

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de doctorat LMD

Etude du comportement du polypropylène oxo-biodégradable

Mme Amina Khelassi Lourguioui

Présentée et soutenue le 09/12/2020

Composition du Jury :

Président: Mr. Abdelouahab MEKHALDI	Professeur ENP
Promotrice: Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Examineurs: Mr. Madjid TEGUAR	Professeur, ENP
Mme. Nadia LARDJANE	MCA, UMTTO
Mme. Dalila HANK	MCA, ENSA
Invité : Mme. Khadidja TAOUSSI	Directrice management, Société SASACE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de doctorat LMD

Etude du comportement du polypropylène oxo-biodégradable

Mme **Amina Khelassi Lourguioui**

Présentée et soutenue le 09/12/2020

Composition du Jury :

Président: Mr. Abdelouahab MEKHALDI

Professeur ENP

Promotrice: Mme. Naima BELHANECHÉ

Professeur, ENP

Examineurs: Mr. Madjid TEGUAR

Professeur, ENP

Mme. Nadia LARDJANE

MCA, UMTTO

Mme. Dalila HANK

MCA, ENSA

Invité : Mme. Khadidja TAOUSSI

Directrice management, Société SASACE

ملخص

يقوم هذا العمل بدراسة تأثير ستيرات الكالسيوم والألومينيوم والزنك بالإضافة إلى بروكسيد (س) الذي وفرتة شركة SASACE على تحلل أكياس البوليبروبيلين (PP) في ظروف تقادم طبيعية للمناخ المتوسطي وعن طريق التقادم الاصطناعي و بالدفن تحت التراب. قمنا باستخراج عينات وتصنيفها بصفة دورية. و تقييم خصائص الشد بينما تمت دراسة التغيرات البنوية باستخدام مطياف محول فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومؤشر الذوبان (MFI). وأجرينا كذلك فحصا باستخدام مجهر ضوئي ومجهر إلكتروني ماسح (MEB). كما تمت دراسة الخصائص الحرارية باستخدام المسح التفاضلي (DSC). أظهرت النتائج تراجعاً في خاصية التمدد وقوة الشد القصوى وزيادة في مؤشر (MFI) وفي الكربونيل مع مرور الوقت بسبب انقسام السلاسل. كما لوحظت تغيرات في درجة الانصهار والتبلور بعد التقادم الطبيعي. قمنا بتجريب الدفن في التراب لمدة 12 شهراً بهدف دراسة قابلية التحلل البيولوجي للصبغ المتقدمة. وأظهرت النتائج تحللاً بيولوجياً طفيفاً في الصبغ التي تحتوي على عامل أكسدة بينما ظلت صبغ (PP) على حالها. تأثرت كل الخصائص التي تمت ملاحظتها بوجود البروكسيدات الأربعة المستخدمة في هذه الدراسة. ويمكن ترتيب هذه العوامل المؤكدة بالشكل التالي:

سترات الزنك < عامل أكسدة س > سترات الكالسيوم < سترات الألومينيوم
الكلمات الدالة : سترات الألومينيوم ، سترات الكالسيوم ، سترات الزنك، التحلل، PP .

Abstract:

In this work the effects of calcium, aluminum, zinc stearates and a "X" pro-oxidant supplied by SASACE on the degradation of polypropylene (PP) bags were studied under natural weathering , artificial aging and a soil burial.

Samples were taken off periodically and characterized. Tensile properties were evaluated, while the structural modifications were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and melt flow index (MFI). Optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM) were carried out. Furthermore, thermal properties were investigated by using differential scanning calorimetry (DSC) analysis.

The results showed the decrease of elongation and stress at break to very low values, an increase in MFI and carbonyl index over time due to chains scissions. Changes in melting temperature and cristallinity were also observed after natural weathering.

A 12 month soil burial test was carried out to study the biodegradability of aged formulations. Results showed slight biodegradation of formulations containing pro-oxidants, while PP formulation remained intact.

All the considered properties were affected by the presence of the three pro-oxidant agents used in this study. Furthermore, pro-oxidants can be classified as follows:

Zinc stearate > Calcium stearate > Aluminum stearate

KEYWORDS: aluminum stearate; calcium stearate; zinc stearate; pro-oxidants; PP, degradation.

Résumé :

Dans ce travail, les effets des stéarates de calcium, d'aluminium, de zinc et d'un pro-oxydant « X » fourni par la société SASACE sur la dégradation des sacs en polypropylène (PP) ont été étudiés sous un vieillissement naturel, un vieillissement artificiel et un enfouissement dans le sol.

Des échantillons ont été prélevés périodiquement après vieillissement et caractérisés. Les propriétés de traction ont été évaluées, tandis que les modifications structurelles ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'indice de fluidité à chaud (MFI). La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. De plus, les propriétés thermiques ont été étudiées en utilisant une analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les résultats ont montré une diminution de l'allongement et de la contrainte à la rupture à des valeurs très faibles et une augmentation de l'indice de fluidité et de l'indice carbonyle avec le temps dues aux scissions des chaînes. Des changements de la température de fusion et de la cristallinité ont également été observés après le vieillissement naturel.

Un essai d'enfouissement dans le sol, de 12 mois a été réalisé afin d'étudier la biodégradabilité des formulations vieilles. Les résultats ont montré une légère biodégradation des formulations contenant les pro-oxydants, tandis que la formulation en PP est restée intacte

Toutes les propriétés considérées ont été affectées par la présence des quatre agents pro-oxydants utilisés dans cette étude. De plus, les pro-oxydants peuvent être classés comme suit:

Stéarate de zinc > pro-oxydant X > Stéarate de calcium > Stéarate d'aluminium

Mots clés : stéarate d'aluminium, stéarate de calcium, stéarate de zinc, PP, dégradation.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

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

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

A mon mari Nabil qui m'a toujours soutenu et qui continue à le faire. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et mon affection. Que dieu le protège et le garde.

A mes enfants Yacine et Adem, que la vie vous sourira

A mes frères, Mahmoud et Madjid, à qui je souhaite tellement de succès et de réussites, bonne chance dans votre vie.

A Mes beaux-parents, ma belle-sœur, Neveu et nièce et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce mémoire.

Merci de m'avoir aidé de manière irréprochable à affranchir les nombreux obstacles dressés dans mon chemin, merci de m'avoir donné la détermination quand tout semblaient perdus.

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

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements à madame N. BELHANECHÉ, professeur à L'ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, qui m'a guidé et orienté tout au long de la réalisation de mon travail en prodiguant ses conseils précieux et ses encouragements.

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

Je remercie également monsieur M.TEGUAR, Professeur à ENP, madame LARDJANE, MCA UMTTO, Madame D.HANK, MCA ENSA pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements sont aussi adressés au président -directeur général de l'entreprise SASACE, monsieur K.BENCHARIF pour m'avoir ouvert les portes de l'entreprise, à l'ex-directeur industriel, monsieur K. BENTIFOUR, l'ex-ingénieur HSE, monsieur N. BENBERIM et le chef de laboratoire de contrôle qualité monsieur R. DRAACHOUR de la société SASACE pour leurs aides dans la préparation et la caractérisation mécanique des échantillons, plus

particulièrement à la directrice management, madame K. TAOUSSI pour son aide et soutien, je la remercie de tout mon cœur.

Je tiens à remercier aussi les techniciens de laboratoire de contrôle qualité de la société SASACE, ainsi que l'ingénieur de laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et la secrétaire du département de génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Mes remerciements sont également à ma collègue Mlle Z. KAHLERRAS pour son aide dans la caractérisation par spectroscopie FTIR et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	13
I. Rappels bibliographiques	17
I.1 Le polypropylène	17
I.1.1 Définition du propylène	17
I.1.2 Stéréochimie du PP	18
I.1.3 Caractéristiques du PPB	19
I.1.4 Applications.....	20
I.2 Le polyéthylène	21
I.2.1 Définition :.....	21
I.2.2 Structure :.....	21
I.2.3 Polyéthylène basse densité (PEBD) :.....	22
I.3 Les additifs de mise en œuvre	24
I.4 Le vieillissement des polymères :.....	25
I.4.1 Définition du vieillissement :	25
I.4.2 Vieillissement physique	25
I.4.3 Vieillissement chimique	27
I.4.4 Vieillissement thermique	29
I.4.5 Vieillissement par oxydation.....	30
I.4.6 Vieillissement thermo-oxydant.....	31
I.4.7 Vieillissement par photodégradation	32
I.4.8 Vieillissement par biodégradation	38
I.4.9 Vieillissement des Polymères oxo-biodégradables	43
I.4.10 Définition du sol	49
I.4.11 Constitution du sol.....	50
II. Méthodologies expérimentales	53
II.1 Introduction :.....	53
II.2 Produits utilisés et formulations réalisées	53
II.3 Vieillissement naturel	54
II.4 Vieillissement artificiel	55
II.5 Méthodes de caractérisation des échantillons vieillis	56
II.5.1 Essai de traction	56
II.5.2 Mesure de l'indice de fluidité	57
II.5.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	57
II.5.4 Analyse enthalpique différentielle à balayage	58
II.5.5 Microscopie optique	58
II.5.6 Microscopie électronique à balayage	58
II.6 Vieillissement dans le sol	58

Sommaire

II.6.1	Caractérisation du sol	58
II.6.2	Enfouissement dans le sol.....	60
II.6.3	Evolution de la perte de masse.....	60
II.6.4	Analyse microbiologique.....	60
III.	Résultats et interprétations.....	62
III.1	Etude du vieillissement naturel	62
III.1.1	Aspect visuel après vieillissement.....	62
III.1.2	Evolution des propriétés mécaniques en traction.....	62
III.1.3	Evolution de l'indice de fluidité :	69
III.1.4	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	70
III.1.5	Etude par analyse enthalpique différentielle	76
III.1.6	Analyse par microscopie électronique à balayage	79
III.1.7	Analyse par microscopie optique :.....	79
III.2	Etude du vieillissement accéléré :.....	83
III.2.1	Evolution des propriétés mécaniques en traction :.....	83
III.2.2	Analyse par microscopie optique :.....	84
III.3	Etude de l'enfouissement dans le sol :.....	86
III.3.1	Caractérisation du sol utilisé.....	86
III.3.2	Evolution de la perte de masse :.....	86
III.3.3	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :.....	87
III.3.4	Dénombrement des germes:	94
III.3.5	Analyse par microscopie optique :.....	94
IV.	Conclusion générale :	98
	Références bibliographiques :.....	100
	ANNEXES.....	108

Liste des tableaux

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Energies de liaisons de différents types de liaisons covalentes [45]	30
Tableau II.1: Formulations réalisées et désignations.....	54
Tableau III.1: Données de DSC du PP, PP-St ₂ Zn et PP-1% X avant et après vieillesissement naturel.....	77
Tableau III.2: Composition du sol utilisé (analyse granulométrique).....	86
Tableau III.3: Caractéristiques du sol utilisé.....	86
Tableau III.4: Evolution du nombre de colonies en UFC/g en fonction du temps d'enfouissement	94

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1: Formule du monomère propylène	17
Figure I.2: Principe de la polymérisation	17
Figure I.3: Structure du polypropylène atactique (aPP) [7]	18
Figure I.4: Structure du polypropylène syndiotactique (Spp) [7]	18
Figure I.5: Structure du polypropylène isotactique (iPP) [9].....	19
Figure I.6: Présentation d'un sphérolite de polyéthylène	22
Figure I.7: Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [41]....	26
Figure I.8: Coupures statistiques de chaines d'un polymère [39].....	27
Figure I.9 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel	28
Figure I.10: Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique [39].....	29
Figure I.11: Le spectre solaire. (La surface noire est filtrée par la couche d'ozone et la ligne pointillée représente l'intensité de lumière distribuée à la surface terrestre) [48]	33
Figure I.12 : Domaine spectral concernant la photodégradation [47].....	34
Figure I.13 : Passage de l'état fondamental à l'état excité par absorption d'un photon [47]	34
Figure I.14: Transfert d'énergie d'une molécule à une autre [48].....	35
Figure I.15: Evolution de la densité du PP au cours de sa photodégradation [51]	38
Figure I.16: Les deux étapes du processus de biodégradation	40
Figure I.17: Phases de dégradation d'un sac en polypropylène.....	44
Figure I.18: Formation et décomposition des hydroperoxydes dans le cas du polypropylène [67]	45
Figure I.19: Décomposition des hydroperoxydes en présence de métal de transition [70]	46
Figure I.20: Schéma simplifié de la dégradation du PE avec le contenu pro oxydant par action de l'oxygène, de l'air et la lumière et / ou la chaleur. PH, chaîne polymère ; L, ligand approprié [68]	46
Figure I.21: Formation des groupements carbonyles au cours de la photooxydation du PP [70].....	47
Figure I.22: Décomposition des groupes carbonyles selon NORRISH I [70]	48
Figure I.23: Décomposition des groupes carbonyles selon NORRISH II [70].....	49
Figure II.1: Echantillons de toiles tissées en PP exposées.....	55
Figure II.2: Echantillons dans l'enceinte climatique	56
Figure III.1: Echantillons avant (A) et après vieillissement (B) : (a) PP, (b) pp-0.5X, (c) PP-1%X, (d) PP-1.5%, (e) PP- St ₂ Ca, (f) PP- St ₃ Al, (g) PP- St ₂ Zn	62
Figure III.2: Variation de l'allongement à la rupture du PP en fonction du temps de vieillissement.....	64
Figure III.3: Variation de l'allongement à la rupture du PP-0,5%X en fonction du temps de vieillissement (jours).....	65
Figure III.4: Variation de l'allongement à la rupture du PP-1%X en fonction du temps de vieillissement (jours).....	65
Figure III.5: Variation de l'allongement à la rupture du PP-1,5%X en fonction du temps de vieillissement (jours).....	66

Liste des figures

Figure III.6: Variation de l'allongement à la rupture du PP-St ₂ Ca en fonction du temps de vieillissement (jours).....	66
Figure III.7: Variation de l'allongement à la rupture du PP-St ₃ Al en fonction du temps de vieillissement (jours).....	67
Figure III.8: Variation de l'allongement à la rupture du PP-St ₂ Zn en fonction du temps de vieillissement (jours).....	67
Figure III.9: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-0,5% X ; PP-1% X et PP-1,5% X (jours)	68
Figure III.10: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-1% X, PP-1% St ₂ Ca, PP-1% St ₃ Al, PP-1% St ₂ Zn (jours).....	68
Figure III.11: Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-0,5% X ; PP-1% X et PP-1,5% X (jours)	69
Figure III.12: Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-1% X, PP-1% St ₂ Ca ; PP-1% St ₂ Al, PP-1% St ₂ Zn (jours).....	69
Figure III.13: Variation de l'indice de fluidité IF en fonction du temps de vieillissement.....	70
Figure III.14: Evolution des spectres FTIR des films PP avec le temps l'exposition naturelle.....	72
Figure III.15: Evolution des spectres FTIR des films PP- St ₂ Ca avec le temps l'exposition naturelle	73
Figure III.16 : Evolution des spectres FTIR des films PP- St ₃ Al avec le temps d'exposition naturelle	74
Figure III.17: Evolution des spectres FTIR des films PP- St ₂ Zn avec le temps d'exposition naturelle	75
Figure III.18: Evolution de l'indice carbonyle en fonction du temps d'exposition....	76
Figure III.19: Thermogrammes de DSC des films PP (a), PP-St ₂ Zn (b) et PP-1% X (c) après vieillissement naturel.....	78
Figure III.20: Images MEB des échantillons de PP-St ₂ Zn avant et après vieillissement naturel de 4 mois.....	79
Figure III.21: Images optiques de la formulation PP au cours du vieillissement naturel.....	80
Figure III.22: Images optiques de la formulation PP-0,5% X au cours du vieillissement naturel.....	80
Figure III.23: Images optiques de la formulation PP-1% X au cours du vieillissement naturel.....	81
Figure III.24: Images optiques de la formulation PP-1,5% X au cours du vieillissement naturel.....	81
Figure III.25: Images optiques de la formulation PP- St ₂ Ca au cours du vieillissement naturel.....	82
Figure III.26: Images optiques de la formulation PP- St ₃ Al au cours du vieillissement naturel.....	82
Figure III.27: Images optiques de la formulation PP- St ₂ Zn au cours du vieillissement naturel.....	83

Liste des figures

Figure III.28: Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel	84
Figure III.29: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel	84
Figure III.30: Images optiques de la formulation PP en fonction du temps de vieillissement artificiel	85
Figure III.31: Images optiques de la formulation PP-ZnSt ₂ en fonction du temps de vieillissement artificiel	85
Figure III.32: Images optiques de la formulation PP-1%X en fonction du temps de vieillissement artificiel	85
Figure III.33: Evolution de la perte de masse avec le temps de vieillissement.....	87
Figure III.34: Spectres FTIR de la formulation PP non vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.....	88
Figure III.35 : Spectres FTIR de la formulation PP vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.	89
Figure III.36: Spectres FTIR de la formulation PP-St ₂ Zn non vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.....	90
Figure III.37: Spectres FTIR de la formulation PP-St ₂ Zn vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.....	91
Figure III.38: Spectres FTIR de la formulation PP-1%X non vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.....	92
Figure III.39: Spectres FTIR de la formulation PP-1%X vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.....	93
Figure III.40: Images optiques de la formulation PP non vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.	95
Figure III.41 : Images optiques de la formulation PP vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.	95
Figure III.42: Images optiques de la formulation PP-St ₂ Zn non vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.	96
Figure III.43: Images optiques de la formulation PP-St ₂ Zn vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.	96
Figure III.44: Images optiques de la formulation PP-1%X non vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.	97
Figure III.45: Images optiques de la formulation PP-1%X vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.	97

Liste des abréviations

Liste des abréviations

APO	Agent pro oxydant
DSC	Analyse enthalpique différentielle à balayage
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
H	Taux d'humidité (%)
IC	Indice carbonyle
IF	Indice de fluidité
M_t	Masse de l'échantillon prélevé au temps t après lavage et séchage(g)
MEB	Microscopie électronique à balayage
MO	Matière organique (%)
M_0	Masse initiale de l'échantillon (g)
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PP	Polypropylène
St_3Al	Stéarate d'aluminium
St_2Ca	Stéarate de calcium
St_2Zn	Stéarate de zinc
T_f	Température de fusion (°C)
X	Pro-oxydant fourni par la société Sasace
χ_c	Taux de cristallinité (%)
ϵ	Allongement à la rupture (%)
ΔH_f	Enthalpie de fusion (J/g).

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation des polymères tels que le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) ne cesse d'augmenter d'année en année dans tous les secteurs (emballage, industrie automobile, aviation, médecine, bâtiment,...etc.). Ce succès s'explique par les multiples qualités de ces matériaux, parmi lesquelles la résistance mécanique, l'infinité de mises en formes possibles et leur faible coût. Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive pour des usages quotidiens se traduisent aujourd'hui par une accumulation nuisible de leurs déchets dans l'environnement.

La masse des déchets plastiques progresse de plus de 3 % par an depuis 2010 et a atteint à l'échelle mondiale 310 Mt (millions de tonnes) en 2016 sachant que la durée de vie d'un sac en plastique peut atteindre plusieurs milliers d'années [1].

Les préoccupations environnementales montrent néanmoins qu'il est nécessaire de maîtriser la fin de vie du plastique dont certaines applications mettent trop de temps à se dégrader. Il est courant de penser que le polyéthylène et le polypropylène, parce qu'ils sont issus de ressources fossiles ne peuvent être biodégradables et que seules les matières à base de ressources végétales le sont.

Il existe plusieurs voies pour diminuer les déchets dus aux matières plastiques. En premier lieu, l'incinération, mais cela produit une émission importante de CO₂ et certains matériaux peuvent conduire au dégagement de gaz toxiques. Ensuite, le retraitement et le recyclage qui sont confrontés à des problèmes de coûts et d'efficacité du tri des déchets [1]. Enfin, l'enfouissement, mais ce n'est pas une solution efficace sauf si le matériau devient biodégradable. Ceci est le but principal de ce travail : rendre un sac en PP susceptible à la biodégradation grâce aux agents pro oxydants. De nombreux scientifiques européens l'ont démontré : *la biodégradation d'un matériau dépend de sa structure chimique et non de son origine* [1].

Ces agents sont des ions métalliques transitoires tels que le Fe ou le Mn, ajoutés aux polymères sous forme de stéarates ou complexes organiques, ils peuvent augmenter la vitesse d'oxydation en présence de l'oxygène, de l'air et le clivage des chaînes polymériques sous l'influence de la température et/ou de la lumière [2,3].

Donc la résolution du problème global de ces déchets nécessite d'agir non seulement au niveau des produits rejetés après consommation, mais aussi au niveau amont, c'est

Introduction générale

à dire au niveau de la conception des produits qui deviendront des déchets par la suite [4].

Dans ce travail, l'effet de l'incorporation de quatre différents agents pro-oxydants (différentes teneurs d'un agent pro-oxydant testé provient fourni par la société SASACE (Société Algérienne des sacs enduits), stéarate de zinc, stéarate de calcium et stéarate d'aluminium) a été étudié. 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.

L'oxydation abiotique est une étape importante où l'action de la chaleur et de la lumière du soleil (rayons UV) provoquent des scissions des chaînes macromoléculaires. Ainsi, le matériau devient fragile et fragmenté. Pour cela un vieillissement naturel a été effectué par exposition des formulations de polypropylène à l'environnement naturel méditerranéen à Bousmail (wilaya de Tipaza) pendant 9 mois. Des prélèvements réguliers ont été effectués et caractérisés par l'essai de traction, la mesure de l'indice de fluidité, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse enthalpique différentielle à balayage, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

Par ailleurs, un vieillissement artificiel (accéléré) de 3 mois a été réalisé afin de confirmer les résultats obtenus en vieillissement naturel, dans une chambre climatique simulant les conditions environnementales réelles en contrôlant les cycles de température, d'humidité et d'éclairage. Les échantillons ont été caractérisés par l'essai de traction et la microscopie optique.

Les fragments obtenus après la dégradation abiotique ont été soumis à un enfouissement dans le sol pendant un an. La biodégradation a été suivie par la variation de masse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la microscopie optique et l'évolution de la biomasse microbienne.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique avec la collaboration des organismes suivants :

- Le laboratoire de contrôle qualité de la société SASACE (Société Algérienne des sacs enduits) de Bousmail (wilaya de Tipaza)

Introduction générale

- Le laboratoire des revêtements matériaux et environnement de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdes
- Le laboratoire de pédologie de l'Ecole nationale supérieure agronomique (ENSA)
- Le laboratoire de caractérisation au centre de développement des technologies avancées (CDTA)
- l'institut Algérien du pétrole (IAP) de Boumerdes

Le présent mémoire est constitué de trois grands chapitres :

- 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 est donnée.

Chapitre I:Rappels Bibliographiques

I. Rappels bibliographiques

I.1 Le polypropylène

I.1.1 Définition du propylène

C'est un corps gazeux à la température ambiante (point d'ébullition : - 47,8°C) très soluble dans l'acide acétique, soluble dans l'alcool et dans l'éther et peu soluble dans l'eau. Sa formule est donnée à la figure I.1 [5].

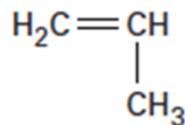


Figure I.1: Formule du monomère propylène

La polymérisation consiste à « ouvrir » la double liaison des carbones pour provoquer un enchaînement des maillons à l'aide de catalyseurs organométalliques de Ziegler Natta selon la réaction schématisée dans la figure I.2 [6].

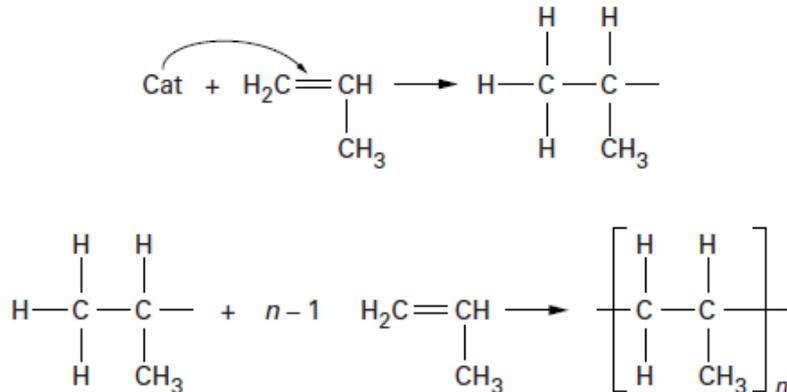


Figure I.2: Principe de la polymérisation

Une longue chaîne linéaire d'atomes de carbone est formée avec des groupes méthyle attachés alternativement à un carbone sur deux. Les catalyseurs sont essentiels à la détermination de la structure, des propriétés et des futures utilisations du polypropylène.

I.1.2 Stéréochimie du PP

Suivant la répartition des groupements méthyles latéraux par rapport au plan de la chaîne principale de polypropylène, on trouve trois types d'isomères : atactique, isotactique et syndiotactique.

a) PP atactique (aPP)

Les groupements méthyles sont répartis statistiquement de part et d'autre de la chaîne carbonée [5]. Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère atactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés de l'atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique.

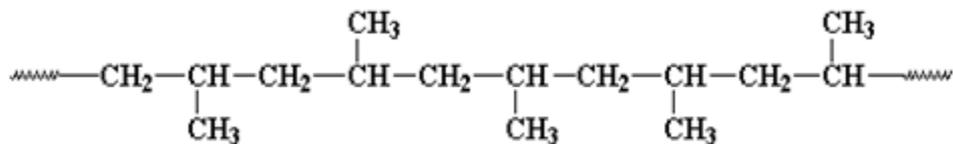


Figure I.3: Structure du polypropylène atactique (aPP) [7]

b) PP syndiotactique (sPP)

Il y a répartition alternative régulière des groupements méthyles de part et d'autre de la chaîne, ce polymère possède des propriétés très peu différentes de celles d'un polymère isotactique de poids moléculaire élevé [8].

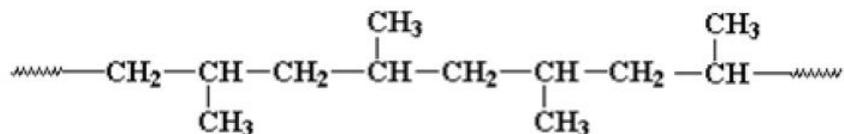


Figure I.4: Structure du polypropylène syndiotactique (Spp) [7]

c) PP isotactique (iPP)

Les groupements méthyles sont placés d'un même côté de la chaîne comme le montre la figure I.5 [9].

b) Propriétés thermiques

La température de fusion est d'environ 165 °C.

c) Caractéristiques mécaniques

- **Comportement en traction**

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée (c'est-à-dire plus son IF est faible), plus sa résistance à la rupture augmente.

Lors d'un essai de traction sur une éprouvette ISO, on constate d'abord un allongement qui correspond à une déformation des sphérolites, puis un blanchiment au cœur de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration intersphérolitique.

d) Caractéristiques chimiques

Le polypropylène possède une très grande stabilité chimique. A des températures inférieures à 60°C, il est pratiquement insoluble et présente une bonne résistance aux détergents [12].

Le PP est très sensible aux radiations UV et se dégrade rapidement. Cette dégradation se manifeste par une perte de brillance et une diminution des propriétés mécaniques des objets fabriqués. Pour la protection contre ces radiations UV, les fabricants ont mis au point des stabilisants anti UV très efficaces pour le PP, connus sous la désignation HALS (hindered amine light stabilizers) qui sont des stabilisants aminés à empêchement stérique [5,13].

I.1.4 Applications

Les propriétés spécifiques des PP et leur prix leur ont ouvert des domaines très variés d'applications

- **Emballage :**

Dans le domaine de l'emballage, le PP est présent sous forme de films extrudés, de récipients à parois minces injectés, de barquettes thermoformées ou de corps creux [6, 14, 15].

- **Automobile :**

L'automobile exploite les propriétés du PP dans de nombreux domaines depuis les réservoirs de liquides aux tapis de sol.

- **Textile :**

Sous la forme de fibres et de filaments, la principale application est celle des moquettes [16].

I.2 Le polyéthylène

I.2.1 Définition :

Polyéthylène est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène [17]. C'est un matériau thermoplastique contenant uniquement des carbones hybridés de types sp^3 [18].

I.2.2 Structure :

Le PE est un hydrocarbure aliphatique à chaîne longue et à structure fortement cristalline. Chaque molécule contient entre 1000 et 2000 atomes de carbone avec une seule double liaison.

Cette structure paraffinique explique le haut degré de stabilité et l'inertie chimique de ces produits [19]. La formule chimique du polyéthylène est [20] : $-[-CH_2-CH_2-]_n$

Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases [21-23] :

- ✓ Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.

- ✓ Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites. Les chaînes dans les zones cristallines se regroupent sous forme de lamelles (fibrilles lamellaires) de quelques centaines d'Angströms. Ces lamelles sont typiquement arrangées comme des sphérolites (**figure I.6**).

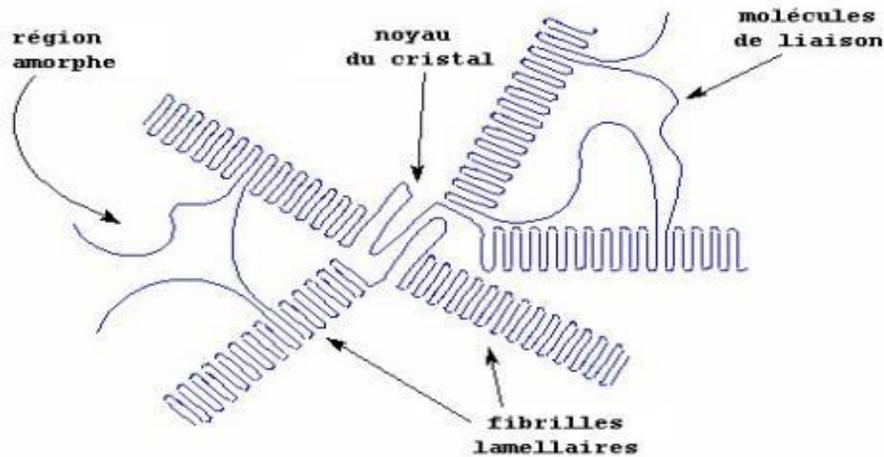


Figure I.6: Présentation d'un sphérolite de polyéthylène

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs,...) on distingue deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD) [24].

I.2.3 Polyéthylène basse densité (PEBD) :

Ce polymère dont la première nomenclature fut « polyéthylène haute pression » était un résultat intéressant dans les réactions ultra haute pression effectuées par *N.L.R. Robinson*, un consultant de l'ICI [25].

❖ Procédés de fabrication :

➤ Polyéthylène basse densité radicalaire (procédés haute pression) :

Le PEBD radicalaire (PEBD_r) est produit en continu sous haute pression [26] comprise entre 1000 et 3000 atmosphères [27] et à une température de 150 à 300°C, et ce, en présence d'un générateur de radicaux libres (initiateur). La réaction est très exothermique. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne. La conversion de l'éthylène est de 10 à 25% [26]. Le temps de séjour dans le réacteur est très court (environ 30 s) [28].

➤ Polyéthylène basse densité linéaire :

Divers procédés basse ou haute pression ont été développés pour fabriquer des polyéthylènes linéaires (PEBD_l) de masse volumique comprise entre 0,860 et 0,935

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La caractéristique commune de tous ces procédés est que l'éthylène est copolymérisé avec des α -oléfines à l'aide de catalyseurs de type Ziegler ou Phillips, ou récemment à l'aide de catalyseur de type « métallocène » [26].

❖ Propriétés du PEBD :

➤ Propriétés mécaniques :

Elles dépendent du poids moléculaire et du degré de ramification du polymère. Ces propriétés dépendent aussi de la vitesse et de la température de l'essai, la méthode de préparation de l'échantillon, sa taille et sa forme [29].

➤ Propriétés chimiques :

Les polyéthylènes possèdent une très bonne stabilité chimique et sont pratiquement insolubles à des températures inférieures à 60°C . Ils ont les caractéristiques suivantes [30-32] :

- Le PEBD est insoluble dans l'eau (absorption de 0,1% à température ordinaire) ;
- Faible perméabilité à la vapeur d'eau ;
- L'absorption des liquides dépend du poids moléculaire moyen et de la structure moléculaire ;
- Ils ne sont attaqués ni par les acides, ni par les bases, ni par les solutions de sels ;
- A l'état naturel, ils sont très sensibles à l'action des rayons ultraviolets, et ce, en présence d'oxygène d'où la nécessité d'agents anti UV.

➤ Propriétés thermiques :

Le PEBD fond de 104 à 120°C . Au froid, il devient de plus en plus dur et cassant. Le PEBD refroidi brusquement a une densité légèrement plus faible et un taux de cristallinité plus bas que lorsqu'il est solidifié lentement : il en résulte qu'un tel produit est plus flexible et plus résistant à la craquelure. Le PEBD est très stable à la chaleur [29-31].

I.3 Les additifs de mise en œuvre.

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. Parmi les additifs les plus utilisés, on distingue [33,34] :

Les charges : Minérales (carbonate de calcium CaCO_3 qui est utilisé afin d'améliorer la qualité des produits finis : opacité, propriétés mécaniques,...), métalliques (aluminium...) ou organiques (farine de bois). Les charges améliorent la rigidité et l'adhésivité des matières plastiques mais agissent également sur la résistance chimique et l'isolation électrique et chimique.

- **Les plastifiants** : Les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques, leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils en facilitent la mise en œuvre et sont ensuite éliminés).
- **Les lubrifiants** : Les lubrifiants tels que les cires facilitent la mise en œuvre des polymères et réduisent leur adhérence aux parois des machines de transformation.
- **Les colorants et pigments** : Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur.
- **Les antioxydants** : Ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. [35,36]

I.4 Le vieillissement des polymères :

I.4.1 Définition du vieillissement :

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes [37].

I.4.2 Vieillessement physique

C'est un phénomène dans lequel il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seule leur configuration spatiale ou la composition du matériau sont affectées [37].

Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique.

a) Les processus de relaxation structurale (au sens large). La cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution vers l'équilibre.

Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. On peut distinguer trois cas :

- les relaxations d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se « désorienter ») ;
- les post-cristallisations (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ) ;
- la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux.

b) Les processus d'absorption-désorption. Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (O_2 , N_2), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants.

Lorsque le polymère contient initialement des petites molécules (adjuvants), ces dernières ont tendance à migrer dans l'environnement pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques. La perte des adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc.)

Ces phénomènes d'échange matériau-milieu dépendent eux aussi des paramètres thermodynamiques, mais ils dépendent aussi de la composition du milieu (pression partielle p ou activité de l'espèce migrante a). Les processus diffusionnels vont, ici, souvent jouer un rôle important. Bien entendu le matériau est le siège de transferts de masse même si, dans le cas de faibles concentrations, ils peuvent être difficiles à caractériser par gravimétrie.

Les phénomènes de transfert de masse font appel essentiellement aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification qui s'accompagnent d'un gonflement [37].

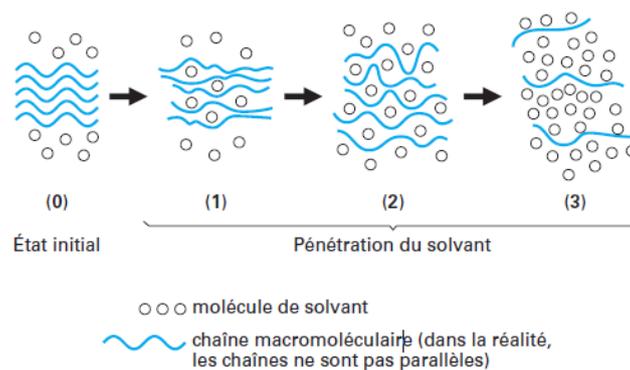


Figure I.7: Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [41]

Le nombre de petites molécules susceptibles de s'installer dans le réseau macromoléculaire, c'est-à-dire leur solubilité dans le polymère, dépend du nombre de sites (accessibles) portés par les macromolécules capables d'établir des interactions avec elles et donc de les retenir. Ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité électrique des groupes en présence. C'est pourquoi les polymères peu polaires (PE, PP) ont peu ou pas d'affinités avec la majorité des solvants. Si les polymères comportent des structures polaires, celles-ci peuvent s'associer entre elles et ce phénomène contribue d'ailleurs fortement à la cohésion mécanique du matériau. Dans ce cas, pour que le solvant prenne place dans le réseau macromoléculaire, il faut qu'il rompe les interactions polymère-polymère pour établir des interactions plus fortes polymère-solvant. C'est la raison pour laquelle un polymère polaire tel qu'un

polyamide a peu d'affinités pour la majorité des solvants, ses interactions polymère-polymère sont plus fortes que la majorité des interactions polymère-solvant qu'il pourrait établir. Si la pénétration du solvant entraîne la rupture de liaisons secondaires entre macromolécules, la cohésion mécanique que celles-ci assuraient tend à disparaître, le matériau devient plus déformable, il y a plastification. Celle-ci est, dans certains cas, délibérément recherchée pour transformer un matériau rigide en matériau souple (plastifiants) [37,38].

I.4.3 Vieillessement chimique

Nous désignons par vieillissement chimique tout processus impliquant une modification de la structure chimique du polymère ou de ses adjuvants sous l'influence de l'environnement.

Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Nous aurons donc à examiner les aspects physiques du vieillissement chimique, comme la diffusion d'adjuvants sur les phénomènes d'oxydation.

Les principaux types généraux de réactions sont les suivants :

a) Coupures statistiques de chaînes

Les coupures de chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Elles peuvent être schématisées de la manière suivante :

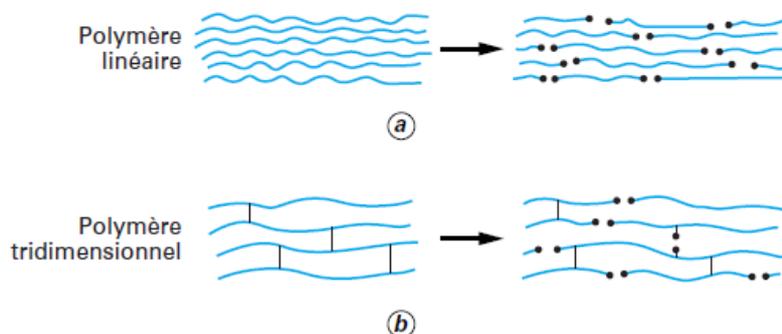


Figure I.8: Coupures statistiques de chaînes d'un polymère [39]

Elles jouent un rôle extrêmement important sur les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau.

➤ **Effet de la coupure de chaînes sur les propriétés mécaniques**

On sait que la continuité de liaisons covalentes sur de grandes longueurs de chaîne confère aux polymères leur statut de matériaux industriels. La rupture de cette continuité va se traduire par une baisse de la masse molaire qui induit une détérioration des propriétés mécaniques [39].

b) Réticulation

La réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines.

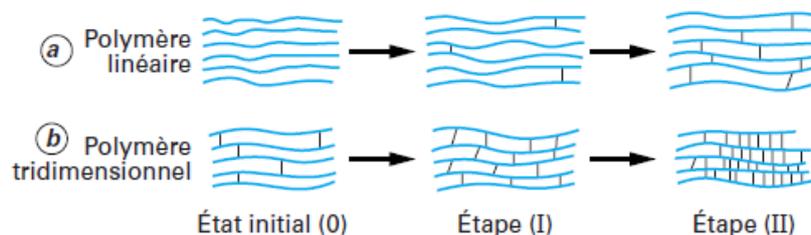


Figure I.9 : Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel

- **Effet de la réticulation sur les propriétés mécaniques**

La réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement.

Dans le cas des polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture.

- **Effet de la réticulation sur les propriétés physiques**

Elles sont généralement peu affectées, à part la solubilité qui diminue et la fusibilité qui tend à disparaître. Autrement dit, un polymère linéaire ayant subi une réticulation importante pendant son vieillissement n'est pas recyclable.

Un exemple typique de réticulation d'un polymère linéaire est donné par le polyéthylène irradié par rayonnements ionisants dans des conditions où l'oxygénation du matériau n'est pas favorisée.

c) Dépolymérisation

Les réactions de dépolymérisation sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font 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 la **figure I.10**.

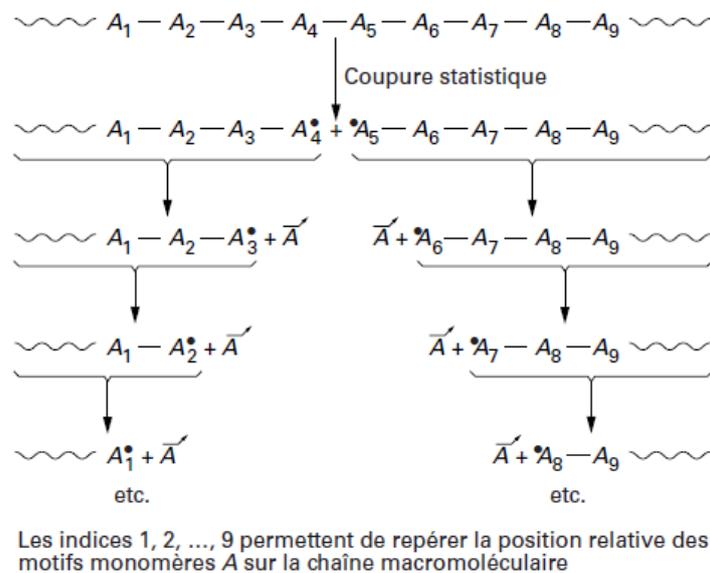


Figure I.10: Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique [39]

Les différences avec la réaction de coupure de chaîne sont, pour une même vitesse de coupure de chaîne, sont les suivantes [39]:

- La variation de masse molaire du polymère est beaucoup plus faible, puisque pour une coupure de chaîne, elle passe :
 - De M_0 à $M_0/2$ dans le cas des coupures statistiques
 - Et de M_0 à $M_0(1-1/DP_n)$ dans le cas de la dépolymérisation DP_n étant le degré de dépolymérisation en nombre initial.
- Par contre, le rendement en gaz est beaucoup plus élevé puisque chaque acte chimique de dépolymérisation conduit au dégagement d'une molécule de monomère gazeux [39].

I.4.4 Vieillessement thermique

Comme pour toute molécule organique, la sensibilité à la dégradation thermique est en étroite relation avec l'énergie des liaisons constitutives du polymère. Celui-ci est

cependant moins stable thermiquement que la molécule simple homologue ; cela est dû à l'énergie résultant du mouvement désordonné des chaînes au-dessus de la température de transition vitreuse, énergie qui peut se concentrer sur une liaison particulière du squelette de la macromolécule. La dégradation thermique est caractérisée par la rupture de la plus faible liaison [40]. Le tableau I.3 récapitule les énergies des liaisons covalentes usuelles.

Tableau I.1: Energies de liaisons de différents types de liaisons covalentes [45]

Types de liaison	C-C	C-O	C=O	C-N
Valeurs algébriques (kj/mole)	250	295	624	270

I.4.5 Vieillessement par oxydation

L'oxygène est l'un des paramètres le plus destructif des polymères [46]. 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). Ces radicaux peroxydes peuvent :

- entraîner une coupure de chaîne qui provoque une dégradation du polymère, avec par exemple formation de groupements cétones ($\text{C}=\text{O}$), d'alcools ($\text{R}-\text{OH}$) et d'oxygène...
- Ou former une pseudo réticulation avec des ponts oxygènes (groupements $-\text{O}-\text{O}-$). Compte tenu de l'instabilité thermique de ces composés, la pseudo réticulation est souvent détruite, ce qui dégrade aussi le polymère.

On peut conclure que l'oxygène a pour effet d'accélérer la dégradation des polymères par coupures des chaînes et formation des produits d'oxydation. On dit qu'il y a dégradation oxydante des polymères.

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 [39,43].

Amorçage: PH (polymère) \rightarrow P \cdot + H \cdot

Propagation: P \cdot + O₂ \rightarrow POO \cdot

POO \cdot + PH \rightarrow POOH + P \cdot

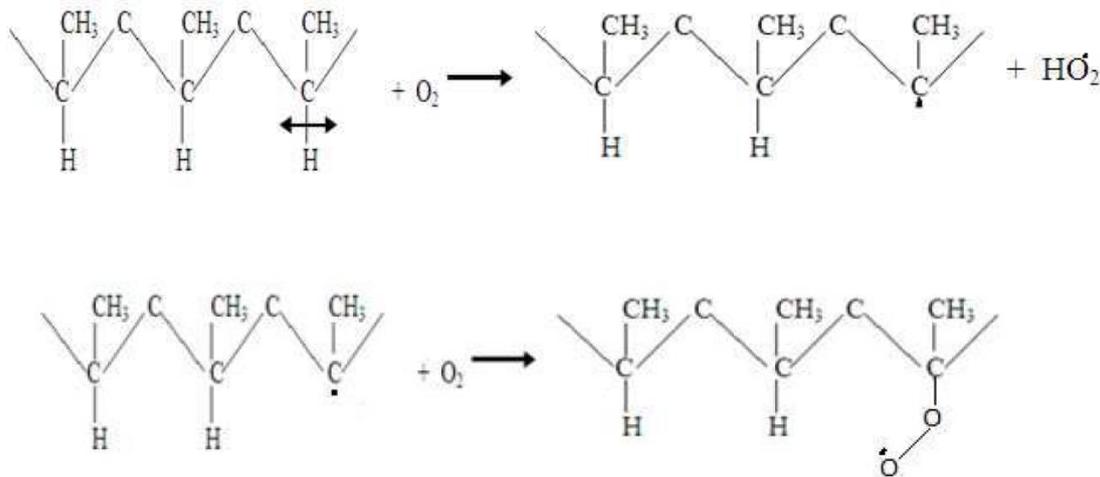
Terminaison: POO \cdot + POO \cdot \rightarrow produits inactifs + O₂

I.4.6 Vieillessement thermo-oxydant

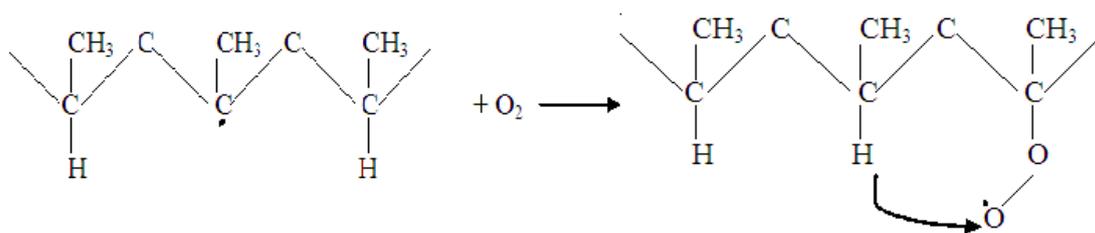
Le vieillissement thermo-oxydant ou l'oxydation thermique a lieu sous l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène [39]. Il résulte de la formation de peroxydes et de groupements carbonyles [44].

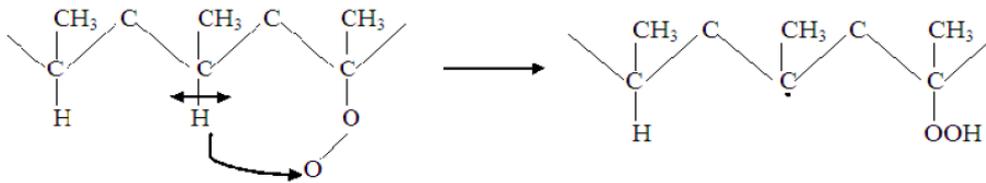
L'oxydation thermique des polyoléfines et principalement celle du polypropylène est particulièrement importante et complexe vu le rôle très important que peuvent jouer les résidus du catalyseur de polymérisation [45].

L'oxydation du polypropylène par l'oxygène est un processus radicalaire en chaîne qui est amorcée par la réaction suivante :



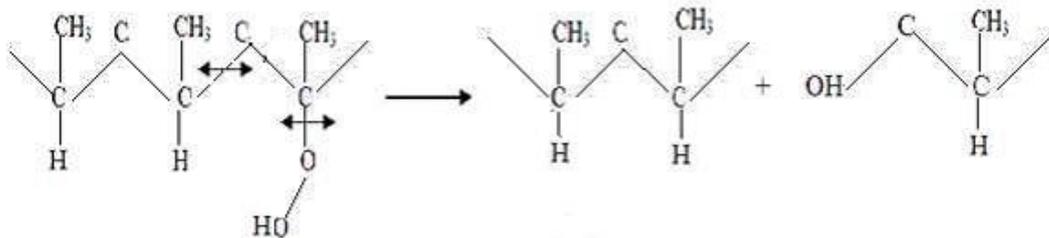
L'hydrogène tertiaire porté par le groupement -CH est labile et facilement arraché par l'oxygène moléculaire. Le macroradical formé est particulièrement réactif et réagit avec une molécule d'oxygène O₂. Le radical peroxy formé arrache un atome d'hydrogène préférentiellement par un mécanisme intramoléculaire :





Cette réaction se déroule de préférence de manière intramoléculaire et entraîne la peroxydation progressive de la chaîne.

Chaque unité peroxydée est instable et sa décomposition entraîne la fragmentation progressive de la chaîne avec formation aux extrémités de la chaîne fragmentée d'un groupement cétone et d'un groupement hydroxyle:



La fragmentation de la chaîne entraîne une diminution du taux de cristallinité et la perte progressive des propriétés mécaniques des polymères [46].

I.4.7 Vieillissement par photodégradation

La photodégradation est l'aspect le plus important du vieillissement climatique. Elle est due à l'exposition du polymère au rayonnement solaire [47].

Le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre est continu dans l'intervalle de longueurs d'onde comprises entre 290 et 1400 nm avec un maximum dans le visible autour de 500 nm (**figure I.11**). Les rayonnements UV de longueurs d'onde inférieures à 175 nm émis par le soleil sont absorbés et réfléchis par l'oxygène alors que les rayonnements compris entre 175 et 290 nm sont absorbés par l'ozone. Les nuages ont également un rôle de filtre vis à vis du rayonnement infrarouge en ne laissant passer que les longueurs d'onde inférieures à 1400 nm.

L'énergie électromagnétique émise par le soleil et qui peut atteindre la surface terrestre peut être divisée approximativement en 5% UV (290-400nm), 45% visible (400-760nm) et 50% infrarouge (760-2400nm) [28].

Les UV qui ne représentent qu'une faible partie du rayonnement solaire s'avèrent plus destructifs que les rayonnements visible et infrarouge du fait de leur plus grande énergie.

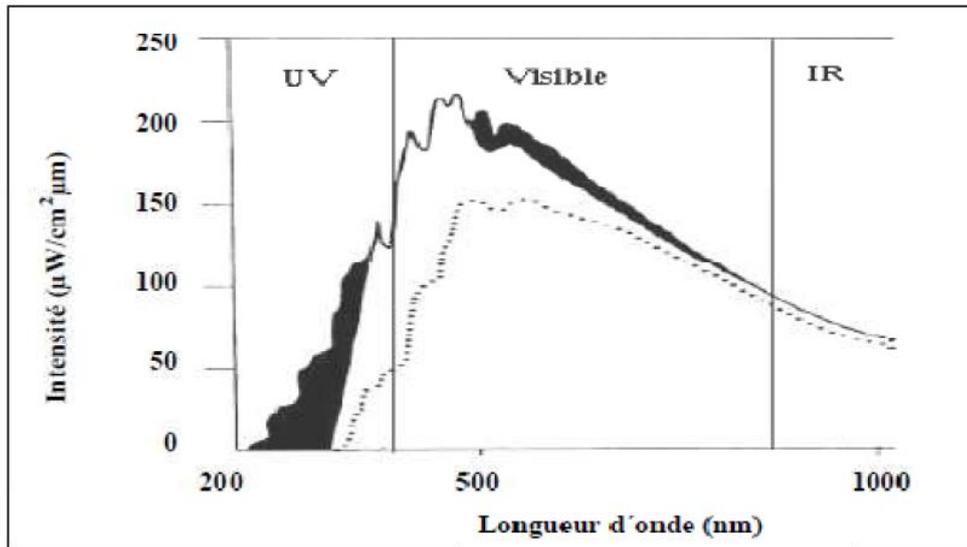


Figure I.11: Le spectre solaire. (La surface noire est filtrée par la couche d'ozone et la ligne pointillée représente l'intensité de lumière distribuée à la surface terrestre) [48]

Pour que des réactions de photodégradation d'un polymère ou d'une matrice organique se produisent, il est nécessaire que les radiations UV de la source émettrice (soleil en naturel ou lampe en artificiel) soient absorbées par le matériau. L'énergie absorbée est ensuite transférée sur des sites fragiles susceptibles de se rompre.

❖ Sites d'absorption

La photodégradation est généralement amorcée au niveau des impuretés dans la formulation, des irrégularités structurales ou des deux [48].

a. Impuretés photosensibles

- Des restes de catalyseurs (sels de titane, des peroxydes...)
- Des traces de sels métalliques provenant des machines de transformation (FeCl_3 dans le cas du PVC)
- Des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (anthracène, souvent présent dans les atmosphères industrielles).

b. Irrégularités structurales

- Des hydroperoxydes (POOH) issus de la thermo-oxydation du polymère lors de sa mise en œuvre,
- Des carbonyles, comme les cétones ou les aldéhydes,
- Des polyènes conjugués...

❖ **Absorption d'un photon par une molécule et désexcitation**

La photodégradation n'a lieu que s'il y a absorption, par des chromophores du polymère, de radiations dans le domaine spectral UV lointain, UV et visible.

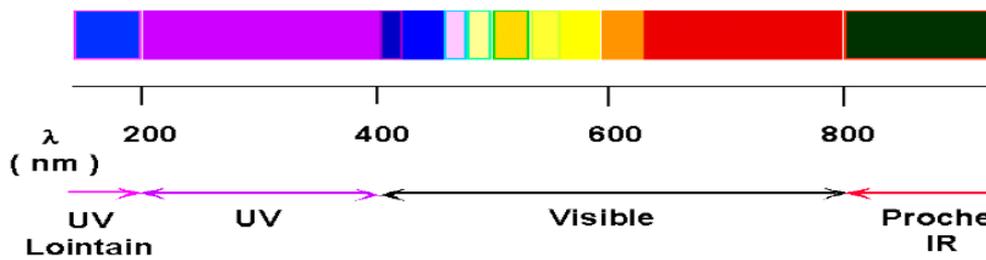


Figure I.12 : Domaine spectral concernant la photodégradation [47]

Le polymère P absorbe un photon lumineux d'énergie E ($E = h\nu$) et passe à l'état excité P^* . L'énergie absorbée doit être égale à la quantité d'énergie ΔE nécessaire pour assurer la transition de l'état fondamental E_0 à l'état excité d'énergie E_i (figure 13).

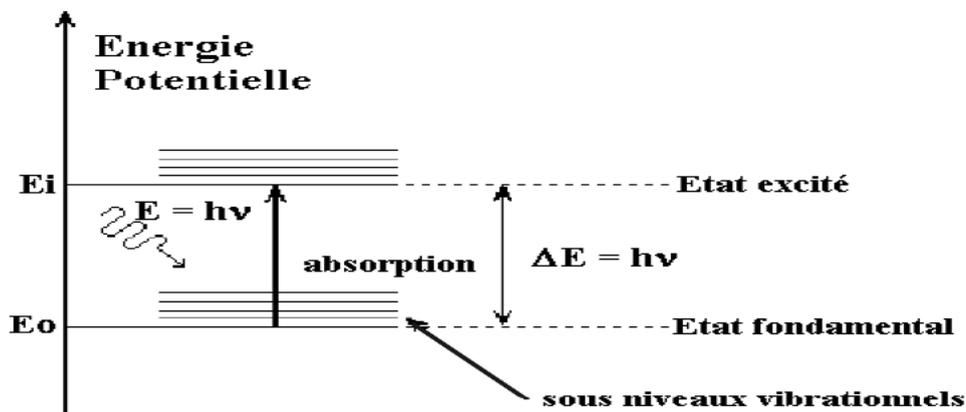


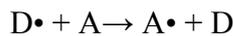
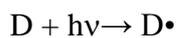
Figure I.13 : Passage de l'état fondamental à l'état excité par absorption d'un photon [47]

La molécule possède en général un large domaine d'absorption, car elle possède un grand nombre de niveaux énergétiques autorisés correspondant à des états excités (électroniques, vibrationnels et rotationnels).

Les molécules excitées peuvent amorcer des réactions en chaînes, responsables du photo vieillissement : des réarrangements intramoléculaires, des ruptures de chaînes ou des photos isomérisations.

Les processus de désexcitation les plus importants dans le cas de la photo dégradation sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres :

- **Le clivage photolytique** (processus chimique) provoque la coupure d'une chaîne moléculaire en deux chaînes plus courtes, radicalaires ou non.
- **La photosensibilisation** (processus physique) résulte d'un transfert d'énergie. Une molécule absorbante D peut se désexciter en transférant de l'énergie à une autre molécule A non absorbante (**figure I.14**).



La molécule "accepteur" A, à son tour excitée (A^{\bullet}), peut éventuellement se désexciter suivants différents processus, parmi lesquels le clivage photolytique.

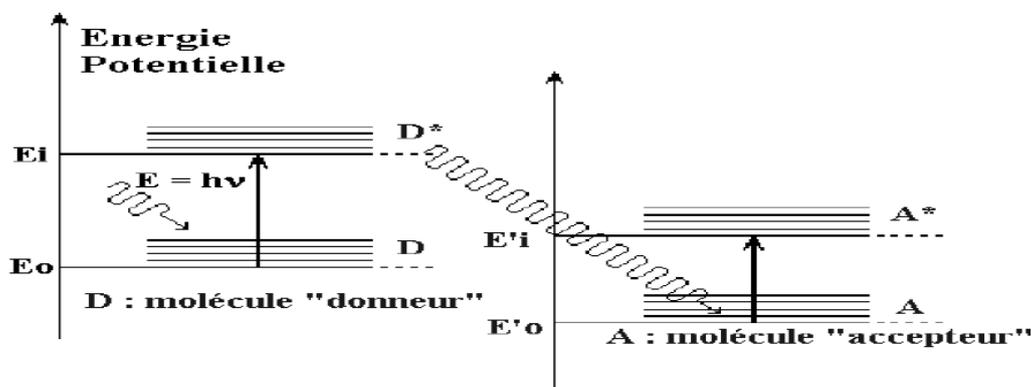


Figure I.14: Transfert d'énergie d'une molécule à une autre [48]

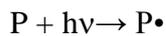
❖ Processus photochimiques

Sous irradiation, différentes réactions élémentaires, destructrices ou non, peuvent intervenir.

On désigne par :

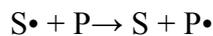
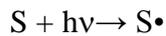
S : structure photosensible (impureté, irrégularité structurale...)

P : polymère (ou plus précisément un motif du polymère ou de la matrice organique)

Type 1 :

$P\bullet$ → suite de réactions

Il s'agit d'une photodégradation intrinsèque. Le polymère contient un motif photo-réactif sensible à la radiation considérée. C'est le cas de la majorité des polymères, lorsqu'ils sont irradiés à de courtes longueurs d'onde dans l'UV lointain ou celui des polymères contenant des motifs aromatiques absorbant entre 300 - 330 nm.

Type 2:

$P\bullet$ suite de réactions

L'absorption de la lumière se faisant au niveau d'impuretés ou d'irrégularités structurales du polymère. Le polymère est photosensibilisé par un transfert d'énergie, il s'agit d'une photodégradation induite.

Type 3 :

$S\bullet$ → produits de dégradation

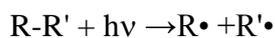
Si ce processus n'est pas accompagné de transfert d'énergie ou de formation de radicaux libres réactifs, les impuretés vieillissent sans provoquer de dégradation du polymère.

❖ Mécanismes classiques de photo-oxydation

En présence de dioxygène les dégradations suivent le schéma réactionnel standard

a. Amorçage

Des sites fragiles du polymère ou d'une impureté sont excités par les rayonnements UV et donnent des radicaux libres.



b. Propagation : formation et décomposition d'hydroperoxydes

En présence du dioxygène de l'air, les radicaux formés par amorçage sont oxydés et conduisent par capture d'hydrogène du polymère, à des hydroperoxydes ROOH et donc à de nouveaux radicaux P•.

Ces radicaux s'oxydent à leur tour et entretiennent ainsi la réaction de photo-oxydation.



Les hydroperoxydes formés sont très instables, aussi bien aux radiations UV qu'à la chaleur. Leur décomposition conduit à la création de deux sortes de radicaux :



- hydroxyles OH• très réactifs pouvant intervenir dans d'autres mécanismes de dégradation,
- alkoxy instables PO•, qui se décomposent à leur tour

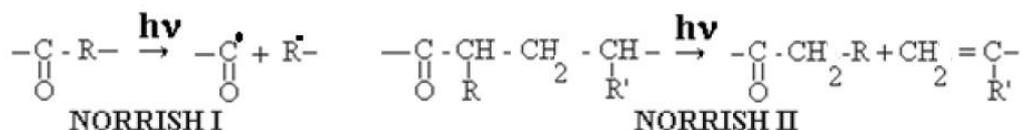
c. Terminaison :

La propagation s'interrompt lorsque deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives.



Ces réactions d'oxydation radicalaires conduisent donc à deux types de produits: les hydroperoxydes ROOH relativement instables et les produits de la réaction de terminaison (peroxydes ROOR', cétones R-CO-R', aldéhydes R-CHO et alcools ROH).

Les cétones produites lors de la réaction de terminaison sont très photo-réactives et se décomposent selon deux modes de réaction : NORRISH I et NORRISH II.



Dans le mécanisme de NORRISH I, l'obtention de deux radicaux contribue au caractère autoentretenu de la réaction de dégradation [49,50].

Aslanzadeh et al. [51] ont étudié l'effet de la photodégradation sur la densité des échantillons en polypropylène. Ils ont constaté une augmentation de la densité avec le temps d'irradiation (figure I.15) due à l'augmentation de la cristallinité.

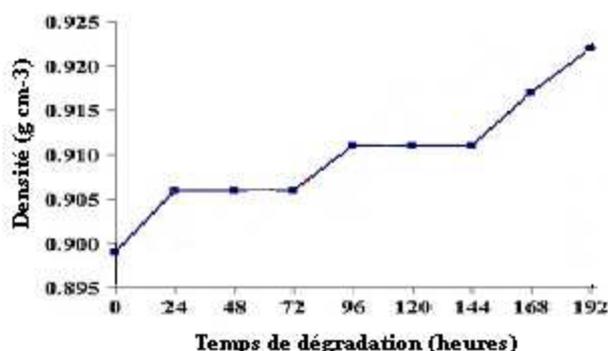


Figure I.15: Evolution de la densité du PP au cours de sa photodégradation [51]

Cette augmentation est expliquée par Rabello et al [52] dans leurs travaux : la dégradation est limitée dans la région amorphe et laisse la région cristalline intacte.

I.4.8 Vieillessement par biodégradation

I.4.8.1 Définition :

On désigne par dégradation biologique ou biodégradation, l'ensemble des processus qui résultent de l'attaque d'un matériau par des organismes vivants : bactéries, moisissures, insectes, rongeurs [46].

L'étude de la biodégradation des polymères, limitée à l'action des micro-organismes, peut être envisagée sous deux aspects [53] :

- Protection contre la biodégradation particulièrement active dans certaines applications : câbles haute tension enterrés ou immergés, polymères pour prothèses orthopédiques ou dentaires, peintures, revêtements, etc. Le matériau doit évidemment durer le plus longtemps possible, ce qui est le cas pour la plupart des polymères synthétiques qui sont très biorésistants.

- Fabrication de matériaux biodégradables dans le but de protéger l'environnement (rejets d'emballages) ou pour des applications chirurgicales (matériaux résorbables).

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

- La biodégradation des polymères peut avoir lieu soit en surface ou à l'intérieur. Les bactéries aérobies sont responsables de la biodégradation en surface alors qu'à l'intérieur ce sont les bactéries anaérobies. Ces organismes, s'ils sont présents, existent en tant que formes librement surnageantes (planctoniques) et/ou dans des biofilms adhérents à la surface [54].

Les polymères naturels et synthétiques sont attaqués soit chimiquement soit mécaniquement par les organismes vivants. Les enzymes sont fréquemment incluses dans les processus de dégradation biologique. De telles réactions peuvent avoir lieu tout au long de la chaîne polymérique résultant en une rupture totale, ou par attaque des bouts de chaînes. Une dégradation biologique secondaire peut aussi résulter d'une excrétion de substances à partir de micro-organismes qui peut agir sur le polymère ou altérer les conditions du milieu environnant tel que le pH. [55, 56].

I.4.8.2 Etapes de biodégradation

Le processus de biodégradation a lieu en deux étapes :

a) Détérioration ou biofragmentation du polymère

Cette première étape correspond soit à une *détérioration physico-chimique* du produit, soit à sa *biofragmentation*. On parle d'une détérioration physico-chimique quand l'attaque est provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Lorsque l'attaque est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...), on parle alors de la biofragmentation [57]. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente, et ce, suite à la fragmentation et rupture de ses chaînes polymériques (chaînes plus courtes). Elle a généralement lieu à l'extérieur des cellules des micro-organismes vu la taille et l'insolubilité des macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont

responsables des ruptures de chaînes. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale) [57, 59, 60].

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

b) Bio-assimilation, minéralisation

Elle correspond à l'assimilation et à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bioassimilés par les microorganismes puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 et CH_4 principalement), d'eau, de sels, de minéraux et une nouvelle biomasse [57, 59-61].

Les deux phases sont souvent réalisées simultanément (figure I.16).

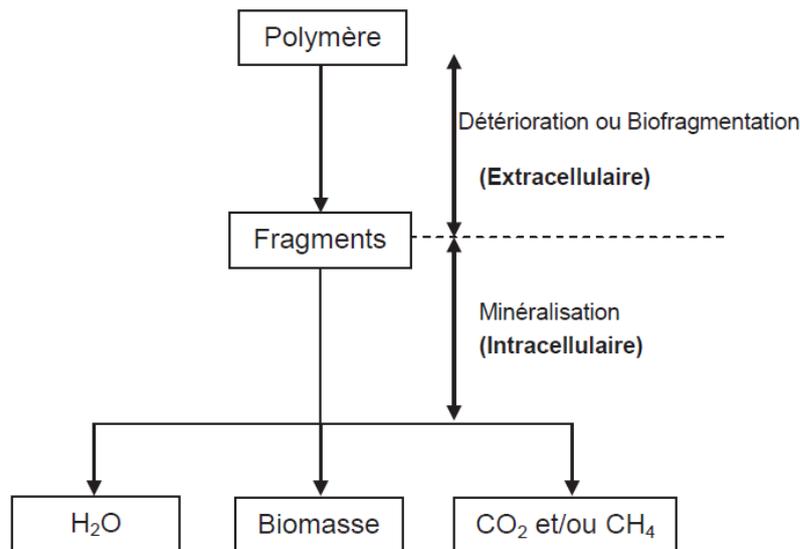


Figure I.16: Les deux étapes du processus de biodégradation

Lors de l'étude de la biodégradabilité des polymères, les paramètres à prendre en considération sont [57, 58]: la durée ; les conditions climatiques ; le type de sol ; la composition chimique du matériau ; la toxicité ; le compostage.

Parallèlement, simultanément, ou séparément aux processus de biodégradation, biotransformation, minéralisation des matières organiques et selon leur caractère autotrophe, mésotrophe ou hétérotrophe, les bactéries et les champignons du sol, sont

des agents directs ou indirects d'oxydation, de réduction, de complexation d'éléments minéraux majeurs et en trace (Fe, Mn, Al, Cu, P, S, As, Se...). Ils participent efficacement au fonctionnement des cycles biogéochimiques et à l'altération des minéraux. Il est généralement admis qu'un sol bien aéré est biologiquement équivalent à un pouvoir épurateur de 1 tonne de matière organique par hectare et par jour si la température est supérieure à 15 °C [59].

I.4.8.3 Facteurs influençant la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs [59, 60]:

❖ Conditions de biodégradation

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

a) **Conditions aérobies** : $C \text{ polymère} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{sels} + \text{résidus} + \text{biomasse}$.

b) **Conditions anaérobies** : $C \text{ polymère} \rightarrow CH_4 + CO_2 + H_2O + \text{sels} + \text{résidus} + \text{biomasse}$

❖ Facteurs biologiques du milieu de dégradation

On distingue deux groupes principaux de microorganismes :

- **Les procaryotes** : dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées)
- **Les eucaryotes** : organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons [64].

I.4.8.4 Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs tels que [57- 60]:

a) Paramètres physico-chimiques

- Le milieu : enfoui dans la terre, surface du sol, eau douce, mer, composteur.
- La teneur en eau : La teneur relative en eau est évidemment un facteur limitant de la croissance des micro-organismes et donc du taux de dégradation d'un polymère dans

quelque milieu que ce soit. C'est le taux d'humidité relative qui va faciliter ou non l'accessibilité des micro-organismes du milieu au substrat à dégrader.

- La température: entre 4 et 35 °C (aérobie) ; entre 10 et 65 °C (anaérobie) [62];
- Le pH du milieu.
- La teneur en agents nutritifs (carbone, azote, phosphore).
- La teneur en oxygène.
- Les conditions de mélange et de turbulence.
- La salinité.
- La nature des substances organiques présentes et leur concentration
- L'éclairement.

b) Paramètres microbiologiques

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

c) Structure et propriétés des polymères

La nature du polymère constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation; on peut citer [69] :

- **La constitution chimique et le degré de linéarité des chaînes de polymères.**

- **Le degré de polymérisation**

Une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation.

- **Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau :** Il est couramment admis qu'un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de biofilm et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles [69].

- **Le taux de cristallinité du polymère :** L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradé. En effet, plusieurs expériences ont montré que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en

premier. Par conséquent, plus le taux de cristallinité est élevé, plus la biodégradation est lente [69].

- **L'épaisseur du matériau** : Elle intervient sur la vitesse de dégradation, c.-à-d. plus l'épaisseur du polymère est réduite, plus elle sera attaquée facilement par les microorganismes, plus la vitesse de dégradation augmente [63].

- **Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat** : La taille, le format et la granulométrie de l'échantillon sont directement en rapport avec la surface de contact spécifique micro-organismes/substrat. On observe donc que le même matériau subira une biodégradation d'autant plus rapide que la surface de contact est importante [63].

I.4.9 Vieillessement des Polymères oxo-biodégradables

I.4.9.1 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 visant à les doter d'une capacité de dégradation en fin de vie, contrôlée en fonction des applications [64].

Le mécanisme se déroule en deux étapes :

- une étape de dégradation abiotique (oxygène, chaleur, UV) indispensable pour permettre à l'additif de déclencher une réduction de la longueur des chaînes polymériques par scission ;
- une étape de biodégradation.

Les polymères oxo-biodégradables présentent l'avantage technico-économique, pour les acteurs de la chaîne de valeur, de partir de polymères connus et optimisés, et d'être d'un coût sensiblement inférieur aux polymères biodégradables.

Cependant, les plastiques d'emballage dotés de tels mécanismes de dégradation ne sont pas conformes à la norme harmonisée EN 13432 « Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation ». À l'heure actuelle, il n'existe en Europe aucune norme ou mode de certification applicable aux plastiques ou aux produits en plastiques oxo-biodégradables.

Certains pays élaborent actuellement de telles normes et des recherches sont en cours en vue de réunir des informations détaillées sur les vitesses de dégradation et sur les produits de décomposition finale.

Parmi les fabricants de système d'additifs pour polymères oxo-biodégradables on peut citer Biotec, Symphony, Wells Plastics, EPI Global. La figure I.17 illustre les phases de dégradation d'un sac en PP.

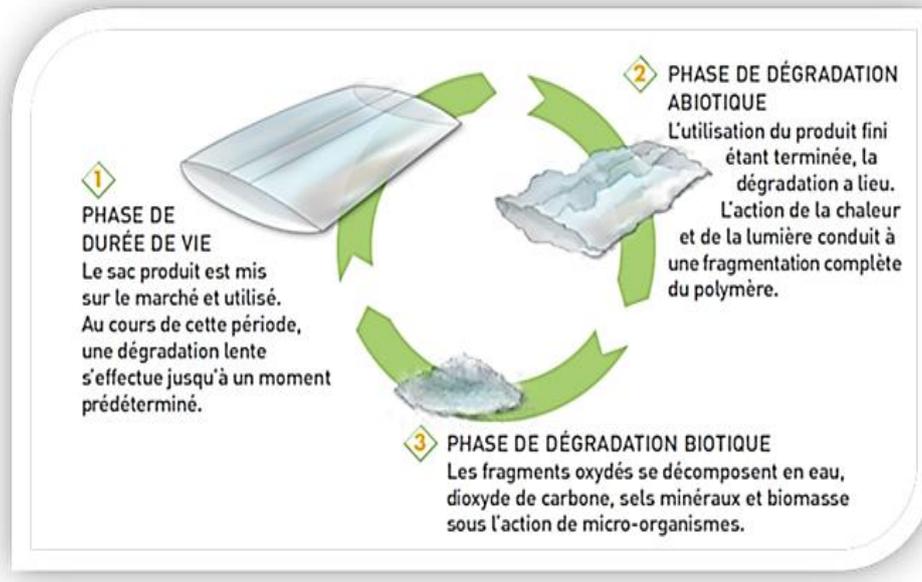


Figure I.17: Phases de dégradation d'un sac en polypropylène.

I.4.9.2 Mécanisme de dégradation des polyoléfines en présence des agents pro oxydants :

La résistance des polyoléfines à l'attaque biologique, en général est liée à leur hydrophobie, poids moléculaire élevé et au manque de groupes fonctionnels qui peuvent être attaqués par des systèmes enzymatiques. Toutes ces propriétés limitent la demande des polyoléfines dont la biodégradation est souhaitable.

Les principales stratégies pour faciliter la dégradation des polyoléfines ont porté sur leur modification au cours du traitement ou après la synthèse par l'incorporation directe de groupes carbonyles dans le squelette de polymère qui jouent le rôle de centres réactifs pour le clivage photolytique du squelette, les pro-oxydants sont utilisés pour cette raison.

Les pro-oxydants, également connus sous le nom pro dégradants, accélèrent la réaction de dégradation des polymères, contrairement aux stabilisants. Ils agissent comme initiateurs photo/thermiques et rendent les polyoléfines sensibles à

l'hydroperoxydation (ils accélèrent la formation et la décomposition des hydroperoxydes afin de donner des radicaux) [65,66].

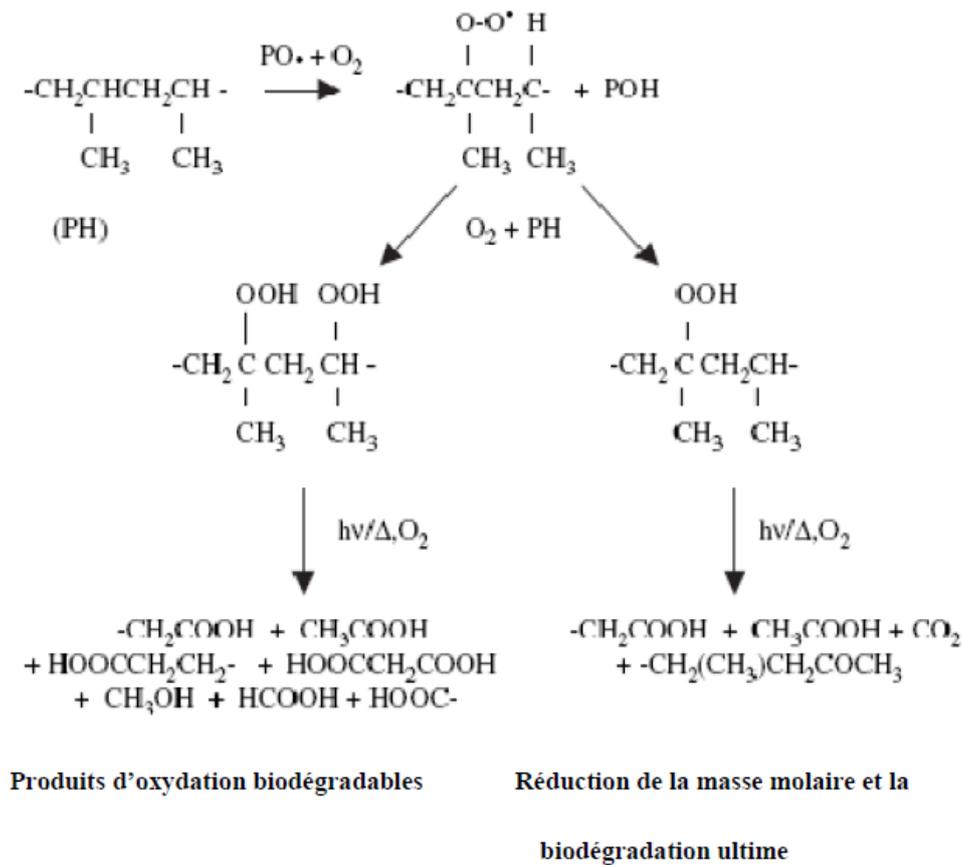


Figure I.18: Formation et décomposition des hydroperoxydes dans le cas du polypropylène [67]

Les pro-oxydants sont des ions métalliques transitoires, généralement ajoutés sous forme de stéarates, complexes organiques, le plus souvent stéarates de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} [68].

Le métal de transition catalyse la réaction de décomposition des hydroperoxydes formés au cours de la dégradation oxydative des polyoléfines selon le mécanisme suivant [69]:

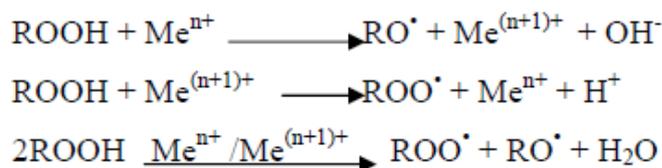


Figure I.I.19: Décomposition des hydroperoxydes en présence de métal de transition [70]

Le complexe de Fe^{3+} est considéré comme une source de radicaux de la réaction d'initiation au cours d'une photo oxydation.

Mn^{2+} et Co^{2+} sont nécessaires pour l'oxydation sans influence de la lumière quand ils catalysent la décomposition des peroxydes associée au clivage de la chaîne.

Sous l'effet de la lumière UV, les peroxydes peuvent être décomposés et le clivage de la chaîne se produit après l'absorption d'un photon en absence de catalyseur ion métallique (figure I.20) [68, 70,71].

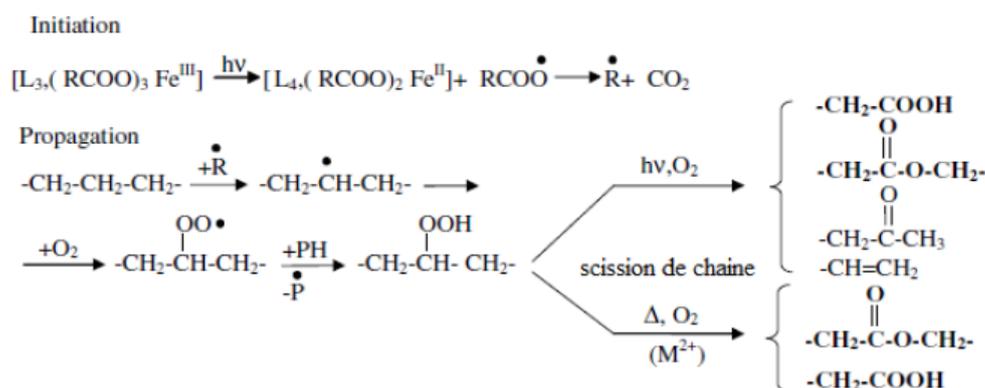


Figure I.20: Schéma simplifié de la dégradation du PE avec le contenu pro oxydant par action de l'oxygène, de l'air et la lumière et / ou la chaleur. PH, chaîne polymère ; L, ligand approprié [68]

Abrusci et al [68] ont travaillé sur la photodégradation des films en PE avec incorporation du stéarate de calcium. Ils ont constaté une augmentation de la quantité des produits oxygénés par rapport aux films en PE pur, ce qui montre l'effet du stéarate de calcium en tant que pro oxydant lors de la dégradation d'une polyoléfine.

Pablos et al [69] ont comparé l'effet de deux pro-oxydants, le stéarate de calcium et le stéarate de Fer sur la photodégradation des films en PE. Ils ont constaté, par analyse spectroscopique FTIR, que la dégradation du PE contenant du stéarate de Fer

est plus importante par rapport au PE contenant du stéarate de calcium, ce qui montre que le stéarate de Fer est plus efficace que le stéarate de calcium en tant que pro oxydant.

La photodégradation du PP ne se produit pas en absence de centres actifs car les polyoléfines n'absorbent pas les rayons UV dans le spectre solaire de la terre.

Le mécanisme de photo-oxydation du polypropylène peut être résumé dans les figures I.21, I.22 et I.23.

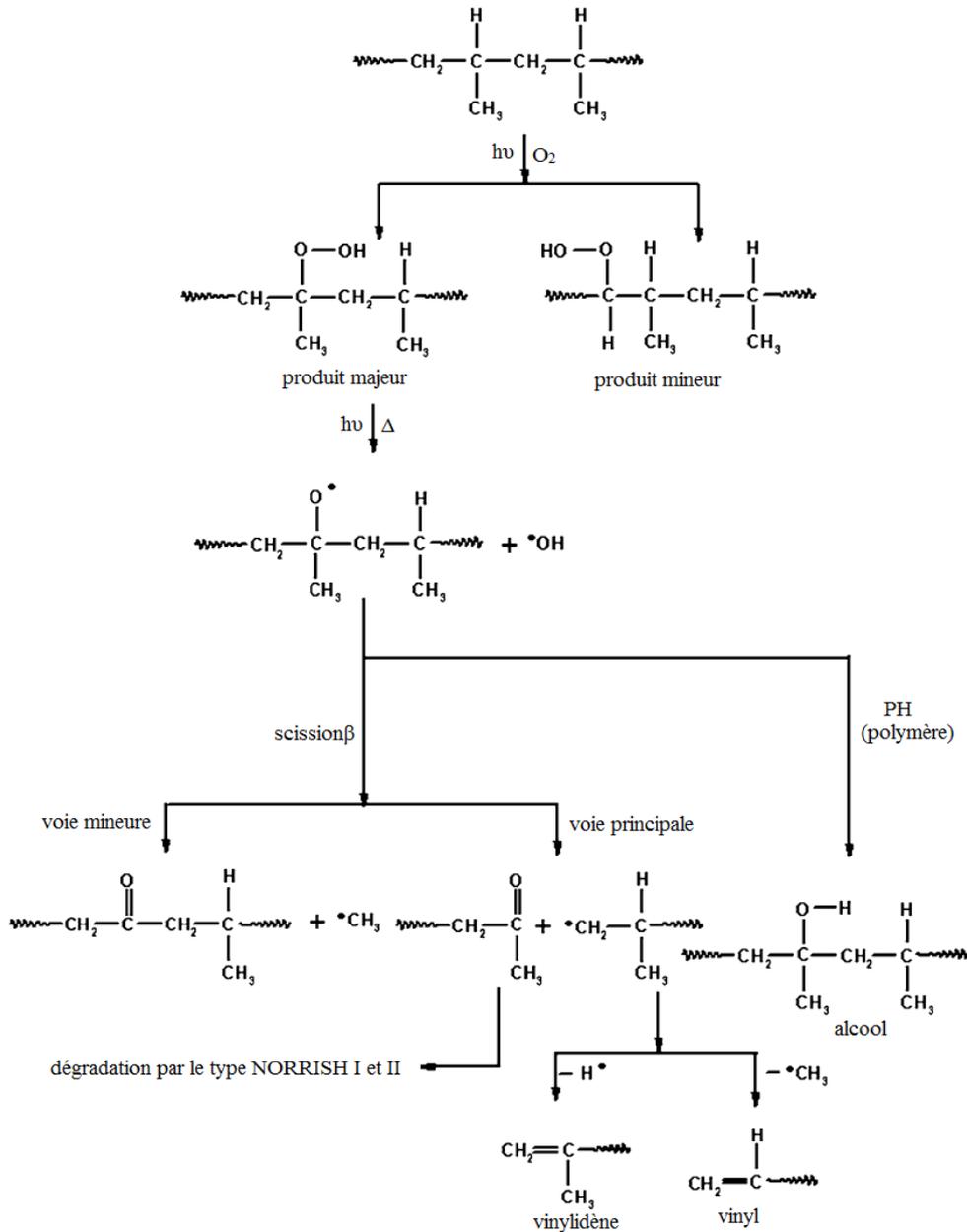


Figure I.21: Formation des groupements carbonyles au cours de la photooxydation du PP [70]

Quand le groupe carbonyle se trouve dans le squelette du polymère, le clivage de la chaîne est fait par les deux mécanismes NORRISH I et NORRISH II, mais quand le groupe carbonyle est dans la chaîne latérale, seul le mécanisme NORRISH II est présent [70].

La nature des principaux produits d'oxydation du PP peut être considérée comme bien établie et le mécanisme par lequel se produit l'oxydation est maintenant assez bien compris. Il montre clairement la formation de produits carbonyles tels que les cétones, esters et les acides carboxyliques, des produits tels que les hydroperoxydes, les alcools et les composés insaturés comme le vinylidène.

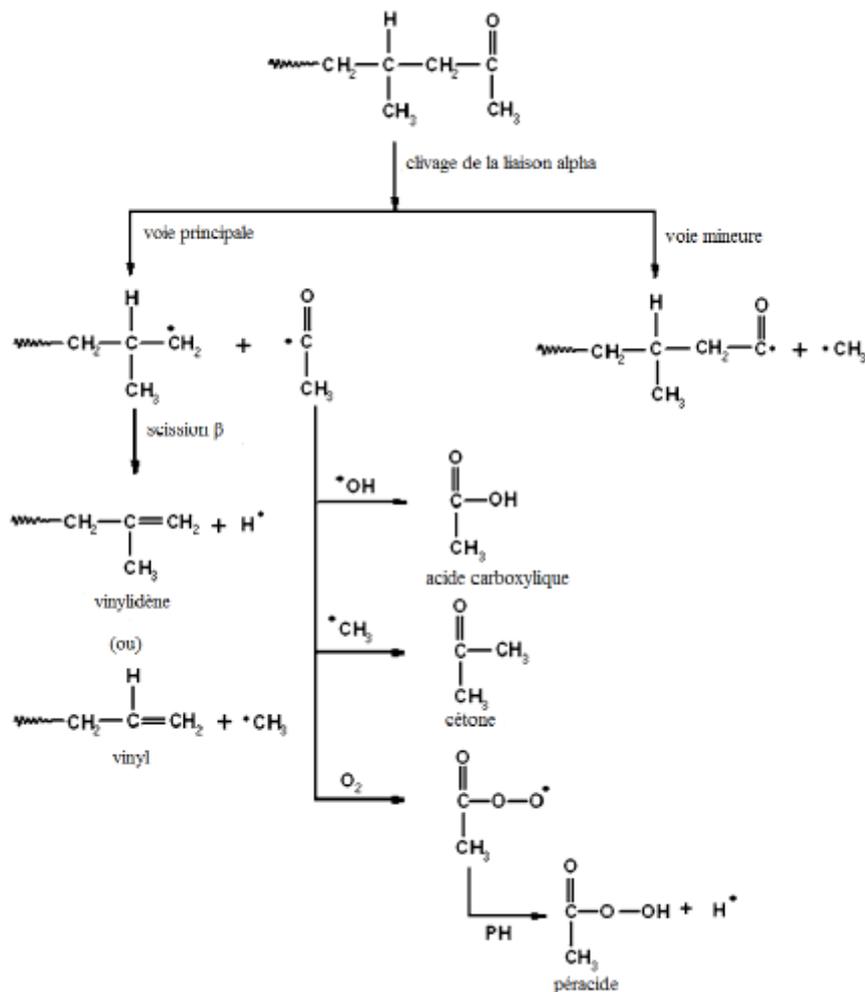


Figure I.22: Décomposition des groupes carbonyles selon NORRISH I [70]

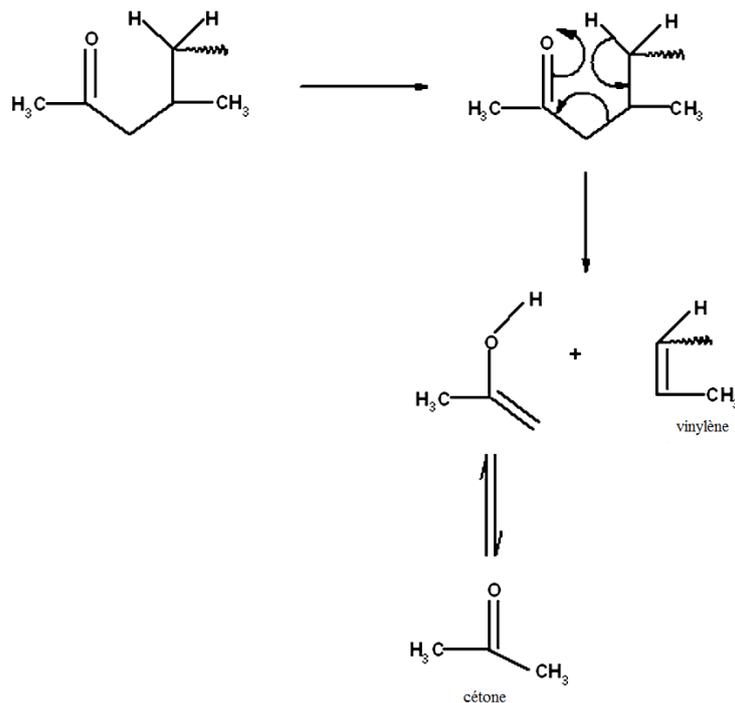


Figure I.23: Décomposition des groupes carbonyles selon NORRISH II [70]

I.4.10 Définition du sol

Le sol est défini par DOKUCHAIEV (à qui revient le concept moderne de la Pédologie) comme suit : « Les sols sont des **corps naturels indépendants**, dont chaque individu présente une morphologie particulière résultant d'une combinaison spécifique du climat, de la matière vivante, de la roche, du relief et de la nature de l'évolution. La morphologie de chaque sol, telle qu'elle se manifeste dans le profil, reflète les effets combinés d'une série particulière de facteurs génétiques déterminant son développement » [71].

Il a été défini également comme suit : « le sol se définit comme une collection de corps naturels, occupant une partie de la surface du globe, qui supporte des plantes et dont les propriétés découlent de l'effet intégré du climat et de la matière vivante sur un matériau originel conditionné par la nature des roches, du relief et le temps ». De ce fait, l'étude du sol ne doit donc jamais être dissociée de l'étude de ses facteurs de formation : climat, matière vivante, nature lithologique, roche mère, relief et le temps [71].

I.4.11 Constitution du sol

a) Fraction minérale et texture

Elle consiste en la composition minéralogique et géochimique qui dépend d'une part du matériau d'origine, et d'autre part des conditions bioclimatiques générales ou locales [71].

On peut citer les minéraux primaires qui sont :

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

En termes de granulométrie, le sol se compose de [71, 72]:

1. **Argile** (Clay) ou **fraction fine** (appellation exacte): sa fraction minérale constitue les particules dont le diamètre est inférieur à 2 μm . cette fraction minérale comprend, outre les minéraux argileux, des gels amorphes, des particules de quartz, de calcaire, de mica, divers oxydes et hydroxydes cristallisés, divers sulfures... etc.
2. **Limon** (Silt): matériau dont les dimensions sont comprises entre 2 et 50 μm et qui est divisé en limon fin (2-20 μm) et limon grossier (20-50 μm).
3. **Sable** (Sand) : en termes de granulométrie, c'est une fraction comprise entre 0,063 et 2 mm de diamètre. A l'intérieur de cette fraction, on peut subdiviser la fraction sable en deux classes qui sont : sable fin : 0,063-0,2 mm ; sable grossier : 0,63-2 mm.

b) Fraction organique

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

humiques se minéralisent à leur tour, mais plus lentement que la matière organique fraîche (minéralisation secondaire) [73].

c) **microorganismes**

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 microorganismes 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) [74,75].

Chapitre II : Matériaux et Méthodes Expérimentales

II. Méthodologies expérimentales

II.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de décrire la stratégie du travail, les produits utilisés, les conditions de vieillissement naturel et artificiel et de l'enfouissement des films en polypropylène dans le sol, ainsi que les méthodes expérimentales pour l'étude et la caractérisation des formulations préparées basées sur des analyses mécaniques, thermiques, physiques, chimiques et microbiologiques.

II.2 Produits utilisés et formulations réalisées

Le polypropylène (PP 506 p) et le polyéthylène basse densité (LDPE HP 2022) ont été fournis par la société Sabic du Royaume d'Arabie Saoudite. Le carbonate de calcium (CaCO_3) importé du Vietnam par la société Algérienne Distripol. Le stéarate de calcium (St_2Ca), le stéarate d'aluminium (St_3Al) et le stéarate de zinc (St_2Zn) sont des produits commerciaux fabriqués respectivement, par la société SOGIS (Italie), Xatico Benelux (France) et Reagens (Italie). Ils se présentent sous forme d'une poudre blanche. Tous les produits commerciaux ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. Un APO (X) inconnu dont la composition et les caractéristiques sont inconnu, fourni par la société SASACE (société algérienne des sacs enduits) sise à Bousmail dans la ville de Tipaza, a été aussi utilisé. Sa composition en métaux a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique.

Les sacs en PP ont été fabriqués par la société SASACE en se basant sur 7 formulations (tableau II.1). L'extrusion est la première étape qui consiste à mettre des granulés de PP en fusion dans une vise d'extrusion pour produire des bandelettes à base de PP additivées avec du carbonate de calcium et des colorants. Ces bandelettes sont maillées dans une seconde étape qui est le tissage pour obtenir des rouleaux de toile tissée enduit de polyéthylène basse densité (LDPE). L'épaisseur est d'environ $0,83\mu$. la dernière étape est la confection des sacs par découpage et thermo soudage.

Tableau II.1: Formulations réalisées et désignations

Désignation	Teneur (% en poids)			
	PP	PEBD	CaCO ₃	APO
PP	73	20	6	0
PP -St ₂ Ca	73	20	6	1
PP-St ₃ Al	73	20	6	1
PP-St ₂ Zn	73	20	6	1
PP-0,5X	73	20	6	0,5
PP-1X	73	20	6	1
PP-1,5X	73	20	6	1,5

II.3 Vieillessement naturel

Les échantillons de toiles tissées en PP ont été exposés à l'aide des supports métalliques (figure II.1) au climat naturel méditerranéen dans la ville de Bousmail, dans la wilaya de Tipaza, pendant une période de 9 mois, de janvier à septembre 2016. Les mêmes formulations ont été conservées en ambiance intérieure à titre de témoins. Les échantillons ont été périodiquement retirés et nettoyés doucement des poussières avant caractérisation (propriétés en traction, indice de fluidité, spectroscopie FTIR, analyse enthalpique différentielle à balayage, microscope optique et à microscope optique balayage).



Figure II.1: Echantillons de toiles tissées en PP exposées.

II.4 Vieillissement artificiel

Des échantillons des formulations PP, PP-St₂Zn et PP-1%X ont été vieillis artificiellement pendant 3 mois dans une chambre climatique de marque NUVE® (TK 120) (figure II.2) simulant les conditions climatiques réelles en contrôlant les cycles de température, d'humidité et d'éclairage. Les échantillons sont des bandes de dimension (20 x 2,5 cm²). Les échantillons prélevés ont été caractérisés par l'essai de traction et au microscope optique.



Figure II.2: Echantillons dans l'enceinte climatique

II.5 Méthodes de caractérisation des échantillons vieillis

II.5.1 Essai de traction

L'essai de traction permet de mesurer la contrainte et l'allongement à la rupture d'un matériau. Pour cela, les échantillons vieillis et les témoins sous forme rectangulaire ($20 \times 2,5 \text{ cm}^2$) ont été testés à l'aide d'un testomètre de référence DBBMCL[®]-500 kg, avec une vitesse de tête transversale maintenue à 100 mm/min. Le test a été réalisé conformément à la norme BS EN ISO 13934-1: 1999. Cinq mesures ont été effectuées et la moyenne a été prise en compte.

On enregistre les élongations ΔL en millimètres (mm), les allongements relatifs en pourcentage (%) ainsi que les forces de traction F en Newton (N). A partir des tableaux donnés par le logiciel, on calcule la contrainte σ appliquée sur l'éprouvette selon la formule suivante :

$$\sigma = FS_0$$

La contrainte σ : contrainte de traction maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai de traction poursuivi jusqu'à la rupture, exprimé en N/mm² équivalent au MPa.

F : force de traction en Newton (N)

S_0 : Surface initiale de l'éprouvette mm^2 , est mesurée à partir des dimensions de l'éprouvette.

$$\varepsilon (\%) = (L - L_0)/L_0 \times 100$$

Allongement à la rupture ε (%) : accroissement de la longueur de l'éprouvette à la rupture, exprimé en pourcentage par rapport à la longueur initiale.

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette de la partie calibrée de l'éprouvette.

L : Longueur finale de l'éprouvette.

II.5.2 Mesure de l'indice de fluidité

L'indice de fluidité (IF ou MFI en anglais pour melt flow index) a été utilisé pour caractériser l'évolution du poids moléculaire des échantillons au cours du vieillissement à l'aide d'un plastomètre ZWICK / ROELL MFLOW[®] selon la norme ISO 1133-1981 (F).

La température était de 190°C et la charge de 2,16 kg.

L'indice de fluidité est exprimé comme étant la masse du polymère extrudé pendant un temps de 10 minutes (g/10 min), en utilisant la relation suivante :

$$\text{IF} = 600m \times t \text{ (g/10mn)}$$

IF : indice de fluidité (g/10min)

m : masse de l'extrudât (g)

t : intervalle de temps entre deux coupes d'un extrudât (s)

II.5.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les modifications structurales intervenues lors du vieillissement des échantillons ont été suivies d'une analyse FTIR en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais pour attenuated total reflectance)) à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU[®] FTIR. Deux cents balayages ont été recueillis pour chaque mesure sur la plage spectrale 4000–400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les taux d'oxydation ont été déterminés en utilisant la méthode standard de l'indice carbonyle [76].

II.5.4 Analyse enthalpique différentielle à balayage

L'analyse enthalpique différentiel (DSC) a été réalisée sur un instrument NETZSCH STA[®] 409PC / PG dans une plage de températures allant de 20°C à 500°C. Les mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffage de 10°C/min dans une atmosphère inerte d'argon. Le pic de fusion (T_f) et l'enthalpie de fusion (ΔH_f) ont été évalués. Le degré de cristallinité ($X_c\%$) a été obtenu en divisant l'enthalpie de fusion par l'enthalpie de polypropylène 100% cristallin ΔH_{of} , rapportée à 209 J/g [77].

II.5.5 Microscopie optique

Les échantillons ont été analysés par microscopie optique avec un appareil de type OPTIKA[®] piloté par un micro-ordinateur à un grossissement de 100 fois avec un objectif composé 10 / 0,40 et une lumière transmise.

II.5.6 Microscopie électronique à balayage

L'évolution de la morphologie des échantillons a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations au MEB ont été effectuées à l'aide d'un modèle JEOL JSM[®]-6360 avec une tension de 5 kV.

Les échantillons ont été métallisés avec une quantité d'or pour les rendre conducteurs.

II.6 Vieillessement dans le sol**II.6.1 Caractérisation du sol****A. Analyses physico-chimiques du sol****a.1) pH du sol**

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

Le pH est d'autant plus bas que le complexe adsorbant (ou argilo-humique) est plus riche en ions H₃O⁺ échangeables [78]. Le protocole expérimental est décrit en Annexe I.B1.

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

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

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

En soumettant un sol placé sur une plaque de céramique à des pressions variant entre 0,1 et 1 bars, on cherche à reproduire au laboratoire les conditions de drainage existant dans les sols en place. On mesure ensuite l'humidité résiduelle. La capacité de rétention correspond au maximum d'eau que le sol peut retenir dans des conditions où son drainage se trouve assuré librement. (Annexe I.B.3)

B. Analyses physico-chimiques du sol

b.1) Détermination du phosphore assimilable

La méthode TRUOG définit le phosphore assimilable comme étant le phosphore soluble dans l'acide sulfurique 1N, le milieu est tamponné à Ph 3 par addition de sulfate d'ammonium. Après extraction on ajoute les réactifs du dosage qui consiste en un mélange d'acide ascorbique, d'ammonium molybdate, de tartrate double d'antimoine, de potassium hydraté et d'acide sulfurique.

La teneur du phosphore est dosée par un colorimètre préalablement étalonné par des solutions étalons du phosphore. (Annexe I.B.4)

b.2) Dosage du carbone organique total: La méthode utilisée est celle d'ANNE (1945)

Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate de potassium (K_2CrO_7) en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sels de Mohr en présence de diphénylamine dont la couleur passe successivement par le bleu foncé, brun noirâtre, violet puis vert [79].(Annexe I.B.5)

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

b.4) Dosage de l'azote total

La plus grande partie de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique. Pour le dosage on emploie la méthode de KJELDHAL où l'on transforme l'azote des composés organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentré (qui agit comme oxydant et détruit les matières organiques) à ébullition [80, 81]. (Annexe I.B.6)

II.6.2 Enfouissement dans le sol

Cette partie du travail portera sur l'évolution de la biodégradation des sacs vieillis pendant une année dans la nature. Selon la performance des pro-oxydants utilisés dans le vieillissement naturel, les formulations suivantes ont été choisies : PP, PP-St₂Zn et PP1%X. Pour chaque formulation, des échantillons vieillis et non vieillis, sous forme de petits carrés de l'ordre de (1cm×1cm) ont été enfouis dans un sol agricole de la région de Boumerdes à une profondeur de 2,54 cm selon la littérature [82] durant une année dans des cristallisoirs contenant 1kg de sol chacun. Les échantillons sont arrosés périodiquement pour reconstituer toute perte en raison de l'évaporation. Après chaque mois, les échantillons ont été soigneusement retirés du sol, lavés avec l'eau distillée, séchés pendant 24h à 37°C [83], puis caractérisés par spectroscopie FTIR, variation de la perte de masse et par microscopie optique.

II.6.3 Evolution de la perte de masse

L'évolution de la perte de masse des échantillons a été suivie en fonction du temps d'enfouissement en utilisant la formule suivante :

$$x = \frac{Mt - M_0}{M_0} \times 100$$

Mt : masse de l'échantillon prélevé au temps t après lavage et séchage.

M₀ : masse initiale de l'échantillon.

La balance utilisée est de marque KERN[®] avec une précision de 10⁻⁴g.

II.6.4 Analyse microbiologique

Cette analyse consiste à suivre l'évolution des micro-organismes au cours de l'enfouissement par la méthode du dénombrement des germes, dont le protocole est donné en annexe II.

Chapitre III : Résultats et Interprétations

III. Résultats et interprétations

III.1 Etude du vieillissement naturel

III.1.1 Aspect visuel après vieillissement

La figure III.1 illustre l'aspect visuel des films de PP avant (A) et après vieillissement (B), pendant 140 jours. La différence est claire ; contrairement au film en PP seul, les films contenant les pro-oxydants sont fragmentés, ce qui montre une dégradation photo-oxydante entraînant une détérioration des propriétés mécaniques des échantillons.

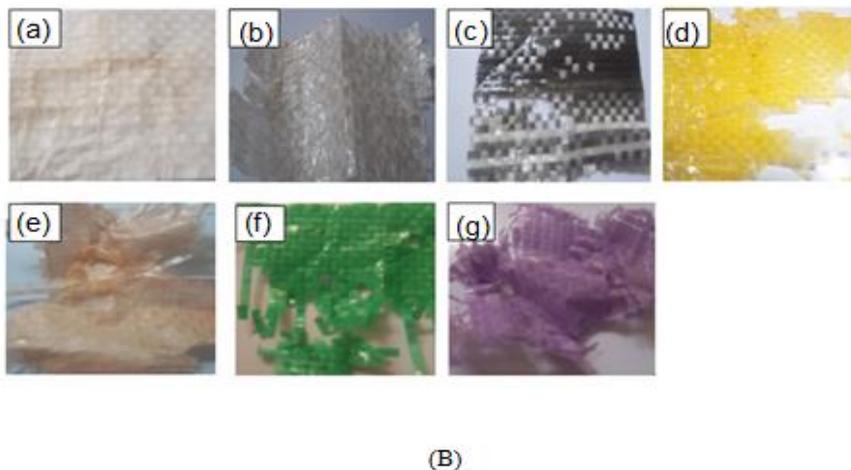
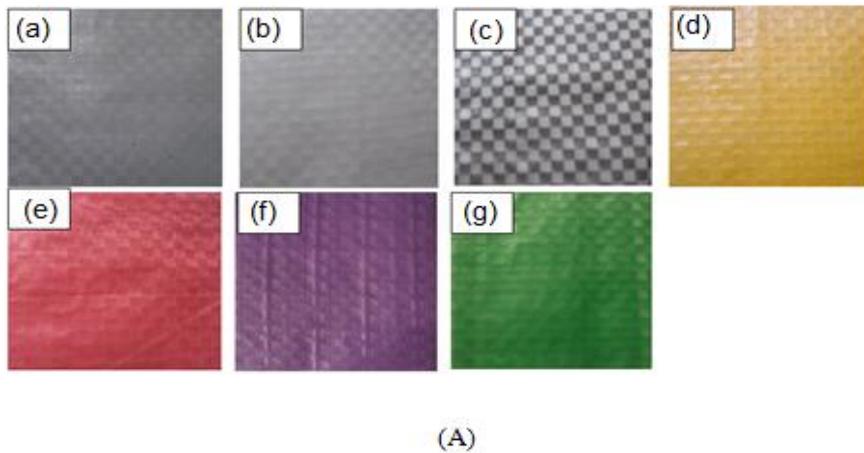


Figure III.1: Echantillons avant (A) et après vieillissement (B) : (a) PP, (b) pp-0.5X, (c) PP-1%X, (d) PP-1.5%, (e) PP- St_2Ca , (f) PP- St_3Al , (g) PP- St_2Zn

III.1.2 Evolution des propriétés mécaniques en traction

Plusieurs auteurs ont montré que l'allongement à la rupture peut être une bonne mesure pour surveiller le vieillissement des polymères [84-86]. Selon la norme

(ASTM D3826 - 98 (Réapprouvée 2008)), les sacs sont considérés comme physiquement dégradés lorsque l'allongement à la rupture est inférieur ou égal à 5%.

Les figures III.2 à III.8 illustrent l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement du PP, PP-0,5%X, PP-1%X, PP-1,5%X, PP- St₂Ca, PP- St₃l et PP- St₂Zn respectivement. A titre de comparaison, les résultats obtenus avec les échantillons témoins sont reportés sur les mêmes figures.

L'allongement à la rupture des éprouvettes témoins est resté pratiquement constant tout au long de l'étude, et cela pour toutes les formulations tandis que les échantillons exposés au milieu extérieur contenant les différents additifs oxo-biodégradant, ont subi des variations.

La figure III.9 représente la variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-0,5%X, PP-1%X et PP-1,5%X.

Une chute de l'allongement à la rupture a été notée après environ 137 jours d'exposition à la nature, contrairement au PP seul qui a pris beaucoup plus de temps ce qui montre l'effet du pro-oxydant X fourni par la SASACE. On peut remarquer aussi que la teneur du pro oxydant X n'influe pas sur l'allongement à la rupture.

La figure III.10 représente la variation de l'allongement à la rupture avec le temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-1%X, PP- St₂Ca, PP- St₃Al, PP- St₂Zn

Après quatre mois d'exposition, une légère diminution de l'allongement à la rupture $\epsilon(\%)$ a été notée pour toutes les formulations pro-oxydées (21,17%, 18,05 et 11,16, respectivement pour PP- St₂Zn, PP- St₂Ca et PP- St₃Al); environ 20 jours plus tard, une baisse de $\epsilon\%$ a été soudainement notée en convergeant vers des valeurs très basses proches de zéro, où les échantillons étaient trop fragiles pour tester les propriétés de traction.

Une perte de 50% de ϵ a été obtenue pour le PP sans pro-oxydant après 210 jours, puis l'allongement est resté constant. À mesure que la dégradation progresse, il reste moins de liaisons pour relier les lamelles cristallines, ce qui entraîne une réduction de l'allongement à la rupture [87-90].

Il existe également une différence entre la vitesse de dégradation de chaque formulation pro-oxydée en raison de la nature du pro-oxydant utilisé.

Le temps de dégradation des sacs a été comparé. Les échantillons de PP- St₂Zn étaient les plus dégradés après 135 jours avec un allongement à la rupture de 1,8%, suivis par les échantillons PP-1%X après 138 jours avec un allongement à la rupture de 2,89% , puis, après 140 jours des échantillons PP-St₃Al et PP-St₂Ca, respectivement, avec des allongements à la rupture de 2,5% et 3,5%. Enfin, l'échantillon PP sans POA qui a mis beaucoup plus de temps à se dégrader.

L'évolution de la contrainte à la rupture avec le temps (Figure III.11 et III.12) a confirmé les résultats obtenus avec l'allongement à la rupture. Ainsi, une baisse de la contrainte à la rupture a été observée avec différentes vitesses selon le pro-oxydant utilisé.

Il est à noter que parfois les sacs exposés ont des teneurs en poussières importantes. Celles-ci peuvent jouer un rôle protecteur en réduisant l'intensité des processus photochimiques par absorption et diffusion du rayonnement solaire nocif .

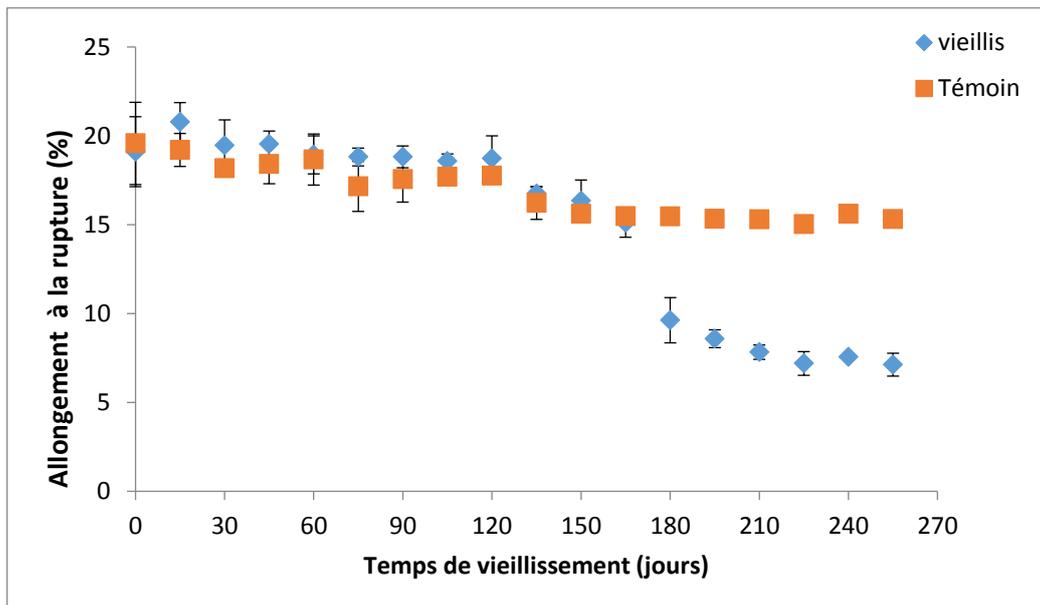


Figure III.2: Variation de l'allongement à la rupture du PP en fonction du temps de vieillissement

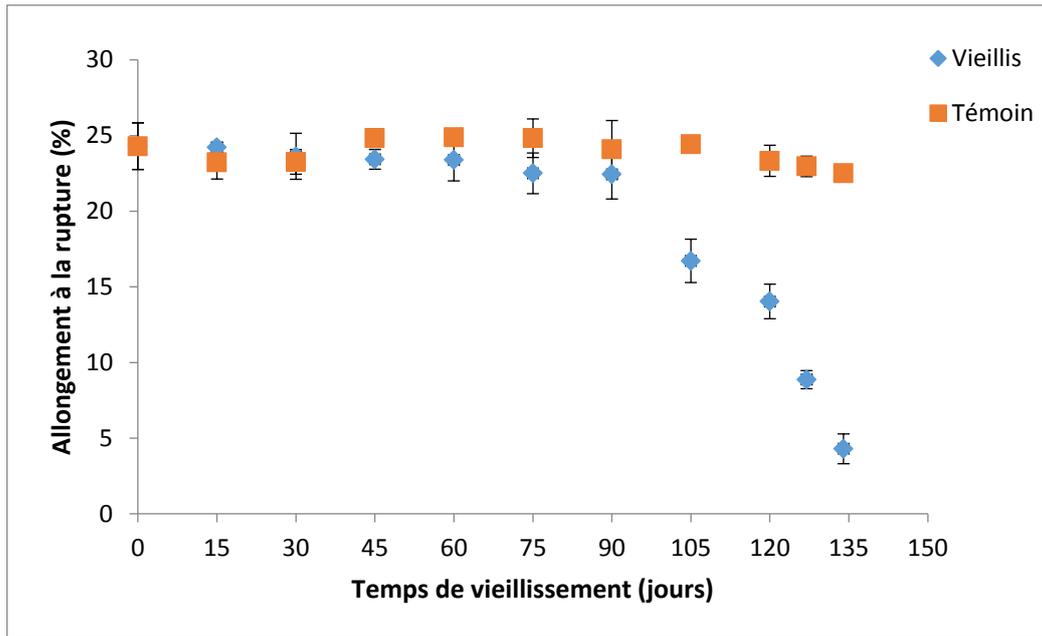


Figure III.3: Variation de l'allongement à la rupture du PP-0,5%X en fonction du temps de vieillissement (jours)

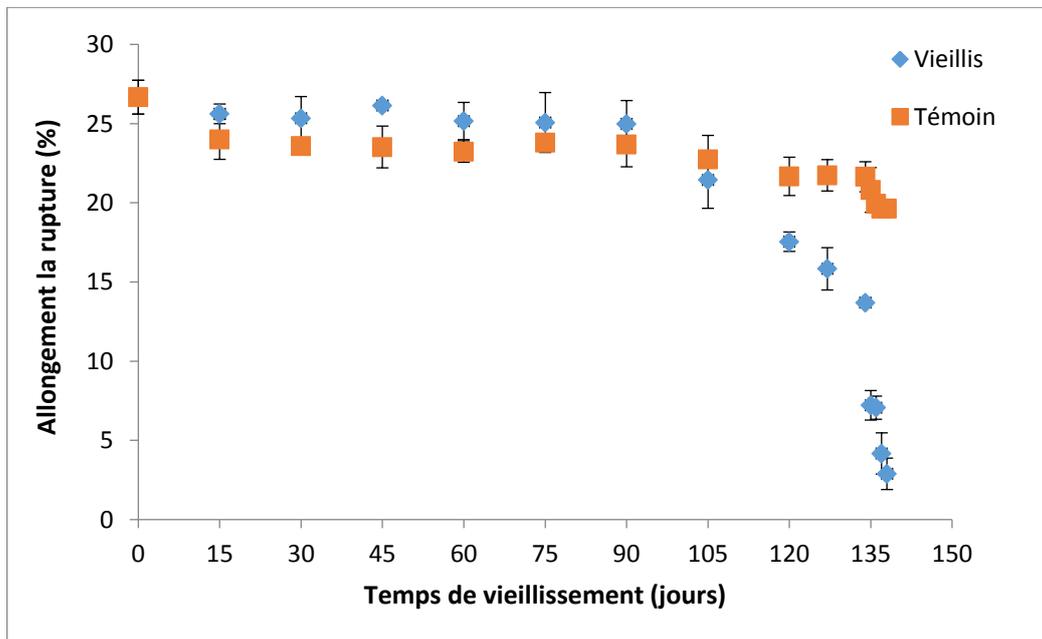


Figure III.4: Variation de l'allongement à la rupture du PP-1%X en fonction du temps de vieillissement (jours)

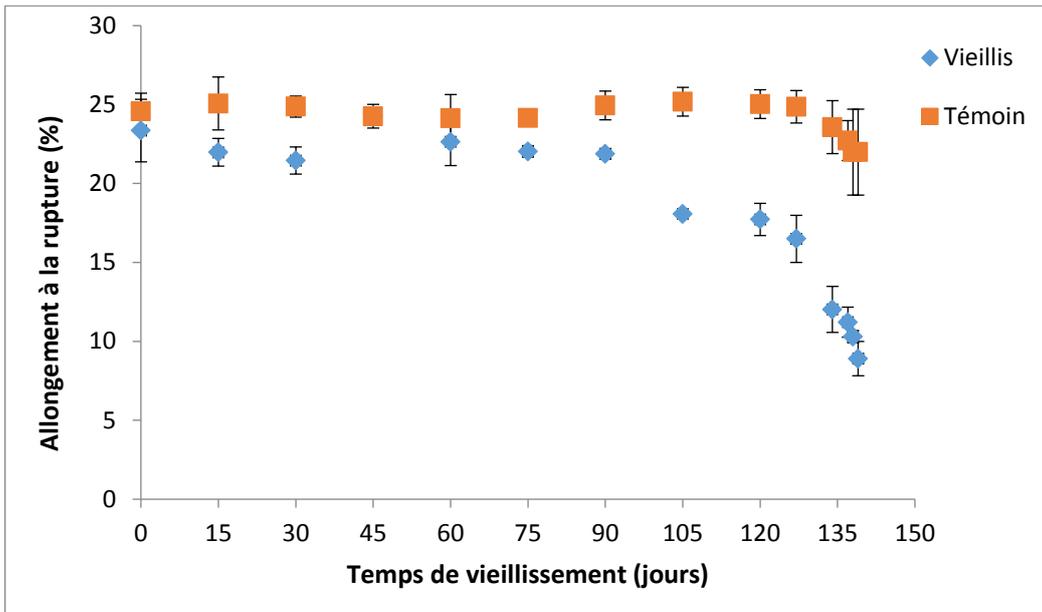


Figure III.5: Variation de l'allongement à la rupture du PP-1,5%X en fonction du temps de vieillissement (jours)

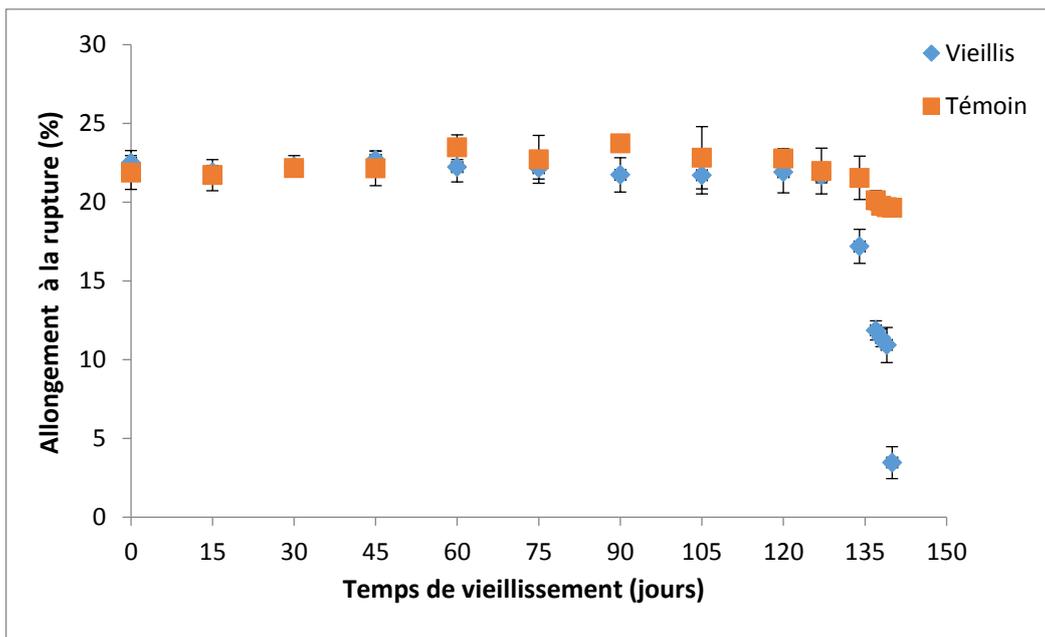


Figure III.6: Variation de l'allongement à la rupture du PP-St₂Ca en fonction du temps de vieillissement (jours)

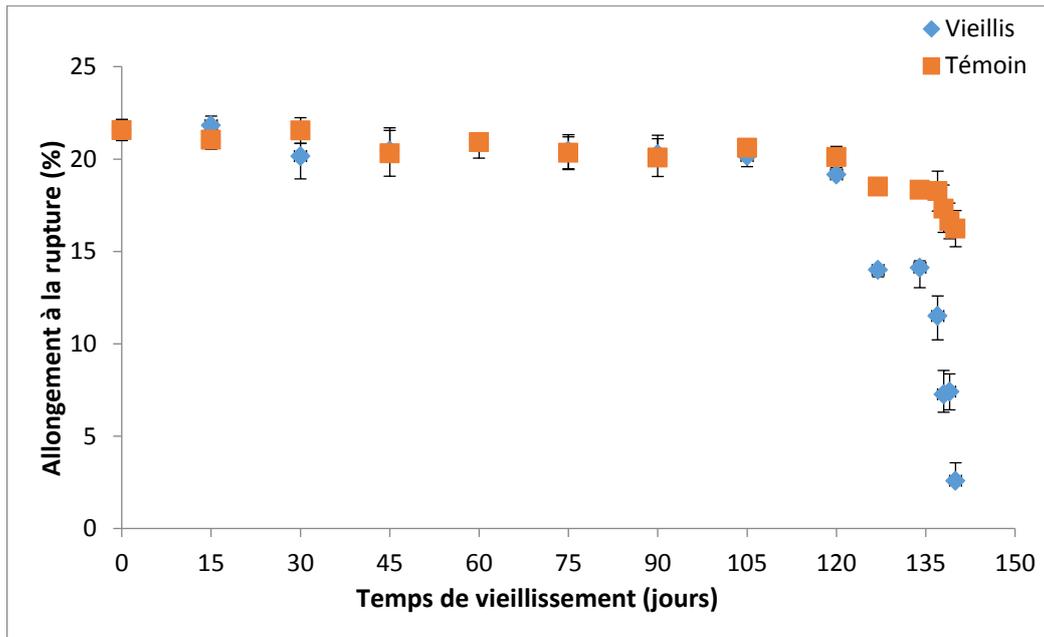


Figure III.7: Variation de l'allongement à la rupture du PP-St₃Al en fonction du temps de vieillissement (jours)

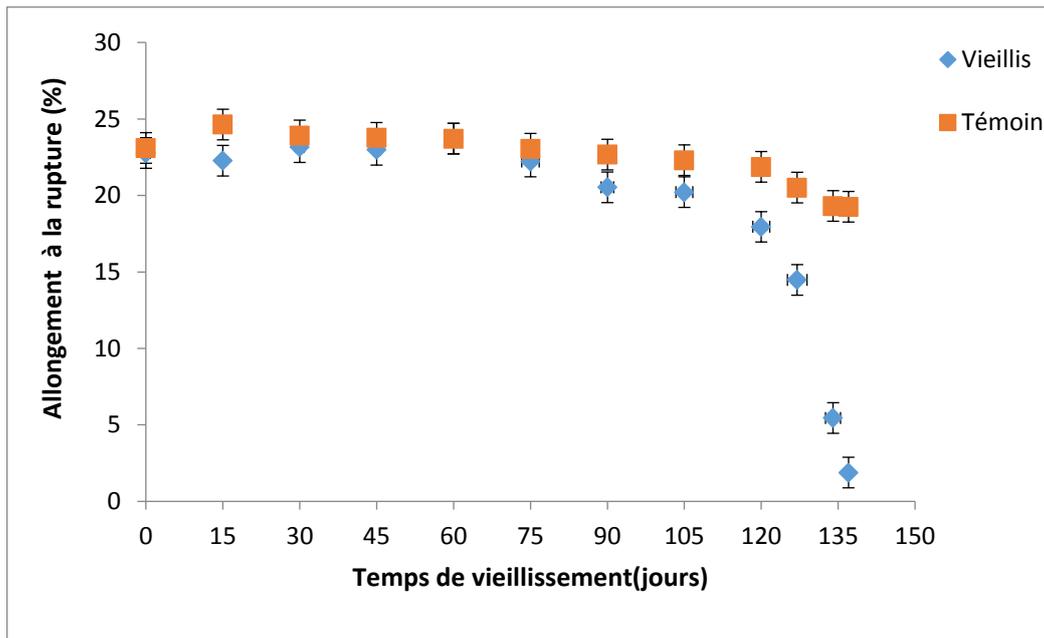


Figure III.8: Variation de l'allongement à la rupture du PP-St₂Zn en fonction du temps de vieillissement (jours)

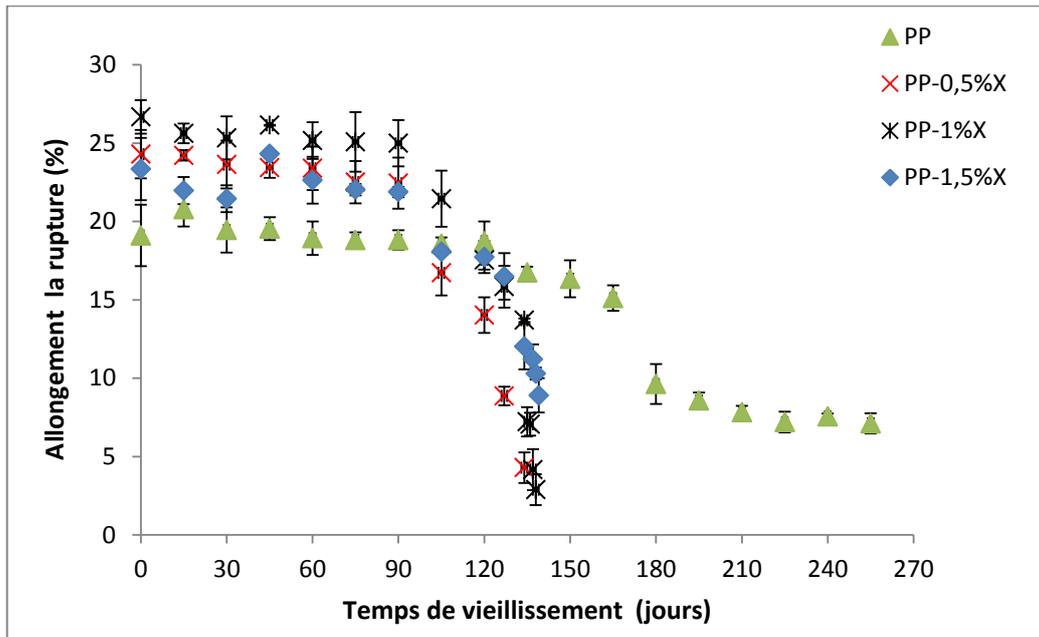


Figure III.9: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-0,5%X ; PP-1%X et PP-1,5%X (jours)

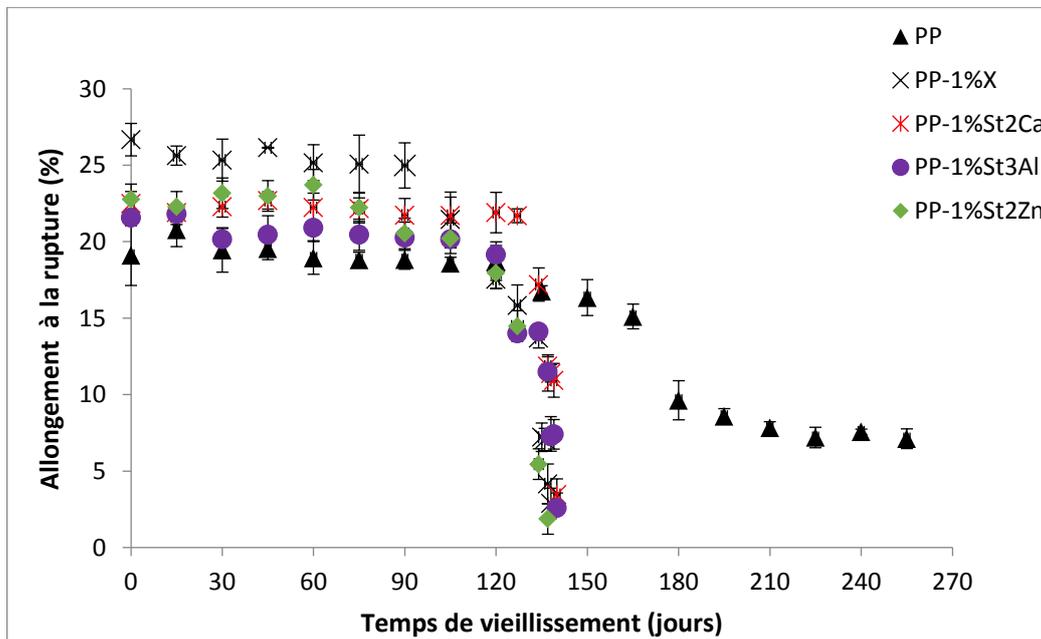


Figure III.10: Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-1%X, PP-1% St₂Ca, PP-1% St₃Al, PP-1% St₂Zn (jours)

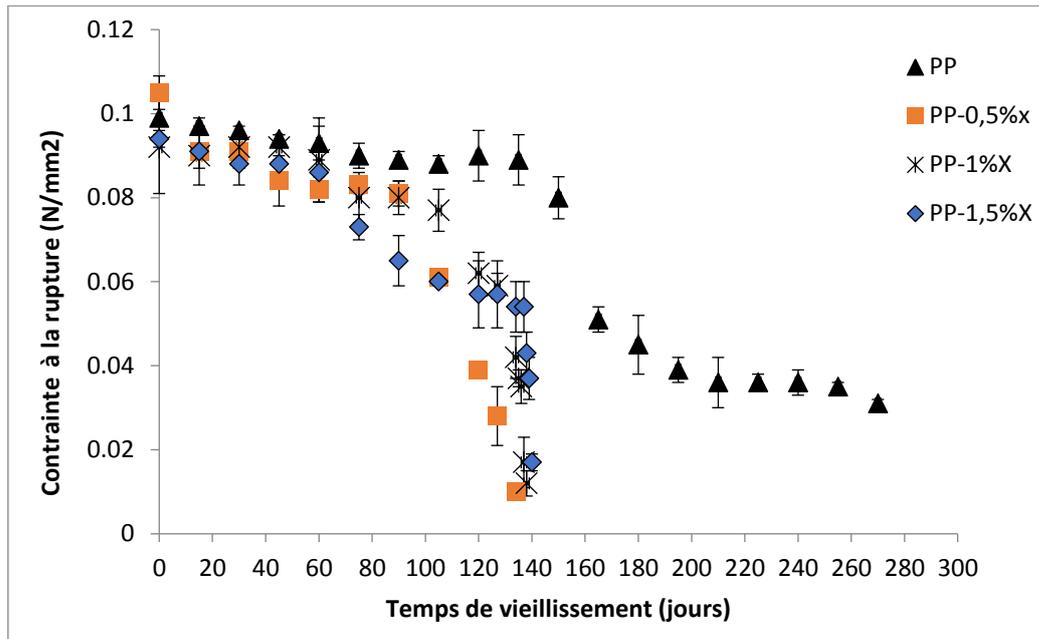


Figure III.11:Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-0,5%X ; PP-1%X et PP-1,5%X (jours)

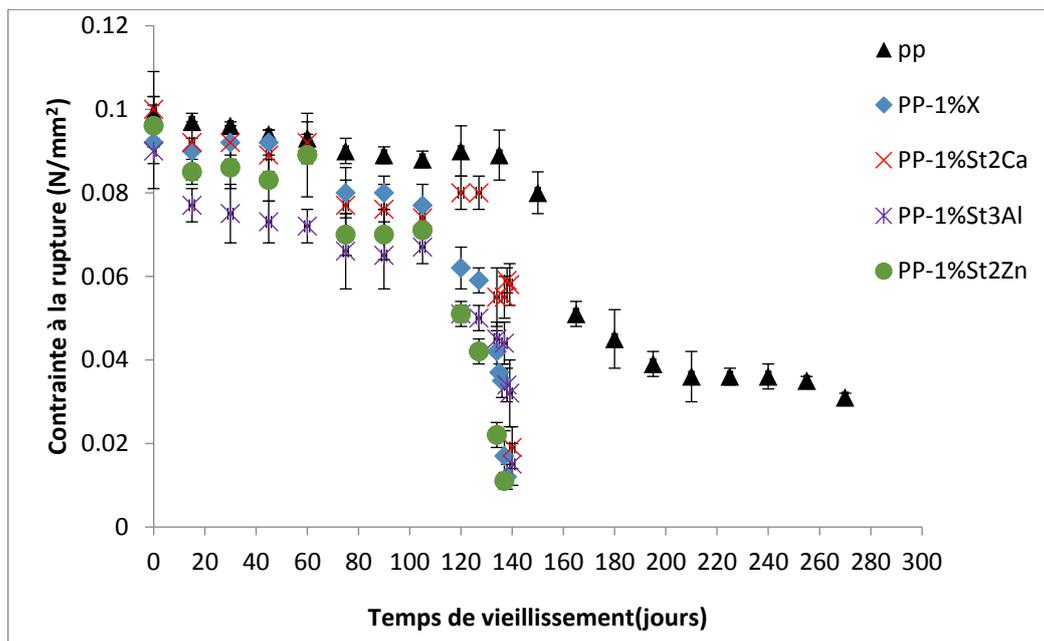


Figure III.12:Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement pour les formulations PP, PP-1%X, PP-1% St₂Ca ; PP-1% St₂Al, PP-1% St₂Zn (jours)

III.1.3 Evolution de l'indice de fluidité :

On sait que l'indice de fluidité IF varie dans le même sens que la fluidité. Une valeur élevée d'IF signifie une faible masse moléculaire [91].

La figure III.13 montre l'évolution de l'IF avec le temps de vieillissement. Les IF sont restés pratiquement constants jusqu'à 90 jours d'exposition, puis ont augmenté. L'IF du PP seul a légèrement augmenté (10,30 g/10 min après environ 140 jours) par rapport aux PP-St₂Zn, PP-St₃Al, PP-St₂Ca, qui ont augmenté jusqu'à 94,25, 60,13 et 59,05 g /10 min, respectivement, après le même temps d'exposition. On voit donc que plus le temps de vieillissement est long, plus l'IF augmente, ce qui est dû aux réactions de scissions en chaîne qui se produisent lors de la dégradation des échantillons. Cela entraîne la chute des masses moléculaires.

Ces résultats sont en accord avec ceux des propriétés de traction. De plus, on retrouve le même ordre de classement des agents pro-oxydants.

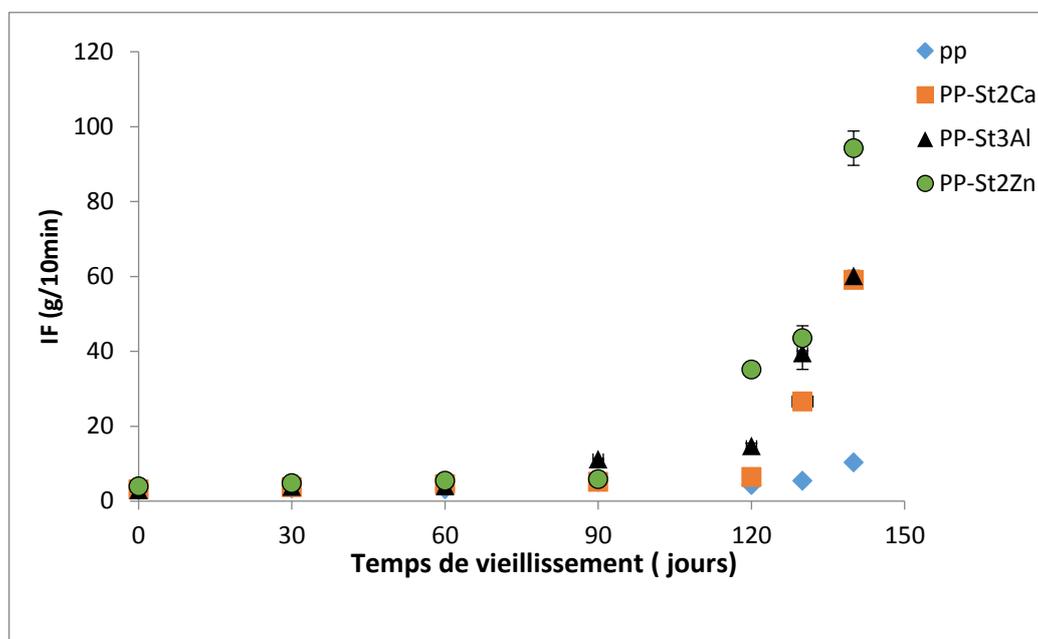


Figure III.13: Variation de l'indice de fluidité IF en fonction du temps de vieillissement

III.1.4 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

L'analyse par spectroscopie FTIR a été utilisée pour fournir des informations concernant l'accumulation des groupements carbonyle dans les échantillons en fonction du temps de vieillissement. Toutes les formulations ont montré des changements significatifs dans la zone carbonyle ($1800-1700\text{ cm}^{-1}$) dont une bande centrée à 1718 cm^{-1} (figure III.14 à III.17). Cette bande apparaît suite à l'absorption de différents produits de dégradation comme les esters, les acides carboxyliques, les cétones, les lactones, etc. La teneur en groupes carbonyles formés avec l'oxydation

du polypropylène a été qualifiée par un indice carbonyle (IC) obtenu en divisant la zone d'étirement de la bande carbonyle C = O à ($\sim 1718 \text{ cm}^{-1}$) par la zone de la bande de référence. La bande à 2720 cm^{-1} a été choisie comme référence car elle n'est pas affectée par la photo dégradation [92].

$$\text{IC} = \text{Absorbance à } 1718 / \text{Absorbance à } 2720$$

Les résultats montrent qu'il y a une augmentation significative de l'indice carbonyle en fonction du temps d'exposition (figure III.18) pour les trois formulations contenant des agents pro-oxydants, ce qui confirme les réactions de dégradation oxydative qui conduisent à la formation de produits carbonylés [93]. Le mécanisme classique de la photodégradation est initié par l'absorption de la lumière. En présence d'oxygène, les radicaux formés sont oxydés et conduisent à des hydroperoxydes (ROOH) très instables. Leur décomposition conduit à la formation de deux types de radicaux: les hydroxyles et les alcoxy instables qui sont responsables des scissions en chaîne et de la formation de divers produits carbonylés.

La dégradation du PP contenant du stéarate de calcium comprend d'autres réactions chimiques qui accélèrent le processus de photodégradation, en raison des groupes carbonyles présents dans la structure St_2Ca . Selon Fechine et al [94,95], qui ont étudié l'effet des additifs pro-oxydants sur la photo-dégradation du PP, ces groupes carbonyles sont générés par la photo-oxydation qui absorbe la lumière et transforme les groupes carbonyles en forme biradicale. Ces groupes carbonyles biradicaux conduisent à la formation de radicaux par abstraction de l'hydrogène de la chaîne polypropylène.

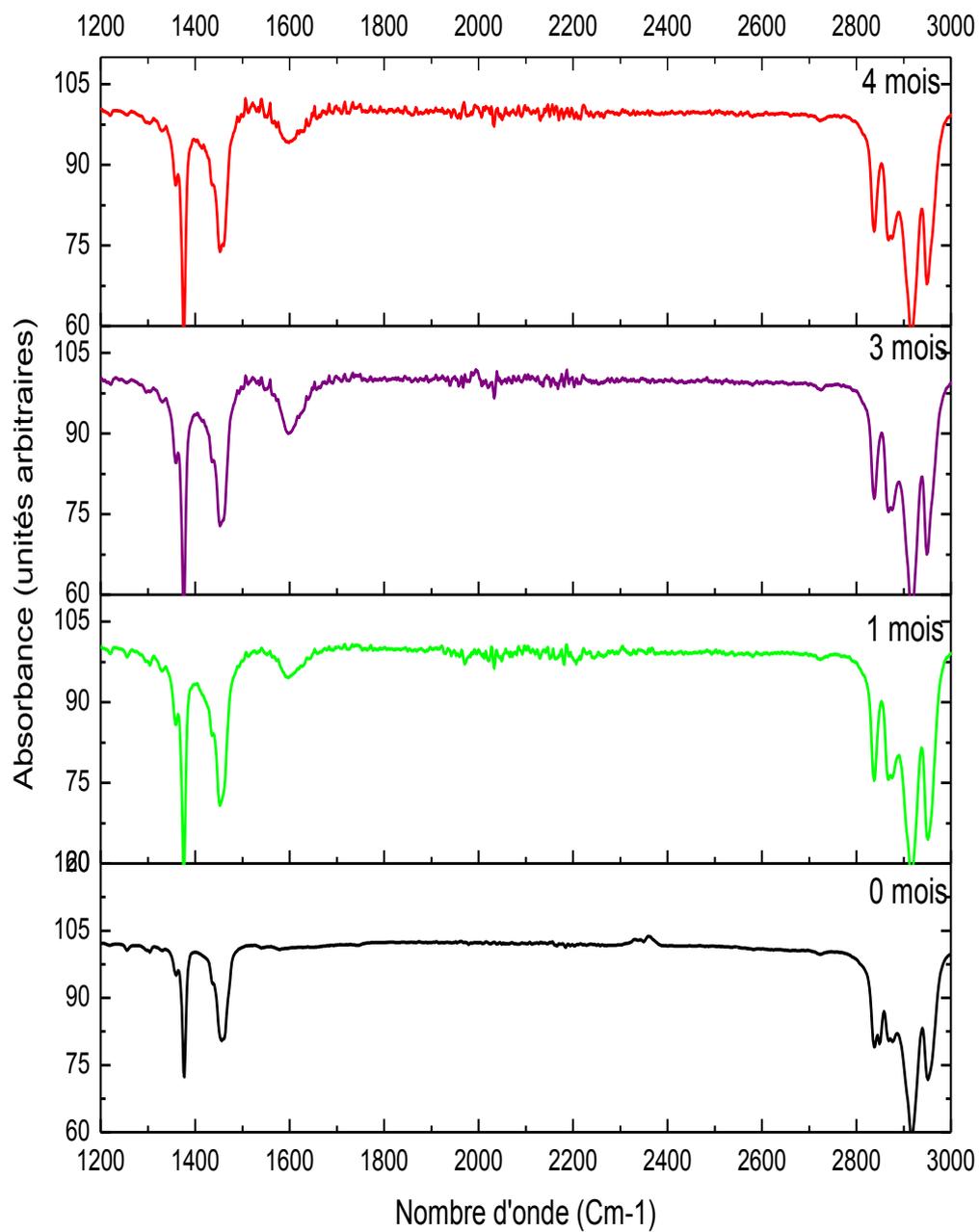


Figure III.14: Evolution des spectres FTIR des films PP avec le temps l'exposition naturelle

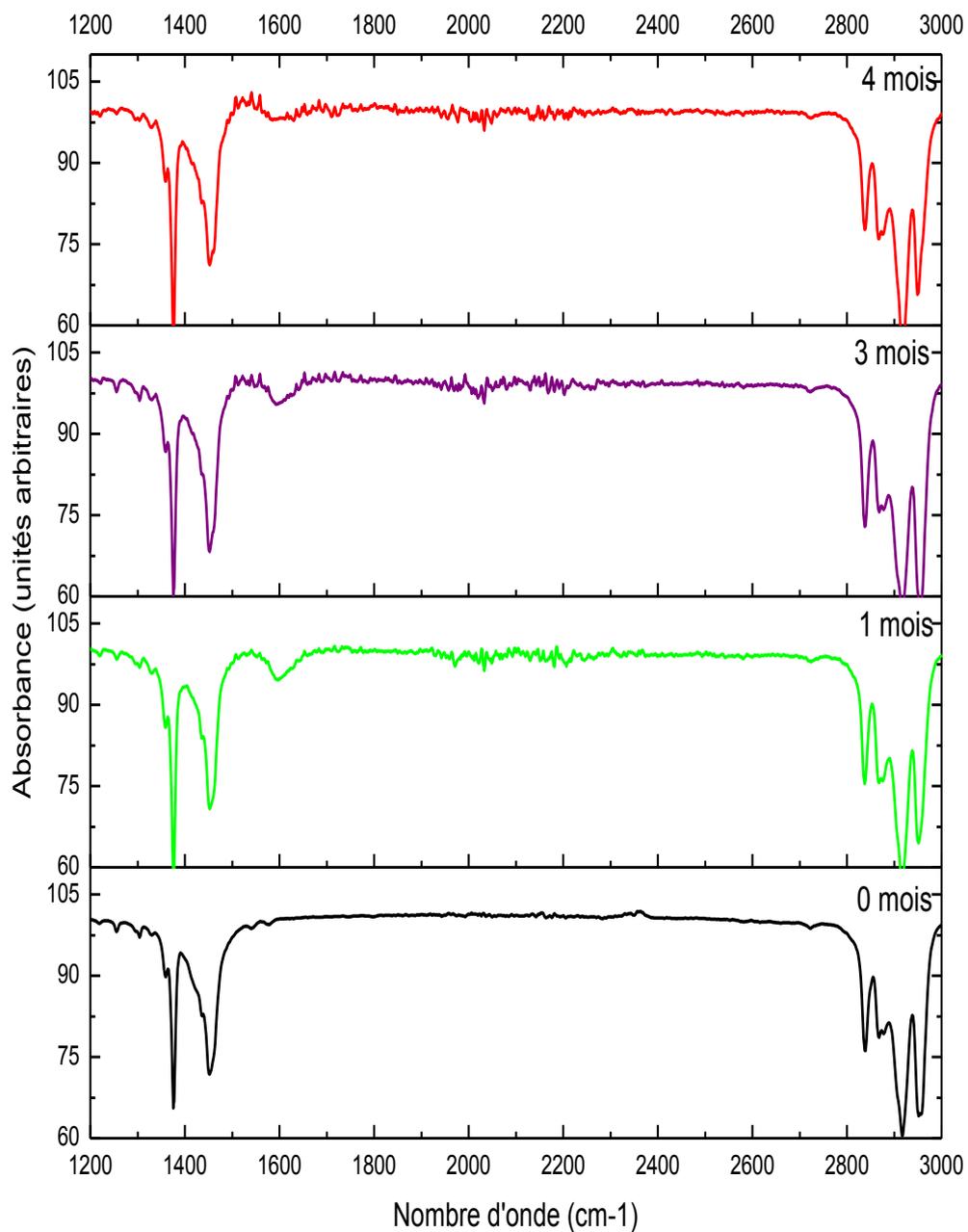


Figure III.15: Evolution des spectres FTIR des films PP- St₂Ca avec le temps l'exposition naturelle

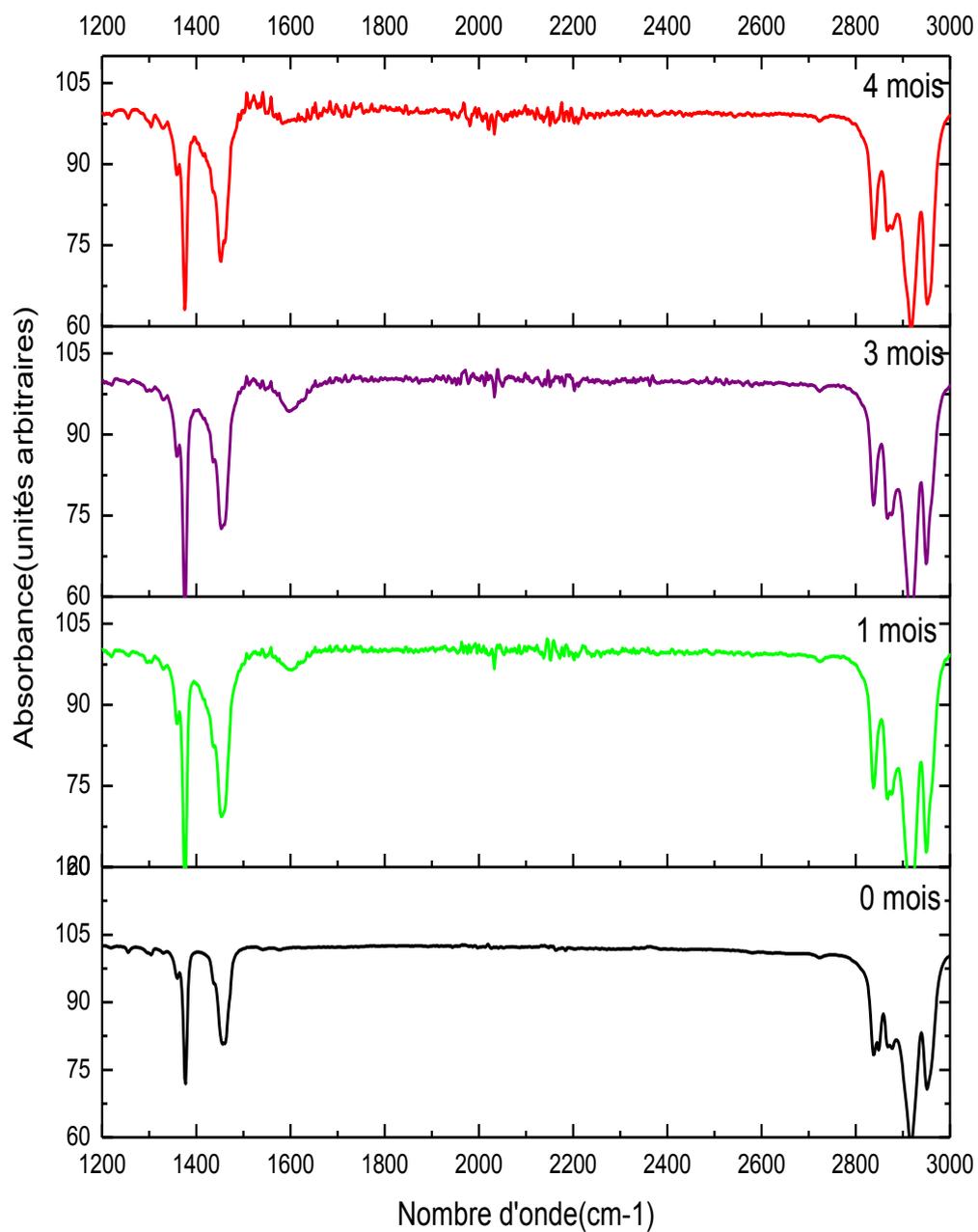


Figure III.16 : Evolution des spectres FTIR des films PP- St₃Al avec le temps d'exposition naturelle

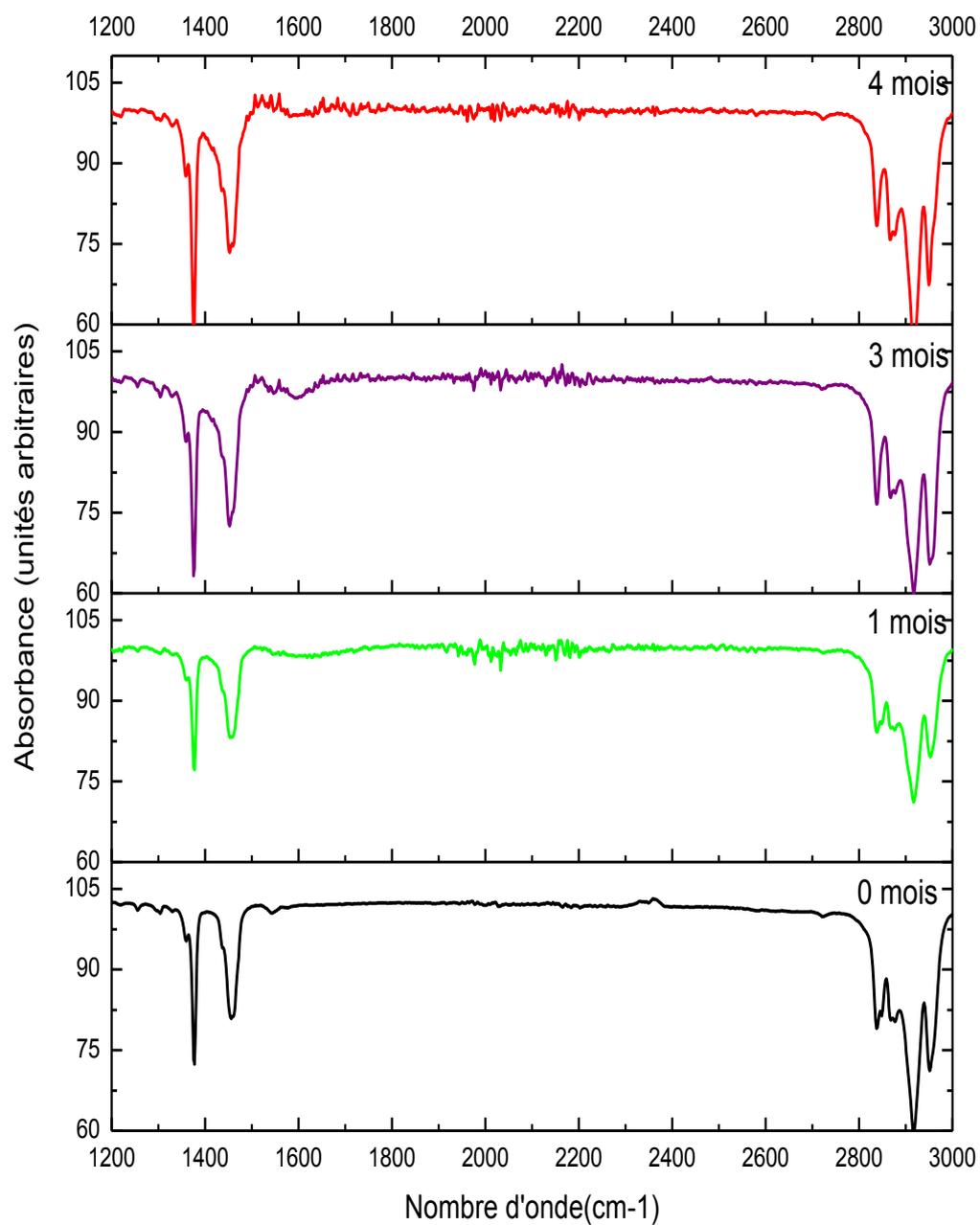


Figure III.17: Evolution des spectres FTIR des films PP- St₂Zn avec le temps d'exposition naturelle

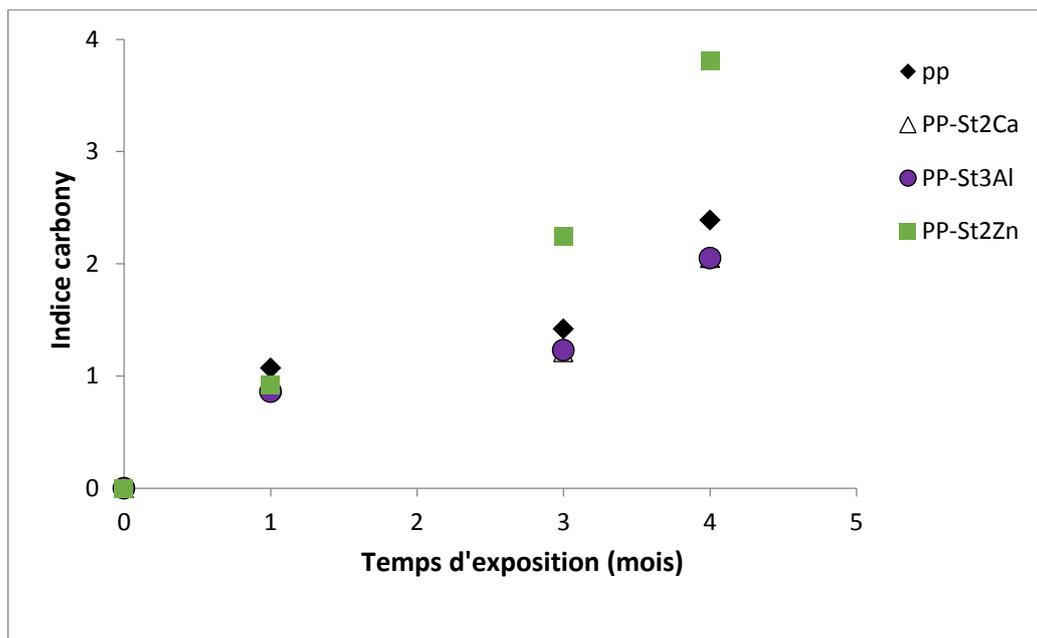


Figure III.18: Evolution de l'indice carbonyle en fonction du temps d'exposition

III.1.5 Etude par analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle a été réalisée sur le film PP-St₂Zn qui a montré les résultats les plus remarquables au cours du vieillissement, le PP a été choisi comme témoin (figure III.19). A titre de comparaison, le PP-1%X a aussi été analysé. Ces analyses ont été réalisées afin d'étudier les changements des propriétés thermiques des échantillons de PP avec et sans agent pro-oxydant au cours du vieillissement naturel. Les données (chaleur de fusion (ΔH_f), température de fusion (T_f) et degré de cristallinité (X_c)) des films PP, PP-St₂Zn et PP-1%X sont présentées dans le **tableau III.1**. Le PP seul a présenté de légers changements de la température de fusion et de cristallinité (0,23% de réduction) après exposition au milieu naturel. Ainsi, ce matériau a conservé la plupart de ses propriétés thermiques par rapport au PP-St₂Zn et PP-1%X, qui présentaient une diminution de T_f et ΔH_f , ce qui entraînait une chute de X_c (8,19 % et 2,07 % de réduction, respectivement). Cette réduction appréciable de T_f et X_c pour le film de PP-ZnSt₂ vieilli avait déjà été observée par Leong et al [96] et Beg et al [97]. D'autre part, certains chercheurs ont signalé une augmentation de la cristallinité pour les échantillons de PP vieillis [98,99].

Il est généralement admis que l'oxydation, bien qu'elle se produise principalement dans la phase amorphe en raison de sa plus grande perméabilité à l'oxygène, peut également avoir lieu à l'interface des cristallites et provoque des scissions en chaînes

[100], ce qui permet aux molécules les plus petites de se réorganiser et entraîne une augmentation du degré de cristallinité [101]. Cependant, à mesure que les scissions de chaînes continuent à se produire, elles peuvent affecter les chaînes intermoléculaires (chaîne traversant la phase amorphe d'une lamelle cristalline à une autre) et conduire à une dégradation de la cristallinité et à l'apparition de fissures superficielles [108]. Lorsque la photo-oxydation se propage, l'augmentation des produits de photo dégradation tels que les carbonyles limite la cristallisation secondaire du polypropylène en réduisant sa régularité moléculaire. Ainsi, à des temps d'exposition aux UV élevés, le grand nombre de défauts chimiques dans la chaîne polymérique devient la principale force empêchant la poursuite de la cristallisation [103-106]. Dans cette étude, la réduction de la cristallinité peut être attribuée au stade de dégradation plus avancé.

Tableau III.1: Données de DSC du PP, PP-St₂Zn et PP-1%X avant et après vieillissement naturel

Temps (mois)	PP			PP-St ₂ Zn			PP-1%X		
	T _f (°C)	ΔH _f	X _c (%)	T _f (°C)	ΔH _f	X _c (%)	T _f (°C)	ΔH _f	X _c (%)
0	158,89	15,68	7,51	157,48	29,63	14,18	157,7	17,07	8,17
1	157,64	14,77	7,07	159,38	16,78	8,30	157,1	14,35	6,87
2	159,33	21,62	10,35	154,00	16,86	8,70	156,1	3,97	1,9
3	156,00	15,20	7,28	155,00	12,5	5,99	154,7	12,74	6,1

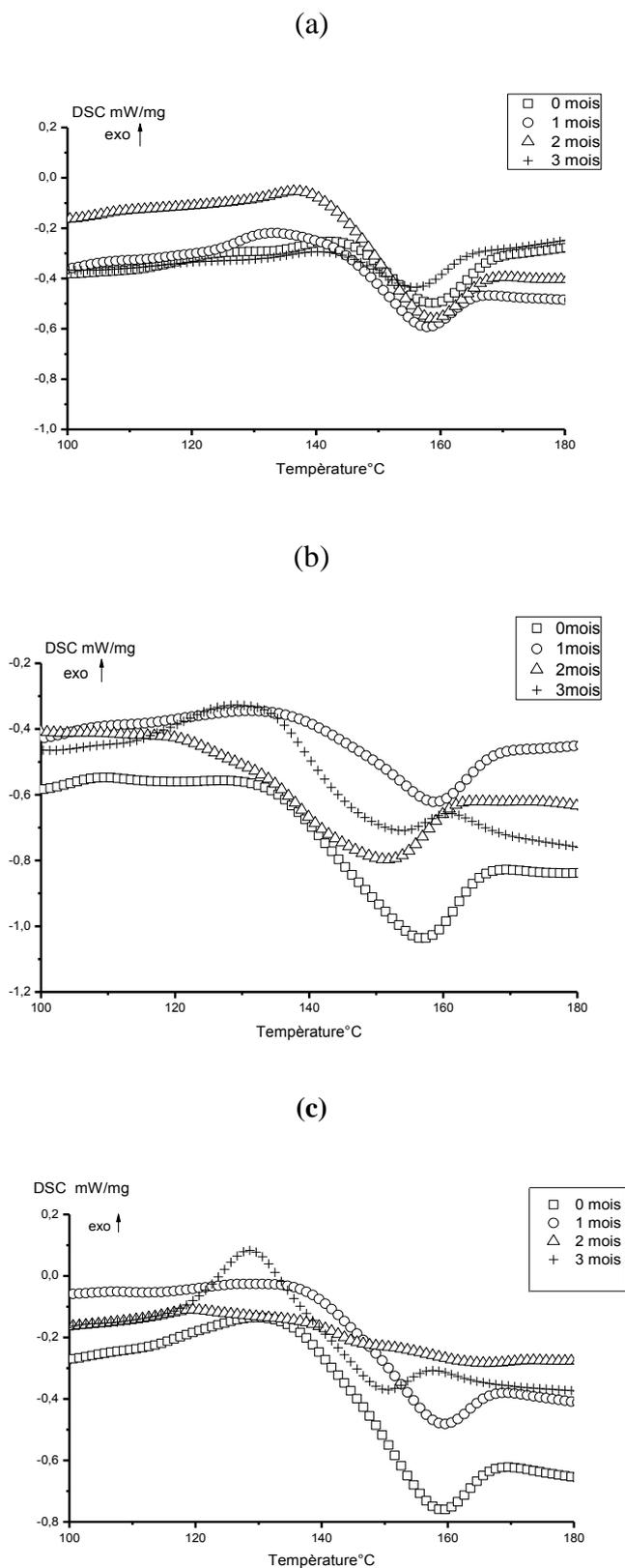


Figure III.19: Thermogrammes de DSC des films PP (a), PP-St₂Zn (b) et PP-1%X (c) après vieillissement naturel

III.1.6 Analyse par microscopie électronique à balayage

Selon les résultats obtenus précédemment, le film PP-St₂Zn s'est dégradé le plus rapidement, donc des images au microscope électronique à balayage ont été prises pour ce dernier avant et après vieillissement (figure III.20). La comparaison des images obtenues montre clairement l'apparition de fissures à la surface du film vieilli qui confirme la dégradation de l'échantillon.

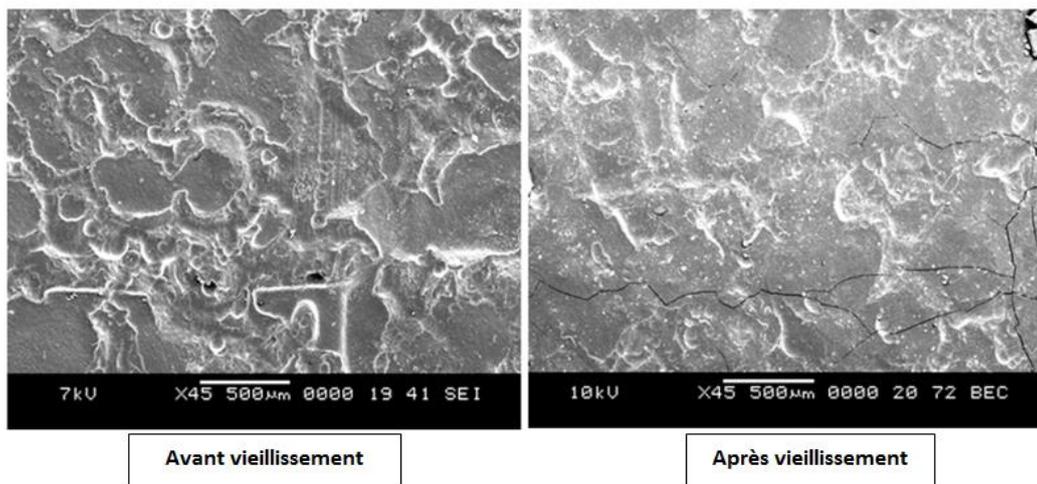


Figure III.20: Images MEB des échantillons de PP-St₂Zn avant et après vieillissement naturel de 4 mois.

III.1.7 Analyse par microscopie optique :

Les figures III.21 à III.27 montrent les images optiques des films PP, PP-0,5%X, PP-1%X, PP-1,5%X, PP-St₂Ca, PP-St₃Al et PP-St₂Zn en fonction du temps de vieillissement naturel. L'apparition de fissures est constatée pour les films contenant des pro-oxydants. Ces fissures provoquent la chute des propriétés mécaniques, alors qu'aucune fissure n'a été observée pour le PP sans pro-oxydant. En revanche, de nombreuses colonies de bactéries se sont formées dans le cas des échantillons contenant des pro-oxydants. L'échantillon dépourvu de pro-oxydant n'a pas présenté pas un grand nombre de colonies, ce qui confirme la légère dégradation du film correspondant. Bonhomme et al. [95] ont trouvé un biofilm à la surface du PE.

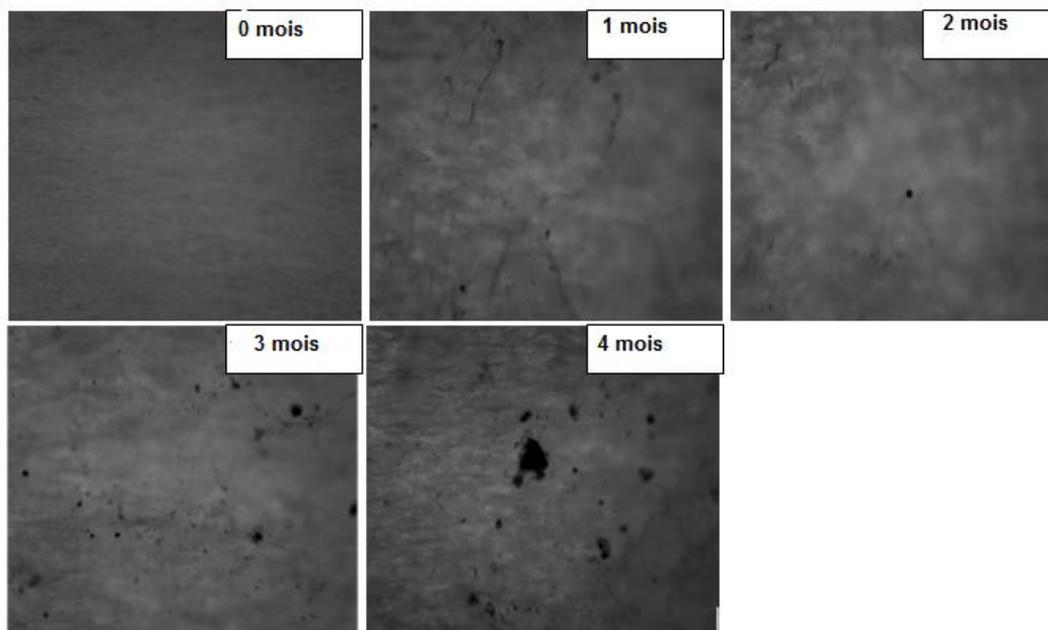


Figure III.21: Images optiques de la formulation PP au cours du vieillissement naturel

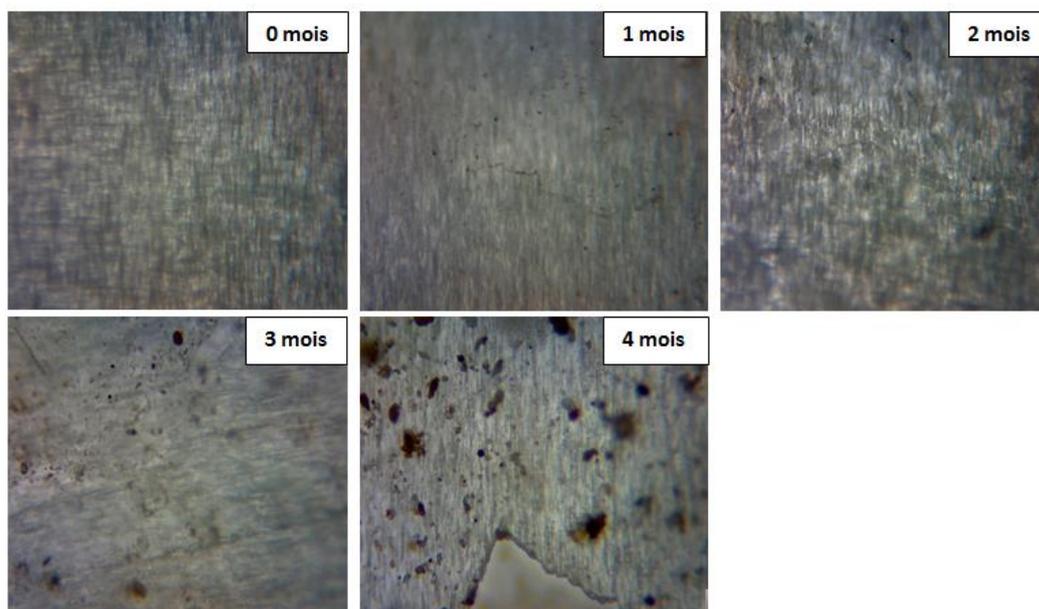


Figure III.22: Images optiques de la formulation PP-0,5%X au cours du vieillissement naturel

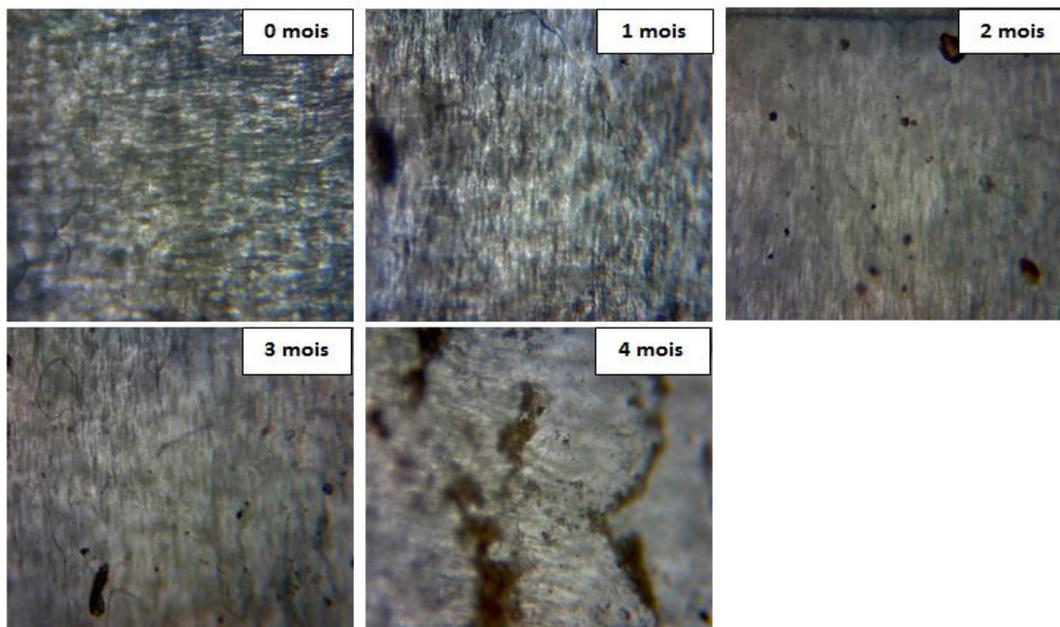


Figure III.23: Images optiques de la formulation PP-1%X au cours du vieillissement naturel

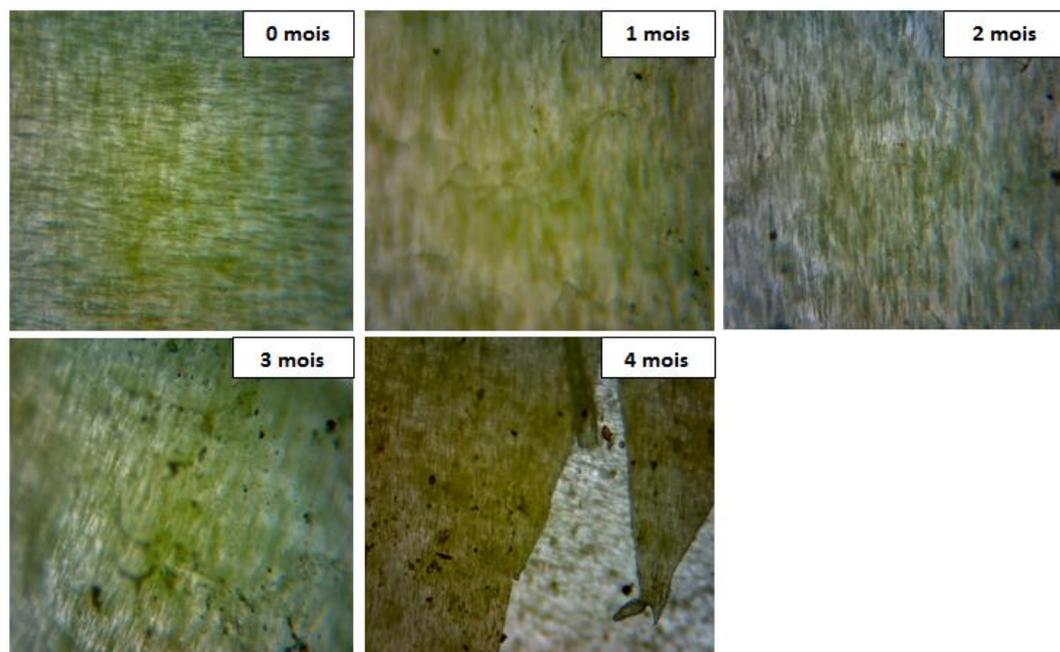


Figure III.24: Images optiques de la formulation PP-1,5%X au cours du vieillissement naturel

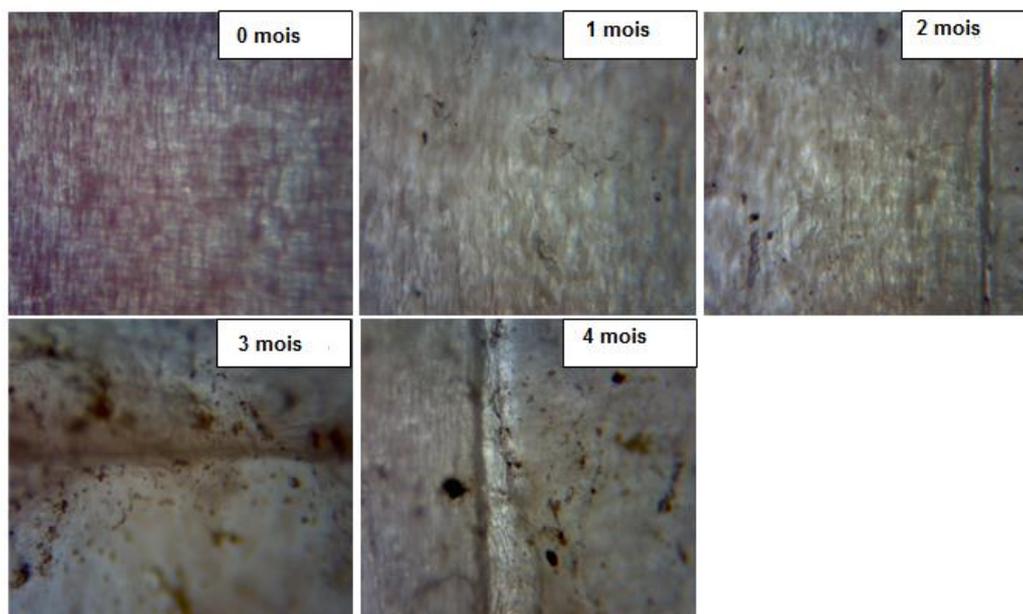


Figure III.25: Images optiques de la formulation PP- St₂Ca au cours du vieillissement naturel

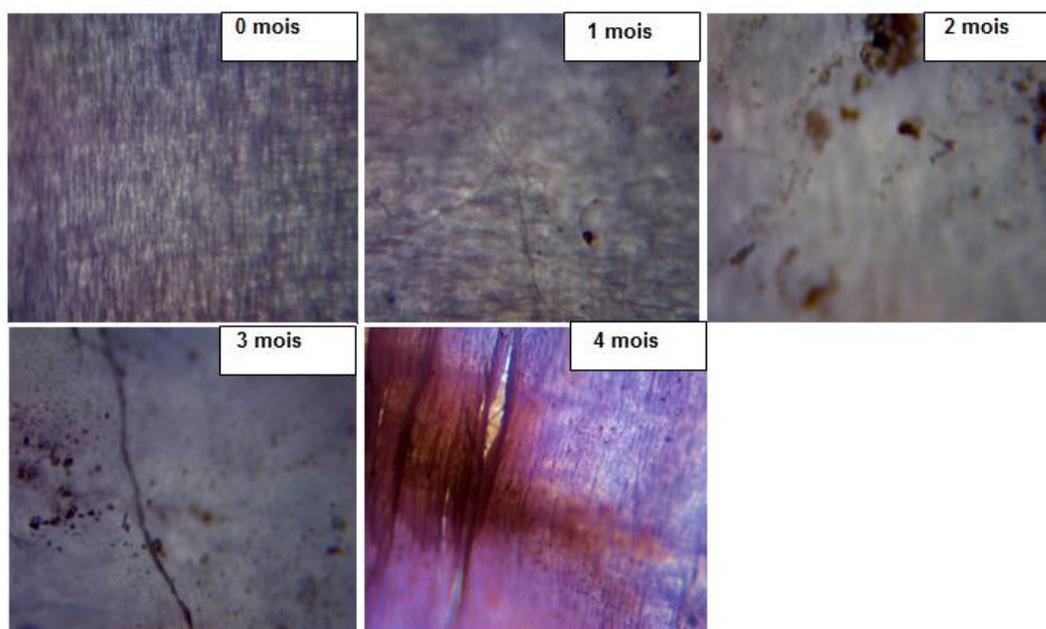


Figure III.26: Images optiques de la formulation PP- St₃Al au cours du vieillissement naturel

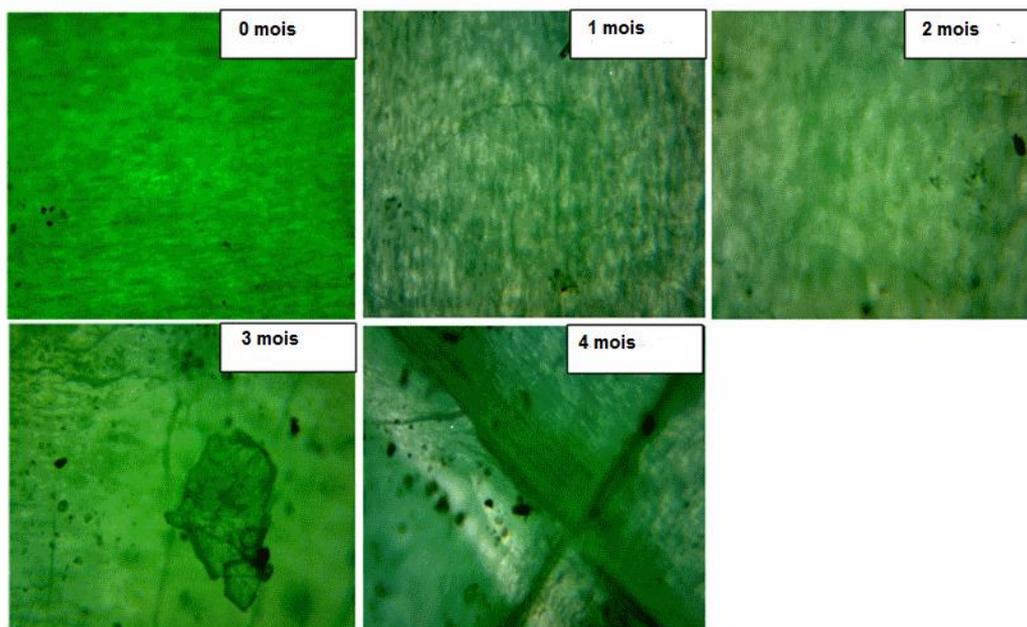


Figure III.27: Images optiques de la formulation PP- St_2Zn au cours du vieillissement naturel

III.2 Etude du vieillissement accéléré :

III.2.1 Evolution des propriétés mécaniques en traction :

La figure III.28 montre l'évolution de l'allongement à la rupture des formulations PP, PP- St_2Zn et PP-1% X en fonction du temps de vieillissement artificiel.

Après 56 jours d'exposition, une diminution remarquable de l'allongement à la rupture a été notée pour les deux formulations pro-oxydées (66,82% et 71,51% respectivement pour PP-1% St_2Zn et PP-1%X). Une perte de 15.9% a été obtenue pour le PP sans pro-oxydant après la même durée d'exposition.

L'évolution de la contrainte à la rupture avec le temps (Figure III.29) a aussi montré une baisse dans le cas des formulations pro-oxydées.

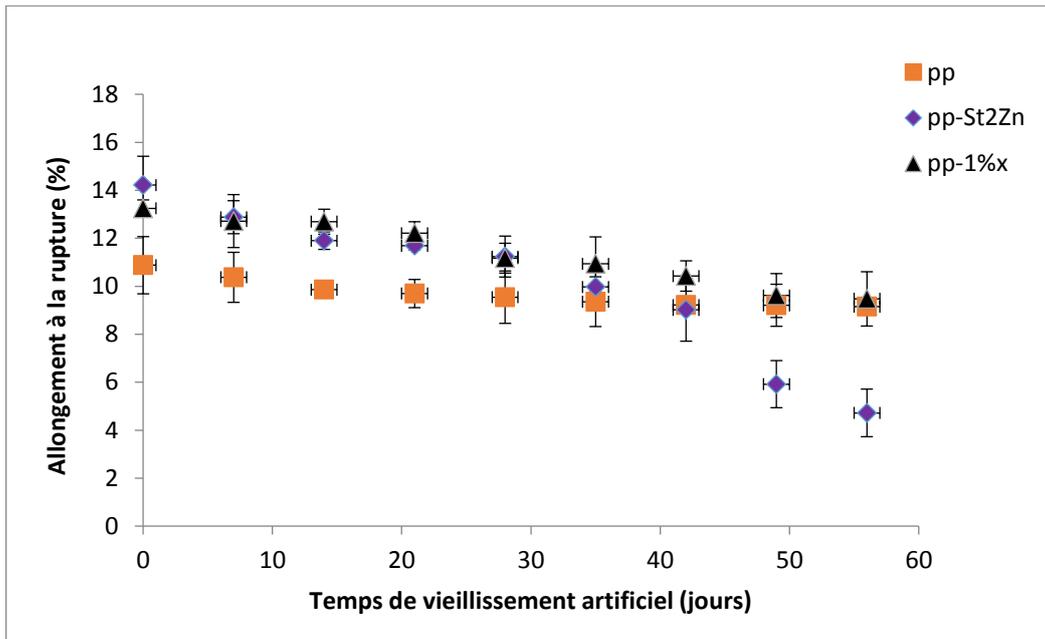


Figure III.28: Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel

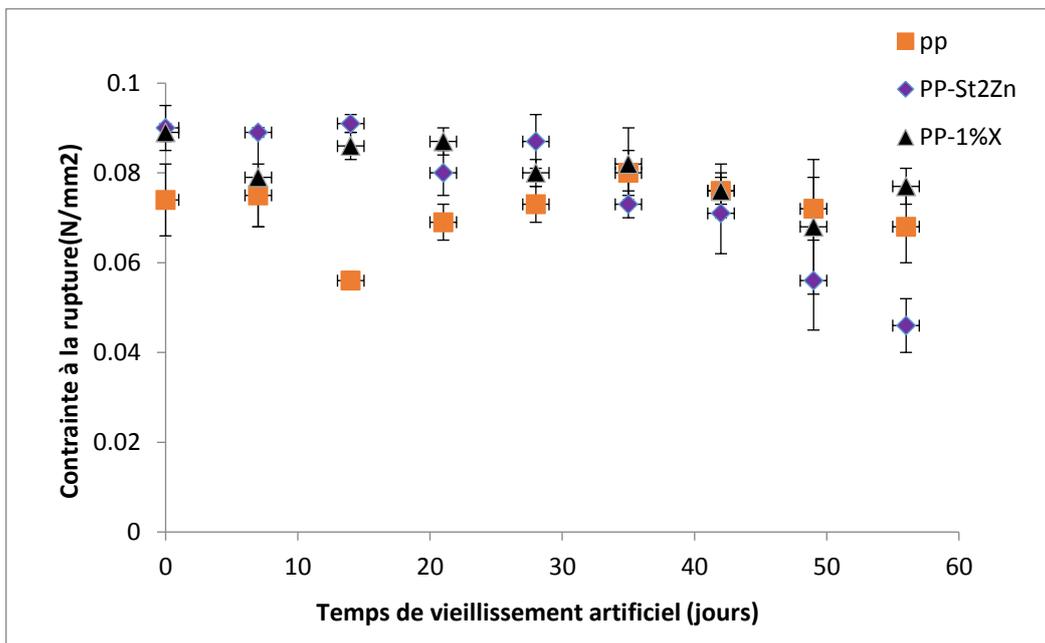


Figure III.29: Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement artificiel

III.2.2 Analyse par microscopie optique :

Les figures III.30 à III.32 montrent les images optiques des films PP, PP-St₂Zn et PP-1%X en fonction du temps de vieillissement artificiel. Les formulations ont montré

pratiquement la même morphologie mis à part quelques colonies de bactéries à la fin du vieillissement.

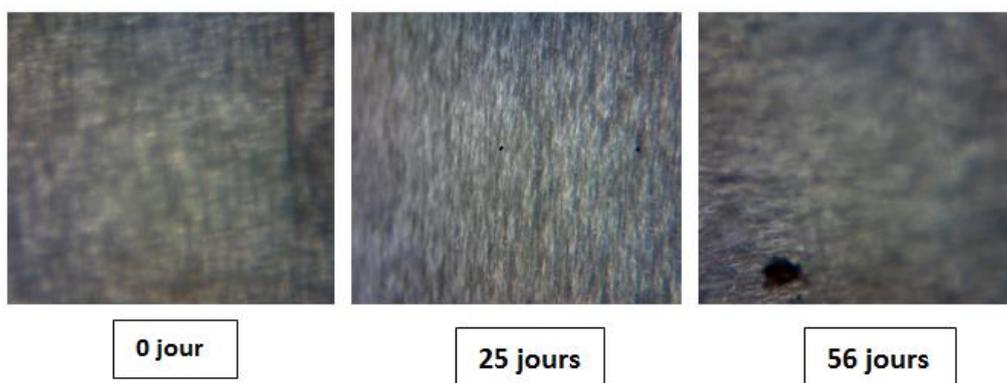


Figure III.30: Images optiques de la formulation PP en fonction du temps de vieillissement artificiel

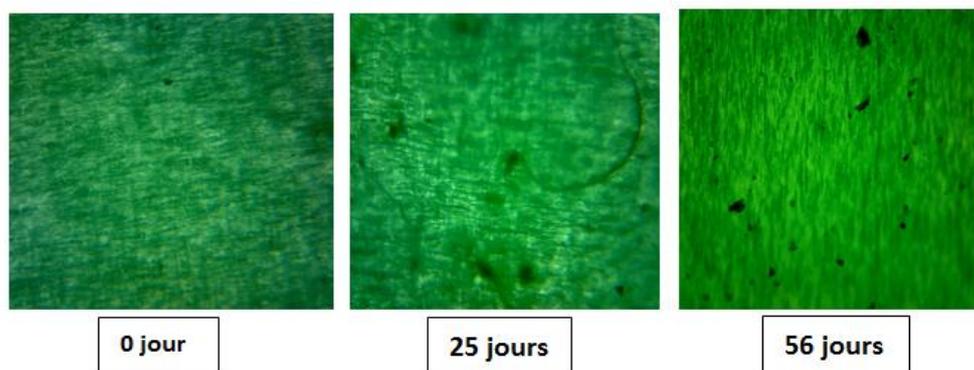


Figure III.31: Images optiques de la formulation PP-ZnSt₂ en fonction du temps de vieillissement artificiel

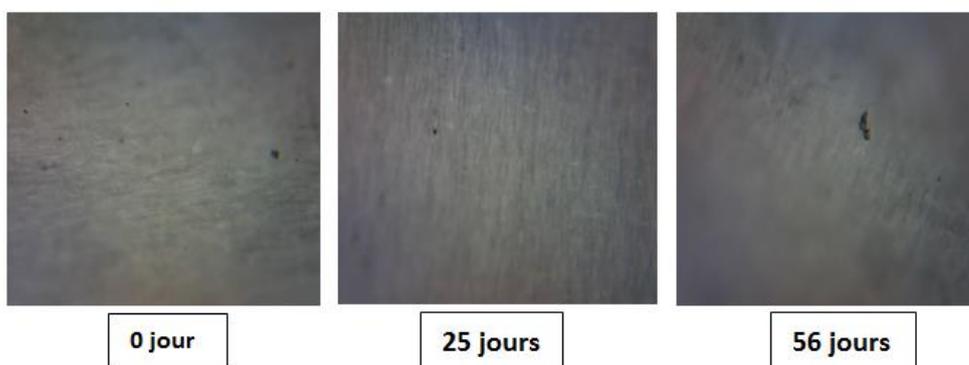


Figure III.32: Images optiques de la formulation PP-1%X en fonction du temps de vieillissement artificiel

III.3 Etude de l'enfouissement dans le sol :**III.3.1 Caractérisation du sol utilisé**

Les résultats de l'analyse du sol sont regroupés dans les tableaux III.2 et III.3

Tableau III.2: Composition du sol utilisé (analyse granulométrique).

Composant	Pourcentage (%)
Argile	27.10
Limon fin	19,10
Limon grossier	7,48
Sable fin	17.33
Sable grossier	28,99
Texture	Limoneux argileux sableux

Tableau III.3: Caractéristiques du sol utilisé

Caractéristiques	Teneur
pH eau (pH sol)	8.25
Capacité de rétention en eau (%)	23.22
Phosphore assimilable P ₂ O ₅ (ppm)	162.59
Carbone organique (%)	1.23
Matière organique (%)	2.116
Azote totale (%)	0.046
Rapport : carbone / azote (C/N)	15.43
Biomasse initiale (N ₀) (UFC/g du sol)	7 .10 ²

III.3.2 Evolution de la perte de masse :

La figure III.33 illustre l'évolution de la perte de masse des formulations PP, PP-St₂Zn et PP-1%X ayant subi ou non un vieillissement naturel et enfouis dans le sol pendant 12 mois.

Après 12 mois d'enfouissement dans le sol, les films non vieillis ont montré une légère perte de masse (-0,85%, -4,35 et -4,35 pour les formulations PP, PP-St₂Zn et PP-1%X, respectivement). Après la même durée d'enfouissement PP-St₂Zn et PP-

1%X vieillis ont montré une perte de masse beaucoup plus importante (-56,32% et -55,53% respectivement), contrairement au PP qui a présenté une perte de masse de -3,40%, ce qui confirme l'effet des agents pro-oxydants sur la biodégradation du PP. Cette perte est due soit à l'effritement de l'échantillon sous l'action du sol, soit à la biodégradation du matériau sous l'action des micro-organismes [107].

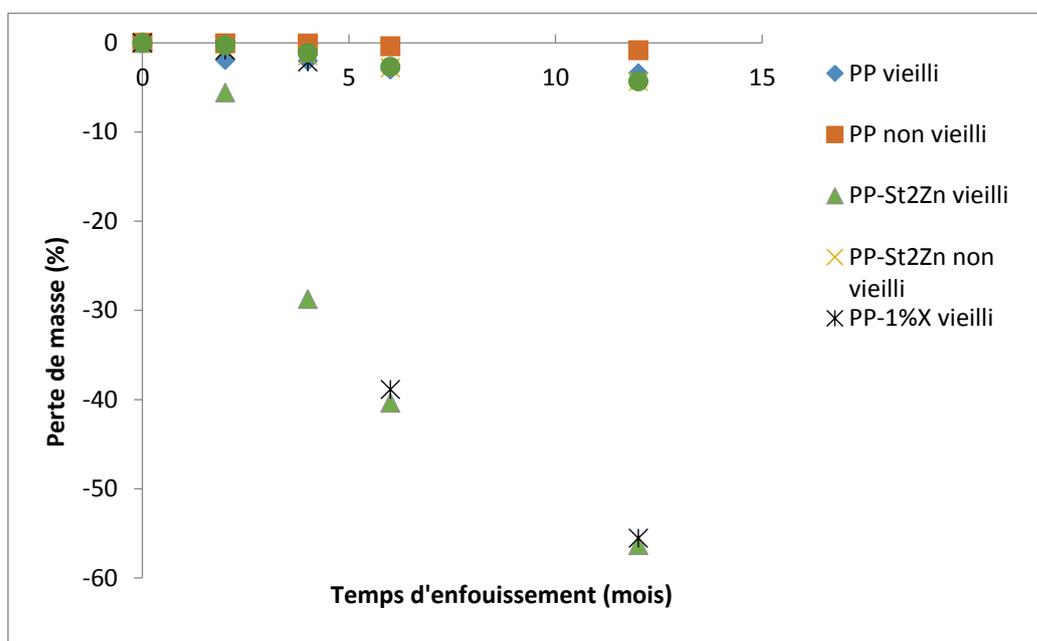


Figure III.33: Evolution de la perte de masse avec le temps de vieillissement

III.3.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les modifications structurales survenues lors de l'enfouissement des échantillons ont été suivies par spectroscopie FTIR.

Les Figures III.34 à III.39 présentent les spectres infrarouges des formulations PP, PP-St₂Zn, PP-1%X vieillis et non vieillis, après 12 mois d'enfouissement dans le sol.

Nous pouvons noter qu'aucun changement structural n'a été enregistré dans le cas des formulations non vieillis naturellement et enfouies dans le sol (figure III.34, III.36 et III.38).

La formulation PP-St₂Zn vieillie (figure III.37) a montré l'apparition de nouvelles bandes dans la zone 1600-1800 cm⁻¹ qui seraient dues à l'apparition de plusieurs espèces carbonyles résultant de la biodégradation sous l'action des micro-organismes présents dans le sol.

Pour la formulation PP-1%X vieillie (figure III.39) les changements dans la zone carbonyle sont plus faibles [107].

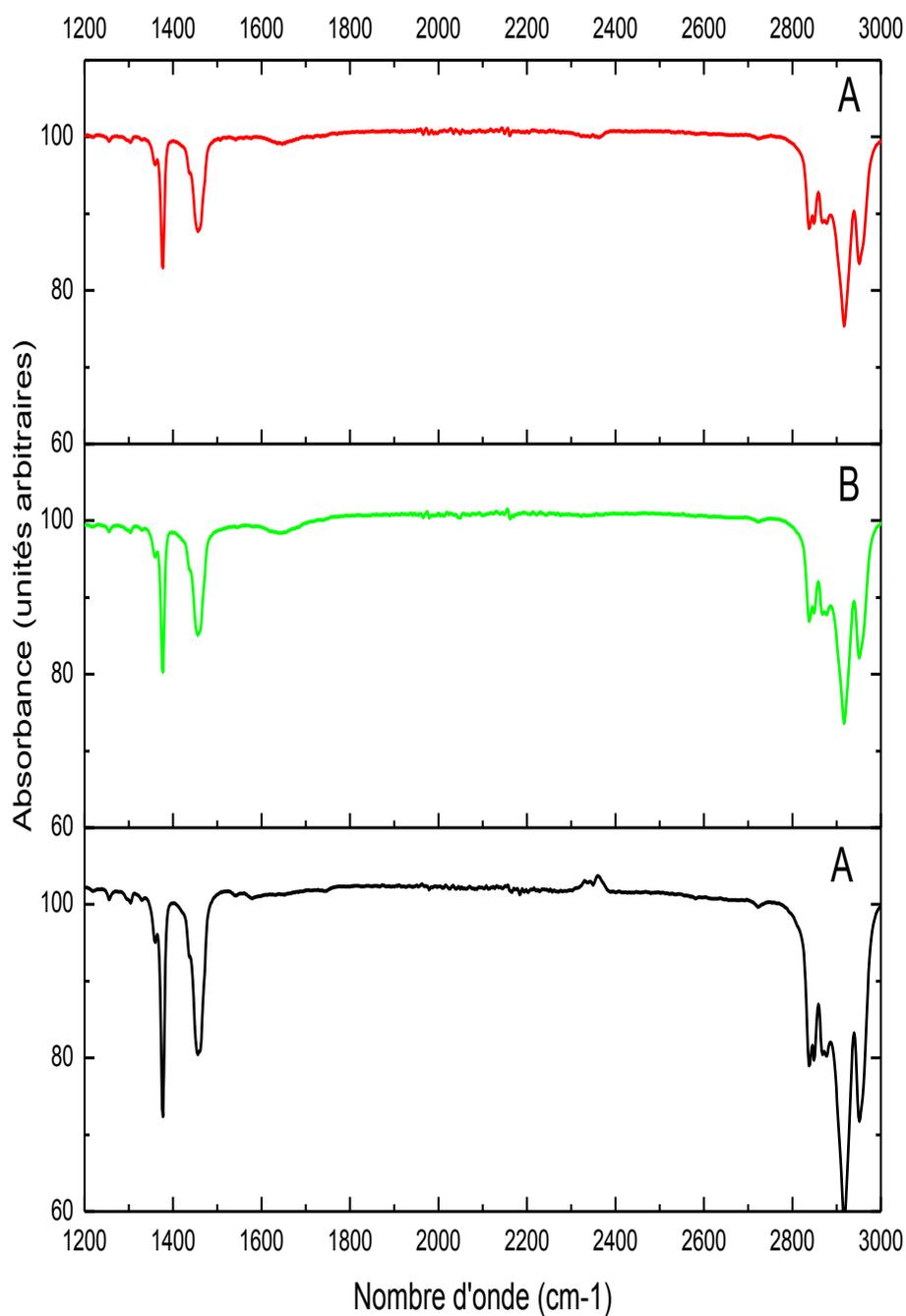


Figure III.34: Spectres FTIR de la formulation PP non vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.

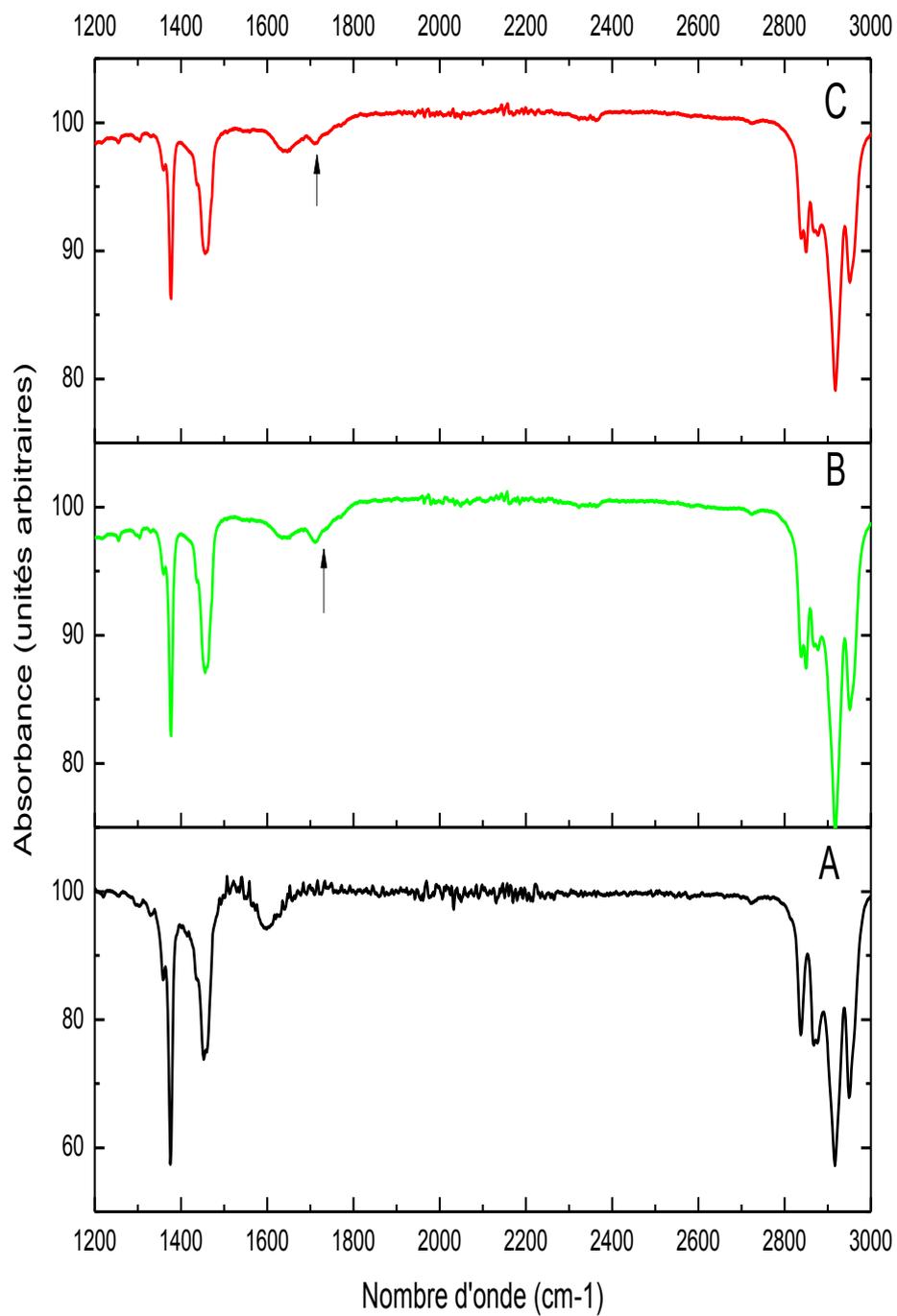


Figure III.35 : Spectres FTIR de la formulation PP vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.

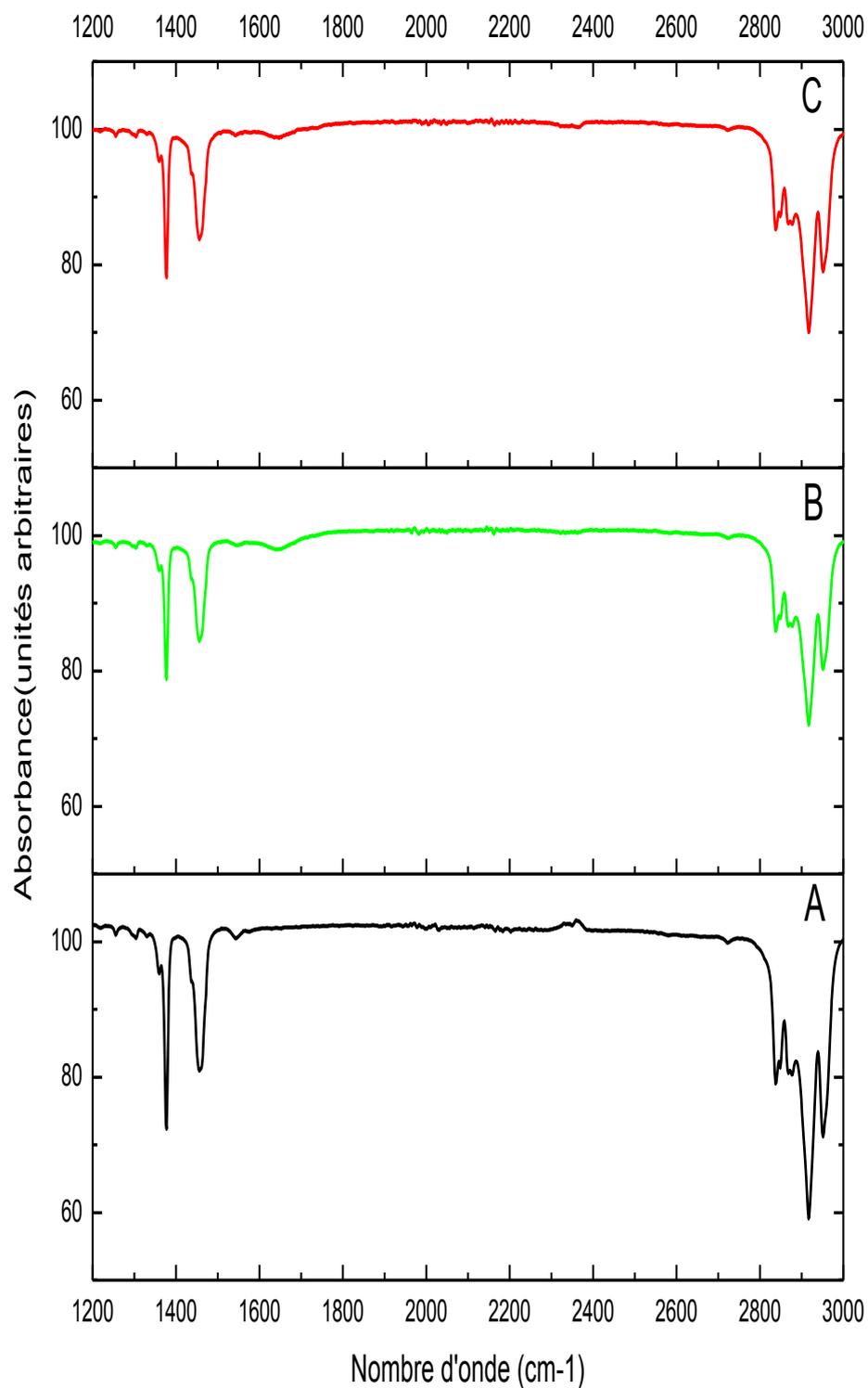


Figure III.36: Spectres FTIR de la formulation PP-St₂Zn non vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.

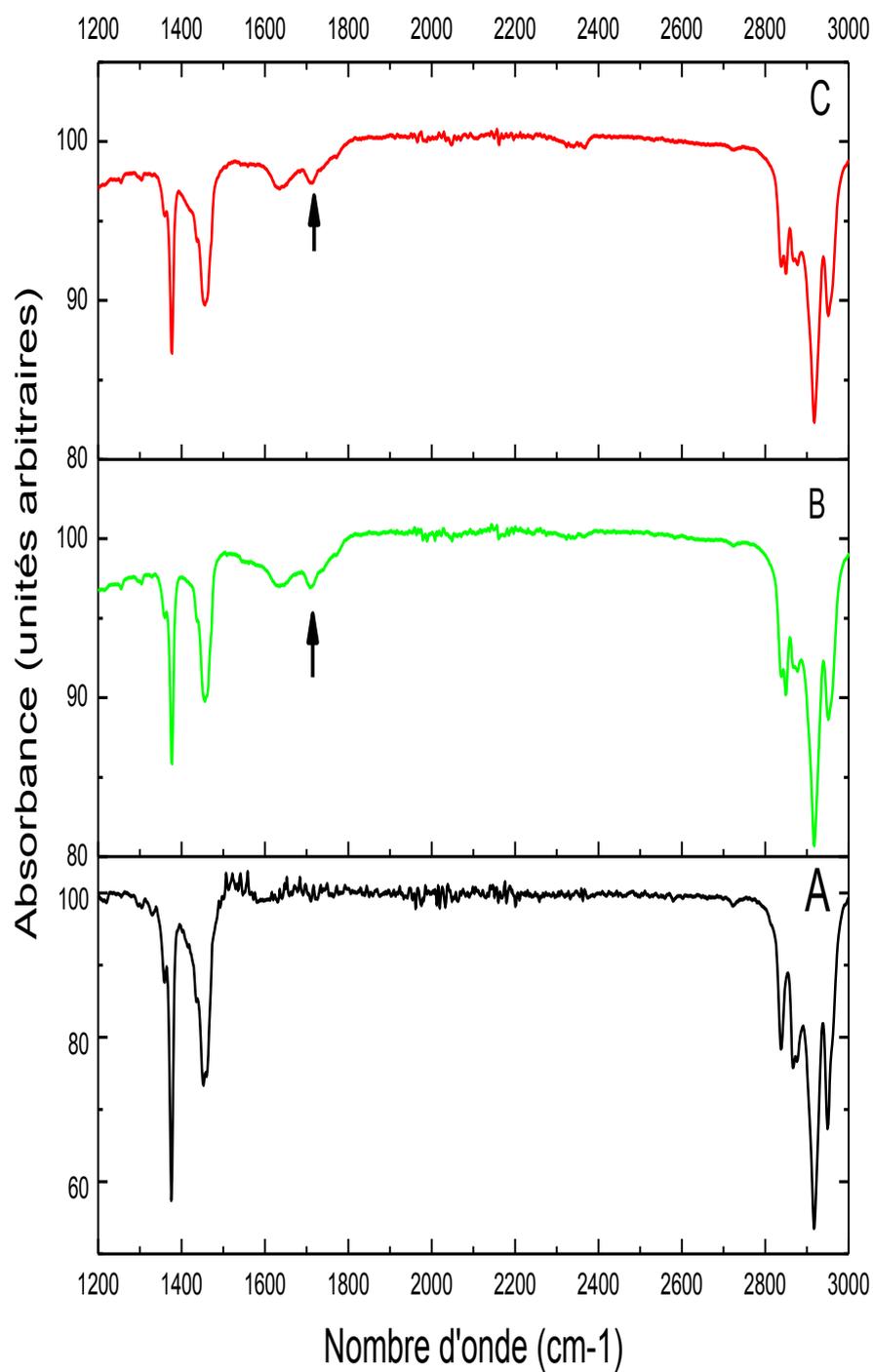


Figure III.37: Spectres FTIR de la formulation PP-St₂Zn vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.

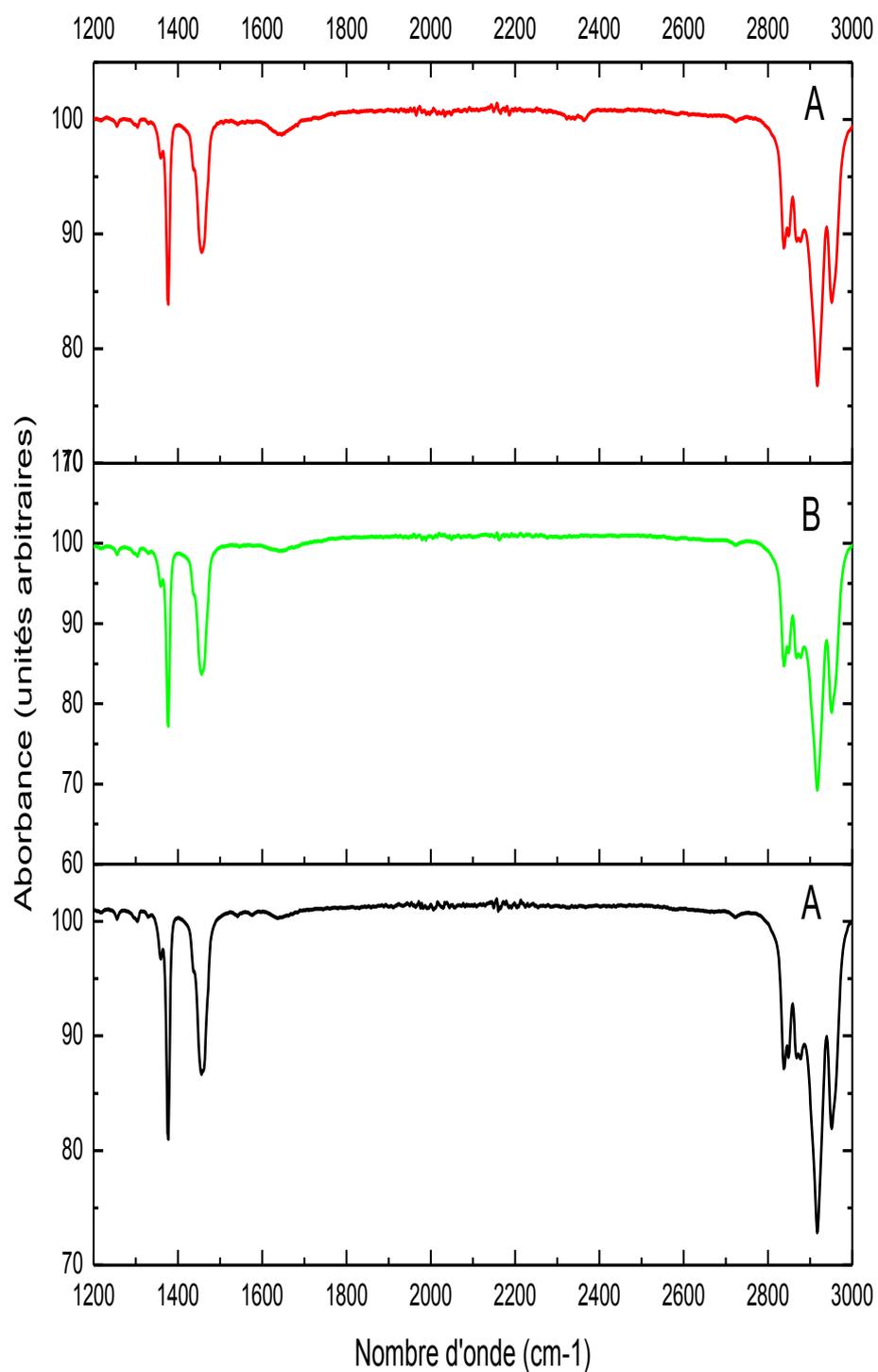


Figure III.38: Spectres FTIR de la formulation PP-1%X non vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.

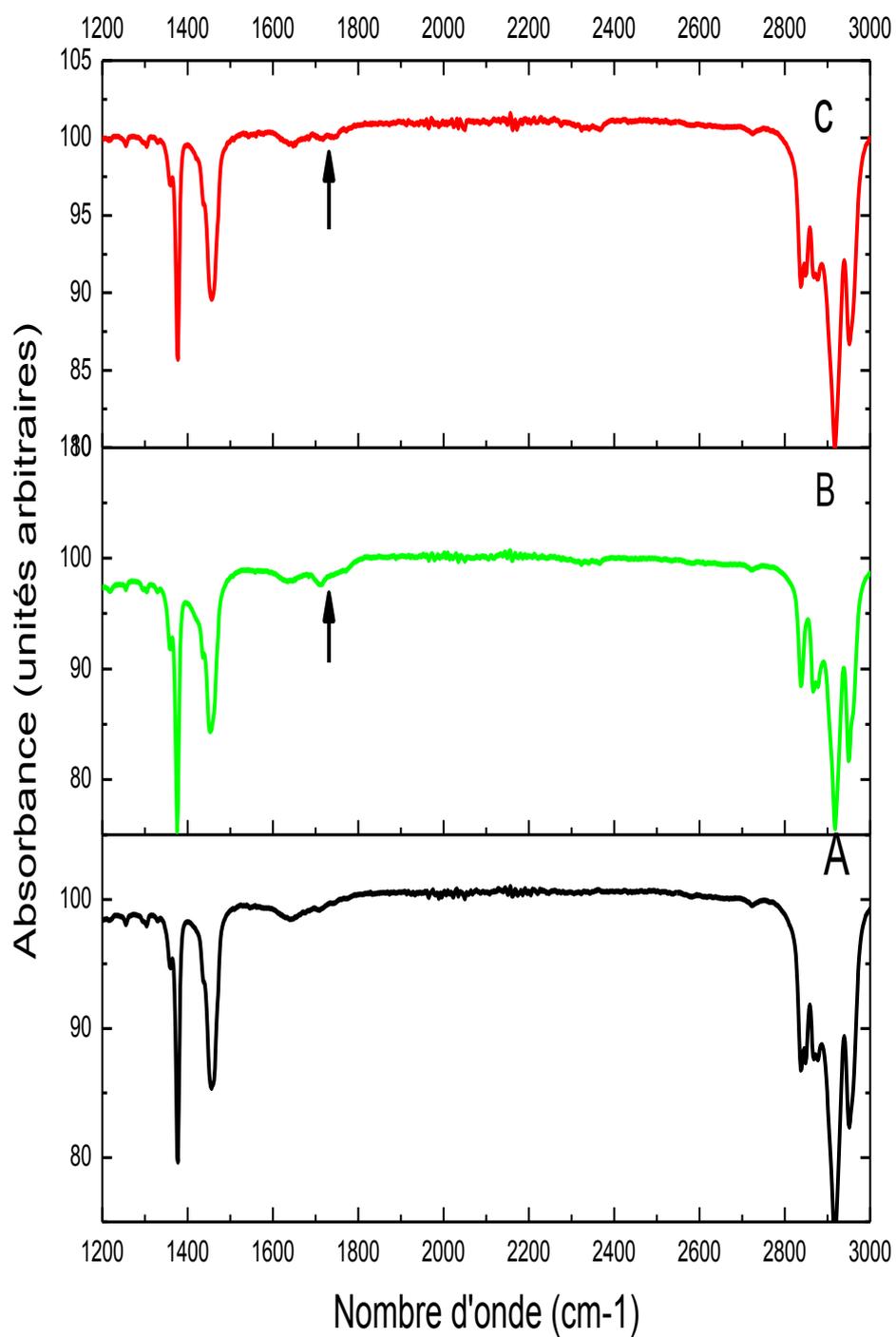


Figure III.39: Spectres FTIR de la formulation PP-1%X vieillie, A : témoin, B : 6 mois d'enfouissement, C : 12 mois d'enfouissement dans le sol.

III.3.4 Dénombrement des germes:

Le tableau III.4 présente l'évolution du nombre de colonies formées avant et après 12 mois d'enfouissement.

Une augmentation du nombre de colonies a été observé dans le cas des formulations pro-oxydées mais elle a été plus remarquable et perceptible dans le cas des films vieillis, ce qui confirme l'existence d'un phénomène de biodégradation.

Le PP seul a montré un faible nombre de colonies par rapport aux films pro-oxydés, cela peut être dû à la difficulté aux micro-organismes d'attaquer ce polymère [107].

Tableau III.4: Evolution du nombre de colonies en UFC/g en fonction du temps d'enfouissement

	avant l'enfouissement	12 mois d'enfouissement	
		Non vieillis	vieillis
PP	$7,0 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$
PP-St₂Zn	$7,0 \cdot 10^2$	$3,7 \cdot 10^3$	$9,0 \cdot 10^3$
PP-1%X	$7,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^3$

III.3.5 Analyse par microscopie optique :

Les figures III.40 à III.45 illustrent les images optiques des formulations PP, PP-St₂Zn et PP-1%X 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.

Pour les formulations PP-St₂Zn et PP-1%X vieilles, on observe des microfissures après l'enfouissement, plus l'apparition des colonies de bactéries, contrairement au PP non vieillis qui n'a pas présenté de changements morphologiques. Cela confirme les résultats trouvés précédemment.

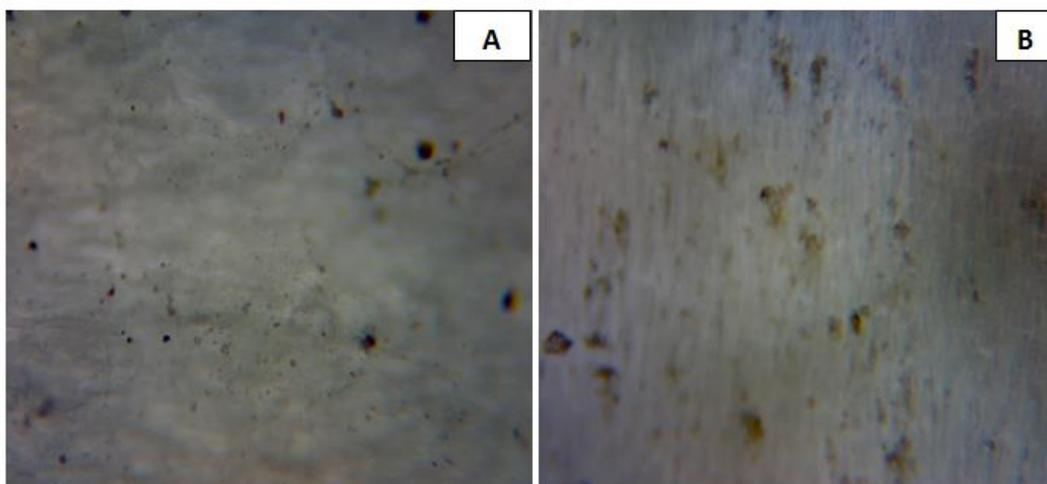


Figure III.40: Images optiques de la formulation PP non vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.

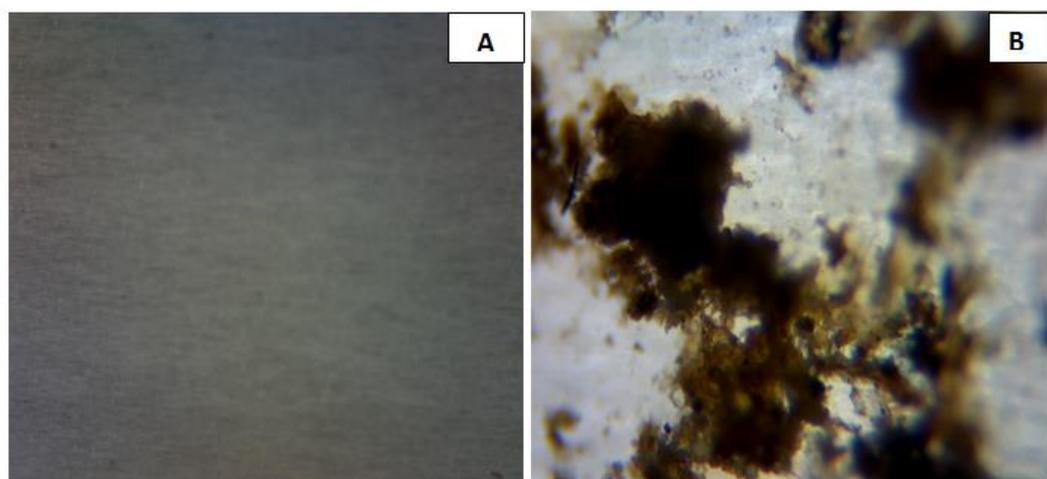


Figure III.41 : Images optiques de la formulation PP vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.

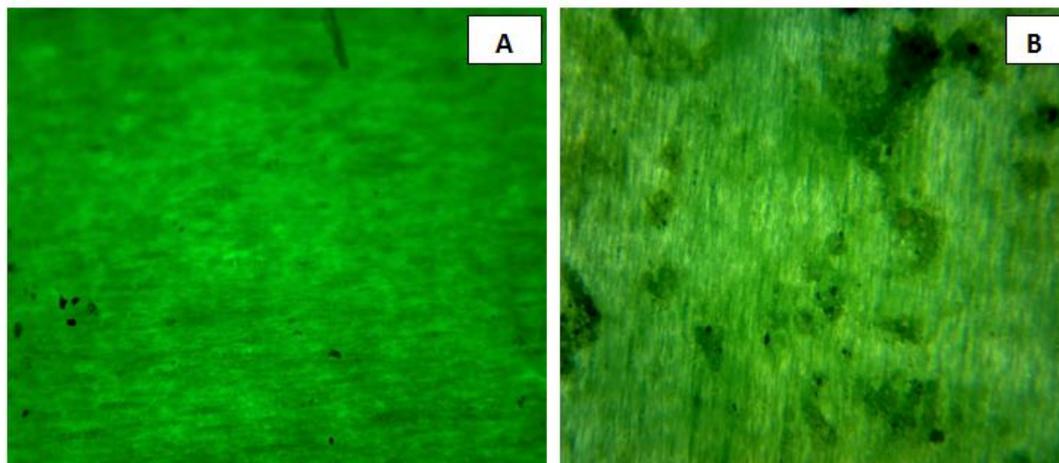


Figure III.42: Images optiques de la formulation PP-St₂Zn non vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.

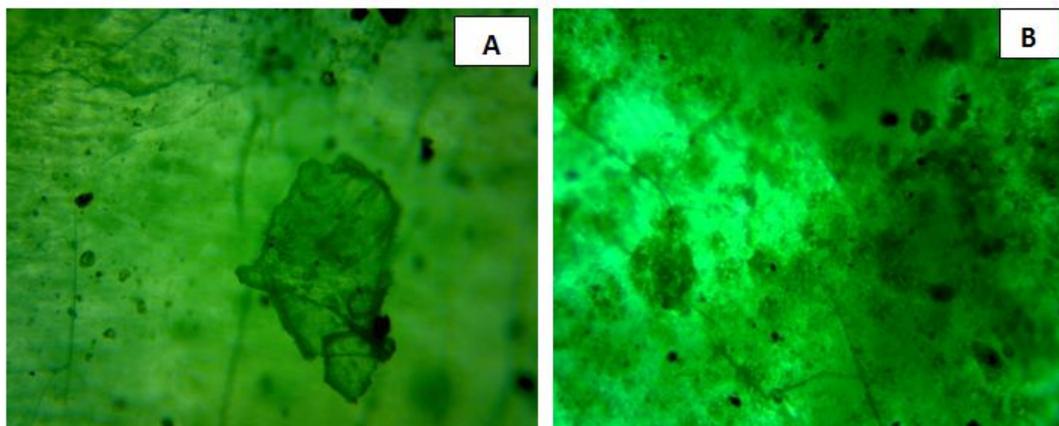


Figure III.43: Images optiques de la formulation PP-St₂Zn vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.

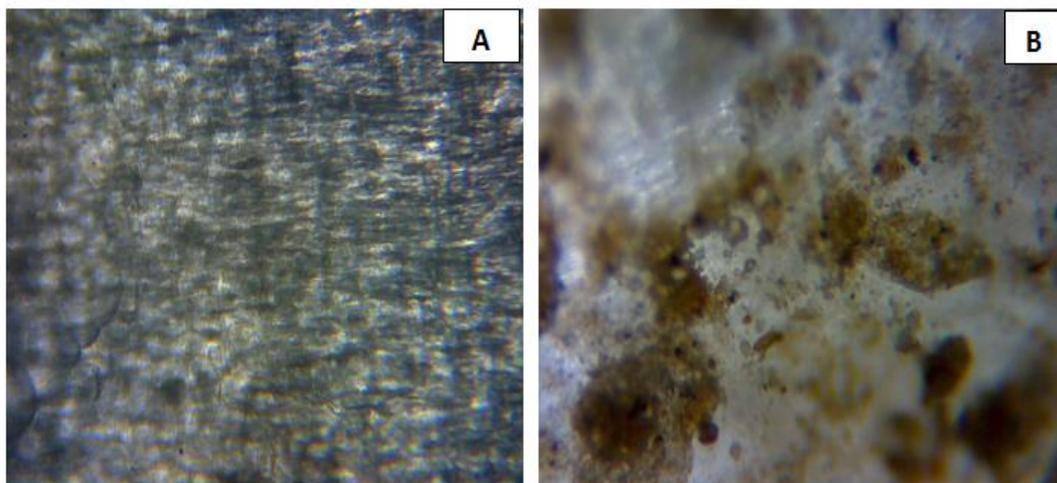


Figure III.44: Images optiques de la formulation PP-1%X non vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.

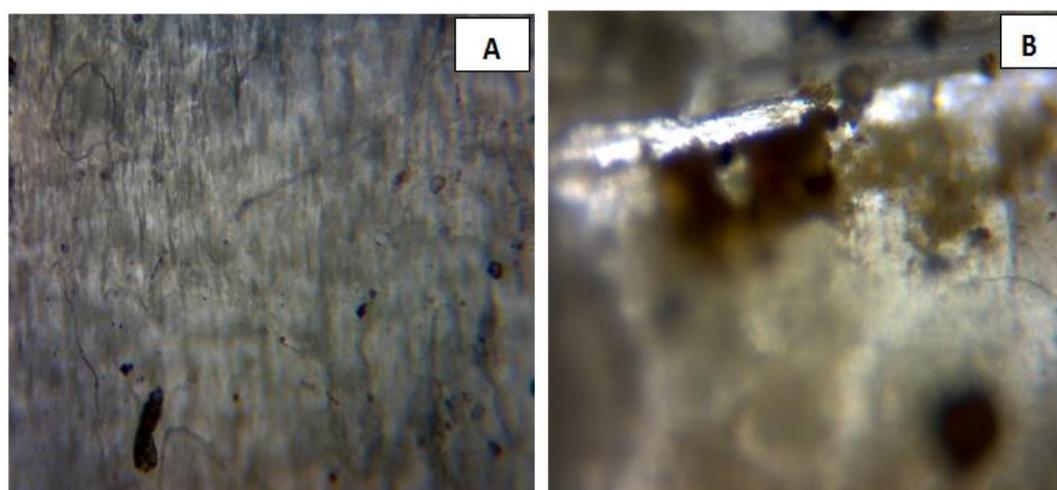


Figure III.45: Images optiques de la formulation PP-1%X vieilles, (A):avant l'enfouissement dans le sol, (B): après l'enfouissement dans le sol.

IV. Conclusion générale :

Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'effet de différents pro-oxydants : pro-oxydant fourni par l'entreprise SASACE, stéarate de calcium, stéarate d'aluminium, stéarate de zinc sur la dégradation des films en polypropylène.

Un vieillissement naturel, artificiel et un enfouissement dans le sol ont été réalisés afin d'étudier la photo-dégradation et la biodégradation de ces films, pour cela, différentes techniques de caractérisations ont été utilisées pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, morphologiques et biologiques.

La caractérisation des films qui ont subi le vieillissement naturel nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Une fragmentation des films pro-oxydés a été visiblement remarquée. Elle s'est accompagnée d'une réduction des propriétés en traction et d'une chute de poids et d'une augmentation de l'indice carbonyle provoquées par des réactions de scissions en chaîne.

La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage ont montré la croissance des fissures à la surface des films et l'apparition de colonies de micro-organismes.

Une diminution de la température de fusion, de la chaleur de fusion et de la cristallinité provoquées par la photo-dégradation a également été observée dans le cas des films PP-St₂Zn et PP-1% X.

Enfin, l'ajout de pro-oxydants dans le PP a rendu la photo-dégradation naturelle beaucoup plus rapide et les effets des pro-oxydants peuvent être classés comme suit:

Stéarate de zinc > pro-oxydant fourni par la société SASACE > Stéarate de calcium > Stéarate d'aluminium

La caractérisation mécanique et morphologique des films qui ont subi un vieillissement accéléré a confirmé les résultats obtenus avec le vieillissement naturel.

La biodégradation des formulations photo-dégradées a été suivie par un essai d'enfouissement dans le sol pendant une année.

Une perte de masse importante a été notée pour les formulations pro-oxydées photo-dégradées.

L'analyse par spectroscopie FTIR a montré une légère modification structurale des formulations contenant des pro-oxydants, indiquant leurs biodégradation.

Conclusion générale

Le dénombrement des colonies de bactéries a montré une croissance de ces dernières dans le cas des formulations pro-oxydées photo-dégradées.

La microscopie optique a montré l'apparition des fissures et des colonies de bactéries. Enfin, ce travail a permis de montrer que les films en polypropylène pro-oxydés sont oxo-biodégradables.

Comme perspective, il serait intéressant de réaliser l'essai d'enfouissement des formulations vieilles naturellement sur une période plus longue afin de voir leurs évolutions.

L'extension de ces travaux nécessiterait aussi la mesure des masses moléculaires après le vieillissement naturel et l'essai d'enfouissement afin de vérifier si le matériau est devenu un nutriment pour les micro-organismes.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] D.Delcroix, « Catalyse organique de polymérisation d'hétérocycles : Application à la synthèse de modifiants polymères biodégradables », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2011).
- [2] M.Koutny and J.Lemaire, « Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives », *Chemosphere*, 64, 1243-1252, (2006).
- [3] A.Ammala and S.Bateman, « An overview of degradable and biodegradable polyolefins », *Progress in Polymer Science*, 36, 10115-1049, (2011).
- [4] Y. Pietrasan, « Livre blanc sur le recyclage des matières plastiques », EREC, (1994).
- [5] C.Duval, « Polypropylène », *Techniques de l'ingénieur*, AM 3320,12-13, (2004).
- [6] Y.Abad, « Etude du comportement diélectrique du PP sous fortes pressions hydrostatiques », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 40-41, (1982).
- [7] P.Chomon, « Emballages plastiques », *Techniques de l'ingénieur*, AM 3 575, 6-9, (2008).
- [8] D.C.Miles, J.H Briston, « Technologie des polymères », Dunod, Paris, 157-158, (1968).
- [9] J.François, « Etude de phénomène de démétallisation des condensateurs basse tension au polypropylène », thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 11, (1980).
- [10] J.Gossot, « Les matières plastiques fabrication-technologie », 4ème édition, Dunod Technique, 39, (1957).
- [11] C.A.Harper, « Hand book of plastics, elastomers and composites », 4ème édition Mc Graw Hill companies, USA, 11, (2002).
- [12] D.Tripathi, « Practical Guide to Polypropylene », Rapra Technology Limited, England, 2, (2002).
- [13] C.Maier and T.Calfut, « Polypropylene The definitive User's Guide and Databook », *Plastics Design Library, USA*, 6, (1998).
- [14] M.Reyne, « Les plastiques dans l'emballage, polymères, technologie de mise en forme, recyclage », Hermès, Paris, 58, (1991).
- [15] M.Reyne, « Les plastiques : polymères, transformation et applications », 2ème édition, Hermès, Paris, 62, (1991).

Références bibliographiques

- [16] A. Harper and E.M. Petrie, « Plastics Materials and Processes », A concise Encyclopedia Charles, 9, (2003).
- [17] S. Etienne, L. David, « Introduction à la physique des polymères », Dunod, Paris, (2002).
- [18] K. B. Nicole, A.H. Marc, « Post-polymerization functionalization of polyolefins », Chemical Society Reviews, 34, 267-275, (2005).
- [19] G. Haim, « Soudure des plastiques », Dunod, Paris 1957.
- [20] A. Vonhippel, « Les diélectriques et leur application », Edition Dunod, Paris, (1961).
- [21] A. Barlow, « The chemistry of polyethylene insulation », IEEE, Electrical Insulation Magazine, 7, 8-19, (1991).
- [22] L. Boudou and J. Guastavino, « Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement », Journal of Physics D: Applied Physics, 35, 1555-1561, (2002).
- [23] U.H. Nilsson, R.C. Dammert, A. Campus, A. Sneck and H. J. Jansson, « Morphology of polyethylene for power cable insulation: effects of antioxidant and crosslinking », IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, 365-367, (1998).
- [24] L. Boukezzi, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, (2007).
- [25] R.B. Seymour and T. Cheng, « Advances in polyolefins », Plenum Press, New York, (1987)
- [26] S. Fuzesséry, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites, A3310, 1-15, (1995).
- [27] K.J. Saunders, « Organic polymer chemistry », Chapman and Hall, London, (1973).
- [28] J.F. Macadams, « Polyéthylène (commercial) », CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, (1996).
- [29] J.A. Brydson, « Plastics materials 3e Ed. », Butterworth & Co, London, (1975).
- [30] J. Bost, « Matière plastiques 1,2e Ed », Techniques et documentation (Lavoisier), Paris, (1985).

Références bibliographiques

- [31] J.P.Trotignon, N.Piperaud, J.Verdu and A.Dobraczynski, « Précis de matières plastiques », Editions Fernand Nathan, Paris, (1982).
- [32] J. Botrel, « Les polymères, chimie et réglementation des emballages », Masson, Paris, (1982).
- [33] N.G.Boutouchent, « Valorisation du PEBD régénéré par couplage avec le PP en présence d'un agent compatibilisant », thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 27-68, (2008).
- [34] M. Biron, « Thermoplastics and thermoplastic composites », Linacre house, Oxford, 244, (2007).
- [35] O.Zaki, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, université de Paris-Est, 22-83, (2008).
- [36] C.Aymes-Chodur, N.Betz, B.Legendre and N.Yagoub, « Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation », *Polymer Degradation and stability*, 91, 649-662, (2006)
- [37] B.Fayolle and J.Verdu, « Vieillissement physique des matériaux polymères », *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 150, 1-17, (2005).
- [38] J.Verdu, « Vieillissement des plastiques », *AFNOR Technique*, Paris, 77-123, (1984).
- [39] J.Verdu, « Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux », *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 151, 1-14, (2002).
- [40] C.Abrusci, J.L.Pablos, T.Corrales and J.L.Marin, « Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives », *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 451-459, (2011).
- [41] G.W.Ehrenstein, « Matériaux polymères : structure, propriétés et applications », *Hermes Science Publications*, Paris, 295, (2002).
- [42] R.Djelouah, « Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique », thèse de magister, université M'hamed Bougara, Boumerdes, 10, (2009).
- [43] P.Combette and I.Ernoult, « Physique des polymères, Structure, Fabrication, Emploi », *Herman*, Paris, 77, (2005).

Références bibliographiques

- [44] F.Rocaboy, « comportement thermique des polymères synthétiques », Tome1, Masson et Cie, Paris, 109, (1972).
- [45] N.Cherfa, « Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé », thèse de magister, université M'hamed Bougara, Boumerdes, 16-33, (2007).
- [46] J. P. Mercier, E. Marechal, «Chimie des polymères», Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (1993).
- [47] S. Fuzesséry, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites, A3310, 1-15, (1995).
- [48] K.J. Saunders, « Organic polymer chemistry », Chapman and Hall, London, (1973).
- [49] J.A. Brydson, « Plastics materials 3e Ed. », Butterworth & Co , London, (1975).
- [50] S.Girois, « Stabilisation des plastiques », Techniques de l'Ingénieur, AM3 232, 1-14, (2004).
- [51] S.Aslanzadeh and M.H.Kit, « Photodegradation of polypropylene thermal bonded non-woven fabric », Polymer Degradation and Stability, 90, 461-470, (2005).
- [52] M.S.Rabello and J.R.White, « Crystallization and melting behavior of photodegraded polypropylene », Polymers, 38, 6379-6387, (1997).
- [53] K.S.Sorbie, « Polymer improved oil recovery» Blackie and son Ltd, (1991).
- [54] C.C.Chu, « Structure Materials (Current Research and Development) ».CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC press, (1996).
- [55] G.Sudetsh Kumar, « Biodegradable polymers, prospects and progress ». Marcel Dekker, New york, (1987).
- [56] X.Z.Mattheus and F.A.Goosen, « Biodegradable polymers ». CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia,CRC press, (1996).
- [57] G. Castelen, « Polymères biodégradables », techniques de l'ingénieur, BIO 4150, 2- 15, paris, (2010).
- [58] D.K.Platt, « Biodegradable polymers, Market Report ». Smithers Rapra Limited, United Kingdom, (2006).
- [59] R.Moletta, « Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires » Lavoisier, Paris, (2006).
- [60] C.Bastioli, « Handbook of biodegradable polymers ». Rapra Technology Limited , United Kingdom, (2005).

Références bibliographiques

- [61] R.SMITH, « Biodegradable polymers for industrial applications ».Woodhead publishing Limited England, (2005).
- [62] M.A.Bahlouli, Microbiologie & Bio-ingénierie, « Cours Microbiologie & Environnement ».Desa-MBI- Partie 1,1-34, (2006).
- [63] A.Longieras , « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost ». Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Andrenne, (2005).
- [64] M.Koutny and J.Lemaire, « Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives », Chemosphere, 64, 1243-1252, (2006).
- [65] N.Sharma, L.P.Chang, Y.L Chu, H.Ismail, U.S.Ishiaku and Z.A.Mohd Ishak , « A study on the effect of pro-oxidant on the thermo-oxidative degradation behaviour of sago starch filled polyethylene », Polymer Degradation and Stability, 71, 381-393, (2001).
- [66] A.Ammala and S.Bateman, « An overview of degradable and biodegradable polyolefins », Progress in Polymer Science, 36, 10115-1049, (2011).
- [67] A.J.Sipinen and D.R.Rutherford, « A study of oxidative Degradation of Polyolefins », Environmental Polymer Degradation, 1, N0.3, 193-201, (1993).
- [68] C.Abrusci, J.L.Pablos, T.Corrales and J.L.Marin, « Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives », International Biodeterioration and Biodegradation, 65, 451-459, (2011).
- [69] J.L.Pablos, C.Abrusci, J.L.Marin and F.Catalina, « Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives », Polymer Degradation and Stability, 95, 2057-2064, (2010).
- [70] J.K.Rajakumar, V.Sarasvathy, T.T.Chelvan and R.Chira, « Natural weathering studies of polypropylene », Polymers and the Environment, 17, 191-202, (2009).
- [71] R.Maignien, « Manuel de prospection pédologique ».Office de la recherche scientifique et technique outre –mer (O.R.S.T.O.M) paris (1969).
- [72] P.Duchaufour, « Introduction à la science du sol, « Végétation Environnement » Dunod , Paris (2001).
- [73] C.Mathieu and J.Lozet, « Dictionnaire encyclopédique de science du sol». Lavoisier, Paris, (2011).

Références bibliographiques

- [74] M.C.Girard, C.Walter, J.C.Remy, J.Berthling and J.Morel, « Sols et environnement » Dunod , Paris (2005).
- [75] P.Kaiser , « Activité des microbes dans les milieux naturels De Dégradation microbienne des matériaux ». Edition Technip –Paris, (1974).
- [76] R.Bagheri, « Study of the effect of γ -absorbed dose on degradation of polypropylene/starch-filled polymer containing photo-initiators by spectroscopic methods», Radiation Physics and Chemistry, 78(9), 765-769, (2009).
- [77] M.S, Rabello, J.R and White, « Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene– 1.Chemi-crystallization », Polymer, 38(26), 6379-6387, (1997).
- [78] Norme ISO 10390-2005 « Qualité du sol - Détermination du pH».
- [79] M.Pansu , J.Gautheyrou and J.Y.Loyer « L’analyse du sol : Echantillonnage instrumentation et contrôle »,Masson,Paris, (1998).
- [80] Norme ISO 11261-1995 « Qualité du sol - Dosage de l'azote total - Méthode de Kjeldahl modifiée».
- [81] P.K.Roy,P, Surekha, C. Rajagopal, S.N. Chatterje, and V.Choudhary, « Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidants», Polymer and Degradation Stability, 91,1791-1799, (2006).
- [82] F.Masood, T. Yasin, and A. Hameed, « Comparative oxo-biodegradation study of poly-3 hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate/polypropylene blends in controlled environments», International Biodeterioration and Biodegradation, 87, 1-8, (2014).
- [83] A.Torikai,H. Shirakawa,S. Nagaya and K. Fueki, « Photodegradation of polyethylene: factors affecting photostability», Journal of Applied Polymer Science, 40(9-10), 1637-1646, (1990).
- [84] H. Hoekstra, J. Spoormaker and J. Breen, « Mechanical and morphological properties of stabilized and non-stabilized HDPE films versus exposure time», Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics, 247(1), 91-110, (1997).
- [85] F.Bensaad, and N. Belhaneche-Bensemra, « Effects of calcium stearate as pro-oxidant agent on the natural aging of polypropylene», Journal of Polymer Engineering, 38 (8), 715-721, (2018).
- [86] C. Naddeo,L. Guadagno and V. Vittoria, « Photooxidation of spherilene linear low-density polyethylene films subjected to environmental weathering. 1. Changes in

Références bibliographiques

- mechanical properties», *Polymer Degradation and Stability*, 85(3), 1009-1013, (2004).
- [87] T. Ojeda, A. Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento and F. Camargo, « Degradability of linear polyolefins under natural weathering», *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 703-707, (2011).
- [88] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino and C. Cagnani, « Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE) », *Polymer Degradation and Stability*, 72(1), 75-186, (2001).
- [89] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V. Muralidharan, R. Ragunathan, M. Kannan and K.N. Pandiyaraj, « Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene», *Journal of Polymer Research*, 18(6), 2175-2184, (2011).
- [90] A. Khelassi and N. Belhaneche-Bensamra, « Investigation of pro-oxidant agents' effects on the ageing of polypropylene bags», *International Journal of Environmental Studies*, 77, 264-274, (2020).
- [91] H. Jan-Chan and X. Junke, « Thermal degradation of polypropylene in a capillary rheometer», *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 52, 203-209, (2003).
- [92] M. Hakkarainen and A.C. Albertsson, « Environmental degradation of polyethylene». *Advances in Polymer Science*, 169, 177-199, (2004).
- [93] G. Fechine and N. Demarquette, « Cracking formation on the surface of extruded photodegraded polypropylene plates», *Polymer Engineering and Science*, 48(2), 365-372, (2008).
- [94] G. Fechine, D. Rosa, M. Rezende and N. Demarquette, « Effect of UV radiation and pro-oxidant on PP biodegradability», *Polymer Engineering & Science*, 49(1), 123-128, (2009).
- [95] S. Bonhomme, A. Cuer, A. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme and G. Scott, « Environmental biodegradation of polyethylene», *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 441-452, (2003).
- [96] Y. Leong, M.A. Bakar, Z.M. Ishak and A. Ariffin, « Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment», *Polymer Degradation and Stability*, 83(3), 411-422, (2004).

Références bibliographiques

- [97] M.D.H. Beg and K.L. Pickering, « Accelerated weathering of unbleached and bleached Kraft wood fibre reinforced polypropylene composites», *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1939-1946, (2008).
- [98] J. Li, R. Yang, J. Yu and Y. Liu « Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites», *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 84-89, (2008).
- [99] I. Craig, J. White and P.C. Kin, « Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene», *Polymer*, 46(2), 505-512, (2005).
- [100] D. Lacey and V. Dudler, « Chemiluminescence from polypropylene. Part 1: Imaging thermal oxidation of unstabilised film», *Polymer Degradation and Stability*, 51(2), 101-108, (1996).
- [101] I. Yakimets, D. Lai and M. Guigon, « Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples», *Polymer Degradation and Stability*, 86(1), 59-67, (2004).
- [102] M.M. Stark and L.M. Matuana, « Surface chemistry and mechanical property changes of wood-flour/high-density-polyethylene composites after accelerated weathering», *Journal of Applied Polymer Science*, 94(6), 2263-2273, (2004).
- [103] J. Chan and S. Balke, « The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses», *Polymer Degradation and Stability*, 57(2), 135-149, (1997).
- [104] M. Rabello and J. White, « Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene- I. Chemi-crystallization», *Polymer* 38(26), 6379-6387, (1997).
- [105] L. Tang, Q. Wu and B. Qu, «The effects of chemical structure and synthesis method on photodegradation of polypropylene», *Journal of Applied Polymer Science*, 95(2), 270-279, (2005).
- [106] M. Rabello and J. White, « Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene—II. Re-crystallization of degraded molecules», *Polymer*, 38(26), 6389-6399, (1997).
- [107] F.Bensaad and N. Belhaneche-Bensamra, « Etude du vieillissement de nouvelles formulations à base du polypropylène, de l'amidon et d'un agent pro-oxydant», thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, (2018).

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE I

ANALYSES DU SOL

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

La mesure s'effectue à l'aide d'une électrode de verre combinée trempant dans une suspension de sol dans un rapport 1 volume sol /5 volumes eau.

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

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

- a. On pèse 10 g de terre et on les place dans un bécher auquel on rajoute 50 ml d'eau oxygénée, l'attaque à froid commence alors, on porte ensuite ce bécher sur une plaque chauffante et on le couvre avec un verre de montre. La réaction est terminée lorsque la mousse disparaît et qu'aucune bulle d'oxygène ne vient crever à la surface.
- b. On fait passer la terre dans les flacons à sédimentation au moyen d'un jet de pissette d'eau distillée, on rajoute 50 ml de la solution dispersante d'hexamétaphosphate de sodium et 1 ml d'ammoniaque pure puis on complète à 1 L avec de l'eau distillée.
- c. On agite pendant deux heures à l'agitateur rotatif à allure modérée.
- d. On agite ensuite énergiquement par retournements en s'assurant que tout le dépôt qui a pu se former au fond de l'allonge est entièrement remis en suspension.
- e. Après 5min19 sec à 16°C (d'après le tableau affiché au laboratoire qui relie chaque température avec le temps correspondant), on prélève à 10 cm de profondeur une partie aliquote de la fraction **argile limon**; on remonte la pipette et on vide son contenu dans une capsule tarée, on évapore à sec, on sèche à l'étuve à 105°C et on pèse le résidu sec.
- f. On opère exactement de la même façon après repos de six heures (à 16°C), on adopte la profondeur correspondante.

ANNEXES

- g. Ensuite, on fait passer la suspension sur un tamis à 16 mailles de 50 μ en entraînant et lavant les sables sur le tamis par un courant d'eau ordinaire.
- h. On rassemble le sable d'un côté du tamis puis on les faire passer dans une capsule par un jet de pissette.
- i. On lave les sables à l'eau par décantation pour éliminer les débris de racines restés sur le tamis et on les sèche à l'étuve à 105°C.
- j. Après séchage, on sépare les sables fins des sables grossiers par tamisage à sec au tamis de 200 μ puis on pèse ces deux fractions.
- k. Les limons grossiers s'obtiennent par différence après les calculs.

CALCULS

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

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

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

$$SF (\%) = \frac{PX \cdot 100}{10} * \text{coefficient de correction}$$

$$SG (\%) = \frac{PX \cdot 100}{10} * \text{coefficient de correction}$$

Avec

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

P_x : poid de l'échantillon

P₀ : poid de dispersant (hexamétaphosphate de sodium)

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

- a) On place les anneaux remplis de terre (10g) sur la plaque poreuse et laisser imbiber la terre 24 heures dans de l'eau déminéralisée par ascension capillaire (l'eau arrive à moitié hauteur de l'anneau).
- b) La mesure est faite en double exemplaire.
- c) Disposer la plaque dans l'enceinte de la presse à plaque et ajuster le bouchon du tuyau d'écoulement.

ANNEXES

d) Mettre sous pression pendant 24 heures, en retenant la valeur du PF la plus élevée des deux conditions suivantes pour l'argile et l'argile + limon fin.

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

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

Tableau D.1 : Capacité de rétention en eau

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

CALCUL

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

Avec :

$$HR(\%) = \frac{a-b}{b-c}$$

a : boîte à tare+terre humide.

b : boîte à tare+terre sèche.

c : boîte à tare.

B.4. DETERMINATION DU PHOSPHORE ASSIMILABLE (ISO 11263)

Le dosage de phosphore assimilable se fait en trois étapes :

Etape 1 : L'extraction

- Peser 5g de terre fine, ajouter 100ml de NaHCO₃ (0.5N).
- Ajouter une pincée de charbon actif jusqu'à l'obtention d'une solution claire
- Agiter pendant 1h puis filtrer.

Etape 2 : Complexation et réduction.

- Prélever 5ml du filtrat.

ANNEXES

- b. Ajouter 3 ml du réactif chloro-sulfo-molybdique et laisser le CO₂ se dégager.
- c. Ajouter 15ml d'eau distillée.
- d. Ajouter 2 ml d'acide ascorbique, puis chauffer au bain marie à 80°C pendant 5mn, jusqu'au développement d'une couleur bleue. (nous on a chauffé entre nos mains)

Etape 3 : dosage par calorimétrie

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

CALCUL

Le phosphore assimilable dosé est exprimé sous la forme de **P₂O₅** en ppm.

La formule de calcul est la suivante :

$$P_2O_5 \text{ (ppm)} = \frac{X}{1000} \cdot \frac{U}{V} \cdot \frac{V}{P} \cdot 1000$$

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

U : volume colorimétrique (25ml)

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

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

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

B.5. DOSAGE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL

- a. On pèse 0.25 g de terre séchée à l'air libre qu'on la met dans un ballon de 250 ml puis on ajoute : 10 ml de la solution de bichromate de potassium (0,2 N)
15 ml de la solution d'acide sulfurique concentré.
- b. On couvre le ballon par un verre de montre et on le place sur un chauffe ballon.
- c. Après la chute de la première goutte d'eau, on compte 5 minutes et on retire le ballon ;
- d. On laisse refroidir et on transverse son contenu dans une fiole jaugée de 100ml puis on complète avec de l'eau distillée ;
- e. On prélève 20 ml de cette solution et on les transverse dans un bécher en verre qu'on lui rajoute : 150 ml d'eau distillée ;
0,5 g de NaF. 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine.
- f. En agitant, on titre l'excès de bichromate avec le sel de Mohr jusqu'à obtention d'une couleur bleu verte.
- g. On refait le même mode opératoire avec un témoin (sans terre fine).

ANNEXES

CALCUL

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

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

Avec :

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

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

V : volume de l'aliquote (20ml)

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

CO : carbone organique (%)

B.6. DOSAGE DE L'AZOTE TOTAL (ISO 11261)

Ce dosage se fait en deux étapes :

Etape 1 : Minéralisation

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

Etape 1 : Distillation et dosage

- a. Dans un Erlen on met 10 ml de l'acide borique à 2% et 3 gouttes d'indicateur coloré.
- b. On plonge le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation dans la solution contenant dans l'Erlen.
- c. Après avoir l'agiter, on prélève 20 ml de la solution de la terre (la solution mère) qu'on le met dans le matras de KJELDAHL.
- d. On ajoute à ce dernier 20 ml de la soude (1N) puis on commence à chauffer et distiller jusqu'à ce que 50 ml de distillat soit recueillis.
- e. On abaisse l'Erlen et on lave le tube avec de l'eau distillée.

ANNEXES

f. Le dosage des NH_3 se fait par titrage avec l'acide sulfurique (0.005N).

g. On arrête le dosage quand la couleur bleu disparaît.

h. L'essai à blanc a été fait avec la même quantité de réactifs.

CALCUL

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

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

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

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

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

P : poids de l'échantillon.

V : volume de la fiole jaugée (100 ml)

v : volume prélevé de la fiole (20 ml)

ANNEXE II

ANALYSE MICROBIOLOGIQUE :

Préparation des dilutions

Préparer des tubes à essais contenant chacun neuf millilitres d'eau physiologique stérile.

Préparer la solution mère en mélangeant un gramme de sol sec avec dix millilitres d'eau physiologique stérile, agiter la solution.

Préparer, à partir de cette suspension, une série de dilutions.

Prélever à l'aide d'une micropipette un millilitre de la solution mère et la transférer dans le deuxième tube contenant neuf millilitres d'eau physiologique, pour obtenir une dilution de 10^{-1} , prélever ensuite un millilitre du deuxième tube et le transférer dans un troisième tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} et ainsi de suite, jusqu'à une dilution de 10^{-6} .

Dénombrement des colonies de bactéries

En milieu stérile, prélever un millilitre de chaque dilution à l'aide d'une micropipette et verser ensuite dans la gélose nutritive.

ANNEXES

□ Après une incubation de 48 heures à 37°C, les colonies sont dénombrées manuellement et à l'œil nu. Il faut que le nombre d'UFC soit significatif entre 30 et 300.

ANNEXE III

**Tableau A.2 : Caractérisation par spectrométrie atomique du pro oxydant X
fourni par la société SASACE**

Elément	C mg/g d'APO X
Hg	$1,86 \cdot 10^{-3}$
Pb	$0,01 \cdot 10^{-3}$
Na	$2,31 \cdot 10^{-3}$
K	$0,05 \cdot 10^{-3}$
Cd	0,00
Zn	$3,20 \cdot 10^{-3}$
Mg	$0,55 \cdot 10^{-3}$
Co	$0,52 \cdot 10^{-3}$
Ag	$0,02 \cdot 10^{-3}$
Cu	0,00
Ni	$0,02 \cdot 10^{-3}$