

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire des Sciences et Techniques
de l'Environnement



Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme
D'Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

Thème :

**ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE NOUVELLES FORMULATIONS DE
POLYPROPYLENE OXO DEGRADABLES DANS LE SOL**

Présenté par : Mlle HAROUN Chanez

Soutenu le : 13/ 07/2021, devant le jury :

Président :	KERCHICH Yacine	MCA	ENP
Promotrices :	BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
	SAIDI Amina	chargée de recherches	CDER
Examinatrice :	DJELLOULI Naima	MCB	ENP

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

ENP 2021

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire des Sciences et Techniques
de l'Environnement



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme

D'Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

Thème :

**ETUDE DU VIEILLISSEMENT DE NOUVELLES FORMULATIONS DE
POLYPROPYLENE OXO DEGRADABLES DANS LE SOL**

Présenté par : Mlle HAROUN Chanez

Soutenu le : 13/ 07/2021, devant le jury :

Président :	KERCHICH Yacine	MCA	ENP
Promotrices :	BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
	SAIDI Amina	chargée de recherches	CDER
Examinatrice :	DJELLOULI Naima	MCB	ENP

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

ENP 2021

الملخص:

في إطار هذا العمل، تم التركيز على دراسة قدرة المضافات المؤيدة للأوكسدة و النخور الأولي بواسطة الإشعاع الشمسي للحث على التحلل البيولوجي للبوليبروبيلين (PP) للقيام بذلك، تم استخدام نوعين (02) من المواد المؤكسدة: ستيرات الحديد والبنزوين. تم أخذ ثلاث تركيبات طبيعية العمر في الاعتبار: PP وحده، PP يحتوي على ستيرات الحديد و PP المحتوي على البنزوين. للمقارنة، تم اعتبار نفس التركيبات التي لم تتقدم في العمر بشكل طبيعي كعناصر تحكم. تم دفن هذه التركيبات في مكب النفايات لمدة ثلاثة (03) أشهر

من أجل متابعة تطور التحلل البيولوجي للمواد المستخدمة، تم أخذ عينات منتظمة متبوعة بتحليلات بيولوجية وفيزيائية كيميائية للمادة والوسط (العد الميكروبي، قياس درجة الحموضة، التغير في الكتلة، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، المسح المجهر الإلكتروني، الفحص المجهر البصري)

أكد لنا تحليل النتائج التي تم الحصول عليها عدم قابلية التحلل الحيوي للبوليبروبيلين غير المعبأ مع عدم فقدان الكتلة ولكن أيضاً فعالية ستيرات الحديد في تحسين التحلل الحيوي للبوليبروبيلين

الكلمات المفتاحية: البوليبروبيلين، التحلل الضوئي، التحلل البيولوجي، المؤكسدة، النخور، التربة

Abstract:

As part of this work, the main focus was on the study of the ability of pro-oxidant additives and preliminary aging to solar radiation to enhance the biodegradability of polypropylene (PP). To do this, two (02) pro-oxidant types were used: iron stearate, and benzoïn. Three naturally aged formulations were considered: PP alone, PP containing iron stearate and PP containing benzoïn. By way of comparison, the same formulations not naturally aged were considered as controls. These formulations were buried in landfill for three (03) months.

In order to follow the evolution of the biodegradation of the material used, regular samples were taken and followed by biological and physicochemical analyzes (microbial count, pH measurement, variation in mass, infrared spectroscopy, optical microscopy).

Analysis of the results confirmed the non-biodegradability of PP (T) with no loss of mass but also the effectiveness of iron stearate in improving the biodegradation of PP.

Key words: biodegradation, pro-oxidants, polypropylene, photo-degradation, aging.

Résumé :

Dans le cadre de ce travail, l'accent a été porté sur l'étude de la capacité des additifs pro-oxydants et le vieillissement préliminaire au rayonnement solaire à provoquer la biodégradabilité du polypropylène (PP). Pour ce faire, deux (02) types de pro-oxydants ont été utilisés : stéarate de fer et benzoïne. Trois formulations vieilles naturellement ont été considérées : PP seul, PP contenant le stéarate de fer et PP contenant la benzoïne. A titre de comparaison, les mêmes formulations non vieilles naturellement ont été considérées comme témoins. Ces formulations ont été enfouies dans un sol de décharge pendant trois (03) mois.

Afin de suivre l'évolution de la biodégradation, des prélèvements réguliers ont été effectués et ont subi des analyses biologiques, et physico-chimiques (dénombrement microbien, mesure du pH, variation de masse, spectroscopie infrarouge, microscopie optique).

L'analyse des résultats obtenus a confirmé la non-biodégradabilité du polypropylène non vieilli avec une perte de masse inexistante mais aussi l'efficacité du stéarate de fer pour améliorer la biodégradation du PP.

Mots clés : biodégradation, agents pro-oxydants, polypropylène, photo-dégradation, vieillissement.

Dédicaces

A mes chers parents qui m'ont tout donné et

qui ont su avec leurs précieux conseils m'inspirer le sens de la vie.

A mes frères et sœurs.

A mon grand-père qui s'est montré présent le long de mes études.

A ceux qui m'ont aidée de près et de loin

A toutes mes amies....

HAROUN Chanez

Remerciements

Dieu merci de m'avoir donné la force et la volonté d'accomplir ce mémoire.
Merci de m'avoir donné la détermination quand tout semblaient perdus.

Je souhaite remercier Mme N.BELHANECHÉ, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de m'avoir accordé confiance, patience et temps pour le bon déroulement de mon travail.

J'accorde ma profonde gratitude à Mme A.SAIDI pour son encadrement, sa disponibilité, son aide mais aussi pour sa patience. Je vous remercie de m'avoir accompagné tout au long du projet et d'avoir répondu présente à chaque étape éminente de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr Y.KERCHICH pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je remercie également Mme N.DJELLOULI pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je souhaite remercier Mme Z.KAHLERASSE pour son aide dans la caractérisation par spectroscopie FTIR, Mme R.SALLAH pour son aide dans l'étude microbiologique, Mme N.LARDJANE pour ses orientations et ses conseils pour le travail, les ingénieurs de laboratoire pour leur disponibilité, notamment, Reda, Mohamdi et Mahieddine et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Et enfin je remercie du fond du cœur mes parents et mon grand-père qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont soutenue le long de mon parcours. Je remercie aussi mon frère et ma sœur pour m'avoir encouragée à surmonter les obstacles rencontrés.

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES SCHEMAS

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE	12
CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	14
I.1. DEFINITION DES POLYMERES.....	15
I.2. DEFINITION DU POLYPROPYLENE	15
I.3. CONFIGURATION CHIMIQUE DU PP	16
I.3.1. Polypropylène isotactique	16
I.3.2. Polypropylène syndiotactique	17
I.3.3. Polypropylène atactique	17
I.4. CARACTERISTIQUES DU PP.....	17
I.4.1. Caractéristiques physiques	17
I.4.2. Caractéristiques mécaniques	17
I.4.3. Caractéristiques thermiques	18
I.4.4. Caractéristiques chimiques.....	18
I.5. LA CRISTALLISATION DU POLYPROPYLENE	19
I.6. APPLICATIONS.....	19
I.7. LES ADDITIFS DE MISE EN ŒUVRE.....	20
I.8. VIEILLISSEMENT DES POLYMERES	20
I.8.1. Définition	20
I.8.2. Types de vieillissement	20
I.8.3. Mécanisme de vieillissement des polymères.....	21
I.9. LA BIODEGRADATION.....	23
I.9.1. Les étapes de la biodégradation d'un polymère	23
I.9.2. Test de biodégradation	24
I.10. POLYMERES OXOBIODEGRADABLES.....	25
I.10.1. Définition	25
I.10.2. Processus de dégradation.....	14
I.10.3. Les additifs fragilisants (pro-oxydants).....	26
I.10.4. Techniques analytiques de caractérisation du vieillissement	26
I.11. MECANISME DE BIODEGRADATION DU POLYPROPYLENE	16
I.12. LE SOL	27
I.12.1. Définition	27
I.12.2. Composition du sol.....	27
I.12.3. La matière organique.....	27
I.12.4. Les constituants minéraux	28
CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE	29
II.1. INTRODUCTION	30
II.2. DESIGNATION DES MATERIAUX ET PRODUITS UTILISES	30
II.3. SOL UTILISE ET SA CARACTERISATION	32
II.3.1. Mesure du pH.....	33
II.3.2. Mesure du taux d'humidité du sol.....	33
II.3.3. Mesure de la matière organique	33

II.4. TEST D'ENFOUISSEMENT DANS LE SOL.....	34
II.5. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS APRES ENFOUISSEMENT	35
II.5.1. Evolution de la perte de masse.....	35
II.5.2. Analyse microbiologique	35
II.5.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FTIR).....	35
II.5.4. Analyse par microscopie optique.....	36
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	37
III.1. CARACTERISTIQUES DU SOL UTILISE.....	38
III.2. EVOLUTION DE LA PERTE DE MASSE APRES ENFOUISSEMENT DANS LE SOL	38
III.2.1. Cas du PP seul vieilli et non vieilli	38
III.2.2. Cas du PP contenant du stéarate de fer vieilli et non vieilli.....	39
III.2.3. Cas du PP contenant la benzoïne vieilli et non vieilli	40
III.2.4. Evolution de la perte de masse globale.....	41
III.3. EVOLUTION DU DENOMBREMENT DES GERMES	43
III.3.1. Cas du PP seul	43
III.3.2. Cas du F2 et F2(T).....	44
III.3.3. Cas du F3 et F3(T).....	45
III.3.4. Dénombrement des germes pour l'ensemble de l'expérience.....	47
III.4. EVOLUTION DU PH	48
III.5. ANALYSE AU MICROSCOPE OPTIQUE	49
III.5.1. Cas du PP(T).....	49
III.5.2. Cas du PP.....	50
III.5.3. Cas de la formulation F2(T)	50
III.5.4. Cas de la formulation F2.....	51
III.5.5. Cas de la formulation F3(T)	52
III.5.6. Cas de la formulation F3.....	52
III.6. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	53
III.6.1. Analyse infrarouge du PP(T)	53
III.6.2. Cas du PP.....	55
III.6.3. Cas de la formulation F2(T)	56
III.6.4. Cas de la formulation F2.....	57
III.6.5. Cas de la formulation F3(T)	59
III.6.6. Cas de la formulation F3.....	60
CONCLUSION GENERALE	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	65
ANNEXE.....	70

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les propriétés utiles du polypropylène dans les applications.....	19
Tableau I.2 : Différents niveaux d'information sur les polymères biodégradables.....	26
Tableau II.1 : caractéristiques du stéarate de fer.....	30
Tableau II.2 : caractéristiques de la benzoïne.....	30
Tableau III.1 : Composition du sol utilisé.....	38
Tableau III.2 : Présentation de l'évolution du pH du sol en fonction des formulations et du temps d'enfouissement.....	48
Tableau III.3 : Les types spécifiques de liaisons en fonction des bandes d'absorption pour le PP(T).	54
Tableau III.4 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le PP.....	55
Tableau III.5 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le F2(T).....	57
Tableau III.6 : Les types spécifiques de liaisons en fonction des bandes d'absorption pour le F2.	58
Tableau III.7 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le F3(T).....	60
Tableau III.8 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le F3(T)	61
Tableau A.1 : Tableau explicatif des résultats obtenus suivant chaque dilution.....	73

Liste des figures

Figure I.1 : Spectre solaire selon la Norme ISO 4321-2	22
Figure II.1 : Illustration du vieillissement naturel des échantillons.....	31
Figure II.2 : Echantillons du polypropylène non vieilli PP(T) (à gauche) et vieilli PP (à droite) avant le test d'enfouissement.....	31
Figure II.3 : Echantillons du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) (à gauche) et vieilli F2 (à droite) avant le test d'enfouissement.....	32
Figure II.4 : échantillons du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) (à gauche) et vieilli F3 (à droite) avant le test d'enfouissement.....	32
Figure II.5 : Enfouissement des formulations dans le sol.....	34
Figure III.1 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons du polypropylène vieilli PP et du polypropylène non vieilli PP(T) en fonction du temps d'enfouissement.....	39
Figure III.2 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 et du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) en fonction du temps d'enfouissement.....	40
Figure III.3 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons du polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 et du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) en fonction du temps d'enfouissement.....	41
Figure III.4 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons vieillis et non vieillis des différentes formulations en fonction du temps d'enfouissement.....	42
Figure III.5 : Evolution de la croissance bactérienne du sol où a été enfoui le polypropylène vieilli PP en fonction du temps d'enfouissement.....	44
Figure III.6 : Evolution de la croissance bactérienne du sol où ont été enfouies les formulations du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 et du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) en fonction du temps d'enfouissement.....	45
Figure III.7 : Evolution de la croissance bactérienne du sol où ont été enfouies les formulations du polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 et du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) en fonction du temps d'enfouissement.....	46
Figure III.8 : Evolution de la croissance bactérienne pour tous les échantillons vieillis et non en fonction du temps d'enfouissement.....	47
Figure III.9 : Images du microscope optique pour le polypropylène non vieilli PP(T) avant enfouissement (A) et après enfouissement (B).....	49

Figure III.10 : Images du microscope optique pour le polypropylène vieilli PP avant enfouissement (C) et après enfouissement (D).....	50
Figure III.11 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) avant enfouissement (E) et après enfouissement (F).....	51
Figure III.12 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 avant enfouissement (G) et après enfouissement (H).....	51
Figure III.13 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) avant enfouissement (I) et après enfouissement (J).....	52
Figure III.14 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 avant enfouissement (K) et après enfouissement (L).....	53
Figure III.15 : Spectres infrarouges du polypropylène non vieilli PP(T) avant et après enfouissement.....	54
Figure III.16 : Spectres infrarouges du polypropylène vieilli PP avant et après enfouissement.....	55
Figure III.17 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) avant et après enfouissement.....	56
Figure III.18 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 avant et après enfouissement.....	58
Figure III.19 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) avant et après enfouissement.....	59
Figure III.20 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 avant et après enfouissement.....	61
Figure A.1 : Schéma explicatif des dilutions.....	72
Figure A.2 : Schéma explicatif du dépôt de la dilution à la surface du milieu de culture.....	72
Figure A.3 : Schéma explicatif de l'étalement de la dilution à la surface du milieu de culture à l'aide du râteau.....	72
Figure A.4 : Schéma explicatif des résultats après incubation.....	73

Liste des Schémas

Schéma I.1 : Processus de polymérisation du polypropylène.....	16
Schéma I.2 : Les différentes structures du polypropylène et leurs caractéristiques.....	17
Schéma III.1 : Structure de la molécule de la benzoïne.....	43
Schéma III.2 : Structure de la molécule de stéarate de fer.....	43

Liste des abréviations

- °C : degré Celsius
- FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier
- iPP : polypropylène isotactique
- IR : infra rouge
- PE : polyéthylène
- PP : polypropylène
- PPs : polypropylènes
- PS : polystyrène
- PVC : poly chlorure de vinyle
- Tf : température de fusion
- Tv : température de transition vitreuse
- UV : ultraviolet

Introduction générale

Légères, résistantes, peu chères et très disponibles sur les marchés, les matières plastiques font partie intégrantes de notre vie quotidienne. Des emballages aux vêtements, en passant par les appareils médicaux, le plastique est partout. Sa facilité à être développé avec pratiquement toutes les combinaisons de propriétés afin de pouvoir convenir à tous types d'applications fait que cette matière rencontre un succès foudroyant dans le monde entier [1]. Toutefois, l'utilisation accrue de cette dernière qui n'est pas biodégradable engendre une accumulation disproportionnée dans l'environnement. Selon les chiffres donnés par WWF (Fonds mondial pour la nature) en 2016 [2], 63 % des déchets plastiques dans le monde sont gérés suivant les décharges contrôlées, le recyclage et l'incinération. En contrepartie, 37 % sont mal gérés, cela se traduit par : des déversements à ciel ouvert, déchets et décharges non contrôlés. Les derniers chiffres sont d'autant plus alarmants. En 2018, la production mondiale du plastique a battu un nouveau record. En effet la fédération « PlasticsEurope » qui réunit les producteurs de la filière, a affirmé qu'elle avait atteint un total de 359 millions de tonnes, soit une augmentation de 3,2% en un an [3].

L'arrêt brutal des activités économiques entraîné par le confinement mondial dû au virus Covid 19 a provoqué quelques évolutions positives sur le plan environnemental : l'assainissement de la couche d'ozone et l'amélioration de la qualité de l'air et des eaux. Toutefois, le plastique marque un retour en force, une croissance dans la production et la consommation de matériel plastique à usage unique a été observée. Cette hausse se traduit aussi bien dans l'usage hospitalier que domestique et va probablement continuer à s'accroître en générant des milliers de tonnes de déchets [4].

L'utilisation des polymères biodégradables serait intéressante pour diminuer l'accumulation dans l'environnement et la pollution visuelle en diminuant le temps de dégradation dans les décharges [5, 6]. Malheureusement, les bio-polymères possèdent des propriétés médiocres avec un coût 2 à 10 fois supérieur aux polymères issus de la pétrochimie tels le PP et le PE [7].

Un autre mode est alors exploré afin de rendre les polymères synthétiques (PP, PE...) oxo-bio dégradables (photo dégradation). Il consiste à additionner une quantité de pro-oxydant pour assurer la fragmentation du polymère synthétique lorsqu'il est placé à l'extérieur [8].

Les pro-oxydants se trouvent souvent sous forme de stéarates d'un métal de transition (Fe, Mn, Co) et possèdent une capacité remarquable de décomposer les hydro-péroxydes formés au cours de la dégradation du polymère [9].

Le PP est un polymère synthétique connu comme non biodégradable car il est constitué de grosses molécules telles qui ne peuvent pas facilement entrer dans les cellules des micro-organismes. Par conséquent, le PP est difficile à métaboliser dans les micro-organismes. Mais s'il se dégrade spontanément en composés de faible poids moléculaire, la biodégradabilité

apparaît certainement [10]. Toutefois, les travaux sur la biodégradation de ce polymère par les pro-oxydants sont peu cités.

Ce travail porte sur l'étude du comportement de différentes formulations de polypropylène oxodégradables dans le sol. Pour cela, deux pro-oxydants ont été considérés : stéarate de fer et benzoïne.

Un essai d'enfouissement dans le sol des formulations déjà exposées au vieillissement naturel et non exposées a été réalisé afin d'étudier la biodégradabilité du PP. Des prélèvements réguliers ont été effectués et caractérisés.

Le présent manuscrit comprend trois chapitres :

- ❖ Le premier est consacré à des rappels bibliographiques concernant le polypropylène, les agents pro-oxydants, la photo et la biodégradation du PP.
- ❖ Le deuxième chapitre décrit les produits utilisés (PP, stéarate de fer, benzoïne), les méthodes de caractérisation des formulations et de suivi du sol.
- ❖ Le troisième chapitre développe tous les résultats de la caractérisation des formulations exposées et non exposées au vieillissement naturel avant et après leur enfouissement dans le sol.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre I : Partie Bibliographique

I.1. Définition des polymères

Les polymères sont constitués de longues chaînes d'atomes, généralement de carbone (ou de silicium), formant le squelette de la molécule sur lequel seront fixés d'autres atomes (H, O, N, Cl, S...) ou de groupements d'atomes appelés groupements latéraux. Les atomes du squelette sont liés par des liaisons covalentes. La cohésion entre les chaînes est assurée par les liaisons faibles et parfois par quelques liaisons covalentes (vulcanisation des caoutchoucs). Ils sont légers et le plus généralement mous, ils résistent mal aux hautes températures. Leurs propriétés mécaniques dépendent de l'architecture des chaînes atomiques. On distingue [11] :

- Les polymères thermoplastiques dont l'élasticité croît avec la température.
- Les polymères thermodurcissables rigides utilisés dans les matériaux composites
- Les élastomères ayant des propriétés élastiques remarquables.

Notre présente étude porte sur un type de polymère thermoplastique à savoir, le polypropylène.

I.2. Définition du polypropylène

Le polypropylène fait partie de la classe des polyoléfines (polymères aliphatiques saturés). Avec un tonnage de 21% du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), et le poly chlorure de vinyle (PVC) avec plus de 45 millions de tonnes en 2007 [12]. C'est aussi le premier polymère produit industriellement dans le monde à l'aide d'un catalyseur stéréospécifique du type Ziegler-Natta [13].

C'est aussi le premier polymère produit industriellement dans le monde à l'aide d'un catalyseur stéréospécifique du type Ziegler-Natta.

Le procédé de catalyse est le plus utilisé lors de la fabrication du PP. C'est un mode qui mène à l'obtention d'un PP plus cristallin et plus résistant appelé PP isotactique (iPP). La découverte et le développement de ces catalyseurs remontent à 1954 et reviennent aux deux chercheurs K.Ziegler et G.Natta [14].

Le PP est obtenu par la polymérisation du propylène avec, éventuellement en quantité mineure, un ou plusieurs co-monomères du type éthylène, butène ou hexène, à l'aide de catalyseurs organométallique de Ziegler Natta selon la réaction d'addition décrite dans le schéma I.1 [15].

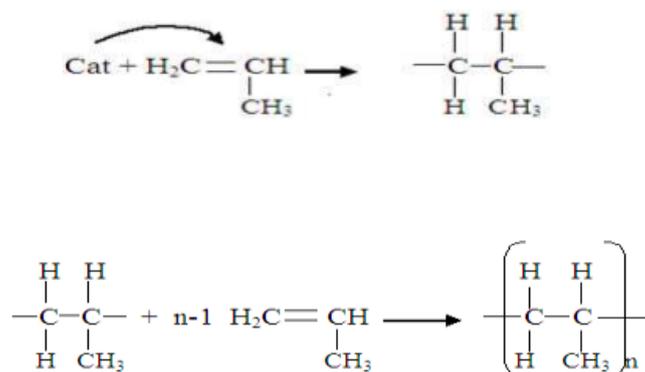


Schéma I.1 : Processus de polymérisation du propylène

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, propriétés et futures utilisations du polypropylène.

I.3. Configuration chimique du PP

Compte tenu du carbone asymétrique du monomère, la polymérisation du propylène peut conduire à une chaîne macromoléculaire possédant plusieurs types possibles de configuration spatiale : c'est à partir des résultats obtenus lors des premières synthèses de ce polymère que Natta a pu définir les notions de stéréorégularité.

On distingue alors trois types de PP, selon leur stéréochimie (Schéma I.2) [16] :

I.3.1. Polypropylène isotactique

Les groupements CH_3 des atomes de carbone tertiaire ont la même configuration stérique dans la chaîne polymérique. Le PP isotactique possède une cristallinité entre 70 et 80% et fond entre 165 et 170°C.

Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles ayant une structure essentiellement linéaire.

I.3.1.1. Homopolymères

Obtenus par la polymérisation du propylène uniquement. Ils ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.

I.3.1.2. Copolymères statistiques

Obtenus par copolymérisation du propylène et l'éthylène généralement (aussi du butène ou de l'hexène). Les unités monomères se succèdent dans un ordre aléatoire. Ces polymères sont plus souples.

I.3.1.3. Copolymères séquencés ou à blocs

Obtenus par polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Ils ont des caractéristiques optiques moindres que les homopolymères.

I.3.2. Polypropylène syndiotactique

La répartition des groupements CH₃ du carbone tertiaire se fait alternativement de chaque côté de la chaîne. Ce polypropylène n'a pas de débouché commercial à cause de son trop faible degré de cristallinité.

I.3.3. Polypropylène atactique

La répartition des groupes CH₃ du carbone tertiaire se fait au hasard le long de la chaîne polymérique. Ce polymère est soluble dans le n-heptane et l'éther éthylique à chaud. C'est un produit amorphe.

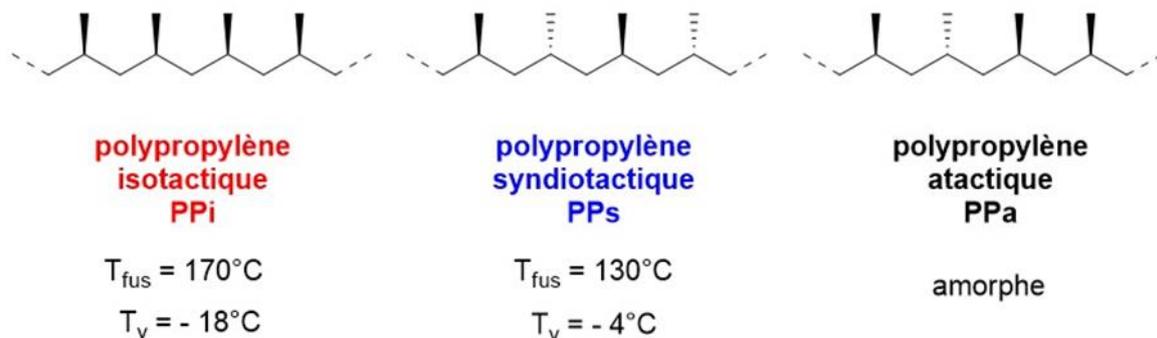


Schéma I.2 : Les différentes structures du polypropylène et leurs caractéristiques [17].

(T_{fus} = température de fusion ; T_v = température de transition vitreuse)

I.4. Caractéristiques du PP

Les caractéristiques du PP peuvent être classées suivant différentes catégories qu'on cite [18] :

I.4.1. Caractéristiques physiques

Masse volumique : comprise entre 0,89 et 0,915 g/cm³ (l'un des plus légers thermoplastiques usuels).

Taux de cristallinité : varie entre 60 et 70% (influencé par la structure moléculaire et les traitements thermiques).

La perméabilité : sa perméabilité à la vapeur d'eau est très faible, ce qui permet son emploi dans les films de protection contre l'humidité.

I.4.2. Caractéristiques mécaniques

Rigidité : rigidité élevée à température ambiante pour les polypropylènes homopolymères.

Résistance au choc : sa résistance augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température. Quand la masse moléculaire est faible, la tendance à la fragilité apparaît plus vite.

Dureté : bonne résistance à l'abrasion.

I.4.3. Caractéristiques thermiques

-La température de fusion théorique d'un polypropylène homopolymère 100 % isotactique est de 176°C. En pratique, les fractions inévitables de polypropylène atactique ramènent cette température à 165-170°C pour les polypropylènes homopolymères et copolymères séquencés commerciaux.

-La température de transition vitreuse T_v se situe entre -10-0°C.

I.4.4. Caractéristiques chimiques

-Grande stabilité chimique.

-Insolubles pour $T < 60^\circ\text{C}$

-Non attaquables par les acides, bases, solutions de sels.

-En présence de savons, détergents ou alcools, les PP présentent une excellente résistance à la fissuration sous contrainte.

-Bonne résistance à l'oxydation.

-Les PP sont sensibles à la dégradation par les rayons ultraviolets à l'état naturel [19].

I.5. La cristallisation du polypropylène

Le PP est un thermoplastique semi-cristallin, c'est-à-dire qu'il se compose de deux parties : l'une est cristalline, dans cette phase les chaînes sont arrangées régulièrement, l'autre phase est une phase amorphe où les molécules sont entassées de manière désordonnée. La structure la plus fréquente consiste en l'alternance de lamelles cristallines et de zones inter lamellaires amorphes. Les matériaux semi-cristallins peuvent se cristalliser lorsqu'ils se trouvent dans une température comprise entre leur température de transition vitreuse T_v et leur température de fusion T_f , mais seulement une partie des chaînes peut se cristalliser d'où l'apparition des 2 zones citées précédemment [20].

I.6. Applications

L'usage du polypropylène dans le monde est représenté en milliers de tonnes, cela prouve sa popularité et importance industrielle. [16] Le PP joue un rôle important et intervient dans beaucoup d'applications parmi lesquelles [21] :

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

Nous pouvons citer quelques propriétés utiles du polypropylène dans les applications (Tableau I.1) :

Tableau I.1 : Les propriétés utiles du polypropylène dans les applications [22]

Propriétés	Applications
faible conductivité thermique	matériau isolant
résistance à la pourriture	structure de génie civil
hydrophobicité	stock de couvre-couches ou de serviettes hygiéniques
Résistance chimique	filtres sanguins
résistance à la déformation	tapisserie
résistance aux insectes	sacs agricoles

I.7. 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 [23] :

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 [24].

I.8. Vieillessement des polymères

I.8.1. Définition

Le vieillissement est un ensemble de processus chimiques et physiques qu'un matériau subit au cours du temps et qui sont irréversibles sous l'influence d'un quelconque paramètre externe comme la température, les radiations UV ou encore des agents chimiques.

I.8.2. Types de vieillissement

I.8.2.1. Vieillessement naturel

Ce type de vieillissement est défini comme étant complexe et difficile à comprendre car beaucoup de facteurs peuvent influencer d'une manière simultanée. Ça peut être des facteurs extérieurs liés à l'environnement (effets des radiations solaires, des intempéries, de la température, de l'humidité, de l'oxygène...) ou des facteurs intérieurs liés aux polymères (effets de la structure chimique, des additifs...).

La dégradation d'un matériau polymère se traduit par une perte des propriétés mécaniques et physiques due aux modifications structurales. La vitesse de détérioration dépend à la fois des facteurs extérieurs liés à l'environnement et intérieurs liés au polymère [25].

I.8.2.2. **Vieillessement artificiel (accéléré)**

Le vieillissement accéléré a pour objectif l'obtention des éléments permettant d'élaborer un modèle de comportement à long terme, utilisable pour des prédictions de durée de vie du matériau [26].

L'accélération peut être provoquée par la chaleur, la lumière UV, l'effort mécanique ou un rayonnement d'énergie élevée. Dans le vieillissement accéléré, les facteurs climatiques sont intensifiés et appliqués à l'échantillon suivant un protocole précis et contrôlé. Les conditions qui sont le plus souvent manipulées sont les radiations, la température et l'humidité [26].

I.8.3. **Mécanisme de vieillissement des polymères**

Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés dans deux grandes catégories : les vieillissements physiques et chimiques.

I.8.3.1. **Vieillessement physique**

Le vieillissement physique est l'ensemble des processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée [28]. Donc, par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs [29].

On distingue deux mécanismes importants de vieillissement physique :

Selon la présence d'un élément extérieur comme [30] :

- La pénétration de petites molécules de solvant (eau) entre les macromolécules, ce qui détruit les liaisons secondaires entre celles-ci et accroît la mobilité moléculaire.
- La disparition de plastifiants par évaporation, biodégradation ou tout autre processus. Ceci provoque souvent une rigidité et une fragilisation du matériau.
- La fissuration sous contrainte mécanique en présence d'un tensioactif. Dans ce cas, un

Selon d'autres mécanismes qui se font sans apport d'éléments extérieurs : par exemple, une évolution de l'arrangement des chaînes moléculaires avec la température (après le refroidissement consécutif à une opération de mise en œuvre) provoquant la déstabilisation de l'état structural. On dit alors qu'il y a relaxation structurale. [30].

I.8.3.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique concerne tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique (thermo-oxydant), photochimique, radiochimique ou hydrolytique. Dans le cadre de cette étude, c'est plus particulièrement le vieillissement thermochimique et photochimique qui nous intéresse [31].

I.8.3.2.1. Vieillessement thermochimique des polymères

Le vieillissement thermochimique est, par convention, tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température [27]. Le spectre solaire selon la norme ISO4321-2 est illustré par la figure I.1

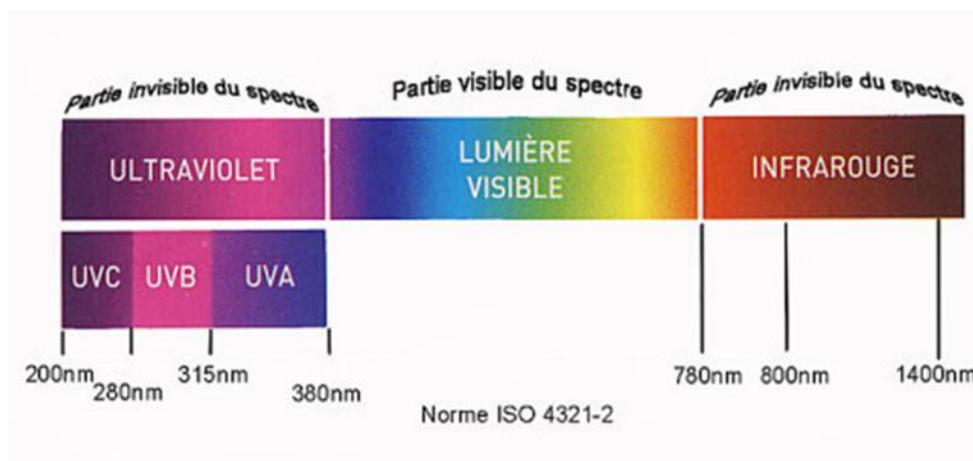
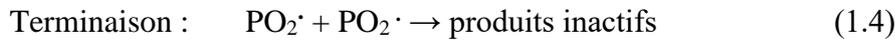
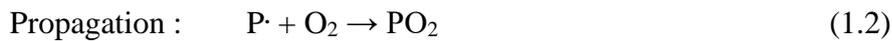
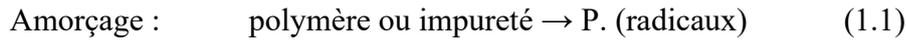


Figure I.1 : Spectre solaire selon la Norme ISO 4321-2

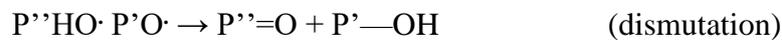
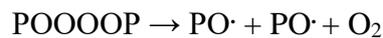
I.8.3.2.2. Vieillessement thermo-oxydant

L'oxydation se propage essentiellement par arrachement d'atomes d'hydrogène, et le classement des stabilités est, en général, celui des énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles [27].

La thermo-oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la chaleur en présence d'oxygène. Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un « schéma standard » des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [27] :



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



I.8.3.2.3. Vieillessement photochimique des polymères

Le rayonnement ultraviolet est le rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 100 et 400 nm. Le spectre solaire s'étend entre 200 nm et l'infrarouge. La partie comprise entre 200 et environ 300 nm est filtrée par l'atmosphère terrestre (la couche d'ozone). Nous nous intéressons donc essentiellement aux longueurs d'ondes du proche UV : $300 \leq \lambda \leq 400$ nm.

Le rayonnement visible ($\lambda \geq 400$ nm) et a fortiori l'IR ($\lambda \geq 800$ nm) ne sont pas assez énergétiques pour induire un vieillissement photochimique significatif dans les polymères industriels [32].

I.9. La biodégradation

C'est un phénomène de décomposition de la matière organique sous l'action des micro-organismes (bactéries, champignons, levures...) qui induit une perte des caractéristiques physico-chimiques de base du matériau biodégradé.

I.9.1. Les étapes de la biodégradation d'un polymère

Ces 3 étapes essentielles expliquent le phénomène de biodégradation [33] :

Fragmentation : cette étape présente l'ensemble de phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs, aboutissant à une désagrégation du polymère en morceaux de plus en plus de faible diamètre (micro-fragments).

C'est une étape susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau, ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier.

Bioassimilation : durant cette étape le polymère est utilisé comme nutriment par les constituants élémentaires de la biomasse (la micro faune et/ou flore) par voie métabolique des microorganismes.

Minéralisation : au cours de la minéralisation, les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les microorganismes en eau et en dioxyde de carbone dans les conditions aérobies, ou en eau et méthane dans les conditions anaérobies [34].

1.9.2. Test de biodégradation

Le suivi de la biodégradation est difficile à cause des nombreux paramètres qui doivent être pris en compte simultanément : nature du sol (granulométrie, teneur en éléments minéraux et organiques, pH, humidité et C/N), les conditions climatiques (température), la microfaune, etc. Pour une meilleure maîtrise de tous les paramètres, on modélise la biodégradation au laboratoire. Pour cela il est important de fixer certains paramètres de manière à se rapprocher le plus des conditions réelles.

On distingue deux catégories de tests de biodégradation :

Tests in vitro : le matériau est mis dans des conditions qui se rapprochent des conditions réelles. Les tests effectués sur le terrain sont plus proches des conditions naturelles, mais plus difficilement contrôlables à cause des paramètres externes (température, pH, humidité...).

Tests in situ : ce sont des tests en conditions naturelles. Les conditions environnementales sont idéales mais non maîtrisées ce qui rend le suivi compliqué.

Dans la plupart des cas, il est seulement possible d'évaluer les changements évidents de la structure du polymère ou de suivre la désintégration physique, en mesurant la perte de masse. Le fait que le matériau se casse en petits fragments qui doivent être quantitativement récupérés à partir du sol rend l'analyse complexe [7, 35].

I.10. Polymères oxobiodégradables

I.10.1. Définition

Les polymères oxobiodégradables 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.

Le mécanisme se déroule en deux étapes [36] :

- 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.

Le terme oxo-biodégradation est défini par le CEN (organisme européen de normalisation) comme : « Une dégradation résultant de l'oxydation et des phénomènes à médiation cellulaire, soit simultanément, soit successivement du polymère. ».

I.10.2. Processus de dégradation

La dégradation est un processus qui se déroule dans de nombreux matériaux. La vitesse dépend de l'environnement. Les plastiques en polyéthylène conventionnel (PE) et le polypropylène (PP) mettront généralement des décennies à se dégrader. Mais les produits oxobiodégradable utilisent un pro-dégradant qui accélère la dégradation moléculaire des polyoléfines et incorpore des atomes d'oxygène dans les molécules de bas poids moléculaire résultant. Cette modification chimique permet la dégradation du matériau par les micro-organismes d'origine naturelle.

Ce genre de plastique, une fois abandonné dans la nature, se dégrade en donnant des chaînes oxygénées de bas poids moléculaire au bout de 2-18 mois en fonction du matériau, de la température et d'autres facteurs dans l'environnement.

Le premier processus de dégradation en plastique oxo-traité est une scission de chaîne par oxydation qui est catalysée par les sels métalliques menant à (hydroxylées et carboxylées) des molécules à chaînes courtes. Les produits oxobiodégradables ne se dégradent pas immédiatement dans un environnement ouvert, car ils sont stabilisés pour donner au produit une durée de vie utile.

Un plastique « oxo-bio » a la même force que le plastique ordinaire, mais il se convertit automatiquement et entièrement en présence d'oxygène en des matériaux biodégradables après sa durée de vie utile désignée.

La lumière et les températures élevées ne sont pas nécessaires pour le processus de conversion, mais ils vont l'accélérer. Même l'humidité n'est pas nécessaire [37].

I.10.3. Les additifs fragilisants (pro-oxydants)

Les polyoléfines dégradables peuvent être obtenues en utilisant des additifs spéciaux, appelés pro-oxydants / pro-dégradants, qui peuvent être différents complexes d'ions de métaux de transition, en particulier Fe^{+3} , Co^{+2} et Mn^{+2} , sous forme de sels d'acides gras.

Le pro-oxydant / pro-dégradant peut accélérer la vitesse d'oxydation abiotique en catalysant une scission de chaîne par la lumière et / ou la chaleur. En particulier, la photo-oxydation peut être initiée par Fe^{+3} , et la dégradation thermo-oxydante peut être favorisée par Co^{+2} et Mn^{+2} . En conséquence, les produits de faible poids moléculaire d'oxydation sont formés rapidement, et ils sont prétendus être facilement biodégradés par les microorganismes. Ce mécanisme de dégradation est appelé oxo-dégradation. Ce terme se réfère à un processus en deux étapes consistant en une dégradation oxydative initiale (qui est normalement abiotique), suivie de la biodégradation des produits d'oxydation. Bien que les processus de dégradation abiotiques et biotiques se produisent simultanément, l'oxydation abiotique est considérée comme l'étape de détermination de vitesse de l'ensemble du processus. Avec une sélection appropriée de l'additif pro-oxydant / pro-dégradant et son chargement, il est prévu pour contrôler le temps d'induction nécessaire pour une application spécifique [38].

I.10.4. Techniques analytiques de caractérisation du vieillissement

Plusieurs techniques analytiques ont été utilisées pour surveiller l'étendue et la nature de l'oxo-biodégradation. Ces techniques de caractérisation sont destinées à étudier les propriétés physiques, mécaniques et chimiques du polymère avant et après la dégradation. Ce qui aidera à la compréhension de la mesure ainsi que le mécanisme de dégradation [47].

Le tableau I.2 résume les différentes techniques d'analyses utilisées selon les propriétés qu'on cherche à étudier lors des changements qui se déroulent dans la structure du polymère (soit la dégradation de celui-ci).

Tableau I.2 : Différents niveaux d'information sur les polymères biodégradables [47].

	Niveau d'information	Techniques analytiques
Les changements dans les propriétés du polymère	Propriétés physiques (macromoléculaire)	Perte de masse...
	Propriétés mécaniques (macroscopique)	Essai de traction, ...
	Propriétés de surfaces (microscopique)	MEB
	Propriétés chimiques	FTIR, UV, RMN...
	Réactifs intermédiaires	GC, CL...

I.11. Mécanisme de biodégradation du polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine non biodégradable [39, 40]. L'exposition au vieillissement naturel est une étape importante avant la biodégradation [41, 42]. La photo-oxydation augmente la biodégradabilité de la plupart des polymères [43, 44].

Les pro-oxydants accélèrent la photo et la thermo oxydation, ce qui conduit à une diminution du poids moléculaire et une formation de groupes hydrophiles. Les micro-organismes attaquent la partie carboxylique de polymère grâce à sa photo-oxydation, en libérant deux fragments de chaîne carbonique utilisés durant le cycle de biodégradation. Ce polymère devient un nutriment des micro-organismes si la masse moléculaire est inférieure à 1000 [45].

Les PPs non exposés à la lumière ne subissent pas de biodégradation ; par contre ceux exposés aux radiations UV se fragmentent et deviennent biodégradables, cela a été prouvé lors de l'étude de l'influence de la photo-oxydation du polypropylène sur la biodégradation faite par Fechine et Coll [46].

I.12. Le sol

I.12.1. Définition

Le sol est la formation naturelle de surface, à structure meuble et d'épaisseur variable, résultant de la transformation de la roche mère sous-adjacente sous l'influence de divers processus physiques, chimiques et biologiques, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants [33].

I.12.2. Composition du sol

Le sol se compose principalement de 4 éléments : composants organiques, composants minéraux, partie liquide formée d'eau et d'ions et enfin des gaz circulant dans les interstices du sol [33].

I.12.3. La matière organique

Cette partie comprend tous les constituants du sol formés d'hydrate de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Plus le sol est riche en matières organiques plus il développe une couleur foncée (naissance de l'humus) [33].

I.12.4. Les constituants minéraux

Ils proviennent de la roche-mère qui subit des phénomènes de désagrégation. Cette dernière se produit sous l'effet du vent, du gel ou de l'eau qui fractionnent la roche en morceaux de plus en plus petits, l'hydrate ou entraîne sa dissolution [33].

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter des produits utilisés, les conditions de vieillissement naturel et les conditions opératoires d'enfouissement dans le sol (au laboratoire), ainsi que, les méthodes expérimentales pour l'étude et la caractérisation des formulations après enfouissement par différents types d'analyses (spectroscopie FTIR, Microscopie optique, pH, perte de masse, analyses microbiologiques).

II.2. Désignation des matériaux et produits utilisés

Le polypropylène (homopolymère) utilisé dans cette étude est produit par la société SABIC (Saudi basic industries corporation). Son numéro de référence est 506P.

Les agents pro-oxydants sont le stéarate de fer et la benzoïne fournis respectivement par TCI (TOKYO CHEMICAL INDUSTRY) et Biochem Chemopharma dont les caractéristiques sont données dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau II.1 : Caractéristiques du stéarate de fer

propriétés	valeurs
N° CAS	555-36-2
Formule chimique	$C_{54}H_{105}FeO_6$
Masse molaire	906.27g/mol
Le point d'éclair	150 °C

Tableau II.2 : Caractéristiques de la benzoïne

propriétés	valeurs
N° CAS	119-53-9
Formule chimique	$C_{14}H_{12}O_2$
Masse molaire	212.25 g/mol
Point de fusion	132-135°C
essai	98%

Trois formulations vieilles naturellement pendant 8 mois (Figure II.1) ont été considérées : PP seul, PP contenant le stéarate de fer et le PP contenant la benzoïne. A titre de comparaison, les mêmes formulations non vieilles naturellement ont été considérées comme témoins.

Les figures II.2, II.3 et II.4 illustrent les photographies des échantillons étudiés.



Figure II.1 : Illustration du vieillissement naturel des échantillons.

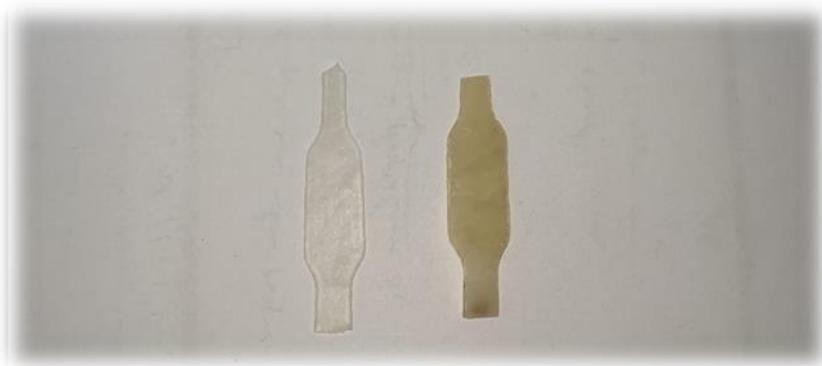


Figure II.2 : Échantillons du polypropylène non vieilli PP(T) (à gauche) et vieilli PP (à droite) avant le test d'enfouissement.



Figure II.3 : Echantillons du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) (à gauche) et vieilli F2 (à droite) avant le test d'enfouissement.



Figure II.4 : Echantillons du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) (à gauche) et vieilli F3 (à droite) avant le test d'enfouissement.

Les formulations oxodégradables du PP et le PP pur ont été exposées pendant 8 mois (de Décembre à Juillet) dans les conditions naturelles de température, d'humidité et de rayonnement solaire. Avant de les enfuir dans le sol au niveau du laboratoire. Le but étant de les fragiliser. Le nombre d'échantillons est de 22 pour chaque formulation étudiée.

II.3. Sol utilisé et sa caractérisation

Le sol utilisé dans notre étude a été prélevé à partir d'une décharge sauvage au niveau de la wilaya de **Dellys**.

Ce sol a été séché pendant 72 heures puis tamisé (granulométrie de 2 mm) afin d'éviter le colmatage et d'assurer l'aération aux bactéries mais aussi assurer une bonne perméabilité du sol.

La caractérisation du sol a été effectuée au **Bureau National d'Etudes pour le Développement Rural (BNEDER)**.

II.3.1. Mesure du pH

Le pH du sol est déterminé selon la norme NF X 31 103. Cette technique consiste à mesurer le pH d'une suspension de 50 ml d'eau distillée avec 5g d'échantillon de sol, sous agitation pendant 30 minutes.

Le pH mètre utilisé dans notre étude est le MODEL PHS-3E.

II.3.2. Mesure du taux d'humidité du sol

L'humidité est mesurée selon la norme NF X 31 102. Un échantillon d'une masse connue de sol est placé dans un bécher puis mis à sécher dans une étuve à 105°C pendant 1 heure. Le taux d'humidité du sol est calculé d'après l'équation II.1.

$$T.H = \frac{M_h - M_s}{M_s} \times 100 \quad (II.1)$$

Avec :

M_h : Masse du solide humide (g) ;

M_s : Masse du solide sec (g) ;

T.H : Humidité en pourcent (%) ;

II.3.3. Mesure de la matière organique

La quantité de matière organique a été mesurée selon la norme NF X 31 071. Une masse donnée de sol est introduite dans une étuve pendant 1 heure à la température de 105°C, puis dans un four à 550°C pendant 20 minutes. La quantité de matière organique est calculée d'après l'équation II.2 :

$$MO = \frac{M_s - M_c}{M_s} \times 100 \quad (II.2)$$

Avec :

M_c : Masse du sol après calcination (g) ;

MO : Matière organique en pourcentage (g) ;

II.4. Test d'enfouissement dans le sol

Les échantillons vieillis et non vieillis sont découpés en petits carrés avec une masse de l'ordre de 0,3 g et enfouis dans le sol dans des conditions ambiantes de température et d'humidité, en arrosant périodiquement pour reconstituer toute perte en raison de l'évaporation (80 ml d'eau distillée dans chaque cristallisoir chaque 2 jours).

La quantité de sol mise dans chaque cristallisoir est de 1,2 kg pour obtenir une profondeur de 2,5 cm. 22 échantillons de chaque formulation ont été enfouis (figure II.5).

Durant des intervalles de temps égaux estimés à dix jours, 1 échantillon de chaque formulation est retiré du sol, et bien nettoyé à l'aide d'un pinceau, puis caractérisé par microscopie optique, spectroscopie FTIR, et variation de la perte de masse.



Figure II.5 : Enfouissement des formulations dans le sol

- Eau distillée :

Pour le suivi de notre sol et le maintien de son humidité, l'arrosage a été effectué avec de l'eau distillée, l'étude se basant sur la biodégradabilité des formulations dans un sol de décharge. L'eau distillée a été utilisée pour simuler les conditions naturelles, c'est-à-dire l'eau de pluie.

II.5. Caractérisation des échantillons après enfouissement

II.5.1. Evolution de la perte de masse

L'évolution de la perte de masse a été suivie en fonction du temps d'enfouissement en utilisant la formule II.3 :

$$Perte\ de\ masse = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (II.3)$$

Avec :

M_t : Masse de l'échantillon prélevé au temps t après nettoyage (g) ;

M_0 : Masse initiale de l'échantillon (g) ;

La balance utilisée est de marque **KERN** avec une précision de 0.1 mg.

II.5.2. Analyse microbiologique

Le but de cette analyse est de suivre l'évolution de la croissance bactérienne au cours de l'enfouissement suivant la méthode de dénombrement des germes pour pouvoir en déduire la biodégradabilité de nos formulations et leur effet sur le sol. Le protocole complet est expliqué en **annexe**.

II.5.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est un outil puissant pour les caractérisations chimiques et physico-chimique des matériaux polymères.

La spectroscopie infrarouge est importante dans les analyses structurales des matériaux car elle permet de connaître les groupes fonctionnels présents dans les molécules.

Le spectromètre à transformée de Fourier est basée sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche [48].

La spectroscopie infrarouge est utilisée afin d'analyser les modifications structurales résultantes de l'enfouissement dans le sol.

L'analyse en mode ATR a été effectuée à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque Shimadzu traces 100 avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage de 40.

II.5.4. Analyse par microscopie optique

L'analyse microscopique permet d'agrandir et de visualiser l'image d'un objet de faibles dimensions, par la suite séparer les détails de cette image afin qu'elle soit observable par l'œil humain. L'analyse a été effectuée à l'aide d'un microscope Optika avec un grossissement de x4.

Chapitre III : Résultats et interprétations

III.1. Caractéristiques du sol utilisé

La composition du sol utilisé est donnée dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Composition du sol utilisé

Constituants	Valeurs
Argile %	14.67
Limon fin %	14.00
Limon grossier %	12.03
Sable fin %	15.75
Sable grossier %	43.56
pH (au 1/5)	8.24
N total %	6.66
C/N	3.03
C %	2.00
MO %	3.44
Humidité %	2.87

III.2. Evolution de la perte de masse après enfouissement dans le sol

III.2.1. Cas du PP seul vieilli et non vieilli

La figure III.1 représente l'évolution de la perte de masse pour les échantillons du PP vieilli et non vieilli PP(T) en fonction du temps d'enfouissement.

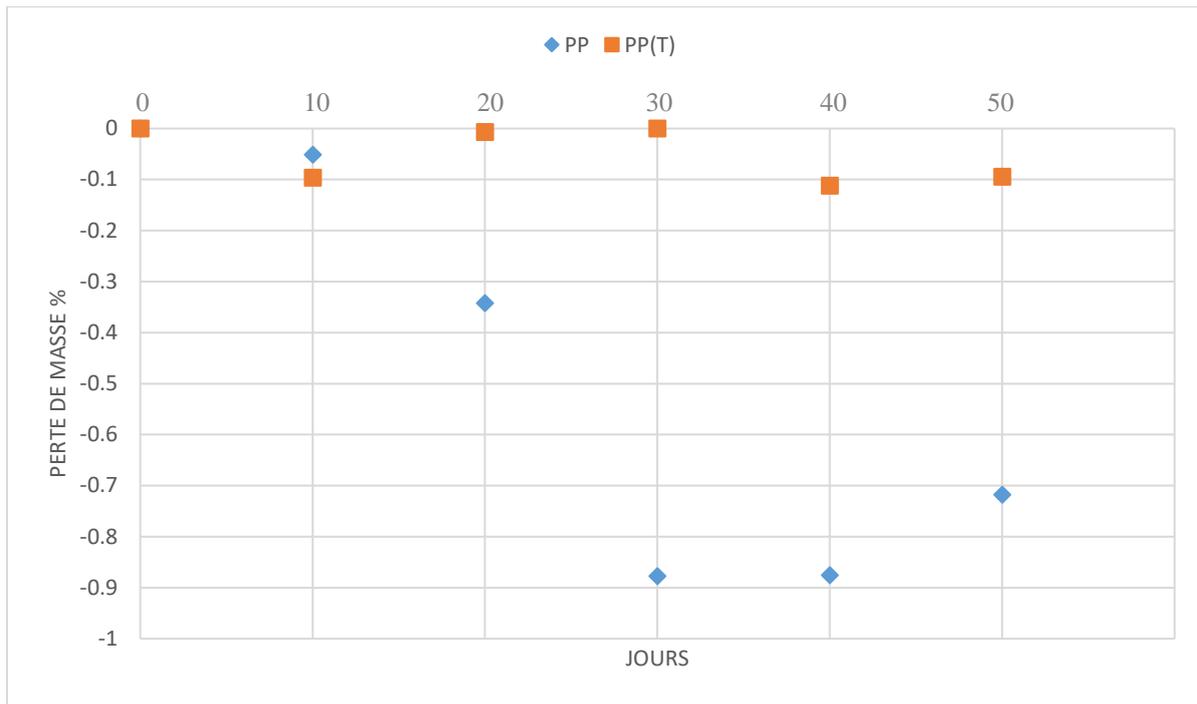


Figure III.1 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons du polypropylène vieilli PP et du polypropylène non vieilli PP(T) en fonction du temps d'enfouissement.

Suivant l'évolution de la perte de masse, on constate que celle-ci est très faible tant pour le PP que le PP(T), le maximum qu'elle atteint n'est que de 0.880 et 0.11% respectivement au bout de 40 jours. Ensuite, elle se ralentit, on peut conclure que le vieillissement préliminaire aux rayonnements solaires n'a pas modifié la structure du PP qui est demeurée rigide.

III.2.2. Cas du PP contenant du stéarate de fer vieilli et non vieilli

La figure III.2 représente l'évolution de la perte de masse pour le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli (F2) et le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli non vieilli F2(T) en fonction du temps d'enfouissement.

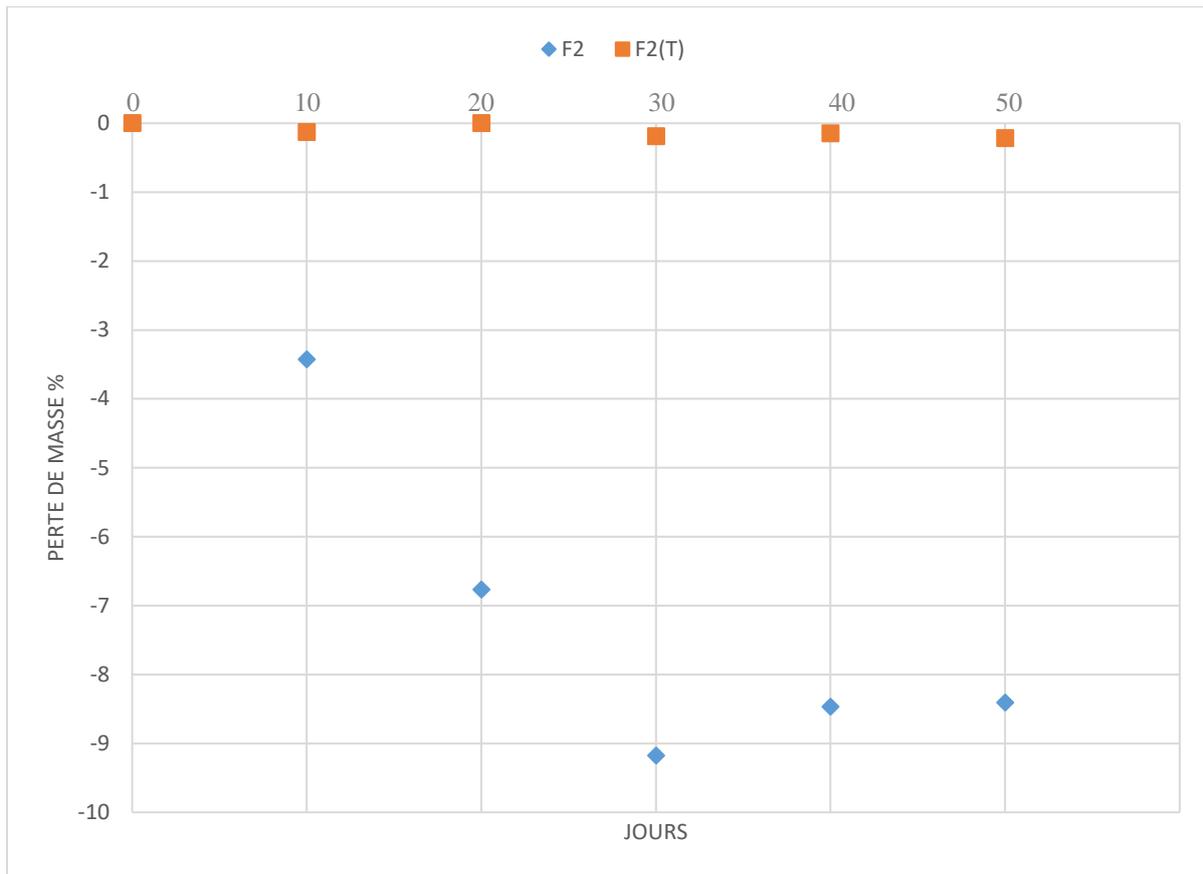


Figure III.2 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 et du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) en fonction du temps d'enfouissement

Suivant l'évolution de la perte de masse, on constate une différence remarquable entre les échantillons vieillis et non vieillis. En effet, on a une plus grande perte de masse pour les échantillons vieillis aux rayonnements solaires (Max F2 > 9%) que pour les échantillons témoins qui donnent résultat à une perte de masse quasiment nulle (Max F2(T) < 1%). Donc l'ajout du pro-oxydant doit être combiné à un vieillissement préliminaire aux rayonnements solaires pour provoquer une chute rapide de perte de masse.

III.2.3. Cas du PP contenant la benzoïne vieilli et non vieilli

La figure III.3 représente l'évolution de la perte de masse pour le polypropylène fragilisé par la benzoïne (F3) et le polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) en fonction du temps d'enfouissement.

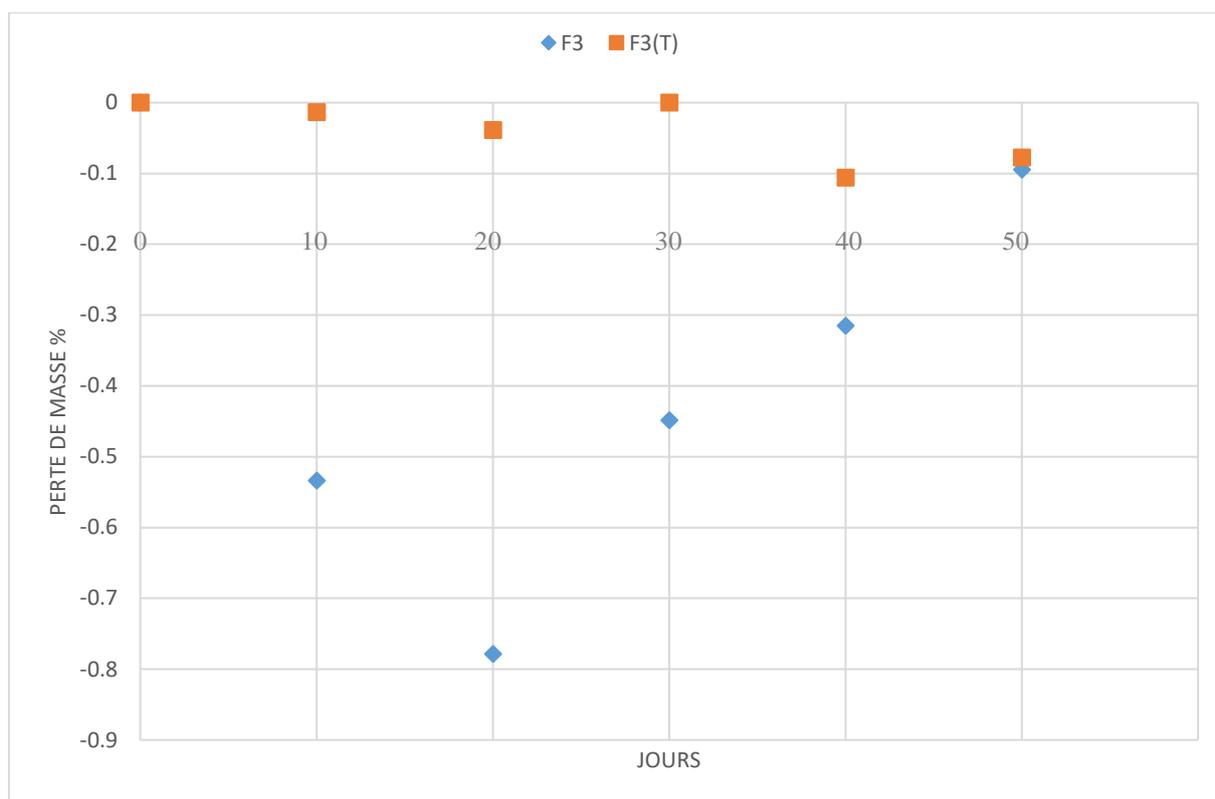


Figure III.3 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons de polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 et le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F3(T) en fonction du temps d'enfouissement.

Suivant l'évolution de la perte de masse, on constate une différence remarquable entre les échantillons vieillis et non vieillis pendant les 40 premiers jours. On observe une plus grande perte de masse après vieillissement. Mais l'évolution est instable, pour la formulation F3, la perte de masse augmente pour atteindre un maximum au bout de 20 jours (Max F3 < 0.8%) mais cette dernière diminue pour coïncider avec la perte de masse observée dans l'échantillon non vieilli au 50ème jour. Contrairement aux échantillons témoins où la perte de masse est pratiquement constante mais proche du zéro (pratiquement pas de perte de masse) elle atteint un maximum de 0,11% dans le 40ème jour.

III.2.4. Evolution de la perte de masse globale

La figure III.4 représente l'évolution de la perte de masse de tous les échantillons étudiés en fonction du temps d'enfouissement.

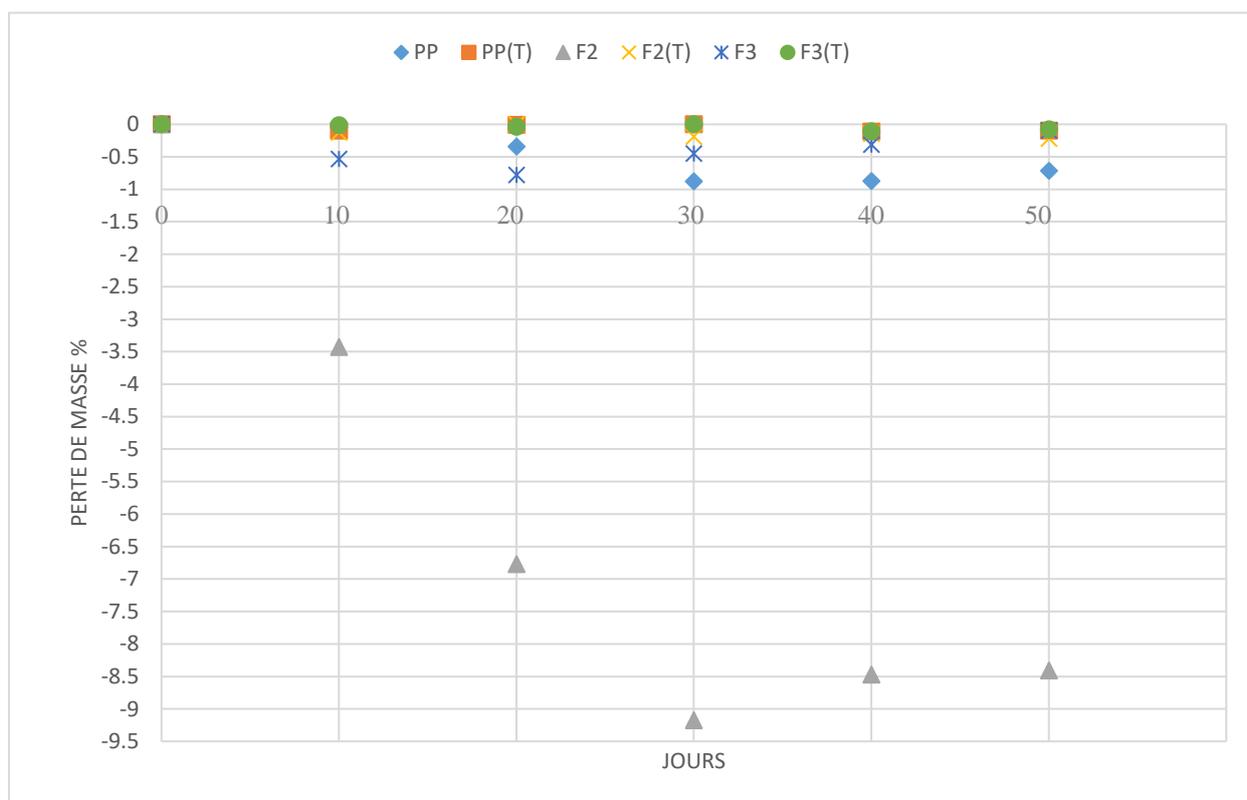


Figure III.4 : Evolution de la perte de masse pour les échantillons vieillis et non vieillis des différentes formulations en fonction du temps d'enfouissement.

La représentation de la perte de masse de tous nos échantillons dans un même graphique montre mieux les résultats obtenus. Il est clair que les plus grandes pertes de masse ont été observées dans les échantillons vieillis et surtout pour la formulation F2. Contrairement aux échantillons témoins chez qui on observe une perte de masse faible quasi inexistante.

Malgré le vieillissement du PP, la perte de masse reste infime même si le temps d'exposition avant enfouissement est le même que le reste des formulations. Cela s'explique par le fait que la photo-dégradation du PP est due à l'absorption de la lumière qui produit des radicaux en présence d'air (oxygène), ces radicaux produisent des hydro-peroxydes et la décomposition de ces hydro-peroxydes produit des radicaux alcoxy responsables de la scission de la chaîne et de la formation d'une variété de produits carbonylés. Mais dans le cas d'échantillons contenant des additifs pro-oxydants d'autres réactions chimiques accélèrent le processus de photo-oxydation, cela est dû aux groupes carbonyles présents dans la structure du stéarate de fer et de la benzoïne. Les groupes carbonyle générés par la photo-oxydation absorbent la lumière et produisent des états excités [49]. Donc les additifs pro-oxydants agissent comme initiateurs de la photo-oxydation des polymères conduisant à une diminution du poids

moléculaire et la formation de groupes hydrophiles [50]. Cette transition est remarquable sur les surfaces exposées au rayonnement comme on peut le constater avec les images du microscope optique.

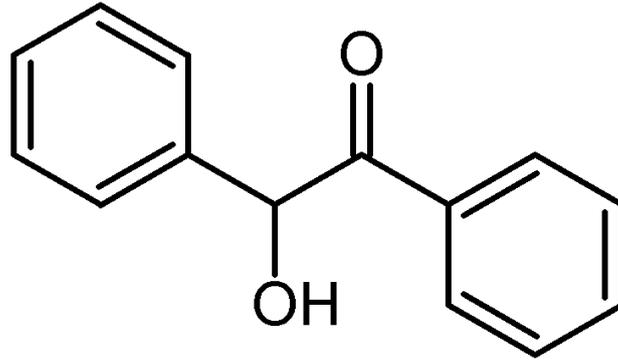


Schéma III.1 : Structure de la molécule de la benzoïne.

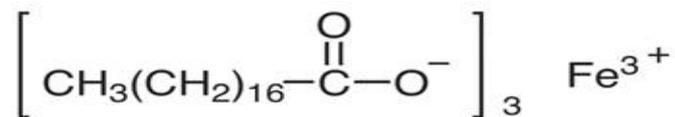


Schéma III.2 : Structure de la molécule de stéarate de fer.

III.3. Evolution du dénombrement des germes

III.3.1. Cas du PP seul

Dans le cas des échantillons du polypropylène pur, le suivi a été effectué pour le PP (vieilli), le PP(T) étant du polypropylène pur n'ayant pas subi de photo-dégradation, on sait qu'il n'est pas biodégradable.

La figure III.5 représente la croissance bactérienne du sol où a été enfoui le PP en fonction du temps d'enfouissement.

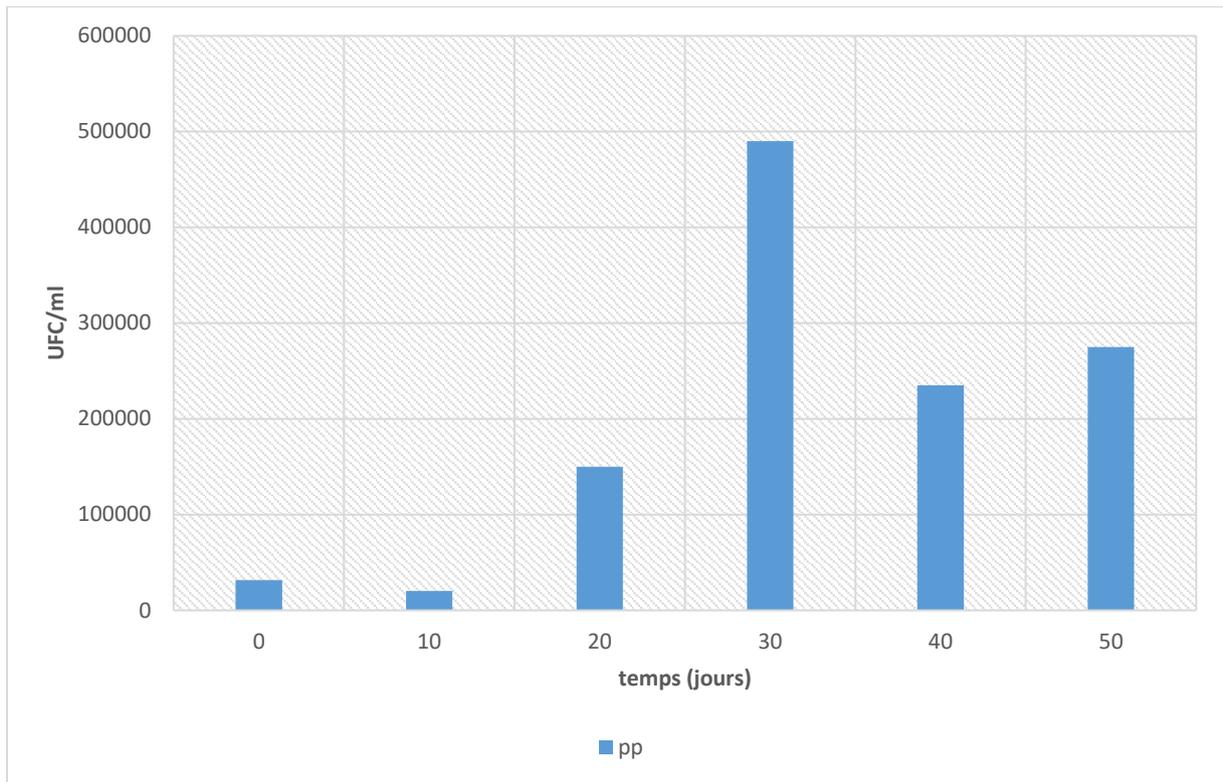


Figure III.5 : Evolution de la croissance bactérienne du sol où a été enfoui le polypropylène vieilli PP en fonction du temps d'enfouissement.

Suivant la figure, pour les 20 premiers jours, il n'y a pratiquement pas de développement, même s'il y a une petite perte de masse de l'ordre de 0.3% cette phase représente la phase d'adaptation des bactéries au nouveau substrat. Puis la concentration en bactérie augmente pour atteindre un maximum au bout de 30 jours, cela coïncide avec le plus grand taux de perte de masse obtenu (à 30 jours), puis la chute de la perte de masse est accompagnée de la baisse du développement bactérien.

Il est clair que la détérioration de la structure du PP a entraîné la libération de molécules assimilables par les microorganismes, néanmoins l'activité reste très faible.

III.3.2. Cas du F2 et F2(T)

La figure III.6 représente la croissance bactérienne du sol où ont été enfouies les formulations F2 et F2(T) en fonction du temps d'enfouissement.

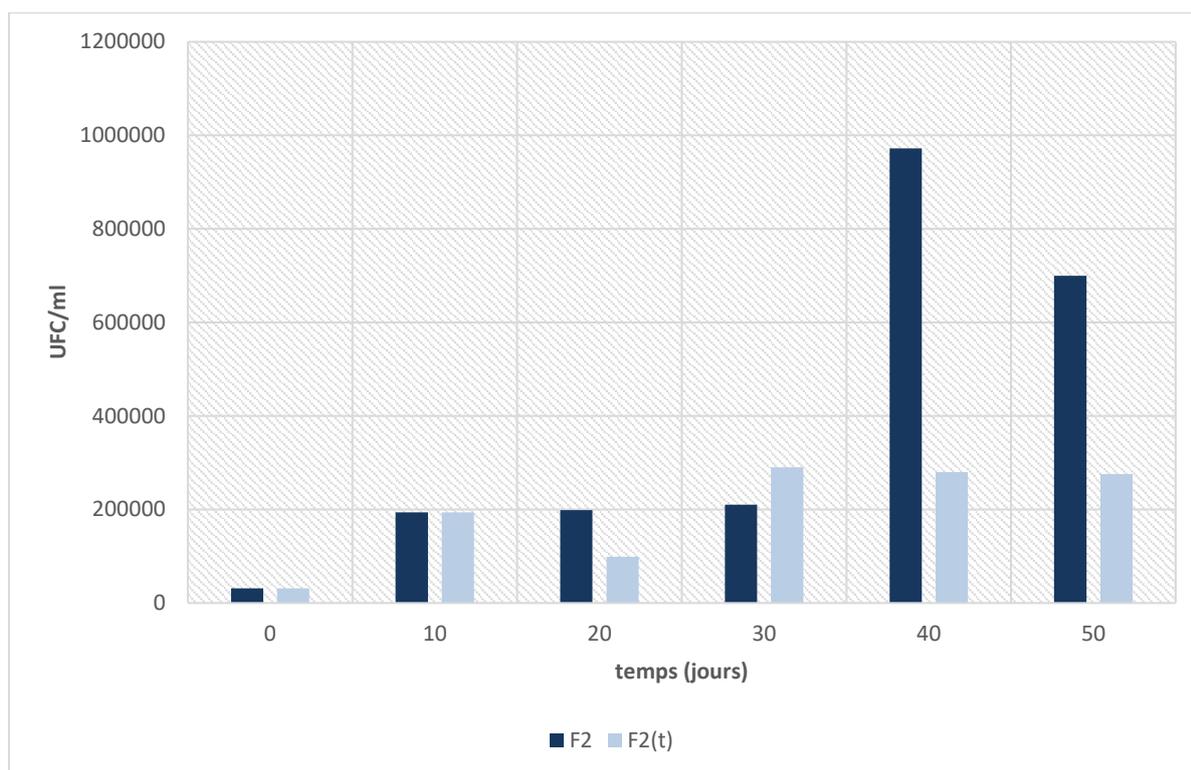


Figure III.6 : Evolution de la croissance bactérienne du sol où ont été enfouies les formulations du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 et du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) en fonction du temps d'enfouissement.

L'illustration des résultats pour les échantillons F2 et F2(t) montre l'influence de l'ajout d'un pro-oxydant sur l'activité bactérienne. Il est bien clair que l'ajout du stéarate de fer a amélioré la perte de masse du polypropylène mais aussi l'activité bactérienne, car cette dernière donne de meilleurs résultats que ceux observés pour les échantillons du PP.

Cependant, la croissance bactérienne a pratiquement doublé dans le cas des échantillons F2 comparés au F2(T), cette différence est clairement remarquée à partir du 20ème jour, car les 10 premiers jours concernent la phase d'adaptation des microorganismes au substrat. Donc le vieillissement préliminaire aux rayonnements solaires joue le rôle d'un catalyseur permettant la libération d'un grand nombre de molécules assimilables par les micro-organismes suite à la fragilisation de la structure du matériau.

III.3.3. Cas du F3 et F3(T)

La figure III.7 représente la croissance bactérienne du sol où ont été enfouies les formulations F3 et F3(T) en fonction du temps d'enfouissement.

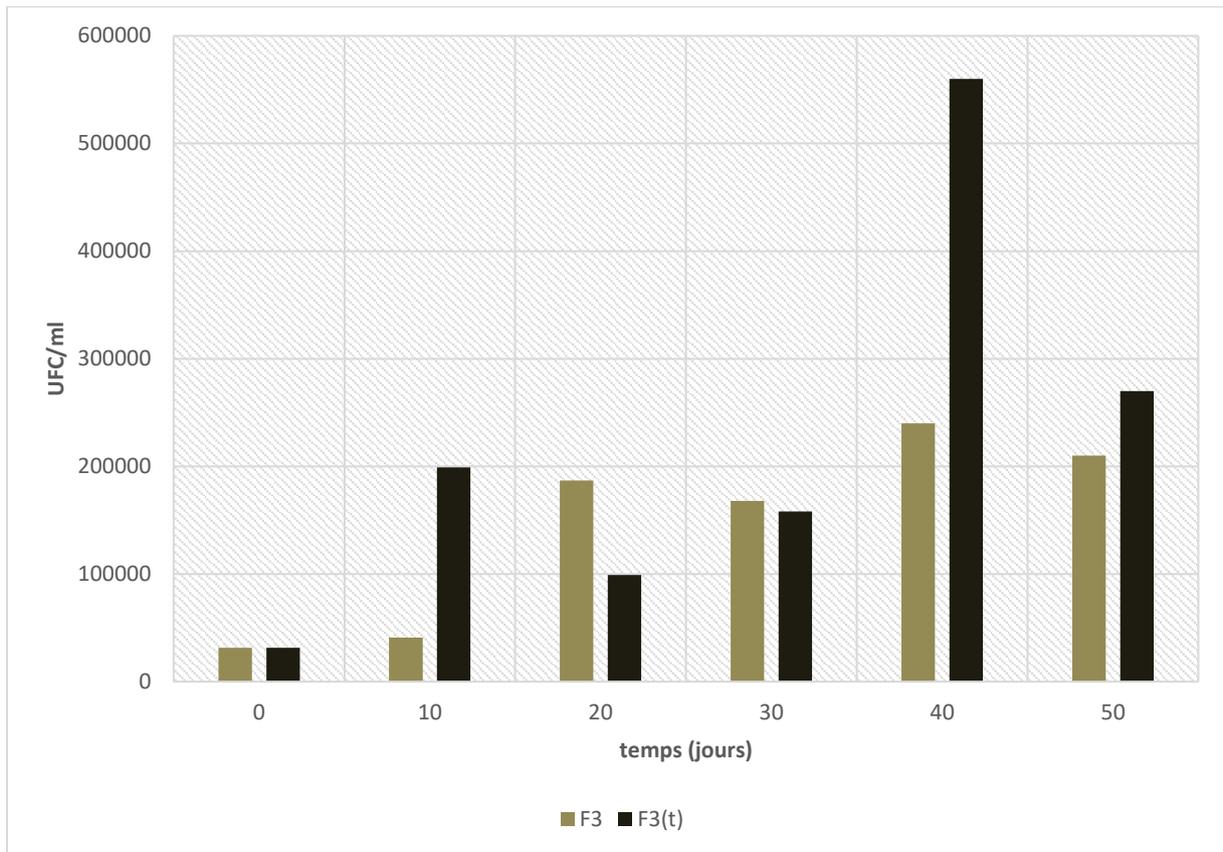


Figure III.7 : Evolution de la croissance bactérienne du sol où ont été enfouis les formulations du polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 et du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) en fonction du temps d'enfouissement.

L'illustration des données observées pour les sols où ont été enfouis les échantillons de F3 et F3(T) montre un résultat contraire avec ceux obtenus avec le stéarate de fer, ces résultats montrent que le mélange du polypropylène avec un pro-oxydant peut entraîner une inhibition de la croissance bactérienne. On voit clairement que pour le F3 l'activité bactérienne est faible, elle atteint un maximum au bout de 40 jours pour ensuite rechuter. Contrairement au F3(T) où l'activité est plus importante de manière générale.

Pour appuyer ces dires, il est important de noter que pour le F3(T), les 10 premiers jours la perte de masse était proche de 0 mais l'activité bactérienne a augmenté contrairement au premier jour, suivi d'une diminution de l'activité au bout du 20ème jour où la perte de masse a augmenté. Puis finalement, l'activité reprend au 30ème jour alors que la perte de masse était à 0.

Le développement bactérien est clairement inversement proportionnel à la perte de masse. Donc les groupements libérés par notre formulation inhibent la croissance des bactéries présentes dans le sol.

III.3.4. Dénombrement des germes pour l'ensemble de l'expérience

La figure III.8 représente l'évolution la croissance bactérienne pour tous les échantillons étudiés en fonction du temps d'enfouissement.

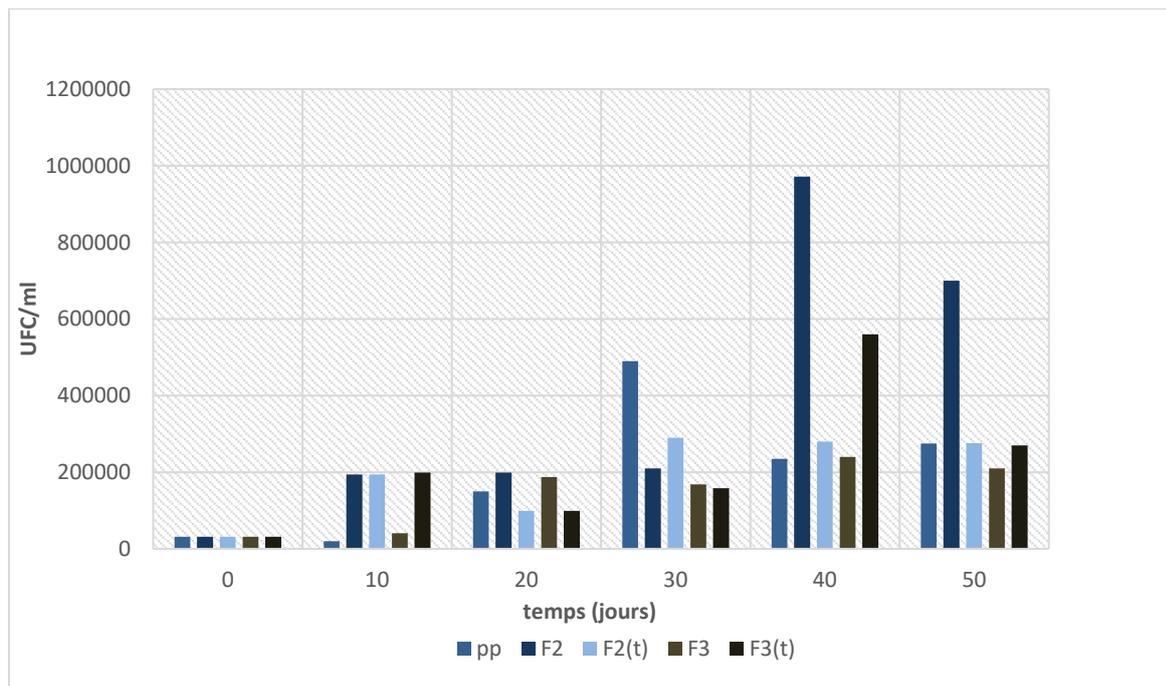


Figure III.8 : Evolution de la croissance bactérienne pour tous les échantillons vieillis et non vieillis en fonction du temps d'enfouissement.

Les histogrammes suivants représentent le développement bactérien pour toutes les formulations en fonction du temps. On observe, pour toutes les formulations un développement lent initialement (20 premiers jours) cela est dû à l'adaptation des microorganismes aux substrats présents. Cette phase est suivie d'une autre où la croissance est plus importante, c.à.d. les microorganismes ont commencé à consommer le substrat présent dans le milieu. Néanmoins le taux de développement diffère selon la formulation, le plus grand taux de développement est observé chez le F2 suivi du PP et du F3(T), contrairement au F2(T) et au F3 où le développement démarre lentement puis rencontre une stagnation.

On peut en déduire que la perte de masse n'induit pas automatiquement un bon développement bactérien, car les formulations vieilles du PP et F2 ont joué un rôle dans la nutrition des bactéries contrairement au F3 vieilli où la croissance est plus faible, on peut alors

supposer que la benzoïne joue le rôle d'un inhibiteur contrairement au stéarate de fer qui joue un rôle d'accélérateur, le fer étant l'un des nutriments essentiels pour la croissance bactérienne.

Les échantillons vieilliss ont entraîné un meilleur développement bactérien. Par conséquent, l'étape initiale de la biodégradation de nombreux polymères inertes dépend d'une photo-oxydation de ces polymères. Au cours de cette photo-oxydation des groupes carboxyliques sont générés au sein du polymère. Ensuite les micro-organismes attaquent les parties carboxyliques du polymère, libérant deux fragments de chaîne carbonée qui peuvent être ensuite utilisés dans le cycle anabolique ou catabolique pendant la biodégradation [49].

Mais les échantillons fragilisés à la benzoïne et vieilliss ont clairement inhibé la croissance bactérienne, ce résultat a aussi été obtenu lors d'une étude de l'évaluation des activités antibactériennes et anti-oxydantes de différents types d'huiles essentielles à base de benzoïne [51].

III.4. Evolution du pH

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Présentation de l'évolution du pH du sol en fonction des formulations et du temps d'enfouissement.

	PP	PP(T)	F2	F2(T)	F3	F3(T)
Témoin (avant enfouissement)	8,24	8,24	8,24	8,24	8,24	8,24
10 jours	8,4	8,45	8,16	8,04	8,11	8,08
20 jours	8,08	8,17	8,33	8,34	8,18	8,34
30 jours	8,84	8,83	8,99	8,87	8,92	8,90
40 jours	8,18	8,30	8,51	8,39	8,34	8,38
50 jours	8,82	8,80	8,75	8,80	8,83	8,80

D'après le tableau III.2, on voit que les valeurs du pH ont un peu fluctué mais restent à l'échelle de 8 que ce soit pour les formulations fragilisées par les pro-oxydants et le

vieillissement naturel ou les formulations témoins. Deux facteurs peuvent expliquer ce phénomène :

-Le développement bactérien étant faible avec rapport C/N initial de 3,03, la quantité de micro-organismes présents dans le sol n'est pas assez importante pour provoquer une acidification ou basification du milieu à ce stade de l'étude.

-Cela peut être dû à l'effet tampon du sol utilisé, c.à.d. rééquilibrage constant et régulier de son pH. Ce phénomène est observé chez les sols fertiles [52]. Ces sols sont caractérisés par un pourcentage en sable entre 50 et 70% et un pourcentage en argile de 15 à 20% [53]. Ces conditions sont bien vérifiées par le sol utilisé, avec un pourcentage en sable 59,31% (sable fin et grossier) et de 14,67% (proche des 15% théoriques) en argile.

III.5. Analyse au microscope optique

Pour chaque formulation étudiée, 2 échantillons ont été soumis à l'analyse : l'échantillon avant enfouissement et l'échantillon après 50 jours d'enfouissement.

III.5.1. Cas du PP(T)

La figure III.9 montre les images obtenues pour l'échantillon du PP(T) avant et après enfouissement.

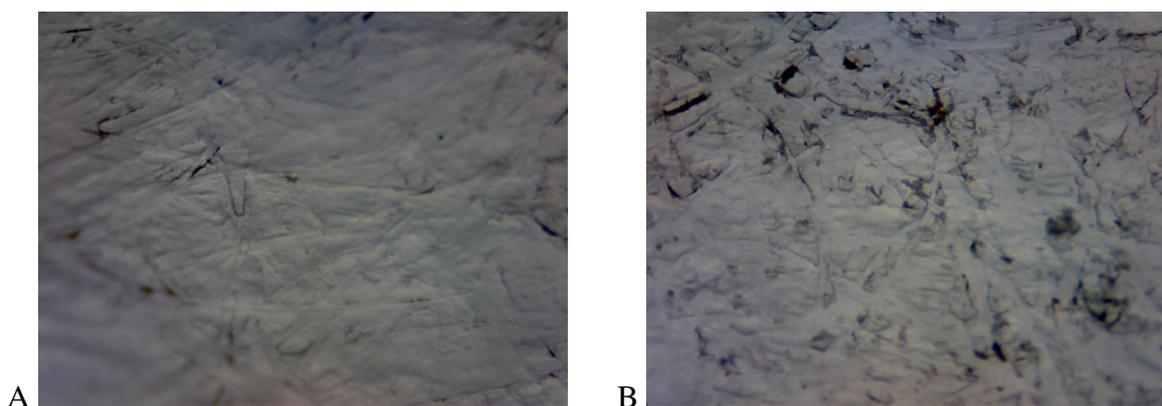


Figure III.9 : Images du microscope optique pour le polypropylène non vieilli PP(T) avant enfouissement (A) et après enfouissement (B).

L'analyse au microscope optique confirme les résultats trouvés précédemment. La structure du PP(T) n'a pas été détériorée même après 50 jours d'enfouissement. Les échantillons sont identiques.

III.5.2. Cas du PP

La figure III.10 montre les images obtenues pour l'échantillon du PP avant et après enfouissement.

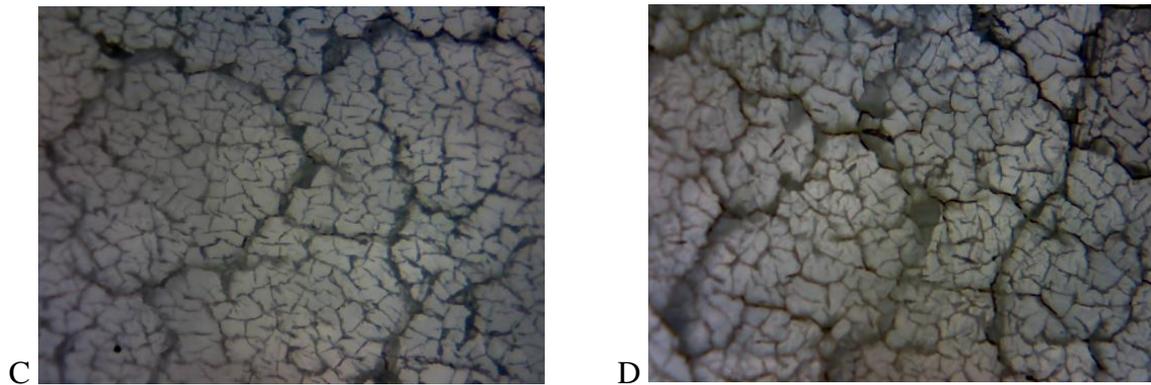


Figure III.10 : Images du microscope optique pour le polypropylène vieilli PP avant enfouissement (C) et après enfouissement (D).

L'analyse au microscope optique met en évidence la détérioration à la surface du PP après la photo-dégradation. Néanmoins, l'enfouissement n'a provoqué qu'une légère augmentation des fissures d'où la perte de masse observée.

III.5.3. Cas de la formulation F2(T)

La figure III.11 montre les images obtenues pour l'échantillon F2(T) avant et après enfouissement.

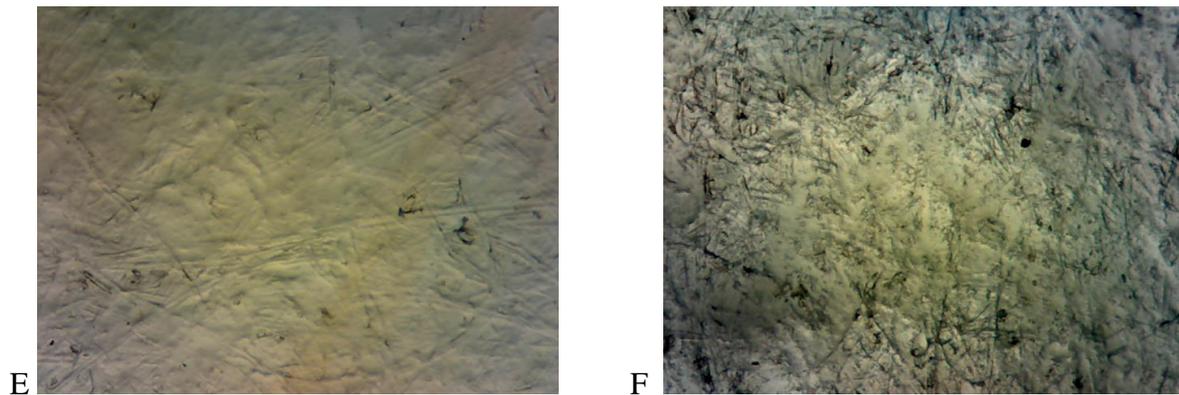


Figure III.11 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) avant enfouissement (E) et après enfouissement (F).

L'analyse au microscope optique confirme les résultats précédents. Il y'a eu une légère détérioration de la surface mais pas de formation de fissures d'où la perte de masse qui n'a pas été constatée.

III.5.4. Cas de la formulation F2

La figure III.12 montre les images obtenues pour l'échantillon F2 avant et après enfouissement.

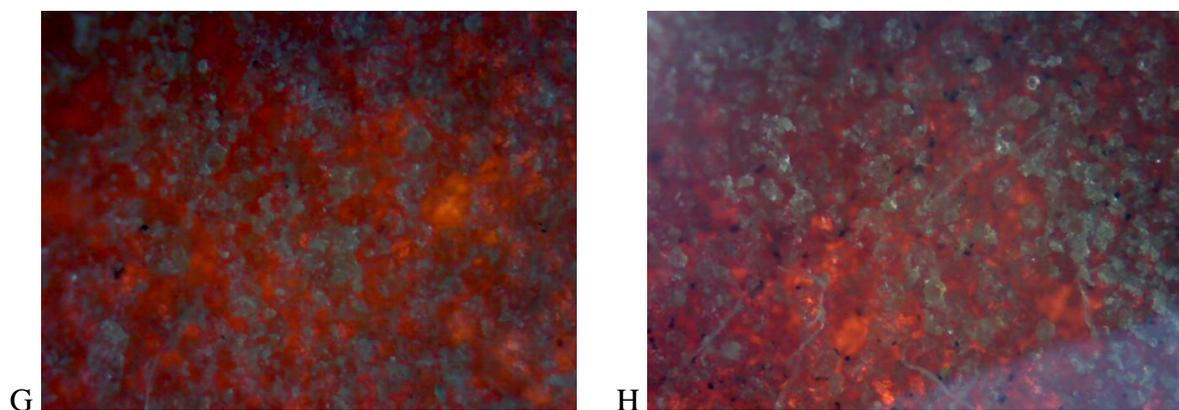


Figure III.12 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 avant enfouissement (G) et après enfouissement (H).

L'analyse met en évidence l'efficacité du pro-oxydant stéarate de fer combiné à la photo-dégradation dans la détérioration du polypropylène avant et après enfouissement (changement de couleur : l'échantillon est devenu rouge). Les fissures ont gagné la majorité de la surface de

notre matériau surtout après enfouissement. Ces fissures entraînent une grande chute de masse accompagnée d'un bon développement bactérien comme cela a été montré précédemment.

III.5.5. Cas de la formulation F3(T)

La figure III.13 montre les images obtenues pour l'échantillon F3(T) avant et après enfouissement.

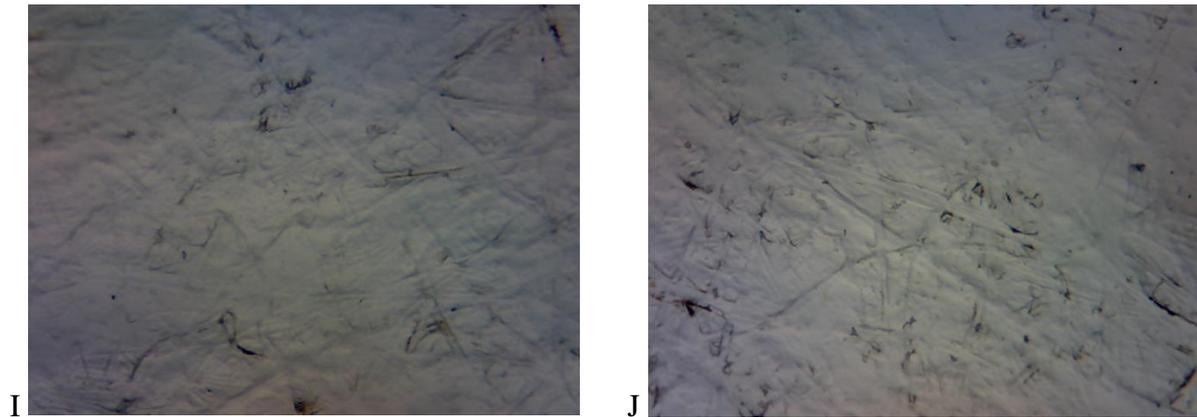


Figure III.13 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) avant enfouissement (I) et après enfouissement (J).

Malgré l'utilisation du pro-oxydant benzoïne, la structure du polypropylène n'a pas été vraiment fragilisée, car même après 50 jours d'enfouissement il n'a eu aucune détérioration dans la structure.

III.5.6. Cas de la formulation F3

La figure III.14 montre les images obtenues pour l'échantillon F3 avant et après enfouissement.

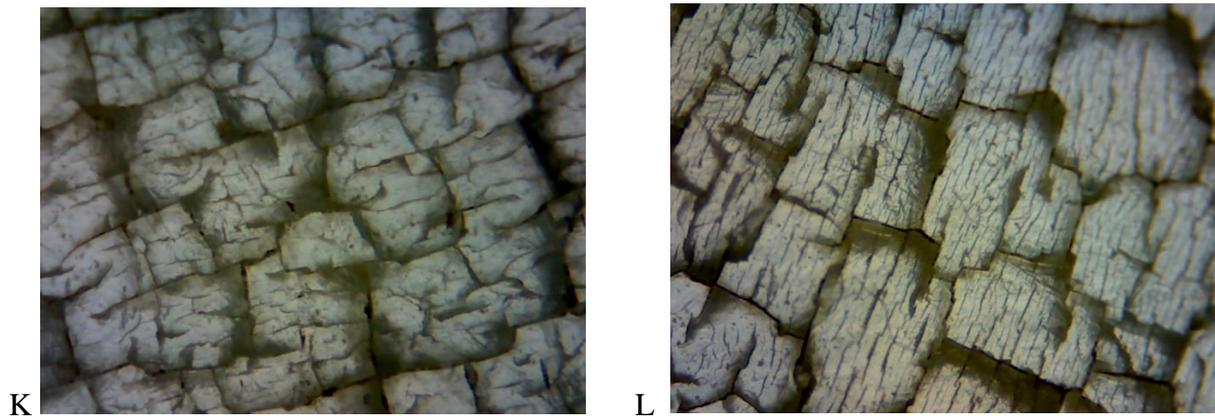


Figure III.14 : Images du microscope optique pour le polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 avant enfouissement (K) et après enfouissement (L).

L'analyse au microscope optique montre la détérioration résultante du pro-oxydant la benzoïne combinée à la photo-dégradation dans la détérioration du polypropylène avant enfouissement. Après enfouissement la structure n'a pas considérablement changé, il y'a eu juste accentuation des fissures déjà existante.

Il est important de noter que la surface résultante de la fragilisation avec le stéarate de fer et celle à la benzoïne sont complètement différentes, donc on peut supposer que ces pro-oxydants agissent avec des mécanismes différents sur le polypropylène.

III.6. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les types de liaisons disponibles en fonction de leur bande d'absorption sont décrits dans la littérature [55].

III.6.1. Analyse infrarouge du PP(T)

La figure III.15 représente les spectres infrarouges du PP (T) avant et après enfouissement. On remarque la présence de 3 grandes bandes dans le spectre du PP(T) avant enfouissement (Tableau III.3).

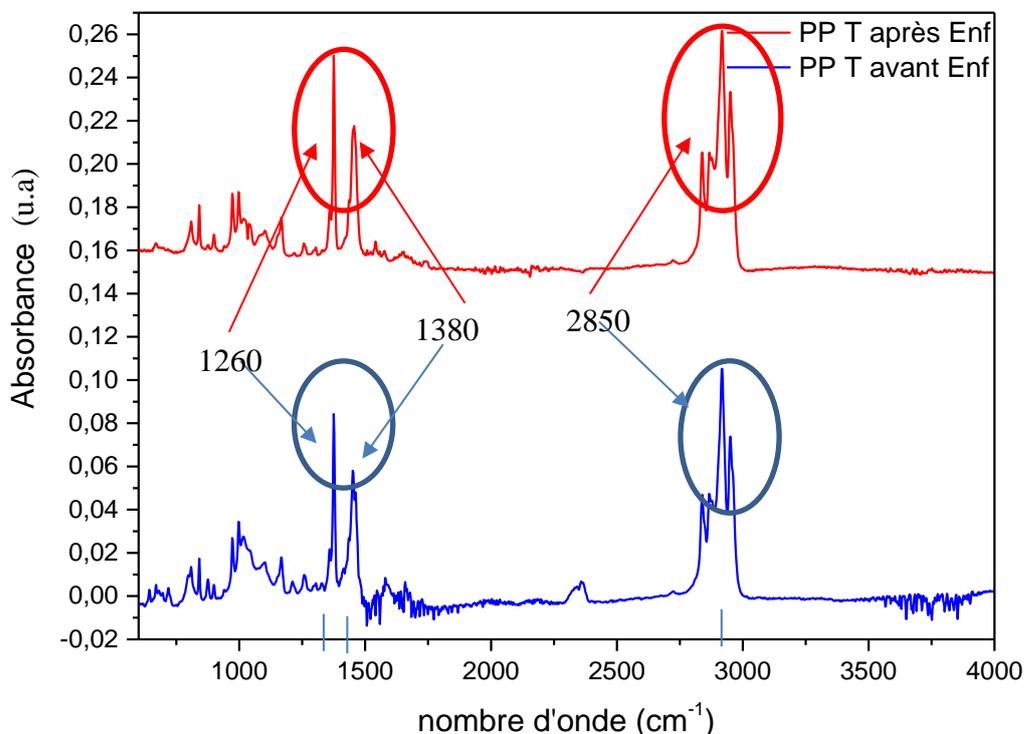


Figure III.15 : Spectres infrarouges du polypropylène non vieilli PP(T) avant et après enfouissement.

Tableau III.3 : Les types spécifiques de liaisons en fonction des bandes d'absorption pour le PP(T).

Bande d'absorption cm^{-1} (nm)	Apparence	Type spécifique de liaison
1260	Moyenne à forte	groupe méthyle $-\text{CH}_3$
1380	Faible à moyenne	groupe méthyle $-\text{CH}_3$
2850	forte	groupe méthylène $-\text{CH}_2-$

Ces bandes correspondent aux groupements fonctionnels présents dans la structure du polypropylène. Les mêmes bandes sont observées au niveau du spectre infrarouge du PP(T) après enfouissement, prouvant la rigidité de la structure du polypropylène et sa non biodégradabilité. Cela vient appuyer les résultats trouvés dans la perte de masse et l'analyse microscopique optique.

III.6.2. Cas du PP

La figure III.16 illustre le spectre infrarouge du PP vieilli aux rayonnements solaires. Suivant le spectre du PP avant enfouissement on retrouve 4 grandes bandes principales (Tableau III.4)

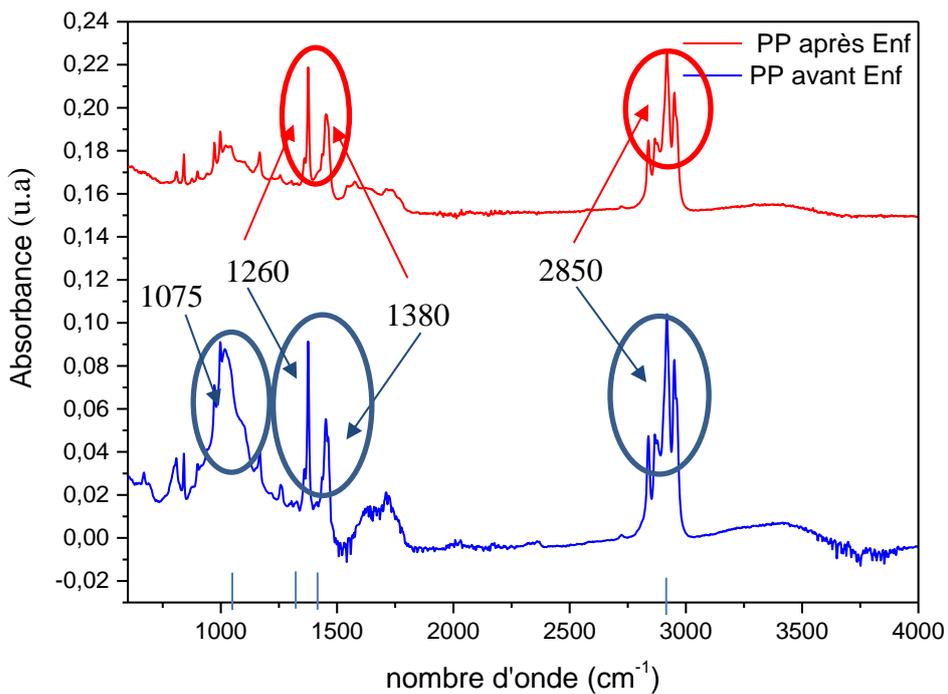


Figure III.16 : Spectres infrarouges du polypropylène vieilli PP avant et après enfouissement.

Tableau III.4 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le PP.

Bande d'absorption cm^{-1} (nm)	Apparence	Type spécifique de liaison
1260	Moyenne à forte	groupe méthyle $-\text{CH}_3$
1380	Faible à moyenne	groupe méthyle $-\text{CH}_3$
2850	forte	groupe méthylène $-\text{CH}_2-$
1075	forte	Alcool primaire (groupe alcoxy)

Les 3 premières bandes reflètent les groupements présents dans le polypropylène comme cela a été montré lors de l'analyse du PP(T), mais le spectre montre la présence d'une autre bande pour la longueur d'onde de 1075 cm^{-1} relative au groupe alcoxy, cela prouve l'effet de la photo et thermo-oxydation qui a entraîné la formation de ces groupements qui génèrent ensuite des groupements carboxyliques, d'où le début de fragmentation du PP lors de l'enfouissement. Cette dernière disparaît dans le spectre du PP après enfouissement, cela renforce l'explication donnée précédemment, c.à.d. les micro-organismes ont bien attaqué ces groupements pour leur développement d'où leur développement croissant qui a accompagné la perte de masse.

III.6.3. Cas de la formulation F2(T)

La figure III.17 illustre le spectre infrarouge du F2(T). Suivant le spectre du F2(T) avant enfouissement on retrouve 4 grandes bandes qui sont (Tableau III.5).

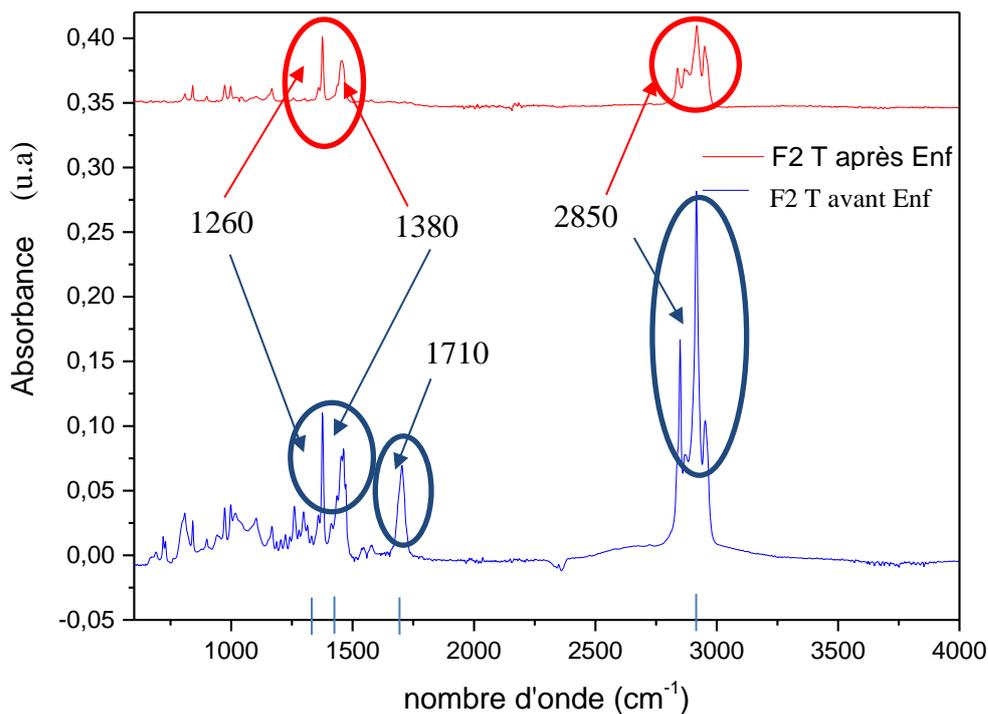


Figure III.17 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer non vieilli F2(T) avant et après enfouissement.

Tableau III.5 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le F2(T).

Bande d'absorption (nm)	Apparence	Type spécifique de liaison
1260	Moyenne à forte	groupe méthyle –CH ₃
1380	Faible à moyenne	groupe méthyle –CH ₃
2850	forte	groupe méthylène –CH ₂ –
1710	/	C=O

Les 3 premières bandes reflètent les groupements présents dans le polypropylène comme cela a été montré lors de l'analyse du PP et PP(T), mais le spectre montre la présence d'une autre bande pour la longueur d'onde de 1710 cm⁻¹ relative au groupement C=O présent dans la structure du stéarate de fer mais la bande est faible, preuve de la petite quantité disponible. Cette dernière disparaît après enfouissement preuve que ces composés ont été consommés par les micro-organismes. Mais leur faible quantité (manque d'accessibilité) a donné lieu à un faible développement bactérien.

III.6.4. Cas de la formulation F2

La figue III.18 illustre le spectre infrarouge de la formulation F2. Suivant le spectre du F2 avant enfouissement on retrouve 4 grandes bandes (Tableau III.6).

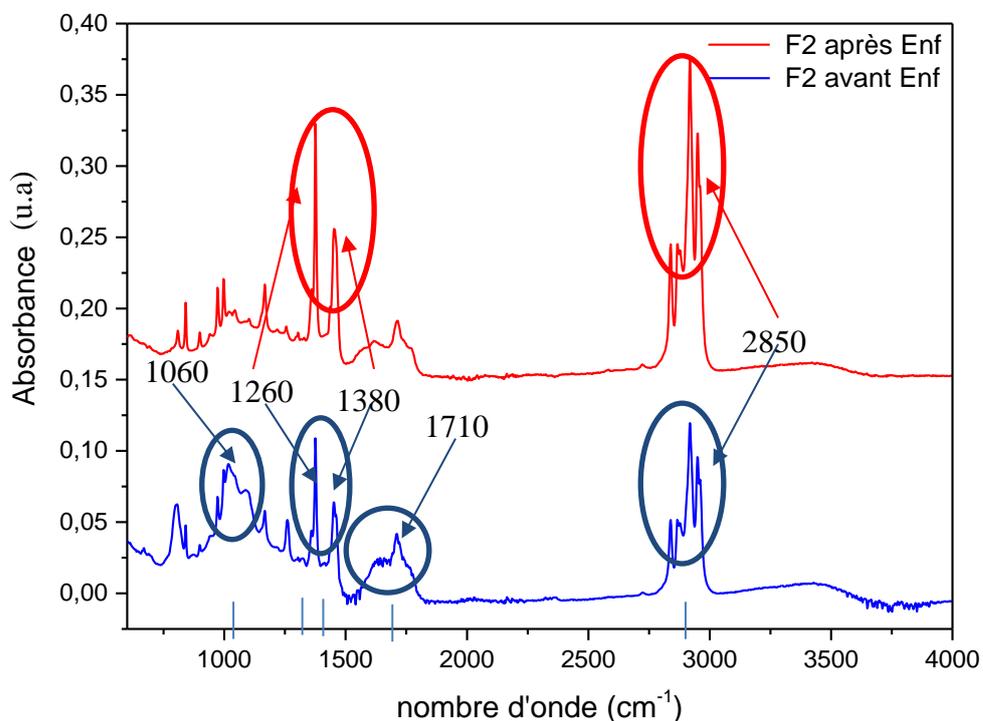


Figure III.18 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par le stéarate de fer vieilli F2 avant et après enfouissement.

Tableau III.6 : Les types spécifiques de liaisons en fonction des bandes d'absorption pour le F2.

Bande d'absorption cm ⁻¹ (nm)	Apparence	Type spécifique de liaison
1260	Moyenne à forte	groupe méthyle -CH ₃
1380	Faible à moyenne	groupe méthyle -CH ₃
2850	forte	groupe méthylène -CH ₂ -
1710	/	C=O
1040-1060	Forte et large	C-O

Les 3 premières bandes reflètent les groupements présents dans le polypropylène comme cela a été montré lors de l'analyse des autres échantillons, mais le spectre montre la présence d'une autre bande pour la longueur d'onde de 1710 cm^{-1} relative au groupement C=O et la bande forte et large à 1060 cm^{-1} relative au groupement C-O ces bandes sont caractéristiques de la présence du groupement carbonyle dans la structure du stéarate de fer. La haute densité montre l'importance de la photo et thermo oxydation dans la libération de groupements carbonyles en plus grande quantité, d'où la grande perte de masse et le bon développement bactérien (favorisé aussi par la présence du fer). Ces deux dernières bandes disparaissent complètement après 50 jours d'enfouissement comme on observe dans le spectre du F2 après enfouissement. Preuve de leur comestibilité par les micro-organismes présents dans le milieu.

On vient bien que la signature de la molécule a changé, il faut pousser les analyses plus loin pour voir ce qui en résulte de cette modification.

III.6.5. Cas de la formulation F3(T)

La figure III.19 illustre le spectre infrarouge de la formulation F3(T). Suivant le spectre du F3(T) avant enfouissement on retrouve 4 grandes bandes (Tableau III.7).

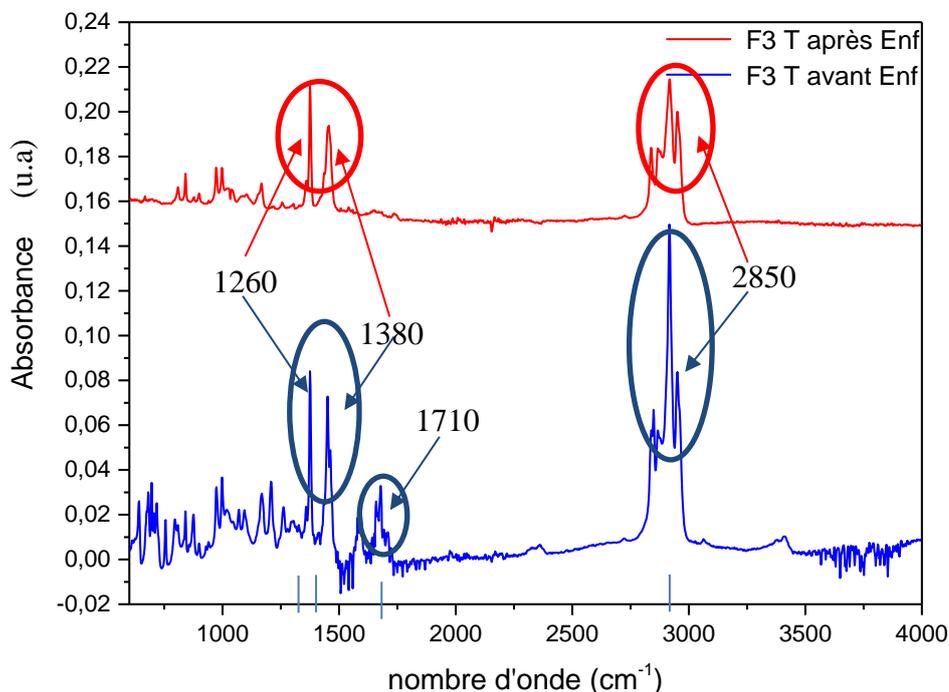


Figure III.19 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par la benzoïne non vieilli F3(T) avant et après enfouissement.

Tableau III.7 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le F3(T).

Bande d'absorption (nm)	Apparence	Type spécifique de liaison
1260	Moyenne à forte	groupe méthyle –CH ₃
1380	Faible à moyenne	groupe méthyle –CH ₃
2850	forte	groupe méthylène –CH ₂ -
1710	/	C=O

Les 3 premières bandes reflètent les groupements présents dans le polypropylène comme cela a été montré lors de l'analyse des échantillons précédents, mais le spectre montre la présence d'une autre bande pour la longueur d'onde de 1710 cm⁻¹ relative au groupement C=O présent dans la structure de la benzoïne mais le pic est faible, preuve de la petite quantité disponible. Cette bande disparaît après enfouissement preuve que ces composés ont été consommés par les micro-organismes. Mais la présence de la benzoïne a inhibé la croissance bactérienne d'où le faible développement malgré la consommation des groupements carbonyles.

III.6.6. Cas de la formulation F3

La figue III.20 illustre le spectre infrarouge de la formulation F3. Suivant le spectre du F3(T) avant enfouissement on retrouve 5 bandes (Tableau III.8).

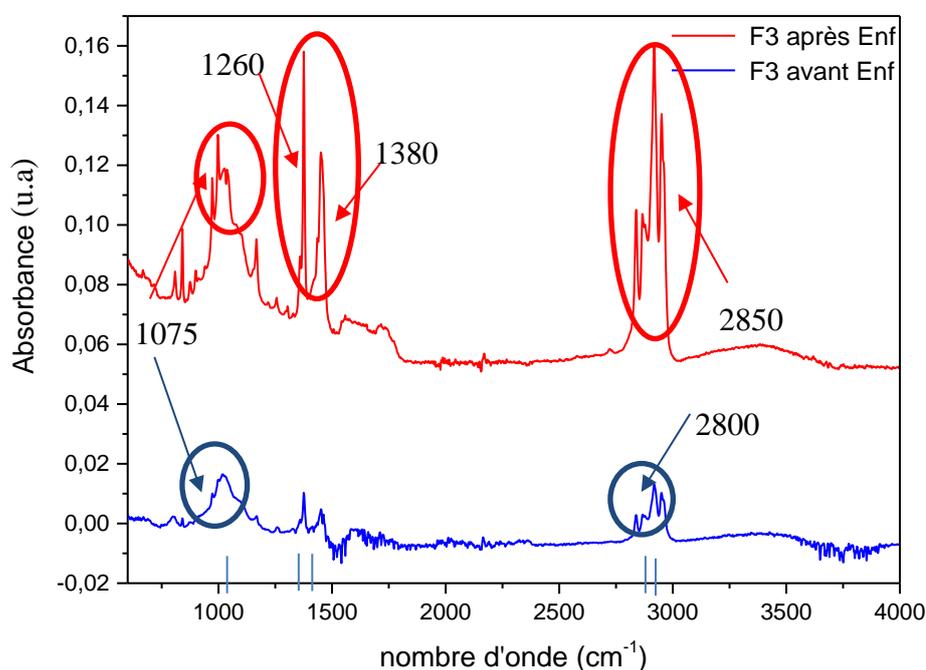


Figure III.20 : Spectres infrarouges du polypropylène fragilisé par la benzoïne vieilli F3 avant et après enfouissement.

Tableau III.8 : Les types spécifiques de liaison en fonction des bandes d'absorption pour le F3(T).

bande d'absorption cm^{-1} (nm)	Apparence	Type spécifique de liaison
2800-3000	faible	benzène
1075	forte	Alcool primaire (groupe alcoxy)
1260	Moyenne à forte	groupe méthyle $-\text{CH}_3$
1380	Faible à moyenne	groupe méthyle $-\text{CH}_3$
2850	forte	groupe méthylène $-\text{CH}_2-$

Les bandes (2800 et 1075 cm^{-1}) reflètent les groupements fonctionnels présents dans la benzoïne : le cycle du benzène représentatif du phényle présent dans cette dernière et aussi le groupement OH (alcool primaire). Après enfouissement on remarque l'apparition de nouvelles

bandes, semblables à celles obtenues pour le spectre du PP(T) (groupes méthyles et méthylène). Cela pourrait être expliqué par la libération des cycles aromatiques et la mise en évidence des groupements fonctionnels présents dans le polypropylène, on peut supposer alors que la benzoïne couplée au vieillissement photo et thermo oxydatif a entraîné un changement dans la structure du polymère. Il faudrait pousser les analyses plus loin pour identifier la formule chimique résultante de ce vieillissement. De plus la bande des groupements alcoxy (1075 cm⁻¹) n'a pas disparu preuve qu'il n'y a pas d'activité bactérienne (le substrat n'a pas été consommé) cela prouve que la benzoïne inhibe l'activité bactérienne.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce mémoire consiste à contribuer à l'étude de la biodégradation du polypropylène fragilisé par différents pro-oxydants et exposé au vieillissement préliminaire aux rayonnements solaires. Pour ce faire, un enfouissement de 50 jours dans le sol a été effectué.

Six types d'échantillons ont été utilisés pour l'étude du vieillissement : deux échantillons de polypropylène sans additif pro-oxydant l'un vieilli et l'autre non, deux autres échantillons avec l'additif pro-oxydant stéarate de fer l'un vieilli et l'autre non et deux derniers échantillons avec l'additif pro-oxydant benzoïne l'un vieilli et l'autre non.

La mesure de la perte de masse a prouvé la présence d'un phénomène de fragmentation des échantillons fragilisés aux pro-oxydants, mais cette perte de masse est très faible pour les échantillons témoins comparés aux échantillons vieillis. La perte de masse la plus significative a été observée pour la formulation fragilisée au stéarate de fer et vieillie.

Les analyses microbiologiques ont montré l'efficacité du stéarate de fer à favoriser la croissance bactérienne contrairement à la benzoïne qui a inhibé le processus.

Pour l'aspect morphologique des échantillons, des phénomènes remarquables ont été décelés grâce à l'analyse au microscope optique. D'une part, en comparaison entre chaque couple de formulations vieilles et non vieilles, des fissurations et changements de couleur ont été observés preuve que photo-oxydation et thermo-oxydation naturelles ont été efficaces pour une fragilisation préliminaire des échantillons. D'autre part, le stéarate de fer combiné au vieillissement naturel a accéléré la détérioration de l'échantillon lors de l'enfouissement et un doublement des nombres de fissures a été observé après 50 jours d'enfouissement.

L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR a mis en évidence le changement qui a eu lieu au niveau de la structure des échantillons analysés, par la formation et la disparition de différents types de liaisons, résultat confirmant l'aptitude à la biodégradation du polypropylène oxo-biodégradable.

A l'issue de tous ces résultats, nous pouvons conclure que le polypropylène pur n'est pas biodégradable mais l'incorporation de l'agent pro-oxydant 'stéarate de fer' combiné à la photo et thermo oxydation permet de stimuler et d'améliorer le processus de biodégradation du polypropylène mais aussi de favoriser la croissance bactérienne. Le choix du pro-oxydant adapté est important car la benzoïne a montré son inefficacité que ce soit pour la détérioration physique ou pour le développement bactérien.

Pour pousser l'étude plus loin, on peut préconiser :

- la prolongation du temps d'enfouissement.
- L'amendement du sol utilisé avec des nutriments organiques comme la bouse de vache pour une meilleure activité bactérienne donc une biodégradation plus efficace.

-La mesure de la masse moléculaire après le vieillissement naturel et l'essai d'enfouissement, afin de vérifier la comestibilité du matériau par les micro-organismes et l'identification de ces derniers

-L'analyse de l'écotoxicité des pro-oxydants en implantant des plante dans le sol de biodégradation.

-L'implantation de plantes pour vérifier si les pro-oxydants favorisent la fertilité du sol.

Références Bibliographiques

- [1] <https://euramaterials.eu>, Plastique : avantages, inconvénients, taxe sur les plastiques non recyclés, matériaux d'emballage alternatifs...25/01/21.
- [2] <https://www.liberation.fr>, Le fil vert. Un tiers des déchets plastiques finit dans la nature. 2019/03/14.
- [3] <https://www.huffingtonpost.fr>, 15/10/2020.
- [4] <https://theconversation.com>, Le retour en force du plastique, dommage collatéral de la pandémie, 10/05/2020.
- [5] Gros RA, Kalra B. biodegradable polymers for the environment. Science 2002 ; 297 :803-807.
- [6] Botelho G, Queiro's A, Machado A, Frangiosa P, Ferreira J, enhancement of the thermooxidative degradability of polystyrene by chemical modification. Polym. Degrad. Stab.2004 ; 86:493-497.
- [7] Moure Jamel M. Evaluation de la biodégradation et de l'écotoxicité des films de paillage agricole- Etude comparative et modélisation des tests de (bio) dégradabilité. Thèse de doctorat. Université de Maine, France ; 2006.
- [8] Lacoste J, Therias S. vieillissement des matériaux polymères et des composites. L'actualité chimique, journal de la société chimique de France 2015 :38-43.
- [9] Albertsson AC, Barenstedt C, Karlsson S. Abiotic degradation products from enhanced environmentally degradable polyethylene. Acta Polym 1994 ; 45:97-103.
- [10] Miyazaki K, Arai T, Shibata K, Terano M, Nakatani H. Study on biodegradation mechanism of novel oxo-biodegradable polypropylenes in an aqueous medium. Polymer degradation and stability volume 97, p2177-2184, 2012.
- [11] Patrick Combette, Isabelle Ernoult. Physique des polymères : Propriétés mécaniques. Presses internationales polytechniques. P 60-62. 2005.
- [12] N.RENAUT, "Amélioration des propriétés thermomécanique et ignifuges du polypropylène, application aux matériels électriques", Thèse de doctorat, université des sciences et technologies Lille, 2008.
- [13] Premphet K. and Horanont P. Influence of stearic acid treatment of filler particles on the structure and properties of ternary-phase propylene composites. J Appl Polym Sci, 1999, Vol 74.
- [14] PP : élaboration et propriétés", Techniques de l'ingénieur, 0714, p1.

- [15] Carrega M, " Matériaux polymères ", 2^{ème} édition, Dunod, Paris, pp 180-195, (2007), A.Ammala, S.Bateman, " An overview of degradable and biodegradable polyolefins ", Prog. Polym.Sci, vol.36, pp10115-1049, (2011).
- [16] Arlie JP, Les thermoplastiques de grand tonnage, caractéristiques techniques et économiques, 2^{ème} édition, Editions technip, Paris, 1987.
- [17] <https://ramenetessciences.wordpress.com>, les-polymères, 28/11/2018.
- [18] MARC C. « Matériaux industriels, matériaux polymères », pp 161-172, DUNOD, PARIS, 2000.
- [19] Carrega M, Verney V, et coll, Matières plastiques, propriétés, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères, 3^{ème} édition, Dunod, Paris, 2012.
- [20] GARNIER L, "Relation entre élaboration, structure et propriétés de mélange polypropylènes syndiotactique et isotactique, application aux procédés d'élaboration de fils élastiques", Thèse de doctorat, université Lille 1, 2009.
- [21] CARREGA M, Aide-mémoire Matières plastiques, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, p 106, 2009.
- [22] Maier C., Calafut T., Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook.
- [23] Boutouchent N.G, « 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.
- [24] Zaki,O « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, université de Paris-Est, 22-83, 2008.
- [25] WHITE J.R, « Degradation (weatherability) », Polym. Mat. Encyc., CRC Press, 1996.
- [26] Dubois P. Plastiques modernes. Masson et Cie, Paris ; 1963.p. 500.
- [27] HAWKINS W.L, MATREYK W, WINSLOW F.H, J. Appl. Polym. Sci. 21, 2286, 1981.
- [28] COMBETTE P, ERNOULT I, «Physique des polymères, Tome 1 - Structure, fabrication, emploi », Presses internationales Polytechnique, 2005.
- [29] TOUATI N, « Etude du Recyclage et du Vieillissement Accéléré de Nano composites à Base de Polypropylène/Montmorillonite », THESE de doctorat, UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA, 2011.

- [30] DOUMINGE L, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », THESE DE DOCTORAT, Université de La Rochelle, p- 16, 2010.
- [31] VERDU J, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques », technique de l'ingénieur, 2002.
- [32] RICHAUD E, VERDU J, « Vieillissement chimique des polymères, Cinétique de dégradation », Technique de l'ingénieur, AM 3152, 2011.
- [33] Bensaad F, Etude du vieillissement de nouvelles formulations à base du polypropylène, de l'amidon et d'un agent pro-oxydant, Thèse de doctorat, Université Bougara-Boumerdes, 2019.
- [34] Forget F. Article Eureka 51 – Le second souffle des matériaux biodégradables - ; Janvier 2000.
- [35] Lefaux S., Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives, Thèse de doctorat. Université de Maine, France, (2005).
- [36] (Online): « Oxobiodegradable General, The Relevance of Degradable Plastic » <http://www.biodeg.org/oxobiogeneral.html>.
- [37] CONTAT-RODRIGO L, « Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive », Polym. Degrad. Stab. 98, 2117-2124, (2013).
- [38] ARUTCHELVI J., SUDHAKAR M., ARKATKAR A., DOBLE M, BHADURI S., UPPARA V, «Biodegradation of polyethylene and polypropylene», Ind. J. Biotechnol., Vol. 7, pp 9-22, (2008).
- [39] Ohtake Y, Kobayashi T, Asabe H, Murakami N, Ono K. Oxidative degradation and molecular weight change of LDPE Buried under Bioactive Soil for 32-37 years. J. Appl. Polym. Sci.; 70 : 1643-1659, (1998).
- [40] Arkatkar A, Arutchelvi J, Sudhaker M, Bhaduri S, Veera Uppara P, Doble M. Approaches to Enhance the biodegradation of polyolefins. Open Environ. Eng. J.; 2 : 68-80, (2009).
- [41] Gorotov I.N, Barazov S.Kh. The effect of ultraviolet light and temperature on the degradation of composite polypropylene. Plast. Massy; 12: 55-58, (2012).
- [42] Koutnya M, Amato P, Muchova M, Ruzicka J, Delort A.M. Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives. Int. Biodeterior. Biodegrad.; 63 : 354-357, (2009).

- [43] Morancho J.M, Ramis X, Fernandez X, Cadenato A, Salla J.M, Valle's A, Contact L, Ribes A. Calorimetric and thermogravimetric studies of UV-irradiated polypropylene/starch-based materials aged in soil. *Polym. Degrad. Stab.*; 91: 44-51, (2006).
- [44] Pandey JK, Singh RP. UV-irradiated biodegradability of ethylene-propylene copolymers LDPE, and I-PP in composting and culture environments. *Biomacromolecules*,; 2 : 880-885, (2001).
- [45] Fusako K. Breakdown of Plastics and Polymers by microorganisms. *Adv. Biochem. Eng. /Biotechnol.*; 52 : 152-194, (1994).
- [46] Fechine G.J.M, Rosa D.S, Rezende M.E, Demarquette N.R. Effect of UV radiation and prooxidant on PP Biodegradability. *Polym. Eng. Sci.*, 49 : 123-128, (2009).
- [47] BOUTIM., Etude du vieillissement artificiel des sacs en polypropylène oxo biodégradable, Mémoire de fin d'étude, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (2015).
- [48] (Online) : B. JACQUOT, « Propriétés mécaniques des Biomatériaux utilisés en Odontologie », Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD), Mise à jour : 01/06/2010, <http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap4/site/html/6.html#6>.
- [49] Fechine G.J.M., Rosa D.S, Rezende M.E, Demarquette N.R., Effect of UV Radiation and Pro-Oxidant on PP Biodegradability. *Polym. Eng. Sci.*, p128, (2009).
- [50] Subramaniam M, Sharma S, Gupta A, Norhayati A., Enhanced degradation properties of polypropylene integrated with iron and cobalt stearates and its synthetic application, *J. Appl. Polym. SCI.*, p2, (2018).
- [51] Hacini Z, Khedj F, Habib I, Kendour Z and Debba Z., Evaluation of antibacterial and antioxidant activities of three types of benzoin resin. *Eur. J. Chem.* 9 (4), p408-411, (2018).
- [52] <https://www.alloprof.qc.ca>. 23/06/2021
- [53] <https://www.gerbeaud.com>. 09/04/2021
- [54] <https://phychim.ac-versailles.fr/IMG/pdf/Documents-formation-spectroscopies.p>

Annexe

Analyse microbiologique

Préparation de la gélose nutritive :

La gélose utilisée est de la marque ‘Laboratorios Conda S.A.’ elle est préparée suivant les normes : ISO-6579 ISO-10273 ISO-19250, le protocole est le suivant :

- Suspendre 23 gr de milieu déshydraté dans un litre d'eau distillée, bien mélanger et dissoudre en chauffant avec agitation fréquente puis faire bouillir pendant 1 minute jusqu'à dissolution complète.
- Autoclaver à 121°C pendant 15 minutes.
- Refroidir aux environs de 50 et 55°C puis maintenir à cette température dans un bain Marie.
- Couler le milieu en boîte de pétri (15 à 20 ml par boîte) et laisser reposer.

Les boîtes préparées sont utilisées immédiatement ou stockées dans des sacs en plastiques entre 2 et 8°C.

Préparation des dilutions :

- Préparer des tubes à essais contenant chacun neuf millilitres d'eau distillée stérile.
- Préparer la solution mère en mélangeant un gramme de sol avec dix millilitres d'eau distillée stérile, agiter la solution.
- Préparer à partir de cette suspension une série de dilution.
- 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 distillée, pour obtenir une dilution de 10⁻¹, ensuite prélever un millilitre du deuxième tube et le transférer dans un troisième tube pour obtenir une dilution 10⁻² et ainsi de suite, jusqu'à une dilution de 10⁻⁵. Le protocole est schématisé dans la figure A.1 suivante :

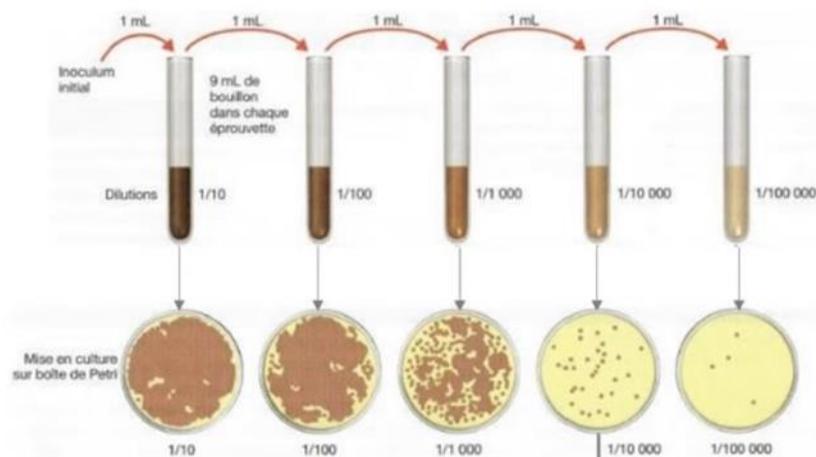


Figure A.1 : Schéma explicatif des dilutions.

Dénombrement :

- En milieu stérile, prélever un millilitre de chaque dilution à l'aide d'une micropipette placée sur une pipette Pasteur et verser 2 gouttes ensuite dans le milieu de culture ($V_{\text{inoculum}} = 0.1 \text{ ml}$). Comme est schématisé dans la figure IV.2 :



Figure A.2 : Schéma explicatif du dépôt de la dilution à la surface du milieu de culture.

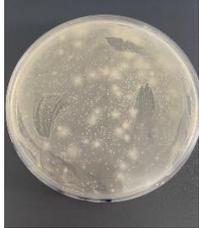
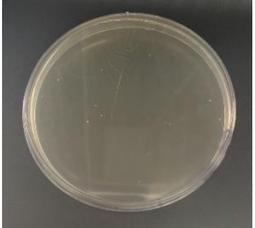
- Etaler l'inoculum à la surface du milieu de culture à l'aide du râtelier formé en chauffant la pipette pasteur à son extrémité. Comme est schématisé dans la figure A.3 :



Figure A.3 : Schéma explicatif de l'étalement de la dilution à la surface du milieu de culture à l'aide du râteau.

- Après une incubation de 48 heures à 37°C, les colonies sont dénombrées manuellement comme est schématisé dans la figure A.4 et le tableau A.1. Il faut que le nombre d'UFC soit significatif entre 30 et 300. Comme est schématisé dans la figure A.4 et le tableau A.1 :

Tableau A.1 : Tableau explicatif des résultats obtenus suivant chaque dilution

Dilution 10^{-1}	Dilution 10^{-2}	Dilution 10^{-3}	Dilution 10^{-4}	Dilution 10^{-5}
				

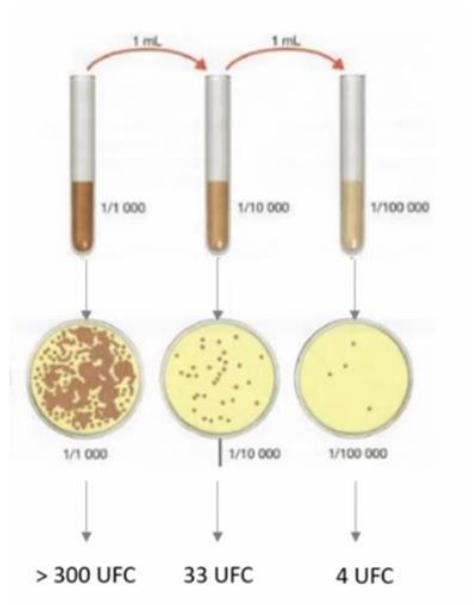


Figure A.4 : Schéma explicatif des résultats après incubation.

- Calculer le nombre d'UFC/ml selon les lois suivantes :

Pour une boîte exploitable :

$$C_{N(\text{cellules})} = \frac{\text{nombre d'UFC comptées}}{\text{Volume d'inoculum déposé (= 0.1ml)}} \times F_{\text{dilution}}$$

Pour deux boîtes exploitables :

$$C_{N(\text{cellules})} = \frac{\text{somme des UFC comptées sur les 2 boîtes}}{1.1 \times \text{Volume d'inoculum déposé (=0.1ml)}} \times F_{\text{dilution (le moins fort)}}$$