acides gras de l'alimentation en général. Depuis quelques années, se développe également un type de tournesol qui contient de 60 à 80 % d'acide oléique.

- L'huile de tournesol est principalement utilisée pour l'alimentation humaine :
 - comme huile domestique, pure ou en mélange avec de l'huile de tournesol oléique et de l'huile de colza.
 - dans les margarines et autres produits agroalimentaires. Il existe également un créneau de marché pour l'huile de tournesol vierge, issue directement de la pression des graines.
- Les huiles de tournesol sont aussi valorisées pour leurs qualités de biodégradabilité dans des usages non alimentaires. Leurs principales applications dans ce domaine sont aujourd'hui la peinture, les liants de répandage pour bitume routier et le biocarburant Diester. Le tournesol oléique devrait trouver un marché très important dans ce secteur.

- La consommation totale d'huile de tournesol (tous usages confondus) dans l'Union européenne à 15 est d'environ 2 millions de tonnes, soit 16 % des huiles végétales consommées (2004) [10].

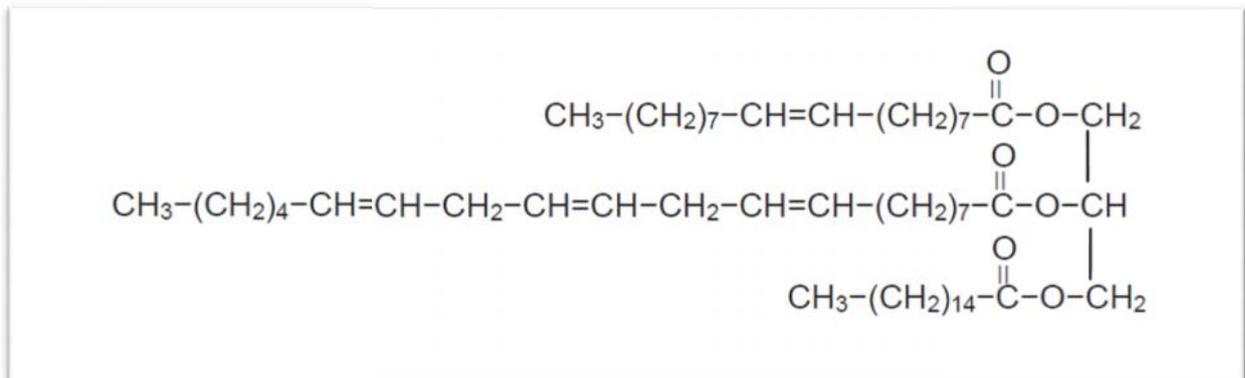


Figure I.2:La structure de l'huile de tournesol [11].



Figure I.3 : plante de tournesol.

I.4.2.Les graines de tournesol sont riches en huile:

Ces huiles de grande valeur sont d'abord destinées à l'alimentation humaine, même si leur valorisation énergétique (transformation en biocarburant diester) ou vers la chimie végétale prennent de l'importance.

Une fois ces huiles extraites des graines au moyen de procédés mis en œuvre dans des industries spécialisées (huileries ou usines de trituration), il reste un produit solide, le tourteau riche en protéines, ce coproduit a un grand intérêt pour l'alimentation des animaux d'élevage et remplace facilement le tourteau de soja importé [12].

La graine de tournesol se décompose en moyenne de 44% d'huile, 18% de protéines, 15% de cellulose, 9% d'eau et 14% d'autres matières [12].



Figure I.4:Graine de tournesol [12].

I.4.3. La composition de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides et de composés appelés composés mineurs car ils représentent moins de 1 % de l'huile raffinée.

L'huile de tournesol est classée dans les huiles hautement polyinsaturées. Elle comprend [13]:

- 12 % d'acides gras saturés
- 21 % d'acides gras mono-insaturés, dont 19,7 % d'acide oléique
- 67 % d'acides gras polyinsaturés comprenant essentiellement l'acide linoléique.

La variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol est présentée par le tableau I.2.

Tableau I.2 : Variation de la composition en % des acides gras dans l'huile de tournesol [13].

Nombre de carbone : instauration	Composition (%)
<14	< 0,4
14 :0	< 0,5
16 :1	< 1,0
18 :0	1,0 – 10
18 :2	14 – 65
18 :3	20 – 65
20 :0	< 0,7
20 :1	< 1,5
22 :0	< 1,0

I.4.4. Caractéristiques de l'huile de tournesol

- Caractéristiques physiques [14]:
 - Point de fusion = $-16^{\circ}\text{C} / 18^{\circ}\text{C}$
 - Densité à 20°C = 0,925
 - Viscosité (CST) à 20°C = 55 – 61.
 - L'indice de cétane (mesure de l'aptitude à l'auto-inflammation) est très faible dans le cas de l'huile de tournesol (48-50 pour le gasoil).
 - L'huile de pression à froid s'oxyde lors d'un stockage prolongé, et voit donc son indice de cétane augmenter, ce qui reste un avantage.
 - Elle ne subit pas de raffinage, de dégommeage, de neutralisation, ni de décoloration.
 - La miscibilité est excellente avec le gasoil, et on peut à tout moment s'approvisionner avec ce dernier.
- Caractéristiques chimiques:

L'huile de tournesol est un mélange composé à 95 % de triglycérides (formule $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$) et 5% d'acides gras libres, de stérols, de cires et de diverses impuretés. C'est une huile di-insaturée (dite semi-siccative) caractérisée par un indice d'iode de 132 et d'acidité de 0,05. Les principales caractéristiques chimiques sont présentées dans le tableau suivant

Tableau I.3 : Principaux critères chimiques de l'huile de tournesol [14].

Indice d'acide	0.05
Degré d'acidité	0.2
Indice de saponification	193.5
Indice de réfraction n_D	1.476

I.4.5. Utilisation d'huile

a. Alimentation humaine

Les huiles de tournesol sont excellentes pour l'alimentation humaine. Leurs profils en acides gras, oléique et polyinsaturés essentiels, sont le garant d'un bon équilibre nutritionnel de notre alimentation. Elles sont conditionnées seules ou en mélange avec d'autres types d'huiles. Elles servent aussi à la fabrication de margarines et d'autres produits alimentaires plus élaborés [15].

b. Alimentation animale

Les tourteaux de tournesol qui contiennent entre 32 et 36 % de protéines sont utilisés pour l'alimentation des animaux d'élevage : ruminants, porcs et volailles. Les quantités à apporter dans les aliments pour animaux sont adaptées à chaque conduite d'élevage. Ils peuvent se substituer en partie ou en totalité au tourteau de soja importé. A titre d'exemple, le tourteau de colza associé au pois peut constituer l'unique source de protéines pour l'alimentation des porcs en croissance [15].

c. Biocarburant :

Les huiles végétales de tournesol sont transformées en biocarburant diester (ou ester d'huile végétale) par la réaction de trans-estérification. Ce produit, qui représente 80% des biocarburants produits sur notre territoire, est ensuite incorporé dans les gazoles. D'origine renouvelable, son utilisation permet d'éviter plus de 50% d'émissions de gaz à effet de serre par rapport au gazole [15].

I.4.6. Modification chimique de l'huile de tournesol**I.4.6.1 Epoxydation**

L'époxydation sont utilisées dans le cas des huiles végétales, utilisant des peracides (peracétique ou performique acide). L'utilisation des peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie. La réaction d'époxydation doit se dérouler en solution pour éviter les réactions secondaires. De plus, elle nécessite, pour arriver à des rendements corrects, un bon contrôle des paramètres car si le pH devient acide ou si la température dépasse 60°C, les cycles époxydes peuvent réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupements hydroxyle d'une part et acétoxy d'autre part. L'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène est moins contraignante au niveau du pH, de la température et de l'utilisation de solvants et ne donne pas lieu à des réactions secondaires. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un catalyseur à transfert de phase afin d'obtenir de bons rendements.

Une deuxième méthode possible consiste à utiliser des dioxyranes, mais cette méthode est moins répandue pour les huiles végétales car la réaction est très sensible au pH, à la stœchiométrie et à la vitesse d'ajout des réactifs dans le milieu [16].

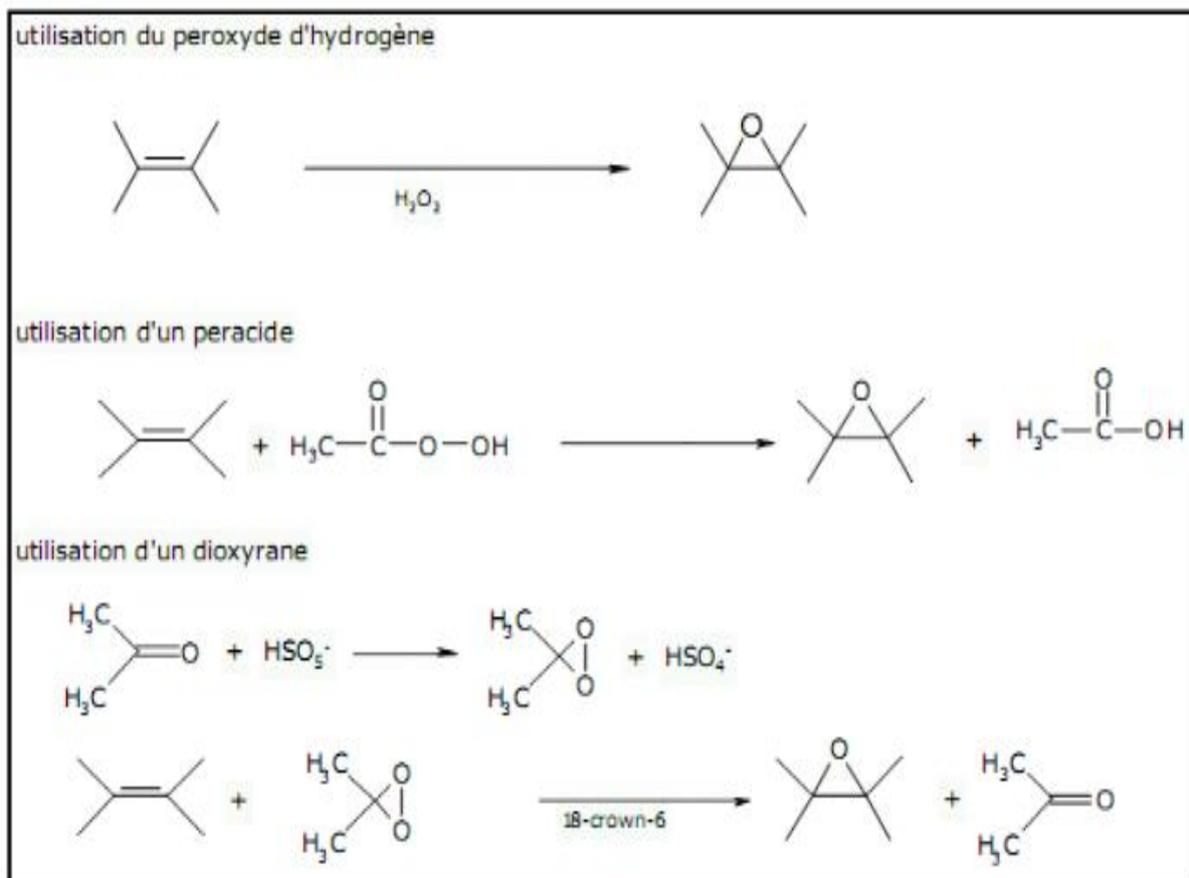


Figure I.5 : Méthodes d'époxydation des huiles végétales [17].

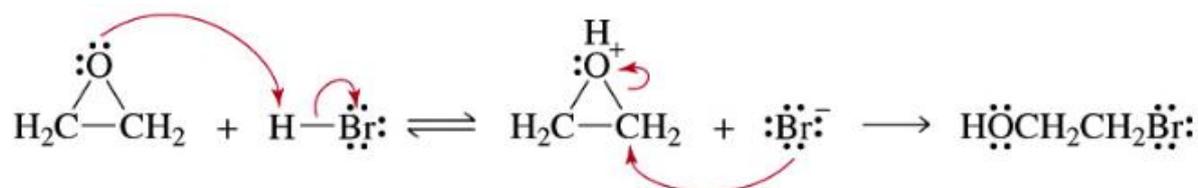
I.4.6.2. Polymérisation par ouverture de cycle

L'ouverture des cycles époxydes peut se faire en milieu acide ou milieu basique et neutre [18].

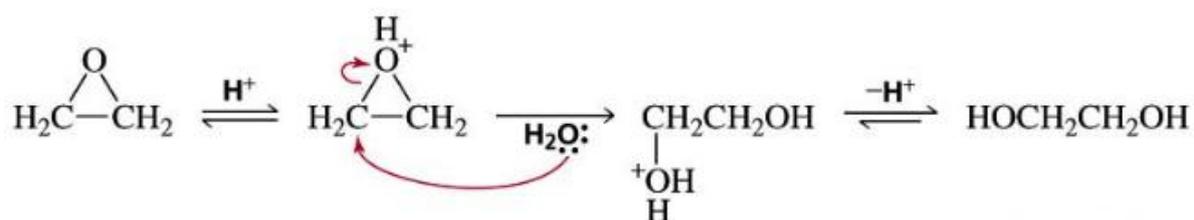
a. En milieu acide

En milieu acide, la première étape consiste en une protonation de l'oxygène de l'époxyde. Au cours de la deuxième étape, la base conjuguée de l'acide ou les molécules de solvant attaquent indifféremment l'un des deux carbones de l'époxyde symétrique [18].

1^{er} Cas : l'action de l'HBr

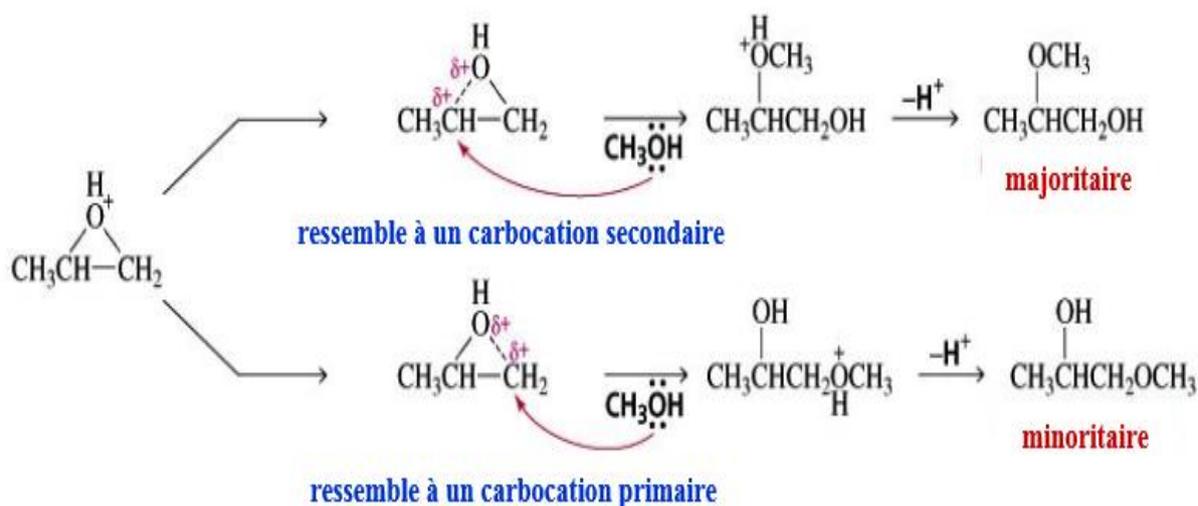


2^{ème} Cas: Hydrolyse acide



3^{ème} Cas l'époxyde substitué :

Au cours de la deuxième étape, la nucléophile attaque le carbone le plus substitué.



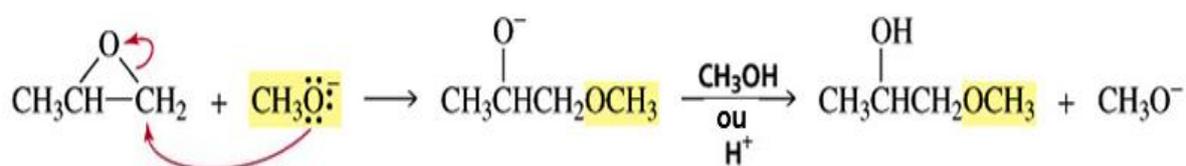
b. En milieu basique

En milieu basique, l'ouverture de l'époxyde suit un mécanisme SN2. La nucléophile attaque le carbone le moins encombré du cycle [18].

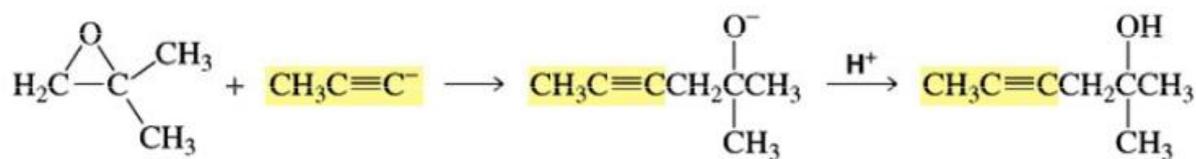
- Action d'un organomagnésien



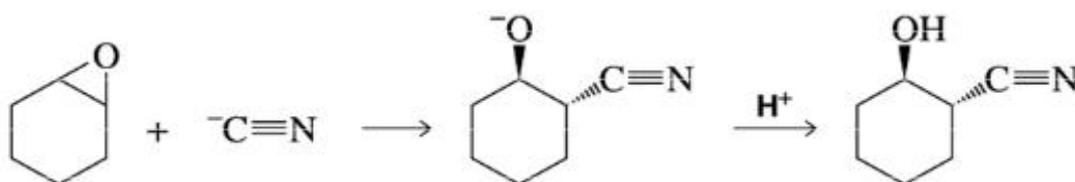
- Action d'un méthanolate sur un époxyde dissymétrique



- Action d'un alcynure sur un époxyde dissymétrique

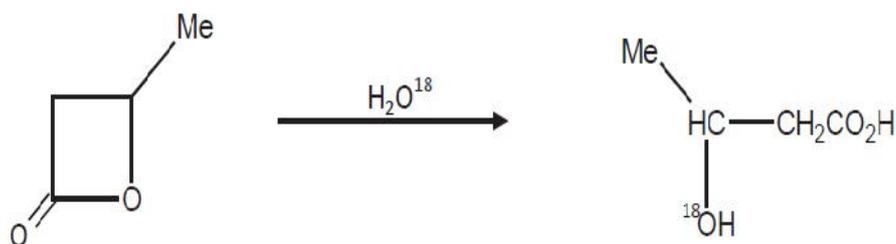


L'ouverture des époxydes dans ces conditions se traduit par une addition anti.



c. En milieu neutre

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



Un solvant polaire contribue à la solvation du carbocation potentiel et favorise, en priorité, l'attaque de ce dernier. Par contre ce carbocation ne reçoit pas de contribution importante de la part d'un solvant apolaire, et dans ce cas c'est le gêne stérique qui détermine l'orientation de l'ouverture [19].

Chapitre II. Généralités sur le sol

II.1.Généralité sur le sol

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

II.1.1.Définition de sol

Le sol est un volume qui s'étend depuis la surface de la terre jusqu'à une profondeur marquée par l'apparition d'une roche dure ou meuble, peu altérée ou peu marquée par la pédogenèse.

L'épaisseur du sol peut varier de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres, ou plus. Il constitue, localement, une partie de la couverture pédologique qui s'étend à l'ensemble de la surface de la terre. Il comporte le plus souvent plusieurs horizons correspondant à une organisation des constituants organiques et/ou minéraux (la terre).

Cette organisation est le résultat de la pédogenèse et de l'altération du matériau parental. Il est le lieu d'une intense activité biologique (racines, faune et microorganismes)[20].



Figure II.1 : Le sol [20].

II.1.2. Constitution de sol

Le sol comporte trois fractions:

- Une fraction solide (insoluble dans l'eau) qui, du fait de la double origine du sol, contient à la fois des éléments minéraux (sables, limons, argiles) et des éléments organiques (matière organique dont l'humus).
- Une fraction liquide : contenant des éléments solubles dissous dans l'eau.
- Une fraction gazeuse : (l'atmosphère du sol) composée d'air et de gaz provenant de la vie microbienne et de la décomposition de la matière organique. Les proportions respectives de ces trois fractions varient suivant le type de sol et suivant la saison

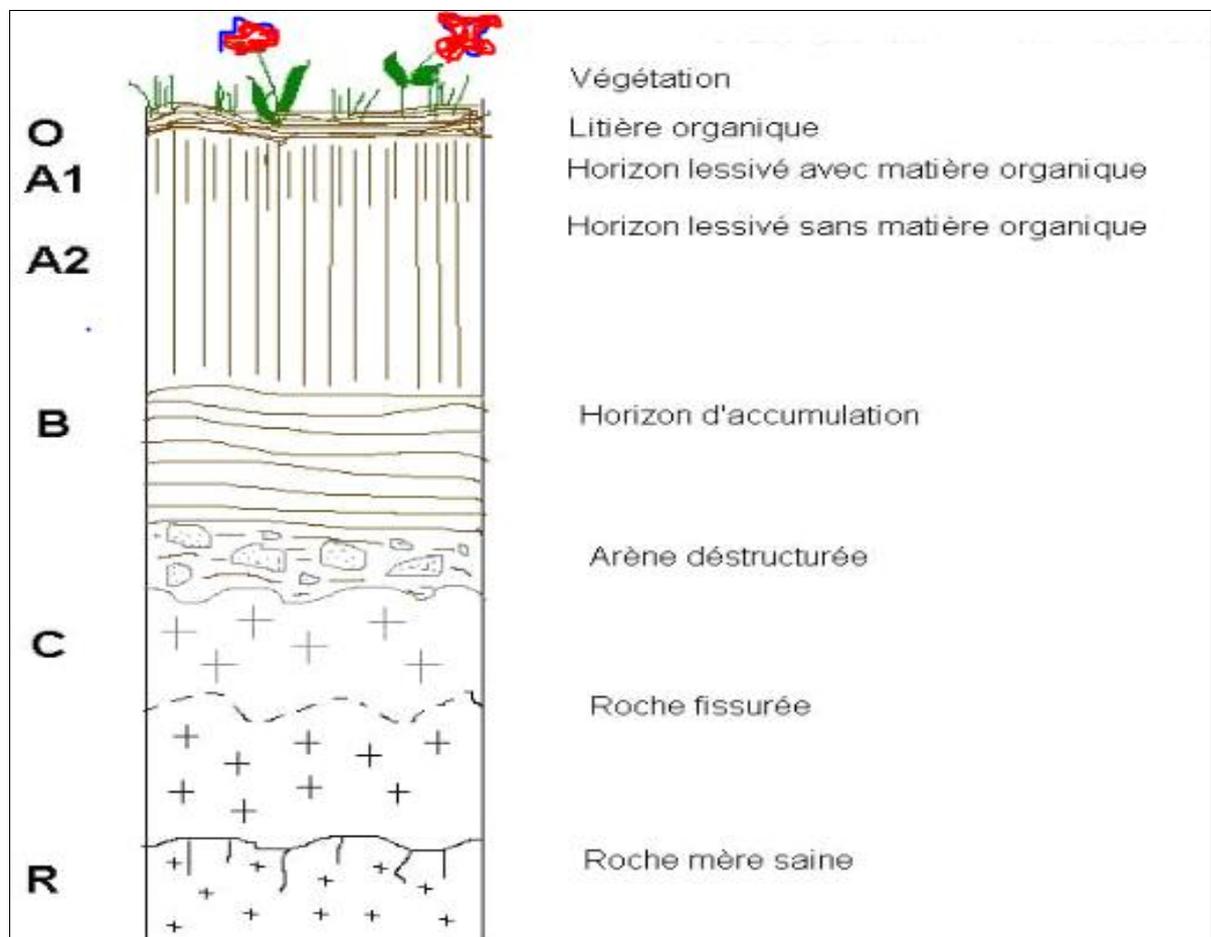


Figure II.2: Composition de sol.

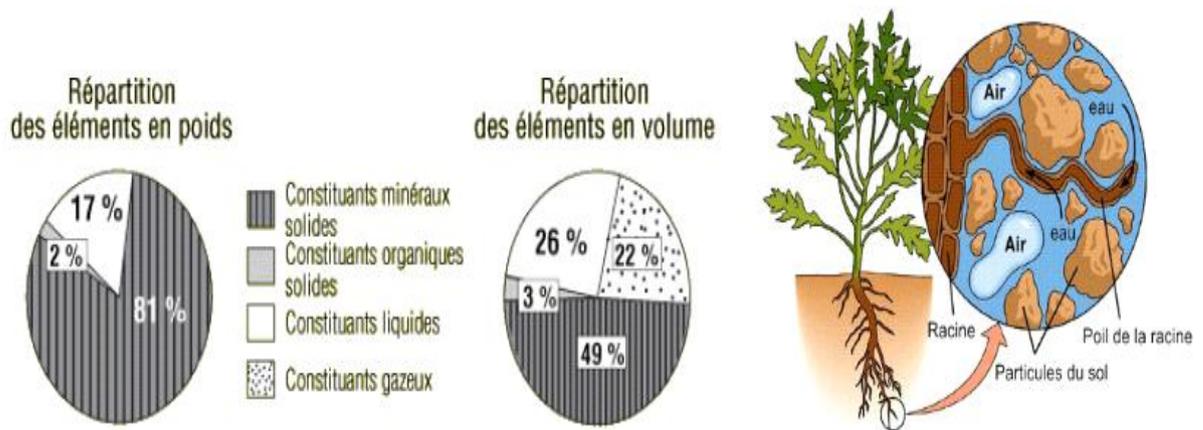


Figure II.3 : la répartition des éléments en poids et en volumes du sol.

a).Fraction minérale et texture

La fraction minérale est principalement constituée de minéraux primaires (quartz, micas) et de minéraux secondaire, les oxydes métalliques ou les argiles. Rapporte que la fraction minérale n'intervient pas ou peu dans la sorption des polluants organiques sauf quand la teneur en carbone organique du sol est faible.

Fraction minérale et texture conditionnent la circulation de l'air et de l'eau dans le sol.

La texture du sol est à la base (presque) de toutes les autres propriétés. C est la propriété du sol qui traduit de manière globale la composition granulométrique de la terre fine. La texture constitue un caractère fondamental du sol, car elle influe sur:

- La perméabilité du sol à l'eau et à l'air :

Redliche et verdure dans leur revue en 1975 parlent de l'indépendance du taux de la matière organique et la perméabilité. Le critère retenu pour mesurer la perméabilité est la vitesse de percolation de l'eau exprimée en cm³/heures. Le taux élevé de matière organique n'implique pas forcément une bonne perméabilité. Cependant, son degré de décomposition a une influence sur cette dernière: plus la matière organique est décomposée, plus la perméabilité n'est faible et vice versa

- La rétention de l'eau :

Sous forme de vapeur et de liquide, l'eau occupe environ un quart du volume d'un sol. Quand ce dernier est saturé, l'eau qui percole à travers une tranche du sol le fait sous l'influence de la gravité. La teneur en air est complémentaire de la teneur en eau, puisque ces deux fluides se partagent l'espace interstitiel.

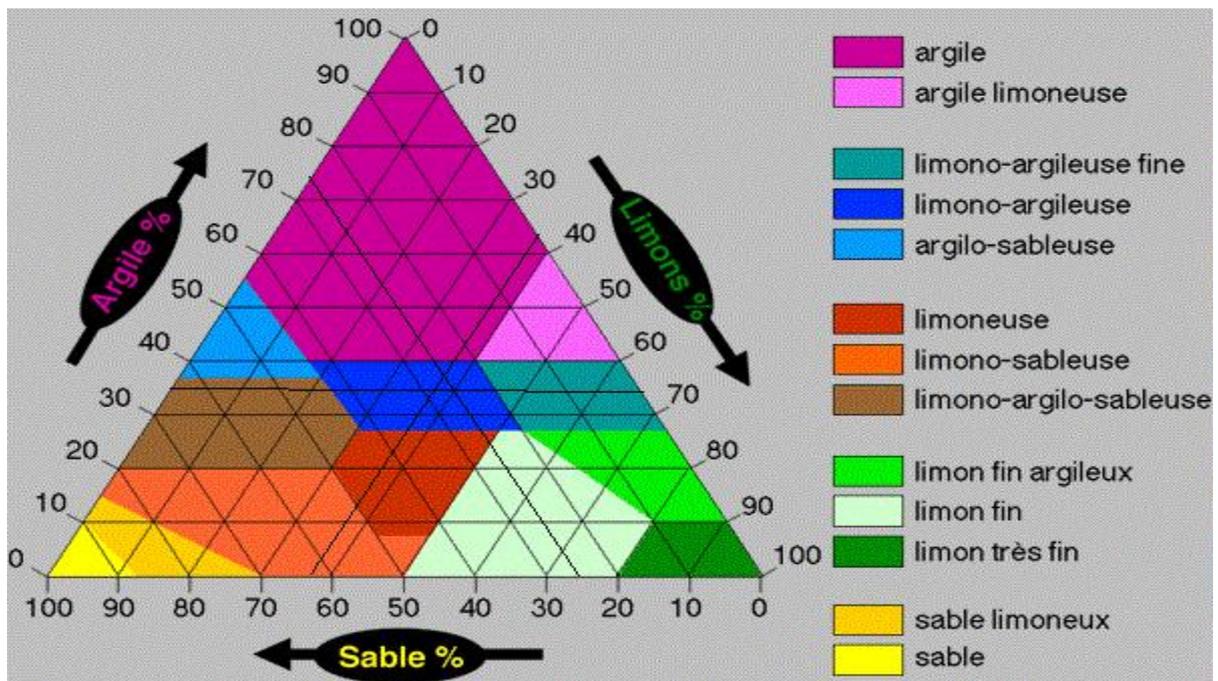


Figure II.4 : triangles des textures.

b).Fraction organique

La fraction organique est formée en grande partie de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et de tanins en plus faibles pourcentages, venant de la matière décomposée. Cette matière organique contient également de petites quantités de protéines et des fragments d'hydrates de carbone, des composés aminés, phénoliques ou aromatiques issus de l'activité biologique. Atteste que cette fraction intervient fortement dans la sorption des composés organiques tels que les HAP (hydrocarbure aromatique polycyclique).

c).Les microorganismes de sol

Les microorganismes du sol sont constitués de 5 principaux groupes: les virus, les bactéries, les actinobactéries, les champignons et les algues.

Mais les bactéries, les actinobactéries et les champignons représentent l'essentiel de la biomasse microbienne du sol [20].

• Les bactéries

Ce sont des procaryotes unicellulaires de formes très diverses. Leur taille peut varier entre 0,3 et 3 μm . Leur classification était habituellement basée sur des caractères

phénotypiques incluant par exemple la morphologie des cellules (bâtonnets, cocci, bacilles) la structure de la paroi cellulaire (gram positif, gram négatif) la présence d'endospores, la mobilité des cellules et la position des flagelles et aussi sur des groupes nutritionnels (hétérotrophes et autotrophes).

Fondamental dans les cycles de l'azote (ammonification, nitrification, dénitrification, fixation symbiotique de N_2), du carbone (décomposition et minéralisation) du phosphore, du soufre, et dans le recyclage des déchets et des polluants comme les pesticides. Elles interviennent également dans le maintien de la structure du sol, par la formation d'agrégats.

- **Les actinobactéries**

Ils forment le groupe des actinomycètes. Ce sont des bactéries filamenteuses hétérotrophes et la plupart sont des gram-positifs. Ces bactéries possèdent un mycélium ramifié dont le diamètre (0,5-1,5 μ m) est plus fin que celui des champignons.

Leur classification est basée sur la structure de l'appareil végétatif (bâtonnets ou mycéliums); le mode de reproduction (fragmentation, formation de conidies végétative ou sporangiospores sexuel).

- **Les champignons**

Les champignons sont des eucaryotes dotés d'une structure filamenteuse végétative appelée mycélium.

La plupart sont des eumycètes, ils ont une membrane chitineuse, et leur organe reproducteur est dépourvu de flagelles. Les Eumycètes sont constitués de quatre principaux groupes qui diffèrent par la structure de leur mycélium et de leur organe reproducteur survivant dans le sol: les zygomycètes, les ascomycètes, les basidiomycètes et les deutéromycètes.

La majorité des grands groupes taxonomiques de champignons sont tous hébergés dans le sol. Elles présentent une grande diversité, des études récentes estiment le nombre d'espèces à 1,5 millions approximativement.



Figure II.5 : Les microorganismes du sol [20].

Chapitre III : La biodégradation des polymères

III.1.Définition

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par une perte des propriétés mécaniques et une modification chimique (photodégradation, oxydation, hydrolyse, thermodégradation) ainsi que par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons) qui permettra au matériau dégradé d'être converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O) ou en méthane (CH_4) et éventuellement en biomasse et résidus.

L'action de biodégradation peut être mesurée par des tests standardisés au cours d'une période déterminée, et ce, dans des conditions simulant l'environnement final dans lequel le polymère sera disposé, selon le standard ASTM D6813. La norme ASTM D 6400-99 définit le plastique biodégradable comme étant un plastique dont le résultat de biodégradation sera issu de l'action de microorganismes présents dans la nature comme les bactéries, les champignons et les algues [20].

III.2.Biodégradation des polymères

Les matériaux polymères peuvent être dégradés par voie chimique, physique et/ou biologique et il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation. Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau [21].

Elle est généralement accompagnée d'une fragmentation. D'autres terminologies existent et varient selon les auteurs, les méthodes de mesures ou le site de biodégradation (sol, eau, compost, décharge).

D'une manière générale, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement et la définition suivante semble faire l'unanimité : "un matériau est dit 'biodégradable' s'il est dégradé par des micros organismes.

Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO_2 et/ou de CH_4 et, éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement".

Il découle de cette définition que "la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO_2 et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse"[21].

III.2.1 Mécanismes de biodégradation

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes et font intervenir une suite de phénomènes qui, sommairement, sont les suivants [21] :

- une première phase correspondant à une détérioration du produit, appelée désintégration. Elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV, ou thermique comme la phase pasteurisation en compostage).

Les micros organismes ou d'autres être vivants (vers de terre, insectes, racines, voire rongeurs) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de bio fragmentation.

Cette première phase est très utile car elle a pour résultat le morcellement du matériau qui, ainsi, sera plus facilement accessible aux micros organismes (augmentation de la surface de contact)

- une deuxième phase correspondant à la biodégradation proprement dite. Il s'agit ici de l'attaque du matériau par les micros organismes qui vont, grâce à leurs enzymes le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄ et d'eau.

Cette deuxième phase est souvent concomitante à la première. La biodégradabilité peut être partielle ou totale d'où le concept de "plastique biodégradable environne mentalement acceptable" introduit par certains auteurs. Lorsque la biodégradation est partielle, les résidus ou sous-produits doivent être non toxiques pour l'homme et l'environnement [21].

a. Hydrolyse chimique

D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse.

L'hydrolyse basique du poly (acide lactique) (PLA) engendre une rupture statistique de la chaîne alors que l'hydrolyse acide engendre une dégradation en bout de chaîne. Dans le cas du PLA (et des poly (α -esters) de manière générale), le mécanisme d'hydrolyse est clairement désigné comme une étape prédominante de la dégradation [22].

Le pourcentage de rupture de liaisons ester déterminé par FTIR est peu différent en présence ou en absence de micro-organismes. L'hydrolyse conduit à la libération de fragments moléculaires de plus petites tailles. Ces fragments peuvent catalyser l'hydrolyse et diffuser dans le milieu extérieur où ils pourront être assimilés par les micro-organismes.

b. Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par des enzymes appelées oxydoréductases [22].

Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes sont les suivantes (figure III.1):

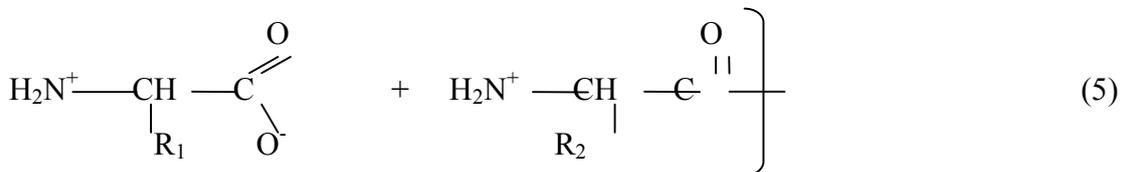
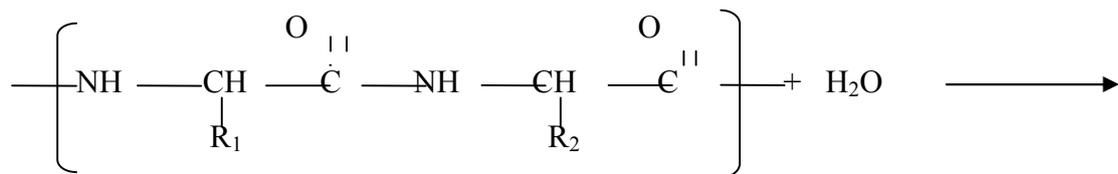
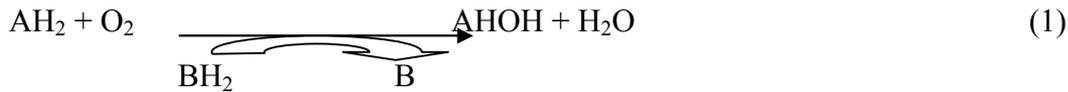


Figure. III.1. Mécanismes de dégradation par hydrolyse et oxydation biologique [22].

c. Hydrolyse biologique

Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes.

En fonction du type de liaison à hydrolyser, un nombre important d'enzymes est utilisé. En général, ce sont des dépolymérisés (hydrolases par exemple). Les liaisons glycosuriques, peptidiques et ester sont affectées par ce type de réaction. Diverses enzymes pouvant hydrolyser la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) et d'autres copolyesters Comme le poly (butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA) ou encore certains polyester amide commerciaux comme le BAK produit par la société Bayer ont été mises en évidence[22].

III.2. Etapes de biodégradation

a. Détérioration du polymère ou bio fragmentation

Détérioration du biopolymère (biofragmentation) Cette étape correspond soit à une détérioration physicochimique du produit (mécanique, chimique ou thermique, telle que stress, lumière ou chaleur) ou à une biofragmentation du produit par des êtres vivants (vers de terre, bactéries, champignons, insectes). Le résultat de cette biofragmentation, soit le morcellement, permet d'augmenter la surface qui sera en contact avec les microorganismes lors de la seconde étape [23].

b. bioassimilation, minéralisation

Bioassimilation, minéralisation La bioassimilation, soit la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes, permet de transformer le polymère en métabolites qui sont assimilés par les microorganismes et enzymes, pour finalement être minéralisés.

Le processus de minéralisation, nécessaire pour que soit complet le processus de biodégradation, résultera en molécules simples comme le CO_2 , le CH_4 , l' H_2O et une nouvelle biomasse Les tests de biodégradation utilisent la quantification des émissions produites pour confirmer le taux de dégradation, prouvant que le matériel entre dans un cycle du carbone et ne s'est pas tout simplement détérioré en particules microscopiques persistant dans l'environnement[23].

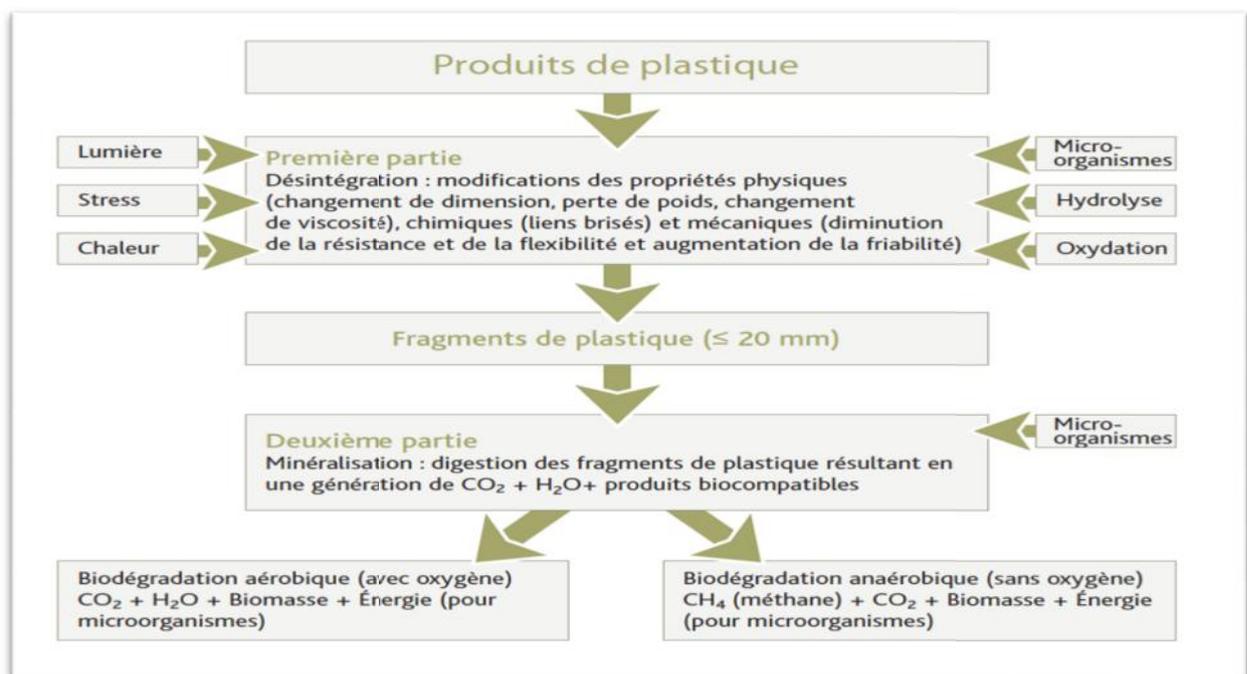


Figure III.2. Le processus de dégradation d'un plastique [24].

III.3. Eléments, facteurs influençant la biodégradation

III.3.1. Condition de biodégradation

Le processus de biodégradation peut se traduire par les réactions chimiques suivantes selon les conditions aérobies ou anaérobies [25-26].

a) **Conditions aérobies** : C polymère + O₂ \longrightarrow CO₂+ H₂O + sels + résidus + biomasse

b) **Conditions anaérobies** : C polymère \longrightarrow CH₄+ CO₂ + H₂O + sels + résidus + biomasse.

III.3.2. Les facteurs biologiques de la biodégradation

Il apparait de plus en plus clairement que les micro-organismes jouent un rôle majeur dans l'organisation, le fonctionnement et l'évolution de la plupart des écosystèmes [27].

Le terme de microorganismes englobe un groupe d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart unicellulaires.

Deux grands ensembles se distinguent : Les procaryotes et les eucaryotes.

- Les Procaryotes : sont caractérisés par des cellules dépourvues de noyau. Ces cellules renferment un seul chromosome forme d'acide désoxyribonucléique (ADN) situé dans le cytoplasme.
- Les eucaryotes : contient un noyau, organelle limitée par une enveloppe, renfermant le matériel génétique sous forme d'ADN, molécule majeure des chromosomes. Les bactéries sont des Procaryotes et les autres organismes (algues, mycètes, protozoaires, plantes et animaux supérieurs) sont des eucaryotes [27].

III.3.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories [28]:

a. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenants dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Trois éléments rentrent en ligne de compte : (1) la température qui favorise l'activité microbienne, (2) la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des microorganismes de s'exprimer et (3) le pH.

Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature [28].

b. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi certains matériaux sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol.

D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène « d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophilie, porosité) [28].

c. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation (agencement des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation [28].

Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Parmi les autres facteurs, on peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation; enfin, la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère, telles que les liaisons ester et même des doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci.

III.3.4.principaux polymères dégradables

A) polyesters aliphatiques

La structure générale des polyesters est présentée dans figure III.3. Les radicaux R peuvent être aromatiques ou aliphatiques [29].

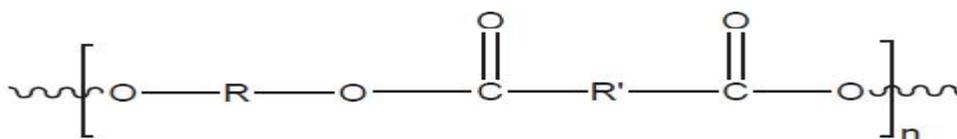


Figure. III.3. Structure générale des polyesters [29].

- **Polyéthylène téréphtalate (PET)**

Le PET conventionnel est très stable et non dégradé à cause de ses fonctions esters aromatiques. En revanche, on peut le rendre dégradé en remplaçant 75 % des fonctions

aromatiques, et ce, en faisant réagir sur l'éthylène-glycol un mélange d'acide téréphtalique (aromatique) et d'acide adipique (aliphatique). Le polyester obtenu est biodégradable. La vitesse de biodégradation ainsi que les propriétés mécaniques du PET dépendent de sa composition [29].

- **Polycaprolactones (PCL)**

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

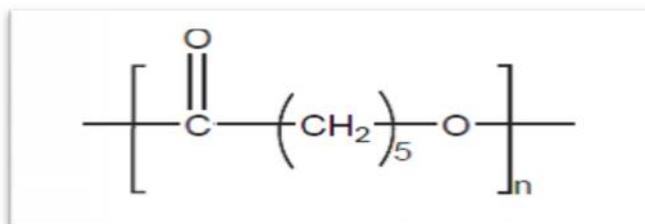


Figure III.4. Structure des PCL [29].

Les PCL sont utilisés pour obtenir des polyuréthanes conventionnels mais aussi comme polymères biodégradables. Ils peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec un polymère naturel comme l'amidon [29,30].

- **Acide polylactique (PLA)**

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

La fermentation donne naissance à l'acide lactique. La polymérisation directe ne donne naissance qu'à des oligomères de faibles masses moléculaires. Industriellement, on passe par la dimérisation de l'acide lactique purifié pour obtenir le lactide, qui est ensuite polymérisé par ouverture de cycle, en présence de l'octoate de l'étain comme catalyseur, (figure II.5). Un polymère de masse moléculaire élevée est obtenu [31].

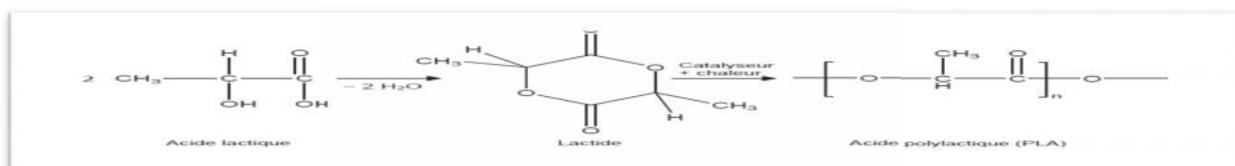


Figure III.5: Dimérisation de l'acide lactique et polymérisation du lactide en acide polylactique[31].

- **Polyhydroxyalcanoates (PHA)**

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

L'obtention du polymère passe par une étape d'extraction et de purification après broyage de la partie de la plante comportant le polymère [31].

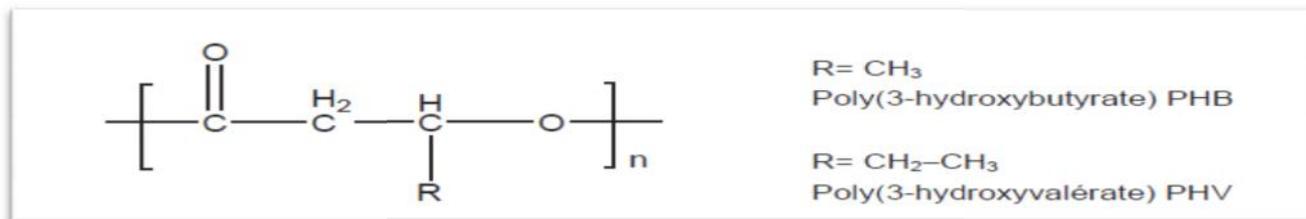


Figure. III.6. Structure des PHA (B, V) [31].

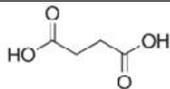
b). Fibre de celluloses produites par une bactérie

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

Chapitre IV : Matériel et méthodes

IV.1. Produits utilisés

Tous les produits utilisés dans l'époxydation et la synthèse de l'élastomère sont donnés dans le tableau IV.1.

Produit	Formule Chimique	Densité	Poids molaire	Fournisseur
Huile de Tournesol brute	/			CEVITAL
Peroxyde de dihydrogène (30%)	H ₂ O ₂	1,11	34,02	Biochem Chemopharma
Acide Formique (98%)	HCOOH	1,22	46,03	Panreac Quimica SA
l'acide succinique (99%)		/	118,09	Fluka
Ethanol (96% v/v)	CH ₃ CH ₂ OH	0,81	46,07	Scharlau
Aluminium acetyl acetonate	Al (C ₅ H ₇ O ₂) ₃	/	324,31	Fluka chemika
Acide acétique glaciale (99,9-100%)	CH ₃ COOH	1,05	60,05	Riedel-de-Haën
Acide bromhydrique (40%)	HBr	/	80,9	Biochem Chemopharma
Potassium Hydrogen phtalate (99,5%)	C ₈ H ₅ KO ₄	/	204,23	
Violet de gentiane Hexamethylpararosaniline chloride	(C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl)	/	407,98	Sigma-Aldrich
Acide Hydrochlorique (37%)	HCl	1,183-- 1,189	36,461	CARLO ERBA

IV.2. Étude des propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol brute

IV.2.1. Les propriétés physiques

A. Détermination de l'indice de réfraction

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un réfractomètre. Le produit étalon de qualité pour la réfractométrie servant à ajuster le réfractomètre est l'eau distillée (1,333). Mettre une quantité de l'échantillon dans la lame de réfractomètre et lire la valeur [37].



Figure IV.1 : Détermination de l'indice de réfraction de l'huile de tournesol[37].

A. Détermination du pH

Le pH exprimé par une valeur numérique, indique si une solution est acide ou basique, il représente aussi la concentration en ions hydrogène d'une solution aqueuse. La détermination du pH est effectuée à l'aide d'un pH-mètre (au minimum 3 fois)[38].

IV. 2.2. Les propriétés chimiques

A. Détermination de l'indice d'acide

Il exprime la masse de potasse (exprimée en mg) nécessaire pour neutraliser les acides gras libres contenus dans 1 g de matière grasse. Cet indice est déterminé à température ambiante. On distingue deux formes d'acidité [39]:

Acidité totale : c'est la quantité de base, pour neutraliser tous les constituants acides présents dans un gramme de matière grasse.

Acidité forte : c'est la quantité de base, pour neutraliser les constituants à acidité forte présents dans un gramme de matière grasse.

- **Principe**

On dose une quantité connue de corps gras par une solution d'hydroxyde de potassium dans l'éthanol (potasse alcoolique), en présence de phénolphthaléine. Cela revient à un dosage acido-basique direct dont l'équation serait la suivante :



- **Mode opératoire**

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

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

Où,

V : volume, en millilitres, de KOH pour neutraliser.

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

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

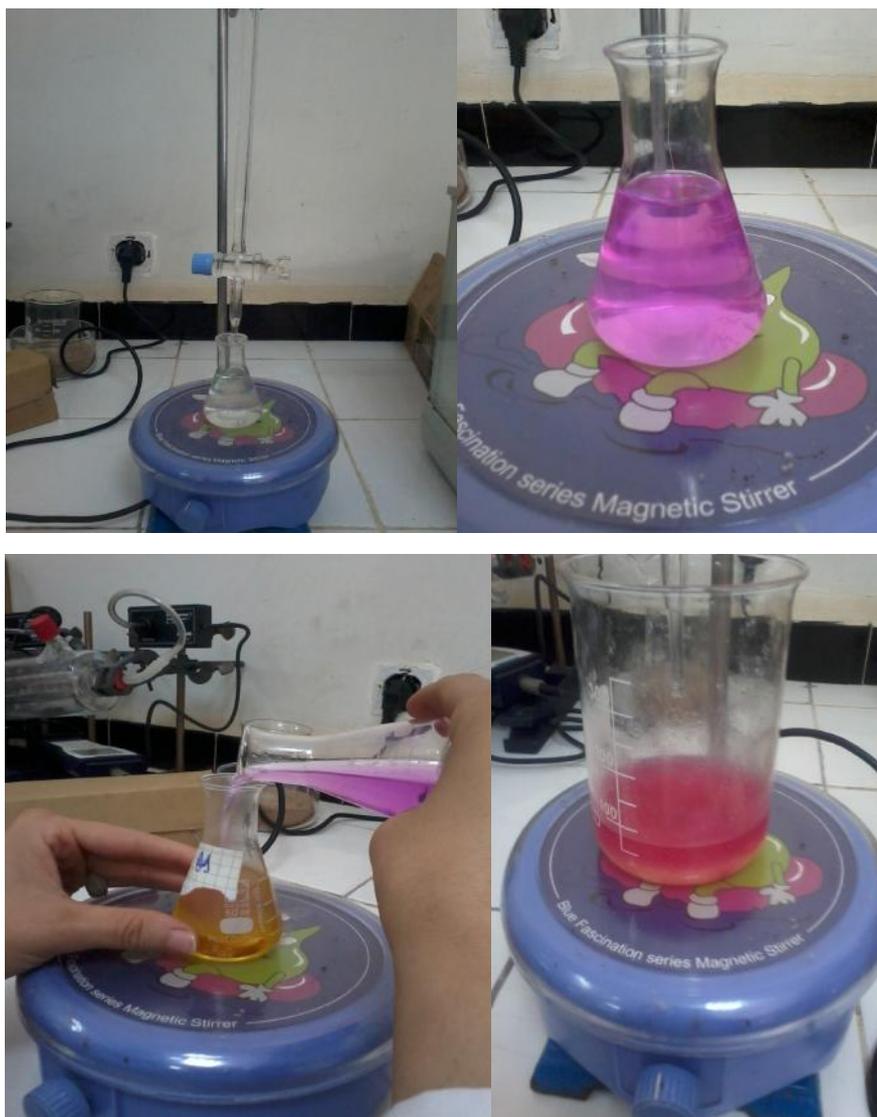


Figure IV.3 : Détermination de l'indice d'acide de l'huile de tournesol.

B. Détermination de l'acidité

C'est le pourcentage d'acide gras libre exprimé selon la nature du corps gras en acide oléique, palmitique ou l'aurique de poids moléculaires respectifs 282, 256, 200 g. L'acidité oléique est utilisée pour les corps gras sauf l'huile de palme dont l'acidité est exprimée en acide palmitique et les graisses l'aurique (cophrah palmiste) dont l'acidité est exprimée en acide l'aurique et l'huiles de crucifères (colza et moutarde) dont acidité exprimée en acide érucique[40].

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

C.Détermination de l'indice de saponification

L'indice de saponification (Is), est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire à la neutralisation des acides libres et la saponification des esters présents dans un gramme d'huile [41].

- **Principe**

On hydrolyse les esters par chauffage, dans des conditions définies, en présence d'une solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium, et le dosage de l'excès d'alcalin par une solution titrée d'acide chlorhydrique.

- **Mode opératoire**

Dans un ballon, on introduit la solution provenant de la détermination de l'indice d'acide, on ajoute 25 mL de la solution d'hydroxyde de potassium (0.5 mol/L). On adapte le tube en verre ou un réfrigérant et on place le ballon sur le bain d'eau bouillant et on les laisse pendant 1 h. On laisse refroidie puis on démonte le tube et on ajoute 20ml d'eau puis 5 gouttes de la solution de phénolphtaléine. On titre l'excès d'hydroxyde de potassium avec la solution d'acide chlorhydrique. L'indice de saponification Is est donné par la formule suivante:

$$I_S = 28.05 \times ((v_0 - v_1) / M)$$

Ou' :

v_0 : volume (ml) de la solution d'acide chlorhydrique utilisé pour l'essai à blanc.

v_1 : volume (ml) de la solution d'acide chlorhydrique utilisé.

m : masse (g) de la prise d'essai.



Figure IV.4: Détermination de l'indice de saponification de l'huile tournesol.

D. Détermination de l'indice d'ester

L'indice d'ester (I_E) est le nombre en milligramme d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire à la neutralisation des acides libérés par l'hydrolyse des esters contenus dans un gramme d'HE. L'indice d'ester est donné par la relation suivante[42]:

$$I_E = I_S - I_A$$

E. Détermination de la densité

La densité ou densité d'un corps ou densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence.

Pour les liquides et les solides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C.

Dans le cas de gaz ou de vapeur, le corps de référence gazeux est l'air, à la même température et sous la même pression.

La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure¹.

Il ne faut pas confondre la densité d'un corps, sans dimension, avec la densité d'une grandeur qui est le rapport statistique, dimensionnel, d'une grandeur physique donnée sur un élément d'espace

(longueur, surface ou volume), utilisé pour apprécier la répartition de cette grandeur, comme c'est le cas par exemple pour la densité surfacique d'une population, la masse surfacique, la charge surfacique, la concentration surfacique, etc.

- **Expression de la densité**

La densité, notée d , s'exprime de la sorte :

$$d = \frac{\rho_{\text{corps}}}{\rho_{\text{réf}}}$$

Où ρ_{corps} est la masse volumique du corps considéré, et Où $\rho_{\text{réf}}$ est la masse volumique du corps de référence.

S'agissant d'un rapport entre deux mesures de même unité, la densité s'exprime par un ratio et donc n'a pas d'unité (annexe A).

IV.3. Modification de l'huile de tournesol et caractérisation

IV.3.1. Préparation de l'huile de tournesol époxyde

L'huile de tournesol brute utilisée dont la viscosité est de 19-20 cP, l'indice d'acide 0,64 g (KOH/g d'huile), de couleur miel, a été obtenue auprès de CEVITAL. L'époxydation a été effectuée en faisant réagir l'huile de tournesol brute avec du peroxyde de dihydrogène H_2O_2 , en présence de l'acide formique HCOOH (comme catalyseur) à 50°C [43].

Le réacteur, constitué d'un ballon tri-cols muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, est soumis à une agitation magnétique et un contrôle continu de la température à l'aide d'un thermocouple. La modification chimique par l'époxydation est présentée dans la figure IV.5 et IV.6.

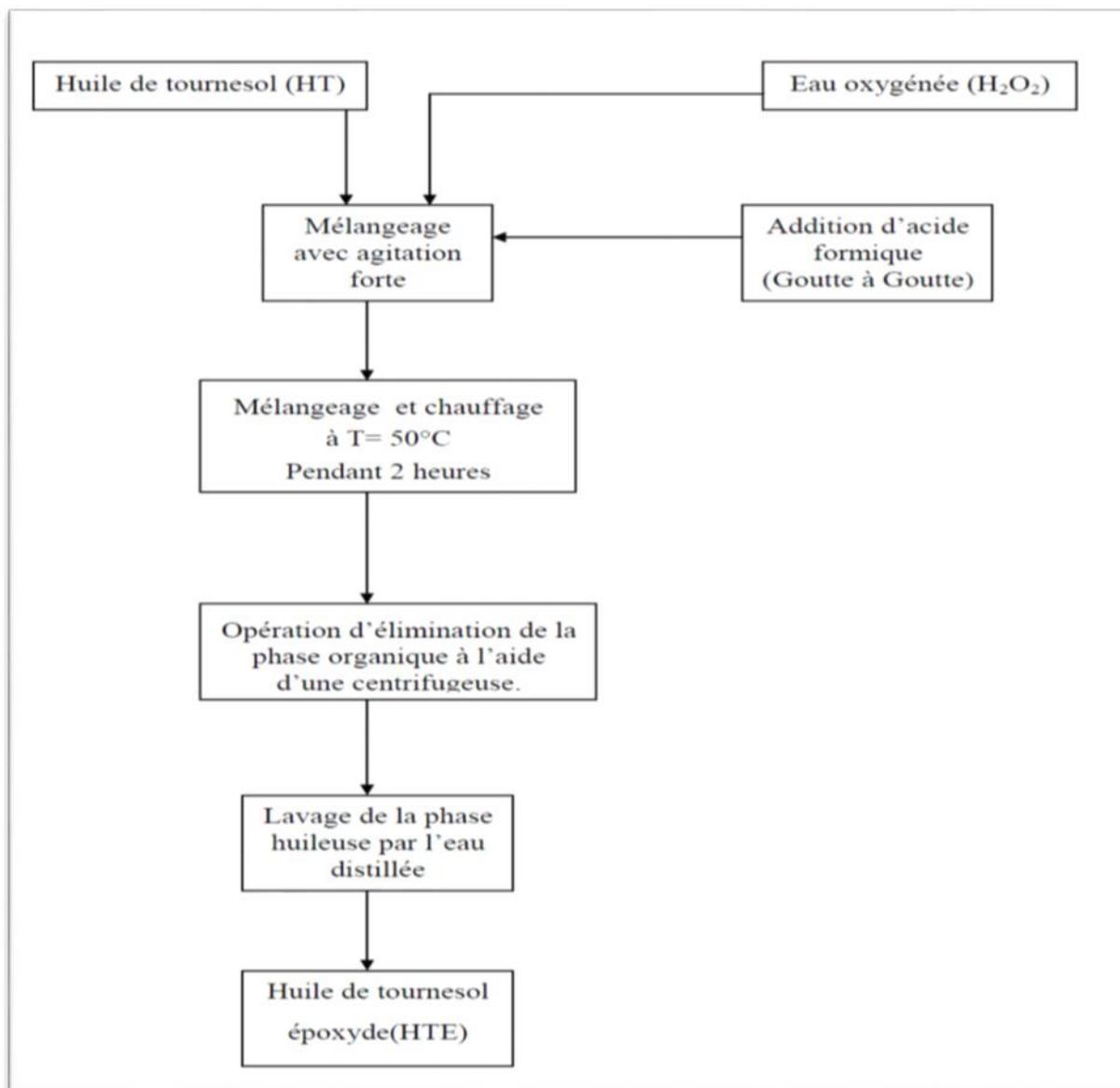


Figure IV.5 : Organigramme présentant la technique utilisée dans l'époxydation de L'huile de tournesol commerciale (HT)[43].

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



Figure IV.6 : Montage de l'époxydation

IV.3.2. Caractérisation de l'huile époxydée

- Calcul du rendement

Le rendement d'HTE est défini comme étant le rapport entre la masse d'HTE obtenue et la masse de l'huile de tournesol brute [43].

$$R_{\text{HTE}} (\%) = (M_{\text{HTE}} / M_{\text{HT}}) \times 100$$

R_{HTE} : Rendement en HTE (%).

M_{HTE} : Masse d'huile de tournesol époxydée exprimé en g.

M_{HT} : La masse de l'huile de tournesol brute exprimée en g.

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

Une solution 0,1 eq-g.L⁻¹ d'acide hydro-bromique (HBr 40%) est d'abords préparée dans l'acide acétique glacial. Une vérification de la normalité exacte N de la solution ainsi préparée est effectuée comme suit : 0,4 g de potassium hydrogène phtalate « KHP » (préalablement séché dans une étuve à 120°C pendant 02 heures) sont dilués dans 10 mL d'acide acétique glacial. 04 à 05 gouttes de violet de gentiane sont rajoutées et l'ensemble est dosé avec la solution d'HBr, la normalité exacte N est égale à :

$$N = \frac{\text{poids exact du phtalate}}{0.2042 \times \text{volume du dosage}}$$

Le dosage de l'indice d'oxirane se fait comme suit : une quantité de 0,4 à 0,5g d'HTE diluée dans 10 mL d'acide acétique est introduite dans un erlen Meyer de 50 mL. 05 gouttes de violet de gentiane sont rajoutées dans la solution à doser. L'erlen Meyer est bien fermé avec un bouchon en caoutchouc perforé au milieu pour insérer dedans l'embout de la burette et est soumis à une agitation magnétique continue. Le dosage commence goutte à goutte en maintenant l'agitation jusqu'au virage de la couleur violette vers la couleur bleu-verte [44].

L'indice d'oxirane est ainsi déterminé selon la relation :

$$\text{Indice d'oxirane (\%)} = \frac{\text{Volume du dosage} \times N \times 1.60}{\text{vois de l'échantillon}}$$



Figure IV.7 : Détermination d'indice d'oxirane de l'huile de tournesol epoxyde.

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

Une goutte de produit est répartie sur la surface d'une pastille KBr. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre 680 thermo Nicolet dans un domaine de fréquence de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 32[45].

IV.4. Synthèse d'élastomères à partir d'HTE et d'acide succinique

La réaction a été réalisée dans le même réacteur utilisé dans les précédentes synthèses. On a fait réagir l'HTE avec l'acide succinique avec rapport HTE/AS variant de 100/30 à 100/15 et des pourcentages de catalyseur entre 0,6 et 1% à des températures comprises entre 140 et 160 °C, selon le tableau IV.2. Le catalyseur utilisé dans cette synthèse est un catalyseur organométallique (ou catalyseur de Valdenberg). Dans notre cas c'est l'Aluminium acétyl acétonate (AAA) [46-47].

Tableau IV. 2: Paramètres opératoires pour la synthèse d'élastomères [48].

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

IV.5. Etude biodégradabilité de l'élastomère

IV.5.1. Caractérisation physico-chimiques et biologiques du sol

Les analyses de caractérisation de l'échantillon de sol ont porté sur pH, la conductivité l'humidité, la granulométrie, la matière organique, l'azote et le phosphore totaux. Le sol utilisé dans ce travail est un sol agricole issu de la terre de la région de l'Abadai de la Wilaya de Ain Defla.

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

Le prélèvement du sol utilisé correspond à la couche superficielle du sol où les microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés. Ce sol a été séché puis tamisé à 2 mm, pour assurer une bonne aération des bactéries et pour éviter tout colmatage des particules de sol [49].

A. Analyses physico-chimiques du sol

A.1)- pH du sol (ISO 10390)

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau (noté pH H₂O) rend compte de la concentration en ions H₃O⁺ à l'état dissocié dans le liquide surnageant. Ces ions sont en équilibre avec ceux présents à l'état non dissocié, retenus sur le complexe argilo-humique.

Le pH est d'autant plus bas que le complexe adsorbant (ou argilo-humique) est plus riche en ions H₃O⁺ échangeables [50]. Le protocole expérimental est décrit en (Annexe B.2).

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

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

A.3)- Mesure de l'humidité

L'échantillon du sol a été humidifié pendant 24 heures par ascension capillaire puis placé sur un support soumis à une pression atmosphérique pour le drainage. Par la suite, l'humidité pondérale est mesurée après séchage à 105 °C pendant 48 heures [51] (Annexe B.2).

A.4)- Détermination du phosphore assimilable

L'extraction d'acide phosphorique, dans cette méthode, est faite avec une solution 0,5N de bichromate de sodium ajusté à pH=8,5. Le dosage est basé sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique.

La présence simultanée du complexe phosphate-molybdate et d'acide ascorbique provoque, par la chaleur, le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates [52] (Annexe B.2).

B. Analyses biologiques du sol

B.1)-Dosage du carbone organique total « La méthode utilisée est celle d'ANNE (1945) »

Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate de potassium (K_2CrO_7) en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sels de Mohr en présence de diphénylamine dont la couleur passe successivement par le bleu foncé, brun noirâtre, violet puis vert [52].

B.2)- Matière organique (MO)

La détermination de la teneur en MO du sol passe par le dosage du carbone organique du sol. On admet que la MO contient 58% de carbone organique ce qui donne un rapport de $100/58=1,72$ (Annexe B.2).

B.3)- Dosage de l'azote total

La plus grande partie de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique. Pour le dosage on emploie la méthode de KJELDHAL où l'on transforme l'azote des composés organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentré (qui agit comme oxydant et détruit les matières organiques) à ébullition [53].

B.4) Biomasse microbienne

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

- **Préparation des dilutions**

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

On répartit 9 ml d'eau physiologique dans une série de tubes à essai. Après avoir homogénéisé par agitation la suspension mère, on prélève 1 ml de cette dernière (à l'aide d'une pipette de 1 ml) qu'on dilue dans 9 ml d'eau physiologique, on obtient alors une solution 10 fois diluée (dilution 10^{-1}). On prélève 1 ml de cette dernière qu'on dilue dans un autre tube de 9 ml d'eau physiologique, on obtient ainsi une solution 100 fois diluée (10^{-2}). On continue ainsi la même opération jusqu'à 10^{-6} . Le schéma détaillé de cette étape est représenté par la figure IV.8.

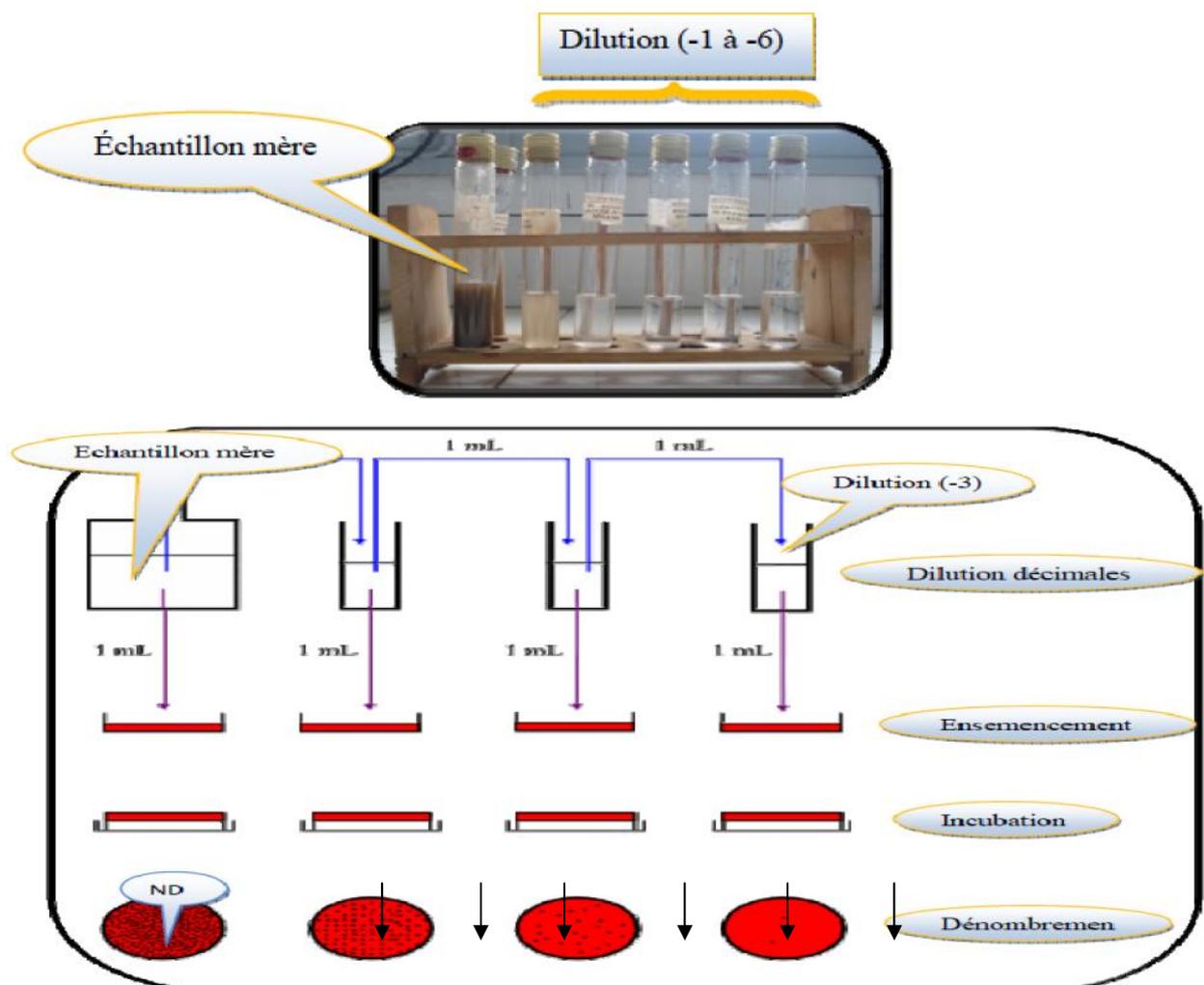


Figure IV.8: Schéma générale du protocole de dénombrement.

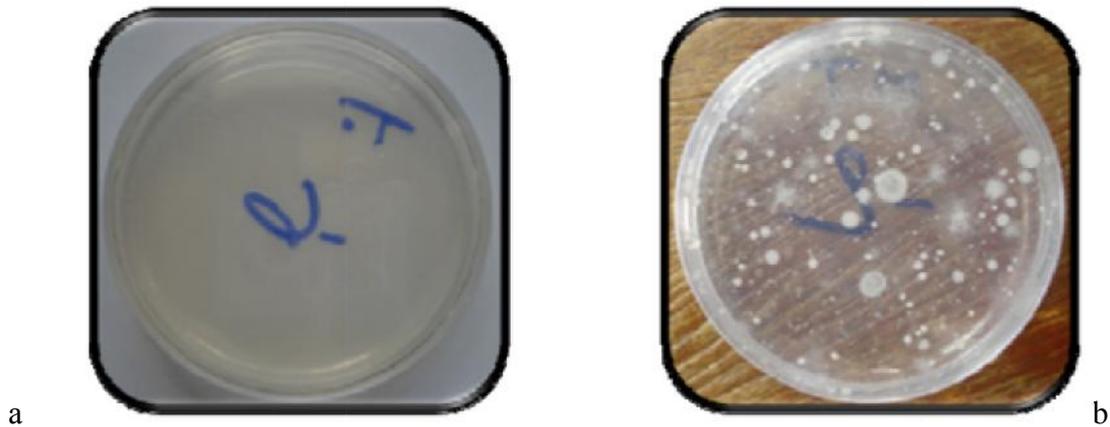


Figure IV.9 : Boîte de pétri avant (a) et après (b) l'incubation.

- **Ensemencement et incubation**

A partir des dilutions préparées, on ensemence 1ml de chaque solution dans un milieu gélosé qui est un milieu ordinaire permettant le développement de n'importe quelle bactérie. Chaque bactérie (qui reste invisible à l'œil nu) se multiplie en développant ainsi une colonie (qui devient visible à l'œil nu), donc le nombre de colonies développées correspond au nombre de bactéries présentes dans le ml de solution. Après 24 ou 48 h d'incubation on fait le dénombrement des germes totaux (flore totale).

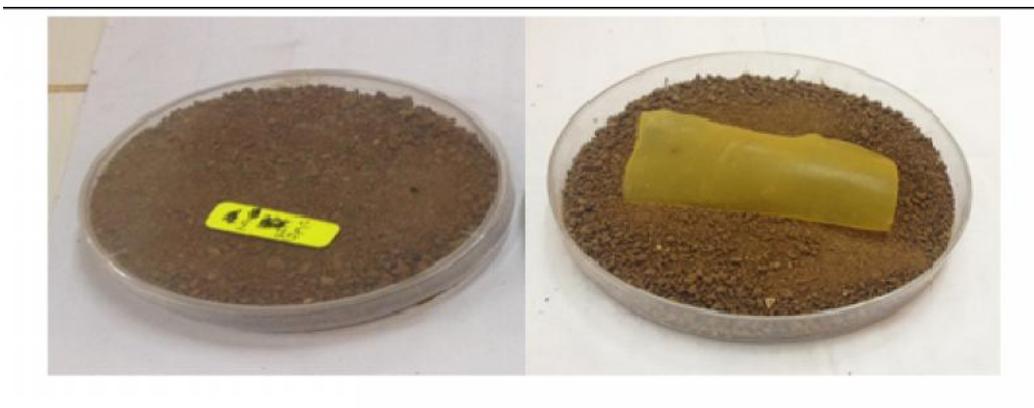


Figure IV.10: L'incubation d'élastomère dans le sol.

IV.5.2. Essais biodégradabilité de l'élastomère

L'étude a porté sur l'élastomère (de formulation : 15% AS, et 0,8% AAA), Une masse de 1g ce substrat (élastomère) est mélangée avec 100 g de sol séché et tamisé à 2 mm de diamètre et une quantité d'eau qui est égale à 80 % de la capacité maximale de rétention du sol. Trois répétitions sont assurées pour chaque substrat y compris le sol blanc (vierge). Les températures d'incubation étant fixées à 5°C, 25°C et 37°C pour rapprocher le

processus de la biodégradation des conditions réelles. Des prélèvements de masse et assurée chaque deux jours jusqu'à l'obtention d'une masse constante des substrats. La perte de masse est calculée comme suit;

$$\% \text{ perte de masse} = [(m_0 - m_t) / m_0] * 100$$

Où

m_0 : masse initiale.

m_t : masse au temps t.

VI.5.3. Détermination de la demande en oxygène (DBO₅)

- **Mode opératoire**

Dans un flacon opaque (marron) on introduit 1g d'élastomer mélange avec 1g du sol et 250ml d'eau distillé et la même chose pour un essai à blanc.

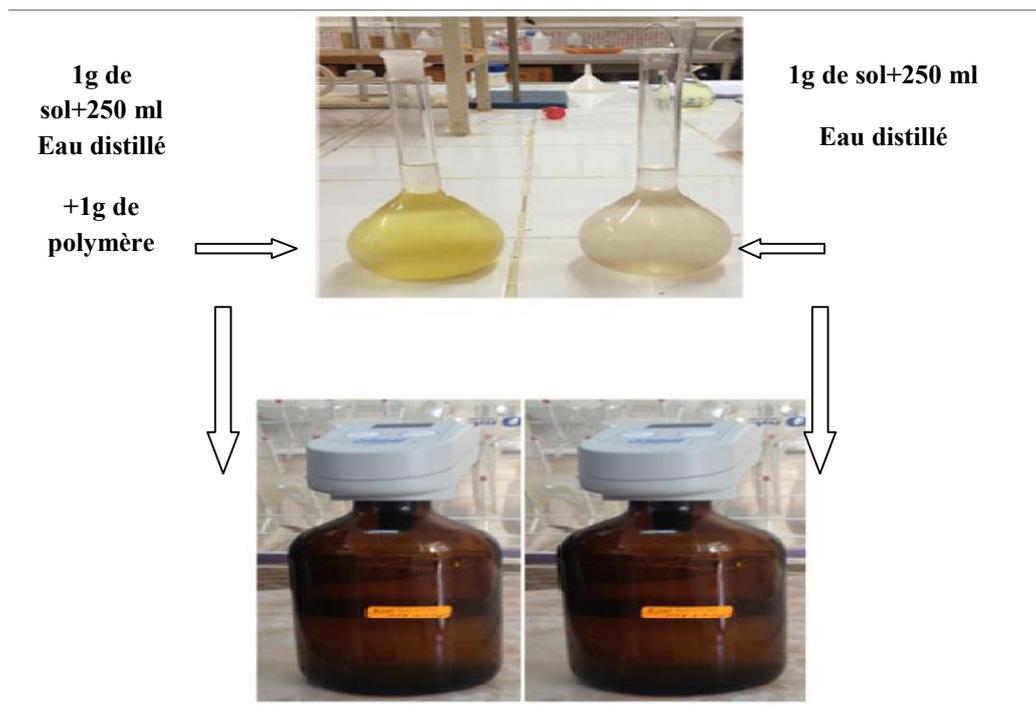


Figure IV.11 : Détermination de la demande en oxygène.

Chapitre V: Résultats et discussions

V.1. Résultats des analyses physico-chimiques de l'huile de tournesol

Les résultats des différentes analyses physico-chimiques effectuées sont regroupés dans le tableau VI.1 ci-dessous :

Tableau V.1 : Les caractéristiques physico-chimique de l'huile de tournesol.

Caractéristique physico-chimique	HTB
L'indice d'acide	1.027
L'acidité	0.03
L'indice de saponification	5.89
L'indice d'ester	4.863
pH	6.78
L'indice de réfraction	1.461
La densité	0.9022

V.2. Mécanisme d'époxydation

L'utilisation des peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie. Le mécanisme réactionnel d'époxydation présenté par la figure V.1 doit se dérouler en solution pour éviter les réactions secondaires. De plus, elle nécessite, pour arriver à des rendements corrects, un bon contrôle des paramètres car si le pH devient acide ou si la température dépasse 60°C, les cycles époxydes peuvent réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupements hydroxyle d'une part et acétoxy d'autre part. L'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène est moins contraignante. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un catalyseur à transfert de phase afin d'obtenir de bons rendements jusqu'à 99.75%.

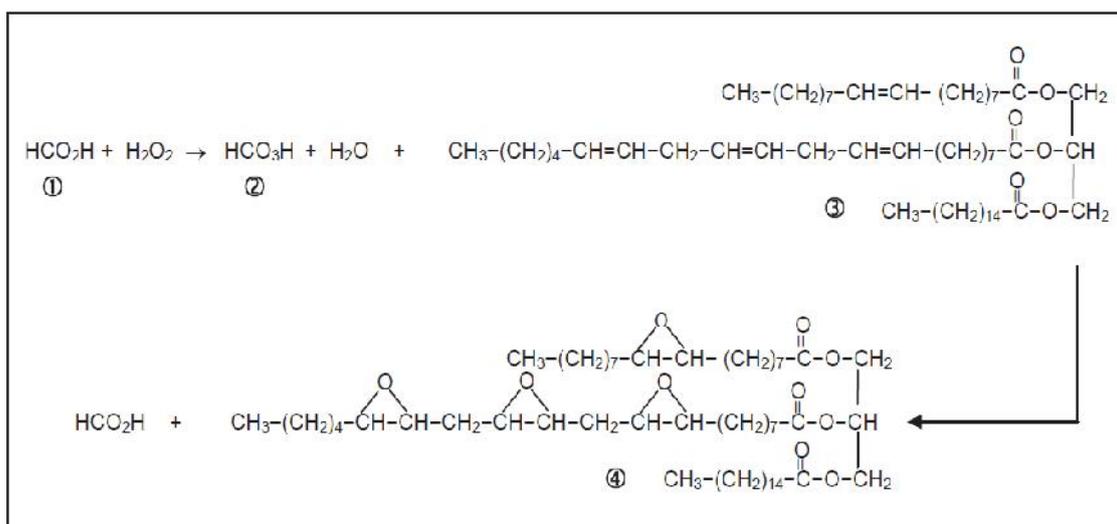


Figure V.1 : Mécanisme réactionnel d'époxydation

1. Acide formique
2. Peracide
3. Structure représentative de l'Huile de Tournesol (HT)
4. Structure représentative de l'Huile de Tournesol Epoxydee (HTE)

V.3. Résultats de l'indice d'oxirane et le rendement de la modification chimique (par époxydation)

L'huile de tournesol époxyde est une substance transparente possédant un indice d'oxirane varie 5,5% à 6,22%, une viscosité cinématique de 298 cSt et une densité de 0,91. Comme il présentée par le tableau V.2.

	1 ^{ere}	2 ^{ème}	3 ^{ème}	4 ^{ème}	5 ^{ème}	6 ^{ème}	7 ^{ème}	8 ^{ème}	9 ^{ème}	10 ^{ème}	11 ^{ème}	12 ^{ème}
I _o	5.50	5.7	5.88	6.02	5.98	6.05	5.88	5.67	5.74	5.95	6.22	5.98
η%	98.74	95.40	83.32	96.75	99.5	89	99	91.3	95.89	88.15	99.75	89.23

VI.4. Résultats d'analyse de l'huile de tournesol brute par Spectrophotométrie

Infra-rouge

La présence des différents groupements sur l'huile de tournesol brute et époxydée peut être confirmée par l'analyse (IRTF). Les spectres infra rouges obtenus sont présentés par les deux figures V.2 et V.3.

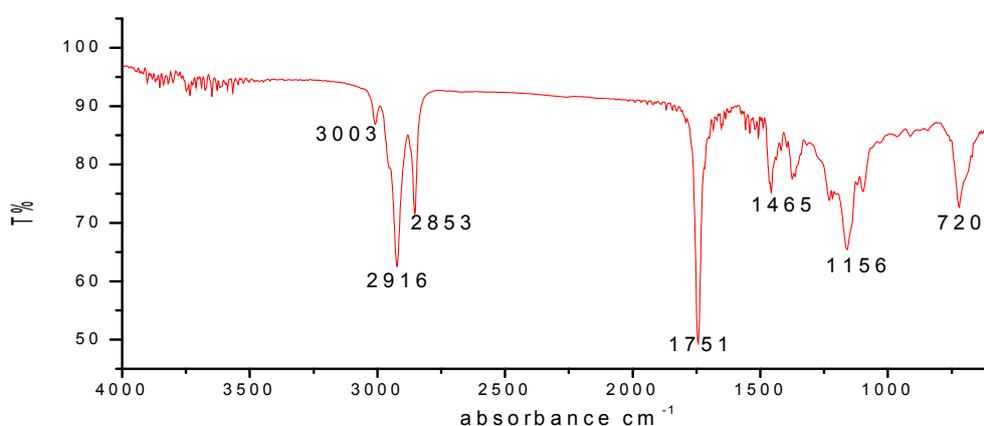


Figure V.2 : Spectre FTIR de l'huile de tournesol brute.

- **L'interprétation du spectre IR donne les bandes d'adsorption**

- Le spectre contient des bandes d'absorption qui se présentent comme suit : Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements hydroxyles à 3003, 2916 et 2853 cm^{-1} correspondant aux vibrations valence de OH et CH_2 .
- Le groupement C=O provenant soit de la protonation des groupements carboxyliques ou des groupements esters est caractérisé par le nombre d'onde 1751 cm^{-1} .
- 1465 cm^{-1} correspondent aux déformations du C-O, des groupements carboxylates.
- 1156 cm^{-1} est la vibration de C-O-C et O-H des polysaccharides.

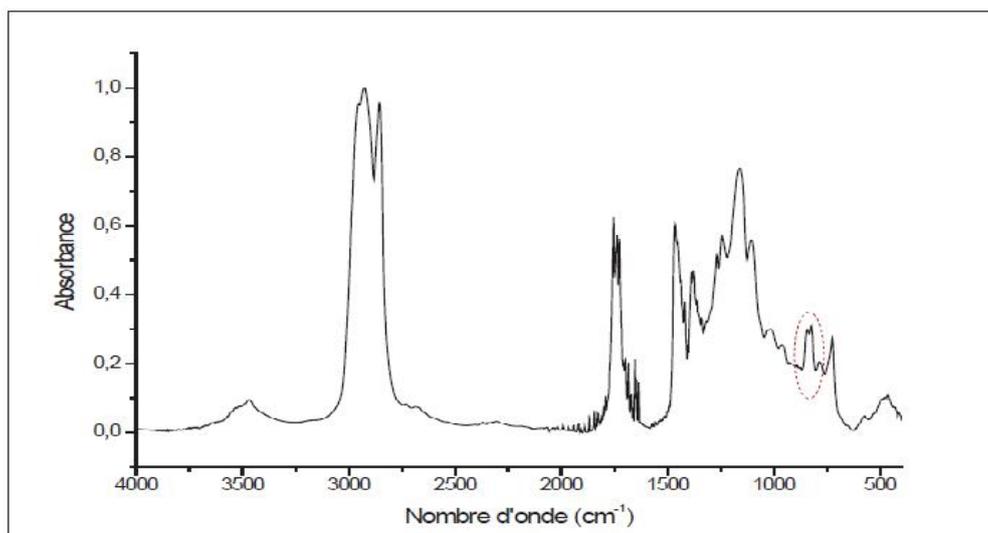


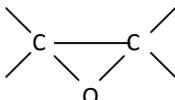
Figure V.3 : Spectre FTIR de l'huile de tournesol époxydée.

Ces groupement fonctionnels ont été observés pour les fractions de l'huile (avant et après l'époxydation) avec néanmoins des différences en ce qui concerne la modification. Bien qu'on ait observés un changement sur la vibration d'élongation des liaisons C-O-C du groupe époxy apparaît à 837 cm^{-1} .

Le spectre FTIR d'huile de tournesol époxydées sont représentés dans la figure V.3. On remarque une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels.

Les signaux à $3635\text{-}3620$ correspondent à l'élongation de -OH (forme libre de -OH), l'absorption à $1620\text{-}1650$ correspond à l'élongation de C=O des carbonyles et, finalement, on peut noter l'élongation de C-O des esters aliphatiques à $1440\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$ [81, 82]. L'identification de ces signaux est une évidence que la modification a eue lieu. Les différents groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée des différents pics représentés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1747	C = O (ester)
6	1460	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	- CH ₃ (méthyle)
8	1238	-C - O (époxyde), - CH ₂ -
9	1163	- C - O (ester), - CH ₂ -
10	1101	- C - O
11	726	 , (CH ₂) _n , - HC = CH -(Cis).

V.5. Préparation de l'élastomère

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

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

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

X : Non dissolution complète du mélange.

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

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

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

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

Quelques photographies des élastomères synthétisés sont représentées par la figure V.3 pour différentes formulations.

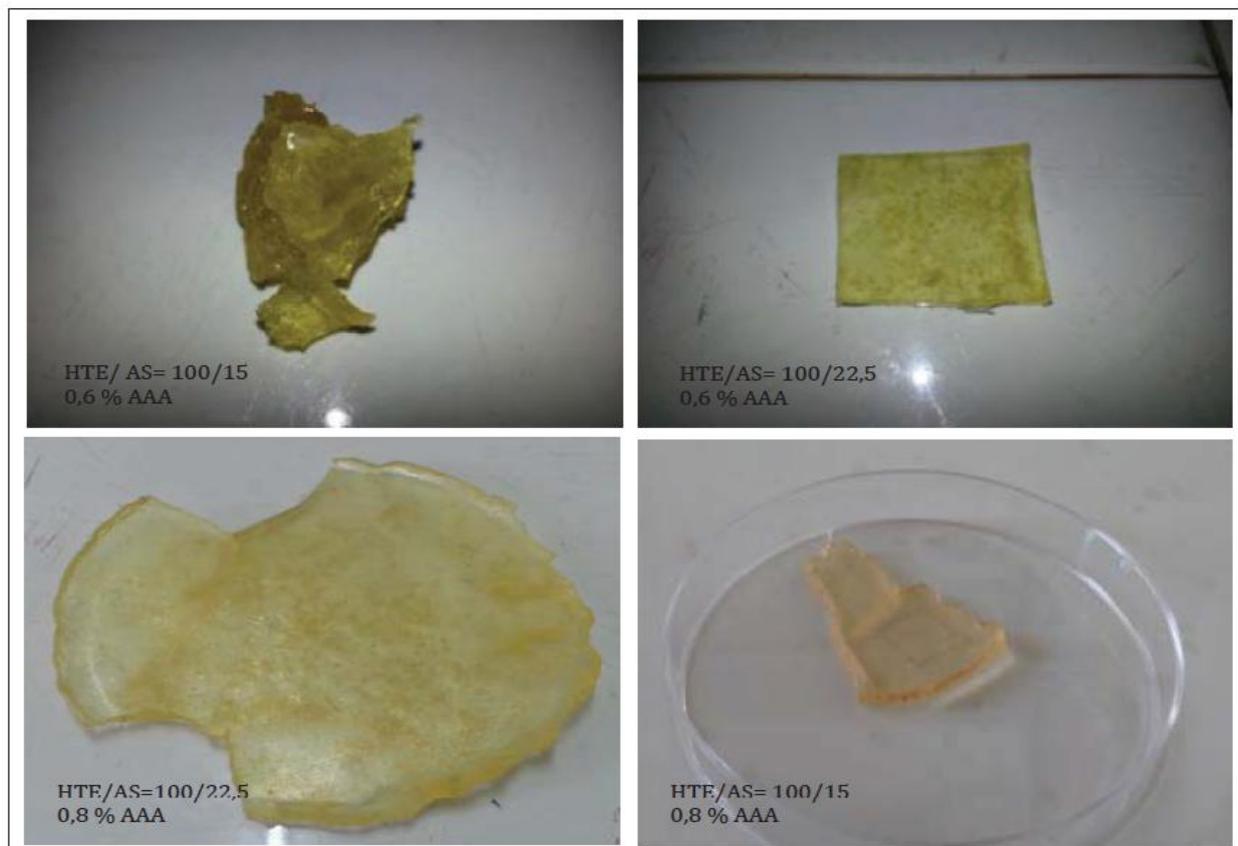


Figure V.4 : Photographie des élastomères synthétisés à différentes proportions de réactifs.

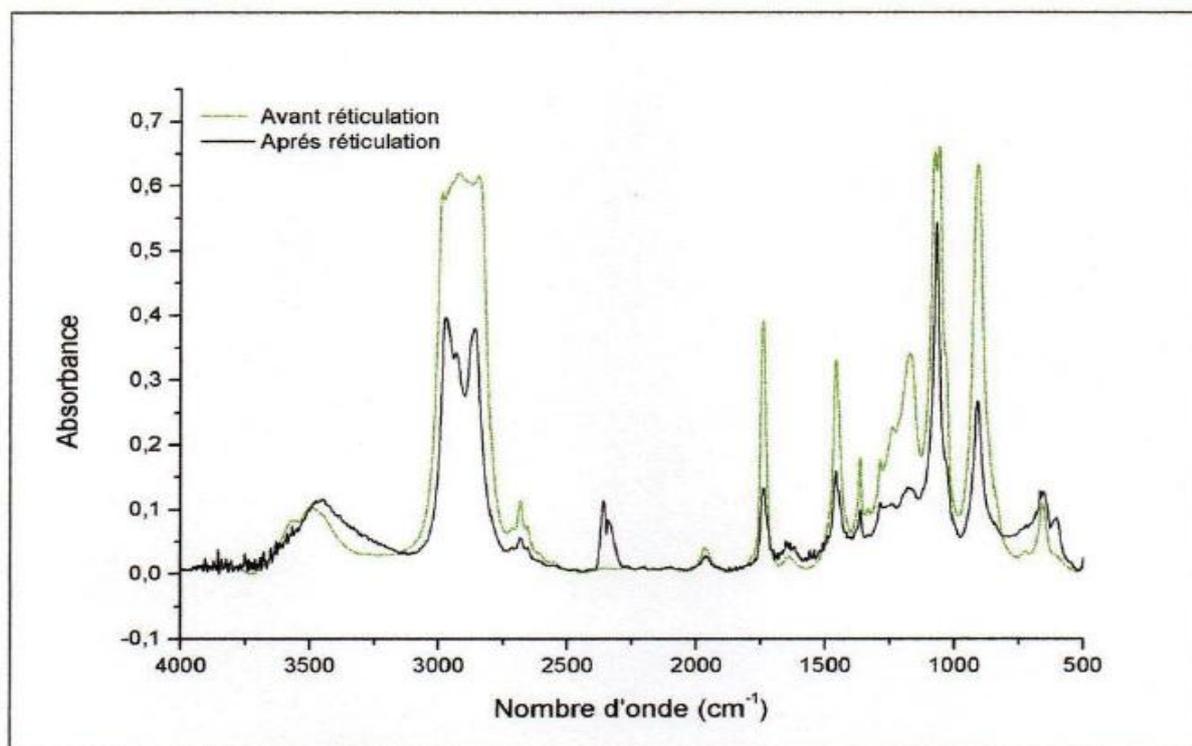


Figure V.5 : Spectre FTIR de l'élastomère de formulation (15% AS à 0.8%AAA) avant et après réticulation.

Dans la figure V.4, on note l'absorption des OH d'alcool à 3668 cm^{-1} . A 3019 cm^{-1} , on enregistre l'absorption des liaisons C-H éthyléniques et, à 1522 cm^{-1} , on enregistre celle de la liaison C-H des CH_3 . La petite bande d'absorption à 1726 cm^{-1} correspond à l'absorption des C=O des cétones. L'absorbance à 1426 cm^{-1} et à 1215 cm^{-1} correspond à l'élongation de C-O des esters aliphatiques. A 1032 cm^{-1} , on note la vibration de valence de la liaison C-O. L'absorption à 878 cm^{-1} correspond au groupement C-O-C. Finalement, la bande d'absorption enregistrée à 660 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons O-H en dehors du plan résultant de la participation des atomes à l'établissement de liaisons hydrogènes (confirmé par l'élargissement de cette bande après réticulation).

Le spectre FTIR de l'élastomère de formulation (15% AS à 0,8% AAA) avant et après réticulation est donné dans la figure VI.3.

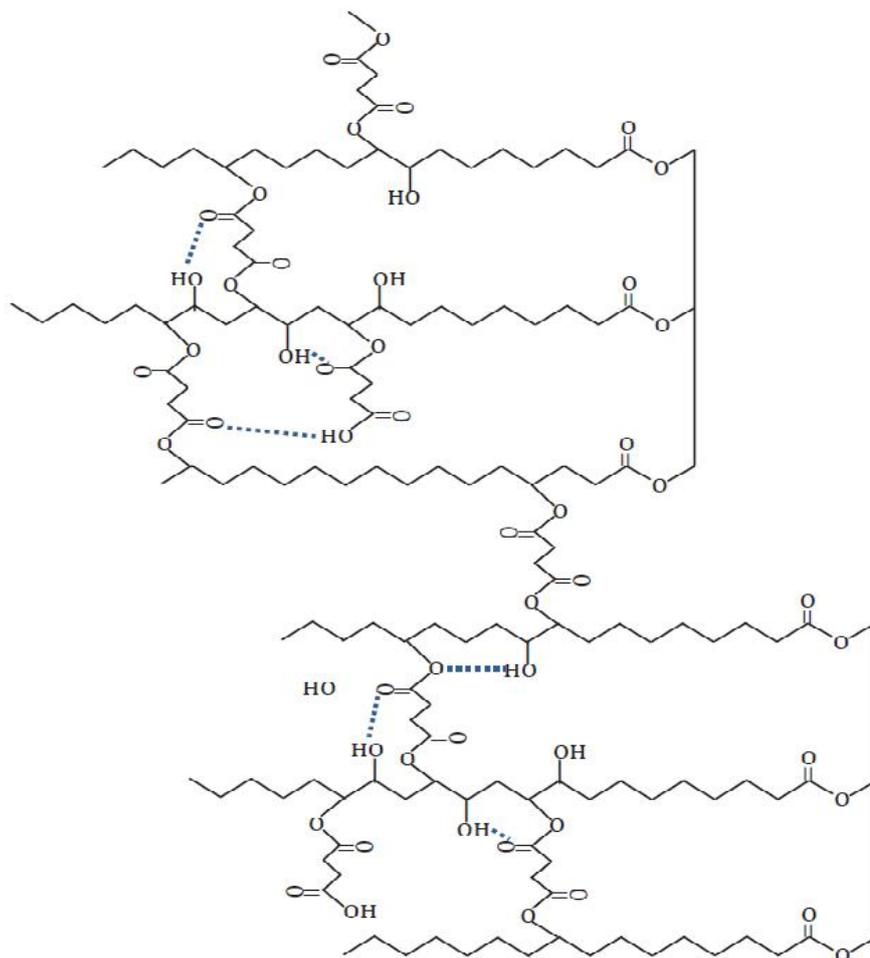


Figure V.6 : Chaines réticulées de l'élastomère synthétisé.

V.6. Testes de biodégradation

V.6.1. Résultat des analyses physico chimique du sol

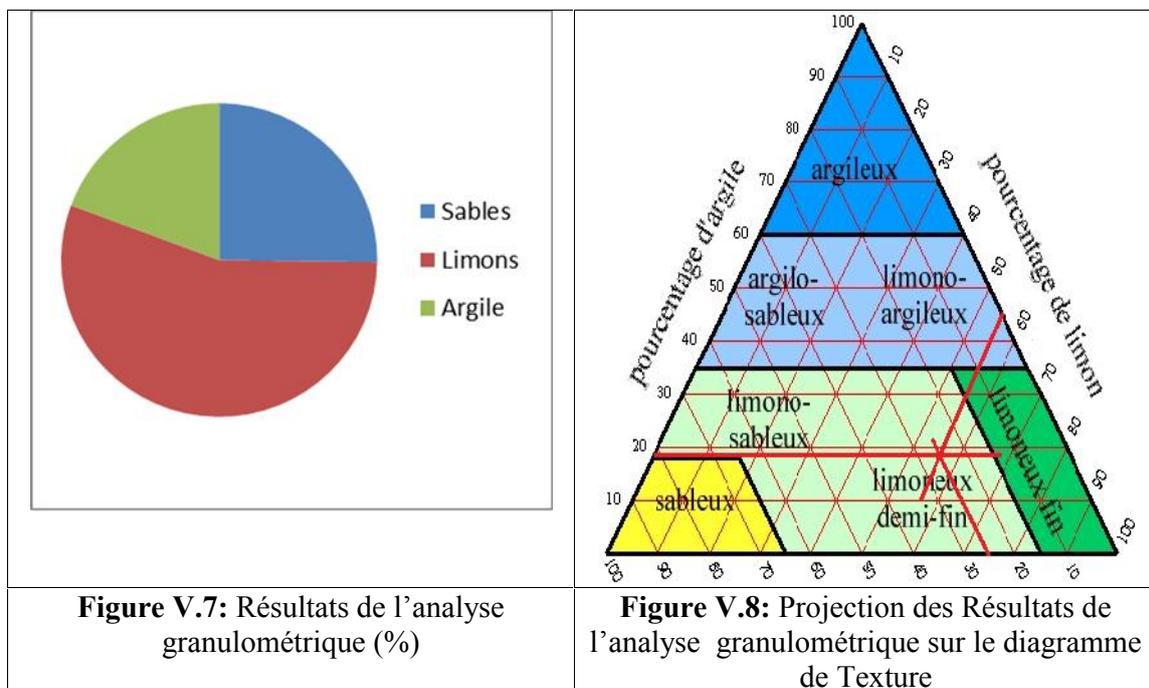
A. Analyse Granulométrique

Tableau V.5. Composition granulométrique du sol de la région d'El Abadia.

Composant	Pourcentage (%)
Argile	19,32
Limon fin	8,78
Limon grossier	46,69
Sable fin	12,24
Sable grossier	12,97
Texture	Limoneux demi-fin

D'après l'analyse du tableau V.5, on constate que :

Les valeurs de l'analyse granulométrique pour le site expérimental selon la figure V.7 est de 55,47% pour le limon (grossier et fin) est de 25,21% pour le sable (grossier et fin) et enfin est de 19,32% pour l'argile.



D'après le diagramme des textures représentées dans la figure V.8. La texture dominante du sol est Limoneux demi-fin.

B. Paramètre physico-chimique de sol

Tableau V.6 : Caractéristiques physico-chimique du sol étudiée

Caractéristiques physico-chimique du sol	Teneur
pH eau (pH sol)	7,02
Capacité de rétention en eau (%)	7,80
Humidité (%)	2,61
Phosphore assimilable P ₂ O ₅ (ppm)	53,19
Carbone organique (%)	3,07
Matière organique (%)	5,28
Azote totale (%)	$5,95 \cdot 10^{-2}$
Rapport : carbone / azote (C/N)	30,00
Biomasse initiale (N ₀) (UFC/g du sol)	$168 \cdot 10^4$

L'humidité et le pH du sol sont des facteurs dominants de l'activité microbienne

V.6.2. Etude de la biodégradation d'élastomères dans un milieu solide (sol)

Dans le but d'étudier les propriétés de dégradation de notre élastomère nous sommes intéressés à l'étude de dégradation en milieu solide.

L'évaluation de la biodégradabilité peut s'effectuer par deux techniques :

- ✓ Par la mesure de la perte de masse en fonction du temps.
- ✓ Par l'analyse d'image de surface éliminée par la biodégradation

La durée des tests varie entre 21 jours et 45 jours. Les échantillons sont récupérés tous les deux jours. Par contre les tests en conditions réelles, les durées sont beaucoup plus longues et peuvent aller jusqu'à 3 mois.

A. Résultats de dénombrement de la biomasse microbienne

Les résultats du dénombrement de la microflore totale montre que la quantité de la biomasse microbienne a légèrement augmenté dans le sol blanc après incubation, ce qui explique un développement bactérien optimal à une température voisine de 30°C, et ce, en présence des conditions nécessaires d'essai (aération, température, humidité,... etc.)

B. Etude la variation de la masse d'élastomère en fonction du temps à différentes températures (5°C, 25°C et 37°C)

Notre essai de biodégradabilité d'élastomère est basé sur la mesure de la masse après la biodégradation à différentes températures (5°C, 25°C et 37°C) représenté par les tableaux (V.7, V.8 et V.9).

Tableau V.7 : La variation de la masse en fonction du temps à T=5°C.

Temps(jour)	0	2	4	6	8	11	14	17	19	21
Masse en (g)	1	0.97	0.92	0.89	0.86	0.77	0.75	0.71	0.69	0.67

Tableau V.8 : La variation de la masse en fonction du temps à T=25°C.

Temps (jour)	0	2	4	6	8	11	14	17	19	21
Masse en (g)	1	0.97	0.9	0.87	0.83	0.71	0.67	0.66	0.64	0.63

Tableau V.9 : La variation de la masse en fonction du temps à T=37°C.

Temps (jour)	0	2	4	6	8	11	14	17	19	21
Masse en (g)	1	0.91	0.83	0.72	0.63	0.5	0.44	0.41	0.39	0.38

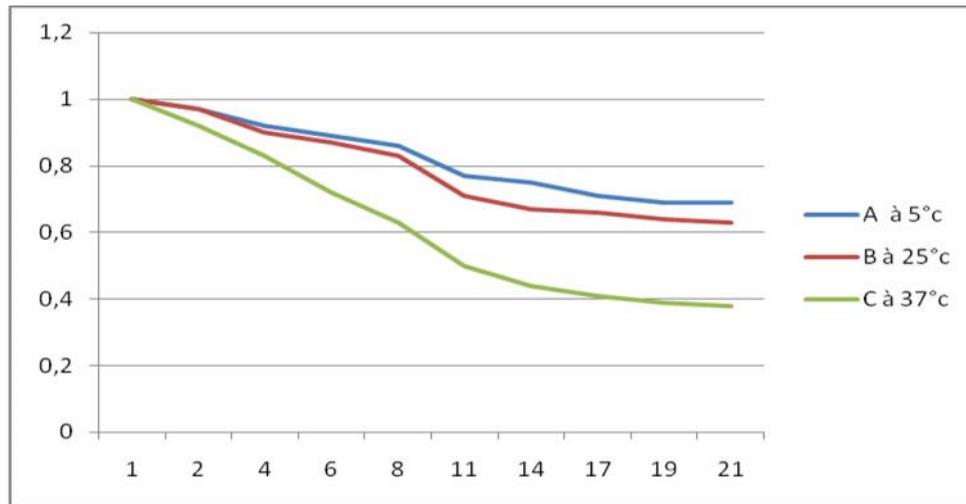


Figure V.9. La variation de la masse d'élastomère en fonction du temps à Température différent (5°C, 25°C et 37°C).

- L'analyse de ces courbes montre que la masse de l'élastomère préparé au laboratoire diminue avec le temps, on remarque aussi que chaque élastomère a une vitesse de dégradation spécifique selon la température d'incubation.
- La diminution de la masse d'élastomère est due à l'influence des différents facteurs (T) du sol.
- La vitesse de dégradation d'élastomère à température T=37°C plus élevée para rapport T= 25 et 5°C.
- La biodégradation de film plastique à température T= 37°C elle à était stabiliser après 19

C. Perte de masse (%)

Le tableau V.9 représente la perte de masse de l'élastomère (formulation 15% AS, 0,8% AAA) en fonction du temps, montre une augmentation régulière dans la perte de masse jusqu'au 8^{eme} jour à partir duquel elle tend vers un palier. Une perte de 37 % est enregistrée à T=37°C, de 17% à T=25°C et finalement 14% à T=5°C.

Tableau V.10 : La variation de perte de la masse en fonction du temps à différentes températures.

Temps (Jours)	2	4	6	8	11	14	17	19	21
m _A à 37°C en (%)	8	17	28	37	50	56	59	61	62
m _B à 25°C en (%)	3	10	13	17	29	33	34	36	37
m _C à 5°C en (%)	3	8	11	14	23	25	29	31	31

Dans la figure V.9 les courbes présentent globalement trois phases de croissance bactérienne :

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

Phase 2 : La phase de dégradation ; entre le (8^{eme}) et (17^{eme}) jour où les substrats ont subi une biodégradation vacillante, ce qui est du à l'activité bactérienne journalière variable ; cette dernière dépend de l'état énergétique journalier des bactéries.

Phase 3 : La phase stationnaire ; dans cette phase (qui est représentée par un palier) le dégagement de CO₂ cumulé devient quasiment stable.

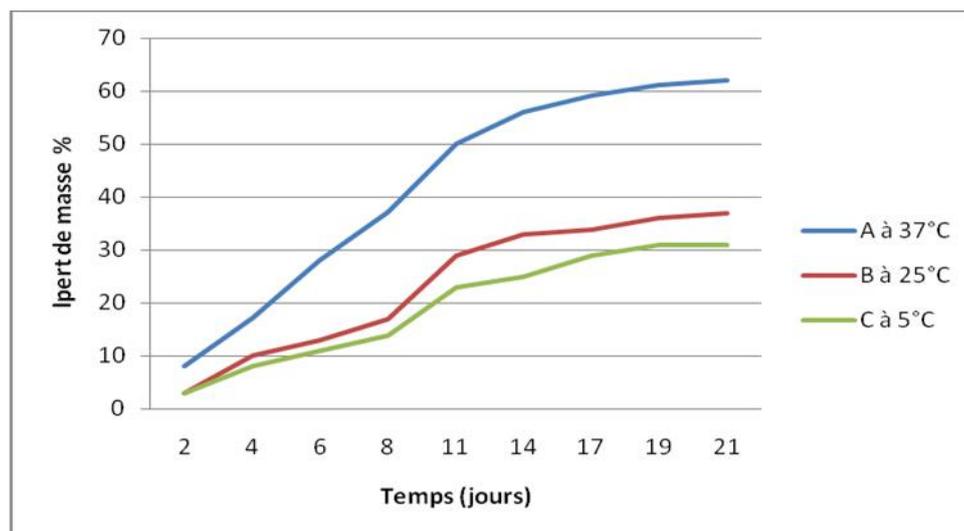


Figure V.10: La variation de la perte de masse en fonction du temps à différentes températures.

D. Analyse par spectroscopie FTIR d'élastomère après la biodégradation

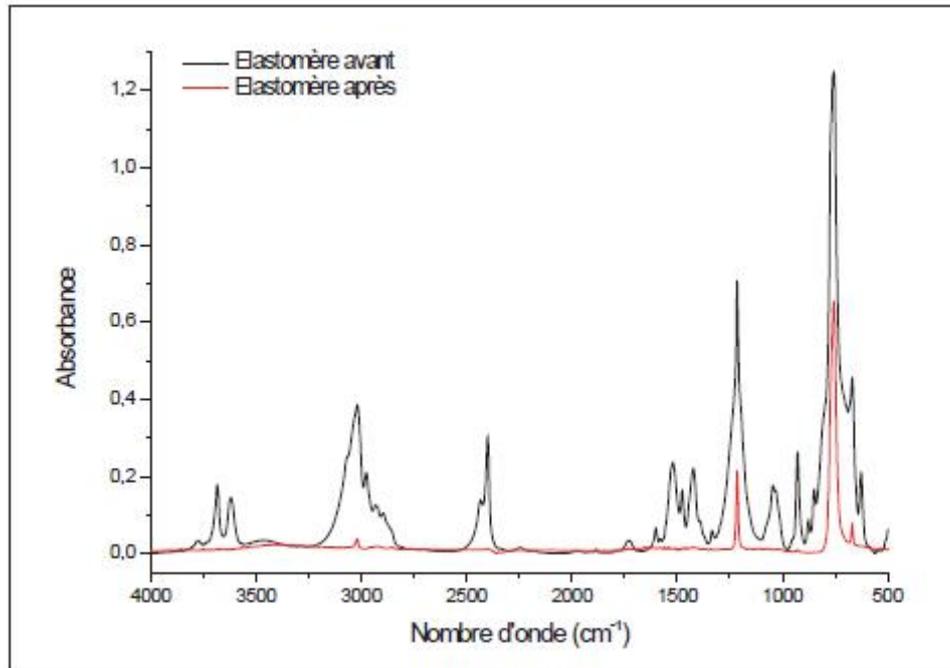


Figure V.11. Spectres FTIR de l'élastomère avant et après essai de biodégradabilité.

E. Etude de la dégradation de la surface d'élastomère

L'examen d'images montre clairement qu'elles ne sont pas de même allure et indiquent que la dégradation augmente fur et à mesure avec le temps.

Une comparaison de la structure de surface d'élastomère avant et après le teste donne une information sur la dégradation de la morphologie liée à l'action des microorganismes.

D'après la figure V.11. on remarque la variation de la forme, la taille, c'est-à-dire notre élastomère perd sa masse donc, il est dégradé avec le temps,

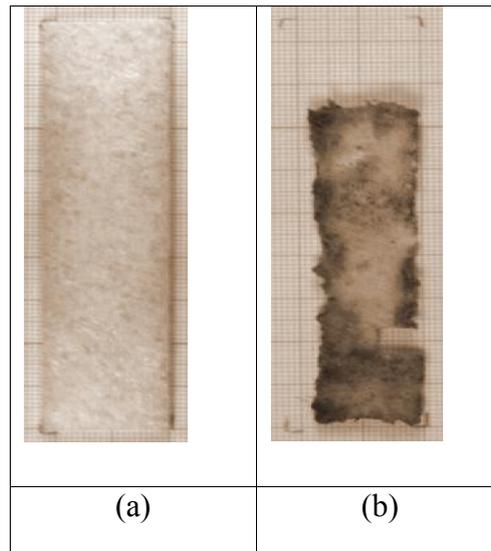


Figure V.12. Surface de film plastique avant (a) et après (b) la dégradation.

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation d'élastomère sont complexes mais on peut tout de même distinguer deux étapes :

❖ **La première étape : La dégradation primaire ou partielle**

Correspond à des ruptures de chaînes au cours de cette phase, il y a fragmentation du polymère (bi fragmentation), en conséquence, la surface de contacts entre le polymère (l'élastomère) et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaîne plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules.

Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale).

❖ **La deuxième étape : Minéralisation**

Correspond à la biodégradation proprement dite. Les fragments oligomère suffisamment petits sont attaqués par des microorganismes qui les transforment en métabolites et les assimilent ensuite la formation de gaz, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse à lieu au cours de cette étape.

F. Examen de la biodégradation par DBO₅**Tableau V.11 : Résultat de DBO₅.**

	Composition	DBO₅ (mg/l)
Solution 01	1g de sol+250 ml	31
Solution 02	1g de sol+250 ml+1g d'élastomère	53

De façon globale, l'examen de DBO₅ montre clairement que la quantité d'oxygène consommable dans la solution 02 supérieure par rapport à la solution 01. En constate que les microorganismes consomme plus d'oxygéné donc le processus de dégradation peut s'expliquer probablement par les interactions entre microorganisme et l'élastomère.

Conclusion général

La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de la pétrochimie. Etant donné leur longue durée de vie dans la nature, les matières plastiques traditionnelles, abandonnées çà et là, constituent une source importante de pollution pour l'environnement et représentent une menace potentielle pour la faune. Avec la mise en place de nombreuses normes environnementales, de plus en plus d'industriels de la chimie s'intéressent au développement de films polymères à partir de matières premières végétales.

Le travail réalisé a montré que l'huile de tournesol ne diffère pas des autres huiles végétales, et, qu'à travers son époxydation, elle peut fabriquer l'élastomère. L'étude de propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol brute a été caractérisée par l'indice de réfraction, pH mètre, l'indice d'acide, l'acidité, l'indice d'ester, l'indice de saponification.

L'élastomère préparé a été caractérisés par spectroscopies FTIR (qualitative et quantitative), par dosage des groupes époxyde (oxirane),

Les meilleurs produits de synthèse d'élastomères ont été obtenus à un rapport HTE/ AS= 1 à 100/22,5 avec un pourcentage de catalyseur (AAA) compris entre 0,6 et 1% à une température de 150°C et un pourcentage de 0,6 à 0,8% à la température de 160°C.

L'étude approfondie des tests physico-chimiques et de la biodégradabilité de l'élastomère.

L'un des paramètres importants du test de biodégradation est l'inoculum bactérien utilisé puisqu'il n'est pas normalisé et que sa composition influe fortement sur les résultats obtenus lors des tests de biodégradation. À partir de ce constat, les variations obtenues peuvent expliquer les données finales des tests réalisés sur ce matériau polymère.

Les variations observées dans les résultats indiquent une certaine limite dans la méthode d'étude de la biodégradation des matériaux polymères dans le sol. Leur but est d'évaluer la biodégradation d'un matériau polymère en système solide afin d'avoir une information préliminaire sur le potentiel de dégradabilité d'un matériau plastique donné. Des tests normalisés complémentaires en sol ou compost (ISO 14855, 1999) ou la présence de champignons et/ou d'actinomycètes ayant une plus grande capacité de dégradation sont nécessaires.

L'analyse des matériaux polymères avant et après un test de biodégradation ont permis de mettre en évidence les modifications structurales de ces matériaux et la nature chimique des résidus de dégradation

Référence bibliographique :

- [1] : P.COLNNA, « La chimie verte ».Lavoisier, Paris, 487-496 (2006).
- [2] : CDUVAL, «Matières plastique et environnement 2^{end} Recyclage. Valorisation.
- [3]: C.K .WILLIAMS,M.A.HILLMYER,Polymers From renewable resources: A perspective For a special issue of polymer reviews ». polym.Rev. 48:1-10(2008).
- [4]: D.L.KAPLAN, «Biopolymers From renewable resources ».Springer –Verlag. Germany (1998).
- [5]: HODAKOWSKI, « polymerisable epoxide-modified composition », US Pitent4, 119,640(1978).
- [6]: F.LI, R.C.LAROCK« New.soybean oil – styrene-Divinylbenzene Thermosetting copolymers.V.Shope memory effect».j.Appl.Polym.Sci.84:1533-1543(2002).
- [7]: N.COMBEA, A.ROSSIGNOL-CASTERA« Vegetable oils and frying ».Edts Elsevier Mosson Paris, 44-51(2010).
- [8]: Q. Yves, « NOUVEAUX A GROTENSIOACTIFS GLYCOLIPIDIQUES : SYNTHÈSE, PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES ET APPLICATION EN POLYMERISATION ».Thèse de doctoral, L'institut national des sciences appliquées de Lyon, France (2011).
- [9] : Louis.K, «Synthèse et fonctionnalisation d'aldéhydes issus de la coupure d'esters gras insaturés». Thèse de doctoral, Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers (2013).
- [10] : J. LAMBERT, «les huiles végétales ». Thèse de doctoral, Institut Français des huiles végétales pures France (2005).
- [11] : Boussaha.B, « ETUDE DE LA PLASTIFICATION DU PVC PAR DES HUILES NATURELLES ALIMENTAIRES».Thèse de doctoral, Faculté de Technologie Département de génie des procédés, (2011).
- [12]: J.V.CRIVELLO, R.NARAYAN, «Epoxidized triglicerides as renewable monomers in photo –initiated cationic polymerization». Americain Chemical Society,Vol.4(N°3)PP693-699(1992).

- [13] : J. Raimbault, E. Pilorgé, R. Le Page, Berthelemy, « Les tournesols s'alignent ne tournent mais pas » .fonds cartographiques source Artique © tous droits réservés, Paris (2007).
- [14] : Filière française des huiles et protéines végétales. L'huile de tournesol un partenaire de notre alimentation quotidienne (2010).
- [15] : V. Sarl, « Utilisation de l'huile de tournesol comme carburant», presse de New York, (2001).
- [16] : Guthrie et al. Étude bibliographique, «les huiles végétales». Lyon France (2010).
- [17] : H. BEN ROMDHANE, « Les mécanismes réactionnels ». Faculté des Sciences de Tunis, (2012).
- [18] : M.C. Girard et al, « Étude du Sol AFES ». Française (2014).
- [19] :DJIGAL.D, «Interactions entre la communauté microbienne du sol (bactéries et champignons mycorhiziens) et les nématodes bactérivores: effet sur la nutrition minérale et la croissance de différentes plantes » Université Chekhe Anta Diop de DAKAR (2003).
- [20] : Baize D., Girard M.C., Boulaine J., Cheverry C., Ruellan A. – « Référentiel pédologique ». (1995).
- [21] : Casenave A. et Valentin Ch. « Les états de surface de la zone sahalienne. Influence sur l'infiltration »(1989).
- [23] : Douaoui A- « Contribution à l'étude des sols des plaines du Chélib- Variabilité spatiale de quelques propriétés physico-chimiques des sols du moyen Chélib- Incidences cartographiques. Thèse magister ». (1993).
- [24] : Douaoui A « Variabilité spatiale de la salinité des sols de la plaine du Bas Chélib et sa relation avec certaines caractéristiques des sols. Apport de la géostatistique et de la télédétection. Thèse Doctorat d'Etat » (2005).
- [25] : Daoud, Y. (1993). « Contribution à l'étude des sols des plaines du Chélib. Le phénomène de salinisation, conséquences sur les propriétés physiques des sols argileux. Thèse Doct d'état ». INA Alger, 233 p,(1993).
- [26] : E. Rémy, « Les plastiques biosourcés présentent-ils moins d'impacts négatifs pour l'environnement que les plastiques issus de la pétrochimie». Maitrise en environnement université de Sherbrooke(2014).

[27] : ADEM, «Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables Note de synthèse I, P1» Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA(2005).

[28] : Z.SAADI, « Etude de la dégradation fongique des polymères cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation- Etude de l'écotoxicité de ces polymères ». Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DU MAINE - U.F.R. Sciences et Techniques, Présentée le 28 janvier (2008).

[29] : G. Castelan, « Polymères biodégradables ». In Anonyme, Bioprocédés dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire et de la chimie (p. 1-25). Éditions Techniques de l'ingénieur , France (2010).

[30]: J.L. Domingo, « Toxicity studies of genetically modified plants: a review of the published literature » .Critical reviews in food science and nutrition, vol. 47, n° 8, p. 721-733(2007).

[31]: G.CASTELEN, « Polymères biodégradables ».Techniques de l'ingénieur, BIO 4150, PP2-15, Paris(2010).

[32]: D.K.PLATT, « BIODEGRADABLE POLYMERS,Moket Report ».Smother's Rapra limited, United Kingdom (2006).

[33]: H.N.RABETAFIKA, M.PAQUOT, P.DUBIOT, « Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications Ciblées en industrie plastique ».Biotechnol.Agron.Soc.Environ.10(2),186-196,(2006).

[34] : Z.SAADI, « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères » Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DU MAINE - U.F.R. Sciences et Techniques, (2008).

[35] :C.DUVAL, « Matières plastiques et environnement 2^{ed}. Recyclage.Valorisation.Biodgradabilité .Ecoconception ».Dunod, Paris(2009).

[36]:C.BASTIOLI, « HANDBOOK OF BIODEGRADABLE POLYMERS ».Rapara Technology limited,United , England(2005).

[37]: R.SMITH, «Biodegradable polymers for industrial applications ».woodhead Publishing limited, England (2005).

- [38]: D.Benouali, « ANALYSES ALIMENTAIRES ». Contrôle de qualité, Faculté de Chimie, Département de Chimie Physique, USTO-MB(2006).
- [39] : Mohamed, N., boukhatem, mohand,S.H, Fairoua, S. et Yahia, H ; « Extraction, composition et propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle du Géranium Rosat (Pélargonium gravelons L.) Cultivé dans la plaine de Mitidja (Algérie) »; université de Saad Dahleb de Blida ; Algérie; 2010.
- [40] : Khani.A et Basavand.F et Rakhshani.E ; « Chemical composition and insecticide activity of lemon verbena essential oil » ; J.Crop Prot ; university of Zabol- Iran ; 2012 ; Vol1.
- [41] : F.CHAIB, A.KHENFER, « Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées ». Master Académique, université Kasdi Marbach Ouargla UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA, Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la matière, Département de Génie des Procédés.
- [42] : C. Baaziz ,N. Baghouil,N. Guffens,J. Geerts,V. Sternotte,M. Stassin,A. Theys « Les matières grasses : Anges ou démons ? ». Thèse de doctoral, Université Catholique de Louvain, Agrégation en sciences naturelles (Sc 2A) (2005).
- [43] : Nourachani.I; « Caractérisation physico-chimique et biologique de l'huile essentielle des écorces de *Cryptocarya crassifolia* (LAURACEAE) »; mémoire d'études approfondies (D.E.A) de biochimie ; université d'Antananarivo ;(2010).
- [44]: M.T.BENAIBA, N.BELHANECHÉ-BENSEMRE, G.GELBARD, « ¹H NMR in the study of epoxidation of sunflower oil with peroxide in the presence of tungsten-based catalysts ». Eur.j.lipid sci.and technol.109(12):1186-1193.
- [45]:
- [46]: M.T.BENAIBA, N.BELHANECHÉ-BENSEMRE, G.GELBARD, «stabilization of PVC by epoxidized sunflower calcium stearates ».polym.Degrad. & stab.82 (2):245-249 (2003).
- [47]: X.Z.MATTHEUS, F.A.GOOSEN, « Biodegradable polymers ».CDROM polymeric Materials Encyclopedia,CRC press (1996).
- [48]: G.SUDESH KUMAR, « Biodegradable polymers, prospects and progress».Marcel DEKKER, New York (1987).
- [49]: R.MAIGNIEN, « Manuel de prospection pédologique».office de la recherche scientifique et technique outre-mer (O.R.S.O.M).Paris(1969).
- [50] : Norme ISO 10390-2005, «Qualité du sol-Détermination du pH».

[51] : S.FRONTIER, D.PICHODVIALE, « Eosystèmes,structur,fonctionnement,évolution édition DUNOND,Paris ,(1998).

[52] : M.PANSU, J.GAUTHEYROU, J.Y. LOYER, « L'ANALYSE DU SOL, échantillonnage in strumutation et contrôle », Masson, Pari (1998).

[53] : Norme ISO 11261-1995, « Qualité du sol-Dosage de l'azite totale. Méthode de Kjeldahl modifiée ».

A.1. Détermination de la masse volumique [ISO 1675]

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



Figure.1 : pycnomètre

B. Analyse de sol



Figure.2: prélèvement échantillonnage de sol.

- **Séchage des échantillons:** les échantillons a été séchés dans un endroit à température ambiante.
- **Tamisage :** le tamisage sera effectué avec la réduction des agrégats pour séparer le plus souvent possible les particules ayant atteint taille voulue. on utilise un tamis de 2 mm.

B.1. Analyse physico-chimique du sol

- **Conductivité électrique**
 - on pèse 20g de terre (2mm) + 100ml l'eau distillée dans une bécher.
 - laisser agiter 1 heure. et laisser reposer demi-heure.
 - pour l'étalonnage de l'appareil : on met le Kcl (0,02N) à l'étuve on mesure la température jusqu' au 25 c°.

$$CE = CE3 \times f(t)/K$$

- CE3 = CE de la solution à analyser lu l'appareil à la température (t).
- F (t): coefficient de correction de l'effet de la température.
- K : constante.
- $K = CE1 \times f(t)/CE2$.
- CE1 : valeur de la solution de Kcl lu sur l'appareil à la température T.
- CE2 : CE de Kcl (0,02 N à 25 c°). elle est égale à 2,76 ($CE2 \leq 2,76$ mmohs/cm).

La valeur $K < 1$.

Calcul de la CE3 (de la solution à analyser): elle est lu sur l'appareil à la température(t).

Tableau B.1 : Tableau d'interprétation des valeurs de la conductivité électrique de l'extrait de la pâte saturée à 25 °c (USSI, 1954).

Echelle Américaine	Non salé	Peu salé	Salé	Très salé	Extrêmement salé
CE (mmhos / cm) à 25 °c	< 2	2 – 4	4 - 8	8 – 16	>16

- **Analyse de pH eau et pH Kcl**

- **pH eau**

- On pesée 20 g du sol (2mm).
- On met dans une bécher et on ajoute 50 ml d'eau distillée.
- On agite pendant 5 minutes dans un agitateur rotatif.
- On passe au PH mètre et on lire le résultat

- **pH Kcl**

- On ajoute à la solution de PH eau 3 ,72 g de Kcl.
- Agiter à l'agitateur rotatif pondant 5 minutes.
- On passe au PH mètre et on lire le résultat.

Tableau B .2 : Echelle de classification du PH de la solution du sol.

pH	5 – 6,5	<3,5	3,5 – 4,2	4,2 – 5	6,5 – 7,5	7,5 – 8,57	> 8,7
Classes	Hyper Acide	Très Acide	Acide	Faiblement Acide	Neutre	Basique	Très Basique

- **Dosage de la matière organique**

- **Pour l'échantillon**

- On pesée 1g de sol (0,2mm) et on met dans un bécher.
- On ajoute 10ml de K₂Cr₂O₇ +20ml d'acide sulfurique concentré.
- On mélange la solution et reposer 30 minutes.

- **Pour le témoin**

- Dans un bécher on met 10ml de K₂Cr₂O₇ +20ml d'acide sulfurique concentré
- Laisser reposer 30 minutes.

- c. Mettre chaque préparation dans des fioles de 250 ml et compléter avec l'eau distillée.
- d. Prélever 20ml de chacun des deux béchers (échantillon et témoin) et on ajoute 1ml de H_3PO_4 + 3 gouttes de Diphénylamine et laisser agiter pendant 5 minutes dans un agitateur rotatif.
- **Titration**: On titre avec le sel de Mohr à 0,2N.
 - e. On met le sel de Mohr dans une burette de titrage.
 - f. On titre les deux solutions jusqu'à ce qu'il y a virage du bleu foncé vers le vert,
 - g. On prend le volume descend sur la burette pour le témoin et aussi pour l'échantillon.



Figure B.1 : étapes de dosage de la matière organique.

$$\% C = (V \text{ témoin} - V \text{ échantillon}) \times 0,615 / p.$$

- P : poids du sol égale 1 gramme.

$$\% M O = \% C \times 1,72$$

• Dosage de phosphore assimilable

- Extraction

- a. Peser 5 g de sol (2 mm) introduire dans un erlen.
- b. Ajouter 100 ml de $NaHCO_3$ et cuillère de charbon actif.
- c. Agiter pendant 30 min dans un agitateur mécanique.
- d. Filtrer la suspension à l'aide d'un papier filtre et on garde l'extrait dans une fiole Jaugé.

- **Préparation de la gamme étalon**

- a. pesez 1,917 g de KH_2SO_4 et l'introduire dans fiole jaugé de 1L le faire dissoudre puis complétez avec l'eau distillé et homogénéisé.
- b. dans une fiole jaugée de 200 ml prélever 10 ml de KH_2PO_4 et compléter à 200 ml avec l'eau distillé et homogénéisé.
- c. Pesez 42 g de NaHCO_3 et l'introduire dans fiole jaugé et compléter avec l'eau distillé jusque le trait de jaugé.
- d. Pesez 0,5 g de l'acide ascorbique et ajouter 500 ml d'eau distillé.

La gamme: On Prendre 7 fioles de jaugé de 50 ml et on prépare la gamme selon le tableau :

Tableau.B.3 : La gamme étalon pour le dosage de phosphore assimilable.

N° de fiole Réactive volume (ml)	1	2	3	4	5	6	7
K ₂ HPO ₄ à 5 mg de P/L	0	1	2	4	8	12	16
Bicarbonate de sodium (NaHCO_3)	10	10	10	10	10	10	10
Sulfomolybdique	10	10	10	10	10	10	10
Acide ascorbique	2	2	2	2	2	2	2
Eau distillé	-	-	-	-	-	-	-
Concentration final mg de P / L	0	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,6

- e. On met les sept (7) fioles dans un bain marin pendant 30 min jusque le virage la couleur vers bleu. et on sortir ces fioles.
 - f. Faire la lecture à l'aide d'une colorimétrie régler à (660 nm).
- **Colorimétrie** : préparation de l'échantillon (extrait de sol):
- a. Dans une fiole de 50 ml on met 10 ml de l'extrait de sol.
 - b. Ajouter 10 ml de réactifs sulfomolybdique et laisser dégager le CO_2 .

- c. Ajouter 2 ml de l'acide ascorbique et compléter le volume avec l'eau distillé jusque le trait de jauge.
- d. On met la fiole dans un bain marin pendant 10 - 30 min jusque le virage la couleur vers bleu. et sortir la fiole.
- e. Faire la lecture à l'aide d'une colorimétrie régler à (660 nm).



Figure. B.3 : étapes de dosage de phosphore assimilable.

Les calcule

- Soit : X = concentration sur le graphique en ppm de p.
- U = volume colorimétrie (50 ml).
- v = Volume de la prise d'essai (10 ml).
- V = volume de la solution d'extraction (100 ml).
- P = poids de la prise de terre (5 g).

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

Tableau B.4 : Normes d'interprétation du calcaire total.

Teneurs en phosphore p en ppm	Teneurs en phosphore (P_2O_5 en ppm)	Niveau de fertilité
< à 5 ppm	< 11,5 ppm	Très faible teneurs
Entre 5 et 10 ppm	Entre 11,45 ppm et 22,9 ppm	Teneurs faible
> à 10 ppm	> 22,9 ppm	Teneurs élevées

B.2. analyse physique du sol

• l'analyse Granulométrie (pipette de ROBINSON):

- Principe

La méthode la plus précise est l'analyse granulométrique de la terre. c'est une méthode encombrante. Une analyse granulométrie nous donne les pourcentages du différent groupe granulométrique dans un échantillon de terre.

- Mode opératoire

- Premier jour :

- a. On tamise le sol dans un tamis de 2mm pour séparer les éléments grossiers et fins.
- b. On Prendre 10 g de sol fin (2mm) dans un bécher.



Figure B.4 : pipette de ROBINSON

- **Destruction de la matière organique**

- a. Verser dans un même bécher 50ml de l'eau oxygéné (H_2O_2) à 30%.
 - b. Laisser macérer pendant une nuit (on le met dans un grand bucher).
- Deuxième jour :
- a. On chauffe le bécher sur agitateur à température $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu' à disparition de la mousse.
 - b. On Prendre le bucher et On Ajoute 20 ml de H_2O_2 (on ajoute ces gouttes après l'échauffement de bécher).
 - c. On arrête l'opération lorsqu' il y a arrêt de l'effervescence.

A. Disparition des éléments argileux:

- a. On ajoute le contenu dans un grand bécher + 40 ml Hexamétaphosphate à 4%.
- b. Laisser agiter pendant 2 heures dans l'agitateur mécanique avec une vitesse de 30 à 50 tours / min.
- c. Mettre un entonnoir avec tamis de (0,05 mm) sur le cylindre et tamiser la suspension. laver avec de l'eau distillée jusqu' à ce que toutes les particules $< 0,05\text{ mm}$ passent à travers le tamis dans le cylindre.
- d. Remplir le cylindre avec l'eau distillée jusqu' au trait ajusté au 1000 ml (1 L).
- e. Mettre lesable : restant dans le tamis dans une capsule de poids connu et sécher dans l'étuve à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 15 heures.

B. Sédimentation et prélèvement:

Mesure de la température des solutions qui se retrouvent dans le cylindre.

C. Mesure avec la pipette de ROBINSON:

- a. Avant de commencer les mesures, il faut agiter plusieurs fois avec un pied spécial.
- b. Pour la fraction totale $< 0,05\text{ mm}$ (LG + LF +A + sels solubles) on agite le cylindre et on prend immédiatement un prélèvement de 10 ml du milieu du cylindre. dans une capsule (avec couvercle) d'un poids connu.

- c. Pour la fraction $< 0,02$ mm (LF +A +sels solubles) en agite le cylindre et prend un prélèvement à 10 cm après 4 min 40 sec. dans une capsule (avec couvercle) d'un poids connu.
- d. Pour la fraction $< 0,002$ mm (Argile (A) + sels solubles) en agite 10 fois par le pied le cylindre et en prend un prélèvement à 6 cm qui correspond à la température de solution après 4 h et 39 min . dans une capsule (avec couvercle) d'un poids connu. On met ces capsules des pois connu dans l'étuve à 105°C pendant 15 heures pour le séchage.
- e. On laisse refroidir également le sable et on le pèse. Ensuite, on tamise à sec à l'aide de deux tamis superpose de 0,250 mm et 0,045 mm.
- f. On récupère les deux quantités dans des capsules de poids connu et on pèse ces capsules pour déterminer la sable fin(S F) et sable grossier (SG).

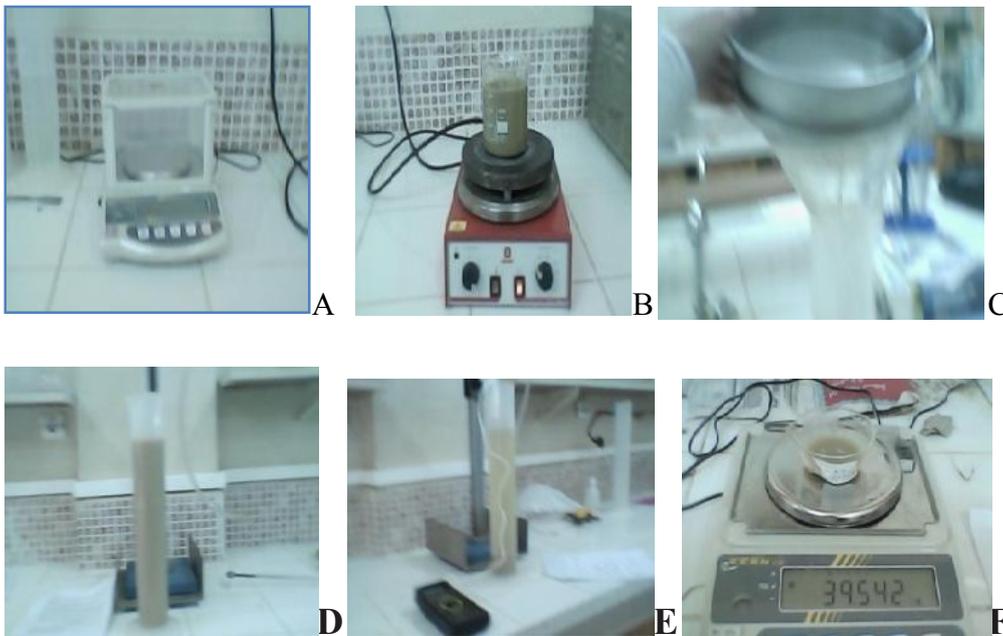


Figure.B.5: (A .B.C.D.E.F) étapes granulométrique.

Les calculs

$\% A = (a \times v) / (p \times v) \times 100.$
$\% L F = (b - a) \times v / (p \times v) \times 100.$
$\% S F = c / p \times 100.$
$\% S G = d / p \times 100.$
$\% L G = 100 - (\% A + \% L F + \% S F + \% S G)$

- a (gramme): poids de l'Argile prélevé et pesé à sec.
- b (gramme): poids de (Limon fin + Argile) prélevé et pesé à sec.
- c (gramme): poids de sable fin prélevé et pesé à sec.
- d (gramme): poids de sable grossier prélevé et pesé à sec.
- v (gramme): Volume de la pipette de ROBINSON égale 10 ml.
- V : Volume total de l'Allonge égale 1000 ml.

Tableau B.5 : Répartition des différents types de texture en fonction du diamètre des particules

Le diamètre des particules (mm)	Type de texture
< 0,002	Argile
0,002 à 0,02	Limono Fin
0,02 à 0,05	Limono Grossier
0,05 à 0,2	Sable Fin
0,2 à 2	Sable Grossier

CHAPITRE I

LES HUILES VÉGÉTALES

CHAPITRE II

GÉNÉRALITÉ SUR LE SOL

LA BIODÉGRADATION
CHAPITRE III
DES
POLYMERES

CHAPITRE IV

MATÉRIEL ET MÉTHODES

CHAPITRE V
RÉSULTATS
ET DISCUSSIONS

CONCLUSION

ANNEXE A

ANNEXE B

introduction générale