

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

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

Thème :

Etude de la biodégradation de sacs en polypropylène oxo-biodégradable

Présenté par : **Mr. ELKOUADI Youcef**

Sous la direction de : **Mme. BELHANACHE Naima** **Professeur. ENP**

Et **Mme. KHELASSI Amina** **Chercheure LSTE, ENP**

Soutenu le : 12 juillet 2021

Devant le jury :

Président : **Mr. Kerchich Yacine** **MCA, ENP**

Examinatrice : **Mme. Djellouli Naima** **MCB, ENP**

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

ENP 2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

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

Thème :

Etude de la biodégradation de sacs en polypropylène oxo-biodégradable

Présenté par : **Mr. ELKOUADI Youcef**

Sous la direction de : **Mme .BELHANACHE Naima** **Professeur. ENP**

Et **Mme. KHELASSI Amina** **Chercheure LSTE, ENP**

Soutenu le : 12 juillet 2021

Devant le jury :

Président : **Mr. Kerchich Yacine** **MCA, ENP**

Examinatrice : **Mme. Djellouli Naima** **MCB, ENP**

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

ENP 2021

الملخص :

كان التركيز في هذا العمل على التحلل البيولوجي لأكياس البولي بروبيلين التي تم تعديلها بواسطة مواد مضافة مؤيدة للأوكسدة، للقيام بذلك، دُفنت ثلاثة أنواع (03) من كيس البولي بروبيلين مع تركيبات محددة من العوامل المؤيدة للأوكسدة (1% حسب الوزن) في تربة مكب للنفايات المحلي لمدة شهرين .

ومن أجل متابعة تطور التحلل الحيوي للمادة المستخدمة، كانت العينات المنتظمة تؤخذ كل خمسة عشر (15) يوماً ثم تليها التحاليل البيولوجية والفيزيائية الكيميائية للمادة والتربة (العد الميكروبي، وقياس درجة الحموضة، والتباين في الكتلة، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، والتحليل المجهرى البصري). وقد أكد تحليل النتائج فعالية مادة الزنك المؤيدة للأوكسدة في تحسين التحلل الأحيائي .

كلمات مفتاحية: بولي بروبيلين، الشيوخوخة الطبيعية، التحلل البيولوجي، عامل مؤكسد موالى، التربة.

Abstract:

The focus of this work was on the biodegradation of polypropylene modified by additives pro-oxidant agents. To do this, three (03) types of polypropylene bag with specific formulations of pro-oxidant agent (1% by weight) were buried in a floor of a domestic landfill for three (03) months. In order to follow the evolution of the biodegradation of the material used, regular samples were taken every fifteen (15) days and followed by biological, and physico-chemical analyses for the material and the medium (microbial count, pH measurement, mass variation, infrared spectroscopy, optical microscopy).

Analysis of the results confirmed the effectiveness of the zinc stearate pro-oxidant in improving the biodegradation of polypropylene.

Keywords: polypropylene, pro-oxidizing agent, biodegradation, natural aging, soil.

Résumé :

Dans le cadre de ce travail, l'accent a été porté sur l'étude de la biodégradation de sacs en polypropylène modifiés par des additifs agents pro-oxydants (Stéarate de zinc et Stéarate de calcium). Pour ce faire, trois (03) types de sacs en polypropylène avec des formulations spécifiques d'agent pro-oxydant (1% en poids) ont été enfouis dans un sol d'une décharge domestique pendant deux (02) mois.

Afin de suivre l'évolution de la biodégradation du matériau utilisé, des prélèvements réguliers ont été effectués chaque quinze (15) jours et caractérisés par des analyses biologiques, et physico-chimiques pour le plastique modifié ainsi que le milieu (dénombrement microbien, mesure de pH, variation de masse, spectroscopie infrarouge, microscopie optique).

L'analyse des résultats obtenus a confirmé l'efficacité du pro-oxydant stéarate de zinc à améliorer la biodégradation du polypropylène.

Mots clés : polypropylène, agent pro oxydant, vieillissement naturel, biodégradation, sol.

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la volonté pour arriver au bout de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude en premier lieu, à ma promotrice Madame BELHANECHÉ, professeure à l'école Nationale Polytechnique, pour sa disponibilité, son écoute et son savoir qui m'ont toujours été précieux. Je remercie aussi ma co-promotrice Madame KHELASSI pour tout son temps et ses conseils.

Je souhaite remercier vivement les membres du jury :

- Monsieur KERCHICH, Maître de conférences A à l'ENP, pour l'honneur qu'elle m'a accordé en acceptant de présider mon jury.*
- Madame DJELLOULI, Maître de conférences B à l'ENP, pour l'honneur qu'elle m'a accordé en acceptant d'être examinatrice de mon jury.*

Merci pour le temps que vous avez consacré à juger ces travaux de thèse et à vos remarques constructives.

Je témoigne toute ma gratitude à l'ensemble de mes enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui m'ont accompagné durant toutes ces longues années d'études.

Mes remerciements les plus sincères vont à madame Saidi Amina pour son soutien et sa motivation.

Je tiens à remercier mes amis avec qui j'ai passé cinq merveilleuses années à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Enfin, je ne peux passer outre ma reconnaissance envers mes deux chers parents, ma sœur, mes deux petits frères ainsi que toute ma famille. Leur présence, leur écoute, leur amour inconditionnel, leurs encouragements, leur confiance en moi et leur soutien constant m'assurent des bases solides me permettant de persévérer et de me surpasser.

Dédicaces

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui m'a mis au monde et qui continue de m'encourager toujours, ma maman.

A l'homme qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'épargne aucun effort pour me rendre heureux, mon papa.

A mes frères et sœurs, Riyadh, Houdaifa et Saraa.

A mon cher ami ANIS Duuza et à tous mes amis qui m'ont conseillé et soutenu jusqu'à la fin, ainsi qu'aux bons moments que l'on a passés.

Youcef

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des schémas

Liste des abréviations

Introduction générale ----- 12

Chapitre I : Partie Bibliographique ----- 14

I.1. Le polypropylène ----- 15

I.1.1. Structure moléculaire du polypropylène-----15

I.1.2. Synthèse du PP-----16

I.1.3. Types de PP :-----16

I.1.4. Stéréochimie du PP -----19

I.1.5. Propriétés de PP-----20

I.1.6. Applications du polypropylène -----22

I.2. Le polyéthylène ----- 22

I.2.1. Structure moléculaire du PE-----22

I.2.2. Les principaux grades du PE -----23

I.3. Le vieillissement des polymères----- 24

I.3.1. Définition du vieillissement-----24

I.3.2. Principe et Mécanisme -----24

I.3.3. Vieillessement des polymères oxo-biodégradables-----28

I.4. La dégradation des polymères ----- 30

I.4.1. Définition -----30

I.4.2. Biodégradations des polymères-----30

I.4.3. Éléments, facteurs influençant la biodégradation-----30

I.4.4. Mécanismes de la biodégradation-----31

I.4.5. Microorganismes et métabolismes-----33

I.4.6. Mécanisme général de dépolymérisation biologique -----34

I.4.7. La biodégradation du PP et PE-----36

I.4.8. Paramètres intervenant dans la biodégradation -----36

I.4.9. Méthodes de mesure de la biodégradabilité -----38

I.5. Les additifs de mise en œuvre ----- 38

I.5.1. Les plastifiants -----39

I.5.2. Les charges-----39

I.5.3. Les colorants et les pigments -----39

I.5.4. Stabilisants et anti-oxydants-----39

I.5.5. Les lubrifiants-----40

I.6. Le sol ----- 40

I.6.1. Définition : -----40

I.6.2. Diverses phases du sol : -----41

I.6.3. Fractions constitutives du sol : -----42

Chapitre II : Partie Expérimentale	52
II.1. Introduction	45
II.2. Matériel étudié	45
II.3. Caractéristique du sol utilisé	46
II.3.1. Analyses physico-chimiques	47
II.3.2. Analyses biologiques du sol	47
II.4. Essai d'enfouissement dans le sol	49
II.5. Caractérisation des échantillons prélevés	51
II.5.1. Evaluation de la perte de masse	51
II.5.2. Analyses physicochimique des formulations enfouies	52
Chapitre III : Résultats et interprétations	63
III.1. Caractérisation du sol utilisé	55
III.2. Caractérisation des échantillons prélevés	56
III.2.1. Observations visuelles	56
III.2.2. Analyse par microscopie optique :	58
III.2.3. Evolution de la variation de masse des échantillons prélevés	60
III.3. L'évolution du pH du sol au cours de l'essai d'enfouissement	63
III.4. Evolution de la biomasse microbienne lors de l'essai d'enfouissement dans le sol	65
III.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	70
Conclusion générale	75
Références bibliographiques	78
Annexes	81
Annexes	82

Liste des tableaux

TABLEAU I-1: L'ABSORPTION D'EAU EN FONCTION DU TEMPS ET DE LA TEMPÉRATURE	21
TABLEAU II-1 FORMULATIONS DES TYPES DE SACS UTILISES	45
TABLEAU III-1 : COMPOSITION DU SOL UTILISE (GRANULOMETRIE).....	55
TABLEAU III-2 : CARACTERISATION DU SOL UTILISE.....	56

LISTE DES FIGURES

FIGURE I.1 : COMPORTEMENT TYPIQUE D'UN SAC ABANDONNÉ DANS L'ENVIRONNEMENT	29
FIGURE I.2 : MECANISME DE BIODEGRADATION [33]	33
FIGURE I.3 : STRUCTURE DU SOL	40
FIGURE II.1 : DESCRIPTION DES EPROUVETTES UTILISEES LORS DE L'ÉTUDE DE BIODEGRADATION. (A) : PP ; (B) : PP/St₂Zn ; (C) : PP/St₂Ca	46
FIGURE II.2 : PROTOCOLE DE DENOMBREMENT BACTERIEN	49
FIGURE II.3 : SCHEMA SIMPLIFIE DE L'EXPERIENCE EFFECTUEE	50
FIGURE II.4 : ILLUSTRATION DU PROTOCOLE D'ENFOUISSEMENT DES ECHANTILLONS DANS LE SOL : (A) DISPOSITION DES ECHANTILLONS DANS LE SOL ; (B) CRISTALLISOIRS AVEC ECHANTILLONS ENFOUIS DANS LE SOL	51
FIGURE II.5 : MICROSCOPE OPTIQUE	52
FIGURE III.1 : CHANGEMENT DES PROPRIETES D'ASPECT DES EPROUVETTES DE LA FORMULATION PP. (A) : VIEILLIS ; (B) : NON VIEILLIS	57
FIGURE III.2 : CHANGEMENT DES PROPRIETES D'ASPECT DES EPROUVETTES DE LA FORMULATION PP/St₂Ca. (A) : VIEILLIS ; (B) : NON VIEILLIS	57
FIGURE III.3 : CHANGEMENT DES PROPRIETES D'ASPECT DES EPROUVETTES DE LA FORMULATION PP/St₂Zn. (A) : VIEILLIS ; (B) : NON VIEILLIS	58
FIGURE III.4 : IMAGES OPTIQUES DE LA FORMULATION PP. (A) : NON VIEILLI ; (B) : VIEILLIS	59
FIGURE III.5 : IMAGES OPTIQUES DE LA FORMULATION PP/St₂Ca. (A) : NON VIEILLI ; (B) : VIEILLIS	59
FIGURE III.6 : IMAGES OPTIQUES DE LA FORMULATION PP/St₂Zn. (A) : NON VIEILLI ; (B) : VIEILLIS	60
FIGURE III.7 : EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE DES ECHANTILLONS DE LA FORMULATION PP	61
FIGURE III.8 : EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE DES ECHANTILLONS DE LA FORMULATION PP/St₂Zn	61
FIGURE III.9 : EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE DES ECHANTILLONS DE LA FORMULATION PP/St₂Ca	62
FIGURE III.10 : EVOLUTION DE PH DU SOL DES ECHANTILLONS DE LA FORMULATION PP	63
FIGURE III.11 : EVOLUTION DE PH DU SOL DES ECHANTILLONS DE LA FORMULATION PP/St₂Zn (A) : NON VIEILLIS ; (B) : VIEILLIS	64
FIGURE III.12 : EVOLUTION DE PH DU SOL DES ECHANTILLONS DE LA FORMULATION PP/St₂Ca (A) : NON VIEILLIS ; (B) : VIEILLIS	64
FIGURE III.13 : RESULTATS DU DENOMBREMENT BACTERIEN DE LA FORMULATION PP	66
FIGURE III.14 : RESULTATS DU DENOMBREMENT BACTERIEN DE LA FORMULATION PP/St₂Zn VIEILLIS	66
FIGURE III.15 : RESULTATS DU DENOMBREMENT BACTERIEN DE LA FORMULATION PP/St₂ Ca VIEILLIS	67
FIGURE III.16 : EVOLUTION DE LA BIOMASSE MICROBIENNE DES FORMULATIONS PP	68
FIGURE III.17 : EVOLUTION DE LA BIOMASSE MICROBIENNE DES FORMULATIONS PP/ St₂Ca. (A) : VIEILLIS ;(B) : NON VIEILLIS	68
FIGURE III.18 : EVOLUTION DE LA BIOMASSE MICROBIENNE DES FORMULATIONS PP/St₂Zn. (A) : VIEILLIS ; (B) : NON VIEILLIS	69
FIGURE III.19 : EVOLUTION DES SPECTRES FTIR DE LA FORMULATION PP AVANT ET APRES ENFOUISSEMENT. (A) : VIEILLIES ; (B) : NON VIEILLIES	71
FIGURE III.20 : EVOLUTION DES SPECTRES FTIR DE LA FORMULATION PP/St₂Ca AVANT ET APRES ENFOUISSEMENT. (A) : VIEILLIES ; (B) : NON VIEILLIES	72
FIGURE III.21 : EVOLUTION DES SPECTRES FTIR DE LA FORMULATION PP/St₂Zn AVANT ET APRES ENFOUISSEMENT. (A) : VIEILLIES ; (B) : NON VIEILLIES	73

LISTE DES SCHEMAS

SCHEMA I-1 :STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYPROPYLENE	15
SCHEMA I-2: PRINCIPE DE POLYMERISATION DU PP.....	16
SCHEMA I-3: COPOLYMERISATION DU POLYPROPYLENE.....	18
SCHEMA I-4 : CONFIGURATION DU POLYPROPYLENE.....	19
SCHEMA I-5 : STRUCTURE CHIMIQUE DU POLYETHYLENE.....	23
SCHEMA I-6 : PRINCIPAUX GRADES DU POLYETHYLENE	23
SCHEMA I-7: COUPURES STATIQUES DE CHAINES D'UN POLYMERE.....	25
SCHEMA I-8: LES PROCESSUS DE RETICULATION DANS UN POLYMERE INITIALEMENT LINEAIRE ET DANS UN POLYMERE INITIALEMENT TRIDIMENSIONNEL.....	25
SCHEMA I-9: REACTION DE DEPOLYMERISATION AMORCEE PAR COUPURE STATIQUE	26
SCHEMA I-10 : MECANISME DE DEGRADATION PAR OXYDATION BIOLOGIQUE.....	35

Liste des abréviations

ADN : Acide désoxyriboucléique

EPDM : éthylène / propylène / diène

EPM : éthylène / propylène

$h\nu$: énergie de photon

IF: Indice de fluidité

PC : polycarbonate

PE : polyéthylène

PEBD : polyéthylène à base densité

PEHD : polyéthylène à haute densité

PET : Polytéréphtalate d'éthylène

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PP : polypropylène

PS : polystyrène

PVAC : Poly (acétate de vinyle)

PVC : polychlorure de vinyle

St₂Ca : Stéarate de Calcium

St₂Zn : Stéarate de Zinc

UFC : Unités formant colonies

UV : ultra-violet

λ : longueur d'onde

Introduction générale

Introduction générale

La croissance des matières plastiques dans l'environnement est un sujet de grande préoccupation conduisant à des problèmes de gestion de l'environnement et des déchets à long terme[1].

L'utilisation globale des applications d'emballage devrait passer de 27,4 millions de tonnes en 2017 à 33,5 millions de tonnes en 2022 [2].

Les développements et les recherches actuels ont été principalement axés sur le développement de matériaux polymères dégradables et compostables afin de s'opposer à ces problèmes qui ont un impact sur notre atmosphère [2].

Le remplacement total du plastique synthétique non biodégradable par des polymères biodégradables offrant généralement des propriétés au moins égales, voire supérieures à leurs homologues non biodégradables est presque impossible. A cet égard, l'une des solutions décrites dans la littérature consiste à produire des matériaux polymères partiellement biodégradables. Ainsi, des agents accélérant la dégradation peuvent être mélangés avec différents polymères pour les amener à se comporter d'une manière similaire à celle d'un polymère biodégradable. Néanmoins, l'ajout des additifs oxydants, appelés pro-dégradants peut le rendre oxo biodégradable ou oxo-fragmentable en morceaux de petites tailles (invisibles à l'œil nu) [3].

L'objectif principal de ce travail est une contribution à l'étude de la biodégradation des sacs en **polypropylène** modifiés par des agents pro-oxydants (stéarate de zinc et stéarate de calcium) à des concentrations de 1% en poids qui ont été fabriqués par la société SASACE (Société Algérienne des sacs enduits) sise à Bousmail dans la Wilaya de Tipaza. Le travail s'est articulé autour de deux grandes parties selon le mécanisme de la biodégradation d'un matériau oxo biodégradable qui implique deux étapes : la photo ou thermo-oxydation abiotique et la biodégradation microbienne.

Pour cela, trois formulations ayant subi initialement une dégradation abiotique naturelle (vieillesse) de 6 mois à l'air libre ont été considérées. Les échantillons ont été enfouis pendant 60 jours dans un sol de décharge issu de la décharge sauvage de NACIRIA.

Les prélèvements ont été effectués tous les 15 jours et caractérisés par la variation de masse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie optique ainsi que les analyses physico-chimiques et biologiques du sol.

Ce manuscrit comprend 3 chapitres s'étalant sur deux parties :

- Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques (généralités sur le polypropylène et le polyéthylène, le vieillissement des polymères et leur biodégradation)
- Le deuxième chapitre traite la méthodologie expérimentale du vieillissement naturel et artificiel et de l'enfouissement dans le sol
- Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations

Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus et des recommandations sont suggérées dans le cadre de l'extension de ce travail.

Chapitre I : Partie Bibliographique

I. Partie Bibliographique

I.1. Le polypropylène

Le polypropylène (PP) fait partie de la classe des polyoléfines (polymères aliphatiques saturés). Avec un tonnage de 21% du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), et le poly(chlorure de vinyle) (PVC) [4].

En raison de ses propriétés, comme la flexibilité, la légèreté, la résistance chimique, le faible coût, la nature hydrophobe, l'intégrité mécanique, la transparence, la facilité de traitement et la durabilité, le PP est largement utilisé dans la fabrication de sacs alimentaires, conteneurs, jouets, tuyaux, manchons de câbles...etc.

I.1.1. Structure moléculaire du polypropylène

Le polypropylène $(-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3)_n$ est un polymère à squelette hydrocarboné non aromatiques dont la structure chimique est montrée dans le Schéma I-1 : [5]

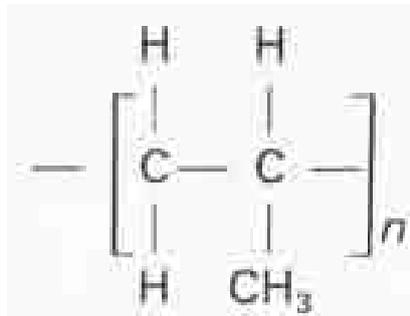


Schéma I-1 :Structure chimique du polypropylène

Avec n compris entre 5 000 et 10 000.

La chaîne peut être composée de monomères identiques (propylène), ou non identiques, l'un des mélanges suivants :

- PP/monomère différent (généralement l'éthylène) ;
- PP/additifs minéraux ou PP/élastomère.

I.1.2. Synthèse du PP

Le polypropylène est obtenu par la polymérisation du propylène gazeux en présence d'un système catalytique, généralement le catalyseur de Ziegler-Natta ou un métallocène. Les conditions de polymérisation (température, pression et concentrations de réactifs) sont fixées par le grade de polymère désiré (pression modérée de 1 à 5 MPa, température de 50 à 110 °C)[5].

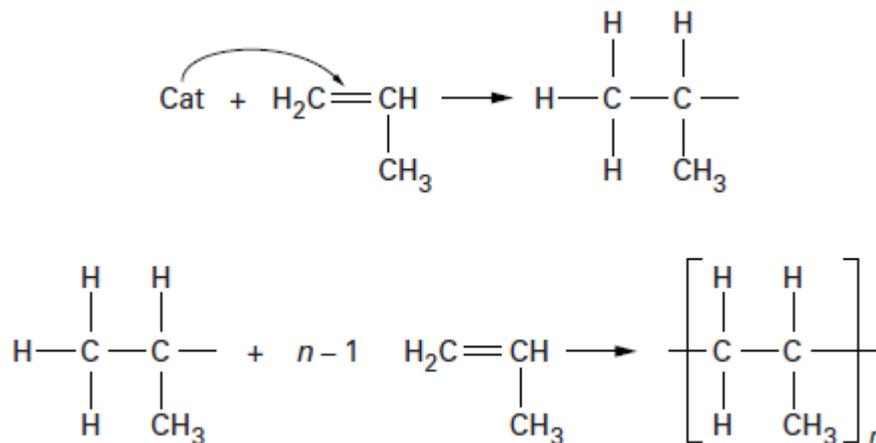


Schéma I-2: Principe de polymérisation du PP

I.1.3. Types de PP :

I.1.3.1. Les homopolymères

Ils sont obtenus par polymérisation Ziegler-Natta d'un seul monomère (propylène), ce dernier est gazeux à température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'eau [4].

Leur isotacticité (méthyles situés d'un même côté du plan) est maximale (92 à 99 %) donc leur cristallinité est maximale. Ils sont caractérisés par une température de fusion élevée [5].

I.1.3.2. Les copolymères

Dans le cas du PP, le copolymère est un assemblage aléatoire ou ordonné d'au moins deux monomères, qui est obtenu par copolymérisation du propylène et de l'éthylène

(comonomère). On estime que 20% de la production de matériaux de marquage PP sont en fait des copolymères.

La méthode de copolymérisation (aléatoire ou d'ordre) affectera sérieusement les performances du copolymère ou du matériau final. Par exemple, si 5% de l'éthylène dans le copolymère est aléatoire, alors la cristallinité est considérablement réduite [6]. Par conséquent, le copolymère peut se présenter sous deux formes : statistiques ou à blocs qui dépendent de la répartition des comonomères (ordonnée ou aléatoire).

a) Copolymères statistiques

Ils sont généralement obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. La structure de ces copolymères est similaire à celle des homopolymères avec une distribution statistique (c'est-à-dire aléatoire) des motifs éthylène.

Les produits commerciaux contiennent de 1,5 à 7% en masse d'éthylène polymérisé. Par rapport aux homopolymères, ils sont plus transparents, plus faciles à thermosceller et plus résistants aux chocs. En revanche, le module d'élasticité, le point de fusion et la densité sont faibles [5].

b) Copolymères séquencés à bloc

Ils sont préparés par copolymérisation en plusieurs étapes de blocs macromoléculaires (homopolymères ou copolymères) de structures différentes, et le comonomère est généralement l'éthylène.

Les fabricants japonais ont également développé des terpolymères, dans lesquels le diène est le troisième comonomère [5].

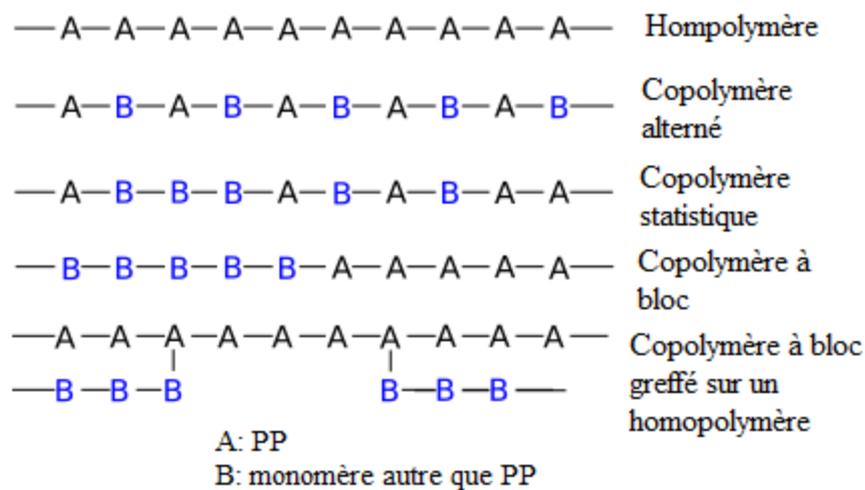


Schéma I-3: Copolymérisation du polypropylène

I.1.3.3. Les compounds

Sont des mélanges de PP et d'additifs minéraux ou de mélanges PP/élastomère. Les charges minérales entrant dans la composition des compounds à base de PP peuvent être : des fibres de verre, des fibres de mica et des composés comme le talc ou le carbonate de calcium. La teneur de ces composés introduits ne doit pas dépasser 40%. Leur incorporation permet d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du PP. Les mélanges à base de PP les plus utilisés sont les suivants :

- ❖ **Polypropylène chargé de talc ou de carbonate de calcium** : des quantités importantes (environ 40 % en masse) de charges sont incorporées par compoundage dans du PP. Ces charges augmentent la rigidité et la tenue thermique, la résistance au choc est peu modifiée ;

- ❖ **Polypropylène renforcé de 20 à 30 % (en masse) de fibres de verre ou de mica :** ces renforts augmentent non seulement le module d'élasticité et la tenue thermique du PP, mais aussi sa résistance au choc ;
- ❖ **Polypropylène auquel on ajoute un élastomère :** en général éthylène/propylène (EPM) ou éthylène/propylène/diène (EPDM).

I.1.4. Stéréochimie du PP

Le carbone portant le groupe CH₃ est asymétrique. Cela entraîne plusieurs possibilités pour la répartition spatiale du groupe méthyle.

On suppose que l'on peut placer tous les carbones de la chaîne dans un même plan et l'on regarde comment se situent les CH₃ par rapport à ce plan (schéma I-5) :

- s'ils sont tous situés d'un même côté du plan, le polymère est **isotactique** ;
- si les groupes se situent alternativement de part et d'autre du plan des carbones, le polymère est **syndiotactique** ;
- si la répartition des groupes se fait au hasard, le polymère est **atactique** ;
- si un groupement méthyle consécutif sur deux se situe toujours du même côté du plan et que l'autre se situe au hasard, le polymère est **hémiisotactique** [5]

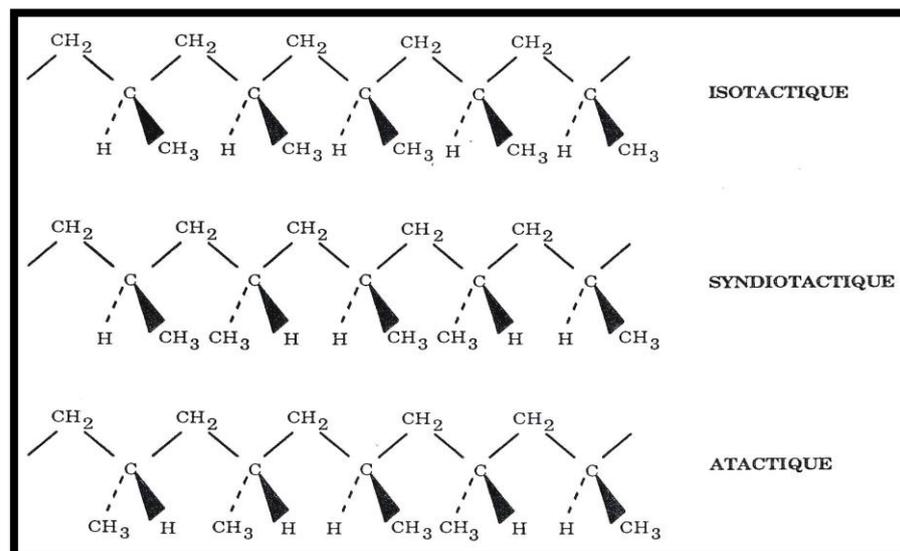


Schéma I-4 : Configuration du polypropylène

Presque tout le polypropylène industriel est isotactique (jusqu'à 99% lors de l'utilisation de catalyseurs modernes). Le procédé de polymérisation le plus ancien aboutit à la formation de grandes quantités de polymère atactique, qui doivent être extraits avant d'être vendus. En fait, la nature atactique est la nature de la cire, qui est loin de la nature du polymère. Cependant, une sortie importante est l'adhésif thermo fusible.

Un nouveau type de catalyseur, le métallocène, peut être utilisé pour obtenir du polypropylène isotactique ou syndiotactique. Jusqu'à présent, ce dernier n'a pratiquement pas d'applications industrielles.

I.1.5. Propriétés de PP

Les propriétés des polypropylènes, qu'ils soient des homopolymères ou des copolymères, dépendent de leur cristallinité, de leur masse moléculaire, de leur distribution moléculaire ainsi que de leur composition chimiques [5].

I.1.5.1. Propriétés physiques

➤ Masse volumique

Le PP a la densité la plus faible parmi les thermoplastiques à diffusion générale. La densité moyenne est de $0,905 \text{ g/cm}^3$. Elle peut varier légèrement avec la vitesse de refroidissement du polymère fondu. En raison de sa structure cristalline plus fine, la densité d'un morceau de PP refroidi dans l'eau est inférieure à celle du PP refroidi à l'air.

➤ Indice de fluidité

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud IF mesuré à 230 °C sous une charge de 2,16 ou 5 kg. Une valeur IF élevée correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à un faible poids moléculaire.

I.1.5.2. Propriétés thermiques

➤ Température de fusion

Le point de fusion théorique d'un homopolymère isotactique à 100% est de 176 °C. Les homopolymères disponibles dans le commerce avec une isotacticité de 92 à 99% ont un

point de fusion allant de 160 à 170 °C. Or les copolymères séquencés et statistiques moins cristallins, ont un point de fusion inférieur, 160 à 168 °C, le point de fusion relatif est de 130 à 164 °C.

I.1.5.3. Propriétés chimiques

➤ Absorption d'eau :

L'absorption d'eau par le PP est très faible, comme montré dans le tableau I-1[5].

Tableau I-1: L'absorption d'eau en fonction du temps et de la température

Temps d'immersion	Température	Normes	Absorption d'eau
24h	Ambiante	NFT 51-166	<0,05%
96h	ambiante	DIN 53 495	0,05%

Les propriétés et les dimensions des articles en PP sont donc indépendantes des variations d'humidité de l'atmosphère.

➤ Résistance aux produits chimiques :

Le PP n'a pas de solvant à température ambiante. Il n'est pas attaqué par les solutions aqueuses de sels minéraux, par les bases et les acides minéraux dilués à température inférieure à 60 °C.

Parmi les composés chimiques qui attaquent le PP, on peut citer les acides minéraux (acide nitrique, acide sulfurique...), les composés organiques (tétrachlorure de carbone, trichloréthylène, acétate de butyle ...).

➤ Résistance à l'oxydation :

Les PP contiennent en général des antioxydants et, de ce fait, ont une bonne résistance à l'oxydation sauf au contact au cuivre et des sacs alliages.

➤ **Résistance aux ultraviolets :**

Le PP est très sensible aux radiations UV. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués.

I.1.6. Applications du polypropylène

Le polypropylène est un polymère polyvalent, rencontré très souvent dans notre vie quotidienne. Il intervient dans plusieurs applications parmi lesquelles [7] :

- Application automobile (batteries, vase d'expansion, pare-chocs...);
- Articles ménagers (chaises, tables, bidons...);
- Emballages, films et bouteilles...
- Applications électroniques et électriques;
- Revêtements de sol.

I.2. Le polyéthylène

Le polyéthylène est l'une des résines thermoplastiques les plus utilisées au monde. Il a une excellente résistance aux réactifs chimiques et aux chocs électriques. Le PE représente 64% des plastiques utilisés pour l'emballage et la mise en bouteille, qui sont généralement jetés après une utilisation à court terme [8].

Le PE est obtenu par polymérisation de l'éthylène. On distingue [9] :

- Le PE à basse densité (PEBD) ou haute pression ou ramifiés.
- Le PE à haute densité (PEHD) ou basse pression ou linéaires.

I.2.1. Structure moléculaire du PE

Le PE (Schéma I-6) est un hydrocarbure aliphatique à longue chaîne avec une forte structure cristalline. Chaque molécule contient 1000 à 2000 atomes de carbone avec une seule double liaison [10]

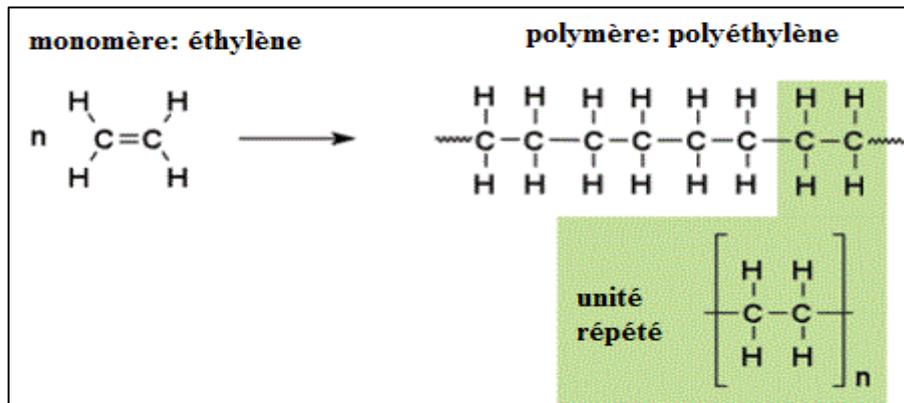


Schéma I-5 : Structure chimique du polyéthylène

Le PE est un polymère semi-cristallin à phases cristalline et amorphe. La fine couche cristalline de polyéthylène permet l'intégrité structurale, tandis que la partie amorphe confère au polyéthylène son élasticité [11].

1.2.2. Les principaux grades du PE

Les principaux grades du PE sont illustrés dans le schéma I-6 [12].

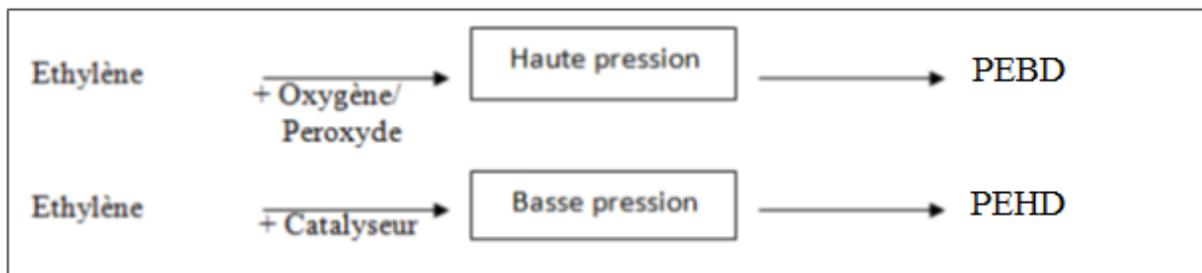


Schéma I-6 : Principaux grades du polyéthylène

1.3. Le vieillissement des polymères

1.3.1. Définition du vieillissement

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant des modifications de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition [13].

1.3.2. Principe et Mécanisme

1.3.2.1. Vieillissement physique

C'est un phénomène dans lequel il n'y a pas de modification de la structure chimique des macromolécules, mais il est lié à une modification des propriétés du matériau.

Ce vieillissement peut engendrer [14] :

- des variations de la configuration des macromolécules (cristallisation, relaxations d'enthalpie, de volume, de contrainte...) ;
- des changements de surface (fissuration en milieu tensioactif) ;
- l'activation des phénomènes de transport (migration d'adjuvants, pénétration de liquides).

1.3.2.2. Vieillissement chimique

C'est un phénomène impliquant une modification de la structure chimique des macromolécules (polymère ou de ses adjuvants) sous l'influence de l'environnement. L'oxydation est un mode de vieillissement chimique, qui peut coexister avec d'autres modes, physiques ou chimiques [15].

Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Les principaux types généraux de réactions sont les suivants[10] :

a) Coupures statistiques de chaînes :

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Elles jouent un rôle extrêmement important sur les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau.

Elles peuvent être schématisées comme indiqué dans le schéma I-7.

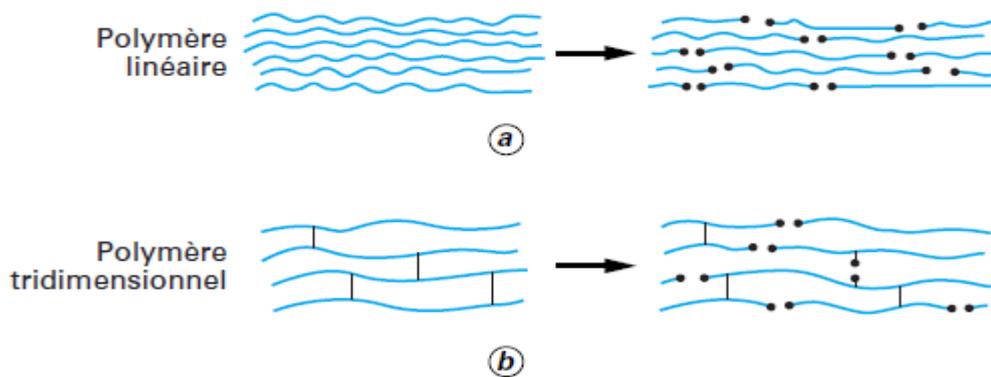


Schéma I-7: Coupures statiques de chaînes d'un polymère

b) Réticulation :

La réticulation (schéma I-8) est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines.

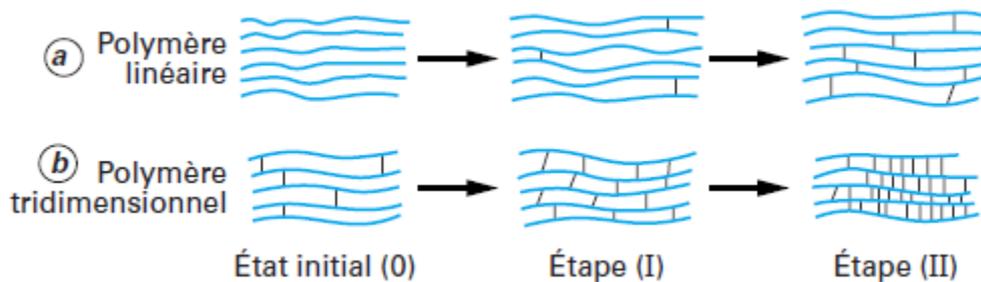
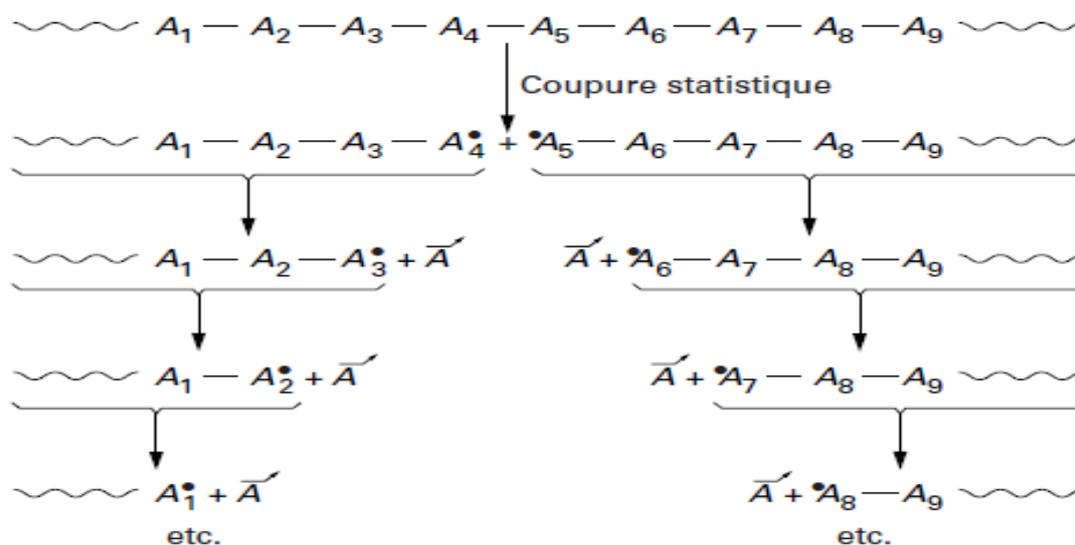


Schéma I-8: Les processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel

c) Dépolymérisation :

On peut la définir d'après son nom, c'est l'inverse de la polymérisation. Elle fait donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne), ou résultant d'une coupure statistique, comme celle représentée sur le schéma I-9 [16] :



Les indices 1, 2, ..., 9 permettent de repérer la position relative des motifs monomères A sur la chaîne macromoléculaire

Schéma I-9: Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statique

I.3.2.3. Vieillessement Photochimique

L'acte primaire de ce vieillissement est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire ayant un niveau électronique d'énergie élevée, donc conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas dans l'état fondamental.

On peut écrire ce processus : $A + h\nu \rightarrow [A]^*$ avec $h\nu$ énergie de photon.

L'absorption obligatoire d'un photon conduit à distinguer deux familles de polymères :

- ceux dont le motif structural régulier n'absorbe pas dans l'UV solaire ($\lambda \geq 300$ nm), par exemple PE, PP, PVC, polydiènes, PVAC, PMMA... ;
- ceux dont le motif structural régulier absorbe dans l'UV solaire, généralement à l'extrême limite $330 \text{ nm} \geq \lambda \geq 300 \text{ nm}$: cas de la plupart des polymères aromatiques : PC, PET, polysulfones... [17].

I.3.2.4. Vieillessement Radiochimique

On appelle vieillissement radiochimique tout phénomène de vieillissement résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes, qui se caractérisent par une haute énergie, c'est-à-dire une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à

l'énergie de dissociation d'une liaison chimique. Il s'agit alors de particules chargées (électrons, protons, particules alpha, ions lourds), ou de radiations électriquement neutres telles que les radiations de photons ou de neutrons (rayons X, γ , α , β ...).

Dans le cas du vieillissement radiochimique, c'est la structure du motif monomère qui est affectée par ces interactions, et la transformation chimique induite affecte alors des sites répartis aléatoirement le long des macromolécules [18].

La quantité d'énergie absorbée par le polymère est appelée la dose et s'exprime en Gray (Gy), le Gray correspondant à l'absorption d'un Joule par kilogramme de matière. L'intensité du rayonnement, définie comme l'énergie absorbée par la matière par unité de temps, est appelée débit de dose ; son unité officielle est le $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.

Il faut bien souligner que l'amorçage radiochimique présente un caractère non sélectif, contrairement à l'amorçage photochimique où les radiations des photons UV ou visibles sont absorbées sélectivement au niveau de certains groupements de la macromolécule [18].

I.3.2.5. Vieillessement par oxydation

Ce vieillissement repose plus sur l'oxygène, c'est l'un des paramètres le plus destructif des polymères. Il pénètre dans le polymère par diffusion à partir de l'atmosphère environnante. Notons que la température accélère beaucoup sa vitesse de diffusion et sa solubilité. Dans ce cas, les réactions chimiques où interviennent les radicaux libres sont fortement perturbées, ces derniers réagissent rapidement avec l'oxygène pour donner des composés oxygénés (radicaux peroxydes $\text{POO}\cdot$) qui sont instables, surtout si la température augmente (≈ 50 à 100°C) [10]. Les processus d'oxydation sont des processus radicalaires en chaîne.

Des mécanismes d'oxydation encore plus complexes que ceux décrits ci-dessous peuvent se produire en présence d'oxygène, on distingue :

- **Amorçage** : PH (polymère) $\rightarrow \text{P}\cdot + \text{H}\cdot$
- **Propagation** : $\text{P}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{POO}\cdot$
 $\text{POO}\cdot + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}\cdot$
- **Terminaison** : $\text{POO}\cdot + \text{POO}\cdot \rightarrow \text{produits inactifs} + \text{O}_2$

I.3.2.6. Vieillessement thermique

Tous les polymères peuvent être dégradés chimiquement par la chaleur ; Cependant les polyoléfinés telle que le PE et PP sont plus sensibles à l'oxydation thermique en raison des

températures élevées utilisées lors de la fabrication engendrant des impuretés dans le matériau.

Les deux mécanismes différents de la dégradation thermique des polymères sont : la dépolymérisation et la coupure statistique des chaînes. Lorsque le polymère est chauffé jusqu'à la rupture des liaisons, il va suivre trois voies principales : l'élimination des groupes latéraux, la scission aléatoire et la dépolymérisation.

Les polyoléfines telles que le PE et PP ne dépolymérisent pas, seulement les deux autres voies sont possible [19].

I.3.3. Vieillessement des polymères oxo-biodégradables

I.3.3.1. Définition des polymères oxo-biodégradables

Les polymères oxo-biodégradables sont constitués à partir de polymères intrinsèquement non biodégradables (polyoléfines, PVC...) auxquels sont ajoutés des systèmes d'additifs agents pro-oxydant visant à les doter d'une capacité de dégradation en fin de vie, contrôlée en fonction des applications [20].

I.3.3.2. Mécanisme de la biodégradation

Dans les dernières années un nouveau type d'additif appelé "Pro-oxydant" ou "Pro-dégradant" est rentré de façons moindre dans le processus de la synthèse des polymères d'où l'apparition d'une nouvelle gamme qui porte le nom "polymères oxo-biodégradables".

Contrairement aux additifs classiques, ces agents pro-oxydants visent à améliorer la capacité de la dégradation abiotique (photo-oxydation, thermo-oxydation...) du polymère en fin de vie et par la suite sa biodégradabilité (Figure I-1).

En présence d'oxygène sous l'effet de la chaleur, et des UV, dans l'environnement, il perd sa résistance mécanique, se fragmente, disparaît visuellement puis se biodégrade. Ce phénomène résulte de la rupture des liaisons carbone et de la baisse du poids moléculaire de la matière.

La dégradation s'opère en deux phases :

- a) Par oxydation (en présence d'oxygène) sous l'action de la lumière et/ou de la chaleur (=>conditions d'abandon sauvage ou de déchetterie), l'action de l'additif permet de réduire la longueur des chaînes polymériques par scission ;

b) Puis par biodégradation évaluée par la mesure de la quantité de CO₂ émis/temps [21].

À l'heure actuelle, ils constituent une alternative plus économique, augmentant seulement le coût final d'environ 10 à 20% [22], ils sont basés sur des additifs ajoutés aux polymères pratiquement non biodégradables (PP, PE, PVC...). Ces additifs pro-oxydants peuvent être différents complexes d'ions de métaux de transition, en particulier : le fer (Fe⁺³), le cobalt (Co⁺²) et le manganèse (Mn⁺²), sous forme de sels d'acides gras ou même d'origine organique [23]. Les travaux expérimentaux ont montré que ces agents pro-oxydants réagissent différemment face aux phénomènes d'oxydation. On trouve des pro-oxydants qui favorisent la photo oxydation, d'autres favorisent la thermo oxydation, et on distingue même ceux qui favorisent les deux phénomènes [24].



Figure I.1: Comportement typique d'un sac abandonné dans l'environnement

1.4. La dégradation des polymères

1.4.1. Définition

La dégradation des polymères est définie comme une combinaison de changements chimiques et physiques qui se produisent pendant le traitement, le stockage et l'utilisation de matériaux polymères, entraînant la perte de certaines propriétés utiles du matériau [25].

Plusieurs travaux montrent qu'un matériau polymère peut être dégradé selon différents mécanismes : physiques, chimiques ou même biologique (biodégradation).

1.4.2. Biodégradations des polymères

La biodégradation peut être décrite comme un phénomène de dégradation, de décomposition de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [26]. La norme CEN 15351 :2006 (Plastiques - Guide pour le vocabulaire dans le domaine des polymères et des produits plastiques dégradables et biodégradables) définit :

- la biodégradabilité d'un polymère : aptitude à subir une biodégradation ;
- la biodégradation : la dégradation d'un système polymère due à un phénomène résultant de l'action de cellules ;
- l'oxo-biodégradation : dégradation identifiée combinant des phénomènes oxydatifs et l'action des cellules, ces phénomènes étant simultanés ou successifs.

Un matériau est considéré comme «compostable» lorsqu'il est proportionnel aux conditions (température, humidité et temps) qui prévalent dans les systèmes de compostage municipaux ou domestiques.

1.4.3. Éléments, facteurs influençant la biodégradation

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

I.4.3.1. Condition de la biodégradation

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

I.4.3.2. Facteurs biologiques du milieu de dégradation

❖ Les micro-organismes

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

On distingue deux groupes principaux :

- les procaryotes dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées) ;
- les eucaryotes sont des organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons [26].

❖ Les enzymes

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

On distingue de nombreuses classes d'enzymes dont :

- les oxydo-réducteurs ;
- les transférases ;
- les hydrolases ;
- les lyases ;
- les isomérases et les ligases.

Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques ; pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont l'hydrolyse et l'oxydation biologiques [26].

I.4.4. Mécanismes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes (Figure I-2) :

I.4.4.1. Détérioration du polymère et biofragmentation

Cette première étape correspond à la dégradation physique et chimique du produit, ou à sa biofragmentation.

En cas de dégradation physique et chimique, elle est généralement due à des forces extérieures (mécaniques comme le meulage, chimiques comme les rayons ultraviolets ou thermiques comme la pasteurisation). Dans le cas des débris biologiques, ils sont composés d'organismes (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...) [26].

I.4.4.2. Bioassimilation et minéralisation

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules, puis minéralisés [26]. Il y a alors formation de molécules simples, telles que CO₂, CH₄, H₂O et d'une nouvelle biomasse.

Pour mettre en évidence la bioassimilation d'un matériau, il est nécessaire d'établir le bilan carbone de la biodégradation en un temps donné [27]. En présence d'oxygène, pour un polymère composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène on aura :

$$C_{\text{polymère}} = C_b + C_g + C_d + C_{nd}$$

Où :

- C_{polymère} est la quantité de carbone totale contenue dans le polymère.
- C_b la quantité de carbone du polymère transformé sous forme de biomasse.
- C_g la quantité de carbone minéralisée sous forme de dioxyde de carbone.
- C_d la quantité de carbone du polymère transformée en sous-produits de dégradation solubles.
- C_{nd} la quantité de carbone du polymère résiduelle, qui n'a pas encore été dégradée.

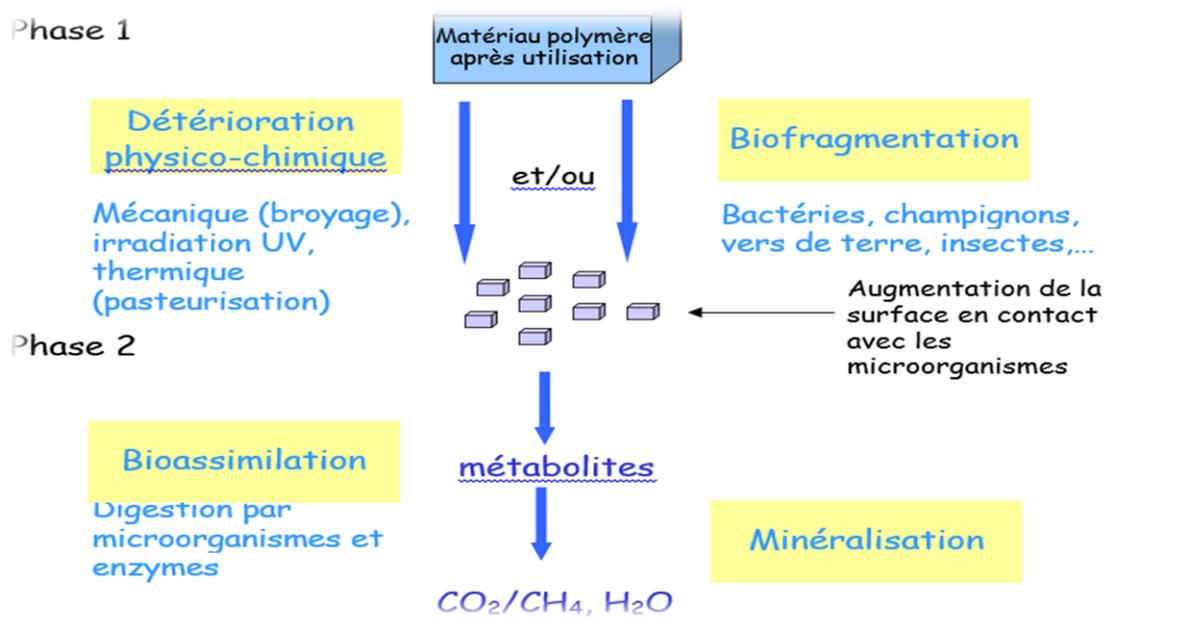


Figure I.2 : Mécanisme de biodégradation [33]

I.4.5. Microorganismes et métabolismes

Les microorganismes sont des êtres vivants, généralement unicellulaires de taille variant de 1 à 10 μm de long sur 0,5 à 1,5 μm de large. Leur cellule est très complexe et varie d'une espèce à une autre. Elle est généralement limitée et isolée du milieu extérieur par une enveloppe cellulaire composée d'une paroi qui lui confère sa forme et d'une membrane cytoplasmique qui joue un rôle fondamental dans les échanges avec le milieu extérieur grâce à sa perméabilité. L'espace interne de la cellule est appelé cytoplasme où sont réalisées de très nombreuses réactions du métabolisme [28].

I.4.5.1. Le métabolisme cellulaire

Les cellules vivantes, y compris la cellule bactérienne, ont besoin de nutriments variés dont les plus essentiels sont les sources de carbone et d'énergie à partir desquelles elles effectuent un ensemble de réactions biochimiques coordonnées et régulées qu'on appelle métabolisme. On distingue deux types [66] :

a. L'anabolisme :

C'est l'ensemble des synthèses cellulaires. La cellule prélève dans son environnement les composés organiques et minéraux nécessaires à la construction de tous ses éléments constitutifs : protéines, lipides, polysaccharides, acides nucléiques.

L'organisme est dit autotrophe lorsque la source de carbone est minérale (CO₂) et hétérotrophe lorsqu'elle est organique.

b. Le catabolisme :

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

I.4.5.2. Le métabolisme énergétique

C'est l'énergie nécessaire pour effectuer l'ensemble des travaux cellulaires. Cette énergie peut être obtenue à partir de trois sources potentielles [29] :

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

Les biodégradations de substances naturelles ou xénobiotiques peuvent avoir lieu à tous les niveaux, mais les plus actives sont généralement dans les milieux aérobies. C'est une constatation facile à faire par la pratique du compostage [30].

I.4.6. Mécanisme général de dépolymérisation biologique

La biodégradation des polymères comporte les étapes suivantes :

- 1- La fixation de micro-organismes à la surface du polymère ;
- 2- La croissance de micro-organismes utilisant le polymère en tant que source de carbone ;
- 3- La dégradation primaire du polymère ;
- 4- La dégradation ultime.

Les deux principaux mécanismes mis en jeu lors de la biodégradation d'un polymère sont l'oxydation et l'hydrolyse qui peuvent être initiées par des composés chimiques ou biologiques.

L'oxydation chimique est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'oxydation et l'hydrolyse d'origine biologiques.

I.4.6.1. Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes dont le nombre varie selon les liaisons à hydrolyser. Il s'agit de dépolymérase généralement.

Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction. Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside dans le type de catalyse mise en œuvre.

A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. La masse du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas [27].

I.4.6.2. Oxydation biologique

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. Ce type d'oxydation chimique précède et facilite le processus d'oxydation biologique qui est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases.

Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes sont les suivantes [31] :

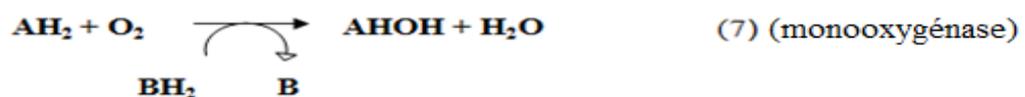
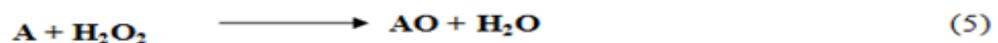
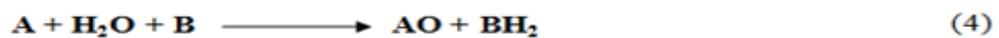
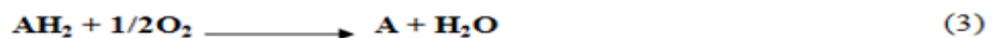


Schéma I-10 : Mécanisme de dégradation par oxydation biologique

1.4.7. La biodégradation du PP et PE

Les polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins de haut poids moléculaire qui sont constitués exclusivement de longues chaînes hydrocarbonées. Cette structure leur confère une grande hydrophobicité qui les rend non-susceptibles à la biodégradation [32].

Durant la biodégradation des polymères, les microorganismes peuvent se fixer à la surface si la surface du polymère est hydrophile. Etant donné que le PP et le PE ont uniquement des groupes CH_2 , leurs surfaces sont hydrophobes ce qui explique leur faible sensibilité aux microorganismes.

La dégradation physique ou chimique initiale conduit à l'insertion des groupes hydrophiles sur la surface du polymère qui le rend plus hydrophile (l'introduction de groupes hydrophiles diminue également l'énergie de surface). Une fois que le microorganisme est collé à la surface, il commence à se cultiver en utilisant le polymère en tant que source de carbone. Dans la dégradation primaire, une scission de la chaîne principale aura lieu, ce qui conduit à la formation des fragments de bas poids moléculaire (oligomères, dimères ou monomères) [33].

La dégradation est due à des enzymes extracellulaires sécrétés par l'organisme. Ces composés de faible masse moléculaire sont en outre utilisés par les micro-organismes en tant que sources de carbone et d'énergie. Les petits oligomères peuvent également se diffuser dans l'organisme et être assimilés. Les produits ultimes de dégradation sont le CO_2 , H_2O et de la biomasse dans des conditions aérobies. Les micro-organismes anaérobies peuvent également dégrader ces polymères dans des conditions anoxiques. Les produits de base sont alors CO_2 , H_2O , CH_2 et de la biomasse sous des conditions anaérobies ou H_2S , CO_2 et H_2O dans des conditions sulfurogènes [34].

1.4.8. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs, dont :

1.4.8.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ils dépendent [26] :

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

- de la teneur en eau (pour les sols) qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes ;
- de la température ;
- du pH du milieu ;
- de la teneur en agents nutritifs (azote, phosphore) ;
- de la teneur en oxygène ;
- des conditions de mélange et de turbulence ;
- de la salinité

I.4.8.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Il s'agit de [26] :

- la densité de la population (concentration) ;
- le conditionnement antérieur (adaptation et acclimatation) ;
- la distribution dans l'espace ;
- la diversité microbienne et des métabolismes.

I.4.8.3. La structure et propriétés des polymères

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons [26] :

- la constitution chimique et le degré de linéarité des chaînes de polymères ;
- le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation ;
- le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ;
- le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente ;
- l'épaisseur du matériau.

I.4.8.4. Les conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère

Les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants, lubrifiants, matières colorantes, protecteurs UV... vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes [26].

I.4.9. Méthodes de mesure de la biodégradabilité

L'étude de la biodégradabilité des polymères dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels on distingue [26] :

- la durée ;
- les conditions climatiques ;
- le type de sol ;
- la composition chimique du matériau ;
- la toxicité ;
- le compostage.

Il existe actuellement plusieurs tests permettant d'évaluer la biodégradabilité :

- **Les tests *in situ* (test de terrain)** : ces tests sont réalisés sur sols et dans les composts. On mesure la perte de masse des pièces laissées à l'abandon dans un champ (dépôt de surface).
- **Les tests *in vitro* ou tests de Sturm (tests de laboratoire)** : on mesure la quantité de carbone consommé par la biodégradation aérobie sur sol terreux.

I.5. Les additifs de mise en œuvre

Dans de nombreux cas, notamment pour les thermoplastiques, la matière brute ne pourrait être exploitée sans l'adjonction de certains constituants dont le rôle consiste soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis, soit à permettre la transformation de la matière plastique, soit encore à en abaisser le prix de revient.

Parmi les additifs les plus utilisés, on distingue [35] :

- des plastifiants ;
- des charges et agents de renfort ;
- des colorants et pigments ;
- des catalyseurs et des durcisseurs ;
- des solvants ;
- des adjuvants divers : ignifugeants, stabilisants, lubrifiants, antistatiques, fongicides...

1.5.1. Les plastifiants

Dans la norme ISO 472 (1988) le plastifiant est défini comme suit : substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement. Les plastifiants sont généralement des composés liquides de faible masse molaire (200 à 400 g/mol), polymérisés ou non. Ils peuvent ajouter plus de 100% de polymère à la composition des matières plastiques. Ils modifient les propriétés rhéologiques des polymères ou des mélanges de polymères, améliorent le traitement, augmentent la flexibilité des produits finis et améliorent leur résistance aux chocs et aux basses températures [35].

1.5.2. Les charges

Les charges sont des substances organiques ou minérales, permettent d'en modifier ou/et les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou simplement d'en abaisser le prix de revient [35].

1.5.3. Les colorants et les pigments

Les pigments et colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum. Ils permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur [35].

1.5.4. Stabilisants et anti-oxydants

Leur rôle est de retarder ou inhiber les processus responsables de la dégradation des matières plastiques sous l'action de la chaleur, de la lumière, des agents oxydants, de l'eau etc.

Parmi eux, on distingue [35]:

- **Stabilisants Thermiques :**

Plus précisément, ils visent à éviter la dégradation thermique du polymère lors de sa mise en œuvre et à conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation.

- **Stabilisant « Lumière » :**

Ils sont ajoutés pour éviter les réactions de photodégradation des polymères sous l'influence de la lumière, en particulier du rayonnement ultraviolet.

- **Anti-oxydants :**

Sont des stabilisants qui s'opposent généralement à la rupture des liaisons dans les macromolécules sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air, au cours du vieillissement des matières plastiques.

I.5.5. Les lubrifiants

L'ajout de lubrifiants est destiné à empêcher le polymère ou le mélange de polymères d'adhérer au métal de l'outil, facilitant ainsi le traitement et le démoulage [35].6

I.6. Le sol

I.6.1. Définition :

Le sol (Figure I-3) est la couche superficielle meuble de la lithosphère terrestre, présentant une épaisseur variable de quelques centimètres à plusieurs mètres. Il repose sur le sous-sol rocheux. Il est constitué par un mélange de matériaux minéraux et organiques et d'interstices pouvant contenir de l'eau et de l'air qui sert de support et milieu naturel pour la croissance des plantes[36].

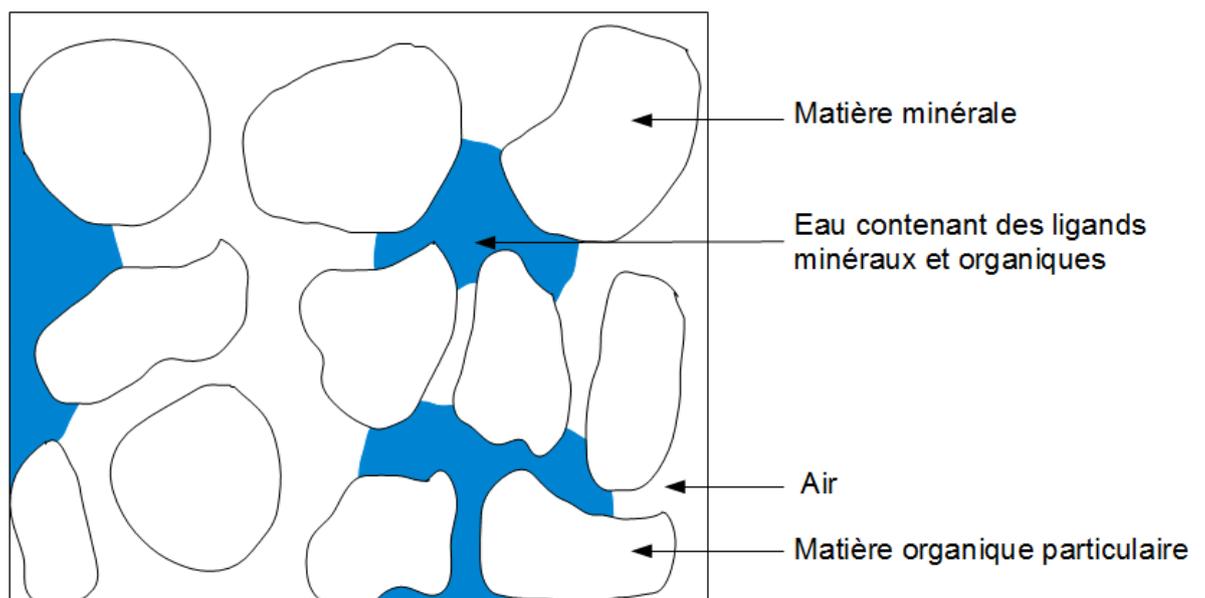


Figure I.3 : Structure du sol

I.6.2. Diverses phases du sol :

Le sol est subdivisé en trois phases [36].

I.6.2.1. Phase liquide :

La phase liquide du sol est souvent désignée par le terme « solution du sol », occupe une partie plus ou moins importante de la porosité du sol, est constituée d'eau où se trouvent diverses substances organiques et minérales dissoutes et des particules en suspension.

I.6.2.2. Phase gazeuse :

Dans un sol bien aéré, les gaz qui règnent dans l'atmosphère du sol sont :

- ❖ L'azote (78 à 80%) ;
- ❖ L'oxygène (18 à 20%) ;
- ❖ Le dioxyde de carbone (0,2 à 3%).

I.6.2.3. Phase solide

- Eléments grossiers :

Ce sont des éléments > 2mm qui les ont classés par dimensions :

- ❖ 0,2 cm à 2 cm : graviers ;
- ❖ 2 à 5 cm : cailloux ; - 5 à 20 cm : pierres ;
- ❖ > 20 cm : blocs.

- Terre fine :

La terre fine est la fraction de terre qu'il reste lorsqu'on retire les éléments grossiers (donc < 2 mm, au tamis). On peut classer les éléments de la terre fine par dimensions :

- ❖ 2mm à 0,2 mm : sable grossiers ;
- ❖ 0,2 mm à 50 μ m : sable fins ;
- ❖ 50 μ m à 20 μ m : limons grossiers ;
- ❖ 20 μ m à 2 μ m : limons fins ;
- ❖ < 2 μ m : argiles.

I.6.3. Fractions constitutives du sol :

Le sol contient deux fractions intervenant principalement dans la sorption des polluants à savoir les fractions organiques et minérales [37].

I.6.3.1. Fractions minérales

Il existe trois catégories majoritaires dans le sol :

- ❖ **Les silicates** sont des oxydes de silice qui ont des structures très diverses (Unités isolées (olivine $(\text{Fe}, \text{Mg})_2 [\text{SiO}_4]$) ; Chaîne (pyroxène $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 (\text{SiO}_3)_2$) ; Feuillet (smectite) et sont souvent associés à des cations métalliques tels que l'aluminium, le fer ou le magnésium.
- ❖ **Les oxydes, oxy-hydroxydes et hydroxydes** les plus importants et les très abondants dans les sols sont :
 - La gibbsite (oxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$),
 - La goethite et l'hématite (oxydes de fer (FeO-OH) , (Fe_2O_3)),
 - la birnessite et la lithiophorite (oxydes de manganèse).
- ❖ **Les carbonates** sont soit sous forme de carbonates de calcium (Calcite) ou de carbonates de magnésium (Dolomite $(\text{Ca}, \text{Mg}) (\text{CO}_3)_2$).

I.6.3.2. Fractions organiques

En ce qui concerne la matière organique ou phase organique du sol, elle correspond à tout ce qui est constitué de carbone organique, qu'il soit vivant ou non vivant (insectes, plantes, humus, microorganismes...etc.).

I.6.3.3. Fraction biologiques

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

les micro-organismes hétérotrophes transforment les matières organiques d'origine végétale, animale, microbiennes, en nouveaux corps microbiens, en produits de métabolisme gazeux, liquides, solides qui sont finalement minéralisés (CO_2 , H_2O , NH_3 , NO_3 , SO_4 , PO_4 ...etc)[10].

Chapitre II : Partie Expérimentale

II. Partie expérimentale

II.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire la stratégie du travail, les matériaux utilisés au cours de ce projet de fin d'études, les méthodes ainsi que les techniques expérimentales permettant l'évaluation et l'étude de la biodégradation du polypropylène en présence d'un agent pro-oxydant.

II.2. Matériel étudié

Les sacs plastiques étudiés sont fabriqués par la société « Sasace », Société Algérienne des Sacs Enduits, située à Bou-smail dans la Wilaya de Tipaza. Ces sacs sont destinés aux poudres chimiques et agroalimentaire, tissés à partir d'un mélange de polymères ; polyéthylène et polypropylène, dits oxo-biodégradables à cause de l'incorporation d'additif pro-oxydant. Dans la présente étude nous avons utilisé trois types de sacs avec des formulations spécifiques de l'agent pro-dégradant indiqués dans **le tableau II-1**. Ces sacs ont déjà vieillis pendant 6 mois c'est-à-dire exposés aux conditions naturelles. A titre de comparaison, les mêmes sacs non vieillis ont été utilisés comme témoins. Deux agents pro-oxydants ont été utilisés : stéarate de zinc (ST_2Zn) et stéarate de calcium (ST_2Ca).

Tableau II-1 Formulations des types de sacs utilisés

Type de sac ou Formulation de l'agent pro-oxydant	Pourcentage d'additifs pro-oxydant en masse du sac	Matière première du sac
PP	0%	Polypropylène Polyéthylène
PP/ ST_2Zn	1 %	
PP/ ST_2Ca	1%	

Les formulations utilisées sont schématisés dans la figure II-1

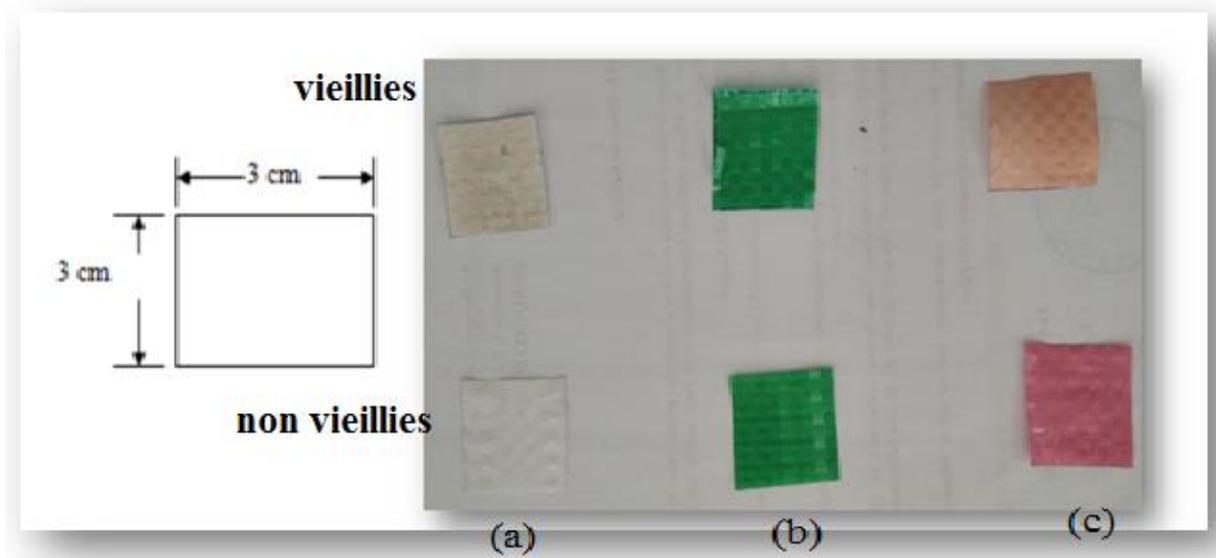


Figure II.1 : Description des éprouvettes utilisées lors de l'étude de biodégradation.
(a) : pp ; (b) : PP/St₂Zn ; (c) : PP/St₂Ca

II.3. Caractéristique du sol utilisé

Le sol utilisé dans ce travail est un sol issu de la décharge sauvage de NACIRIA (BOUMERDES).

Le prélèvement effectué correspond à la couche superficielle du sol où les microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés. Ce sol a été séché naturellement pendant 10 jours, puis tamisé à 2 mm, pour assurer une bonne aération des bactéries et pour éviter tout colmatage des particules de sol.

Les analyses de caractérisation du sol ont porté sur la granulométrie, la matière organique, l'azote et le phosphore totaux, la mesure du pH, le dénombrement de la biomasse microbienne ainsi que d'autres paramètres.

Une fois l'enfouissement des échantillons effectué, uniquement deux paramètres ont été suivis durant les autres prélèvements périodiques : la mesure du pH et le dénombrement de la biomasse microbienne vu que ces paramètres permettent d'avoir des informations sur l'évolution de la biodégradation du matériau.

II.3.1. Analyses physico-chimiques

II.3.1.1. pH

Le pH est mesuré selon la norme (*NF – X 31 103*). Un échantillon de 5g de sol est introduit dans un bécher et on ajuste à 50 ml avec l'eau distillée. Après une agitation pendant 30 minutes, on laisse la solution se stabilise pendant au moins 15min. Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque 'MODEL PHS-3E'.

II.3.1.2. Granulométrie

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.

II.3.1.3. Mesure du taux d'humidité

La mesure d'humidité a été réalisée pour savoir quelle est la quantité d'eau nécessaire pour faire l'arrosage.

Elle été réalisée selon la norme (*NF-X 31 102*). Un échantillon de 5g de sol placé dans un bécher est mis à sécher dans une étuve à 105 °C pendant 1 h. Le taux d'humidité est calculé selon l'équation (II-1).

$$T.H = \frac{M1-M2}{M2} * 100 \quad (II-1)$$

Avec :

M1 : masse du solide humide (g) ;

M2 : masse du solide sec (g) ;

T.H : l'humidité en pourcentage (%).

II.3.2. Analyses biologiques du sol

Cette partie a été réalisée afin de comparer la biomasse microbienne initiale du sol blanc et celle du sol enrichi par les différentes formulations et aussi pour suivre l'évolution des microorganismes jusqu'à la fin de l'expérience. Pour cela, nous avons procédé par la méthode de dénombrement sur des boîtes de Pétri (milieu solide).

- **Numération bactérienne :**

On a travaillé en conditions stériles lors de nos expériences. Un autoclave est utilisé pour décontaminer le matériel nécessaire aux manipulations et pour stériliser les solutions servant dans ce test. Les manipulations d'extraits bactériens ont été réalisées à proximité de la flamme d'un bec Bunsen afin de travailler dans une atmosphère stérile.

Le dosage des unités formant colonies (UFC) consiste au dénombrement des cellules reviviscentes sur milieu de culture solide.

- i) Préparation des dilutions :**

On opère à partir de l'échantillon mère (1g de sol dans 10 ml d'eau physiologique stérile) sur lequel on effectue des dilutions successives jusqu'à 6 (Figure II-2). 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 micropipette 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} de façon à ce qu'une des dilutions comporte un nombre de colonies facile à dénombrer sur la boîte de Pétri. Il est à noter qu'il faut bien éviter toute contamination possible d'avoir lieu entre les dilutions.

- ii) Ensemencement ou incubation :**

A partir des dilutions préparées, on ensemence 1 ml 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 48 h d'incubation dans une étuve de 37°C, on fait le dénombrement des germes totaux (flore totale).

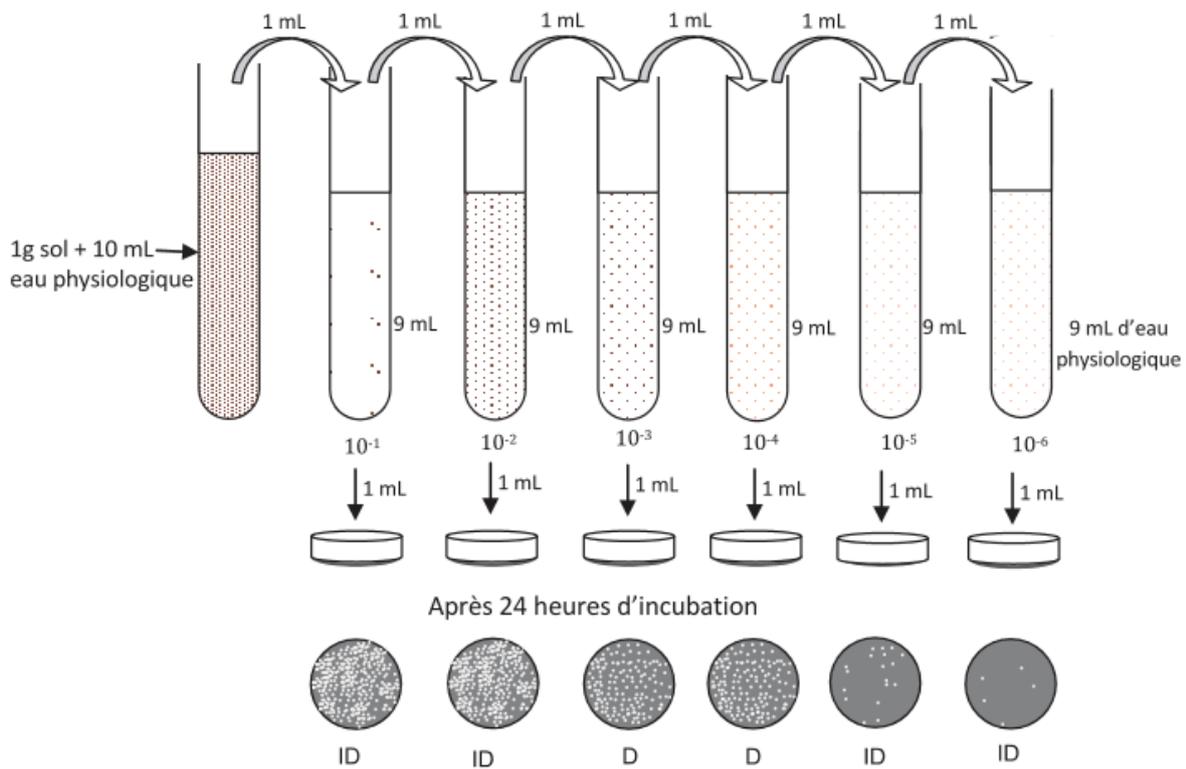


Figure II.2 : Protocole de dénombrement bactérien

II.4. Essai d'enfouissement dans le sol

Le but de notre travail est de vérifier le pouvoir dégradant des microorganismes d'un sol d'une décharge sauvage (domestique) sur des sacs en polypropylène incorporés d'un agent pro-oxydant.

En effet, des formulations sous forme de petits carrés de l'ordre de (3cm*3cm) ont été enfouis dans un sol d'une décharge sauvage de la commune de Naciria (wilaya de Boumerdes) à une profondeur de 3.5 cm pendant 2 mois. Le protocole expérimental de ce travail était d'enfouir 18 échantillons de chaque formulation dans un cristalliseur ; Pour cela, nous avons pris 6 récipient, trois contenant des échantillons déjà exposés aux conditions naturelles de lumière et température (vieillis) pendant 9 mois et les autres contiennent des échantillons non vieillis qui servent comme témoins en leur appliquant le même protocole à titre comparatif (Figure II-2 et II-3). La mise en place de ce protocole a été effectuée au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de génie de

l'environnement. Des prélèvements de trois échantillons de chaque formulation ont été effectués tous les 15 jours afin de suivre la biodégradabilité des matériaux étudiés

L'essai d'enfouissement a été réalisé dans des conditions naturelles (température ambiante et à l'air libre), l'arrosage était nécessaire afin de maintenir le taux d'humidité constant pour la flore bactérienne.

Dans le but d'évaluer la capacité des microorganismes du sol à métaboliser le substrat (le polymère), des tests exploratoires sur gélose, en boîte de Pétri, ont été menés. Les échantillons prélevés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, variation et perte de masse et par microscopie optique afin de comprendre les mécanismes de biodégradation et d'analyser toute éventuelle modification de structure de nos polymères.

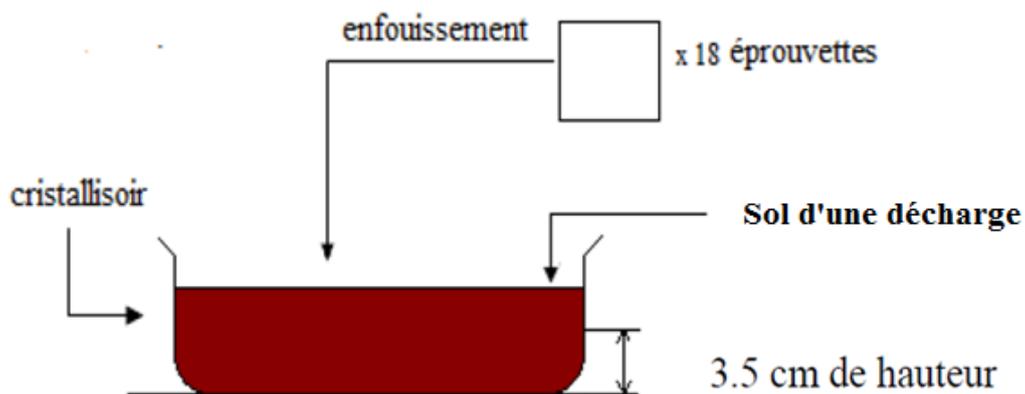


Figure II.3 : Schéma simplifié de l'expérience effectuée



Figure II.4 : Illustration du protocole d'enfouissement des échantillons dans le sol : (a) Disposition des échantillons dans le sol ; (b) Cristallisoirs avec échantillons enfouis dans le sol

II.5. Caractérisation des échantillons prélevés

II.5.1. Evaluation de la perte de masse

La perte de masse est l'un des paramètres permettant de suivre l'évolution de la biodégradation. Les échantillons sont pesés afin de calculer la différence de masse avant et après enfouissement dans le sol. L'évolution de la masse est mesurée tous les 15 jours pendant 3 mois, pour toutes les formulations étudiées, à l'aide d'une balance analytique de 10^{-4} de précision. Les formulations sont bien essuyées.

La perte de masse est calculée avec la formule II-2.

$$\Delta m = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad (\text{II-2})$$

Où :

M_t : La masse moyenne de la formulation au temps $t = 0$.

m_0 : La masse moyenne de formulation après un temps t d'enfouissement.

II.5.2. Analyses physicochimique des formulations enfouies

Les échantillons sont extraits soigneusement, à l'aide d'une spatule, pour pouvoir suivre leurs caractéristiques intrinsèques qui s'avèrent intéressantes pour identifier et comprendre le processus de biodégradation mis en jeu.

II.5.2.1. Analyse par microscopie optique

On a utilisé un microscope optique de la marque <<OPTIKA>> Figure (II.5). L'observation est effectuée à 4 x/ 0,1 de grossissement à l'aide d'un logiciel informatique (Optika MC-D200U PCMC).

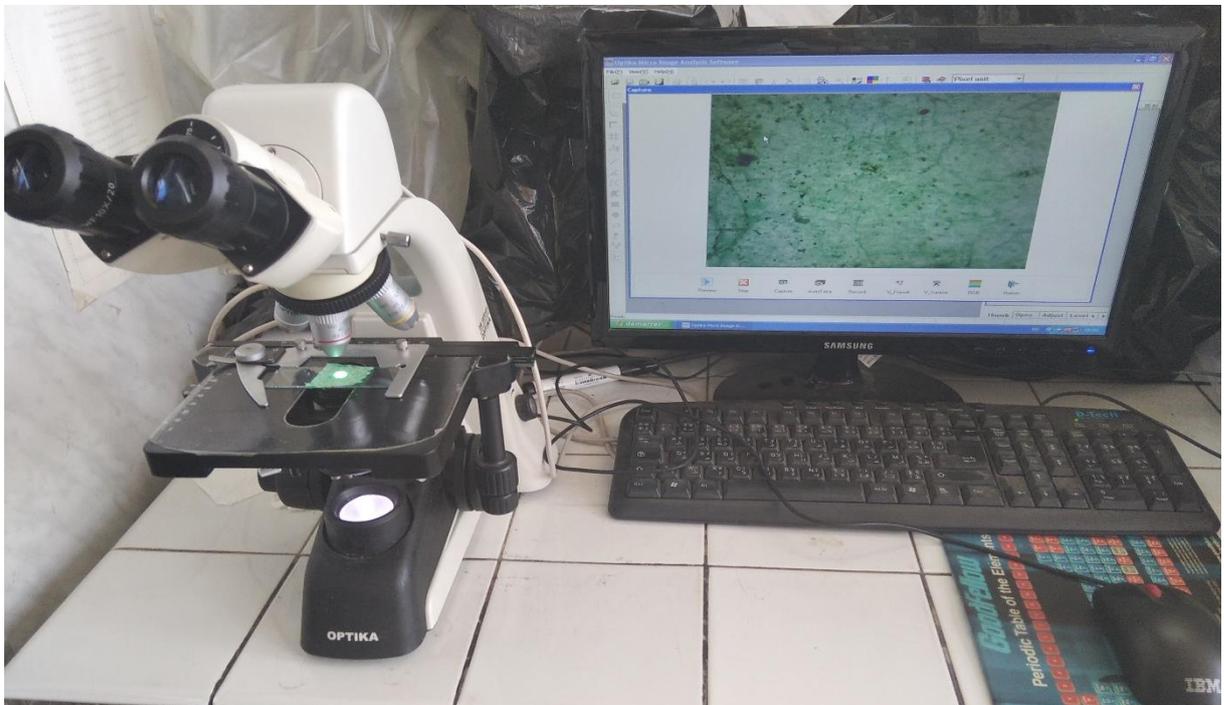


Figure II.5 : Microscope Optique

II.5.2.2. **Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier :**

Cette technique permet d'analyser la surface du polymère et de fournir des informations sur la structure moléculaire du polymère étudié et sur son évolution après vieillissement artificiel.

Les modifications structurales intervenues lors de la dégradation des échantillons étudiés ont été analysées par spectroscopie FTIR en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais pour attenuated total reflectance)) à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU® FTIR avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage égal à 40.

Chapitre III : Résultats et interprétations

III. Résultats et interprétations

III.1. Caractérisation du sol utilisé

Le sol utilisé dans ce travail comme milieu d'enfouissement est un sol de décharge domestique, il a été caractérisé **au Bureau National d'Etude pour le Développement Rural**. Les Caractéristiques sont regroupées dans les Tableau (III-1 et III-2).

Tableau III-1 : Composition du sol utilisé (granulométrie)

composant	Pourcentage (%)
L'Argile	14,67
Limon fin	14,00
Limon grossier	12,03
Sable fin	15,75
Sable grossier	43,56

Tableau III-2 : Caractérisation du sol utilisé

Paramètres du sol	Teneurs
pH (au 1/5)	8.24
C.Emmhos/cm.(1/5)	3.34
L'Azote total %	6.66
C/N	3.03
Carbone organique %	2.00
Matière organique %	3.44
Humidité %	2.87

Les résultats de tableau (III-2) montrent que ce sol n'est pas riche en matière organique et le rapport C/N est inférieur à 15, ce qui implique que les conditions de compostage ne sont pas optimales et la durée de la biodégradation se prendra beaucoup de temps [38].

III.2. Caractérisation des échantillons prélevés

III.2.1. Observations visuelles

Des observations visuelles ont été effectuées durant les deux mois d'enfouissement dans le sol et des photos ont été prises.

Les Figures (III-1(a), III-2, (a) III-3(a)) décrivent les phénomènes qui ont lieu, notamment :

- L'effritement et le morcellement des échantillons.
- L'altération de surface et apparition des fissurations ou craquelures visibles à l'œil nu.
- Un léger changement de coloration (jaunissement).
- Le dépôt des particules du sol.

Ces phénomènes ont été remarquables particulièrement au niveau des échantillons vieillissants à 1% d'additif pro-oxydant.

Par ailleurs, les échantillons qui n'ont pas subi un vieillissement naturel n'ont présenté aucun changement notable pendant les deux mois (Figure III-1 (b), III-2(b), III-3 (b)).

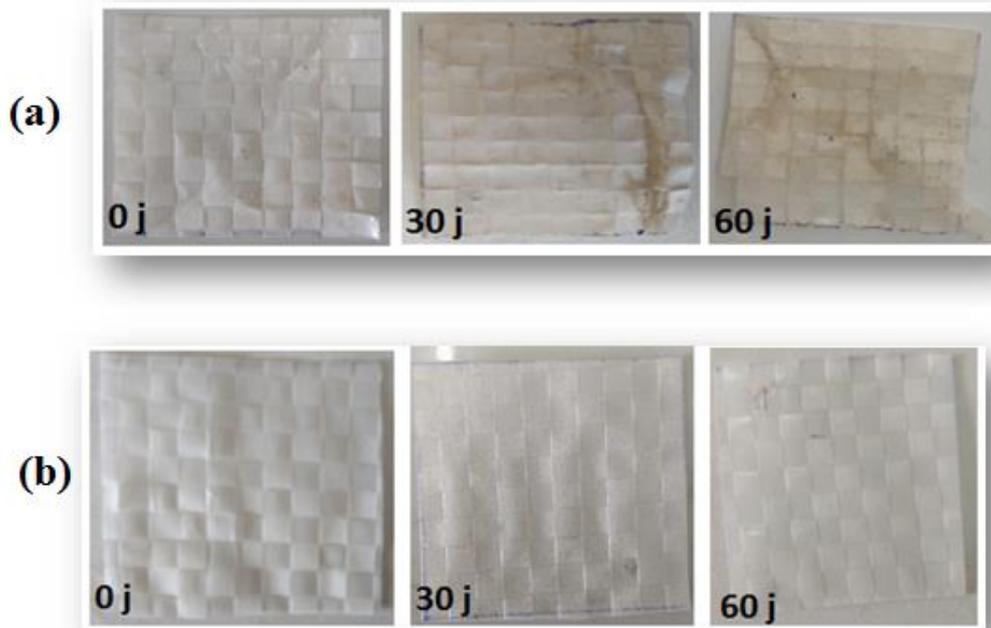


Figure III.1 : Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes de la formulation PP.
(a) : vieillis ; (b) : non vieillis

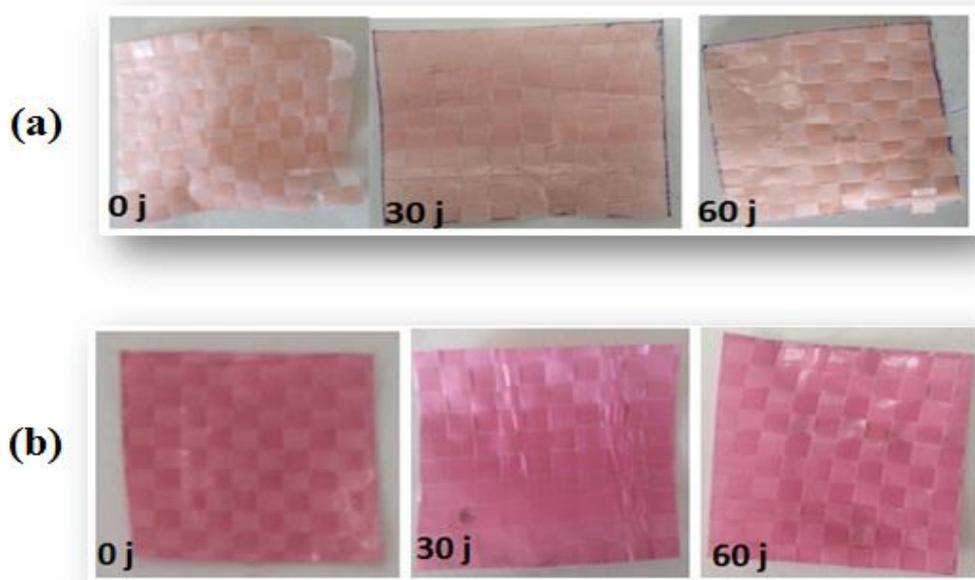


Figure III.2: Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes de la formulation PP/St₂Ca. (a) : vieillis ; (b) : non vieillis

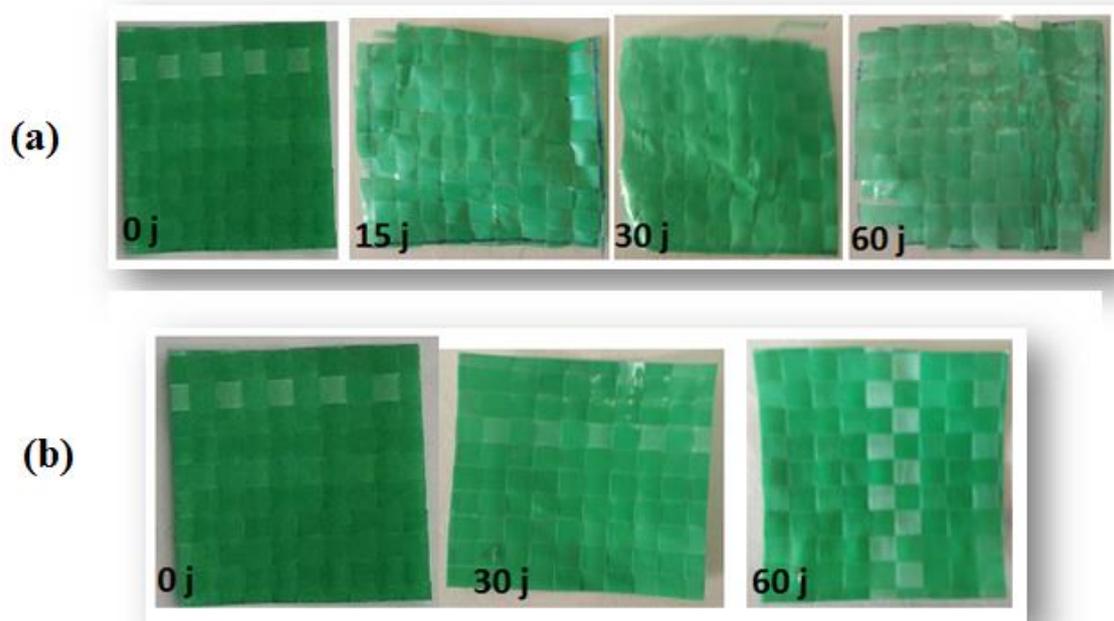


Figure III.3 : Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes de la formulation PP/St₂Zn. (a) : vieillis ; (b) : non vieillis

III.2.2. Analyse par microscopie optique :

Les figures (III-4, III-5, III-6) illustrent les images optiques des formulations PP, PP/St₂Ca et PP/St₂Zn non vieilles et vieilles, respectivement, avant et après l'enfouissement dans le sol.

On remarque dans les images optiques des formulations non vieilles qu'aucun changement morphologique n'a eu lieu, juste l'apparition de quelques colonies de bactéries plus des quelques microfissures dans la surface des formulations PP/St₂Zn ça qui confirme l'effet de l'additif pro-oxydant.

Pour les formulations PP/St₂Ca et PP/St₂Zn vieilles (Figures (III-4 (b), III-5 (b), III-6 (b)), on observe des microfissures après l'enfouissement, plus l'apparition des colonies de bactéries, contrairement au PP non vieillis (Figure III-4 (a)) qui n'a pas présenté de changements morphologiques. Cela confirme les résultats trouvés précédemment.

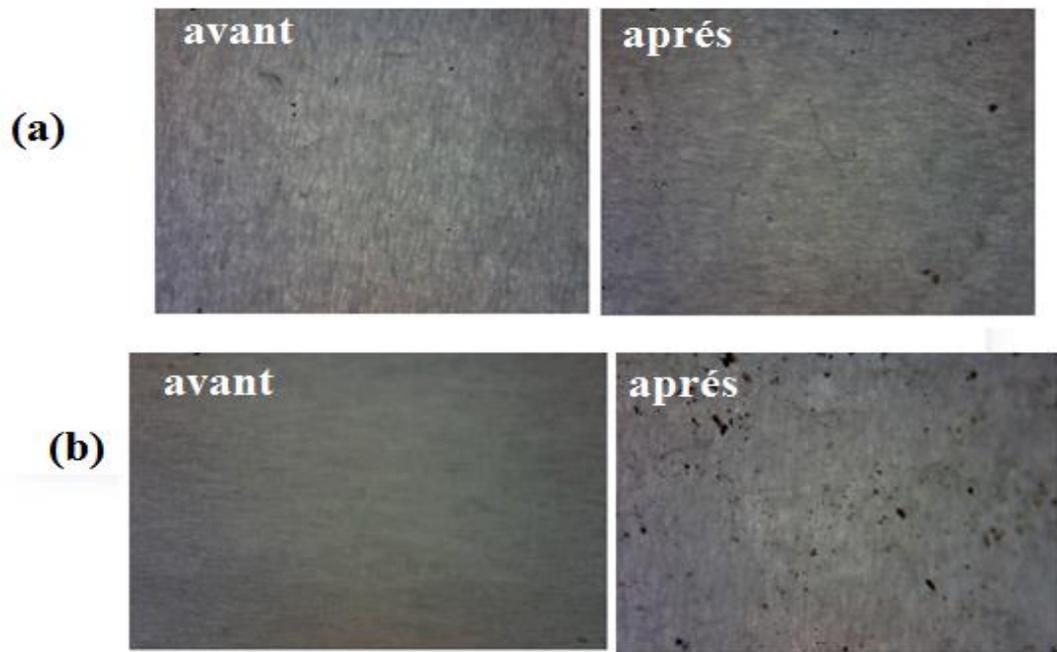


Figure III.4 : Images optiques de la formulation PP. (a) : non vieilli ; (b) : vieillis

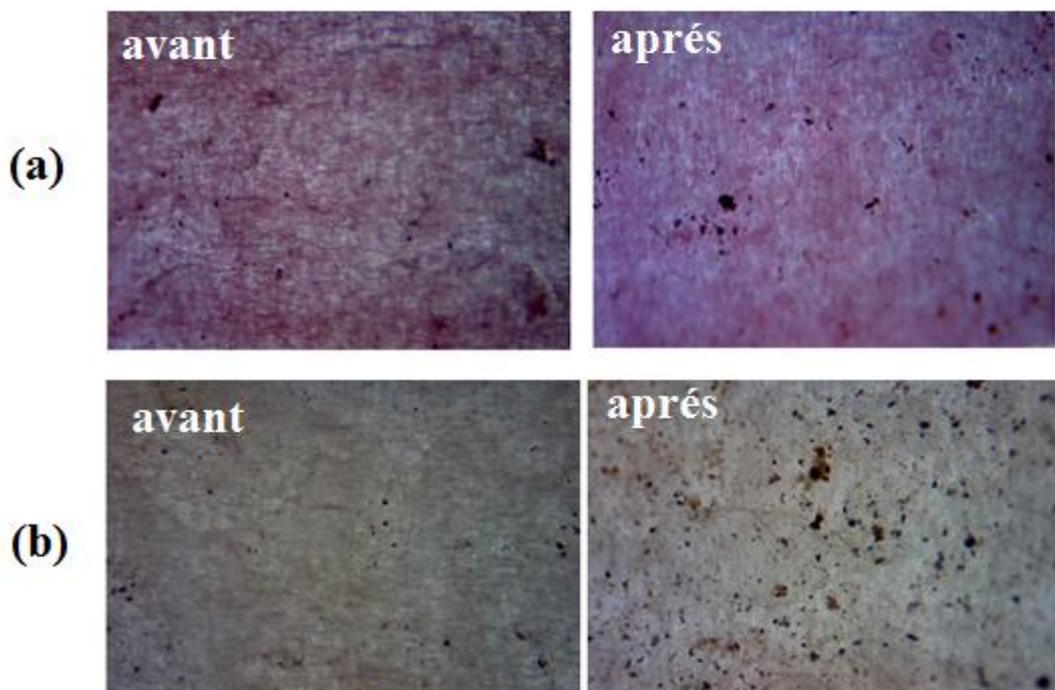


Figure III.5 : Images optiques de la formulation PP/St₂Ca. (a) : non vieilli ; (b) : vieillis

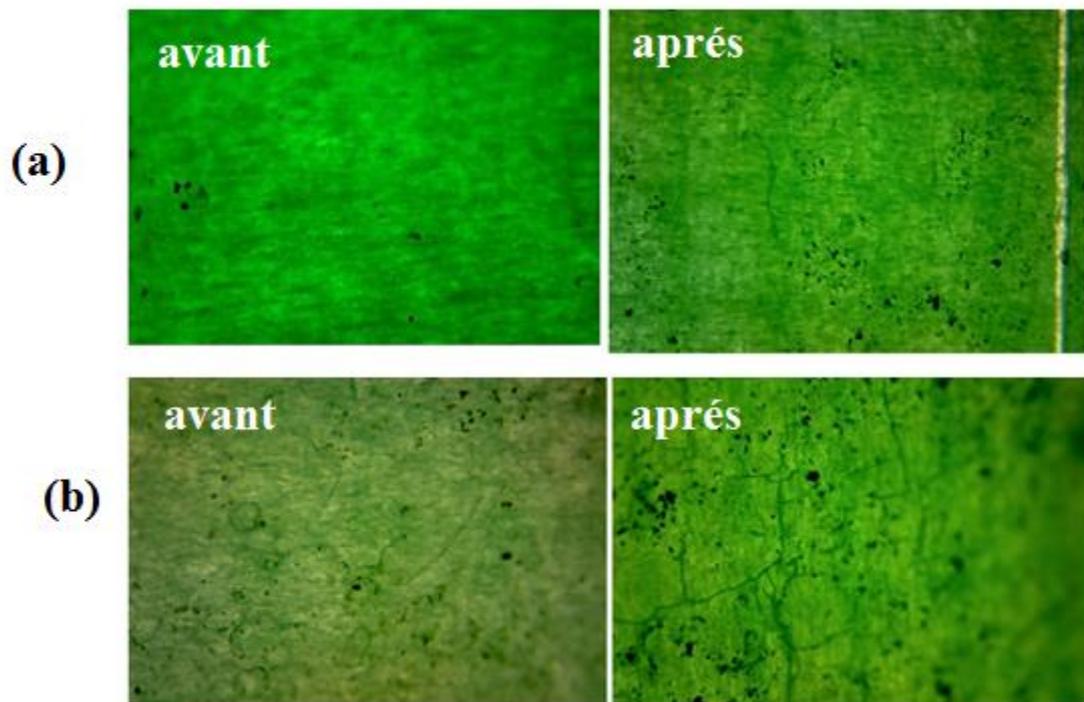


Figure III.6 : Images optiques de la formulation PP/St₂Zn. (a) : non vieilli ; (b) : vieillis

III.2.3. Evolution de la variation de masse des échantillons prélevés

Les figures (III-7, III-8, III-9) représentent la variation de la perte de masse des échantillons prélevés dans les différents intervalles de temps.

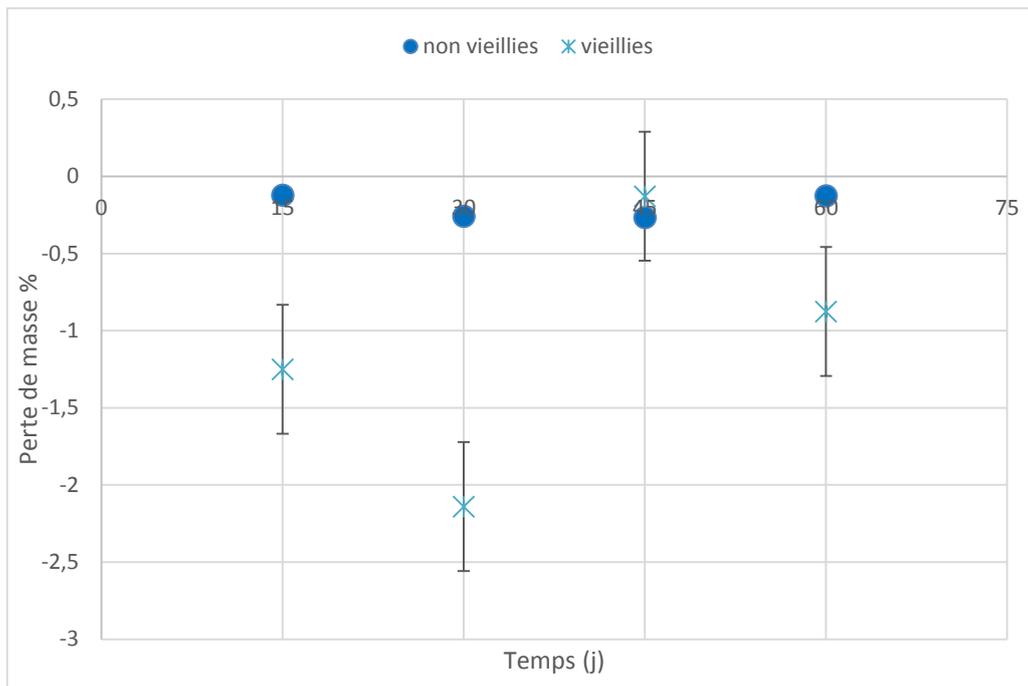


Figure III.7 : Evolution de la perte de masse des échantillons de la formulation PP

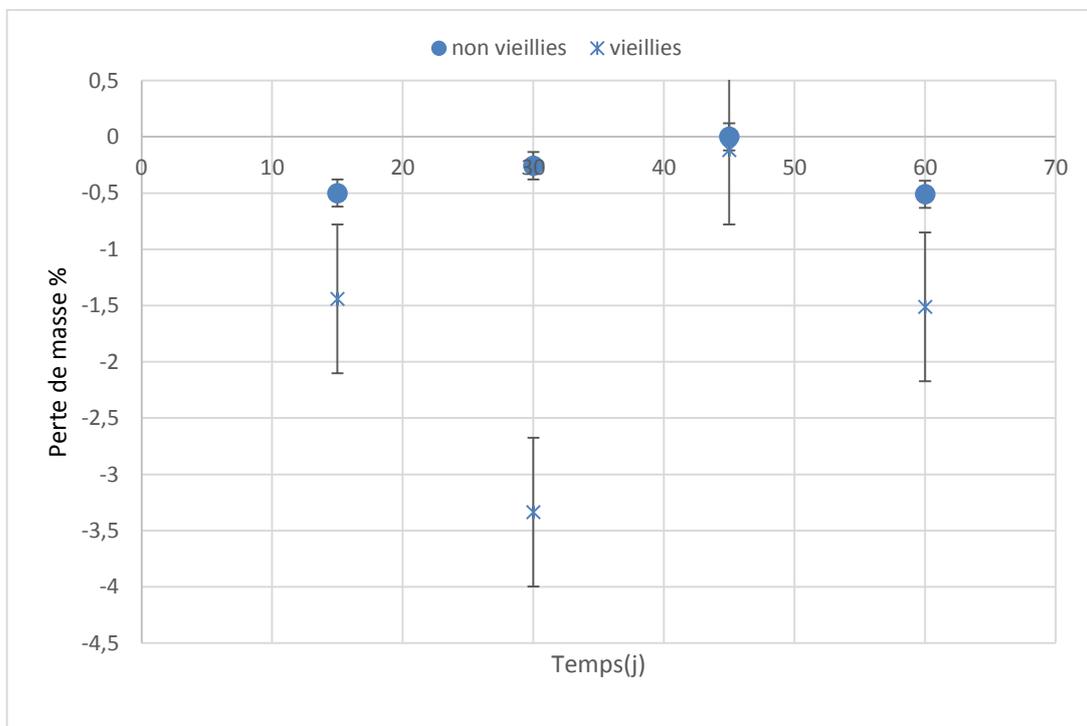


Figure III.8 : Evolution de la perte de masse des échantillons de la formulation PP/St₂Zn

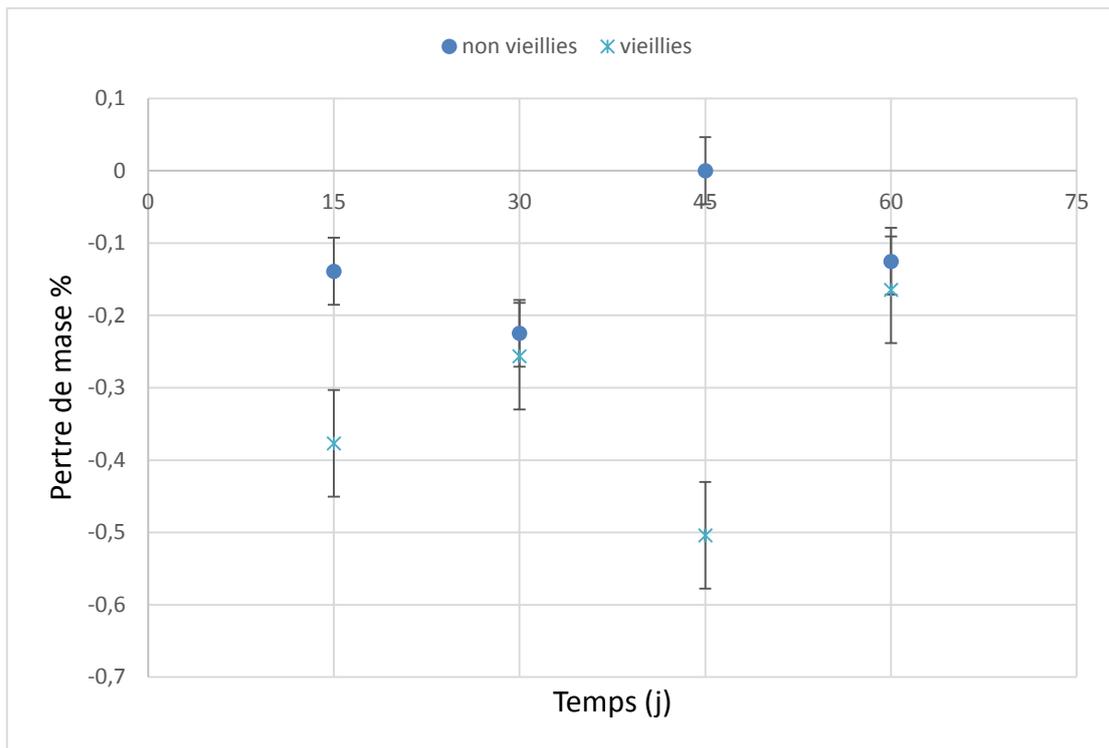


Figure III.9 : Evolution de la perte de masse des échantillons de la formulation PP/St₂Ca

A l'issue des résultats obtenus (Figures III-7, III-8, III-9), on constate une perte de masse considérable représentée dans les graphes des échantillons vieillis.

Cette diminution de masse peut avoir plusieurs origines :

- L'effritement et morcellement des échantillons sous l'action du sol.
- La biodégradation sous l'action des microorganismes.
- La migration des additifs vers le sol.
- Le mauvais prélèvement des éprouvettes en raison de leur fragilité.

Après 2 mois d'enfouissement, une perte de masse de 3,33 % a été enregistrée dans le cas des échantillons vieillis de la formulation PP/St₂Zn, cela confirme l'effet de vieillissement naturel et le type d'additif pro-oxydant ajouté au polymère.

Les variations de masse n'est pas semblable pour tous les échantillons à des périodes du temps différentes, cela peut être dû soit :

- Au dépôt des particules du sol sur les formulations enfouies.
- Une absorption des molécules d'eau (vieillesse physique).
- Et probablement l'absence du phénomène de biodégradation dans certains formulations (notamment les formulations non vieillis).

III.3. L'évolution du pH du sol au cours de l'essai d'enfouissement

La mesure du pH est indispensable. Elle permet de suivre et d'expliquer le processus qui a lieu au cours du phénomène de biodégradation. Dans notre essai, les valeurs du pH mesurées pour chaque formulation sont présentées sous forme de graphes comme le montrent les figures (III-10, III-11, III-12).

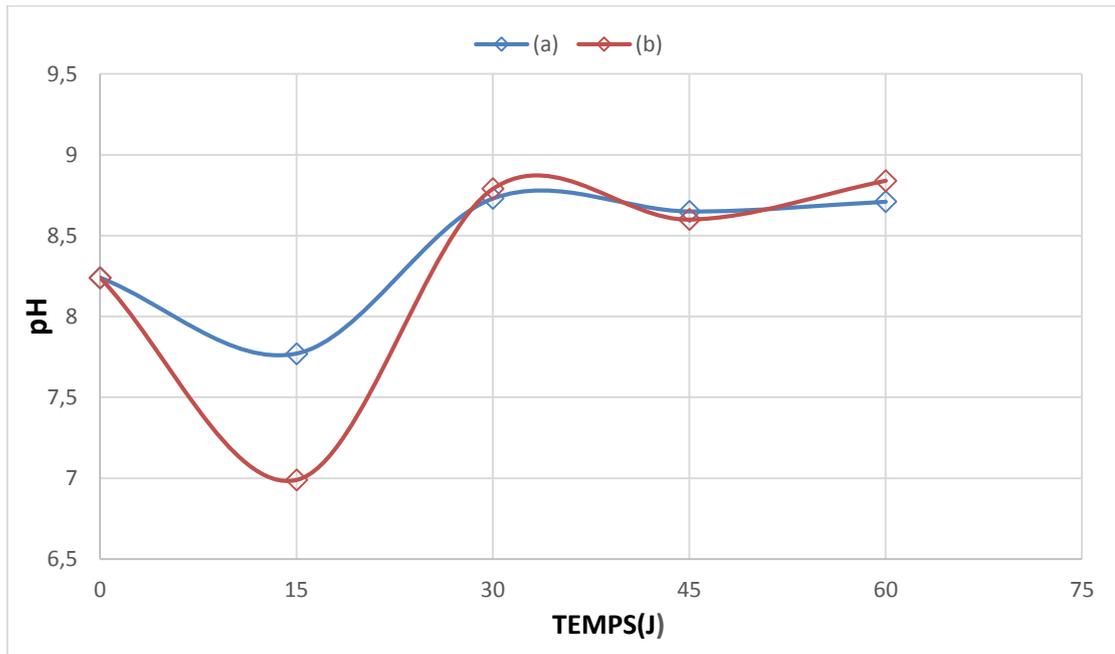
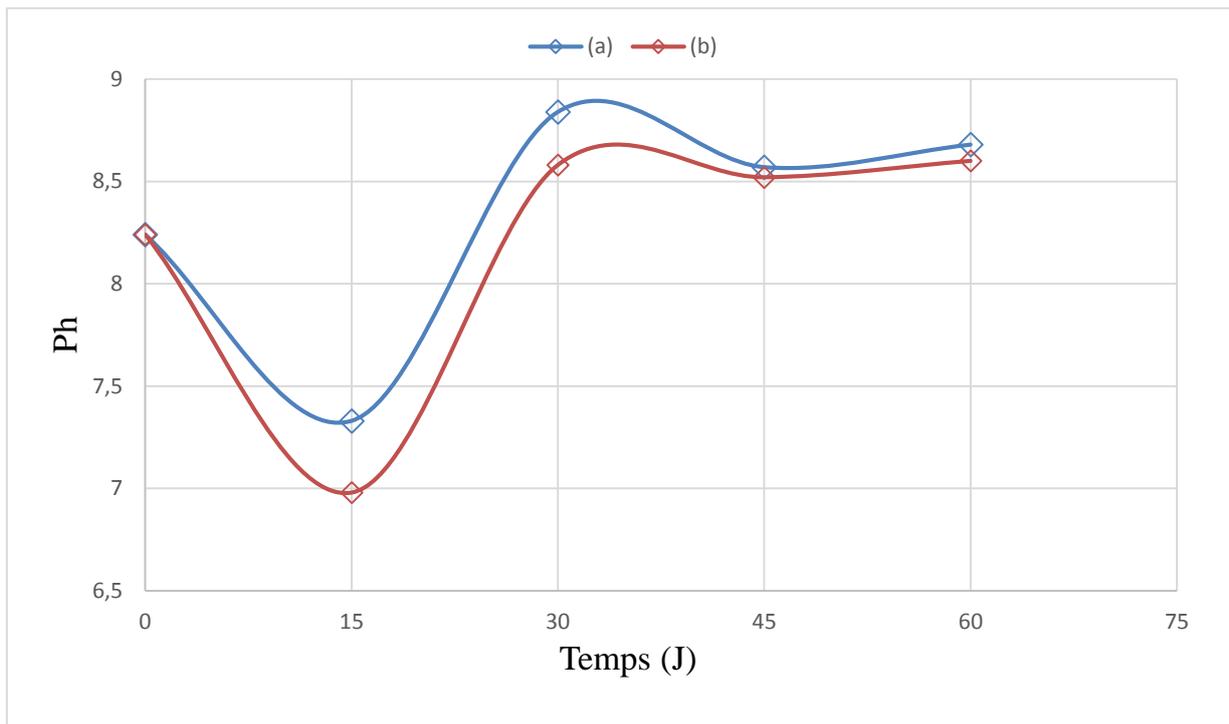
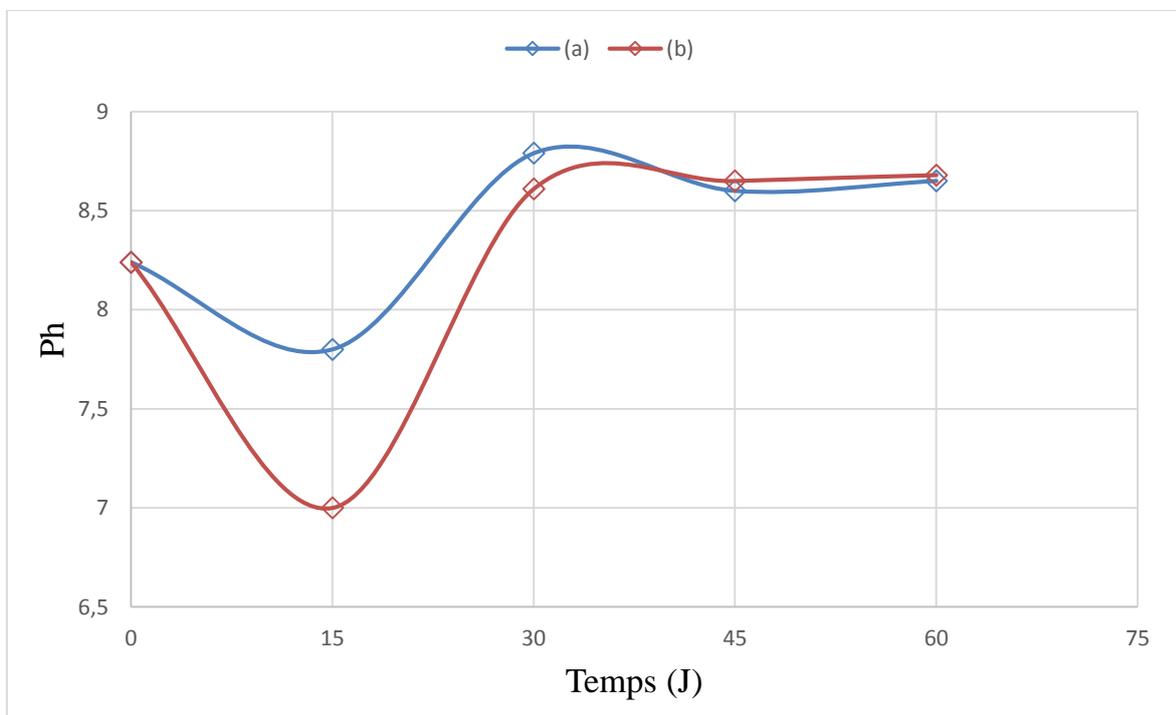


Figure III.10 : Evolution de pH du sol des échantillons de la formulation PP.

(a) non vieillis ; (b) vieillis



**Figure III.11 : Evolution de pH du sol des échantillons de la formulation PP/St₂Zn
(a) : non vieillis ; (b) : vieillis**



**Figure III.12 : Evolution de pH du sol des échantillons de la formulation PP/St₂Ca
(a) : non vieillis ; (b) : vieillis**

La variation du pH du sol est très sensible aux résidus de la biodégradation. D'après les graphes, nous constatons que l'évolution du pH est similaire pour toutes les

Formulations. Les courbes sont constituées de trois phases :

1^{er} phase : durant les premiers 15 jours, une chute du pH est observée, ce qui indique une acidification du milieu qui peut avoir plusieurs origines :

- Soit le résultat de la production des acides organiques et des alcools comme étant les métabolites de la digestion anaérobie des substances organiques du sol par les bactéries acidogènes et acétogènes.

Ces acides se dissocient et s'accumulent jusqu'à acidifier fortement le substrat.



- Soit elle est due à la transformation de CO₂, lors de la dégradation aérobie, qui génère l'acide carbonique.



- Soit elle est due à la dégradation hydrolytique des esters trouvés dans le sol, qui génère des (acides + alcool (cas général)).



2^{em} phase : Le pH augmente et devient plus basique en atteignant une valeur maximale dans la période de [30 à 40 jours]. Cette augmentation peut être expliquée par des alcalins déjà présents dans le sol utilisé.

3^{em} phase : Dès le 45^{ème} jour on remarque que le pH se stabilise, cette stabilisation peut être attribuée à l'épuisement du substrat organique du sol.

- ✚ Pour les échantillons non vieillis, on remarque une légère diminution du pH par rapport aux échantillons vieillis, cela peut être attribué à leurs difficultés d'être attaquées par les microorganismes.

III.4. Evolution de la biomasse microbienne lors de l'essai d'enfouissement dans le sol

Les Figures (III-13 et III-14, III-15) montrent les résultats du dénombrement bactérien des formulations PP/St₂Zn et PP/St₂Ca vieillis respectivement.

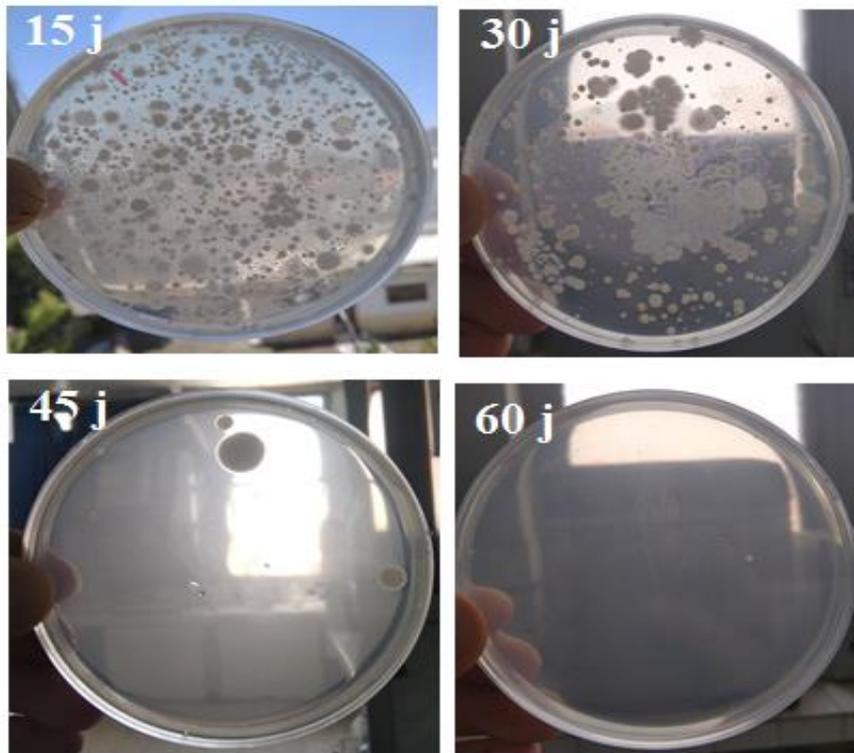


Figure III.13 : Résultats du dénombrement bactérien de la formulation PP

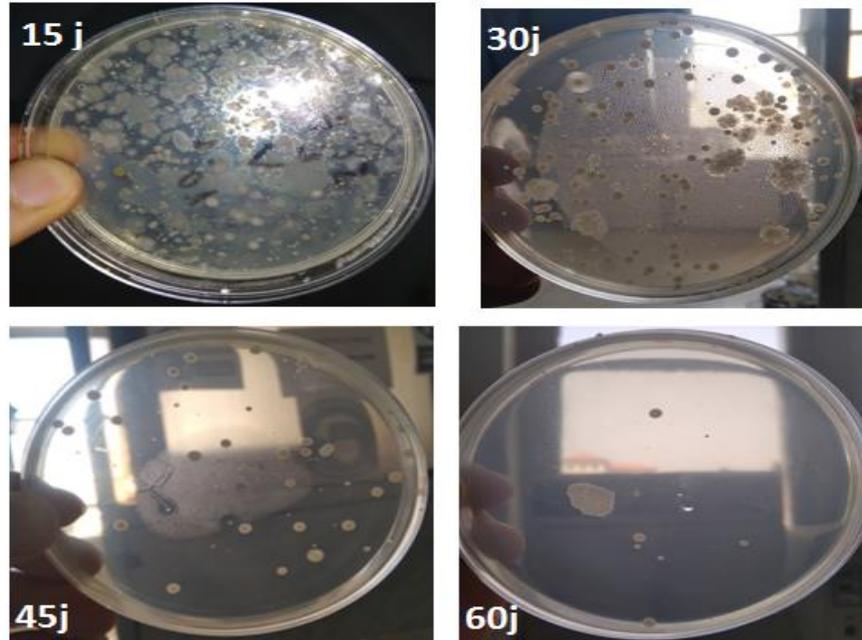


Figure III.14 : Résultats du dénombrement bactérien de la formulation PP/St₂Zn vieillis

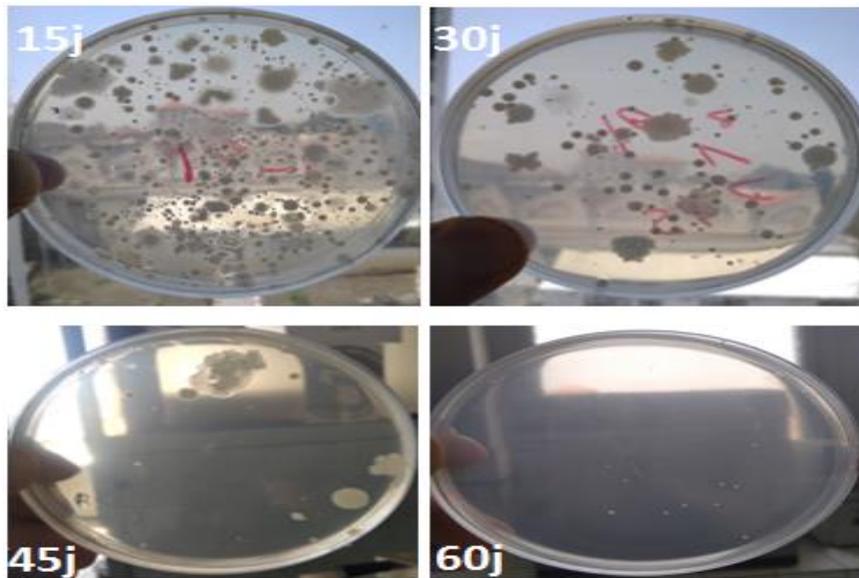


Figure III.15 : Résultats du dénombrement bactérien de la formulation PP/St₂ Ca vieillis

Les résultats du dénombrement de la microflore bactérienne sont présentés sous forme d'histogrammes. Les figures (III-16, III-17, III-18) illustrent l'évolution de la biomasse microbienne pour les formulations PP, St₂Zn et St₂Ca vieillis et non vieillis respectivement.

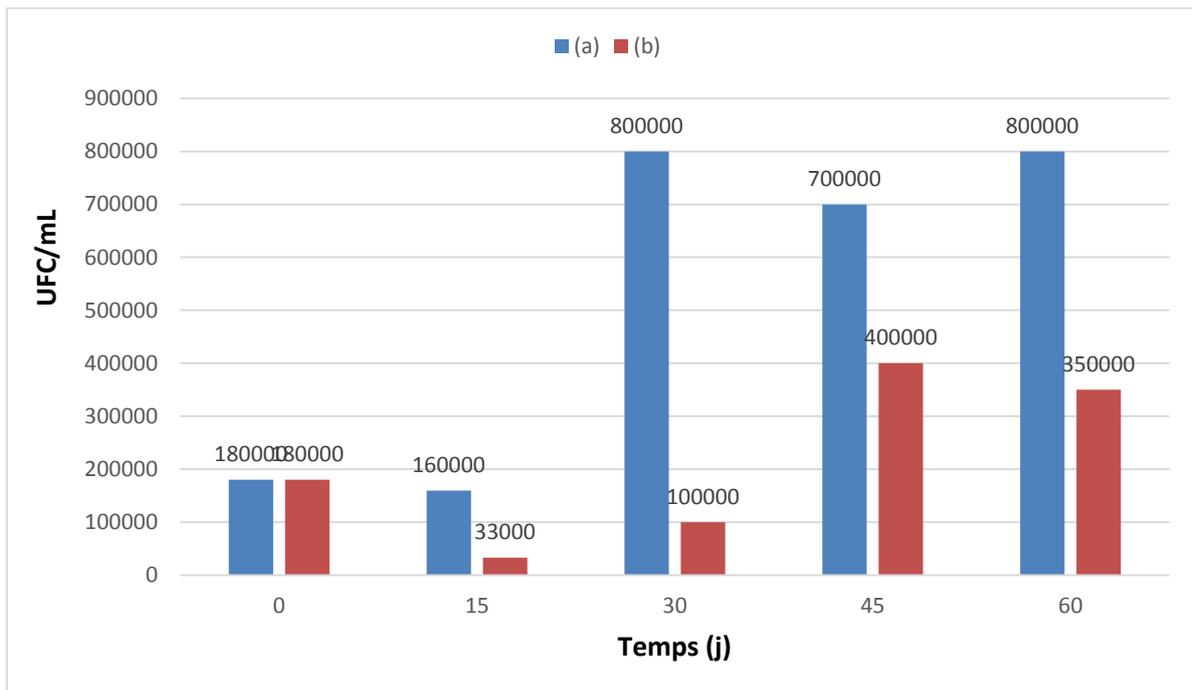


Figure III.16 : Evolution de la biomasse microbienne des formulations PP.

(a) : vieillis ; (b) : non vieillis

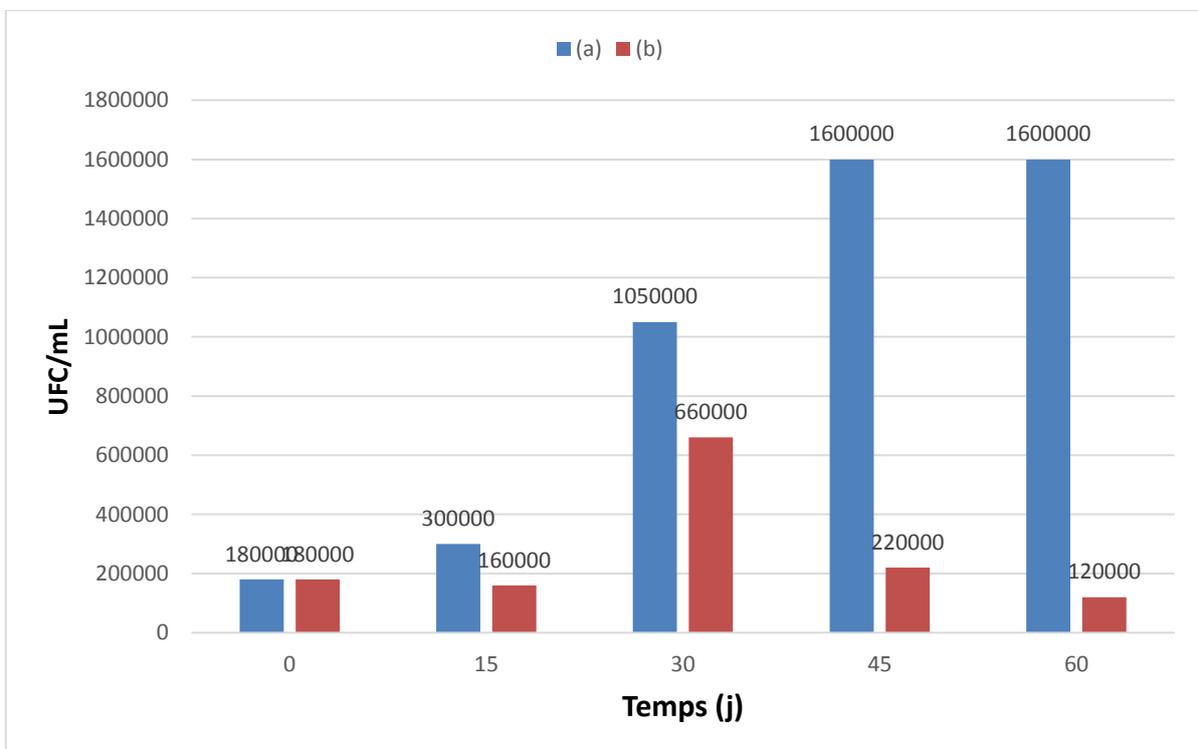
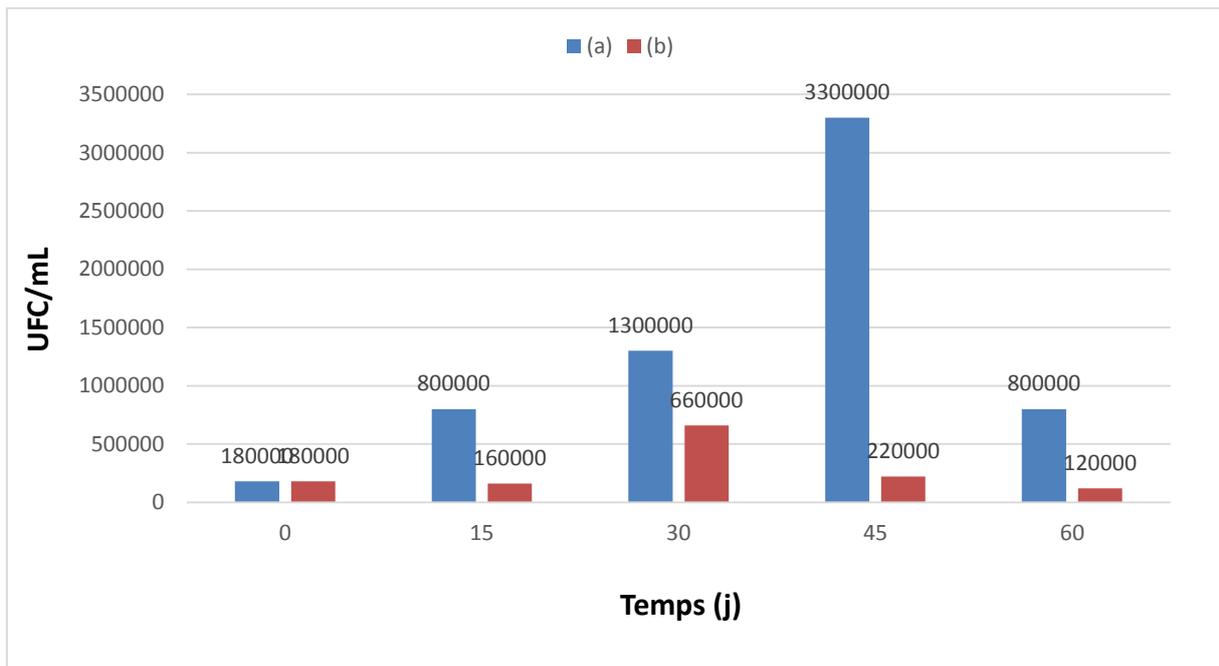


Figure III.17 : Evolution de la biomasse microbienne des formulations PP/ St₂Ca. (a) : vieillis ;(b) : non vieillis



**Figure III.18 : Evolution de la biomasse microbienne des formulations PP/St₂Zn.
(a) : vieillis ; (b) : non vieillis**

Pendant les 15 premiers jours, on constate une faible évolution de la croissance bactérienne qui est due à l’adaptation des microorganismes aux substrats présents.

Par la suite on constate une croissance assez importante affirmant l’assimilation du substrat par les microorganismes pour se développer et par conséquent l’existence d’un phénomène de biodégradation.

Il est à noter que les échantillons vieillis à 1 % d’additif pro-oxydant ‘stéarate de zinc ‘vieillis a une activité bactérienne importante par rapport à leurs homologues.

A partir de 30^{ème} et 45^{ème} jours, la croissance bactérienne diminue, ce qui peut être due à l’épuisement et l’insuffisance du substrat nécessaire pour pousser l’évolution des microorganismes.

Pour les échantillons vieillis à 1% de stéarate de calcium et PP vieilli on remarque une stabilisation d’UFC, c’est la phase stationnaire et les bactéries qui se multiplient compensent celle qui meurent.

Pour les échantillons PP pur non vieillis, la figure (III-19) montre une évolution lente dans le premier mois, qui est due à l'inaccessibilité du substrat aux microorganismes, cela confirme leur difficulté d'être assimilés liée à leur structure complexe.

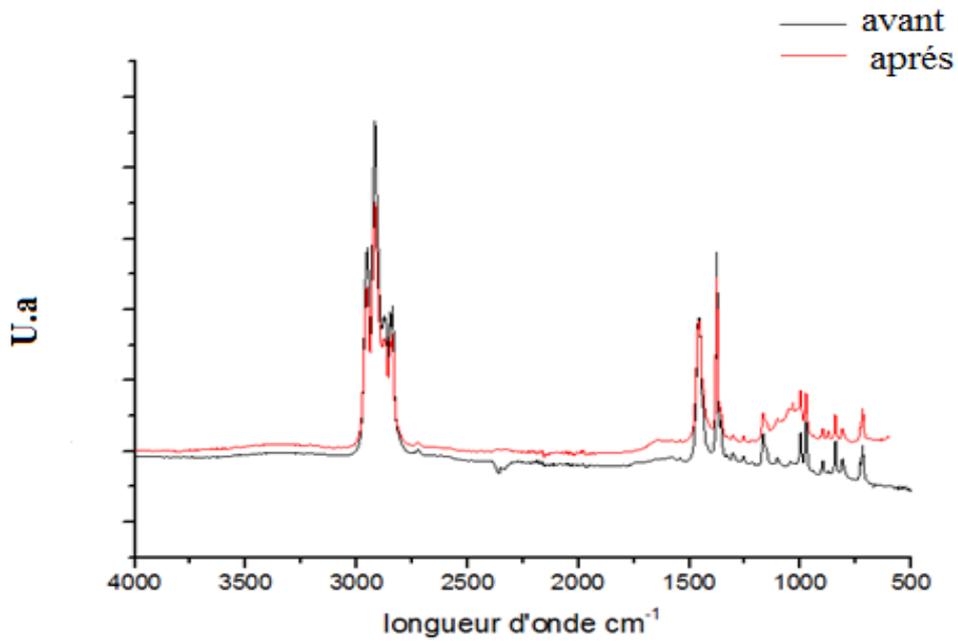
Une autre hypothèse peut expliquer la diminution de la microflore bactérienne dans toutes les formulations, est le relargage des métaux lourds provoquant un effet toxique sur les microorganismes.

III.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

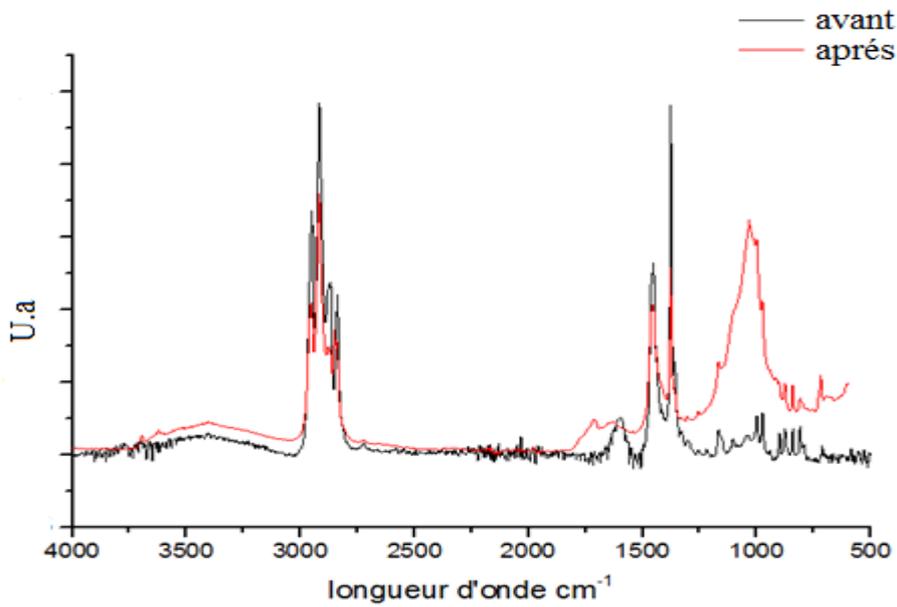
L'analyse par spectroscopie FTIR a été utilisée pour fournir des informations concernant les modifications structurales survenues lors de l'enfouissement des échantillons.

Les Figures (III-19, III-20, III-21) présentent les spectres infrarouges des formulations PP, PP/St₂Ca et PP/St₂Zn vieillis et non vieillis respectivement, après 2 mois d'enfouissement dans le sol.

Globalement, on peut constater une démunitions de toutes les bandes caractéristiques du PP, et une augmentation de l'intensité des spectres ce qui pourrait être attribuée à une éventuelle biodégradation sous l'action des micro-organismes présents dans le sol.

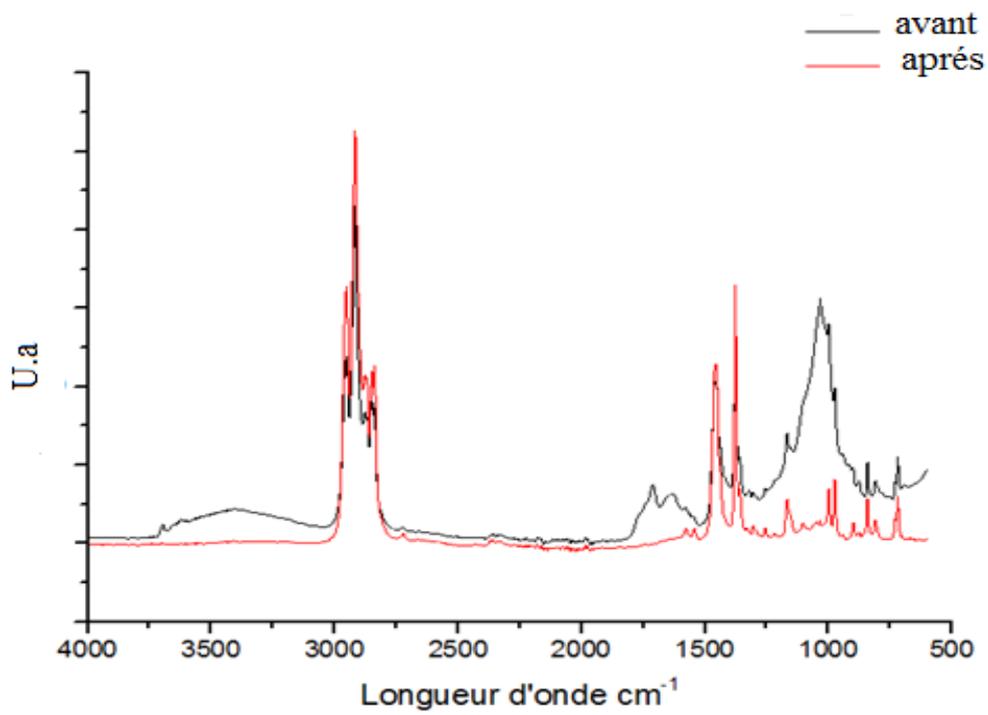


(a) vieilles

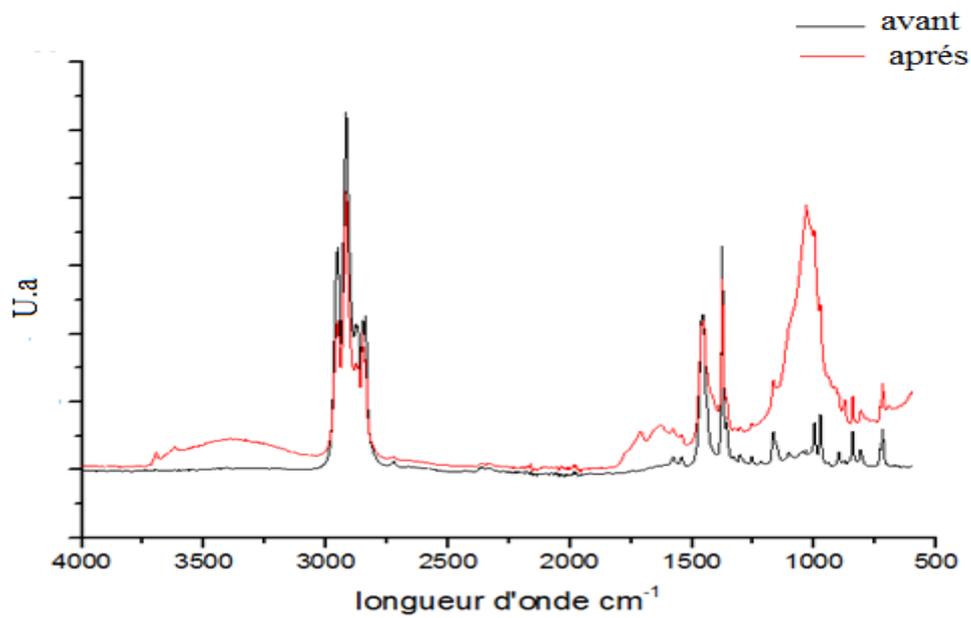


(b) non vieilles

Figure III.19 : Evolution des spectres FTIR de la formulation PP avant et après enfouissement. (a) : vieilles ; (b) : non vieilles

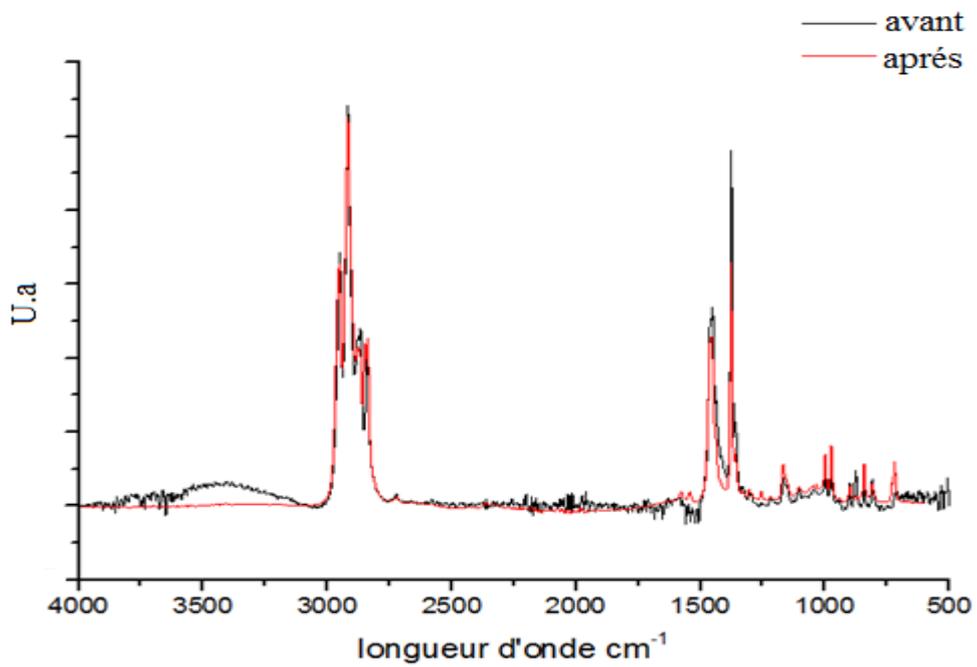


(a) vieillies

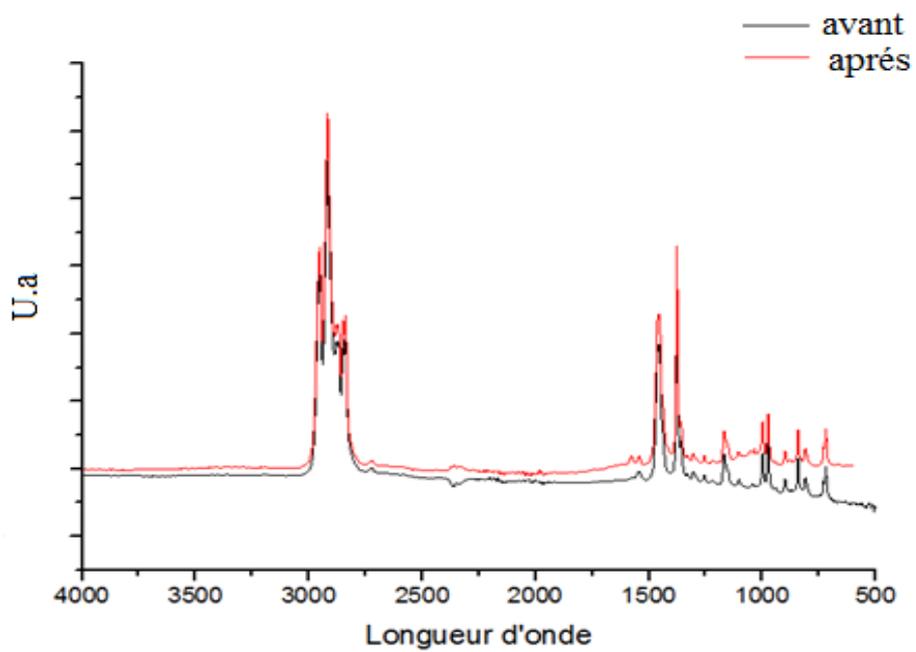


(b) non vieillies

Figure III.20 : Evolution des spectres FTIR de la formulation PP/St₂Ca avant et après enfouissement. (a) : vieillies ; (b) : non vieillies



(a) vieillies



(b) non vieillies

Figure III.21 : Evolution des spectres FTIR de la formulation PP/St₂Zn avant et après enfouissement. (a) : vieillies ; (b) : non vieillies

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire consiste à contribuer à l'étude de la biodégradation du polypropylène modifié par des agents pro-oxydants. Pour ce faire, un enfouissement de 60 jours dans le sol de trois types de sacs avec des formulations spécifiques de pro-oxydant (1% St₂Zn et St₂Ca) a été effectué.

Les analyses physico-chimiques du sol ont montré la présence d'une activité bactérienne expliquée par la variation du pH obtenue qui est particulièrement remarquable chez les échantillons ayant subi un vieillissement naturel préalable.

Les résultats de la variation de masse montrent qu'il y a une perte importante dans le cas des formulations vieilles de la formulation 1% d'additif pro-oxydant (St₂Zn).

Les analyses biologiques effectuées viennent compléter les résultats discutés lors des analyses physico-chimiques en présentant une croissance bactérienne semblable à celle décrite dans la littérature. Il est à noter que le taux de croissance de la biomasse était relativement important pour la formulation contenant le pro-oxydant (St₂Zn) vieillie qui est égale à 3300000 UFC/mL.

L'analyse par microscope optique a montré l'apparition de fissures et de colonies de micro-organismes à la surface des formulations vieilles. Il est à noter que les fissures sont plus claires pour les formulations contenant le pro-oxydant (St₂Zn) vieilles, ce qui a confirmé l'effet cet agent pro-oxydant.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré la diminution d'intensité de tous les bandes caractéristiques du PP qui serait due à une éventuelle biodégradation.

A l'issue de tous ces résultats, nous pouvons conclure que l'incorporation de l'agent pro-oxydant, plus précisément, le stéarate de Zinc permet de stimuler et d'améliorer le processus de biodégradation du polypropylène.

Pour approfondir ce travail nous préconisons :

- De prolonger la durée d'enfouissement.

- D'effectuer la sélection des microorganismes et champignons responsables de la biodégradation des différentes formulations et d'identifier les métabolites issus de la biodégradation des additifs étudiés.
- Utiliser un sol d'une décharge, plus riche en microorganisme et qui a un rapport C/N compris entre 10_40.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Benítez, J. J. Sánchez, M. L. Arnal, and A. J. Müller, “Monitoring abiotic degradation of branched polyethylenes formulated with pro-oxidants through different mechanical tests,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 9, pp. 1705–1716, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.004.
- [2] S. Sable, S. Ahuja, and H. Bhunia, “Preparation and Characterization of Oxo-degradable Polypropylene Composites Containing a Modified Pro-oxidant,” *J. Polym. Environ.*, vol. 29, no. 3, pp. 721–733, 2021, doi: 10.1007/s10924-020-01910-9.
- [3] S. Sable, S. Ahuja, and H. Bhunia, “Studies on Biodegradability of Cobalt Stearate Filled Polypropylene After Abiotic Treatment,” *J. Polym. Environ.*, vol. 28, no. 8, pp. 2236–2252, 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01762-3.
- [4] N.RENAUT, “Amélioration des propriétés thermomécanique et ignifuges du polypropylène, application aux matériels électriques,” université des sciences et technologies Lille, 2008.
- [5] Y.Abad, “Etude du comportement diélectrique du PP sous fortes pressions hydrostatiques,” Université Paul Sabatier.
- [6] M. A. N.WATERMAN, *The Material Selector*, 2ème édition. Londre: Chapman and Hall, 1996.
- [7] M.CARREGA, “Polymer Degradation and Stability,” in *Polymer Degradation and Stability*, 2009, pp. 965–970.
- [8] E. France, “Polymer Degradation and Stability 94,” in *Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes*, 2009, pp. 965–970.
- [9] A. Thermique, “PE Plastiques , Risque et Analyse Thermique.” .
- [10] M. Amina and K. Lourguioui, “Thèse de doctorat LMD,” école national polytechnique, 2020.
- [11] J. S. Ian M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 3ème édition. Toronto, 1971.
- [12] Fred W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 3ème édition. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [13] E. Richaud and J. Verdu, “Vieillissement chimique des polymères Mécanismes de dégradation,” *Chim. en Auvergne*, vol. 33, no. 0, 2013.
- [14] A. Ben Abdalah, “Influence du vieillissement sur l’effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme,” École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2020.
- [15] J. Verdu, *Vieillissement oxydant des polymères*, vol. 1. 2012.

- [16] J. Verdu, "Vieillessement chimique des plastiques : aspects généraux," *Tech. L'Ingénieur*, vol. AM, no. 3151, pp. 1–14, 2002.
- [17] J. Verdu, "Différents types de vieillissement chimique des plastiques," *Tech. L'Ingénieur*, vol. AM, no. 3152, pp. 1–14, 2002.
- [18] H. Nouri, "Docteur 1 ' École Nationale Supérieure d ' Arts et Métiers Spécialité ' Mécanique ," 2009.
- [19] James Njuguna; Rapra Technology Limited, *Thermal degradation of polymeric materials*. 2005.
- [20] MarekKoutny, JacquesLemaire, and Anne-MarieDelortb, *Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives*. 2006.
- [21] "Pourquoi un polymère oxo-biodégradable?," *Symphony Environmental Leader mondial en technologie plastique responsable pour l'environnement*. <http://degradable.fr/environmental/d2w/pourquoi-oxo-biodegradable.php>.
- [22] M.KOUTNY, *Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009.
- [23] F. M. T. O. et Al, *Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes*. Polymer Degradation and Stability, 2009.
- [24] C.ABRUSCI et al, *Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013.
- [25] N.M EMANUEL et A.L BUCHACHENKO, *Chemical physics of polymer degradation and stabilization*. Utrecht: VNU Science Press, 1992.
- [26] Daniel WYART, "les polymères biodégradables," *Tech. l'ingénieur*, vol. 1, pp. 21–27, 2007.
- [27] A. S. B. & E. K. Y. R. Gautam, "A review of biodegradation of synthetic plastic and foams," *Appl Biochem Biotechnol*, p. 141, 2007.
- [28] K.S.SORBIE, "Polymer improved oil recovery," *Blackie Son Ltd, USA*, 1991.
- [29] and F. S. A.CALMON-Decriaud, V.BELLON-Maurel, A.CALMON-Decriaud, V.BELLON-Maurel, and F.SILVESTRE. Review and Perspectives, 1998.
- [30] J.PELMONT, *BIODEGRADATION ET METABOLISMES, les bactéries pour les technologies de l'environnement*. France: EDP Science, 2005.
- [31] M. A. J.R.HAINES, "Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes," *Appl. Microbiol.*, vol. 28(6), p. 1084, 1974.
- [32] S. A. A.A.SHAH, F.HASAN, A.HAMEED, "Biological degradation of plastics: a

- comprehensive review,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 26(3), pp. 246–265, 2008.
- [33] N. Y. C VASILE & R B SEYMOUR (Marcel DEKKER Inc, Ed., *Degradation and decomposition*. 1993.
- [34] S. J ARUTCHELVI, M SUDHAKAR, AMBIK ARKATKAR, MUKESH DOBLE and B. and P. V. UPPARA, *Biodegradation of polyethylene and polypropylene*. India, 2007.
- [35] M. Guillemot et C. Patrascu, “Les additifs,” *Plast. Anal. Therm.*, vol. 1–3, p. 22, 2019.
- [36] V.LOIEZEAU, “Prise en compte d’un modèle de sol multicouche pour la simulation Multi-milieux à l’échelle européenne des polluants organiques persistant,” Thèse de doctorat, université Paris-Est, 2014.
- [37] “Généralite sur les sol.” [http://learn.univ-sba.dz/pluginfile.php/14123/course/summary/CHAPITRE 1 GENERALITE SUR LES SOLS.pdf](http://learn.univ-sba.dz/pluginfile.php/14123/course/summary/CHAPITRE_1_GENERALITE_SUR_LES_SOLS.pdf).
- [38] “Composter, c’est facile.” <https://www.compostage.info/comment-ca-marche/le-rapport-cn>.

Annexes

Annexes

Annexe1 : l'évolution du pH

1)- Echantillons à 1% de pro-oxydant 'stéarate de zinc'

	Temps (j)	pH		Temps (j)	pH
Echantillons vieillis	0	8.24	Echantillons non vieillis	0	8.24
	15	7.33		15	6.98
	30	8.84		30	8.58
	45	8.57		45	8.52
	60	8.68		60	8.60

2)- Echantillons à 1% de pro-oxydant 'stéarate de calcium'

	Temps (j)	pH		Temps (j)	pH
Echantillons vieillis	0	8.24	Echantillons non vieillis	0	8.24
	15	7.00		15	7.8
	30	8.61		30	8.79
	45	8.65		45	8.6
	60	8.68		60	8.65

3)- Echantillons de 'PP'

	Temps (j)	pH		Temps (j)	pH
Echantillons vieilliss	0	8.24	Echantillons non vieilliss	0	8.24
	15	6.99		15	7.77
	30	8.79		30	8.73
	45	8.60		45	8.65
	60	8.84		60	8.71

Annexe 2 : l'évolution de la biomasse microbienne

1)- Echantillons à 1% de pro-oxydant 'stéarate de zinc'

	Temps (j)	UFC/ml		Temps (j)	UFC/ml
Echantillons vieilliss	0	180000	Echantillons non vieilliss	0	180000
	15	800000		15	240000
	30	1300000		30	660000
	45	3300000		45	1450000
	60	800000		60	110000

2)- Echantillons à 1% de pro-oxydant 'stéarate de calcium'

	Temps (j)	UFC/ml		Temps (j)	UFC/ml
Echantillons vieillis	0	180000	Echantillons non vieillis	0	180000
	15	210000		15	360000
	30	1050000		30	660000
	45	1600000		45	220000
	60	1600000		60	120000

3)- Echantillons de 'PP'

	Temps (j)	UFC/ml		Temps (j)	UFC/ml
Echantillons vieillis	0	180000	Echantillons non vieillis	0	180000
	15	190000		15	100000
	30	800000		30	100000
	45	700000		45	400000
	60	800000		60	350000

Annexe 3 : Les essais de la perte de masse

1)- Echantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'stéarate de zinc'

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0.0879	0.0037	0.0866	0.0038	1.4410
30	0.0829	0.0031	0.0801	0.0062	3.3374
45	0.0843	0.0032	0.0842	0.0032	0.1186
60	0.0838	0.0017	0.0825	0.0023	1.5121

2)- Echantillons non vieillis à 1% de pro oxydant ‘stéarate de zinc’

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0.0799	0.0008	0.0795	0.0006	0.5006
30	0.0778	0.0020	0.0776	0.0018	0.2571
45	0.0776	0.0030	0.0776	0.0030	0
60	0.0783	0.0034	0.0779	0.0031	0.5108

3)- Echantillons vieillis à 1% de pro oxydant ‘stéarate de calcium’

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0.0796	0.0022	0.0793	0.0023	0.3769
30	0.0780	0.0017	0.0778	0.0023	0.2564
45	0.0794	0.0001	0.079	0.0001	0.5038
60	0.0811	0.0035	0.081	0.0035	0.16430.

4)- Echantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant ‘stéarate de calcium’

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0.0839	0.0029	0.0838	0.0030	0.1390
30	0.0816	0.0018	0.0814	0.0018	0.2247
45	0.0804	0.0035	0.0804	0.0036	0.0000
60	0.080	0.0012	0.0799	0.0012	0.1250

5)- Echantillons vieillis de 'PP'

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0.080	0.0042	0.0790	0.0057	1.2500
30	0.0748	0.0032	0.0732	0.0041	2.1390
45	0.0781	0.0031	0.0780	0.0031	0.1280
60	0.080	0.0021	0.0793	0.0023	0.8750

6)-Echantillons non vieillis de 'PP'

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0.0829	0.0004	0.0828	0.0004	0.1206
30	0.0781	0.0078	0.0779	0.0079	0.2561
45	0.0753	0.0082	0.0751	0.0081	0.2656
60	0.0804	0.0048	0.0803	0.0049	0.1244