

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'environnement

Laboratoire des Science 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

Etude de la biodégradation du polypropylène en présence d'agents pro-oxydants

Ryma LAIFA

Mohamed Lamine BOUKHENANE

Sous la direction de Mme N.BELHANECHÉ, Professeur

Et de Mme N.LARDJANE, MCA

Présenté et soutenu publiquement le 20 juin 2016.

Composition du Jury :

Président :	Mr R. KERBACHI	Professeur, ENP Alger.
Promoteur :	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur, ENP Alger.
Co- Promoteur :	Mme N.LARDJANE	MCA, Univ. Tizi-Ouzou.
Examineur :	Mme B.BOUBEKEUR	MCB, Univ. Boumerdes.
	Mme A.SAIDI	CRA, CDER
Invités :	Mr K.BENTIFOUR	Représentant de SASACE
	Mr N.BENBERIM	Représentant de SASACE
	Mme A.KHELASSI	Doc, ENP, Alger

ENP 2016.

ملخص

خلال هذا العمل تم التركيز على دراسة قدرة المضافات المؤكسدة على تحسين التحلل البيولوجي للبولي بروبيلين (PP). لهذا الغرض قمنا بردم ثلاث أنواع من أكياس البولي بروبيلين (PP) يحتوي كل واحد منها على تركيبة خاصة من المضاف الموالي المؤكسد (1 % ، 0,5 % من الوزن) في تربة فلاحية لمدة ثلاثة أشهر.

من أجل تتبع تطور التحلل البيولوجي للمواد المستعملة تم سحب عينات بانتظام ، لحقتها مجموعة من التحاليل البيولوجية و الفيزيوكيميائية لكل من المواد و الوسط (عد ميكروبي ، قياس pH ، دراسة تغيرات الوزن ، التحليل الطيفي بالأشعة الحمراء ، مجهر المسح الإلكتروني ، التحليل الحراري التفاضلي).

تحليل النتائج أكد فعالية المضاف الموالي المؤكسد 'X' (0,5 % من الوزن) في تحسين التحلل البيولوجي للبولي بروبيلين

كلمات مفتاحية: بولي بروبيلين ، التحلل البيولوجي ، عامل موالي مؤكسد ، الشيخوخة الطبيعية ، التربة.

ABSTARCT

Through this work, the main focus was on the study of the ability of pro oxidant additives to enhance the biodegradability of polypropylene (PP). To do this, three (03) types of polypropylene (PP) bag with specific formulations of pro-oxidizing agent (1%, 0,5% by weight) were buried in an agricultural soil for three (03) months.

To monitor the biodegradation of materials used, regular samples taking was done, followed by biological and physico-chemical analyzes of the material and the environment (microbial count, pH measurement, mass change, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, differential scanning calorimetry)

Analysis of the results has confirmed the efficiency of pro-oxidant 'X' (0,5% by weight) to enhance the biodegradation of polypropylene

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

RESUME

Dans le cadre de ce travail, l'accent a été porté sur l'étude de la capacité des additifs pro-oxydants d'améliorer la biodégradabilité du polypropylène (PP). Pour ce faire, trois (03) types de sac en polypropylène (PP) avec des formulations spécifiques d'agent pro-oxydant (1%, 0,5% en poids) ont été enfouis dans un sol agricole pendant trois (03) mois.

Afin de suivre l'évolution de la biodégradation du matériel utilisé, des prélèvements réguliers ont été effectués et succédés par des analyses biologiques, et physico-chimiques pour le matériel ainsi que le milieu (dénombrement microbien, mesure du pH, variation de masse, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage, analyse enthalpique différentielle)

L'analyse des résultats obtenus nous a confirmé l'efficacité du pro-oxydant 'X' (0,5% en masse) d'améliorer la biodégradation du polypropylène.

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

Remerciement

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

Ainsi que nos parents à qui nous vouons une reconnaissance infinie pour leur soutien et leur patience.

Nous remercions en premier lieu Mme N.BELHANECHÉ professeur à L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE d'avoir accepté d'être notre promotrice et de nous proposer ce sujet de projet de fin d'étude très intéressant, ainsi que pour son aide, sa patience, sa rigueur dans le travail et ses conseils.

Nous tenons à remercier profondément Mme N.LARDJANE pour son encadrement, ses conseils éclairés et toute la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de notre projet.

Nous voudrions adresser mes vifs remerciements aux membres du jury :

- ❖ Monsieur R. KERBACHI, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.*
- ❖ Mesdames B.BOUBEKER et A.SAIDI d'être parmi les membres du jury et de nous faire l'honneur d'examiner ce travail.*
- ❖ Monsieur K. BENTIFOUR, directeur industriel de la société Sasace, Monsieur N. BENBERIM ingénieur à la société Sasace et Madame A.KHELASSI pour leur honorable assistance.*

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Madame IKERMOUD doctorante à ENP pour avoir accepté de nous aider à faire quelques analyses, pour sa disponibilité, et son immense gentillesse.

Merci également aux membres de l'équipe du laboratoire fondamentale et génie de l'environnement notamment : AMIRA, HAMIDA, SOUMYA, HASSIBA, ZINEB, MOHAMDI, HICHEM et REDA.

Un grand merci à Madame HAMIDA pour ses encouragements et son soutien moral.

Dédicaces

A la mémoire de mes grands parents Puisse Dieu les accueillir dans son vaste paradis.

A mes chers parents,

*Que nulle dédicace ne puisse exprimer ce que je leurs dois, pour leur bienveillance, leur affection et leur soutien Trésors de bonté, de générosité et de tendresse, en témoignage de mon profond amour et ma grande reconnaissance
« Que Dieu vous garde »*

A mon cher frère pour son effort et son encouragement pour l'accomplissement de mes études.

A Toute ma famille pour la tendresse, le soutien et l'amour qu'ils m'ont toujours accordé.

A mon binôme pour le partenaire idéal qu'il a été avec qui j'ai partagé mes bons et mauvais moments pendant ces 3 mois.

A mes meilleurs : Assia, Fatima Doria, Sara, Rym et Nour sans oublier Brahim ...

Pour une sérénité si merveilleuse...jamais oubliable en leur souhaitant tout le succès et tout le bonheur.

A toute personne,

Qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie

Ryma LAIFA

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 et toute ma famille.

A akram , aymen , jihane et razane

A toi, mon binôme, RYMA

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

A tous mes amis....

Mohamed Lamine BOUKHENANE

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENT	
DEDICACE	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
ABREVIATIONS ET NOTATIONS	
INTRODUCTION	15
CHAPITRE 1: GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE ET LE POLYETHYLENE	
1.1. POLYPROPYLENE	18
1.1.1. Structure moléculaire du polypropylène	19
1.1.1.1. Les homopolymères	19
1.1.1.2. Les copolymères	20
1.1.1.3. Les compounds	20
1.1.2. Stéréorégularité du polypropylène (tacticité)	21
1.1.2.1. Le PP isotactique (iPP)	21
1.1.2.2. Le PP syndiotactique (sPP)	21
1.1.2.3. Le PP atactique (aPP)	21
1.1.3. La cristallisation du polypropylène	22
1.1.4. Synthèse du polypropylène	22
1.1.4.1. Synthèse du PP isotactique (iPP)	22
1.1.4.2. Synthèse du PP syndiotactique (sPP)	23
1.1.5. Propriétés du polypropylène	23
1.1.6. Applications du polypropylène	24
1.2. POLYETHYLENE	25
1.2.1. Structure et cristallinité du PE	25
1.2.2. Les principaux grades du PE	26

1.2.2.1. Le PE haute densité	27
1.2.2.2. Le PE basse densité	27
1.2.2.3. Le PE basse densité linéaire	28

CHAPITRE 2: LA DEGRADATION ABIOTIQUE DES POLYMERES

2.1. INTRODUCTION	32
2.2. DEGRADATION DES POLYMERES.....	33
2.3. LES DIFFERENTES VOIES DU VIEILLISSEMENT DES POLYMERES	34
2.3.1. Vieillissement physique des polymères	34
2.3.2. Vieillissement chimique des polymères	35
2.3.2.1. Vieillissement thermique	35
2.3.2.2. Vieillissement radiochimique	36
2.3.2.3. Vieillissement photochimique	36
2.3.2.4. Vieillissement par Oxydation	36
2.3.2.5. La photo-oxydation et la thermo-oxydation	38
2.3.2.6. Vieillissement chimique en milieu réactif	39

CHAPITRE 3: BIODEGRADABILITE ET POLYMERES

3.1. APERCU GENERAL SUR LE SOL	41
3.1.1. Définition	41
3.1.2. Propriétés	42
3.1.3. Constituants inertes et être vivants	43
3.1.3.1. La composante minérale	43
3.1.3.2. La composante organique	43
3.1.3.3. La biomasse du sol.....	44
3.2. LA BIODEGRADATION	45
3.2.1. Biodégradation	45
3.2.1.1 Biodégradation aérobie	45
3.2.1.2. Biodégradation anaérobie.....	45
3.2.2. Bio assimilation.....	46
3.2.3. Microorganisme et Métabolismes	47
3.2.3.1. Le métabolisme cellulaire	47
3.2.3.2. Le métabolisme énergétique.....	47

3.3. LA BIODEGRADATION DES POLYMERES	48
3.3.1. Mécanisme général de dépolymérisation biologique	51
3.3.1.1. Hydrolyse biologique.....	51
3.3.1.2. Oxydation biologique	52
3.3.2. La biodégradation du PE et PP.....	53
3.3.3. Les acteurs et facteurs influençant la biodégradation.....	56
3.3.3.1. Microbiologie du milieu de biodégradation	56
3.3.3.2. Physico-chimie du milieu de biodégradation	57
3.3.3.3. Structure et propriétés des polymères	58
3.4. LES POLYMERES OXO BIODEGRADABLES	58

CHAPITRE 4: DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE

4.1. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE.....	62
4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	62
4.1.2. Microscopie UV-Visible.....	63
4.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
4.2. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES	65
4.3. TEST DE BIODEGRADATION : Test en milieu gélosé	66
4.4. TEST DE MIGRARTION DES METAUX LOURDS	66

CHAPITRE 5: METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

5.1. STRATEGIE DU TRAVAIL	68
5.2. MATERIELS ETUDIES	70
5.3. METHODES EXPERIMENTALES.....	71
5.3.1. Caractérisation du sol	71
5.3.1.1. Analyses physico-chimiques	72
5.1.3.2. Analyses biologiques du sol.....	72
5.3.2. Caractérisation des échantillons	74
5.3.2.1. Evolution de la perte de masse	74
5.3.2.2. Analyses physicochimique des éprouvettes enfouis	75
5.3.2.2.1. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	75
5.3.2.2.2. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	76
5.3.2.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fourier	76

5.3.2.3. Spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA)..... 77

CHAPITRE 6 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

6.1. CARACTERISATION DU SOL 80

 6.1.1. L’évolution du pH 81

 6.1.2. Résultats de la biomasse microbienne 85

6.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS 91

 6.2.1. Observations visuelles 91

 6.2.2. variation de masse 93

 6.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage..... 100

 6.2.4. Analyse par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier..... 102

 6.2.5. Résultats de l'analyse enthalpique différentielle..... 105

 6.2.6. Résultats de la SAA 107

CONCLUSION GENERALE..... 108

REFERENCES..... 109

ANNEXES..... 120

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1.1 – Structure chimique du Polypropylène</i>	<i>19</i>
<i>Figure 1.2 – Principe de la polymérisation du polypropylène.....</i>	<i>19</i>
<i>Figure 1.3 – Copolymérisation du polypropylène</i>	<i>20</i>
<i>Figure 1.4 – Carbone asymétrique présent dans la structure chimique du polypropylène..</i>	<i>21</i>
<i>Figure 1.5 –Stéréorégularité du Polypropylène.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 1.6 – Principaux grades du polyéthylène</i>	<i>25</i>
<i>Figure 1.7 – Structure chimique du polyéthylène.....</i>	<i>26</i>
<i>Figure 3.1 – Constituants du sol.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 3.2 – Schéma des étapes de la dégradation des polymères en conditions aérobies et anaérobies.....</i>	<i>50</i>
<i>Figure 3.3 – Mécanisme de dégradation par hydrolyse biologique.....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 3.4 – Mécanisme de dégradation par oxydation biologique.</i>	<i>52</i>
<i>Figure 3.5 – Mécanisme de biodégradation du PE (β –oxydation).....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 3.6 – Modèle clef-serrure des complexes enzymes-substrat d’après Louis Fisher... </i>	<i>57</i>
<i>Figure 4.1 – Schéma représentant les principaux éléments d’un spectromètre IRTF.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 4.2 – Schéma d’un MEB équipé d’un détecteur de rayon X ‘EDS’ (à dispersion d’énergie).....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 4.3 – Photo d’un appareil de DSC</i>	<i>65</i>
<i>Figure 5.1 – Schéma simplifié de l’expérience effectuée.....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 5.2 – Protocole expérimental suivi.....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 5.3 – Description des éprouvettes utilisées lors de l’étude de biodégradation.</i>	<i>71</i>
<i>Figure 5.4 – Protocole de dénombrement bactérien</i>	<i>74</i>
<i>Figure 5.5 – Microscope électronique à balayage utilisé.....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 5.6 – Appareil DSC utilisé</i>	<i>76</i>
<i>Figure 5.7 – Appareil infra rouge à transformée de fourrier utilisé.....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 5.8 – Spectromètre d’absorption atomique utilisé</i>	<i>78</i>
<i>Figure 6.1 – Evolution du pH des échantillons non vieillis à 1% de Stéarate de Zinc.</i>	<i>82</i>
<i>Figure 6.2 – Evolution du pH des échantillons vieillis à 1% de Stéarate de Zinc.....</i>	<i>82</i>
<i>Figure 6.3 – Evolution du pH des échantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant ‘X’.....</i>	<i>83</i>
<i>Figure 6.4 – Evolution du pH des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant ‘X’</i>	<i>83</i>
<i>Figure 6.5 – Evolution du pH des échantillons non vieillis à 0,5% de pro-oxydant ‘X’.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 6.6 – Evolution du pH des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant ‘X’.....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 6.7 – Résultat du dénombrement bactérien de la formulation à 0,5% de pro-oxydant ‘X’ au cours du temps.....</i>	<i>86</i>
<i>Figure 6.8 – Résultat du dénombrement bactérien de la formulation à 1% de pro-oxydant ‘X’ au cours du temps</i>	<i>86</i>
<i>Figure 6.9 – Evolution de la biomasse des échantillons vieillis à 1% de stéarate de Zinc....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 6.10 – Evolution de la biomasse des échantillons vieillis à 0,5% de pr-oxydant ‘X’. </i>	<i>87</i>

Figure 6.11 – Evolution de la biomasse des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X' ...	88
Figure 6.12 – Evolution de la biomasse des échantillons non vieillis à 1% de stéarates de Zinc	89
Figure 6.13 – Evolution de la biomasse des échantillons non vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'	89
Figure 6.14 – Evolution de la biomasse des échantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'	90
Figure 6.15 – Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X' après 90 jours d'enfouissement.....	91
Figure 6.16 – Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis à 1% de pro-oxydant 'X' après 90 jours d'enfouissement.....	91
Figure 6.17 – Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis à 1% de stéarate de Zinc après 90 jours d'enfouissement.	91
Figure 6.18 – Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes non vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X' après 90 jours d'enfouissement.	92
Figure 6.19 – Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes non vieillis à 1% de pro-oxydant 'X' après 90 jours d'enfouissement.	92
Figure 6.20 – Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis à 1% de stéarate de Zinc après 90 jours d'enfouissement.	92
Figure 6.21 – Variation de masse des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'	93
Figure 6.22 – Evolution de la perte de masse des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'	93
Figure 6.23 – Variation de masse des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'	94
Figure 6.24 – Evolution de la perte de masse des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'	94
Figure 6.25 – Variation de masse des échantillons vieillis à 1% de stéarate de Zinc	96
Figure 6.26 – Evolution de la perte de masse des échantillons vieillis à 1% de stéarate de Zinc	96
Figure 6.27 – Variation de masse des échantillons non vieillis à 1% de stéarate de Zinc..	97
Figure 6.28 – Evolution de la perte de masse des échantillons non vieillis à 1% de stéarate de Zinc	97
Figure 6.29 – Variation de masse des échantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'...	98
Figure 6.30 – Evolution de la perte de masse des échantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'	98
Figure 6.31 – Variation de masse des échantillons non vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'	99
Figure 6.32 – Evolution de la perte de masse des échantillons non vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'	99
Figure 6.33 – Image MEB des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant avant enfouissement	100
Figure 6.34 – Image MEB des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant après enfouissement.....	100
Figure 6.35 – Image MEB des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant avant enfouissement.....	101

Figure 6.36 – Image MEB des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant après enfouissement.....	101
Figure 6.37 – Spectre IRTF du polypropylène pur.....	102
Figure 6.38 – comparaison des spectres IRTF-ATR des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X' 1) échantillons avant enfouissement 2) échantillons après 90 jours d'enfouissement.	103
Figure 6.39 – Comparaison des spectres IRTF-ATR des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X' 1) échantillons avant enfouissement 2) échantillons après 90 jours d'enfouissement.....	104
Figure 6.40 – Température de fusion des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X' avant enfouissement	105
Figure 6.41 – Température de fusion des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X' après 60 jours d'enfouissement.....	105
Figure 6.42 – Température de fusion des échantillons vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X' avant enfouissement.....	106
Figure 6.43 – Température de fusion des échantillons vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X' après 60 jours d'enfouissement.....	106

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1 – Propriétés générales du PP homopolymère.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 1.2 – Propriétés générales du PEHD.....</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 1.3 – Propriétés générales du PEBD.....</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 5.1 – Matière chimique et formulations des types de sacs utilisés.</i>	<i>70</i>
<i>Tableau 6.1 – Composition du sol utilisé (granulométrie).....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 6.2 – Caractérisations du sol utilisé.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 6.3 – Teneurs des métaux lourds dosés par la SAAà flamme pour les échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'</i>	<i>107</i>

ABREVIATIONS ET NOTATIONS

PE : polyéthylène.

PS : polystyrène.

PVC : polychlorure de vinyle.

PP : polypropylène.

iPP : polypropylène isotactique.

sPP : polypropylène syndiotactique.

aPP : polypropylène atactique.

PEHD : polyéthylène à haute densité.

PEBD : polyéthylène à basse densité.

PEMD : polyéthylène à moyenne densité.

PEBPM : polyéthylène à bas poids moléculaire.

PEUHPM : polyéthylène à ultra haut poids moléculaire.

PEBDL : polyéthylène à basse densité linéaire.

BC : branchements courts.

BL : branchements longs.

CEN : Comité Européen de normalisation.

ISO: international organization of standardization

ASTM : American Society for Testing and Materials.

PVC-P : polychlorure de vinyle plastifié.

Vac : acétate de vinyle.

INA : institut national d'agronomie

UV : ultra violet.

MEB : microscope électronique à balayage.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

DSC : differential scanning calorimetry.

AED : analyse enthalpique différentielle.

TCA : cycle de l'acide citrique.

mm : millimètre.

µm : micromètre.

T_v : température de transition vitreuse.

T_f : température de fusion.

T_c : température de cristallisation.

MPa : méga pascale.

GPa : giga pascale.

kV : kilo volt.

°C : degré Celsius.

CO_{2th} : teneur théorique en CO₂.

CO₂ : dioxyde de carbone.

CO_{2sol} : quantité moyenne de CO₂ libérée par le sol.

K : kelvin.

J : joule

Kg : kilogramme

CH₄ : méthane

UFC : unités formant de colonies

SAA: spectrométrie d'absorption atomique.

INTRODUCTION GENERALE

L'explosion démographique, l'augmentation du niveau de vie et la mondialisation de la société de consommation depuis la fin de la seconde guerre mondiale ont conduit à un extraordinaire développement des matières plastiques synthétiques. Ainsi, leur utilisation massive qui a envahi notre univers quotidien dans des domaines aussi variés que l'emballage, le bâtiment, le transport, les équipements électriques et électroniques, l'ameublement et la décoration, le loisir, ... etc s'explique par les multiples qualités de ces matériaux, parmi lesquelles l'hydrophobicité, la faible densité, la déformabilité et la résistance mécanique, mais sans doute les coûts limités des polymères de base ont permis cet essor.

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive pour des usages courants se sont traduites par l'accumulation de ces matériaux dans notre environnement, la nuisance visuelle, l'encombrement des décharges et la pollution des sols et des milieux maritimes.

La prise de conscience de ces problèmes écologiques à long terme (la durée de vie d'un sac plastique abandonné au sol étant estimée à 200 ans) et des coûts du retraitement de tous les déchets plastiques ont conduit à la mise en place de cadres législatifs contraignants et d'initiatives de réduction de l'utilisation des plastiques. Dans le même temps, des substituts respectueux de l'environnement sont en tram de se développer

Le remplacement total du plastique synthétique par des polymères biodégradables offrant généralement des propriétés au moins égales, voire supérieures à leurs homologues non biodégradables est presque impossible. A cet égard, l'une des solutions décrites dans la littérature consiste à produire des matériaux polymères partiellement biodégradables. Ainsi, des agents accélérant la dégradation peuvent être mélangés avec différents polymères pour les amener à se comporter d'une manière similaire à celle d'un polymère biodégradable.

Les polyoléfines constituent la famille de polymères synthétiques la plus employée dans le domaine des emballages et la plus utilisée dans le marché. Parmi ces polymères, le polypropylène (PP), qui est inerte, non biodégradable dans sa forme naturelle, principalement à cause de son poids moléculaire élevé et de son hydrophobie, ce qui l'empêche de pénétrer dans les cellules des bactéries et limite l'action enzymatique des micro-organismes. Néanmoins, l'ajout des additifs oxydants, appelés pro-dégradants peut le rendre oxo-biodégradable ou oxo-fragmentable en morceaux de petites tailles (invisibles à l'œil nu).

Après plusieurs années de recherche, il est bien établi que le mécanisme de la biodégradation du PP oxo biodégradable implique deux étapes : la photo ou thermo-oxydation abiotique et la dégradation microbienne.

L'objectif principal de ce travail est une contribution à l'étude de la biodégradation des sacs en polypropylène modifiés par des agents pro-oxydants à des concentrations de 0,5% et 1% en poids qui ont été fabriqués par la société SASACE (Société Algérienne des sacs enduits) sise à Bousmail dans la Wilaya de Tipaza.

En effet, cette étude vise à évaluer la biodégradabilité de trois formulations ayant subi initialement une dégradation abiotique naturelle (vieillessement) de 6 mois à l'air libre. Pour cela les échantillons ont été enfouis pendant 90 jours dans un sol agricole issu de la ferme de l'INA à Bouraoui.

Les prélèvements ont été effectués tous les 15 jours et caractérisés par la variation de masse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et la spectroscopie d'absorption atomique.

Ce manuscrit comprend 6 chapitres s'étalant sur deux parties :

- Les quatre premiers chapitres sont consacrés à une synthèse bibliographique sur la problématique traitée, dont le premier rappelle les généralités sur les polymères utilisés, ensuite, les différentes voies de dégradation abiotique ou de vieillissement que peuvent subir les polymères sont présentées dans le deuxième chapitre. Un troisième chapitre qui s'intéresse à la biodégradation de différentes familles des polymères notamment le PE et le PP en faisant le point sur les polymères oxo-biodégradables. Le dernier chapitre de cette partie bibliographique décrit les différentes techniques pouvant caractériser ou évaluer la biodégradabilité.

- La seconde partie s'articule sur deux chapitres (5 et 6) décrivant respectivement la méthodologie expérimentale suivie, ainsi que les résultats de caractérisation obtenus lors des analyses des sacs étudiés, avec leurs discussions et interprétations.

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

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LE POLYPROPYLENE ET LE POLYETHYLENE

Chapitre 1

Généralités sur le polypropylène et le polyéthylène

1.1. POLYPROPYLENE

Le polypropylène (PP) fait partie de la classe des polyoléfines (polymères aliphatiques saturés). Avec un tonnage de 21% du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), et le poly(chlorure de vinyle) (PVC) [1]. Ce matériau possède des propriétés physicochimiques exceptionnelles, avec possibilité de recyclage, des raisons pour lesquelles la demande mondiale en polypropylène a connu une hausse importante dans les dernières années [2,3]. Le procédé de catalyse hétérogène de Ziegler-Natta, est le procédé le plus adopté couramment 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 [4].

1.1.1. Structure moléculaire du polypropylène

Le polypropylène est un polymère à squelette hydrocarbonés non aromatiques dont la structure chimique est montrée dans la Figure 1-1:

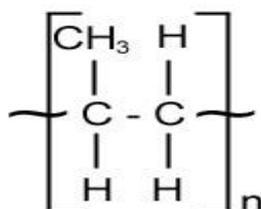


Figure 1-1 : Structure chimique du polypropylène [5]

Donc c'est une longue chaîne qui résulte de la polymérisation du 'propylène' à l'aide de catalyseurs stéréospécifiques de type Ziegler-Natta/métallocène, à une pression modérée de 1 à 5 MPa et à une température de 50 à 110 °C. Le nombre 'n' des monomères répétés est généralement compris entre 5000 et 10000 [5]. La chaîne peut être composée de monomères identiques (propylène), ou non identiques, l'un des mélanges suivants :

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

En effet, les PP sont répartis en trois 3 catégories :

1.1.1.1. Les homopolymères

Sont obtenus par polymérisation Ziegler-Natta d'un seul monomère (propylène), ce dernier est gazeux à température ambiante, très soluble dans l'acide acétique et insoluble dans l'eau [1]. La polymérisation consiste à ouvrir la double liaison pour provoquer l'enchaînement des maillons (Figure 1-2).

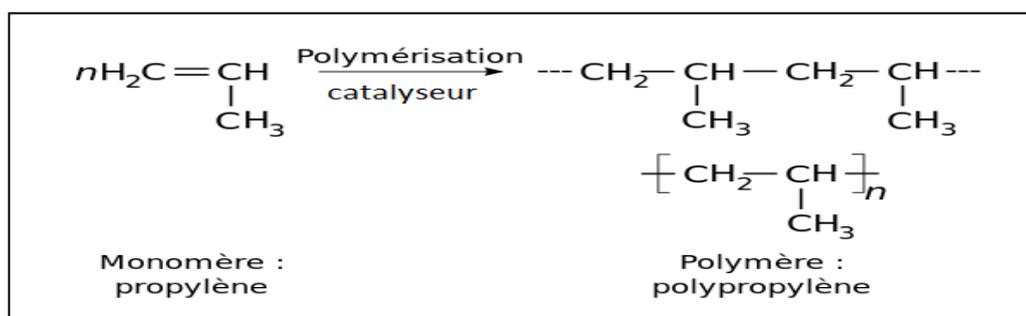


Figure 1-2 : Principe de la polymérisation du polypropylène [5]

1.1.1.2. Les copolymères [1]

Un copolymère est un assemblage aléatoire ou ordonné d'au moins deux monomères dans le cas du PP, il est obtenu par copolymérisation de propylène et d'éthylène (comonomère). Il est estimé que 20% de la production de matériaux étiquetés PP sont en fait de copolymères.

Le mode de copolymérisation (aléatoire ou ordonné) affecte fortement les propriétés du matériau final. Par exemple, si 5% d'éthylène est aléatoire dans le copolymère, le degré de cristallinité est nettement réduit [6]. Les copolymères peuvent être donc sous deux (2) formes : **statistiques** ou **à blocs** qui dépendent de la répartition des comonomères (ordonnée ou aléatoire).

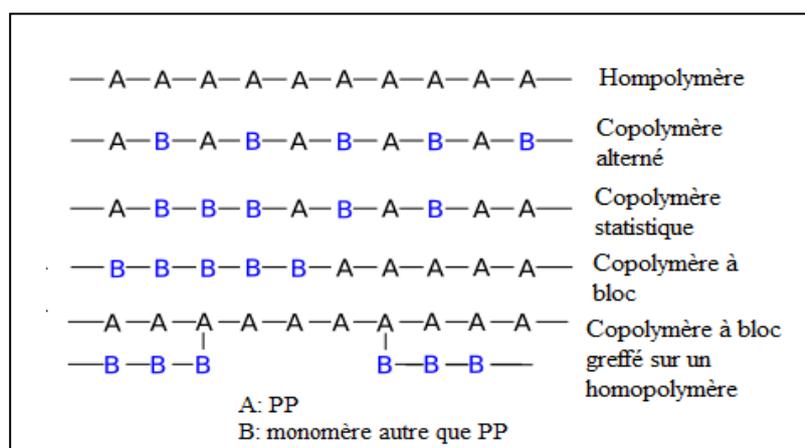


Figure 1-3 : Copolymérisation du polypropylène [1]

1.1.1.3. Les compounds

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

Les compounds PP/élastomère comme les PP/(éthylène,propylène,diene monomère), PP/(éthylène,propylène, caoutchouc) sont caractérisés par une résistance aux chocs plus élevée à température ambiante et à des températures plus basses (allant jusqu'à -40°C).

Malheureusement, la rigidité et la résistance thermique de ces compounds sont plus faibles que celles du PP non modifié [1].

1.1.2. Stéréorégularité du polypropylène (tacticité)

Les possibilités de répartition des groupements méthyles CH_3 sont nombreuses du fait de l'asymétrie de son carbone porteur (Figure 1-4). En effet, trois configurations peuvent être distinguées : **isotactique**, **syndiotactique** et **atactique** (Figure 1-5).

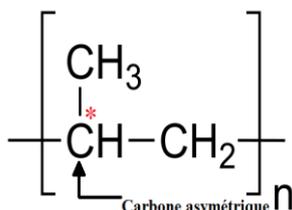


Figure 1-4: Carbone asymétrique présent dans la structure chimique du polypropylène

1.1.2.1. Le PP isotactique (iPP)

Quand tous les groupes sont du même côté de la chaîne du PP, il est isotactique. Dans ce cas les chaînes ont un arrangement très régulier ; par conséquent elles peuvent s'assembler facilement en une structure cristalline. Ainsi, plus la fraction volumique de la phase isotactique dans le polymère est élevée, plus le degré de cristallinité dans le PP est élevé. La cristallinité peut atteindre 70% [4].

1.1.2.2. Le PP syndiotactique (sPP)

Les groupes méthyliques sont positionnés alternativement sur chaque côté de la chaîne de carbone. Cette structure rend le PP fortement flexible. Le PP syndiotactique montre une résistance au choc plus élevée et une meilleure adhérence sur les surfaces. La cristallinité peut atteindre 30% [4].

1.1.2.3. Le PP atactique (aPP)

Aucun ordre des groupes méthyliques n'est présent dans le PP atactique, les groupes latéraux sont aléatoirement situés de chaque côté de la chaîne carbonée et donc le polymère a un degré de cristallinité très faible [7].

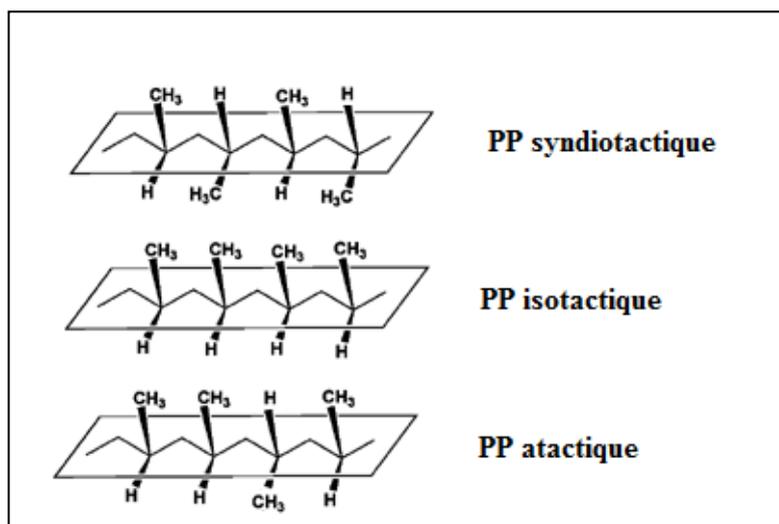


Figure 1-5 : Stéréorégularité du Polypropylène [4]

1.1.3. 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 interlamellaires amorphe. 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 [8].

1.1.4. Synthèse du polypropylène

1.1.4.1. Synthèse du PP isotactique (iPP)

La synthèse du iPP a été réalisée pour la première fois en 1954 par Ziegler et Natta [9]. Les procédés classiques comme la polymérisation radicalaire ne permettaient pas de contrôler la tacticité des chaînes produites. Il existe deux voies de synthèse principales pour la production d'iPP, la première et la plus ancienne est donc la polymérisation Ziegler-Natta qui permet de produire des chaînes d'iPP de tacticité contrôlée et la polymérisation amorcée par des catalyseurs de type métallocène, plus récente, qui permet un meilleur contrôle des défauts ainsi que de la longueur des chaînes obtenues [10].

Le système de polymérisation Ziegler-Natta est constitué généralement de :

- Un halogénure de métal de transition des groupes IV et VIII, les plus couramment utilisés sont : TiCl_4 , TiCl_3 ;
- Un composé organométallique renfermant un cation métallique issu des groupes I et III. les plus couramment utilisés sont les composés à base d'aluminium : $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, ou encore $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Les catalyseurs métallocènes sont composés d'un cation métallique du groupe IV (généralement le zirconium) intercalé entre deux anions cyclopentadiényle accolés à un cycle phényle. Ce type de catalyseur permet de produire des iPP présentant des taux d'isotacticité d'environ 99% [8].

1.1.4.2. Synthèse du PP syndiotactique (sPP)

Contrairement au cas de l'iPP, la production de PP syndiotactique à l'échelle industrielle est relativement récente du fait de la découverte il y a seulement une dizaine d'année des premiers catalyseurs métallocène qui ont permis de synthétiser pour la première fois, et ce de manière efficace, des échantillons de sPP aux propriétés physicochimiques exploitables industriellement [8]. Le mécanisme de polymérisation est associé généralement à une coordination entre le monomère et le métal suivie d'une étape de migration-insertion du monomère coordonné au métal au sein de la chaîne macromoléculaire en croissance [11]. Les différents sPP formés suite à cette polymérisation présentent des taux de syndiotacticité supérieurs à 90% [12].

1.1.5. Propriétés du polypropylène

Le polypropylène se caractérise par plusieurs propriétés intéressantes comme une faible densité (0,904 g/cm³), une relative stabilité thermique et une bonne résistance à la dégradation grâce auxquelles le large champ de ses applications industrielles en fait un des polymères les plus utilisés [10]. Ses propriétés sont déterminées principalement par sa structure mais sa masse moléculaire joue également un rôle important. En effet, plus la masse moléculaire est grande, plus les chaînes moléculaires sont longues, donc plus elles présentent des difficultés à s'arranger parallèlement les unes aux autres, ce qui influence la structure du polypropylène. Les propriétés générales du PP sont récapitulées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1: Propriétés générales du PP homopolymère [10,13]

<i>Propriétés mécaniques</i>	
Module d'élasticité en traction (GPa) (Norme NF T51-034)	Min : 1,1 Max : 1,6
Contrainte de rupture en traction (MPa) (Norme NF T51-034)	Min : 31 Max : 42
Allongement à la rupture en traction (%) (Norme NF T51-034)	Min : 100 Max : 600
Indice de fluidité (230°C, 5Kg) (g/10min)	1-170
<i>Propriétés thermiques</i>	
Coefficient de dilatation thermique linéique ($10^{-5}K^{-1}$) (Norme NF T51-221)	11
Température de fusion T_f (°C) (Norme NF T51-621)	Min : 160 Max : 170
Température de transition vitreuse (°C) (pour iPP)	-17
Température maximale d'utilisation en continu, sans contrainte (°C)	100
<i>Propriétés diélectriques</i>	
Résistivité superficielle (Ω) (Norme NF C26-215)	14
Rigidité diélectrique ($kV.mm^{-1}$) (Norme NF C26-226)	40
<i>Propriétés chimique (réactivité avec les solvants)</i>	
Cas général	Inerte
Acide inorganique	Inerte
Acide sulfurique, nitrique, solutions saline organique	Actif
Absorption de l'eau	Faible

1.1.6. Applications du polypropylène

Le polypropylène est un polymère polyvalent, rencontré plus souvent dans notre vie quotidienne sous plusieurs formes, il sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre. Le PP joue un rôle important et intervient dans plusieurs applications parmi lesquelles [14]:

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

1.2. POLYETHYLENE

Le polyéthylène (PE) est l'un des plastiques les plus couramment utilisés dans l'emballage en raison de ses propriétés particulières, telles que la ténacité, la flexibilité, la force, la facilité de traitement, son coût réduit, sa résistance à l'eau et la plupart des micro-organismes d'origine hydrique [15].

Le PE prend une place importante dans la fabrication de divers produits: sacs, couches superposées pour les cartons d'emballage, jouets et produits industriels, les bouteilles de détergents utilisées dans les tâches domestiques, revêtements de câbles et tuyauteries pour le transport de gaz et de liquides ne sont que quelques unes des applications actuelles du polyéthylène.

Les thermoplastiques dont le polyéthylène fait partie, représentent 53% de la consommation mondiale en matières plastiques, avec un tonnage de 33% du total destiné uniquement au PE [16]. Les PE représentent 64% des matières plastiques produites comme emballages et bouteilles qui sont généralement jetés après une brève utilisation [17]. Les PE sont répartis en 2 grandes familles comme indique la Figure 1-6 [18].

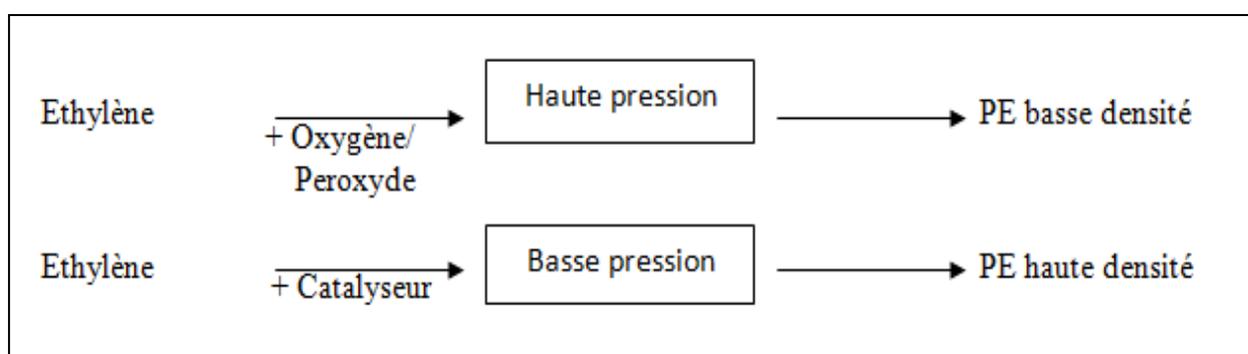


Figure 1-6 : Principaux grades du polyéthylène [18]

1.2.1. Structure et cristallinité du PE

Les polyéthylènes sont des polymères qui font partie de la famille des polyoléfines. Ce matériau a une structure très simple résultant du couplage d'un très grand nombre de molécules d'éthylène que l'on représente par la Figure 1-7.

Le nombre d'atomes de carbone formant une macromolécule est compris généralement entre 1000 et 2000 [19].

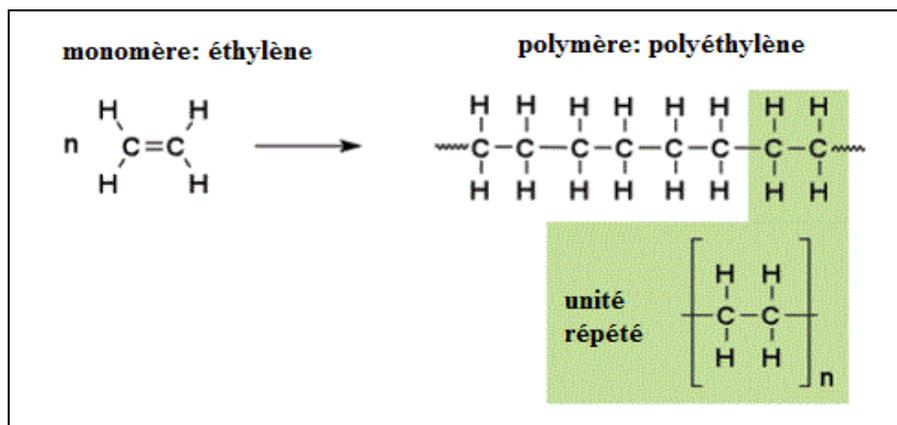


Figure 1-7 : Structure chimique du polyéthylène [19]

Comme le PP, le polyéthylène peut être le résultat de la polymérisation d'un seul monomère qui est l'éthylène, donc c'est un homopolymère, ou bien une chaîne issue de la copolymérisation de l'éthylène avec un autre comonomère, généralement : α -oléfines (propylène, butène..), acétate de vinyle, acides et esters acryliques, pour donner un copolymère [20].

Le PE est un polymère semi-cristallin avec des phases cristallines et amorphes. Les lamelles cristallines du polyéthylène permettent l'intégrité structurale tandis que les parties amorphes fournissent au polyéthylène ses propriétés élastiques [21].

Dans les solutions diluées, il est possible d'obtenir des monocristaux de polyéthylène avec près de cent pour cent de cristallinité [22]. Dans les applications pratiques, le polyéthylène est généralement cristallisé à partir d'une masse fondue.

1.2.2. Les principaux grades du PE

Les différents types de PE ont tous le même motif répétitif de base ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Toutefois, en raison de la différence de structure, elles ont des propriétés et des applications différentes. Les principales propriétés qui distinguent les différents types de polyéthylènes sont le poids moléculaire, la distribution de masse moléculaire, la densité, le pourcentage de cristallinité et la nature et le taux de branchement : branchements longs (BL)/branchements courts (BC) [23], toutes ces propriétés dépendent essentiellement du mode de synthèse (catalyseur, température, pression...). Généralement, trois types de PE sont synthétisés à l'échelle industrielle avec des quantités importantes : le polyéthylène basse densité (PEBD), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) et le polyéthylène à haute densité (PEHD).

D'autres types viennent d'apparaître ces dernières années qui présentent des propriétés plus particulières et qui sont utilisés dans des domaines bien précis tels que : le PE moyenne

densité (PEMD), le PE à bas poids moléculaire (PEBPM) et le PE à ultra haut poids moléculaire (PEUHPM).

1.2.2.1. Le PE haute densité

Le PEHD est caractérisé par une densité supérieure ou égale à $0,94 \text{ g / cm}^3$. Il a un faible degré de ramifications (chaines linéaires) [24], des forces intermoléculaires plus fortes et une grande résistance à la traction [15]. Le PEHD est obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression, seul ou avec des comonomères.

Il peut être produit à l'aide de catalyseurs de chrome / silice, des catalyseurs de Ziegler-Natta ou des catalyseurs métallocènes.

L'absence de ramifications (1 à 5 branchements courts pour 1000 carbones [24]) est assurée par un choix approprié du catalyseur (par exemple, des catalyseurs au chrome ou les catalyseurs de Ziegler-Natta) et les conditions de réaction [15]. La température de polymérisation est comprise entre 80-100 °C dans le cas des catalyseurs de type Ziegler-Natta tandis que la pression est généralement égale à 0,1 MPa.

Les systèmes catalytiques permettent de créer des structures autorisant des interactions linéaires latérales importantes entre les chaines donnant lieu à la création de systèmes plus condensés, c'est-à-dire plus aptes à cristalliser, on obtient donc des PEHD de cristallinité élevée (70-90%) [25].

Plusieurs procédés industriellement adoptés aboutissent à un PE à haute densité :

- Procédé Ziegler ;
- Procédé Philips Petroleum ;
- Procédé Standard oil of Indiana.

Le Tableau 1-2 présente quelques propriétés générales du PEHD [25].

1.2.2.2. Le PE basse densité

Le PEBD obtenu par un procédé de polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression allant de 150 à 300 MPa et une température comprise entre 132 et 332 °C [25] possède de nombreuses chaines latérales comportant des groupements CH_2 ce qui diminue la cohésion de la macromolécule en écartant les chaines principales les unes des autres [24]. Il en résulte une résistance à la traction plus faible et une plus grande ductilité. Cette réaction de polymérisation consiste à faire réagir simultanément de l'éthylène avec divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Suivant le comonomère choisi, le matériau possède des propriétés particulières : résistance au froid, adhérence sur divers supports... On obtient ainsi des copolymères ou des terpolymères statistiques [24].

L'oxygène, le peroxyde organique tel que le dibutyléther, le benzoyle ou le peroxyde de diéthyle sont utilisés comme initiateurs (générateur des radicaux libres) tandis que le benzène ou le chlorobenzène sont utilisés comme solvants. On distingue généralement deux types de réacteurs pour la synthèse du PEBD : réacteur tubulaire et procédé autoclave. La conversion de l'éthylène est de 10 à 25% [26], avec un temps de séjour très court (environ 30 s) dans le réacteur [27].

Le Tableau 1-3 présente quelques propriétés générales du PEBD [25]

1.2.2.3. Le PE basse densité linéaire

Le PEBDL est caractérisé par une plage de densité de 0,915 à 0,925 g / cm³ et une température de fusion proche de 124°C [28]. Le PEBDL est un polymère sensiblement linéaire ayant un nombre important de branches courtes, couramment fabriqué par copolymérisation de l'éthylène avec des chaînes courtes alpha-oléfines (par exemple, le 1-butène, le 1-hexène et le 1-octène). Le PEBDL présente une résistance à la traction et à la perforation supérieures à celles du PEBD.

Tableau 1-2 : Propriétés générales du PEHD [25]

<i>Propriétés physiques</i>	
Densité (à 20°C) (g/cm ³)	0,94-0,965 ; 0,996-1 (cristallin)
Tension superficielle (mN.m ⁻¹)	26-28,8
Facteur de dissipation (à 1000Hz) (E-4)	2
<i>Propriétés thermiques</i>	
Température de fusion (DSC) (°C)	125-135
Température de décomposition (°C)	>250
Température de transition vitreuse (C°)	-133 ; -118
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,52-0,55
<i>Propriétés mécaniques</i>	
Résistance à la traction (MPa)	13-51 ; 17,9-29
Module de traction (MPa)	500-1100 ; 1120-1350
Elongation (%)	250-1200 ; 600-860
Module de Young (MPa)	800
<i>Résistance chimique</i>	
Acide concentré/dilué	Très bonne
Alcool	bonne
Hydrocarbure aromatique	faible
Ester	faible
Cétone	faible

Tableau 1-3 : Propriétés générales du PEBD [25]

<i>Propriétés physiques</i>	
Densité (à 20 °C) (g/cm ³)	0,915-0,929 ; 0,855 (amorphe), 1-1,014 (cristalline)
Cristallinité (%)	28,8-60
Facteur de dissipation à 1000 Hz (E-4)	2
<i>Propriétés thermiques</i>	
Température de fusion, DSC (°C)	105-115 ; 102 (copolymère avec Vac)
Température de transition vitreuse (°C)	-103 ; -133
La conductivité thermique (w.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,55
<i>Propriétés mécaniques</i>	
Résistance à la traction (MPa)	10-26,7
Module de traction (MPa)	130-300
Elongation (%)	130-600
Indice de fluidité (230°C/3,8 Kg) (g/10 min)	0,25-55
<i>Résistance chimique</i>	
Acide concentré/dilué	Très bonne
Hydrocarbure aromatique	faible
Ester	faible
Cétone	faible

CHAPITRE 2

LA DEGRADATION ABIOTIQUE DES POLYMERES

Chapitre 2

La dégradation abiotique des polymères

2.1. INTRODUCTION

Quel que soit le domaine d'application ou la nature du matériau, la durée durant laquelle le produit sera capable d'assurer sa fonction est une préoccupation depuis sa conception: anticiper les mécanismes de dégradation, prévoir la durée de vie, agir pour contrôler l'échéance de fin de vie...des paramètres doivent être pris en considération.

L'ASTM (American Society for Testing and Materials) et le CEN (Comite Européen de Normalisation) ont défini la dégradation des matériaux comme étant « le processus irréversible aboutissant à un changement significatif de la structure du matériau particulièrement caractérisé par la perte de propriétés (intégrité, masse molaire, structure ou résistance mécanique) et/ou une fragmentation. La dégradation est influencée par les conditions environnementales et se déroule au cours d'une période comprenant une ou plusieurs étapes ».

Le matériau peut être dégradé partiellement, ce qui aboutit à la formation de fragments macromoléculaires qui peuvent être plus petits mais très semblables au matériau d'origine d'un point de vue chimique. De même, le matériau se dégrade ainsi que les macromolécules, ce qui se traduit par la rupture des chaînes macromoléculaires provoquée par un procédé chimique comme une hydrolyse ou une oxydation, ou par des agents biologiques tels que les microorganismes ou l'action d'enzymes, ou les deux conjugués.

Il existe généralement deux types de dégradation :

- **Dégradation abiotique** : causée par les facteurs physico-chimiques tels que l'oxygène, l'eau la lumière, la température, l'humidité de l'air...etc.
- **Dégradation biotique** : induite par l'action des microorganismes.

En conditions naturelles, ces deux types de dégradation peuvent être combinés et mènent les matériaux à plusieurs degrés de dégradation (Fragilisation, fragmentation, solubilisation).

Le présent chapitre traite le phénomène de la dégradation abiotique des matériaux polymères en étudiant l'effet néfaste de quelques paramètres environnementaux sur leurs propriétés.

2.2. DEGRADATION DES POLYMERES

La dégradation des polymères est connue depuis longtemps, plusieurs exemples rencontrés tous les jours affirment cette information tels que la détérioration de la cellulose dans le bois, le caoutchouc des pneus de voiture, la fissuration et le jaunissement des films de peinture...Les processus de dégradation varient en fonction des conditions environnementales dans lesquelles le polymère est utilisé. Ils dépendent également de l'historique de fabrication et la structure du polymère lui-même (tacticité, effet d'additif...) [29].

La dégradation des polymères se définit comme étant une combinaison de changements chimiques et physiques qui se produisent au cours du traitement, le stockage et l'utilisation de matériaux polymères, entraînant la perte de certaines propriétés utiles du matériau. Ces changements sont principalement dus à des processus chimiques concurrents de la dégradation macromoléculaire et la réticulation [30]. Plusieurs travaux montrent qu'un matériau polymère peut être dégradé selon différents mécanismes : physiques, chimiques ou même biologique tels que :

- La photo-dégradation : par les rayons UV ou la lumière solaire ;
- L'oxo-dégradation : par oxydants chimiques ou enzymatiques ;
- La thermo-dégradation : par la chaleur ;
- La dégradation mécanique sous l'effet de la contrainte mécanique ;
- La biodégradation par les microorganismes.

Les polymères peuvent contenir diverses structures irrégulières, des branches, des impuretés, des structures insaturées, des groupements carbonyles et hydroperoxydes qui agissent comme des sites d'initiation de la dégradation [29].

Dans le domaine des matériaux polymères, on utilise généralement le terme "Vieillessement" pour décrire le phénomène de la dégradation.

Du fait de leur nature physico-chimique (nature du monomère, masse molaire, cristallinité, etc.) les polymères ne sont pas tous égaux face aux vieillissements. Une polyoléfine sera plus sensible aux réactions d'oxydation ; un polyester sera fortement affecté lors d'un contact prolongé avec un milieu alcalin ; les membranes PVC-P seront sensibles à l'extraction de leurs plastifiants... Même dans chaque famille, il existe des matériaux présentant des comportements assez divergents [31].

2.3. LES DIFFERENTES VOIES DU VIEILLISSEMENT DES POLYMERES

La dégradation abiotique des polymères se traduit par les changements physiques ou chimiques résultant des facteurs environnementaux, y compris la lumière, la chaleur, l'humidité, l'oxygène, les changements climatiques, les conditions chimiques...Ceci inclut les procédés qui induisent des modifications à la fonctionnalité du polymère ou sa détérioration par scission des liaisons et des transformations chimiques. Un moyen efficace de distinguer entre les différents modes de dégradation des polymères consiste à les diviser par des modes d'initiation. Il y a six processus par lesquels le polymère peut se dégrader par voie abiotique [32] :

- Thermique: l'application de chaleur ;
- Mécanique: l'application de la force ;
- Ultrasons: l'application d'ondes sonores ;
- Hydrolytique: attaque sur certains groupes fonctionnels le long de la chaîne polymérique par l'eau ;
- Chimique: attaque par des produits chimiques ou des gaz corrosifs, tels que l'ozone ;
- Rayonnement: l'absorption du rayonnement à certaines fréquences qui induit des réactions.

2.3.1. Vieillissement physique des polymères

Par définition, le vieillissement physique d'un polymère est une dégradation engendrant une modification de la conformation spatiale et / ou de la composition du matériau, sans altération de la structure chimique des macromolécules. Le vieillissement physique des polymères peut être résumé à deux mécanismes principaux :

- La relaxation structurale ;
- L'absorption / désorption.

Les processus de relaxation structurale sont causés par l'instabilité propre du matériau. De manière générale, ces phénomènes n'impliquent pas d'interactions avec l'environnement, ils ne dépendent que des paramètres thermodynamiques (température et contrainte). Pour les polymères amorphes, ce phénomène peut être décrit comme l'évolution progressive des

conformations de chaînes les moins stables vers les conformations les plus stables. Il en résulte une variation de la mobilité moléculaire.

Les processus d'absorption/désorption dépendent des paramètres thermodynamiques mais ils sont également fortement dépendants des interactions environnementales (composition du milieu). Ces phénomènes englobent à la fois la migration d'adjuvants vers l'environnement et l'absorption et diffusion d'espèces miscibles avec le polymère (jusqu'à l'équilibre des potentiels chimiques). La migration d'adjuvants induit l'altération des propriétés qu'ils conféraient au matériau et les conséquences principales de l'absorption de solvant sont la plastification et le gonflement du polymère [33].

2.3.2. Vieillessement chimique des polymères

Le vieillissement chimique des polymères est un processus qui affecte les performances de tous les matériaux plastiques, c'est un domaine qui a été largement étudiée. Les changements qui se produisent dans les polymères lors du vieillissement chimique se manifestent différemment selon le processus de la dégradation. Ce type de vieillissement apporte des modifications à la structure chimique du polymère, y compris coupures de liaisons, cyclisation intramoléculaire et formation de groupes fonctionnels : des cétones, alcools, esters, [29]. Les processus chimiques intervenant dans la dégradation des polymères sont nombreux et variés, sont principalement : la dégradation thermique, l'oxydation, la dégradation photochimique, la photo-oxydation, la thermo-oxydation, l'hydrolyse...

Dans la pratique le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes s'interfèrent [34].

2.3.2.1. Vieillessement thermique [35]

La dégradation thermique des polymères provoque des changements chimiques affectant les polymères exposés à des températures élevées sans la participation simultanée de tout autre composé. Tous les polymères peuvent être dégradés chimiquement par la chaleur; Cependant les polyoléfines tels que le PE et PP sont plus sensibles à l'oxydation thermique en raison des températures élevées utilisées lors de la fabrication engendrant des impuretés dans le matériau.

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

Les polyoléfines tels que le PE et PP ne dépolymérisent pas, seulement les deux autres voies sont possible.

2.3.2.2. Vieillessement radiochimique

On appelle vieillissement radiochimique tout phénomène de vieillissement résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes, qui se caractérisent par une haute énergie, c'est-à-dire une énergie cinétique ou un quantum d'énergie nettement supérieur à l'énergie de dissociation d'une liaison chimique. Il s'agit alors de particules chargées (électrons, protons, particules alpha, beta, ions lourds...).

La dégradation du polymère par ce type de radiation est plus importante par rapport à celle de radiation faible UV [15].

2.3.2.3. Vieillessement photochimique

Lorsque le polymère est exposé à la lumière solaire ou à une source de rayonnement UV, ce matériau va subir une scission de sa chaîne donnant naissance à des radicaux libres, dans ce cas on dit que le polymère est photo-dégradé. Dans le domaine spectral de l'UV solaire ($\lambda > 300$ nm), les structures absorbantes sont généralement étrangères au motif structural et sont présentes en très faibles concentrations.

Les polymères contenant seulement des liaisons simples : C-C, C-H et C-O ne sont pas capables d'absorber dans la gamme de longueurs d'onde UV. Pour tels polymères un chromophore doit être présent pour qu'ils se dégradent par le processus photochimique. Un chromophore peut être une impureté qui est liée chimiquement à la chaîne du polymère, soit dans sa partie centrale, ou à sa fin. Encore, un chromophore peut être présent sous forme d'une impureté comme une occlusion chimiquement non liée, mais contenue dans la matrice polymère. Un exemple typique est celui des résidus de catalyseur. Enfin, un chromophore peut faire partie de la structure du polymère lui-même, par exemple des doubles liaisons [32]. Les groupements carbonylés ne deviennent photo-inducteur qu'après avoir atteint une certaine concentration dans le polymère [36].

Les hydroperoxydes, les peroxydes et les groupements carbonyles produits par thermo-oxydation lors de la polymérisation ou de la mise en œuvre du matériau peuvent jouer le rôle d'initiateur de la photo-dégradation [37].

2.3.2.4. Vieillessement par oxydation

En présence d'oxygène, l'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère, et elle conduit [38] à:

- Des coupures le long de la chaîne polymère qui réduisent la masse moléculaire du polymère (les chaînes deviennent plus courtes) et génèrent des petites molécules volatiles si elles se produisent près des extrémités de chaînes [39], mais aussi, parfois, des ramifications voire une réticulation du polymère.

- une modification des groupes latéraux de la chaîne polymère, en particulier :
 - a- Des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux et, ainsi, de contribuer à la réticulation.
 - b- des produits d'oxydation: acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones...

La nature chimique des polymères et celle des agressions qu'ils subissent (thermique, photo ou radiochimique) font qu'ils sont le siège de processus radicalaires (production de radicaux libres). Or, il est admis que les radicaux libres réagissent très rapidement avec l'oxygène. Ils vont donc être à l'origine d'une réaction radicalaire en chaîne plus ou moins complexe suivant la nature chimique de la matrice polymère (homopolymère ou copolymère, saturé ou insaturé), mais aussi suivant la nature chimique des additifs et leur nombre (antioxydants, charges inertes ou réactives).

- **Réaction d'amorçage**

Cette réaction d'amorçage peut être initiée mécaniquement, thermiquement ou par absorption de la lumière (rayonnement UV), conduisant à la formation de radicaux libres plus réactifs (R^*), (RO^* , RO_2^* , OH^* dans le cas des ramifications). La réaction d'amorçage ne peut naître que de défauts présents au sein de la structure des polyoléfines. L'ensemble des résidus catalytiques, des hydroperoxydes, des insaturations et des groupements carbonyles, issus de la synthèse et de la mise en œuvre du PE, peuvent conduire à une instabilité de ce polymère face au rayonnement UV [40]. Les catalyseurs métalliques utilisés dans le cadre de la synthèse du PP sont des initiateurs d'oxydation [41].

- **Réaction de propagation**

La réaction de propagation est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale d'oxydation sauf si l'oxygène fait défaut. Il s'agit d'un arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère [42]. La réaction de propagation fait intervenir deux actes :

- L'arrachement d'un hydrogène : au substrat conduisant à un hydroperoxyde ($ROOH$).
- L'addition de l'oxygène sur le radical : réaction très rapide, généralement plus rapide que n'importe quelle autre réaction susceptible de rentrer en compétition avec elle. Le radical résultant est un peroxyde $ROOR$.

La propagation s'arrête lorsque deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives (terminaison). L'acte de propagation est d'autant plus court que la probabilité relative de cette dernière réaction est élevée.

▪ Réaction de terminaison

La réaction de terminaison se traduit par la recombinaison de radicaux actifs en produits inactifs (du point de vue de l'oxydation). Ce type de réaction peut être utilisé pour réticuler les polyoléfines. En effet, la présence d'une forte concentration de radicaux, accompagnée d'un défaut d'oxygène dans le matériau, force les radicaux à se recombinaison, créant tout d'abord des liaisons inter-chaînes, et par la suite une réticulation du polymère. Les produits obtenus à la fin de la réaction d'oxydation sont : les acides carboxyliques, les alcools, les esters, les cétones, et les aldéhydes. Cette variété dépend de la structure initiale du polymère.

L'oxydabilité des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la quantité, de la qualité et de la répartition de l'antioxydant incorporé [34].

Contrairement à la dégradation thermique qui consiste à une rupture aléatoire de la chaîne dans sa partie terminale, l'oxydation provoque des ruptures aléatoires tout au long de la chaîne polymérique [35].

Les défauts présents au sein de la structure du polymère ne sont pas répartis de façon régulière cela explique l'hétérogénéité des phénomènes d'oxydation.

2.3.2.5. La photo-oxydation et la thermo-oxydation

Sauf rares exceptions, les processus de vieillissement « anaérobie » sont radicalaires, et donc susceptibles de jouer un rôle d'amorçage des processus d'oxydation. Dès lors que le polymère est mis en présence d'oxygène, ce dernier tend à réagir rapidement avec les radicaux, à donner une orientation différente au processus de vieillissement et à rendre ce dernier fortement auto-accélééré. Le couplage de ces deux effets, aérobie/anaérobie, donne naissance à des phénomènes de thermo-oxydation, photo-oxydation, radio-oxydation...

Lorsque l'agression est de type rayonnement UV, le matériau subit une photo-oxydation, cependant, quand la température joue le rôle d'amorçage on dit que le matériau suit un mécanisme de thermo-oxydation.

Plusieurs travaux effectués au laboratoire ont montré que la décomposition des hydroperoxydes (ROOH), produits en phase de synthèse ou en phase d'utilisation du polymère, conduisaient d'une part, à la formation d'alcools et d'autre part, à la formation de cétones par effet cage [36].

▪ Mécanisme de la photo-oxydation du polypropylène

La mauvaise stabilité des propriétés du polypropylène est l'un de ses principaux défauts. C'est un polymère qui est très sensible à l'oxydation de ses chaînes moléculaires. Ainsi,

plusieurs auteurs ont proposé des modèles pour caractériser son mécanisme d'oxydation. Peut être, la plus originale de ces approches est basée sur la propagation du processus d'oxydation des régions oxydées vers les régions inoxydées [43], L'oxydation dans le polypropylène est ainsi basée sur le processus de diffusion.

La modification de la surface avec l'oxydation constitue donc un véritable frein à l'utilisation du polypropylène. L'absorption du rayonnement solaire par les chromophores présents au sein du PP (impuretés, groupements carbonyles, catalyseurs métalliques...) provoque la formation des radicaux libres qui réagissent avec le reste de la chaîne du PP en présence d'oxygène selon le mécanisme étudié dans les précédents paragraphes, en donnant naissance à des groupements fonctionnels (alcool, ester, acide carboxylique...)

▪ Mécanisme de la photo-oxydation du polyéthylène

En présence d'air, Le rayonnement UV provoque la formation de composés carbonyles qui favorisent la dégradation par rupture de la chaîne principale du PE suivant les réactions de Norrish de type I ou II conduisant à des fragments à faible masse molaire.

Il est couramment reconnu que les hydroperoxydes sont la clé du mécanisme de photo-oxydation, leur production est généralement suivie de leur décomposition. Un des modèles expliquant la photodégradation du polyéthylène se décompose en trois étapes distinctes [44]. Dans un premier temps, la phase amorphe du matériau s'oxyde, ce qui est mis en évidence par l'augmentation des groupes hydroperoxydes et carbonyles et par l'augmentation de la cristallinité. En effet, la scission des chaînes moléculaires associée à la photo-oxydation rend la partie amorphe plus libre et mobile pour la recristallisation [45]. L'oxydation préférentielle de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline dans les premiers instants d'exposition au rayonnement UV est la conséquence de la perméabilité de celle-ci vis-à-vis de l'oxygène. Dans un deuxième temps, ce n'est plus l'oxydation de la phase amorphe qui domine. L'augmentation des hydroperoxydes et l'apparition d'une phase insoluble, signe d'une réticulation indiquent une disparition du groupe cétone.

Enfin, dans un troisième temps, il se produit une augmentation appréciable de phase insoluble.

2.3.2.6. Vieillessement chimique en milieu réactif

Dans un certain nombre de cas, les polymères sont, au cours de leur utilisation, en contact avec des gaz ou des liquides corrosifs avec lesquels ils sont susceptibles d'entrer en réaction. Rappelons qu'il est important de dissocier les effets physiques liés à la pénétration des réactifs dans le matériau des effets chimiques, les premiers étant en principe réversibles (sauf endommagement), les seconds étant irréversibles. On peut cependant remarquer que pour la grande majorité, le vieillissement chimique en milieu réactif découlera de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels susceptibles d'avoir un rôle catalytique [46].

CHAPITRE 3

BIODEGRADABILITE ET POLYMERES

Chapitre 3

Biodégradabilité et polymères

3.1. APERCU GENERAL SUR LE SOL

Le sol est l'épiderme vivant de la terre et représente une ressource fondamentale, non renouvelable, remplissant à la fois des fonctions physiques, chimiques et écologiques.

3.1.1. Définition

Le sol est défini dans le cadre de cette étude comme la couche superficielle utilisable pour des productions agricoles (soit une épaisseur de quelques centimètres à quelques mètres au maximum). Il repose sur le sous-sol rocheux [47].

Il a été défini également par DOKUCHAIEV comme suit : «Les sols sont des **corps naturels indépendants**, dont chaque individu présente une morphologie particulière résultant d'une combinaison spécifique du climat, de la matière vivante, de la roche, du relief et de la nature de l'évolution. La morphologie de chaque sol, telle qu'elle se manifeste dans le profil, reflète les effets combinés d'une série particulière de facteurs génétiques déterminant son développement » [58].

3.1.2. Propriétés

Un sol est caractérisé par certaines propriétés dont les plus importantes sont énoncées ci-dessous [47] :

- a. La masse volumique du sol représente la masse de la phase solide par unité de volume. Elle renseigne sur la densité des particules dans le sol ;
- b. La porosité correspond au volume occupé par les espaces interstitiels. Le contenu en eau (proportion d'eau dans le sol) et le contenu en air (proportion d'air dans le sol) dépendent de l'humidité du sol, mais leur somme est toujours égale à la porosité ;
- c. La structure du sol décrit sa distribution granulométrique, c'est-à-dire la taille de ses particules solides. On distingue généralement trois grandes catégories de taille : les argiles, dont la taille des particules varie entre 0 et 20 μm , les limons (20 à 50 μm) et les sables (50 à 2000 μm) ;
- d. Le contenu en matière organique influe sur la rétention de l'eau et des polluants. Elle a ainsi un grand rôle dans la migration de ces derniers.

Ces propriétés ne sont pas statiques : le sol, notamment en surface, est soumis à d'importants changements diurnes et saisonniers de sa température et de son humidité. Il peut être desséché ou au contraire inondé. Le sol peut être érodé sous l'action du vent ou de l'eau, les particules du sol étant entraînées par ruissellement. Cependant la plupart des sols sont recouverts par de la végétation qui limite l'érosion en stabilisant le sol. La porosité peut également varier de par l'activité d'animaux fouisseurs perturbant la structure du sol, induisant la possibilité de transferts rapides d'eau et d'air à travers le sol [47].

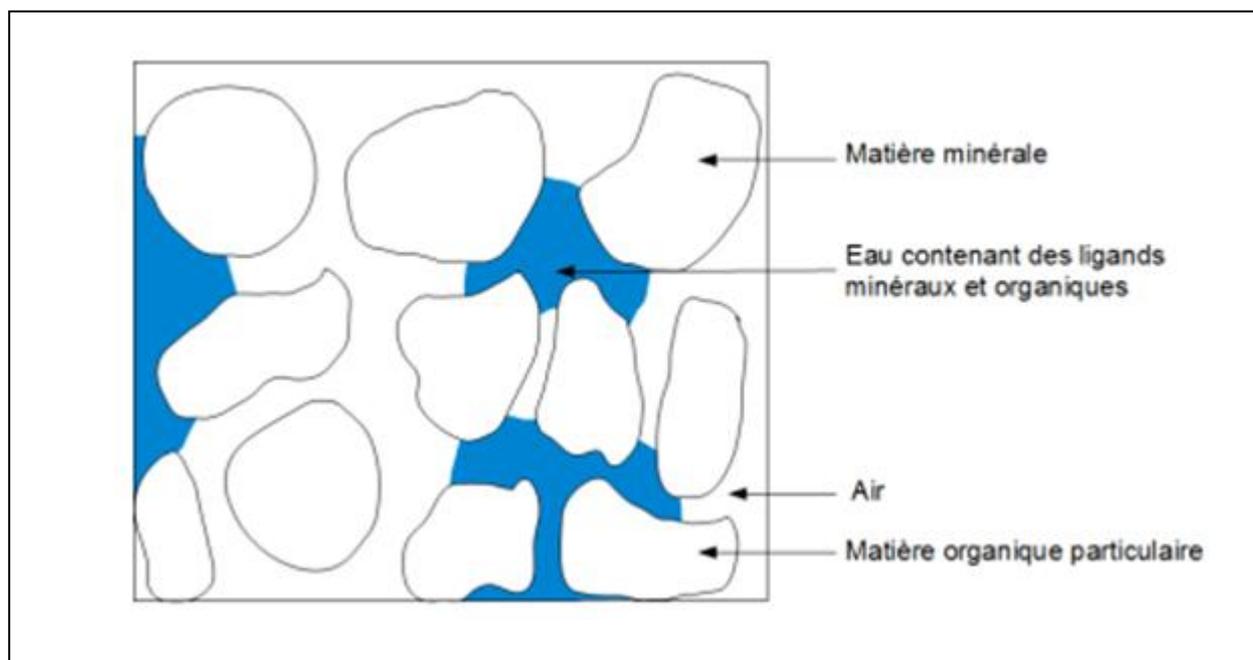


Figure 3-1 : Constituants du sol [47]

3.1.3. Constituants inertes et être vivants

Comme schématisé sur la Figure 3-1, le sol est constitué de particules solides (matières organiques et minérales) et d'interstices pouvant contenir de l'eau et de l'air. On distingue donc trois phases dans le sol (liquide, solide et gazeux).

3.1.3.1. La composante minérale

Les constituants minéraux du sol sont primaires, hérités directement de la roches, ou secondaires, issus de la transformation chimique des précédents et réunis alors dans le **complexe d'altération**. Celui-ci comporte des sels (ex : carbonates de calcium ou de magnésium) ou des **silicates** (ex : micas et argiles) ; ces derniers sont des **colloïdes**, comme les hydroxydes de fer et d'aluminium, autres minéraux secondaires. Si l'altération est « totale », elle libère des ions isolés ou des micromolécules [49].

Par des transformations chimiques, la composition minéralogique du complexe d'altération se différencie de celle de la roche originelle, avec des effets importants sur l'orientation de la pédogénèse.

Selon les analyses granulométriques les constituants minéraux du sol sont répartis en classes de grosseur, on retrouve [49] :

- a- Les **sables** grossiers, moyens et fins c'est une fraction comprise entre 0,063 et 2 mm de diamètre, ils sont généralement siliceux formés de grains de quartz très résistants et subsistant longtemps, même en cas d'acidification intense du sol. Les sables carbonatés, vite altérés, sont rares et limités à certains sols peu évolués.
- b- Les **limons** matériaux dont les dimensions sont comprises entre 2 et 50 μm , comme les sables proviennent de la désagrégation physique des roches. Ils contiennent :
 - Du quartz pratiquement inaltérable.
 - D'autres silicates, altérables lentement et constituant une réserve nutritive à long terme.
 - Des minéraux carbonatés altérables rapidement par l'eau chargée en CO_2 et fournissant le calcium et le magnésium au complexe adsorbant.
- c- Les **argiles granulométriques** soit la fraction inférieure à 2 μm , sont formés en majeure partie d'argiles minéralogiques, mais elles contiennent aussi des oxydes métalliques ou des gels colloïdaux à l'inverse des argiles minéralogiques qui dépassent 2 μm et se trouvent dans la fraction granulométrique limoneuse.

3.1.3.2. La composante organique

La matière organique fraîche constitue la matière première de l'humus : les débris végétaux et animaux de toute nature se superposent au sol minéral (litières forestières), ou lui

sont incorporés (milieux cultivés). Les molécules complexes de la matière organique fraîche subissent d'abord une *décomposition microbienne*. Une partie subit le processus de *minéralisation* (minéralisation primaire). Il s'agit d'une transformation en composés minéraux solubles ou gazeux (comme le CO₂), c'est, assez rapide dans les milieux biologiquement actifs, certains de ces composés pouvant d'ailleurs à l'inverse, être réorganisés au cours de l'humification. Une autre partie s'échappe à la minéralisation et sert de matériau à l'édification de molécules nouvelles, de plus en plus complexes, de nature colloïdale et de couleur foncée, dont l'ensemble constitue l'humus, au sens strict : c'est l'humification. Ces **composés humiques** se minéralisent à leur tour, mais plus lentement que la matière organique fraîche (minéralisation secondaire) [50].

3.1.3.3. La biomasse du sol

Le sol n'est pas simplement le support dans lequel les plantes s'enracinent et puisent les éléments nutritifs indispensables à leur développement. Le sol est un fantastique réservoir de microorganismes en termes de diversité et de densité.

Les microorganismes du sol représentent une fraction considérable de la biomasse vivante sur la terre, avec des surfaces de sol contenant 10³ à 10⁴ kg de biomasse microbienne par hectare [51,52].

Les communautés microbiennes telluriques, qui jouent un rôle primordial dans les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et d'autres éléments, exercent également des effets bénéfiques ou délétères sur la croissance et la santé des plantes.

Avec l'avènement des techniques moléculaires, on a pu commencer à étudier l'étendue de la diversité microbienne, y compris la grande majorité des micro-organismes qui ne peuvent être identifiés en utilisant des approches taxonomiques traditionnelles.

Rares sont les microorganismes pathogènes. En revanche, nombre d'entre eux favorisent la croissance des végétaux, assurent la dégradation de polluants, et fournissent des composés d'intérêt tels des enzymes, des antibiotiques ou d'autres molécules, les **bactéries** ont été le plus largement étudiées, avec environ 10³ à 10⁷ "espèces" de bactéries par échantillon de sol individuel [53-56]. En particulier, les bactéries du genre *Bacillus* ou *Pseudomonas* qualifiées sont capables de stimuler la croissance des plantes et de s'opposer à l'activité d'agents pathogènes, ils sont souvent considérés comme le groupe le plus diversifié de microorganismes du sol [57].

Cependant, les bactéries ne sont pas les seuls micro-organismes présents dans le sol; **Archaea**, les **champignons** et les **algues** sont parmi les microorganismes abondants et

bénéfiques qui entretiennent des relations très intimes avec la plante, il y a aussi les **actinomycètes** qui sont un groupe de bactéries appartenant à la flore du sol et qui jouent un rôle important dans la décomposition des matières organiques, les **virus** sont également numériquement abondante [58].

3.2. LA BIODEGRADATION

Il est nécessaire de définir avec exactitude les termes relatifs aux processus de biodégradation et de dégradation des matériaux, certains matériaux sont dits «biodégradables» alors que les termes « photodégradable » et « bio fragmentable » seraient plus adéquats.

3.2.1. Biodégradation

La biodégradation peut être définie comme le phénomène de décomposition et de fragmentation de la chaîne carbonique d'un matériau par **l'action des microorganismes** (bactéries, enzymes, champignons), avec une modification et perte des propriétés mécaniques.

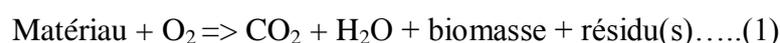
Le matériau est converti en eau (H₂O), dioxyde de carbone (CO₂) et/ou méthane (CH₄), une nouvelle biomasse et des résidus.

La biodégradation est donc un processus de dégradation catalysé par des microorganismes [59]. Elle a été considérée comme un processus naturel dans le domaine microbien, comme une source de carbone et d'énergie pour la croissance et le développement des microorganismes, elle joue un rôle clé dans le recyclage des matériaux dans l'écosystème naturel [60].

Les matériaux peuvent être dégradés en aérobiose en présence d'oxygène ou en anaérobiose sans l'oxygène.

3.2.1.1 Biodégradation aérobie

La biodégradation aérobie est également connue comme la respiration aérobie et elle est un élément important dans l'atténuation naturelle des contaminants sur de nombreux sites de déchets dangereux. Les bactéries aérobies utilisent l'oxygène comme accepteur d'électrons, et décomposent les matériaux en composés organiques plus petits, en produisant souvent du CO₂ et de l'eau, des sels, des minéraux et de la biomasse résiduelle en tant que produit final [61].



3.2.1.2. Biodégradation anaérobie

La biodégradation anaérobie est une composante importante dans l'atténuation naturelle des contaminants sur de nombreux sites de déchets dangereux.

Elle est définie comme étant l'élimination des contaminants organiques par des microorganismes lorsque l'oxygène est absent. Certaines bactéries anaérobies utilisent le nitrate, le sulfate, le fer, le manganèse et le dioxyde de carbone comme accepteurs d'électrons, et décomposent les produits chimiques ou organiques en composés plus petits en produisant du méthane (CH_4) à la place du dioxyde de carbone (CO_2) ainsi que des sels et de la biomasse [61].



3.2.2. Bio assimilation

La bioassimilation signifie l'assimilation chimique d'une substance dans un environnement naturel.

La «bio-assimilation» est relative à la disparition complète du matériau du milieu dans lequel il est placé [62].

Idéalement, le matériau est minéralisé, sous forme de dioxyde de carbone et d'eau d'une part, et transformé sous forme de biomasse, d'autre part. On ne considère plus ici le type de dégradation subi par le matériau, mais sa capacité à être totalement transformé en composés assimilables dans un milieu particulier.

Pour mettre en évidence la bio-assimilation d'un matériau, il est nécessaire d'établir le bilan carbone de la biodégradation en un temps donné [63]. En présence d'oxygène, pour un polymère composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène on aura:

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

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

Pour que la biodégradation d'un polymère mène à sa bio-assimilation, les termes C_d et C_{nd} du bilan doivent être nuls. Cependant, la disparition totale du polymère peut être plus ou moins longue et, par conséquent, les termes C_d et C_{nd} sont dépendants du temps. Ainsi, si ces sous-produits de dégradation qui perdurent dans le milieu sont des composés facilement métabolisables par la flore microbienne (sucres, monomères ou oligomères de faibles poids moléculaire...), le matériau pourra tout de même être considéré comme **bio-assimilable** [63].

On utilise également la notion de « **biodégradabilité** » pour définir la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂ et/ou CH₄, H₂O, chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse [64, 65]

3.2.3. Microorganisme et Métabolismes

Les microorganismes sont des êtres vivants, généralement unicellulaires de taille variant de 1 à 10 µm de long sur 0,5 à 1,5 µm de large. Ces dimensions s'appliquent à toutes sortes de morphologies comme les classiques coques (forme sphérique) ou bacilles (forme bâtonnets), mais d'autres formes peuvent être rencontrées. Leur cellule est très complexe et varie d'une espèce à une autre.

Elle est généralement [68] :

- limitée et isolée du milieu extérieur par une enveloppe cellulaire composée d'une paroi qui lui confère sa forme et d'une membrane cytoplasmique qui joue un rôle fondamental dans les *échanges avec le milieu extérieur* grâce à sa perméabilité.
- L'espace interne de la cellule est appelé cytoplasme où sont réalisées de très nombreuses *réactions du métabolisme*.

3.2.3.1. Le métabolisme cellulaire

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

a- L'anabolisme

C'est l'ensemble des synthèses cellulaires. La cellule prélève dans son environnement les composés organiques et minéraux nécessaires à la construction de tous ses éléments constitutifs : protéines, lipides, polysaccharides, acides nucléiques. L'organisme est dit *autotrophe* lorsque la source de carbone est minérale (CO₂, carbonates) et *hétérotrophe* lorsqu'elle est organique.

b- Catabolisme

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

3.2.3.2. Le métabolisme énergétique

C'est l'énergie nécessaire pour effectuer l'ensemble des travaux cellulaires. Cette énergie peut être obtenue à partir de trois sources potentielles [66] :

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

Les biodégradations de substances naturelles ou xénobiotiques peuvent avoir lieu à tous les niveaux, mais les plus actives sont généralement dans les milieux aérobies. C'est une constatation facile à faire par la pratique du compostage [67].

3.3. LA BIODEGRADATION DES POLYMERES

Tous les matériaux polymères sont exposés aux conditions naturelles environnementales et leur surface est recouverte par des micro-organismes, excepté dans le cas de pièces stériles. La biodégradation des polymères peut avoir lieu soit en surface ou à l'intérieur. Les bactéries aérobies sont responsables de la biodégradation en surface alors qu'à l'intérieur ce sont les bactéries anaérobies.

Ces organismes, s'ils sont présents, existent en tant que formes librement surnageantes (planctoniques) et/ou dans des biofilms adhérents à la surface [68], les plus importantes dans le processus de biodégradation comprennent, entre autres, *Bacillus* (capable de produire des endospores à paroi épaisse résistant à la chaleur, aux rayonnements et à la désinfection chimique), *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Actinomycetes*, *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomycètes*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Rhodococcus*, *Flavobacterium*, *Comamonas*, *Escherichia*, *Azotobacter* et *Alcaligenes* (certains d'entre eux peuvent accumuler le polymère jusqu'à 90% de leur masse sèche). Ces micro-organismes sont capables de dégrader une large gamme de polymères naturels et synthétiques [69, 70-72].

Les polymères naturels et synthétiques sont attaqués soit chimiquement soit mécaniquement par les organismes vivants. Les enzymes sont fréquemment incluses dans les processus de dégradation biologique. De telles réactions peuvent avoir lieu tout au long de la chaîne polymérique résultant en une rupture totale, ou par attaque des bouts de chaînes. Une dégradation biologique secondaire peut aussi résulter d'une excrétion de substances à partir de micro-organismes qui peut agir sur le polymère ou altérer les conditions du milieu environnant tel que le pH. L'endommagement mécanique peut être causé par le gonflement et l'éclatement dus à l'accroissement des cellules de micro-organismes envahisseurs. Il peut aussi être causé par les insectes [73].

Les polymères naturels tels que l'amidon et la cellulose sont biodégradables. Les poly (aminoacides) et le poly (acide lactique) sont des exemples de polymères complètement biodégradables. Leur biodégradabilité est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de

fragments de petites tailles. Ces derniers sont assimilables par les micro-organismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'eau (ce n'est pas le cas des thermoplastiques non dégradables tels que : le polyéthylène, le polypropylène...etc., dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C—C stables. Les polyesters sont généralement sujets à la biodégradation [74].

En effet, la biodégradation des plastiques est un processus hétérogène qui se déroule en deux étapes :

- **La biodégradation primaire** (ou partielle, « *ready biodegradation* »)

Elle correspond soit à une *détérioration physico-chimique* du produit, soit à sa *biofragmentation*. On parle d'une détérioration physico-chimique quand l'attaque est provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Lorsque l'attaque est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...), on parle alors de la biofragmentation [75]. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et le microorganisme augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu.

Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes des polymères) ou des exo-enzymes (clivages des unités monomères terminales de la chaîne principale) [75, 76].

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

- **La biodégradation ultime** (ou inhérente, « *inherent biodegradation* » ou minéralisation)

Lorsque les fragments oligomère formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bio-assimilés par les micro-organismes, puis minéralisés. Dans les conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaire produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [77, 78].

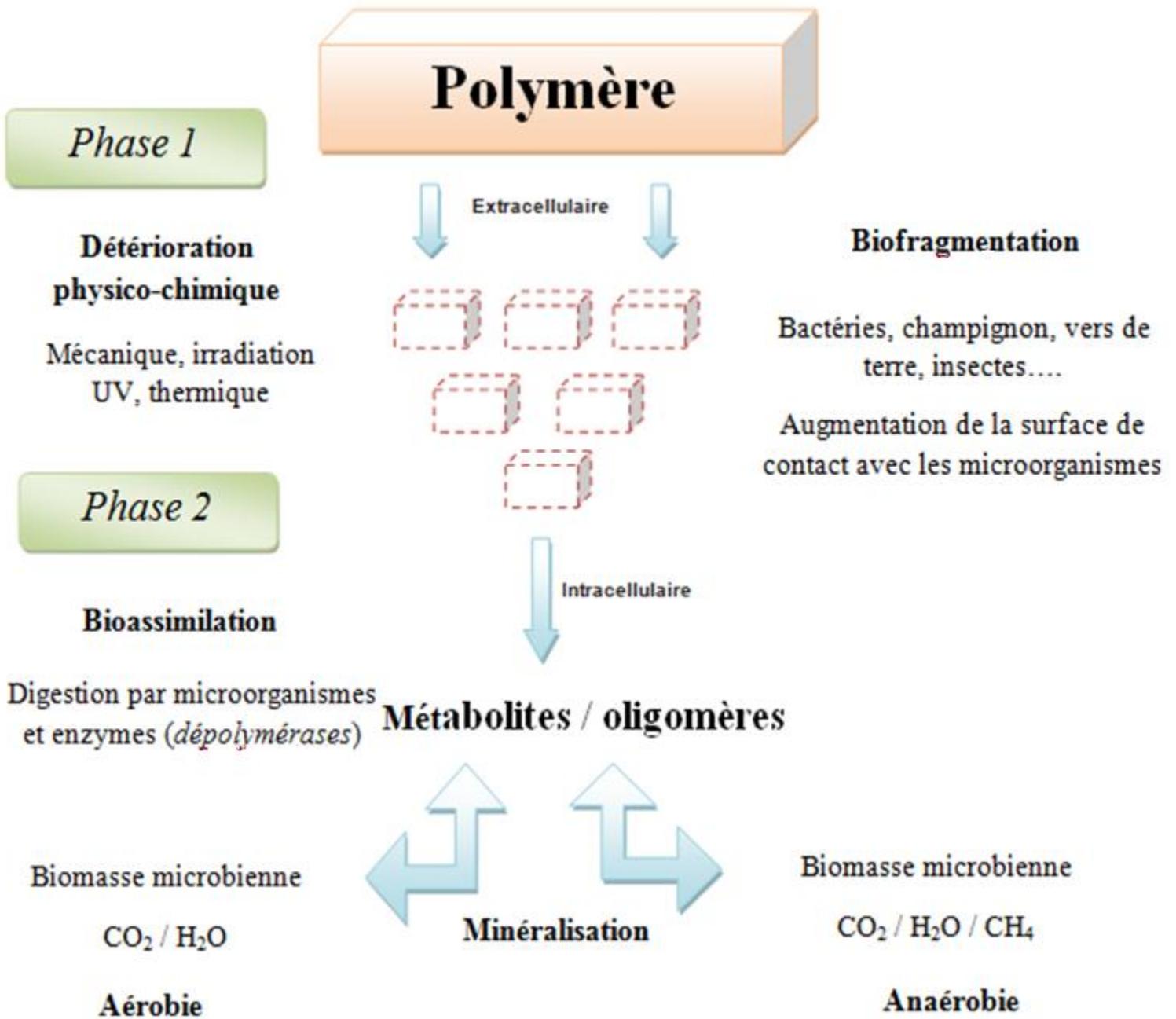


Figure 3-2 : Schéma des étapes de la dégradation des polymères en conditions aérobies et anaérobies [76]

3.3.1. Mécanisme général de dépolymérisation biologique

Le terme de « plastiques biodégradables » se rapporte à une attaque enzymatique par des micro-organismes des matériaux constitués à partir de polymères peu ou non solubles dans l'eau.

La biodégradation des polymères comporte les étapes suivantes:

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

Les deux principaux mécanismes mis-en en jeu lors de la biodégradation d'un polymère sont l'oxydation et l'hydrolyse qui peuvent être initiées par des composés chimiques ou biologiques. L'oxydation chimique est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition à la lumière du soleil. Dans cette partie, nous nous intéressons à l'oxydation et l'hydrolyse d'origine biologiques.

3.3.1.1. Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes dont le nombre varie selon les liaisons à hydrolyser. Il s'agit de dépolymérase généralement. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction. Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside dans le type de catalyse mise en œuvre. A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. La masse du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas. Le phénomène contraire est observé pour l'hydrolyse chimique [79].

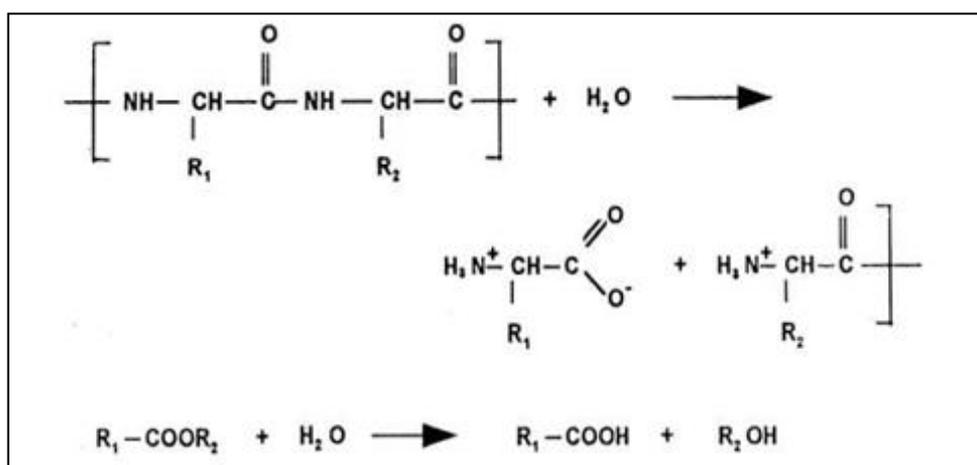


Figure 3-3 : Mécanisme de dégradation par hydrolyse biologique [79]

3.3.1.2. Oxydation biologique

Il est bien établi que la photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. Ce type d'oxydation chimique précède et facilite le processus d'oxydation biologique qui est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases. Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes sont les suivantes [80, 81] :

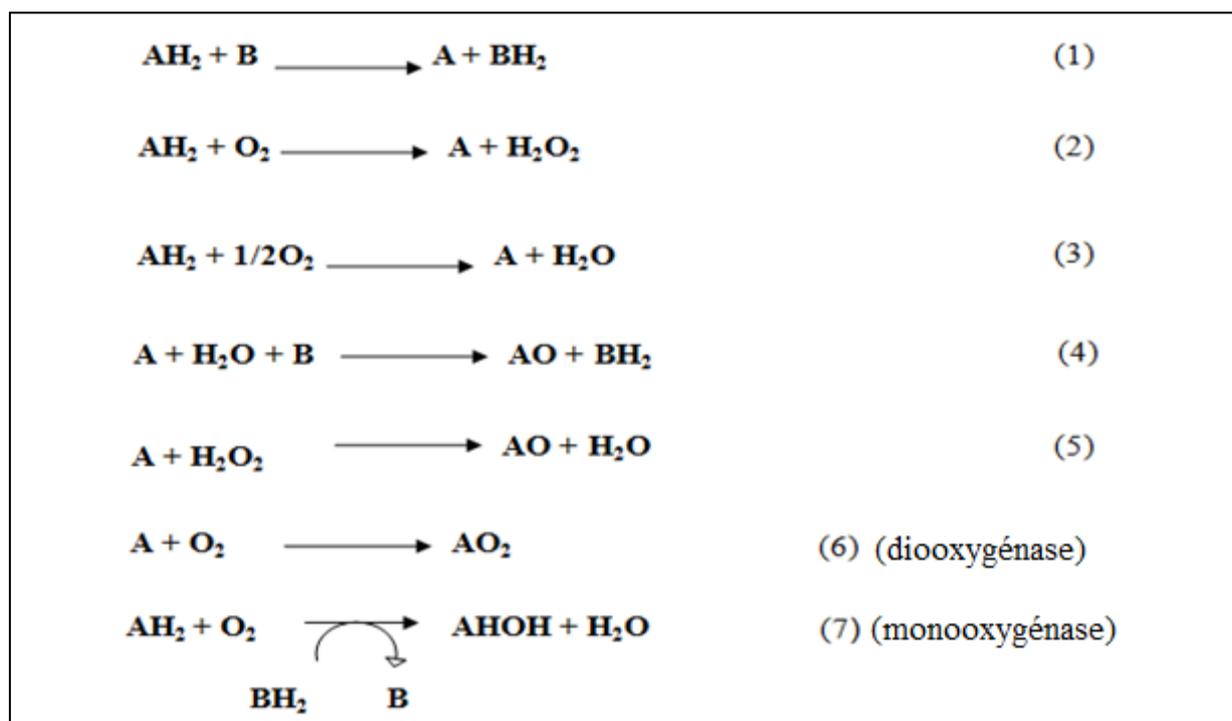


Figure 3-4 : Mécanisme de dégradation par oxydation biologique [80,81]

Le plus grand nombre d'oxydoréductases appartiennent aux réactions de type (1) dans lesquelles les enzymes catalysent l'oxydation du substrat par le déplacement des hydrogènes et/ou des électrons et par la participation d'un accepteur B tel que NAD^+ , $NADP^+$ et ainsi de suite. Dans les réactions (2) et (3), la molécule d'oxygène est impliquée, cela est observé seulement dans les conditions aérobies.

Les réactions (4) à (7) impliquent l'oxydation du substrat par l'incorporation d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène, qui peuvent être l'eau, H_2O_2 ou O_2 . Les monooxygénases catalysent l'insertion d'un atome simple de l'oxygène dans le substrat du groupe hydroxyle et exige un deuxième substrat réduit qui subit simultanément l'oxydation. Habituellement c'est le NADH, NADPH. Les dioxygénases catalysent l'insertion de la molécule entière de l'oxygène dans le substrat.

3.3.2. La biodégradation du PE et PP

Les polyoléfines telles que le polyéthylène et le polypropylène sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins de haut poids moléculaire qui sont constitués exclusivement de longues chaînes hydrocarbonées. Cette structure leur confère une grande hydrophobicité qui les rend non-susceptible à la biodégradation [82, 83]. De plus à cause de leurs grandes dimensions, leurs macromolécules sont incapables de pénétrer les cellules microbiennes pour être digérées par les enzymes intracellulaires et ils sont inaccessibles à l'action des enzymes extracellulaires produites par les microorganismes à cause de leur excellente propriété de barrière. En effet le processus de biodégradation du PE et PP peut prendre environ 300 ans dans le sol, parce que ces composés sont supposés être récalcitrants à la dégradation par les bactéries, les champignons et les cellules végétales ou animales, bien que des données relatives à la biodégradabilité de ces polymères ont été publiés [84-86].

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

La dégradation physique ou chimique initiale conduit à l'insertion des groupes hydrophiles sur la surface du polymère qui le rend plus hydrophile (l'introduction de groupes hydrophiles diminue également l'énergie de surface). Une fois que le microorganisme est collé à la surface, il commence à se cultiver en utilisant le polymère en tant que source de carbone. Dans la dégradation primaire, une scission de la chaîne principale aura lieu, ce qui conduit à la formation des fragments de bas poids moléculaire (oligomères, dimères ou monomères) [88].

La dégradation est due à des enzymes extracellulaires sécrétés par l'organisme. Ces composés de faible masse moléculaire sont en outre utilisés par les micro-organismes en tant que sources de carbone et d'énergie. Les petits oligomères peuvent également se diffuser dans l'organisme et être assimilés. Les produits ultimes de dégradation sont le CO_2 , H_2O et de la biomasse dans des conditions aérobies. Les micro-organismes anaérobies peuvent également dégrader ces polymères dans des conditions anoxiques. Les produits de base sont alors CO_2 , H_2O , CH_4 et de la biomasse sous des conditions anaérobies ou H_2S , CO_2 et H_2O dans des conditions sulfurogènes. Ce sont les conditions environnementales qui décident le groupe de micro-organismes et la voie de dégradation impliqués. Les additifs, les antioxydants et les autres stabilisants ajoutés aux polymères commerciaux peuvent être toxiques pour les organismes ou peuvent ralentir le taux de biodégradation [87].

D'une manière générale, les polyoléfines sont des matériaux inertes, non sensibles à l'attaque microbienne à cause des raisons suivantes [89,90]:

- 1- squelette hydrophobe constitué de longues chaînes de carbone qui donnent une résistivité élevée contre l'hydrolyse ;
- 2- L'addition d'antioxydants et stabilisants au cours de leur fabrication qui protègent les polyoléfines de l'oxydation atmosphérique ;
- 3- poids moléculaire élevé (de 10 000 à 40 000) ;
- 4- Haute densité.

Même si le PP est une polyoléfine sujette à une dégradation par oxydation analogue aux PE, la substitution d'un groupe méthyle à la place d'un atome d'hydrogène en position β qui le rend plus résistant à l'attaque microbienne.

L'ordre décroissant de sensibilité des polymères à la dégradation dans le sol mélangés avec les déchets municipaux était PE >>>> PEBD > PEHD [91].

Les études publiées sur la biodégradation du PP sont rares, les travaux réalisés dans ce domaine ont signalé la présence des communautés microbiennes telles que les espèces de *Pseudomonas* et *Vibrio* outre des espèces fongiques (*Aspergillus niger*). Une diminution de la viscosité et formation de nouveaux groupes carbonyles et hydroxyles au cours du processus de dégradation [92, 93].

Plusieurs travaux ont signalé que les échantillons de PP prétraité par les UV sont plus sensibles à la biodégradation que le PEBD, cela peut être expliqué par le fait que ces prétraitements permettent de diminuer l'hydrophobie du polymère le rendant ainsi plus compatible avec le microorganisme ou d'introduire des groupements fonctionnels tels que C=O ou -OH, qui sont plus susceptibles à la dégradation [93].

Des tests d'enfouissement dans le sol en plein air ont été effectués sur des échantillons d'un mélange de PEHD et PP avec différents additifs biodégradables. Il a été observé que les mélanges de polypropylène/amidon ou de polypropylène/cellulose sont plus sensibles à une attaque par les organismes du sol, car ces hydrates de carbone (amidon et cellulose) augmentent l'adhérence des microorganismes à la surface du polymère. La diminution de la région carbonyle observée par IRTF a été confirmée par l'utilisation de polymères oxydés par les microorganismes. L'analyse DSC de ces polymères avec différents additifs n'a montré aucun changement dans la température de fusion ni la fraction de la région cristalline. Par conséquent, il a été conclu que la biodégradation commence dans la région **amorphe** plutôt que dans la région cristalline [94].

Contrairement au polypropylène, plus d'articles de recherche sont publiés sur des études relatives à la biodégradation du polyéthylène par les microorganismes.

Bonhomme et coll ont signalé qu'un polyéthylène avec un poids moléculaire initial de 4000 à 28,000 peut être dégradé en unités de poids moléculaires inférieurs à 500 après trois mois d'incubation dans une culture fongique. Les résultats du MEB ont confirmé la croissance des microorganismes (moisissures) sur la surface du polyéthylène qui laissent, après leur suppression, des trous et des érosions à la surface. Après l'attaque biologique, la surface du polymère devient physiquement faible et s'effrite facilement sous faible pression [95].

Pour rendre le polyéthylène biodégradable, il faut diminuer son taux de cristallinité et son poids moléculaire [96] en améliorant son caractère hydrophile et/ou en réduisant les longueurs de ses chaînes en lui faisant subir une oxydation. Ceci étant possible par l'ajout d'un matériau hydrolysable tel que l'amidon ou d'un pro-oxydant, qui sont généralement les deux voies utilisées pour la préparation d'un polyéthylène biodégradable [83].

L'additif hydrophile peut être facilement dégradé par les microorganismes ou les enzymes telles que l'amylase dans le cas de l'amidon [95]. Au fur et à mesure que l'amidon disparaît, les vides qu'il laisse au sein de la matrice du polymère vont provoquer un accroissement de la surface de contact entre le PE et le milieu auquel il est exposé. Ceci va favoriser une plus grande adsorption de l'oxygène, et faciliter ainsi, le processus d'oxydation des chaînes du PE [80, 95].

La biodégradation du polyéthylène par les micro-organismes peut aussi être améliorée par l'addition de surfactants tel que le Tween 80 et d'autres additifs tels que Mn (II) [97], l'huile minérale [98] et l'éthanol [99] dans le milieu d'incubation. Ceci peut être expliqué par le fait que les groupes hydrophobes du surfactant seront orientés vers la surface du polyéthylène ce qui peut la rendre plus hydrophile.

La biodégradation du polyéthylène est largement controversée à cause du manque d'informations sur le rôle des enzymes dans ce processus. Il est par conséquent difficile d'établir avec précision le mécanisme impliqué dans cette dégradation.

La biodégradation du polyéthylène implique une interaction complexe de processus d'oxydation abiotiques et biotiques à médiation. La photo-oxydation est l'étape de déclenchement de la dégradation par oxydation du polyéthylène. Les rayonnements UV conduisent à la formation de radicaux, suivie par l'absorption de l'oxygène qui donne des produits finaux ayant des groupes carbonyles. En fin de compte, la photo-oxydation conduit à la formation de fragments de bas poids moléculaire et augmente ainsi le caractère hydrophile du polymère. Les

acides carboxyliques formés par les réactions abiotiques subissent une β -oxydation, où deux fragments de carbone sont éliminés de la molécule carboxylique par réaction avec la coenzyme A, laissant derrière un acide toujours activé. L'acide activé participe à plusieurs reprises dans le même processus jusqu'à ce que l'ensemble de la chaîne soit divisée en deux fragments de carbone. Les deux fragments de carbone rentrent dans le cycle de l'acide citrique TCA, à partir duquel le dioxyde de carbone et de l'eau sont libérés [100].

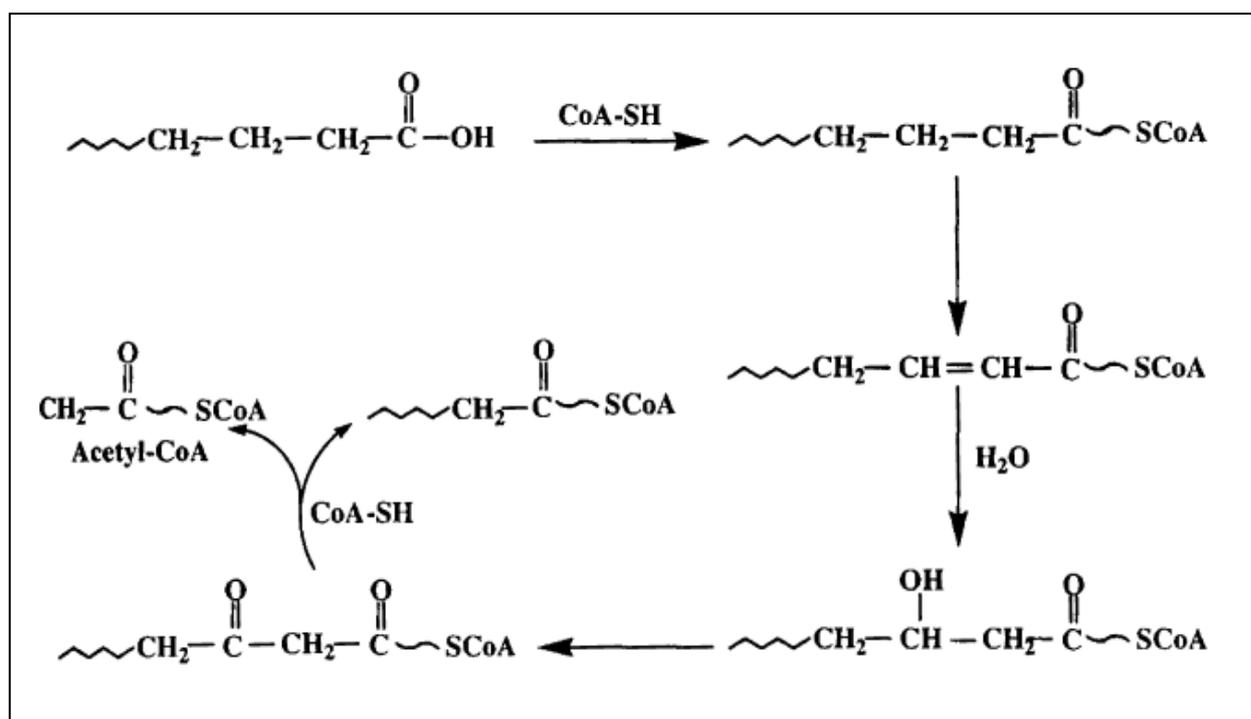


Figure 3-5 : Mécanisme de biodégradation du PE (β -oxydation) [100]

3.3.3. Les acteurs et facteurs influençant la biodégradation

Il est nécessaire de décrire les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau [48, 50], à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

3.3.3.1. Microbiologie du milieu de biodégradation

a. Micro-organismes

On distingue deux groupes principaux [74] :

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

b. Enzymes

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. L'activité d'une enzyme est reliée à sa structure conformationnelle qui présente certaines régions spécifiques à sa surface, formant ainsi un site actif. Les sites actifs sont spécifiques pour un substrat donné ou une série de substrats.

Si cette conformation change, l'enzyme ne pourra se combiner avec le substrat et la catalyse ne pourra plus se produire. La sélectivité des enzymes est basée sur le modèle clef - serrure (Figure 3-6).

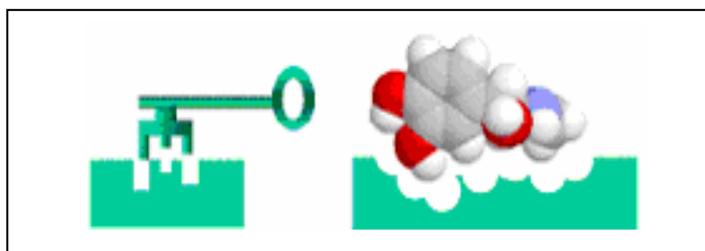


Figure 3-6 : Modèle clef-serrure des complexes enzymes-substrat d'après Louis Fisher

Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, transférases, isomérases, oxydoréductases, lyases et ligases [65].

c. Paramètres microbiologiques

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

3.3.3.2. Physico-chimie du milieu de biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs tels que [75,76, 81,101]:

- Le milieu : enfoui dans la terre, surface du sol, eau douce, mer, composteur.
- La teneur en eau : La teneur relative en eau est évidemment un facteur limitant de la croissance des micro-organismes et donc du taux de dégradation d'un polymère dans quelque milieu que ce soit. C'est le taux d'humidité relative qui va faciliter ou non l'accessibilité des micro-organismes du milieu au substrat à dégrader.
- La température: entre 4 et 35 °C (aérobie) ; entre 10 et 65 °C (anaérobie);
- Le pH du milieu.
- La teneur en agents nutritifs (azote, phosphore).

- La teneur en oxygène.
- Les conditions de mélange et de turbulence.
- La salinité.
- La nature des substances organiques présentes et leur concentration.
- L'éclairement.

3. 3.3.3. Structure et propriétés des polymères

La nature du polymère constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation; on peut citer [63, 75] :

- **La constitution chimique et le degré de linéarité des chaînes de polymères.**
- **Le degré de polymérisation :** une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation.
- **Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau :** Il est couramment admis qu'un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de biofilm et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles.
- **Le taux de cristallinité du polymère :** L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradé. En effet, plusieurs expériences ont montré que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier. Par conséquent, plus le taux de cristallinité est élevé, plus la biodégradation est lente.
- **L'épaisseur du matériau :** elle intervient sur la vitesse de dégradation, c.-à-d. plus l'épaisseur du polymère est réduite, plus elle sera attaquée facilement par les microorganismes, plus la vitesse de dégradation augmente.
- **Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat :** La taille, le format et la granulométrie de l'échantillon sont directement en rapport avec la surface de contact spécifique micro-organismes/substrat. On observe donc que le même matériau subira une biodégradation d'autant plus rapide que la surface de contact est importante.

3.4. LES POLYMERES OXO BIODEGRADABLES

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvant. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un savant dosage de produits d'addition à action spécifique [103].

Les additifs sont des matières, 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. On distingue

généralement les additifs suivant : les antioxydants, les stabilisants, les anti-lumières, les plastifiants, les charges et renforts...[104].

Dans les dernières années un nouveau type d'additif appelé "Pro-oxydant" ou "Pro dégradant" est rentré de façon moindre dans le processus de la synthèse des polymères d'où l'apparition d'une nouvelle gamme qui porte le nom "polymères oxo-biodégradables". Contrairement aux additifs classiques, ces agents pro oxydant visent à améliorer la capacité de la dégradation abiotique (photo-oxydation, thermo-oxydation...) du polymère en fin de vie et par la suite sa biodégradabilité.

Une structure pro-oxydante peut être incorporée dans la chaîne polymérique [76]. Les additifs pro-oxydants sont ajoutés à des concentrations faibles (de 1 à 5% en masse) dans la formulation des résines classiques, ou même des résines hydro-biodégradables, sans changer pratiquement leurs propriétés [17].

À l'heure actuelle, ils constituent une alternative plus économique, augmentant seulement le coût final d'environ 10 à 20% [105], ils sont basés sur des additifs ajoutés aux polymères pratiquement non biodégradables (PP, PE, PVC...). Ces additifs pro-oxydants peuvent être différents complexes d'ions de métaux de transition, en particulier : le fer (Fe^{+3}), le cobalt (Co^{+2}) et le manganèse (Mn^{+2}), sous forme de sels d'acides gras ou même d'origine organique [17]. Les travaux expérimentaux ont montré que ces agents pro-oxydants réagissent différemment face aux phénomènes d'oxydation. On trouve des pro-oxydants qui favorisent la photo oxydation, d'autres favorisent la thermo oxydation, et on distingue même ceux qui favorisent les deux phénomènes [106].

Le mécanisme de la dégradation de ce type de polymères oxo-biodégradables se déroule en deux étapes :

- Une première 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 et produire des composés hydrophiles assimilables par les microorganismes (Voir chapitre 2)

- Une seconde étape de biodégradation dont nous avons déjà parlé précédemment.

La connaissance de l'impact de ces additifs reste encore étroite, c'est vrai qu'ils ont prouvé leur efficacité dans le cas du PE et d'autres polyoléfinés, mais pour le polypropylène, uniquement quelques travaux expérimentaux sont élaborés ce qui laisse la parenthèse ouverte et ne permet pas de donner une conclusion générale sur l'effet de ces additifs sur l'ensemble des thermoplastiques.

Parmi ces études les travaux de Abrusci et al.[102] sur l'effet comparatif des stéarates métalliques comme additifs pro-oxydants sur la biodégradation du PEBD photo dégradé, ont

signalé que ces stéarates de métaux ont une excellente efficacité dans l'accélération et le contrôle de la photo dégradation thermique et des films de polyéthylène. En outre ils ont montré la biodégradation des films photo dégradée suit l'ordre suivant PEBD-Co > PEBD-Mn > PEBD-Fe. En fin ils ont conclut que l'augmentation des niveaux d'oxydation abiotiques et la diminution conséquente de la masse moléculaire moyenne à moins de 5000 Da sont nécessaires pour la réalisation de biodégradation suffisante dans un délai raisonnable pour les trois prooxydants examinés.

Les stéarates métalliques (Fe, Co, Mn) ont été préparés par la technique de double décomposition du stéarate de sodium avec le sel métallique correspondant selon une procédure décrite dans la littérature.

Tout d'abord, le stéarate de sodium a été obtenu par la réaction de l'acide stéarique avec une quantité stœchiométrique d'hydroxyde de sodium. Dans une deuxième étape, la solution métallique aqueuse est ajoutée goutte à goutte au stéarate de sodium à 90° C jusqu'à la précipitation complète du stéarate de métal.

CHAPITRE 4

DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE

Chapitre 4

Description des techniques d'analyse

4.1. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE ET LA STRUCTURE MOLECULAIRE

4.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Cette méthode est basée sur le principe de l'absorption des ondes électromagnétiques par les liaisons chimiques. L'absorption des rayons infrarouges par les molécules conduit à la vibration des liaisons. Chaque liaison (C-O, C-C, O-H...) est caractérisée par l'absorption de longueurs d'ondes spécifiques, liées à la nature de la liaison ainsi qu'à son environnement. Deux types de vibrations sont observés : les vibrations de valence et les vibrations de déformation.

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement 5 parties comme montré dans la Figure (4-1) [107] :

- ❖ Une source lumineuse polychromatique.
- ❖ Un interféromètre, un dispositif permettant de moduler le signal et générer les interférences
- ❖ Un compartiment échantillon
- ❖ Un détecteur ou capteur photosensible.
- ❖ Un convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

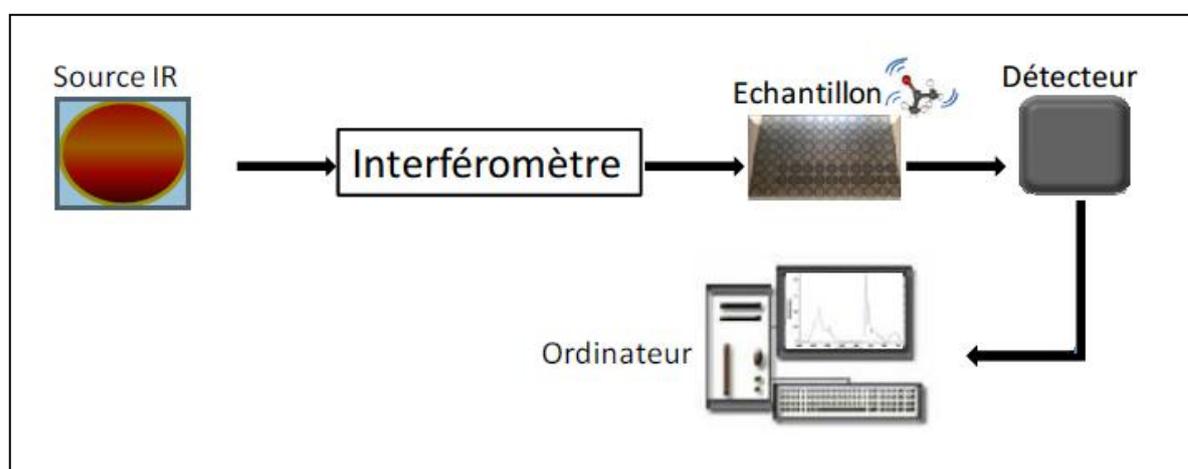


Figure 4-1 : Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF [107]

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

L'interféromètre est l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Il permet de mesurer toutes les fréquences simultanément. L'interféromètre le plus connu est l'interféromètre de Michelson qui se compose de deux plans perpendiculaires à l'axe optique. Ce dispositif est composé d'un miroir fixe et d'un miroir mobile qui peut se déplacer le long de l'axe optique [107].

4.1.2. Microscopie UV-Visible

Ce type de spectroscopie repose principalement sur des interactions entre les rayonnements électromagnétiques et les électrons des orbitales moléculaires, et plus spécifiquement des électrons π et des paires libres. On appelle alors « chromophores » les groupes fonctionnels insaturés porteurs de tels électrons.

La spectrophotométrie UV permet de relever des informations sur la structure chimique des polymères traités. A chaque longueur d'onde correspond, une fonction chimique spécifique qui apparaît dans le spectre sous forme de pic.

4.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le MEB, l'image est formée en balayant un faisceau d'électrons accélérés par une tension relativement faible ($V < 30$ kV) focalisé sur la surface de l'échantillon (figure 4-2). On se sert habituellement du signal associé soit aux électrons rétrodiffusés (contraste topographique et/ou chimique), soit aux électrons secondaires émis à la surface (contraste topographique). La détection des électrons secondaires est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

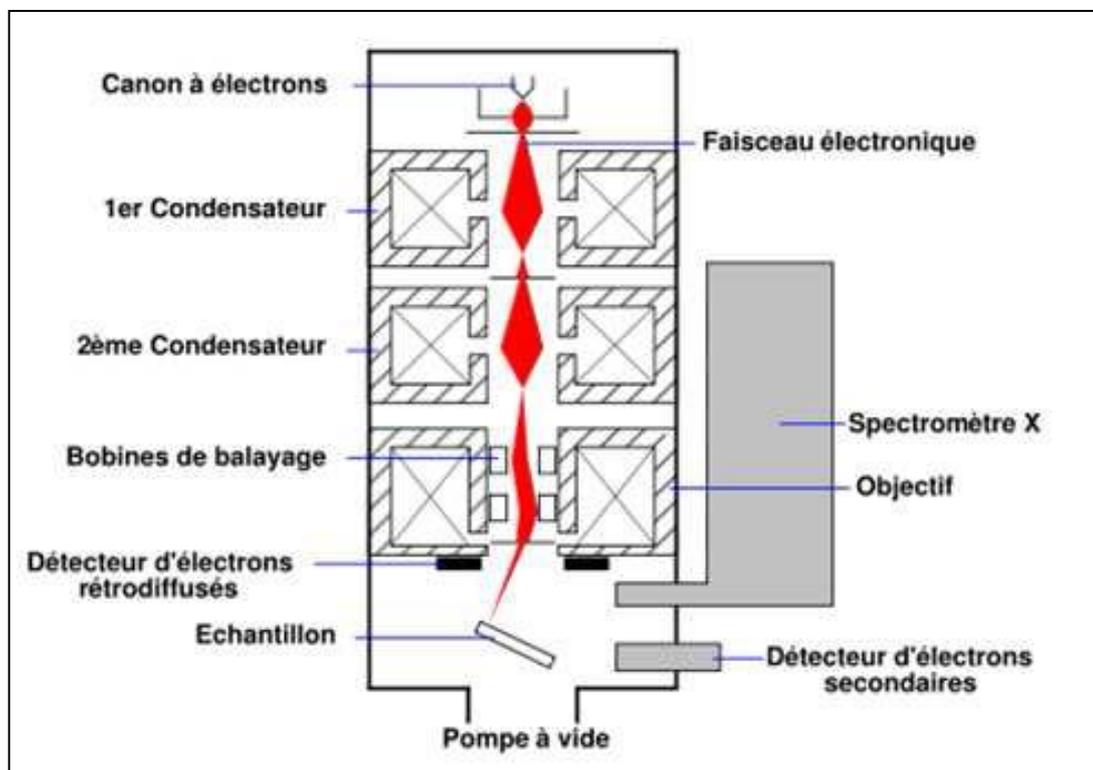


Figure 4-2 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayon X "EDS" (à dispersion d'énergie) [1]

La préparation des échantillons en MEB est relativement simple. Les barreaux de thermoplastique sont cryofracturés à -196°C . La surface à observer est rendue conductrice par dépôt d'une fine couche de palladium [1].

4.2. CARACTERISATION DES PROPRIETES THERMIQUES

- **Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)**

L'analyse enthalpique différentielle, ou calorimétrie différentielle à balayage (*DSC pour Differential Scanning Calorimetry*) est une technique d'analyse thermique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Son principe repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique qu'il faut fournir à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin, pour imposer un programme de température contrôlé. Elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique dans les conditions isothermes ou non isotherme au cours d'une séquence de chauffe ou de refroidissement [1, 108-110].

La température de fusion correspond à la température nécessaire pour fondre les zones cristallines. Ce changement d'état nécessite l'absorption d'une quantité de chaleur, se traduit par un pic endothermique affiché sur le thermogramme.

La température de cristallisation correspond à la température nécessaire pour former des cristaux. Cet arrangement des macromolécules cède de la chaleur, ce qui se traduit par un pic exothermique affiché sur le thermogramme

La DSC permettra aussi de déterminer la température de transition vitreuse du polymère ainsi que son taux de cristallinité.

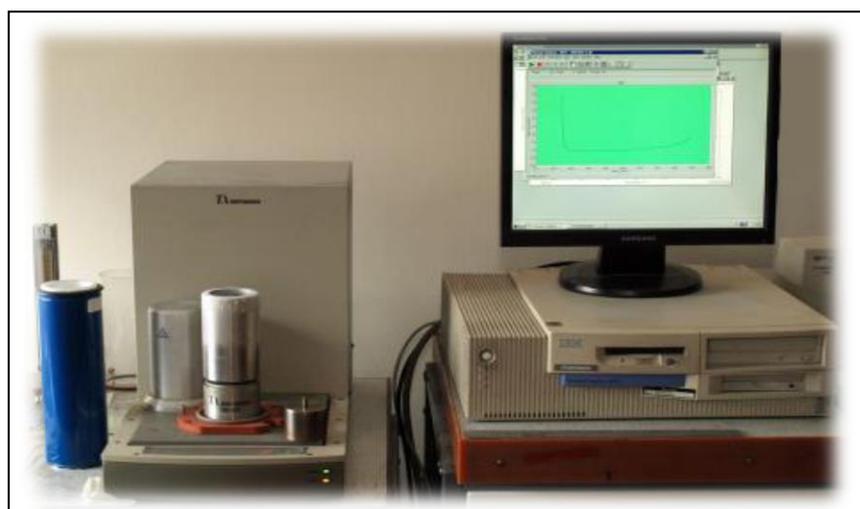


Figure 4-3 : Photo d'un appareil de DSC [108]

4.3. TEST DE BIODEGRADATION : Test en milieu gélosé

Pour les tests en milieu gélosé, le polymère employé peut se présenter sous la forme d'un film ou d'une éprouvette d'épaisseur réduite, ou encore sous forme de poudre intégrée ou non à la gélose [111].

L'évaluation de l'action microbienne s'effectue visuellement par observation de la croissance microbienne, au microscope, sur et à proximité du polymère. Il est également possible et recommandé d'analyser les propriétés physico-chimiques et mécaniques du film. Ces résultats doivent cependant être interprétés avec prudence car les conditions d'incubation, notamment la température, sont susceptibles d'être responsables d'une modification des propriétés intrinsèques du matériau. Ces tests ne permettent pas de quantifier la biodégradabilité d'un matériau mais ils s'avèrent très intéressants s'il s'agit de rechercher les souches microbiennes capables de dégrader un polymère particulier et de mettre en évidence certains effets inhibiteurs (fongistatiques ou bactériostatiques) voire létaux du matériau lui-même ou de certains de ses additifs.

4.4. TEST DE MIGRATION DES METAUX LOURDS

- **Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm). L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 °C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites

CHAPITRE 5

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Chapitre 5

Méthodologie expérimentale

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

5.1. STRATEGIE DU TRAVAIL

La présente étude a pour but de vérifier le pouvoir dégradant des microorganismes d'un sol agricole sur quelques types d'emballages en polypropylène incorporés d'un agent pro-oxydant. En effet des éprouvettes carrés de ces sacs ont été préparées puis enfouies à une profondeur de 2,3 cm pendant 3 mois dans des cristallisoirs remplis par 1,7 Kg du sol agricole qui a été prélevé au niveau de la ferme de l'INA et caractérisé par la suite. La mise en place de ce protocole a été lancée le 02/03/2016 au laboratoire du département de génie de l'environnement puis des prélèvements de trois échantillons de chaque type de plastique ont été effectués chaque 15 jours afin de suivre la biodégradabilité des matériaux étudiés pendant 90 jours.

Au cours de ces essais l'absence d'une éventuelle source de carbone autre que le polymère, a été vérifiée ainsi que toute autre condition extérieure (température, humidité, pH). Il est à noter que nous avons opté pour des conditions naturelles de dégradation (température ambiante à l'air libre) sans aucun ajout d'un facteur qui accélère le processus de cette étude (compost ou nutriments) mis à part de l'arrosage qui a été nécessaire afin de maintenir le taux d'humidité constant pour la flore bactérienne.

Le protocole expérimentale de ce travail était d'enfouir 18 parcelles de plastique de chaque type de pro-oxydant dans un récipient, nous avons eu 6 récipient, trois contenant des plastiques déjà exposés aux conditions naturelles de lumière et température (vieillis) pendant 6 mois et les autres contiennent des parcelles non vieillis qui servent comme témoins en leur appliquant le même protocole à titre comparatif (Figure 5-1, 5-2).

Dans le but d'évaluer la capacité des microorganismes du sol à métaboliser le substrat (les polymères), des tests exploratoires sur gélose, en boîte de Pétri, ont été menés. Ces tests normalisés sont faciles à mettre en œuvre et rapides. En plus de ces tests, l'évolution des propriétés physico-chimiques des polymères après la biodégradation a été suivie par quatre techniques ; la spectroscopie infrarouge, l'analyse enthalpique différentielle, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie d'Absorption Atomique ont permis de comprendre les mécanismes de biodégradation ainsi que d'analyser toute éventuelle modification de structure de nos polymères.

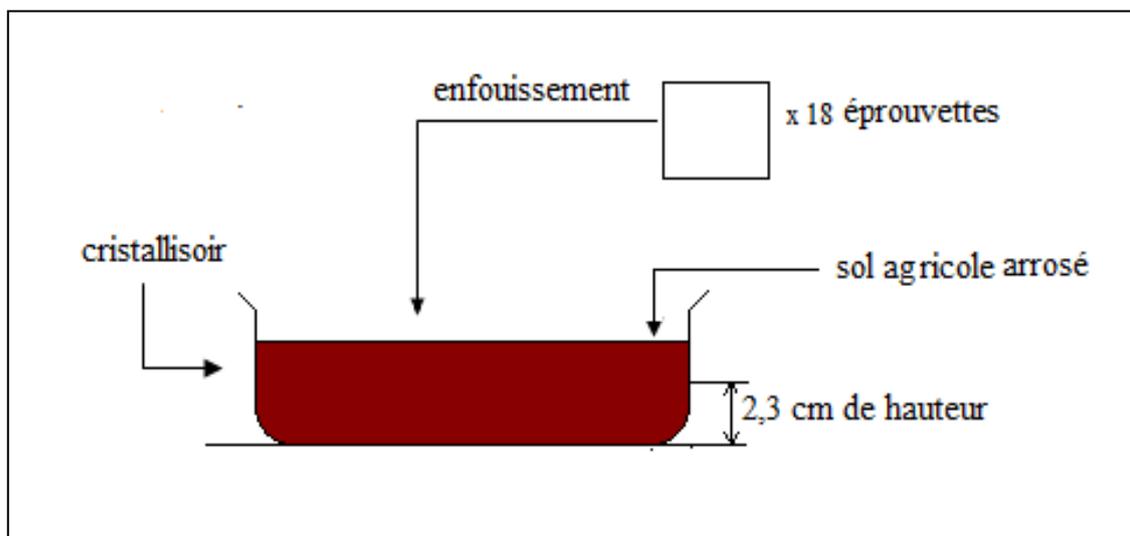


Figure 5-1 : Schéma simplifié de l'expérience effectuée

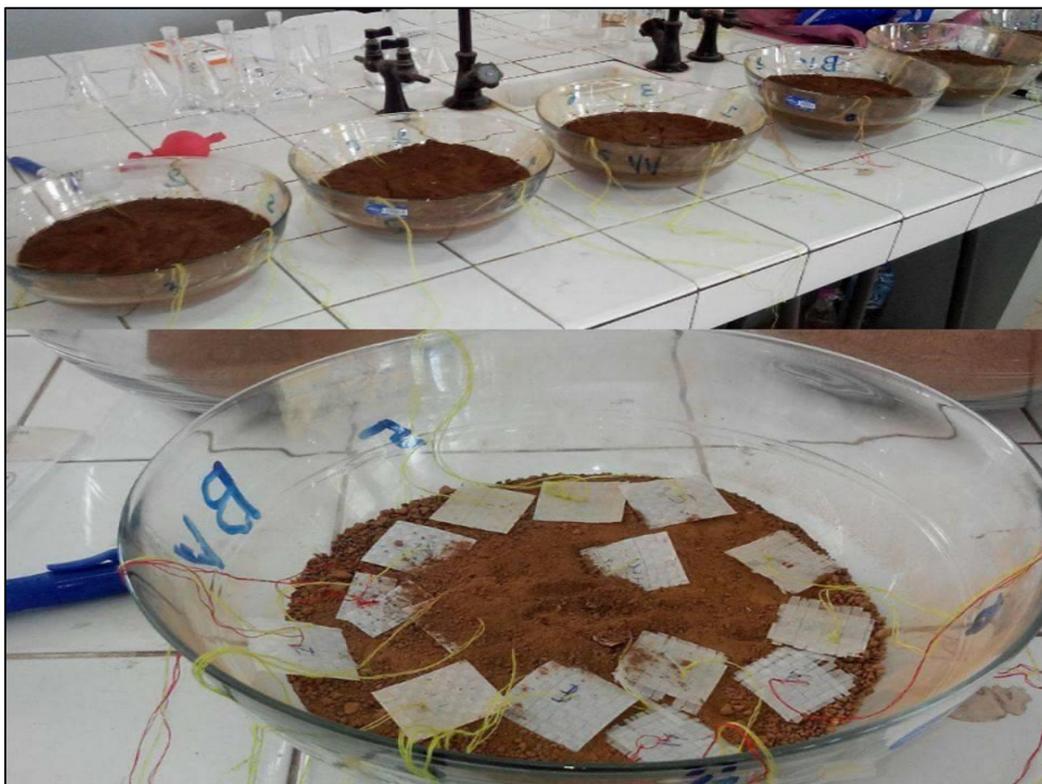


Figure 5-2 : *Protocole expérimental suivi*

5.2. MATERIELS ETUDIÉS

Se sont des sacs enduits fabriqués par la société « Sasace », Société Algérienne des Sacs Enduits, située à Bou-smail dans la Wilaya de Tipaza. Ces sacs sont destinés aux poudres chimiques et agroalimentaires, tissés d'un mélange de polymères ; polyéthylène et polypropylène, dites oxo-biodégradables à cause de l'incorporation d'additif pro-oxydant à des faibles concentrations. Dans la présente étude nous avons utilisé trois types de sacs avec des formulations spécifiques de l'agent pro-dégradant indiqués dans le Tableau 5-1 dont des uns sont déjà vieillis c'est-à-dire exposés aux conditions naturelles et les autres ne le sont pas.

Tableau 5-1: *Matière chimique et formulations des types de sacs utilisés.*

Type de sac ou Formulation de l'agent pro-oxydant	Pourcentage d'additifs pro-oxydant en masse du sac	Matière première du sac
Type 1 (Stéarates de zinc)	1 %	Polypropylène Polyéthylène
Type 2 (pro-oxydant X)	0,5 %	
Type 3 (Pro-oxydant X)	1 %	

Afin de réaliser les différents tests d'évaluation et d'étude de la biodégradation, les échantillons sont découpés en éprouvettes carrés de dimension (3 x 3 cm) et 1 mm d'épaisseur.

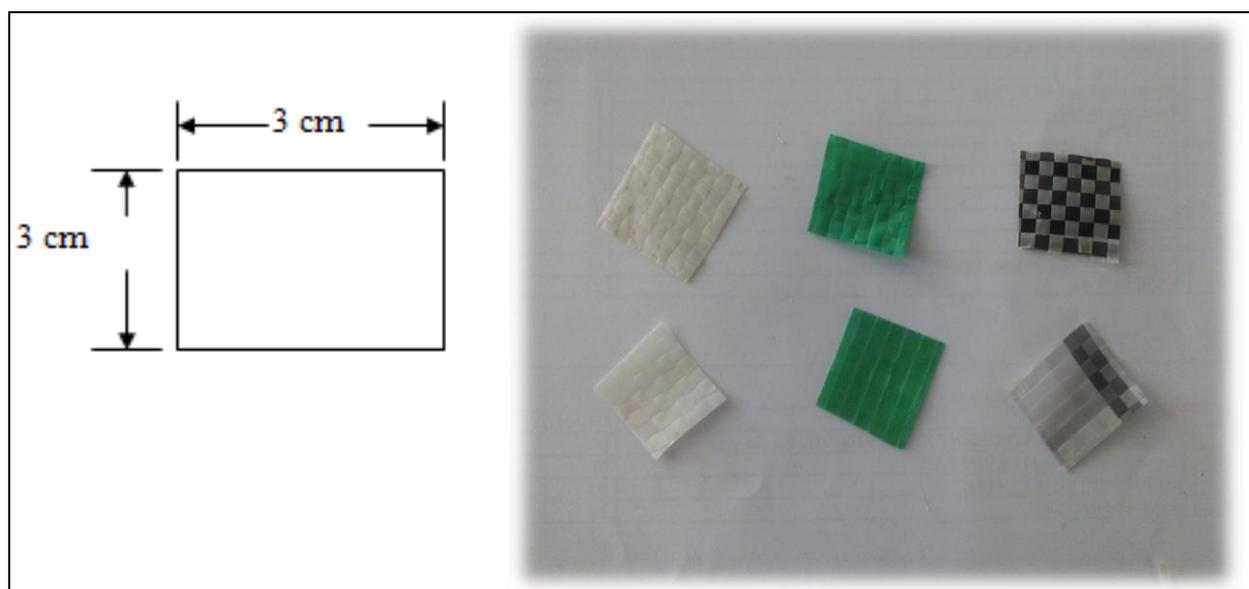


Figure 5-3 : Description des éprouvettes utilisées lors de l'étude de biodégradation.

5.3. METHODES EXPERIMENTALES

5.3.1. Caractérisation du sol

Le sol utilisé dans ce travail est un sol agricole issu de la ferme de l'INA (BOURAOUI). Dans les expérimentations sur le sol en laboratoire, on utilise généralement un sol « naturel » qui contient du sable, du limon, de l'argile, et de la matière organique. Le prélèvement effectué correspond à la couche superficielle du sol où les microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés. Ce sol a été séché puis tamisé à 2 mm, pour assurer une bonne aération des bactéries et pour éviter tout colmatage des particules de sol.

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

Une fois la caractérisation du sol avant de commencer l'enfouissement des échantillons est effectuée, uniquement deux paramètres ont été suivis durant les autres prélèvements périodiques : la mesure du pH et le dénombrement de la biomasse microbienne vu que ces paramètres nous permettent de nous renseigner sur l'évolution de la biodégradation du matériau.

5.3.1.1. Analyses physico-chimiques

A. Le pH

la mesure du pH a été réalisée selon la norme internationale ISO 10390 (1994) ; la méthode consiste à préparer une suspension du sol dans 10 fois son volume d'eau, la laisser en agitation pendant 5 minutes puis la faire reposer pendant au moins deux heures mais pas plus que 24 heures. Le pH est ensuite mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque 'HANNA'.

B. Granulométrie

La méthode a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales. Le principe de la méthode est basé sur la mise en suspension de particules minérales (**Annexe 4**).

C. Mesure de l'humidité à la capacité de rétention

L'échantillon du sol a été humidifié pendant 24 heures puis placé sur un support soumis à une pression atmosphérique pour le drainage. Par la suite, l'humidité pondérale est mesurée après séchage à 105 °C dans l'étuve pendant 48 heures [112].

D. Détermination du phosphore assimilable

L'extraction d'acide phosphorique, est faite avec une solution 0,5 N de bichromate de sodium ajusté à pH=8,5. Le dosage est basé sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique. La présence simultanée du complexe phosphate-molybdate et d'acide ascorbique provoque, par la chaleur, le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en ortho phosphate [113].

5.1.3.2. Analyses biologiques du sol

A. Dosage du carbone organique total

La méthode utilisée est celle d'ANNE (1945). Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate de potassium (K_2CrO_7) en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sels de Mohr en présence de diphénylamine dont la couleur passe successivement par le bleu foncé, brun noirâtre, violet puis vert [112].

B. Dosage de l'azote total

La plus grande partie de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique. Pour le dosage on emploie la méthode de KJELDHAL où l'on transforme l'azote des composés

organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentré (qui agit comme oxydant et détruit les matières organiques) à ébullition [114, 115].

C. Biomasse microbienne

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

- **Numération bactérienne**

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

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

i. Préparation de dilutions

On opère à partir de l'échantillon mère (1g de sol dans 10 ml d'eau physiologique stérile) sur lequel on effectue des dilutions successives jusqu'à 8. On répartit 9 ml d'eau physiologique dans une série de tubes à essai. Après avoir homogénéisé par agitation la suspension mère, on prélève 1 ml de cette dernière (à l'aide d'une micropipette de 1 ml) qu'on dilue dans 9 ml d'eau physiologique, on obtient alors une solution 10 fois diluée (dilution 10^{-1}). On prélève 1 ml de cette dernière qu'on dilue dans un autre tube de 9 ml d'eau physiologique, on obtient ainsi une solution 100 fois diluée (10^{-2}). On continue ainsi la même opération jusqu'à 10^{-8} de façon à ce qu'une des dilutions comporte un nombre de colonies facile à dénombrer sur la boîte de Pétri. Il est à noter qu'il faut bien éviter toute contamination possible d'avoir entre les dilutions.

ii. Ensemencement ou incubation

A partir des dilutions préparées, on ensemence 1 ml de chaque solution dans un milieu gélosé qui est un milieu ordinaire permettant le développement de n'importe quelle bactérie. Chaque bactérie (qui reste invisible à l'œil nu) se multiplie en développant ainsi une colonie (qui devient visible à l'œil nu), donc le nombre de colonies développées correspond au nombre de bactéries présentes dans le ml de solution. Après 24 ou 48 h d'incubation dans une étuve de 37°C, on fait le dénombrement des germes totaux (flore totale).

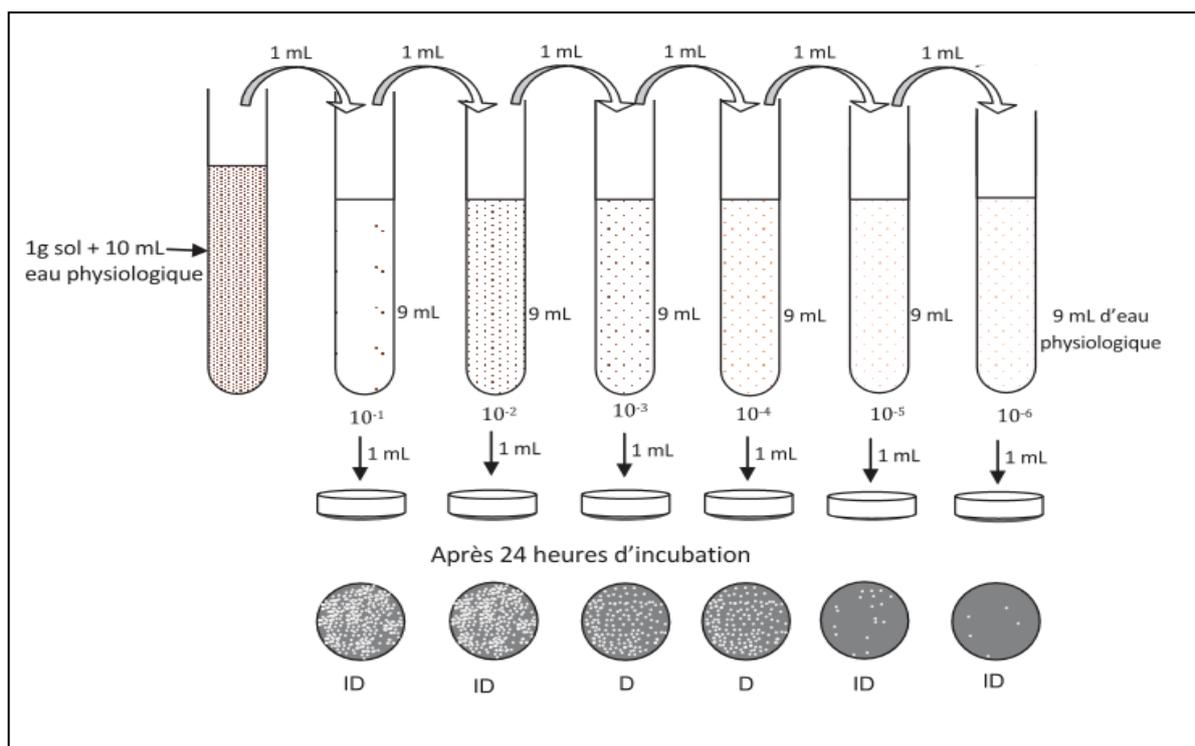


Figure 5-4 : Protocole de dénombrement bactérien

5.3.2. Caractérisation des échantillons

5.3.2.1. Evolution de la perte de masse

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

La perte de masse est calculée avec la formule suivante :

$$\Delta m (\%) = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100$$

Où : m_0 : La masse moyenne d'éprouvette au temps $t = 0$.

m_t : La masse moyenne d'éprouvette après un temps t d'enfouissement.

La mesure de la masse est répétée 3 fois pour une seule formulation lors de chaque prélèvement. Pour ce faire les éprouvettes enfuis ont été repérées par des numéros au départ dans

le but de faciliter la méthode de calcul de perte de masse en comparant la moyenne des masse des éprouvettes m_t avec celle initiale m_0 du même numéro.

5.3.2.2. Analyses physicochimique des éprouvettes enfouis

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

5.3.2.2.1. Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les éprouvettes sont analysé par microscopie électronique à balayage avant et après 90 jours d'enfouissement à l'aide d'un instrument de marque « JEOL JSM 6360 LV », et cela, pour différents temps de séjour dans le sol.

Vu que les échantillons sont des isolants les électrons ne peuvent pas les traverser, en effet une étape de métallisation est nécessaire pendant laquelle une couche d'or de 4 Nano grammes d'épaisseur se dépose sur les deux surfaces des échantillons afin de leur rendre conducteurs.

Le principe de cet appareil repose sur l'émission d'un faisceau d'électron de tension de 5Kv à partir d'un filament en tungstène (Figure 5-5).



Figure 5-5 : Microscope électronique à balayage utilisé

5.3.2.2.2. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Afin de déterminer la variation des propriétés thermiques (température de fusion, de cristallisation, et de transition vitreuse) des échantillons étudiés avant et après enfouissement nous avons utilisé un appareil DSC Q100 de marque «TA instruments» piloté par un microordinateur (Figure 5-6), chaque essai est réalisé sur quelques milligrammes de l'échantillon, dans un intervalle de températures de -30°C à 200°C sous atmosphère d'azote pour le refroidissement. Les échantillons subissent un cycle thermique comportant une première fusion allant de 20°C à 200°C avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pendant 4 min et un refroidissement à la même vitesse jusqu'à -30°C .



Figure 5-6 : Appareil DSC utilisé

5.3.2.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF permet de relever des informations sur la structure chimique des polymères traités. A chaque longueur d'onde correspond, une fonction chimique spécifique qui apparaît dans le spectre sous forme de pic. Dans notre étude, cette technique nous permettra de connaître la nature des groupements carbonyles présents dans nos échantillons, Cependant, il est difficile de quantifier leur teneur par cette technique. C'est pourquoi nous nous sommes orientés tout simplement, à comparer les spectres des systèmes étudiés pour se renseigner sur les modifications affectant leur structure chimique lors du phénomène de biodégradations. Lors de cette étude nous avons utilisé un spectromètre IRTF de marque "Perkin Elmer" de type spectrum 2 en mode ATR (réflexion totale atténuée), relié à un ordinateur (figure 5-7) avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Nombre de scans : 10 ;
- Résolution : $0,5 \text{ cm}^{-1}$;
- Domaine de fréquence : ($4000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$)

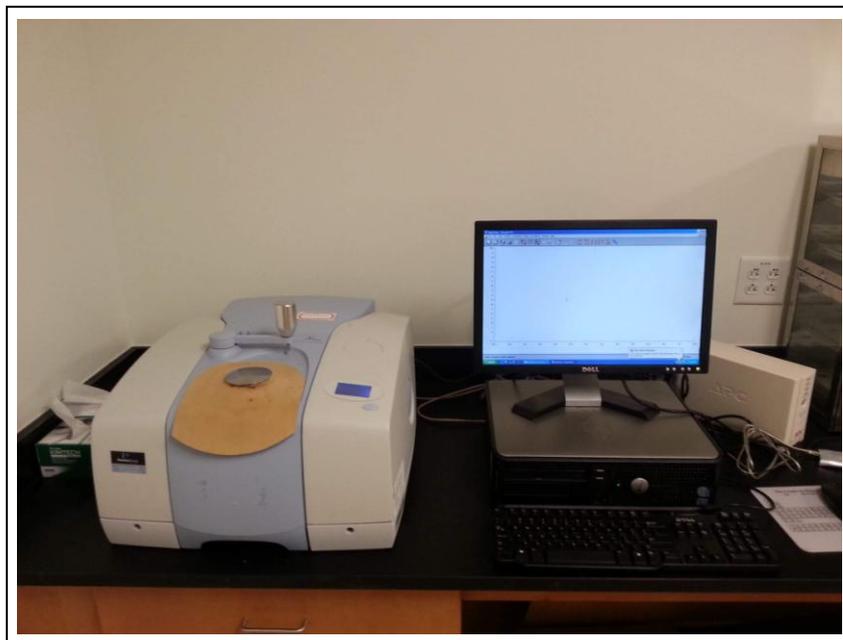


Figure 5-7 : Appareil infra rouge à transformée de fourrier utilisé

5.3.2.3. Spectroscopie d’Absorption Atomique (SAA)

La spectrométrie d’absorption atomique (S.A.A) est appliquée dans le but de déterminer la teneur en métaux lourds des additifs pro-oxydant incorporés dans les échantillons étudiés après 90 jours d’enfouissement dans le sol, afin de suivre le phénomène de leur migration.

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [116]:

- Peser une prise d’essai de 0,02 g des formulations les plus dégradés (0,5% et 1%) dans un creuset en porcelaine ;
- Introduire le creuset en porcelaine dans un four à moufle à 900°C pendant deux heures ;
- Laisser les creusets refroidir ;
- Ajouter 1 ml d’acide nitrique supra pur;
- Dissoudre le résidu dans de l’eau distillée et compléter à 10 ml avec le même solvant dans une fiole jaugée.

Les éléments dosés sont : Le mercure (Hg), le zinc (Zn) et l’aluminium (Al). La calcination est effectuée dans un four à moufle de 900°C de marque ‘‘CARBOLITE

AAF1100”, alors que pour le dosage des métaux précédemment cités nous avons utilisé un spectrophotomètre à flamme de marque SOLAAR THERMO Elemental (Figure 5-8).



Figure 5-8 : Spectromètre d'absorption atomique utilisé

CHAPITRE 6

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre 6

Résultats et discussions

6.1. CARACTERISATION DU SOL

Le sol utilisé dans ce travail comme milieu d'enfouissement est un sol agricole dont les caractéristiques sont regroupées dans les Tableaux 6-1, 6-2 :

Tableau 6-1 : Composition du sol utilisé (granulométrie)

composant	Pourcentage (%)
L'argile	25 %
Limon fin	26 %
Limon grossier	15,89 %
Sable fin	13,63 %
Sable grossier	14,12 %

Tableau 6-2 : Caractérisation du sol utilisé

Paramètres du sol	Teneurs
pH	7,23
CaCO ₃	0%
Conductivité Electrique	0,45dS/m
Matière organique	1,15 %
Carbone Organique	0,67 %
Azote	0.075 %
C/N	9
potassium	69,04 mg/100g
Humidité	15,55 %
phosphore	10,05 mg/Kg

Les résultats obtenus nous ont prouvé que le sol utilisé a un rapport C/N qui est proche de l'intervalle de validité ($10 < C/N < 40$) [52,54].

6.1.1. L'évolution du pH

La mesure du pH est indispensable, elle permet de suivre et expliquer le processus qui a lieu au cours du phénomène de biodégradation. Dans notre essai, les valeurs du pH mesurées pour chaque formulation sont présentées sous forme de graphes comme le montrent les figures ci-dessous :

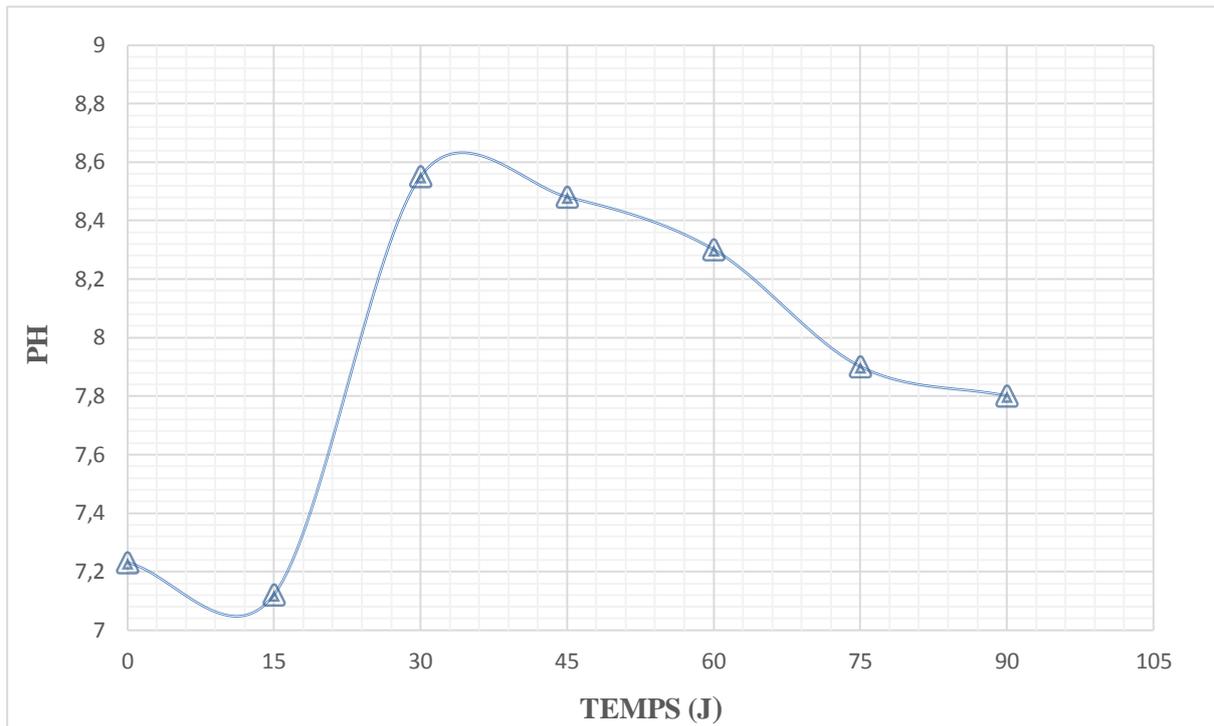


Figure 6-1 : Evolution du pH des échantillons non vieillis à 1% de Stéarate de Zinc

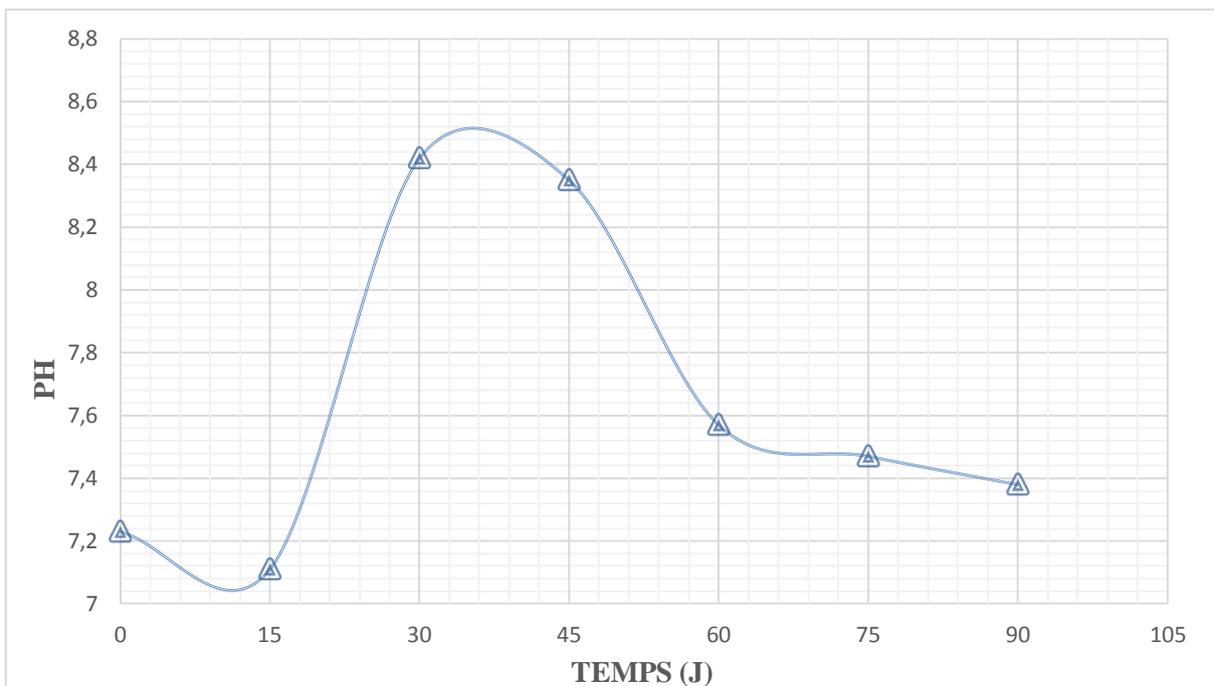


Figure 6-2 : Evolution du pH des échantillons vieillis à 1% de Stéarate de Zinc

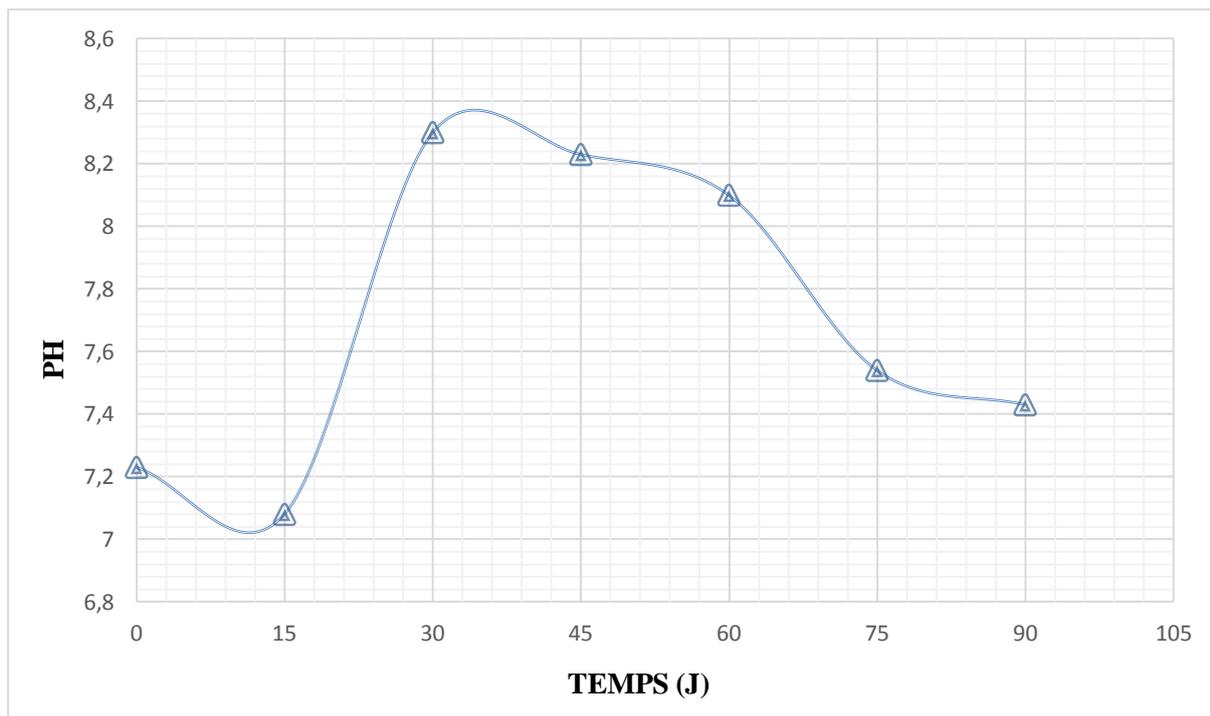


Figure 6-3 : Evolution du pH des échantillons non vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X'

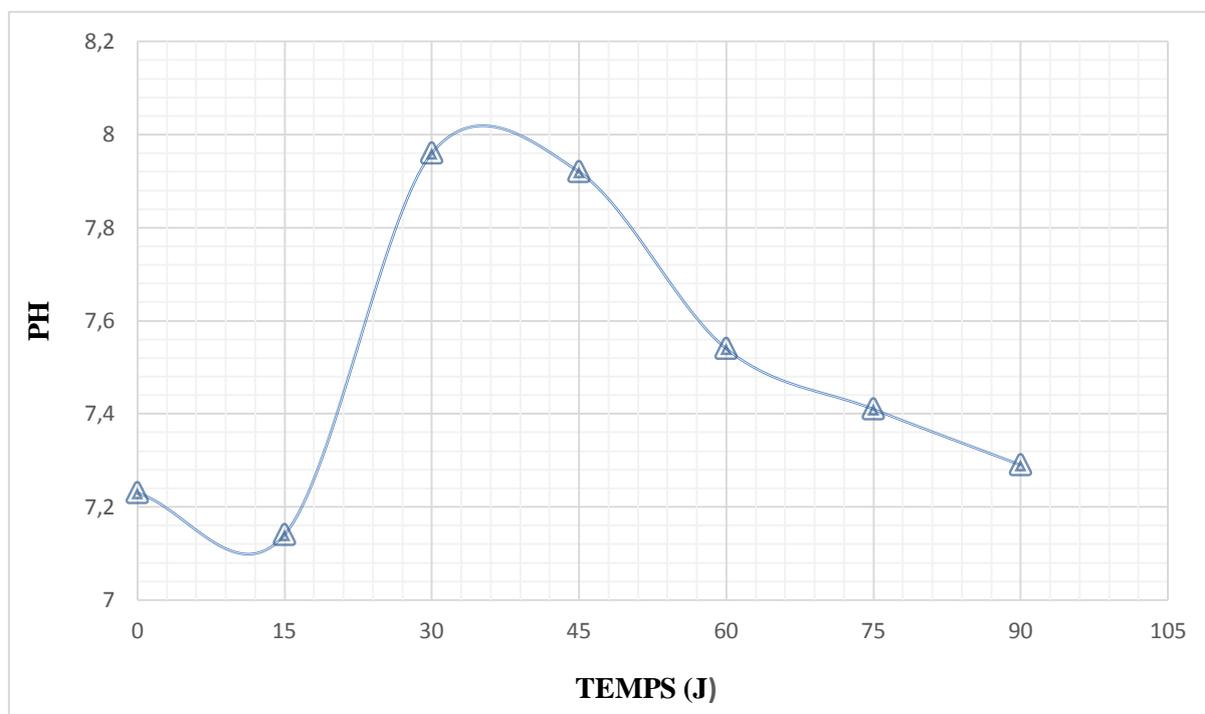


Figure 6-4 : Evolution du pH des échantillons vieillis à 1% d'additifs pro-oxydant 'X'

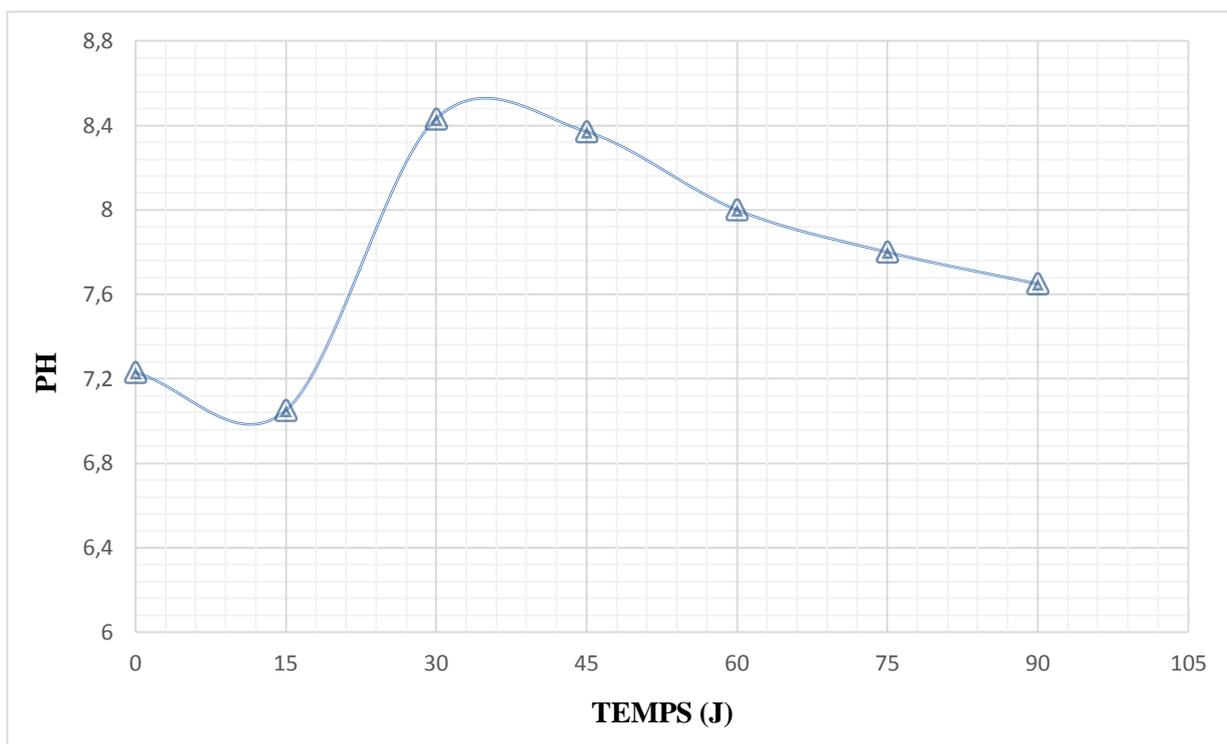


Figure 6-5 : Evolution du pH des échantillons non vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X'

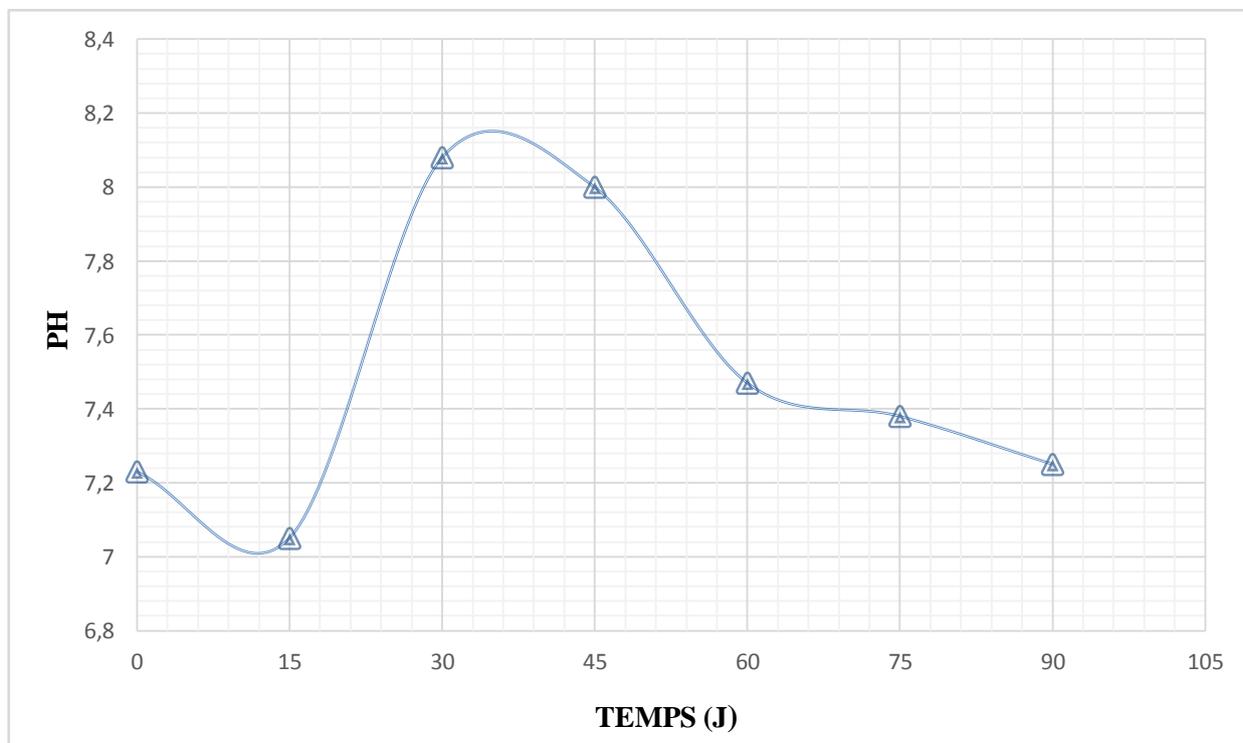


Figure 6-6 : Evolution du pH des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X'

La variation du pH du sol est très sensible aux certains résidus de la biodégradation, D'après les graphes, nous constatons que l'évolution du pH est similaire pour toutes les formulations, et les courbes peuvent être divisées en quatre intervalles [117] :

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

- Soit le résultat de la production des acides organiques et des alcools comme étant les métabolites de la digestion anaérobie des substances organiques du sol par les bactéries acidogènes et acétogènes. Ces acides se dissocient et s'accumulent jusqu'à acidifier fortement le substrat.



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



2^{ème} partie : Le pH remonte rapidement et devient basique en touchant une valeur maximale dans les deuxièmes 15 jours. Cette alcalinisation peut être expliquée par la libération des bases intégrées auparavant à la matière organique du sol utilisé.

3^{ème} partie : dès le 30^{ème} jour nous constatons une phase de stabilité du pH qui a duré a peu près 2 semaine, elle peut être attribuée à l'épuisement du substrat organique du sol.

4^{ème} partie : à partir du 45^{ème} jour, nous remarquons une diminution ralentie et progressive du pH, autrement dit, une réapparition des acides et des alcools qui peut être due à la décomposition et l'assimilation lente et continue du substrat enfouis.

Pour les échantillons non vieillis , nous pouvons dire que la diminution du pH est légère par rapport à leurs semblables vieillis à cause de leur difficulté et complexité d'être assimilés par les microorganismes

6.1.2. Résultats de la biomasse microbienne

Pendant cet essai nous avons constaté des différents résultats concernant l'apparition des colonies dans les boites de Pétri, cela varie en fonction de la durée du séjour de l'échantillon, le type de formulation et l'ordre de la dilution (Figure 6-7 et 6-8).

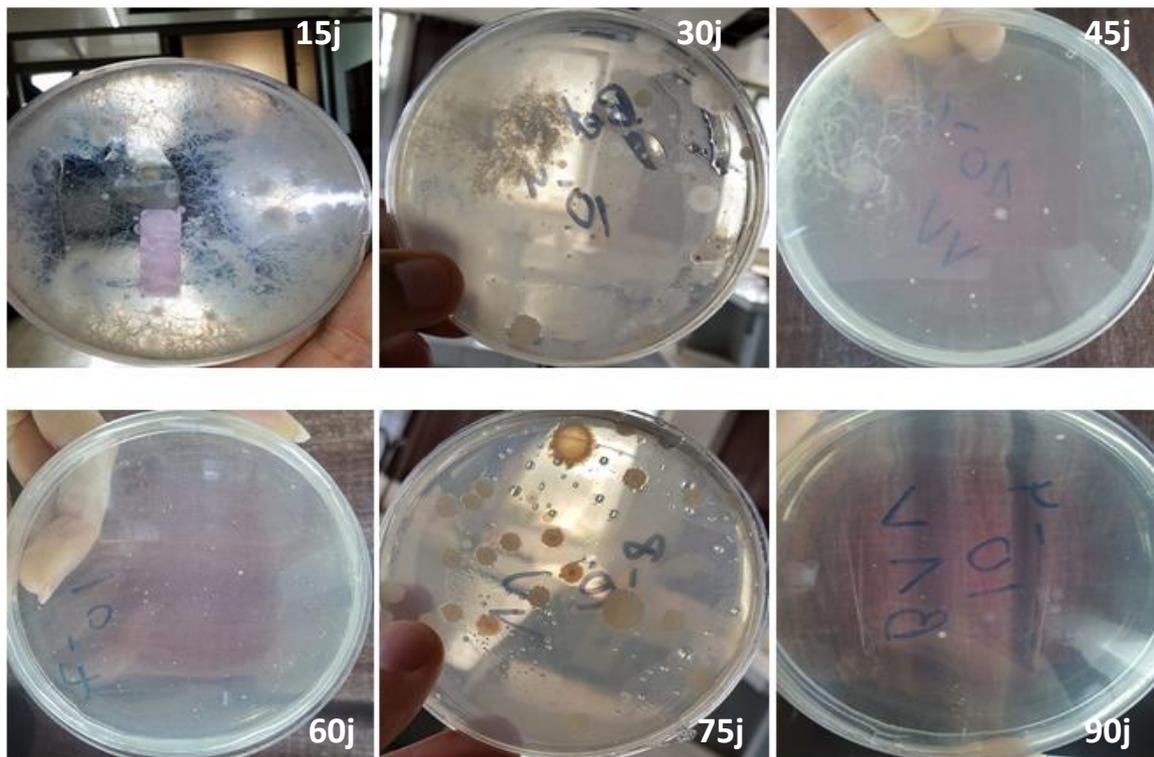


Figure 6-7 : Résultats du dénombrement bactérien de la formulation à 0,5% de pro-oxydant 'X' au cours du temps.

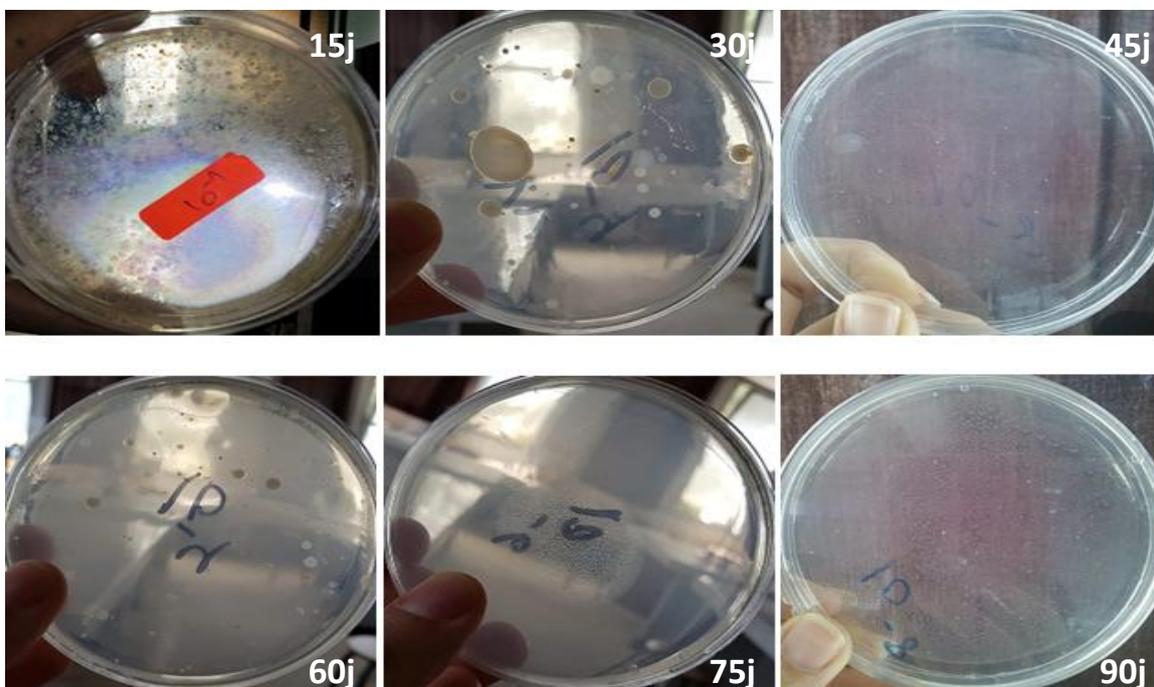


Figure 6-8 : Résultat du dénombrement bactérien de la formulation à 1% de pro-oxydant 'X' au cours du temps

Les résultats du dénombrement de la microflore bactérienne sont regroupés et présentés sous forme d'histogrammes, les figures ci-dessous illustrent l'évolution de la biomasse microbienne de t = 0 (le sol blanc) jusqu'à t = 90 jours.

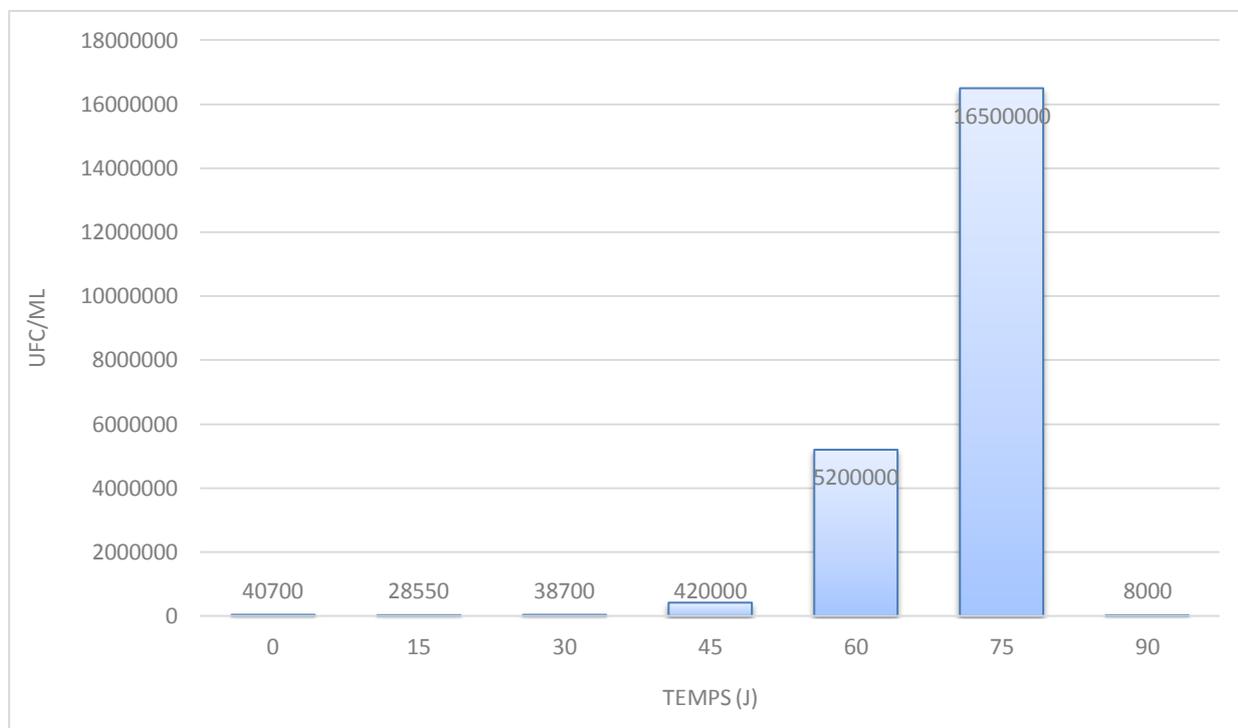


Figure 6-9 : Evolution de la biomasse microbienne-échantillons vieillis à 1% de stéarate de zinc

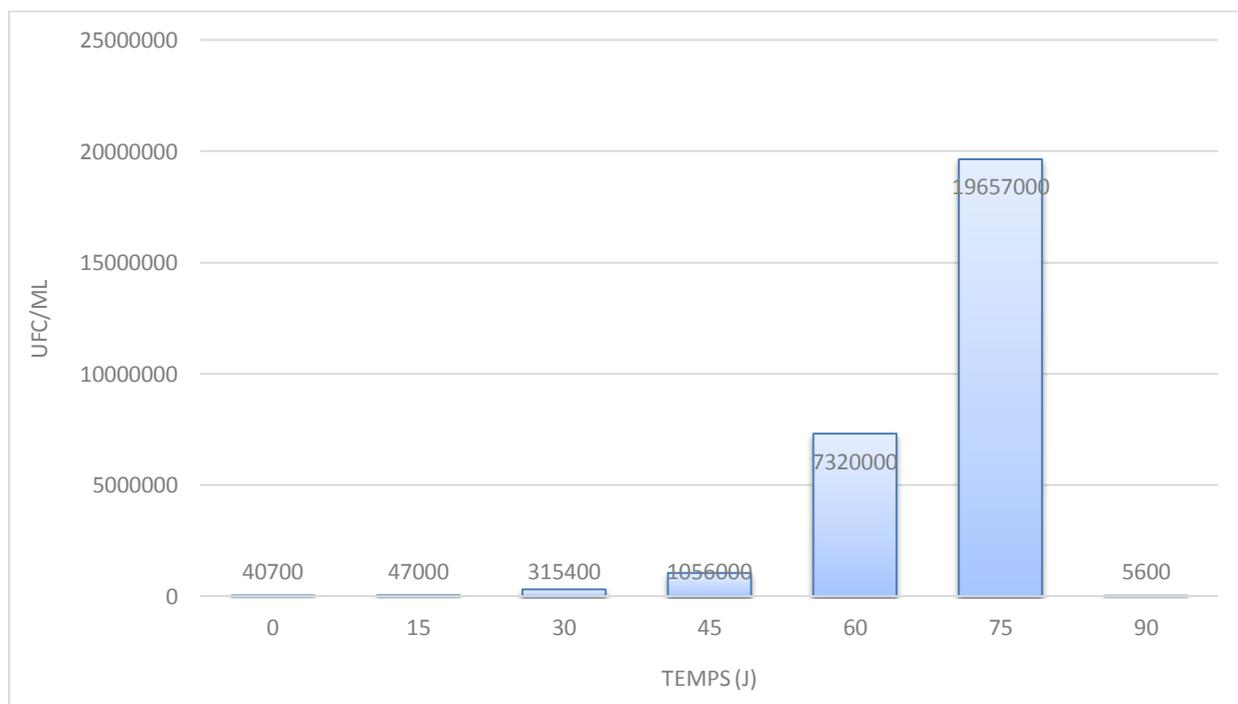


Figure 6-10 : Evolution de la biomasse microbienne-échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'

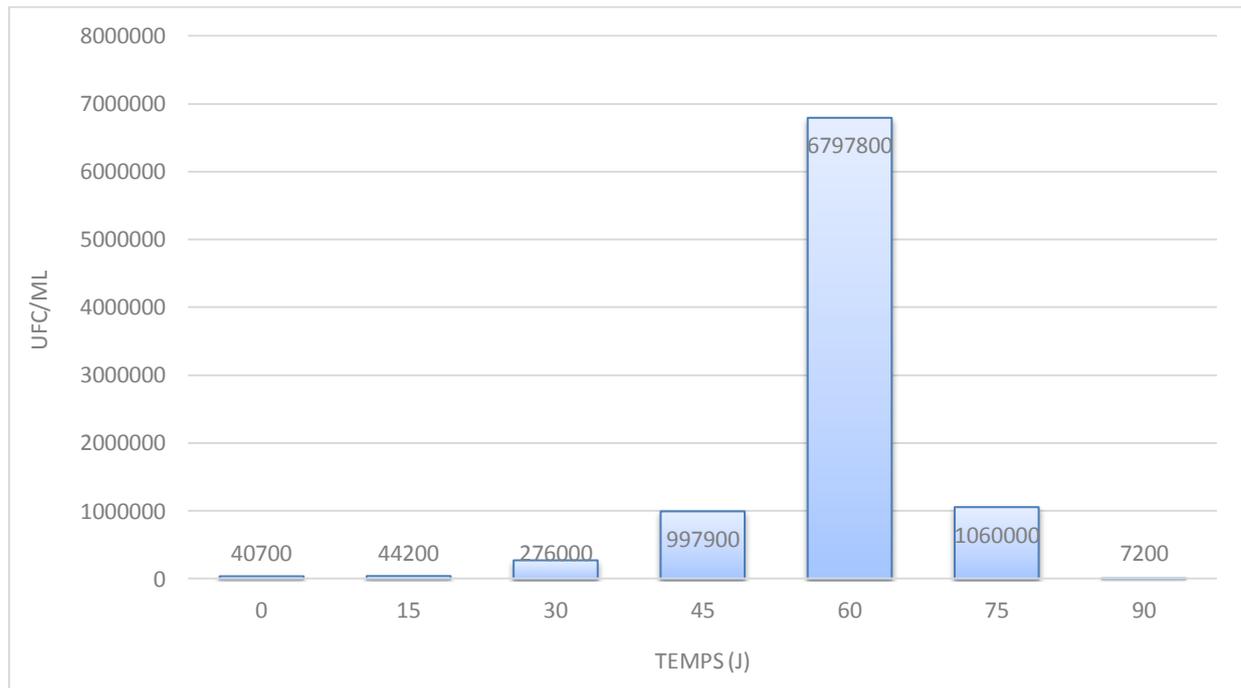


Figure 6-11 : Evolution de la biomasse microbienne-échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'

Les Figures (6-9, 6-10, 6-11) représentant l'évolution de la biomasse dans le cas des échantillons vieillis

Pendant les 30 premiers jours, nous constatons une faible évolution de la croissance bactérienne qui est due à l'adaptation des microorganismes aux substrats présents. Par la suite nous constatons une croissance assez importante affirmant l'assimilation du substrat par les microorganismes pour se développer et par conséquent l'existence d'un phénomène de biodégradation, il est à noter que l'activité bactérienne est importante dans le cas des échantillons à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X' par rapport à leurs homologues. A partir de 75^{ème} jours, la croissance bactérienne diminue, ce qui peut être expliqué par l'épuisement et l'insuffisance du substrat nécessaire pour pousser l'évolution des microorganismes sachant que cette phase coïncide à l'absence de la majorité des échantillons enfouis.

Pour les échantillons non vieillis, les figures (6-12, 6-13, 6-14) montrent une évolution lente tout au long de notre essai, qui est due à l'inaccessibilité du substrat aux microorganismes, cela confirme leur difficulté d'être assimilés liée à leur structure complexe.

Une diminution est observée à la fin de notre essai, peut être attribuée à la mortalité des microorganismes à cause de l'indisponibilité du substrat.

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

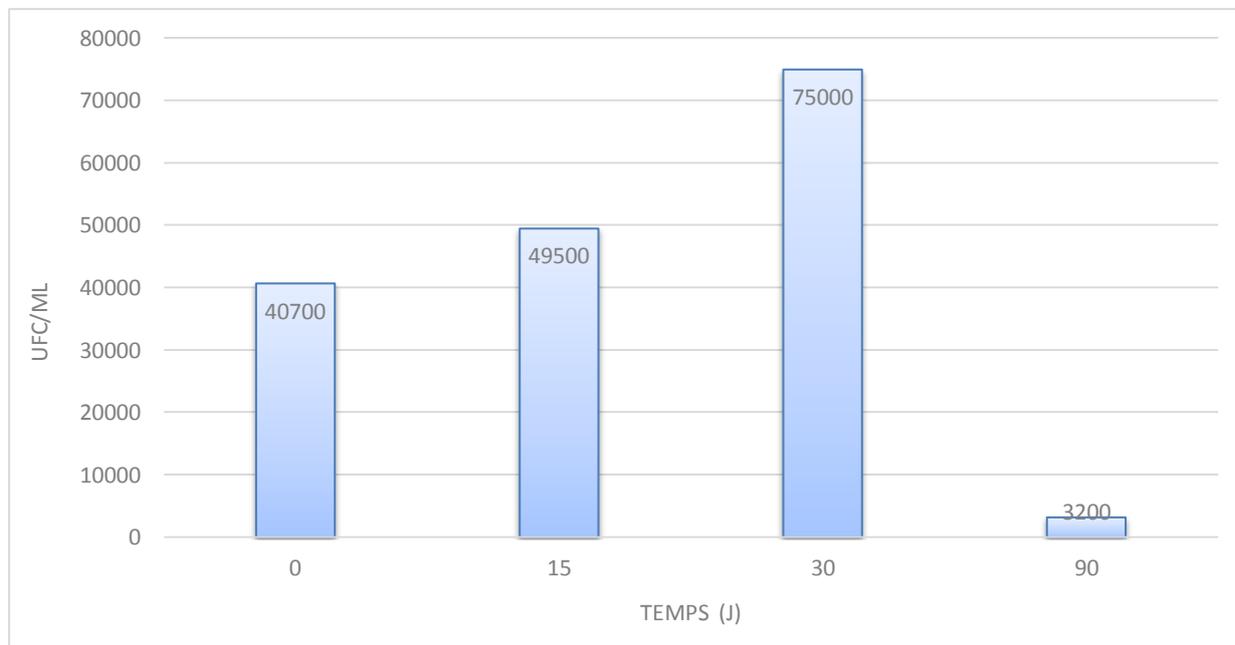


Figure 6-12 : Evolution de la biomasse microbienne-échantillons non vieillis à 1% de stéarate de zinc

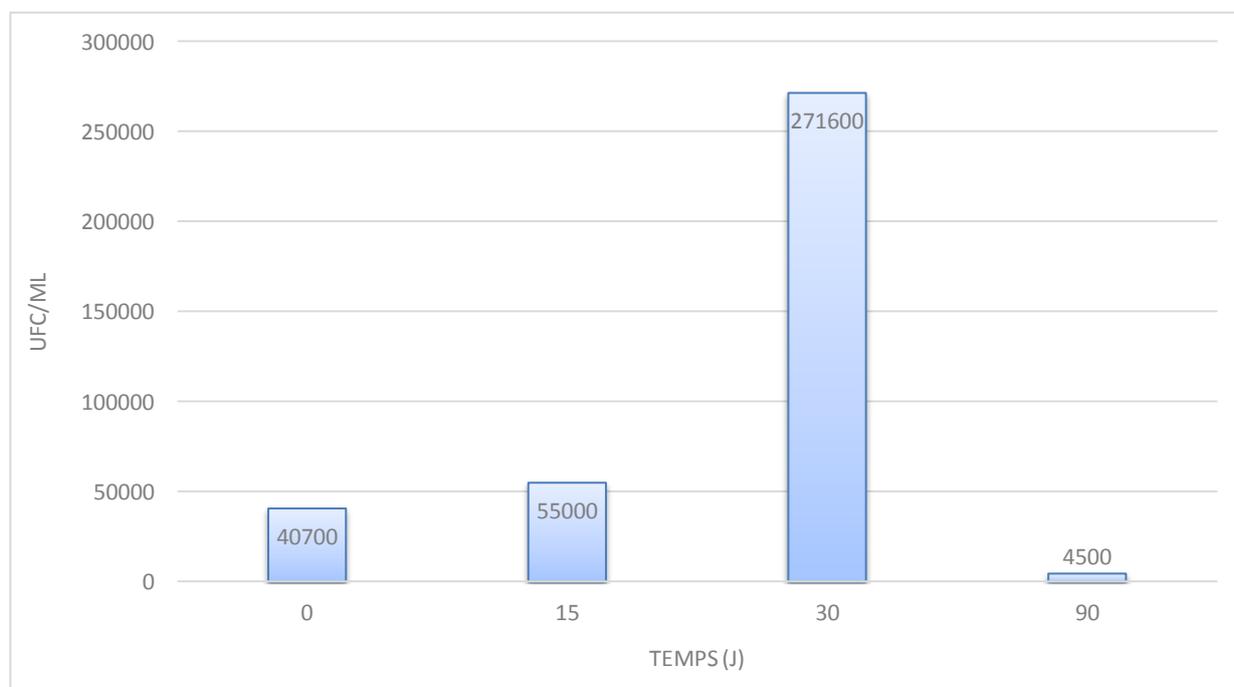


Figure 6-13 : Evolution de la biomasse microbienne-échantillons non vieillis à 0,5% de pro-Oxydant 'X'

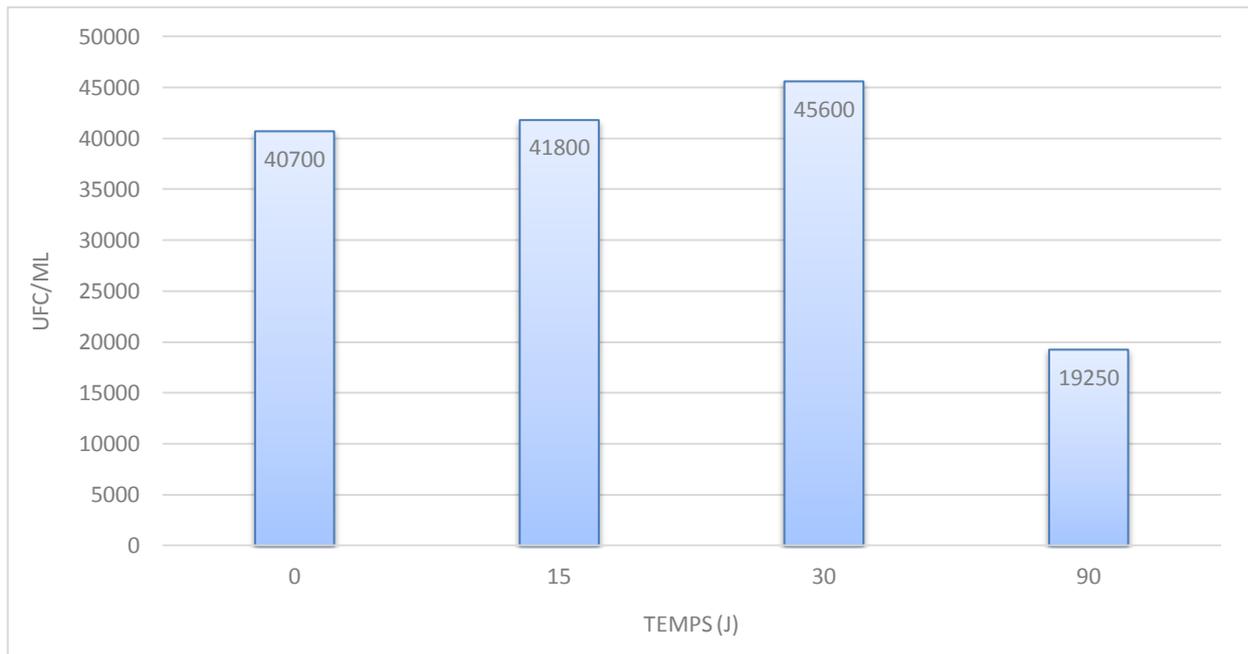


Figure 6-14 : Evolution de la biomasse microbienne-échantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'

6.2. CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

6.2.1. Observations visuelles

Durant les 3 mois d'enfouissement dans le sol, des phénomènes remarquables ont pu être décelés à l'œil nu, particulièrement pour les échantillons vieillis (Figure 6-15, 6-16, 6-17).

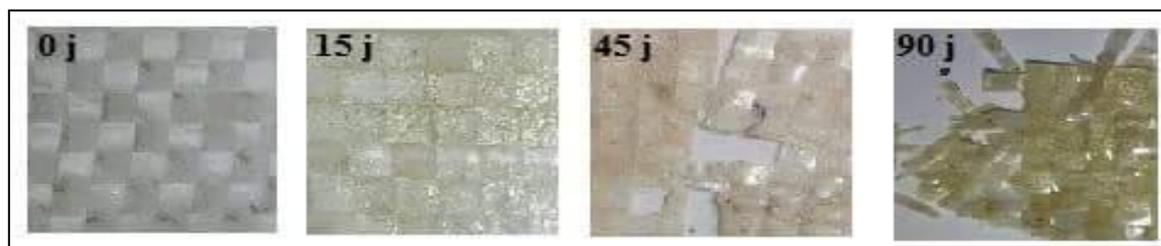


Figure 6-15 : *Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis (0,5% d'additif pro-oxydant 'X') pendant les 90 jours d'enfouissement*

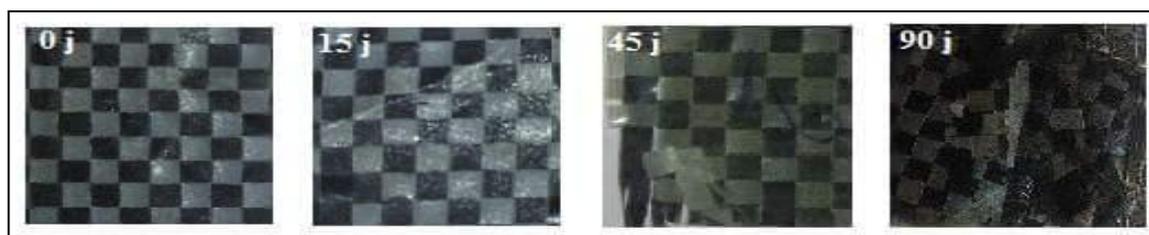


Figure 6-16 : *Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis (1% d'additif pro-oxydant 'X') pendant les 90 jours d'enfouissement*



Figure 6-17 : *Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes vieillis (1% de Stéarate de Zinc) pendant les 90 jours d'enfouissement*

Les Figures ci-dessus décrivent les phénomènes qui ont lieu, notamment :

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

Ces phénomènes ont été remarquables particulièrement au niveau des échantillons à 0,5 et 1% d'additif pro-oxydant 'X'. Par ailleurs, les éprouvettes qui n'ont pas subi un vieillissement n'ont présenté aucun changement notable sauf la formation de dépôt des particules solide du sol comme le montrent les figures (Figure 6-18, 6-19, 6-20).

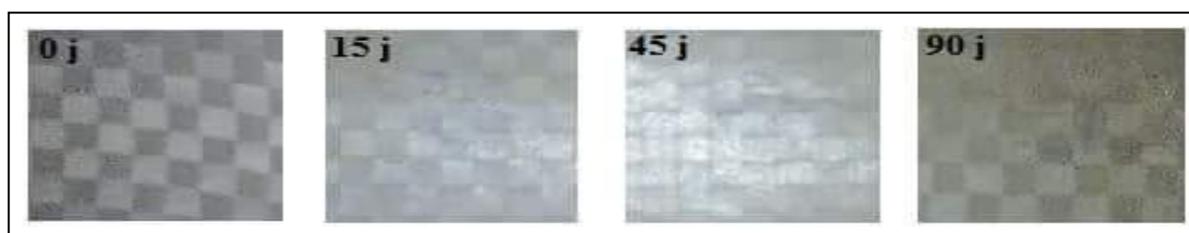


Figure 6-18 : *Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes non vieillis (0,5% d'additif pro-oxydant) pendant les 90 jours d'enfouissement*



Figure 6-19 : *Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes non vieillis (1% d'additif pro-oxydant 'X') pendant les 90 jours d'enfouissement*

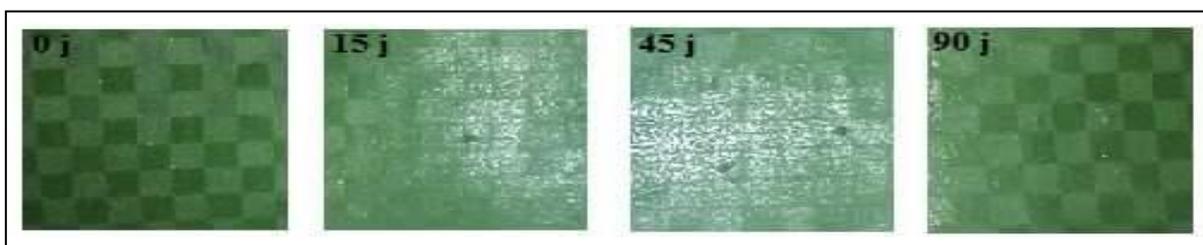


Figure 6-20 : *Changement des propriétés d'aspect des éprouvettes non vieillis (1% de Stéarate de Zinc)*

6.2.2. Variation de masse

La variation de la masse des échantillons prélevés dans les différents intervalles de temps est présentée dans les figures ci-dessous :

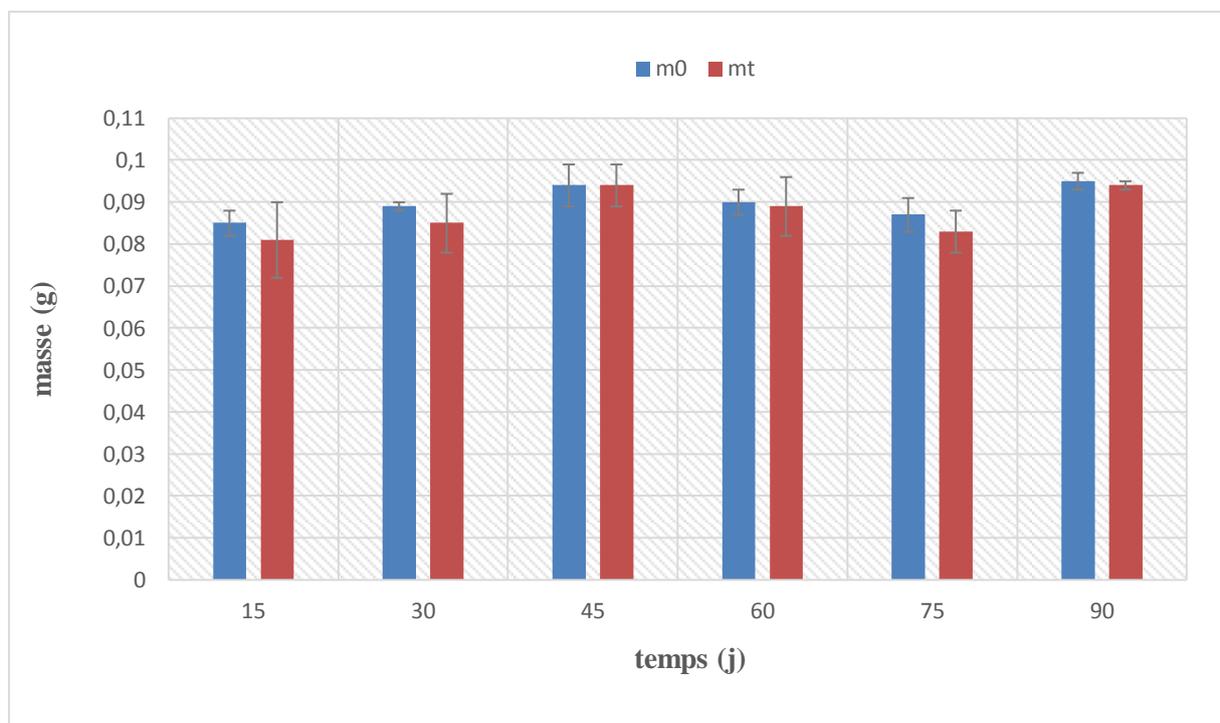


Figure 6-21 : Variation de masse des échantillons vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X'

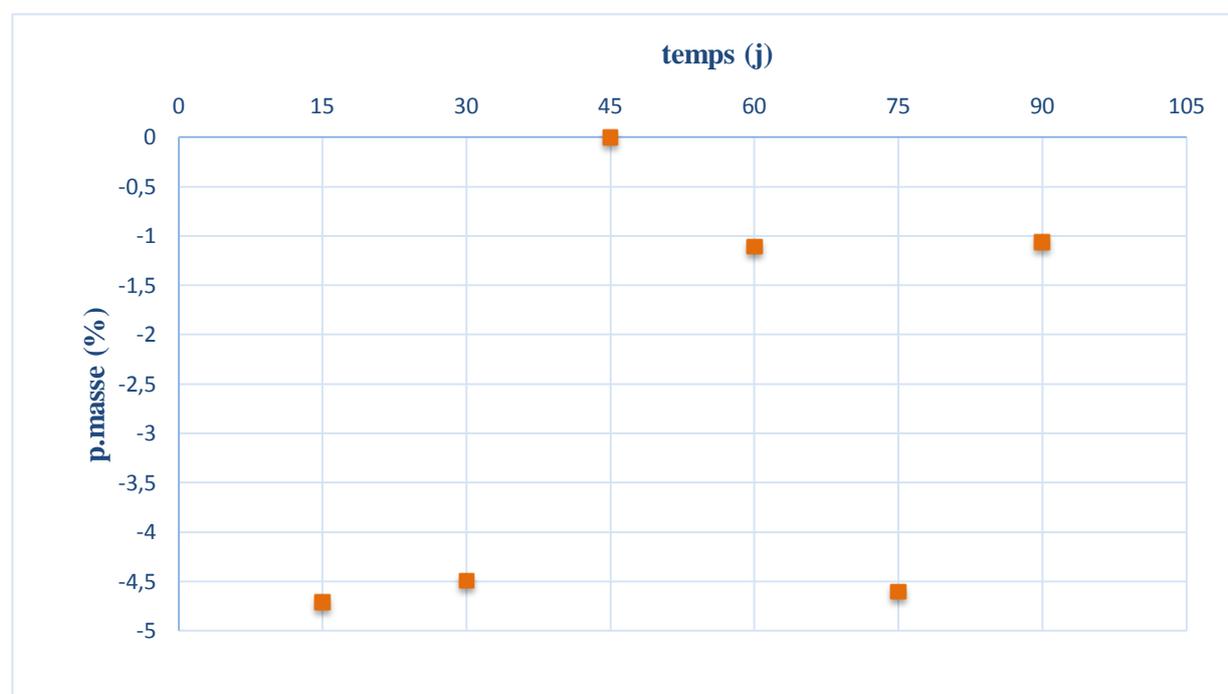


Figure 6-22 : Evolution de la perte de masse des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'

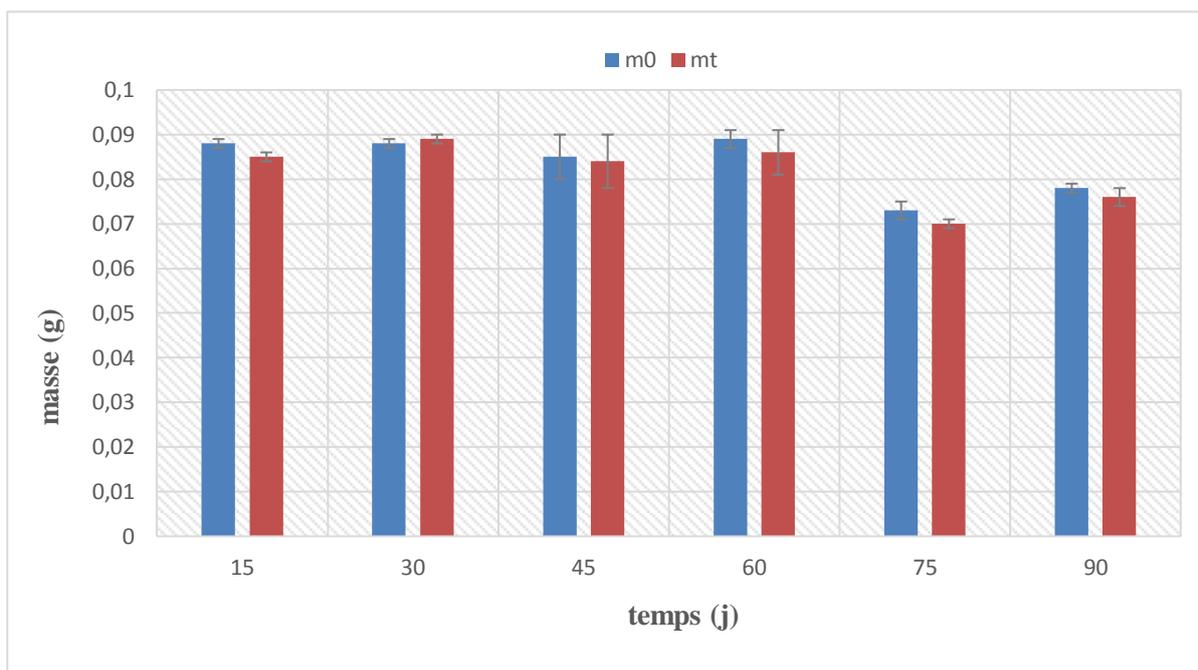


Figure 6-23 : Variation de masse des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X'

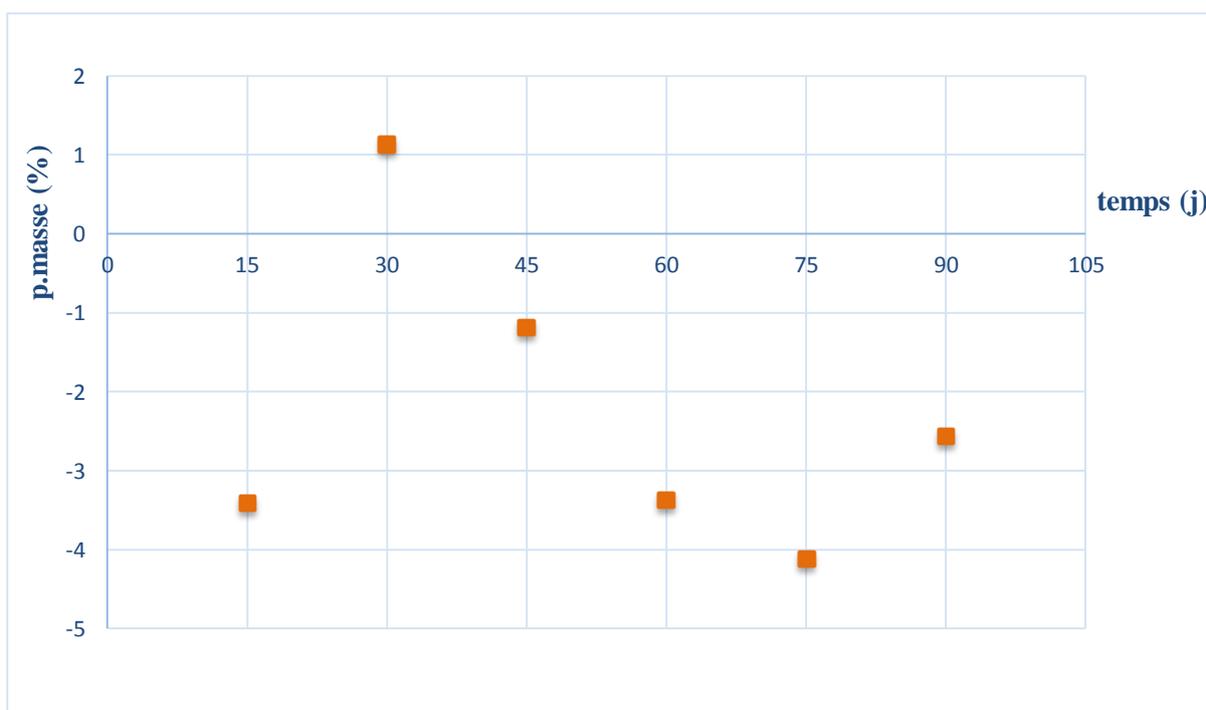


Figure 6-24: Evolution de la perte de masse des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant

A l'issue des résultats obtenus (Figures 6-21, 6-22, 6-23, 6-24), nous constatons une perte de masse considérable représentée par un signe négatif apparu dans les graphes des échantillons vieilliss à 0,5% et 1% d'additif pro-oxydant 'X'.

Cette diminution de masse peut avoir plusieurs origines :

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

Pendant 3 mois d'enfouissement, une perte de masse de 4,71% a été enregistrée dans le cas des échantillons à 1% d'additif pro-oxydant 'X'. En revanche, leurs homologues de 0,5% ont atteint une valeur de 4,11%.

Contrairement aux échantillons précédents, les Figures 6-25 et 6-26, indiquent que pour chaque intervalle du temps, il y a eu une augmentation de masse avec un taux différent dans les échantillons à 1% de stéarates de Zinc, cela peut être dû au dépôt des particules du sol sur les éprouvettes enfouis, une absorption des molécules d'eau (vieillesse physique) et probablement l'absence du phénomène de biodégradation, vu que l'influence du vieillissement sur ces échantillons n'a pas été remarquable par rapport à leurs semblables à 1% et 0,5% d'additif pro-oxydant 'X'.

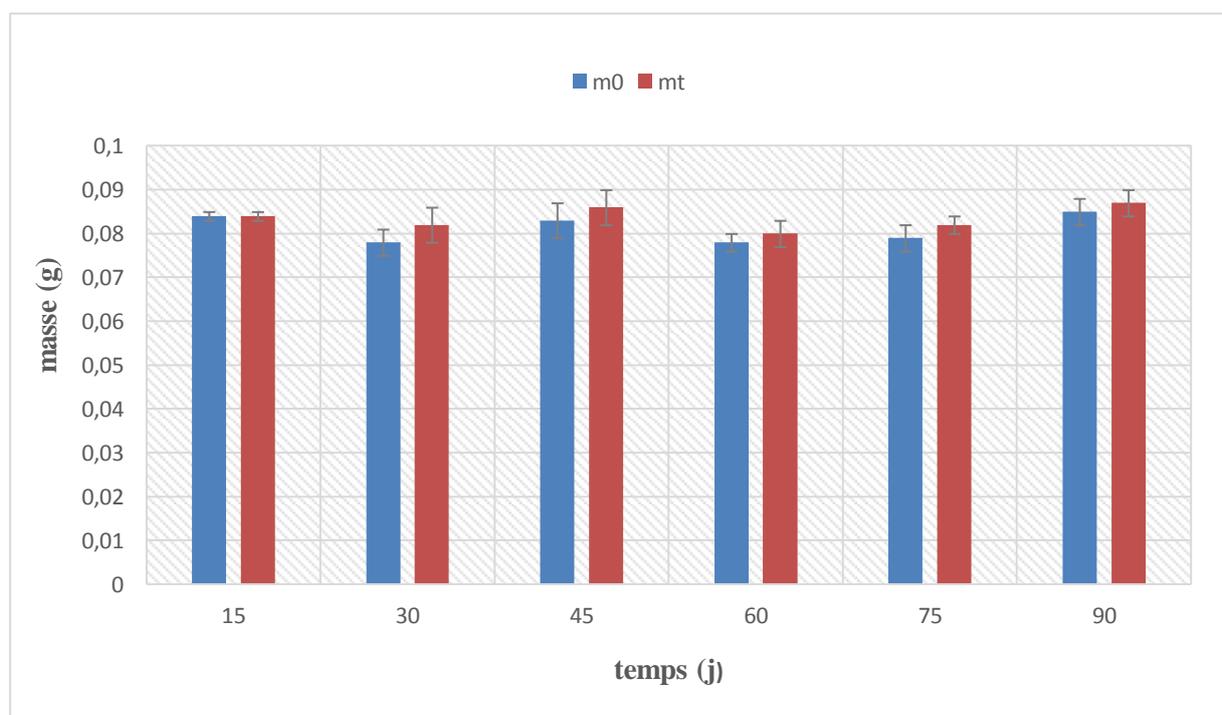


Figure 6-25 : Variation de masse des échantillons vieilliss à 1% de Stéarate de Zinc

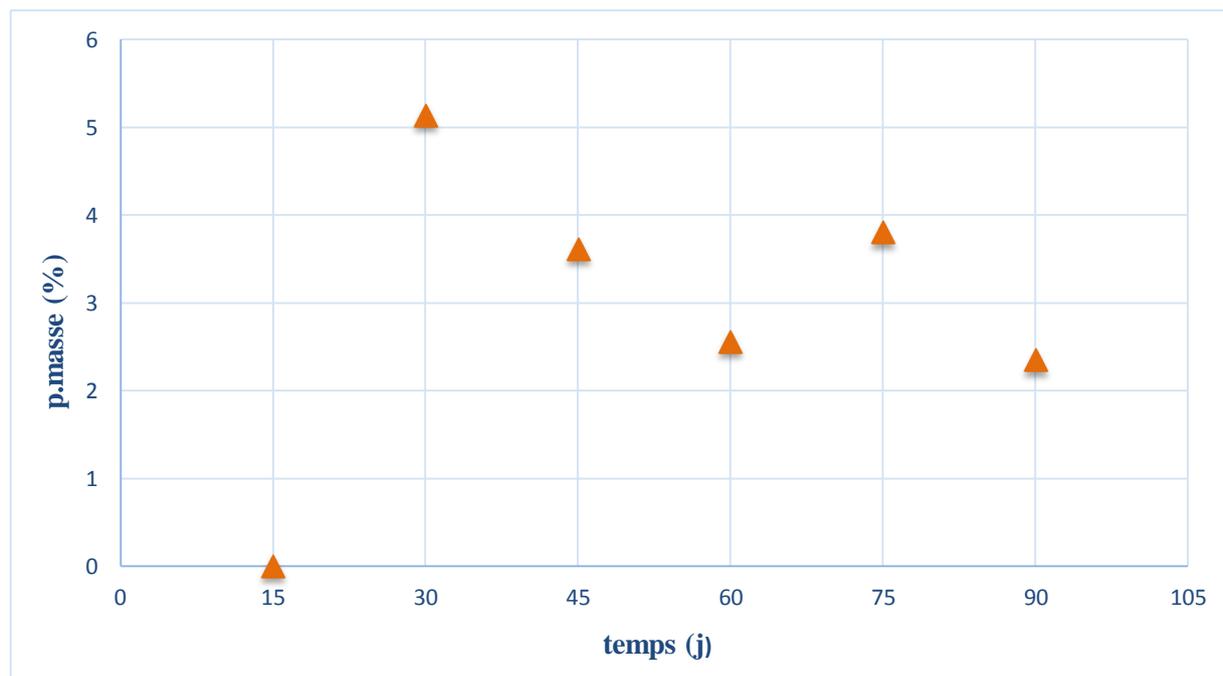


Figure 6-26 : Evolution de la perte de masse des échantillons vieilliss à 1% de Stéarate de Zinc

les figures ci-après correspondant aux échantillons non vieilliss présentent une augmentation de masse pour toutes les formulations étudiées cela est expliqué par les même raisons cités auparavant dans le cas des échantillons vieilliss à 1% de Stéarates de Zinc.

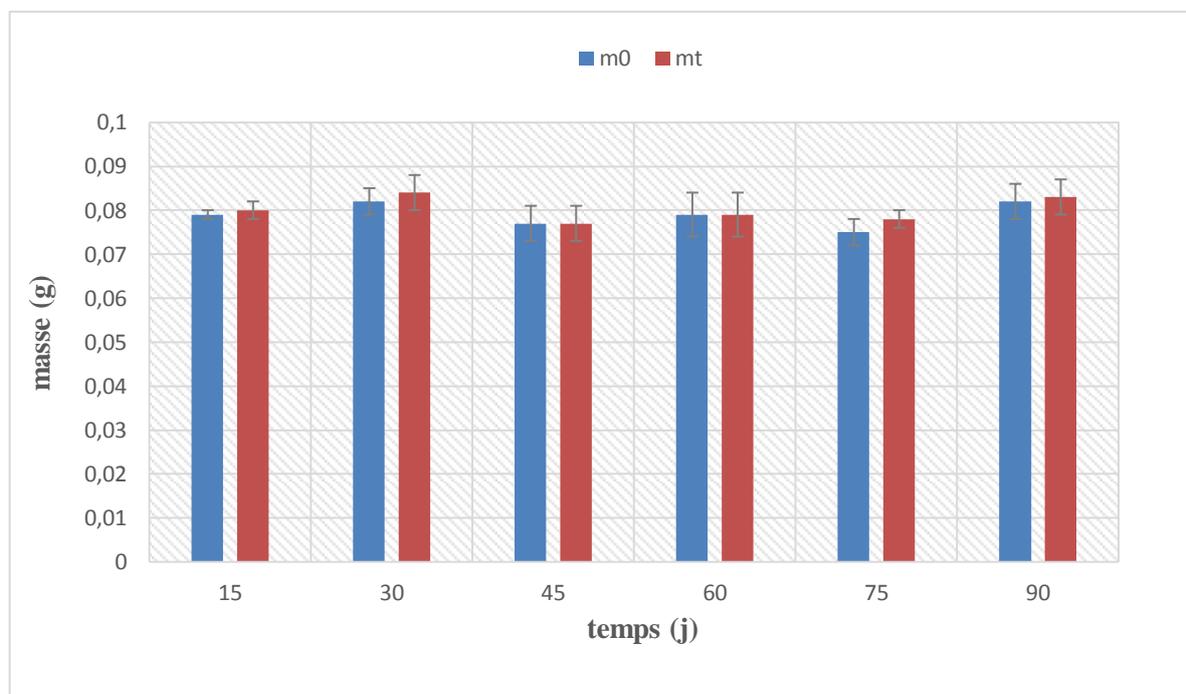


Figure 6-27 : Variation de masse des échantillons non vieilliss à 1% de Stéarate de Zinc

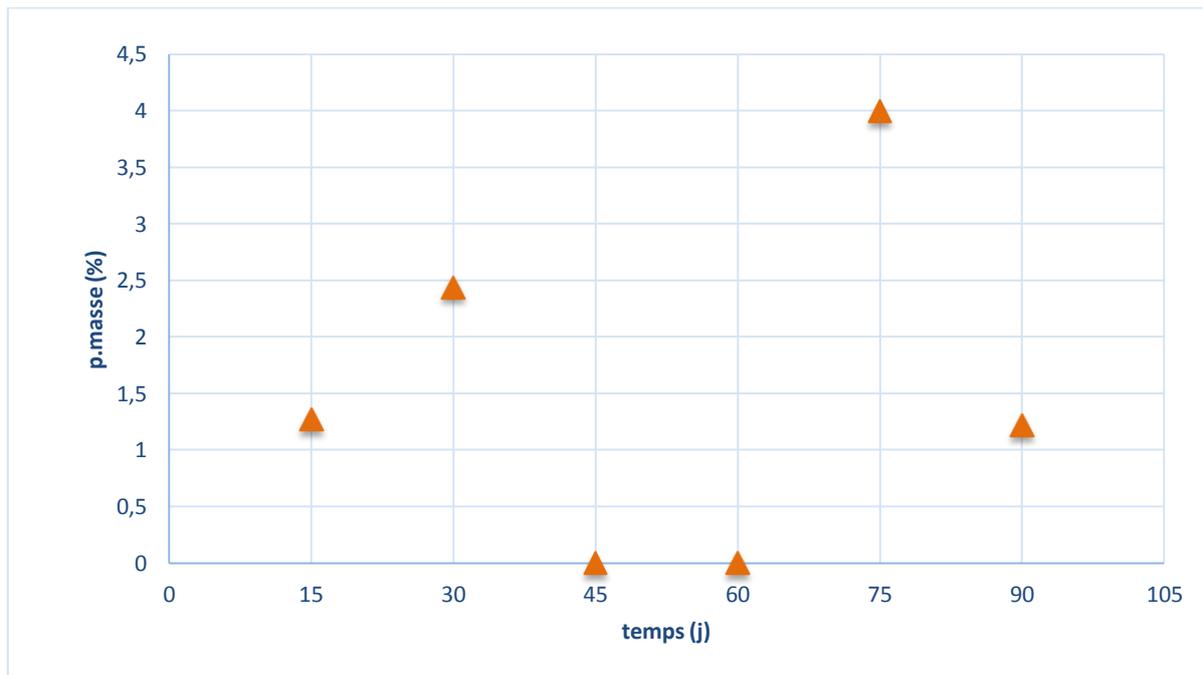


Figure 6-28 : Evolution de la perte de masse des échantillons non vieillis à 1% de Stéarate de Zinc

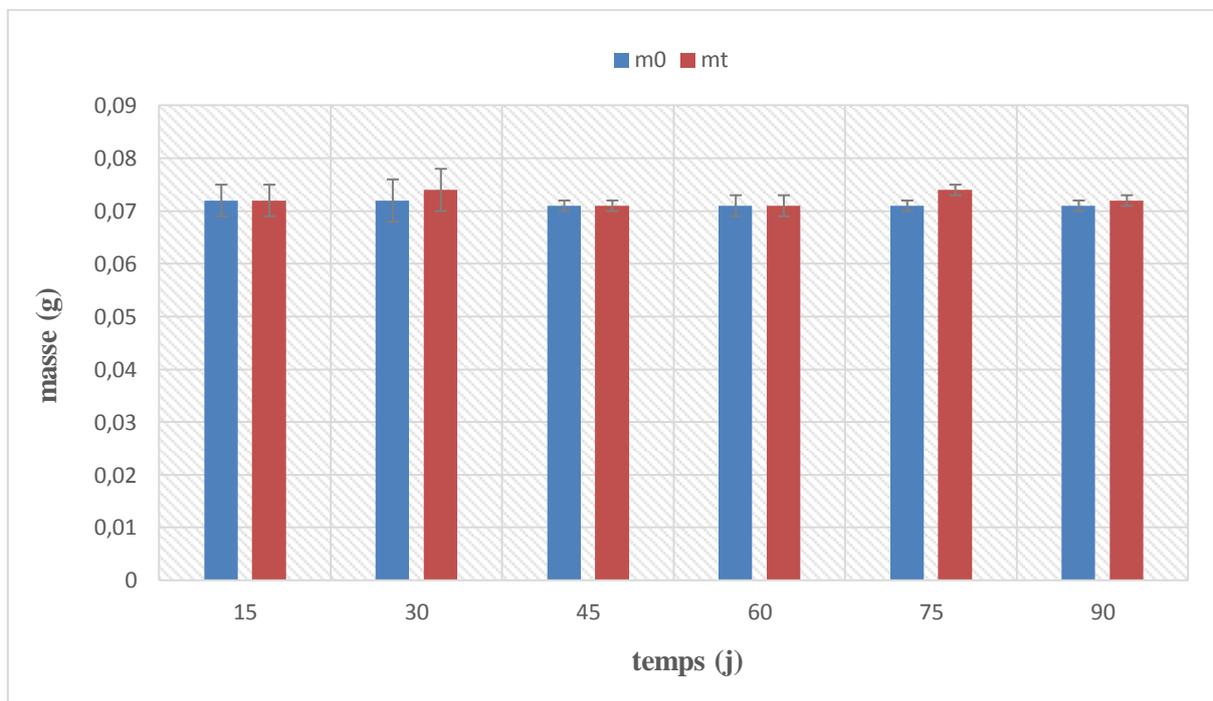


Figure 6-29 : Variation de masse des échantillons non vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X'

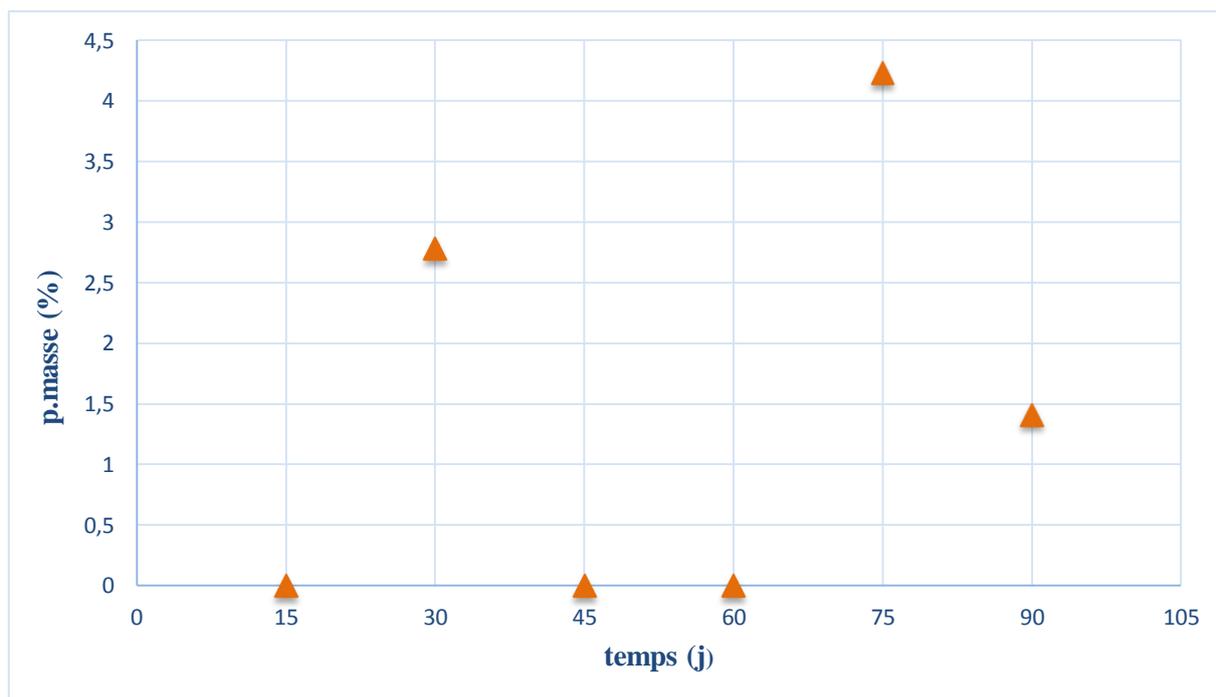


Figure 6-30 : Evolution de la perte de masse des échantillons non vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X'

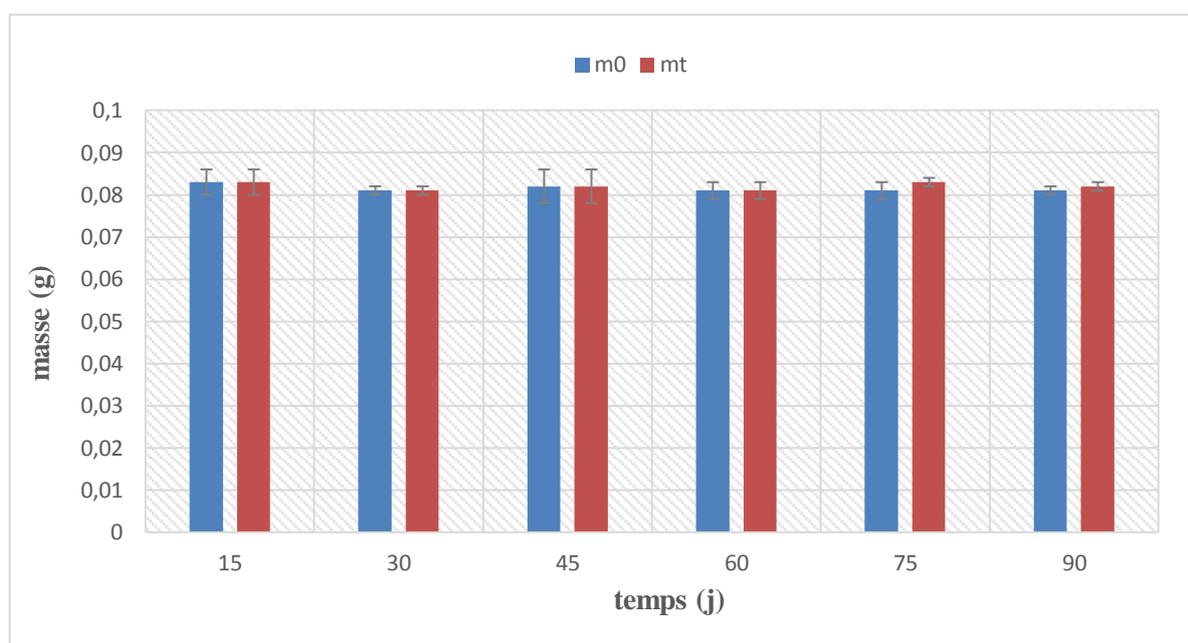


Figure 6-31 : Variation de masse des échantillons non vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X'

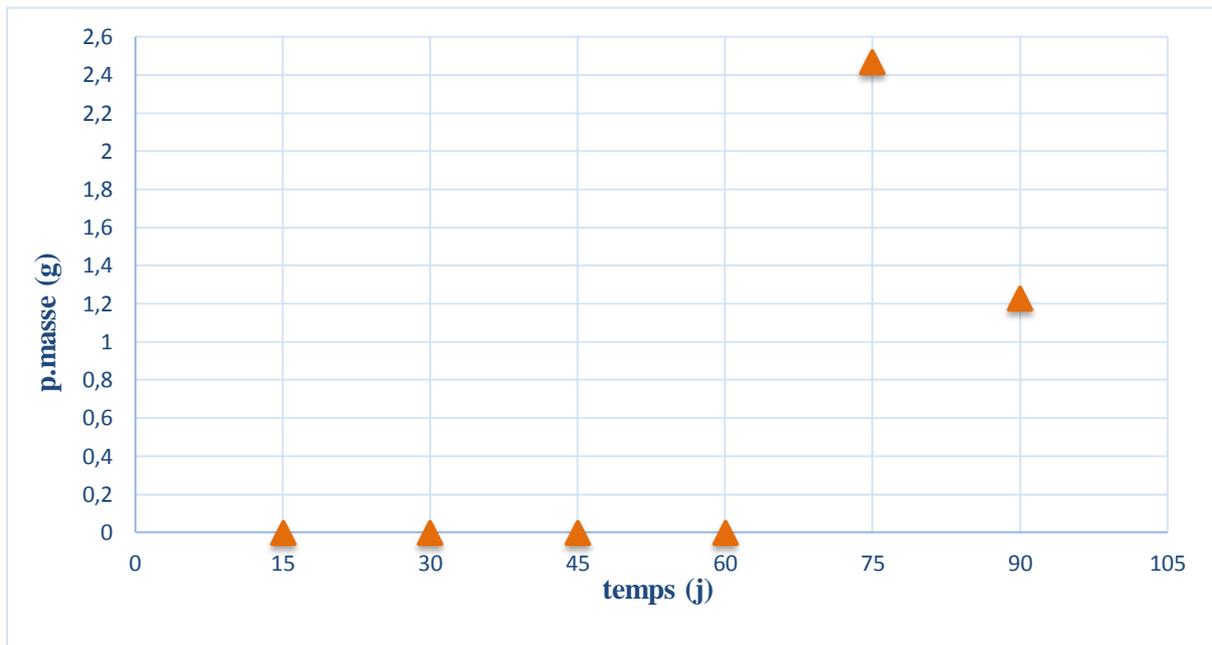


Figure 6-32 : *Evolution de la perte de masse des échantillons non vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X'*

6.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse des échantillons par Microscope électronique à balayage, prélevé pour différents temps de séjour, est présentée dans les Figures 6-33, 6-34, 6-35, 6-36:

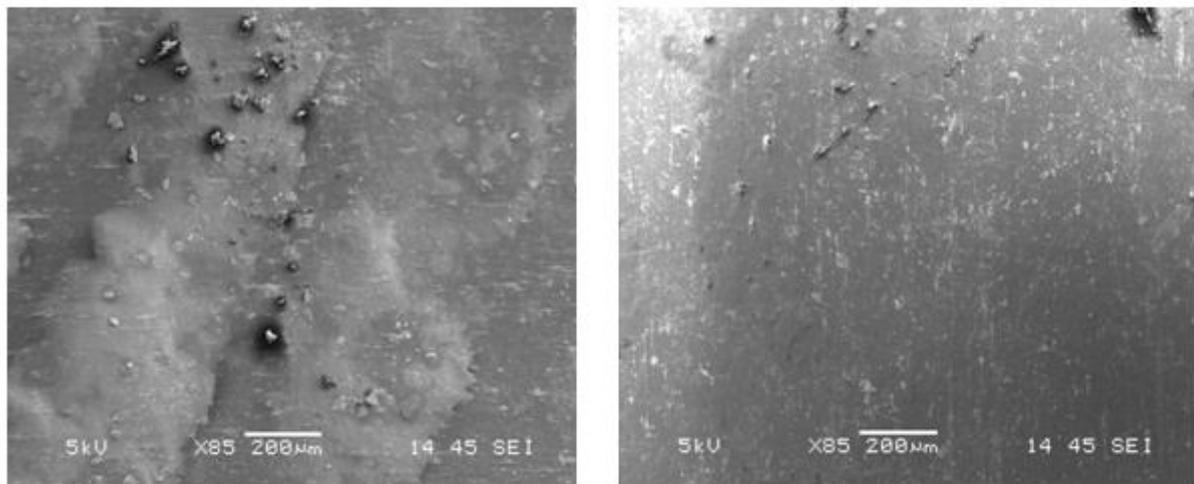


Figure 6-33 : Image MEB des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X' avant enfouissement

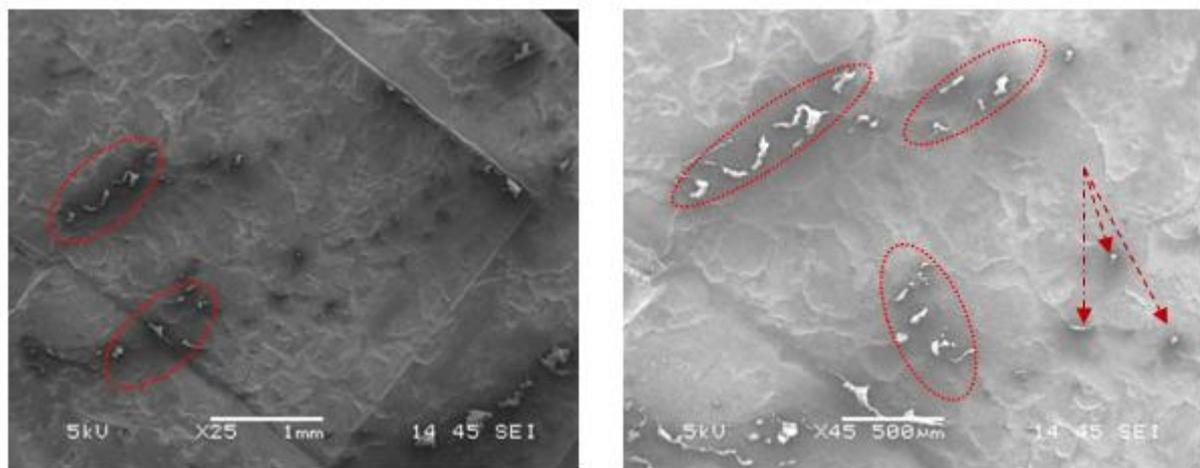


Figure 6-34 : Image MEB des échantillons à 1% de pro-oxydant 'X' après 90 jours d'enfouissement

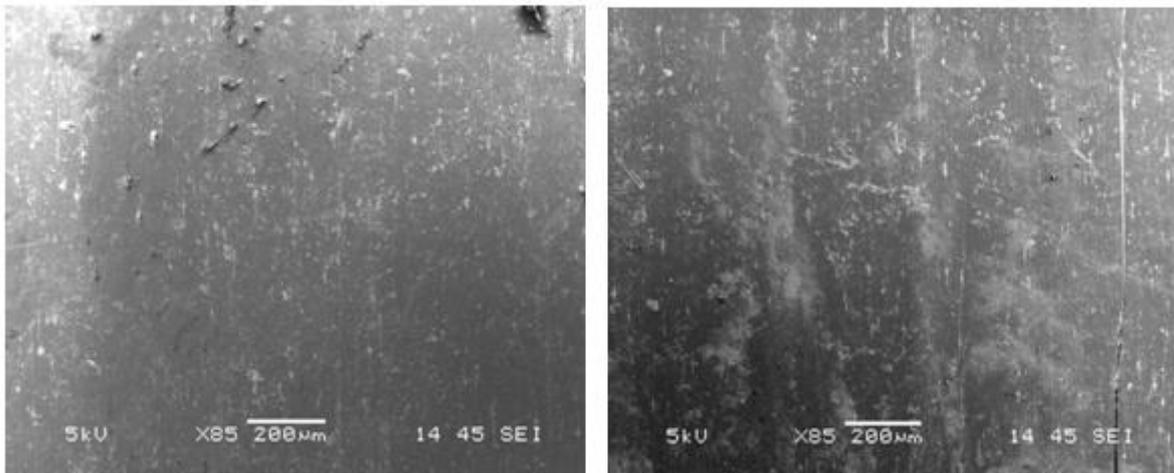


Figure 6-35 : Image MEB des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X' avant enfouissement

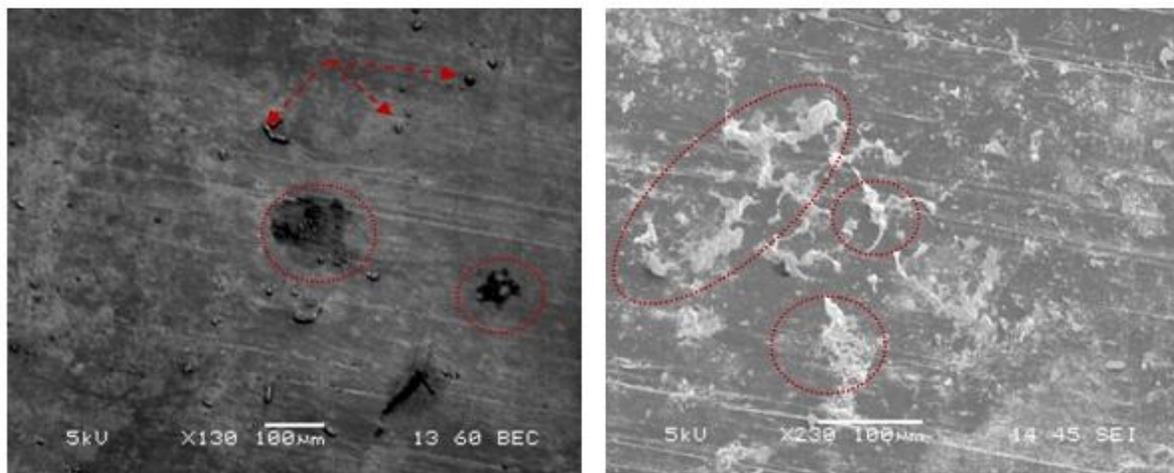


Figure 6-36 : Image MEB des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X' après 90 jours d'enfouissement

D'après les figures ci-dessus, nous pouvons signaler comme première remarque, la grande hétérogénéité dans la structure des échantillons témoins qui est liée à leur préparation ou synthèse.

Après 90 jours d'enfouissement, nous remarquons une modification dans la morphologie pour tous les échantillons analysés et cela se traduit par une altération de surface (piqures et gravures), une fragmentation structurale importante et une formation de colonies et de biofilms (champignons et bactéries) ainsi que des pores de différentes formes, ce qui explique la présence d'une activité bactérienne qui est nettement claire, particulièrement dans la figure 6-36 correspondant aux échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant, qui confirme le taux de détérioration élevé dans ce type de formulation.

6.2.4. Analyse par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IR-ATR des échantillons vieillis initial (avant enfouissement) et final (après 90 jours d'enfouissement) en présence de la microflore du sol sont superposés et présentés dans les figures ci-dessous.

Dans le but de bien comprendre le processus de biodégradation qui s'est déroulé nous avons effectué une comparaison entre les deux spectres des échantillons vieillis et celui du polypropylène d'origine (Figure 6-37).

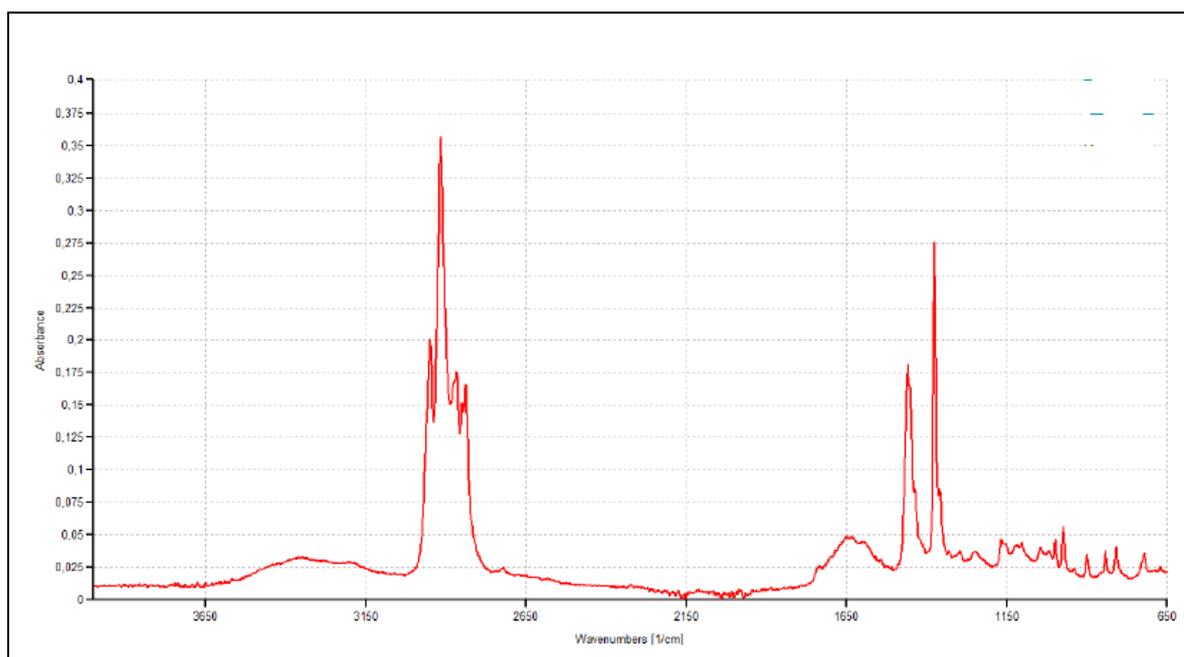


Figure 6-37 : Spectre IRTF du polypropylène pur

Le spectre d'origine du polypropylène présente deux bandes d'absorption intenses une située à $2955\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux élongations asymétriques des liaisons C-H des groupements CH_3 et CH_2 , et l'autre se trouve à $1465\text{-}1377\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux déformations des liaisons C-H des groupements CH_3 [119].

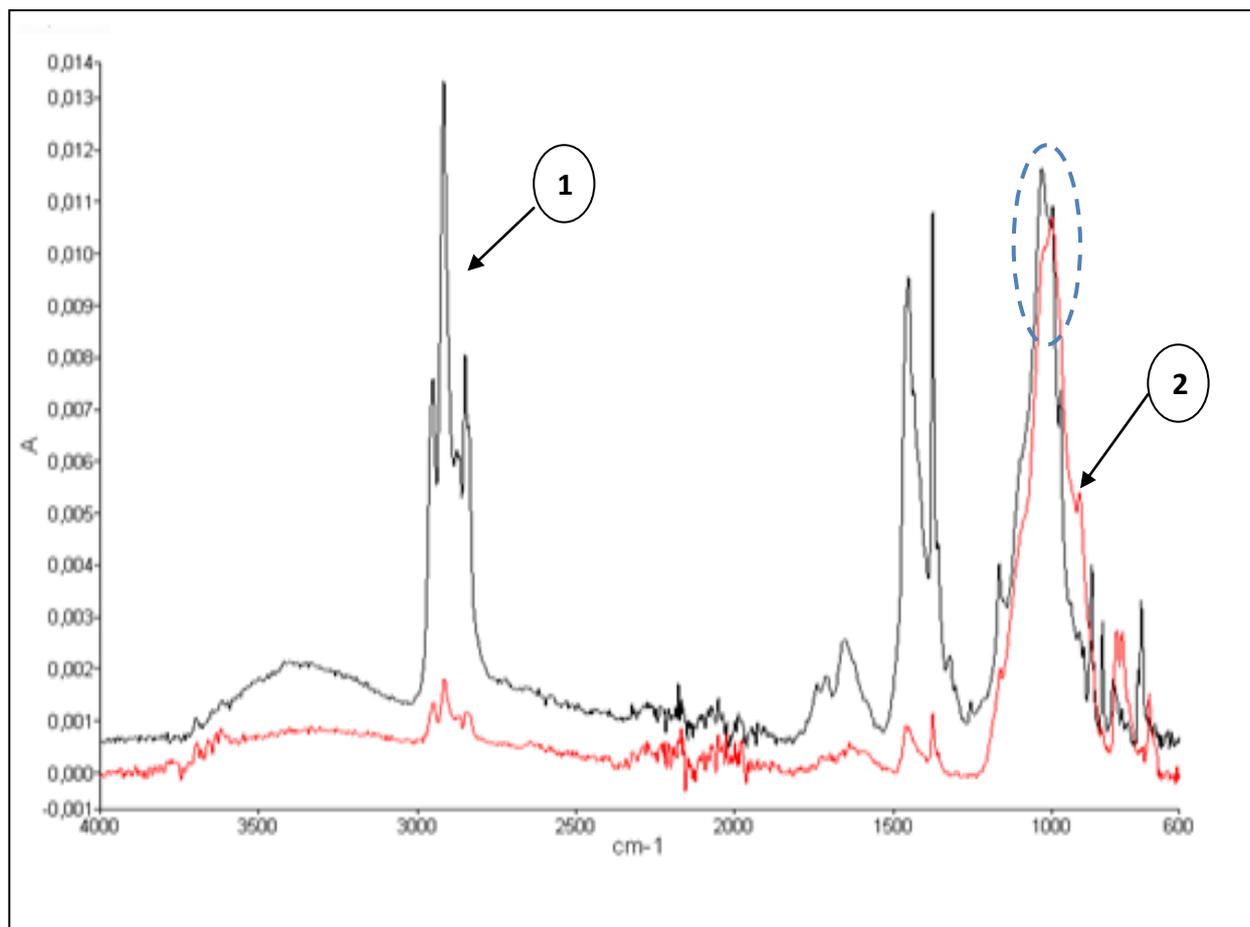


Figure 6-38 : *Comparaison des spectres IRTF-ATR des échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X'*

1) échantillons avant enfouissement 2) échantillons après 90 jours d'enfouissement

En analysant qualitativement les deux figures nous constatons que le principal changement structural réside au niveau de l'apparition d'un nouveau pic important dans la bande situé à $1000-1050\text{ cm}^{-1}$, pour les deux spectres (1) et (2), qui correspond à la vibration de la fonction ether (C-O).

Pour le spectre (1) caractérisant les échantillons vieillis à 0,5% de pro-oxydant 'X' avant enfouissement, nous pouvons attribuer l'apparition de la fonction ether au phénomène de photo-oxydation affectant le matériau étudié lors de son exposition à la lumière pendant 6 mois. En revanche, nous expliquons ce même changement de structure localisé au niveau du spectre (2) associé à leurs homologues après enfouissement de 90 jours, par l'action des microorganismes présents dans le sol qui entraîne une oxydation et une hydrolyse biologique du substrat catalysé par leurs enzymes, ceci peut être traduit par la diminution remarquable ou la disparition des liaisons C-H des groupements CH_3 et CH_2

Par ailleurs, nous observons une superposition des deux spectres (1) et (2) au niveau de la bande correspondant aux groupements éther, qui est due à leur production (biofragmentation) et leur assimilation simultanée toujours sous l'action des microorganismes pour satisfaire leurs besoins.

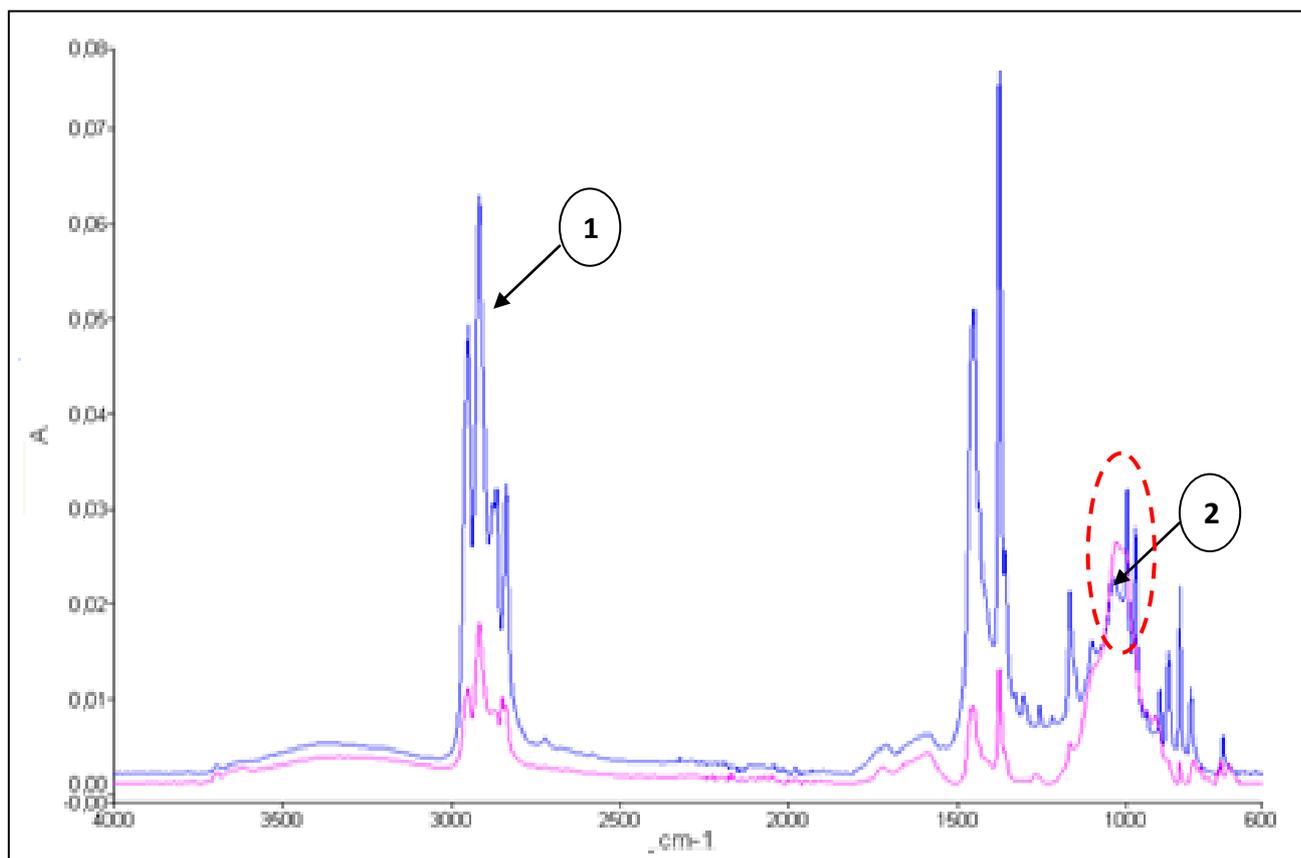


Figure 6-39 : Comparaison des spectres IRTF-ATR des échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X'

1) échantillons avant enfouissement 2) échantillons après 90 jours enfouissement

La figure (6-39) caractérisant les échantillons vieillis à 1% de pro-oxydant 'X', indique le même changement structural enregistré dans le cas de l'autre type des échantillons analysés. La seule différence se situe dans la quantité moindre des liaisons C-H disparues ce qui traduit la faible activité des microorganismes envers ce type d'échantillons et donc un faible taux de biodégradation.

6.2.5. Résultats de l'analyse enthalpique différentielle

Les signaux DSC obtenus après analyse des échantillons vieillis à 0,5% et 1% d'additif pro-oxydant 'X' sont représentés dans les Figures 6-40, 6-41, 6-42, 6-43 :

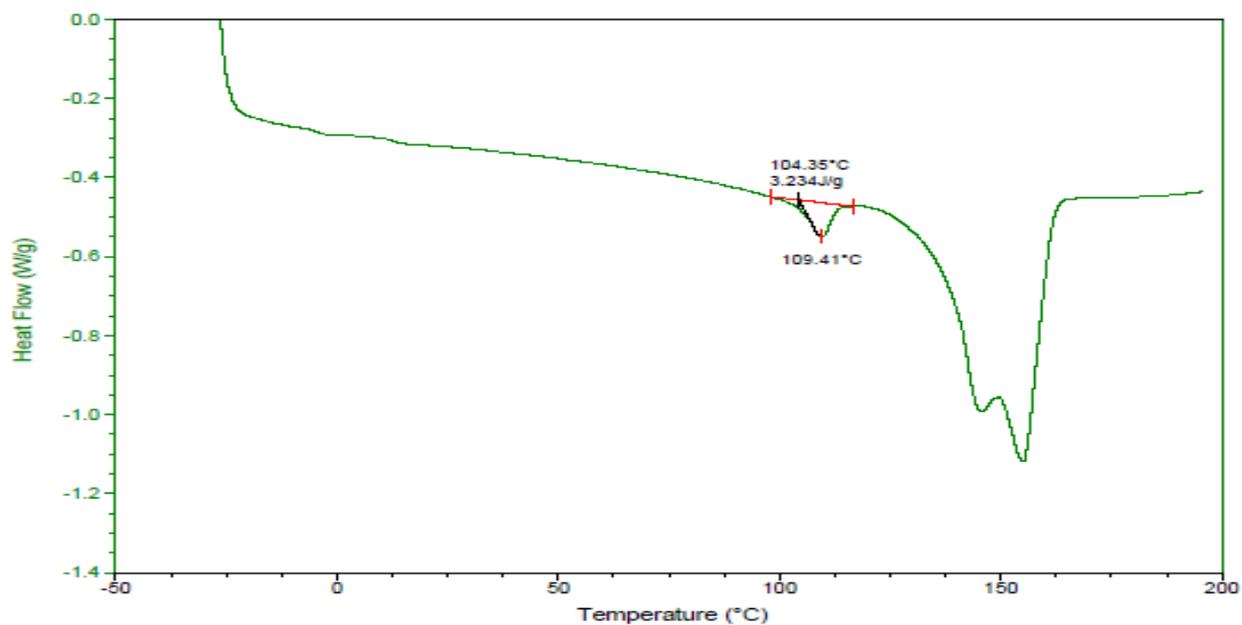


Figure 6-40 : *Température de fusion des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X' avant enfouissement*

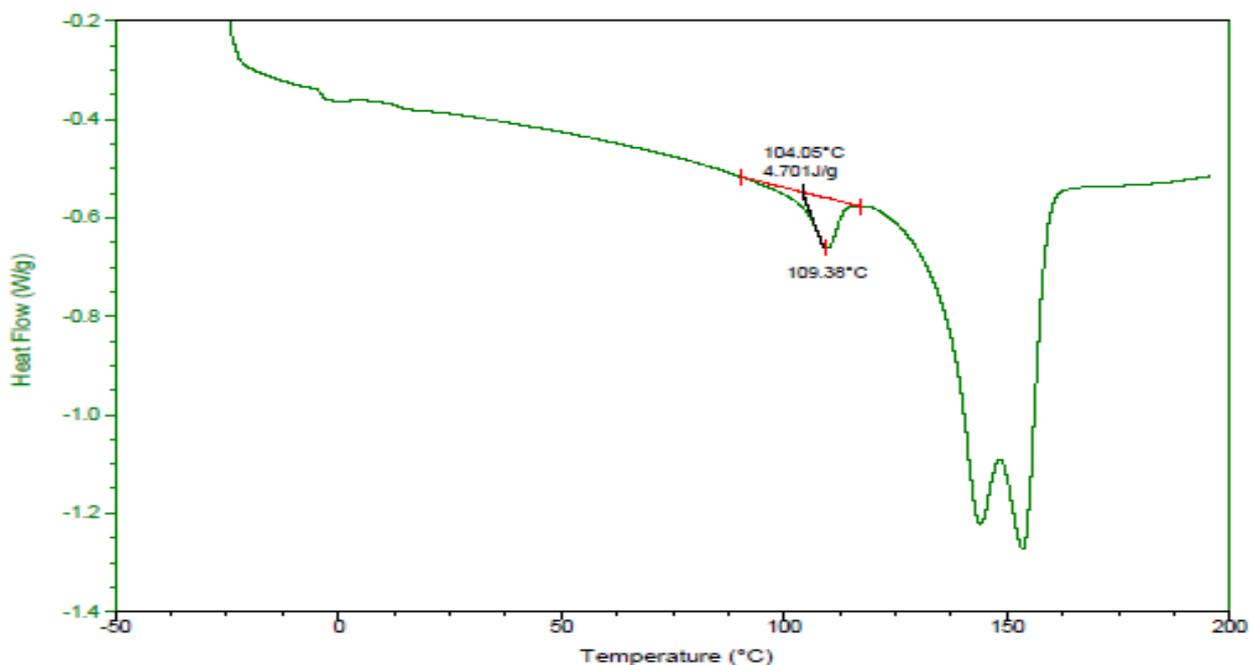


Figure 6-41 : *Température de fusion des échantillons vieillis à 0,5% d'additif pro-oxydant 'X' après 60 jours enfouissement*

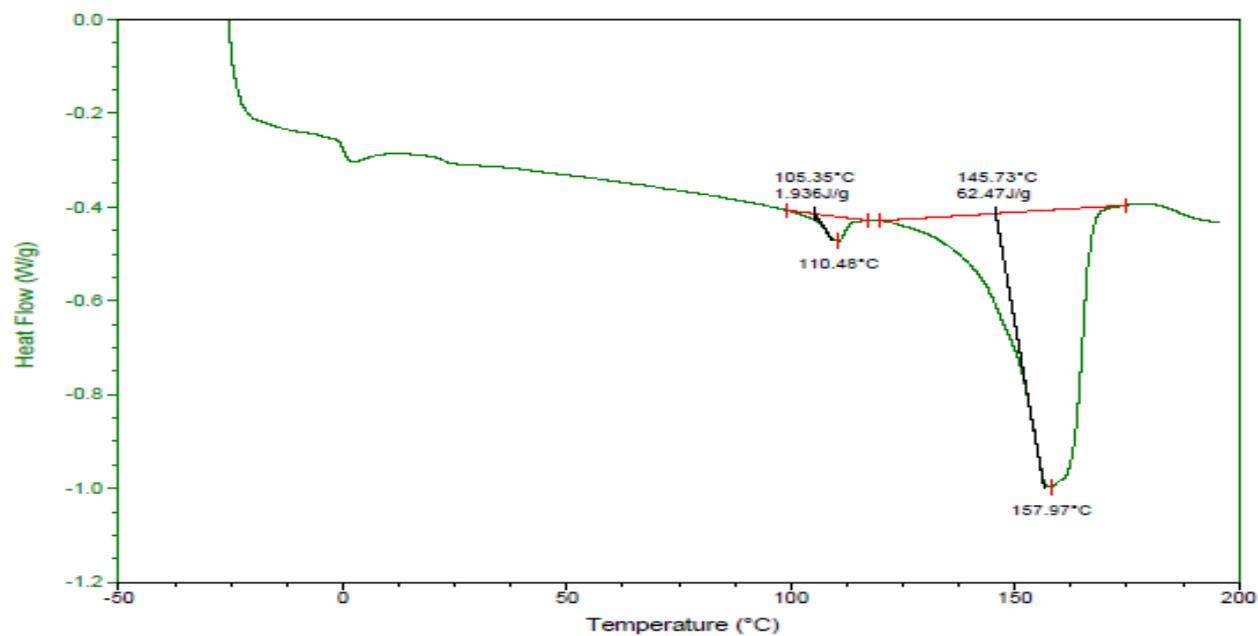


Figure 6-42 : *Température de fusion des échantillons vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X' avant enfouissement*

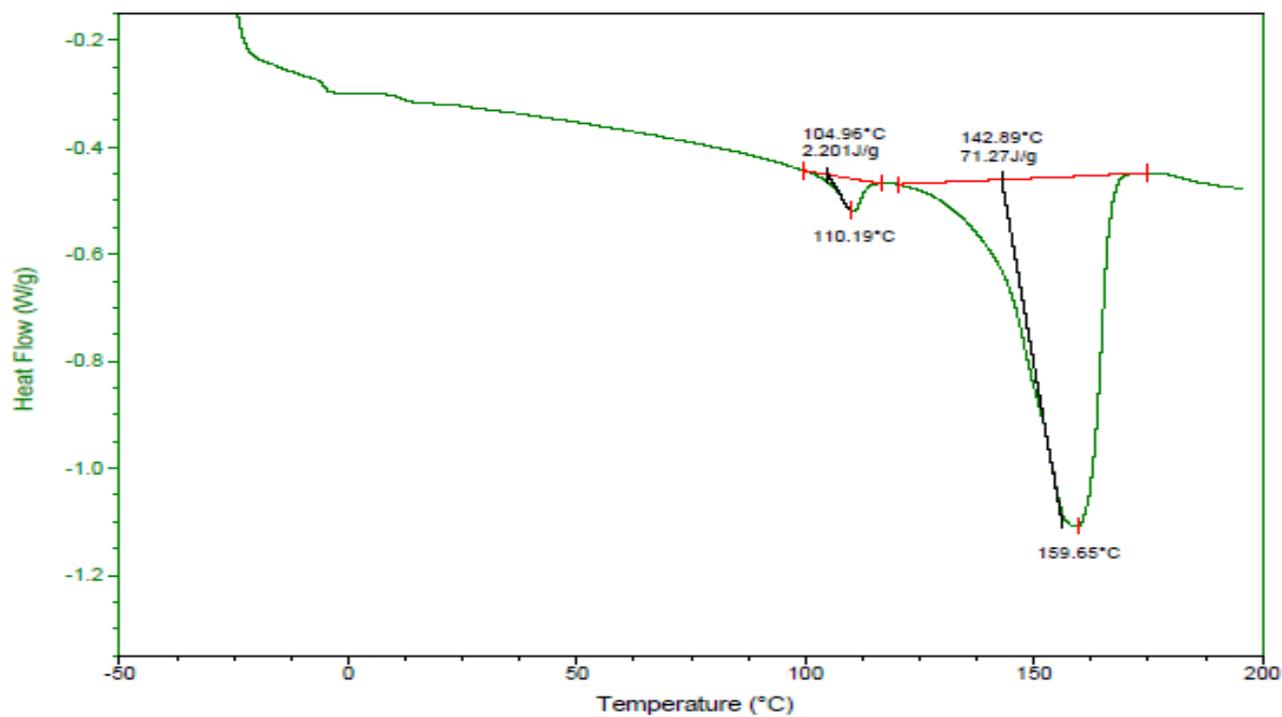


Figure 6-43 : *Température de fusion des échantillons vieillis à 1% d'additif pro-oxydant 'X' après 60 jours d'enfouissement*

La température de fusion mesurée après 60 jours sur les échantillons vieilliss à 0,5% d'additif pro-oxydant reste presque invariante. Cette même remarque est observée dans le cas des échantillons vieilliss à 1% d'additif pro-oxydant.

Ces résultats confirment l'idée que la biodégradation de ces échantillons est un processus complexe qui se déroule en plusieurs étapes et qui commence dans la zone amorphe vu que cette zone semble facile à être dégradée par les microorganismes [94].

6.2.6. Résultats de la SAA :

Les résultats de la SAA obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6-3 : Teneurs des métaux lourds dosés par la SAA à flamme pour les échantillons vieilliss à 0,5% de pro-oxydant 'X'.

	Al (mg/l)	Hg (mg/l)	Zn (mg/l)
Avant enfouissement	-	-	0,4585
Après enfouissement	-	-	0,1539

A l'issue des résultats qu'on a eu nous pouvons conclure qu'une migration des métaux lourds, depuis l'échantillon vers le sol, a eu lieu pendant notre expérience justifiée par une diminution importante de la teneur de Zn après enfouissement.

Cette diminution interprète plusieurs phénomènes :

- Une affinité des additifs aux molécules d'eau.
- Une libération des additifs renfermés dans la matrice polymère suite la scission des chaînes moléculaires sous l'action des microorganismes lors du mécanisme de biodégradation.

Ces résultats peuvent soutenir l'hypothèse citée auparavant justifiant la mortalité des microorganismes.

Par ailleurs, pour les éléments Al et Hg nous remarquons bien que leurs teneurs restent nulles, cela ne reflète pas l'absence de ces métaux dans nos échantillons, mais plutôt c'est dû à leurs faibles quantités après dilution ce qui n'a pas permis à l'appareil de les détecter

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce mémoire consiste à contribuer à l'étude de la biodégradation du polypropylène incorporé d'un agent pro-oxydant. Pour ce faire, un enfouissement de 90 jours dans le sol de trois types de sacs avec des formulations spécifiques de pro-oxydant (0,5% et 1% en masse) a été effectué.

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

Les analyses biologiques effectuées viennent compléter les résultats discutés lors des analyses physico-chimiques en présentant une croissance bactérienne semblable à celle décrite dans la littérature. Il est à noter que le taux de croissance de la biomasse était relativement important pour les échantillons vieilliss.

Pour l'aspect morphologique des échantillons, des phénomènes remarquables ont été décelés à l'œil nu, d'une part : changement de couleur, fissurations, craquelures et morcellement des échantillons. D'autre part, une perte de masse a été observée dans le cas des échantillons vieilliss, ce qui indique probablement la présence d'un phénomène de biodégradation.

L'analyse par microscopie électronique à balayage montre des trous, des piqures à la surface du matériau, ce qui a mis en évidence un processus d'érosion en surfaces des éprouvettes de polypropylène oxo biodégradable sous l'action des microorganismes.

L'analyse par spectroscopie IRTF- ATR a prouvé le changement qui a eu lieu au niveau de la structure des échantillons analysés, résultat confirmant l'aptitude de la biodégradation du polypropylène oxo-biodégradable.

A l'issue de tous ces résultats, nous pouvons conclure que l'incorporation de l'agent pro-oxydant 'X' et plus précisément celui de 0,5% en masse permet de stimuler et améliorer le processus de biodégradation du polypropylène.

Pour approfondir le présent travail nous préconisons :

- Un traitement de surface pour limiter la migration des métaux lourds;
- De prolonger la durée d'enfouissement.
- D'effectuer la sélection des microorganismes et champignons responsables de la biodégradation des différentes formulations et d'identifier les métabolites issus de la biodégradation des additifs étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. N.RENAUT, ‘‘Amélioration des propriétés thermomécanique et ignifuges du polypropylène, application aux matériels électriques’’, Thèse de doctorat, université des sciences et technologies Lille, 2008.
- [2]. A.ALSHAIBAN, ‘‘Propylene polymerization using 4th generation Ziegler-Natta catalysts: polymerization kinetics and polymer microstructural investigation’’, Thèse de doctorat, université de waterloo (Canada), 2011.
- [3]. G.GUERO, ‘‘Etude du vieillissement physique et chimique du polypropylène’’, Thèse de doctorat, école de technologie supérieure université du Québec, 2006.
- [4]. ‘‘PP : élaboration et propriétés’’, techniques de l’ingénieur, 0714, p1.
- [5]. S.FÜZESSÉRY, ‘‘Polypropylènes’’, techniques de l’ingénieur, A 3320, p 2, Paris, 1992.
- [6]. N.WATERMAN, M.ASHBY, ‘‘The Material Selector’’, 2^{ème} Edition, Chapman and Hall, Londre, 1997.
- [7]. K.BOUBEKRI, ‘‘ Propriétés mécaniques des nanocomposites a base de polypropylène’’, Mémoire présenté en vue de l’obtention du grade maitre ès sceinces (M.Sc.), université Laval Québec, 2006.
- [8]. L.GARNIER, ‘‘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.
- [9]. G.NATTA, ‘‘Stereospezifische katalysen and isotaktische polymere’’, angewandte chemie- international Edition, 1956.
- [10]. C.DUVAL, ‘‘Polypropylènes (PP)’’, techniques de l’ingénieur, AM3320, Paris, 2004.
- [11]. L.RESCONI, L. CAVALLO, A.FAIT AND F.PIEMONTESE, ‘‘Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysis’’, Chemical Reviews, 100 (4): p.1253-1345, 2000.

- [12]. D.D.GIULIO BALBONTIN, MAURIZIO GALIMBERTI, GUGLIELMO PAGNETTO, ‘Thermal behavior of highly stereoregular syndiotactic polypropene from homogeneous catalysts. Die makromolekulare chemie, 193(3): p. 693-703, 1992.
- [13]. M.BIRON, ‘Propriétés des thermoplastiques’, techniques de l’ingénieur, AM 3306.
- [14]. M.CARREGA, ‘Aide mémoire Matières plastiques’, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, p 106, 2009.
- [15]. K.F.ANNA Dilfi, ‘Linear low density polyethylene -biodegradability using bacteria from marine benthic environment and photodegradability using ultraviolet light’, Thèse de doctorat, université de Cochin, Inde, 2011.
- [16]. www.cipet.gov.in, CIPET – Plastic Industry Statistics, 2011.
- [17]. F.M.TELMO OJEDA et al., ‘Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes’, Polymer Degradation and Stability 94, p.965–970, 2009.
- [18]. F.W.BILLMEYER, ‘Textbook of Polymer Science’, 3^{ème} Edition, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [19]. G.HAIM, ‘Soudure des plastiques’, Dunod, Paris, 1957.
- [20]. B.LEVRESSE ‘Polyéthylène basse densité’, techniques de l’ingénieur, article j6539, p.12.
- [21]. I.M.WARD, ‘Mechanical Properties of Solid Polymers’, Wiley-Interscience, Toronto, 1971
- [22]. A.KELLER, "A Note on Single Crystals in Polymers - Evidence for A Folded Chain Configuration", Philosophical Magazine, vol. 2, no. 21, p. 1171-1175, 1975.
- [23]. J.J.CHENG, ‘Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics’, Thèse de doctorat, université waterloo (Canada), 2008.

- [24]. F.ADDIEGO, ‘‘Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage’’, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [25]. G.WYPYCH, ‘‘Propriétés du polyéthylène’’, Handbook of polymers, 2012.
- [26]. S.FÜZESSÉRY, ‘‘Polyéthylène basse densité’’, technique de l’ingénieur, Traité plastiques et composites, A3310, pp1-15, 1995.
- [27]. J.F.MACADAMS, ‘‘Polyéthylène (commercial)’’, CD ROM Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press, 1996.
- [28]. M.J.D’AMATO, ‘‘Thermal Degradation of High molecular weight polyethylene to obtain low molecular weight polyethylene wax’’, Thèse de master, université Ryerson (Canada), 1999.
- [29]. N.S.ALLEN, M.EDGE, ‘‘Fundamentals of polymer degradation and stabilization’’, Elsevier applied science, London-New York, p 1, 1992.
- [30]. N.M EMANUEL et A.L BUCHACHENKO, ‘‘Chemical physics of polymer degradation and stabilization’’, VNU Science Press, Utrecht, p 17, 1992.
- [31]. P.BARTOLOMEO, ‘‘Vers une prevision de la durée de vie des polymères géosynthétiques –principe de base- état de l’art’’, Laboratoire centrale des ponts et chaussées.
- [32]. D.J.NAGLE, ‘‘Infrared spectroscopic investigation of the effect of titania photocatlyst on the degradation of linear low density polyethylene film for commercial application’’, Thèse de doctorat, université de technologie Queensland, 2009.
- [33]. ULF W.GEDDE, ‘‘Polymer physics’’, Springer-Science+Bussiness Media, B,V, 2001.
- [34]. Dj.BOUGUEDAD, ‘‘Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l’éthylène propylène diene monomère (EPDM)’’, Thèse de doctorat, université Tizi-ouzou, 2010.
- [35]. K.PIELICHOWSKI, J.NJUGUNA, ‘‘Thermal degradation of polymeric materials’’, Rapra technology, United Kingdom, 2005.

- [36]. A.TIDJANI, "Aspects fondamentaux du comportement chimique et physique des polyéthylènes basse densité linéaire soumis à l'oxydation thermique et au rayonnement uv ou γ . analyse de surface des polymères photo-oxydés", Thèse de doctorat, université Cheikh Anta Diop de Dakar, 1992.
- [37]. J.F RABEK, "Polymer photodegradation : mechanism and experimental method", 1^{ère} Edition, Chapman and Hall, New York, 1995.
- [38]. F.H.WINSLOW, et al., "Oxidative crystallization of polythene", Chemistry & Industry, 35, p. 1465, 1963
- [39]. Y.SUN, L.F.K.W.J.P.C.P.W, "An electrical approach to monitor wire and cable thermal oxidation aging condition based on carbon black filled conductive polymer composite", Journal of applied Polymer Science, 93(2), p.513-520, 2004.
- [40]. A.VALADEZ-GONZALES, J.M.CERVANTEC-UC, L.VELEVA "Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene". Polymer Degradation and Stability, 63, p.253-260,1999.
- [41]. N.M.LIVANOVA, G.E.ZAIKOV, "The initiation of polypropylene oxidation", Polymer Degradation and Stability. 57 1-5, 1997.
- [42]. G.BOISOT, "Mécanismes et modélisation mécanique de la déformation, de l'endommagement et de la rupture du PA11 pur et renforcé", Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2009.
- [43]. P.TIEMBLO, et al., "The autoacceleration of polypropylene thermo-oxidation in reduced coordinates: Effect of the oxidation temperature and of polyolefin structure". Polymer Dégradation and Stability. 72(1): p. 23-30, 2001.
- [44]. S.HOBEIKA, et al., "Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly (ethylene-co-vinyl acetate)". Macromolecules. 33(5): p.1827-1833, 2000.
- [45]. H.E.H.MEIJER, L.E. GOVAERT, "Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties". Progress in Polymer Science. 30(8-9): p.915-938,2005.

- [46]. T. DEVANNE, “Vieillissement radiochimique d’un réseau époxyde”, Thèse doctorat, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers Centre de Paris, 2003..
- [47]. V.LOIZEAU, “Prise en compte d’un modèle de sol multicouche pour la simulation multi-milieux à l’échelle européenne des polluants organiques persistant”, Thèse de doctorat, université Paris-Est, 2014.
- [48]. R.MAIGNIEN, “Manuel de prospection pédologique”, Office de la recherche scientifique et technique outre-mer (O.R.S.T.O.M), Paris, 1969.
- [49]. J.M.GOBAT, M.ARAGNO, W.MATTHEY, “Le sol vivant: bases de pédologie, biologie des sols”, 2010.
- [50]. P.DUCHAUFOR “INTRODUCTION A LA SICIENCE DU SOL. Sol, Végétation, Environnement”, Dunod, Paris, 2001
- [51]. W.WHITMAN, D. COLEMAN, and W. WIEBE, “Prokaryotes: the unseen majority”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 95, p.6578–6583, 1998.
- [52]. N.BRADY, and R. WEIL, “The nature and properties of soils”, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ, 2002.
- [53]. T.P.CURTIS, W. T. SLOAN, and J. W. SCANNELL, “Estimating prokaryotic diversity and its limits”, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 99, p.10494–10499, 2002.
- [54]. J.GANS, M. WOLINSKY, and J. DUNBAR, “Computational improvements reveal great bacterial diversity and high metal toxicity in soil”, Science 309, p.1387–1390, 2005.
- [55]. V.TORSVIK., L.OVREAS, and T. F. THINGSTAD, “Prokaryotic diversity: magnitude, dynamics, and controlling factors”, Science 296, p.1064–1066, 2002.
- [56]. S.TRINGE, C.VON MERING, A.KOBAYASHI, A.SALAMOV, K.CHEN, H.CHANG, M.PODAR, J.SHORT, E.MATHUR, J.DETTER, P.BORK, P.HUGENHOLTZ, and E.RUBIN, “Comparative metagenomics of microbial communities”, Science 308, p.554–557, 2005.

- [57]. D.BUCKLEY, and T. SCHMIDT, ‘Exploring the biodiversity of soil—a microbial rain forest’, *In* J. Staley and A. Reysenbach (ed.), *Biodiversity of microbial life*. John Wiley & Sons, New York, NY, p.183–208, 2005.
- [58]. NOAH FIERER, al, ‘Metagenomic and Small-Subunit RNA Analyses Reveal the Genetic Diversity of Bacteria, Archaea, Fungi, and Viruses in Soil’, *American Society for Microbiology*, 2007.
- [59]. www.actu-environnement.com.
- [60]. P.NAYAK , A.TIWARI, ‘Biodegradability of Polythene and Plastic By The Help of Microorganism: A Way for Brighter Future. School of Biotechnology’, *J Environment Analytic Toxicol* 1:111, 2011.
- [61]. L.KATARZYNA, L.GRAZYNA, ‘Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review’, *Department of Biotechnology and Food Microbiology, Poznań University of Life Sciences*, 2009.
- [62]. M.VERT, DOS SANTOS, S.PONSART, N.ALAUZET, J.L.MORGAT, J.COUDANE & H.GARREAU, ‘Degradable polymers in a living environment: Where do you end up? *Polymer International*’, Vol 51, p.840-844, 2002.
- [63]. A.LONGIERAS, ‘Mise au point d’un milieu solide inerte pour l’étude de la biodégradation des polymères dans un compost’, *Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne*, 2005.
- [64]. A.CALMON-Decriaud, V.BELLON-Maurel, and F.SILVESTRE, ‘Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials’, *Review and perspectives, in Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation*, p.207-226, 1998.
- [65]. R.W.LENZ, ‘Biodegradable polymers’, *Advances in Polymer Science*, 107: p.1- 40, 1993.
- [66]. F.FRITZ-FEUGEAS, A.CORNET, B.TRIBOLLET, ‘BIODETERIORATION DES MATERIAUX, action des microorganismes, de l’échelle nanométrique à l’échelle macroscopique’, *Ellipse, Paris*, 2008.

- [67]. J.PELMONT, "BIODEGRADATION ET METABOLISMES, les bactéries pour les technologies de l'environnement", EDP Science, France, 2005.
- [68]. K.S.SORBIE, "Polymer improved oil recovery", Blackie and Son Ltd, USA, 1991.
- [69]. R.JAYASEKARA, I.HARDING, I.BOWATER, G.LONERGA, "Biodegradability of Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation". J Polymer Environ. 13, p.231, 2005.
- [70]. R.GAUTAM, A.S.BASSI, E.K.YANFUL, "Review of Biodegradation of Synthetic Plastic and Foams", Appl Biochem Biotechnol, p.141, 2007.
- [71]. M.TUOMELA, M.VIKMAN, A.HATAKKA, M.ITAVAARA, "Biodegradation of lignin in a compost environment: a review", Biores Technol, 72, p.169, 2000.
- [72]. R.A.KANALY, S.HARAYAMA, "Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria", Journal of Bacteriology, 8, p.2059, 2000.
- [73]. R.IRINISLIMANE-CHERGUI, "synthèse de nouveaux polymères drives de l'huile de tournesol et étude de leur biodégradabilité", Thèse de doctorat, en génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique Alger, 2013.
- [74]. H. N. RABETAFIKA, M. PAQUOT, P. DUBOIT, "Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique", Biotechnol. Argon. Soc. Environ, 2006.
- [75]. G.CASTELEN, "biodégradables", techniques de l'ingénieur, BIO 4150, pp 2-15, Paris, 2010.
- [76]. D.K.PLATT, "BIODEGRADABLE POLYMERS, Market Report", Smithers Rapra Limited, United Kingdom, 2006.
- [77]. S.MATSUMORA, "Mechanism of biodegradation, In: Biodegradable polymers for industrial applications", Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York, 2005.
- [78]. D.WYART, "Les polymères biodégradables", techniques de l'ingénieur, AM3579, Traité Plastiques et composites, Paris, 2000.

- [79]. M.VAN DER ZEE, "Structure-biodegradability relationships of polymeric materials", Thèse à l'université de Twente. Pays-Bas 1997.
- [80]. R.CHANDRA, R. RUSTGI, "Biodegradable polymers", Progress in Polymer Science, 1998.
- [81]. C.BASTIOL, "Hand book of biodegradation polymers", Chapitre1, Typeset, printed and bound by Rapra Technology Limited Cover printed by The Printing House, Crewe, UK, 2005.
- [82]. J.R.HAINES, M.ALEXANDER, "Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes", Applied microbiology, 28(6), p.1084, 1974.
- [83]. A.A.SHAH, F.HASAN, A.HAMEED, S.AHMED, "Biological degradation of plastics: a comprehensive review", Biotechnology Advances, 26(3), p.246-265, 2008.
- [84]. A.POMETTO, L., III, B. LEE, and K. E. JOHNSON, "Production of an extracellular polyethylene-degrading enzyme(s) by Streptomyces species", Appl. Environ. Microbiol. 58, p.731-733, 1992.
- [85]. M.REICH, R. BARTHA., "Degradation and mineralization of a polybutene film-mulch by the synergistic action of sunlight and soil microbes", Soil Sci. 124, p.177-180, 1977.
- [86]. R.WASSERBAUER, M. BERANOVOVA, D. VANCUROVA, "Biodegradation of polyethylene foils by bacterial and liver homogenates", Biomaterials 11, p.36-40, 1990.
- [87]. J ARUTCHELVI, M SUDHAKAR, AMBIK ARKATKAR, MUKESH DOBLE, SUMIT BHADURI and PARASU VEERA UPPARA, "Biodegradation of polyethylene and polypropylene", Department of Biotechnology, Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600 036, India, 2007
- [88]. C.VASILE, Degradation and decomposition, in "Handbook of polyolefins synthesis and properties", edited by C VASILE & R B SEYMOUR (Marcel DEKKER Inc, New York), p.479-506, 1993.
- [89]. Y.ZHENG, E.K.A.YANFUL, "Review of plastic waste degradation", Crit Rev Biotechnol, 25, p.243-250, 2005

- [90]. D.ZUCHOSWKA, D.HLAVATA, R.STELLER, W.ADAMIAK, W.MEISSENER, ‘Physical structure of polyolefin-starch blends after ageing’, *Polymer Degradation Stability*, 64, p.339-347, 1999.
- [91]. Y.ORHAN, J.HRENOVICC, H.BORUYUKGUNGOR, ‘Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions’, *Acta Chim Slov*, 51, p.579-588, 2004.
- [92]. P.CACCIARI, G.QUATRINI, E.ZIRLETTA, MINCIONE *Vet al*, ‘Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: Physicochemical characterization of metabolites produced’, *Appl Environ Microbiol*, 59, p.3695-3700, 1993
- [93]. S.SAMEH, A.ALARIQI, A.P.KUMAR, RAO B S M, R.P.SINGH, ‘Biodegradation of γ -sterilized biomedical polyolefins under composting and fungal culture environments’, *Polymer Degradation and Stability*, 91, p.1105-1116, 2006.
- [94]. I.JAKUBOWICZ, ‘Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)’, *Polymer Degradation and Stability*, 80 39-43, 2003.
- [95]. S.BONHOMME, A.CUER, A.M.DELORTE, J.LEMAIRE, M.SANCELME, G.SCOTT, ‘Environmental biodegradation of polyethylene’. *Polymer Degradation and Stability*, p.441-452, 2003.
- [96]. A.C.ALBERTSSON, C.BARENSTEDT, S.KARLSSON, ‘Abiotic degradation products from enhanced environmentally degradable polyethylene’. *Acta polymerica*, 45(2), p.97-103, 1994.
- [97]. H.A.EI-SHAFEI, N.H.ABD EL-NASSER, A.L.KANSOAH, A.M.ALI, ‘Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces* species’, *Polymer degradation and stability*, 62(2), p.361-365, 1998.
- [98]. Y.IIYOSHI, Y.TSUTSUMI, T.NISHIDA, ‘Polyethylene degradation by lignin degrading fungi and manganese peroxidase’, *Journal of wood science*, 44(3), p.222-229, 1998
- [99]. I.G.ORR, Y.HADAR, A.SIVAN, ‘Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*’, *Applied microbiology and biotechnology*, 65(1), p.97-104, 2004.

- [100]. A.C.ALBERTSSON, S.KARLSSON, "Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation", In: Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers, Griffin, G.J.L. Ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994.
- [101]. M.A.BAHLAOU, Microbiologie & bio-ingénierie, "Cours Microbiologie & Environnement", DESA_MBI_Partie 1, 1-34, 2006.
- [102]. C.ABRUSCI, J.L. PABLOS, I. MARIN, E. ESPI, T. CORRALES, F. CATALINA, "Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films". 18, 28931 Móstoles, Madrid, Spain, 2013.
- [103]. P.VERRIER, "Plastifiants", technique de l'ingénieur, A3231, 1992.
- [104]. O.ZAKI, "Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène", Thèse de doctorat, université Paris-Est, 2008.
- [105]. M.KOUTNY, "Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives", International Biodeterioration & Biodegradation 63, p.354-357, 2009.
- [106]. C.ABRUSCI et al., "Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films", International Biodeterioration & Biodegradation 83, p.25-32, 2013.
- [107]. I.TALEB, "Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose", Thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.
- [108]. A.W.SALAMON, K.J.FIELDER, "Practical Uses of Differential Scanning Calorimetry for Plastics", In: Handbook of plastic analysis", H. Lobo, J. V. Bonilla Ed., Marcel DEKKER, New York, 2003.
- [109]. C.G.BILIADERIS, "Differential scanning calorimetry in food research—a review", Food Chemistry, 10(4), p.239-265, 1983.

- [110]. S.R.SANDLER, W.KARO, J.BONESTEEL, E.M.PEARCE, ‘‘Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual’’, Academic Press, London, 1998.
- [111]. ISO, ‘‘Plastiques - Evaluation de l'action des micro-organismes. Organisation internationale de normalisation’’, Norme internationale ISO 846, 1997.
- [112]. S.FRONTIER, D.PICHODVIALE, ‘‘Ecosystèmes : structure, fonctionnement, évolution’’, édition DUNOD, Paris, 1998.
- [113]. Norme ISO 11263, ‘‘Soil quality- Determination of phosphorus- Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution’’, 1994.
- [114]. M.PANSU, J.GAUTHEYROU, J.Y.LOYER, ‘‘L’ANALYSE DU SOL, échantillonnage, instrumentation et contrôle’’, Masson, Paris, 1998.
- [115]. Norme ISO 11261, ‘‘Qualité du sol- dosage de l’azote total- méthode de Kjeldahl modifiée’’, 1995.
- [116]. H.J.VANDENBURG, A.CLIFFORD, ‘‘Analytical extraction of additive from polymer’’, Analyst, 122, p.101-115, 1997

ANNEXES

Annexe 1 : l'évolution du pH

1)- Echantillons à 1% de pro-oxydant "stéarate de zinc" (vert)

	temps (j)	pH		temps (j)	pH
Echantillons vieillis	0	7,23	Echantillons non vieillis	0	7,23
	15	7,11		15	7,12
	30	8,42		30	8,55
	45	8,35		45	8,48
	60	7,57		60	8,30
	75	7,47		75	7,90
	90	7,38		90	7,80

2)- Echantillons à 1% de pro-oxydant 'X' (blanc et noir)

	temps (j)	pH		temps (j)	pH
Echantillons vieillis	0	7,23	Echantillons non vieillis	0	7,23
	15	7,14		15	7,08
	30	7,96		30	8,30
	45	7,92		45	8,23
	60	7,54		60	8,10
	75	7,41		75	7,54
	90	7,29		90	7,43

3)- Echantillons à 0,5 % de pro-oxydant "X" (blanc)

	temps (j)	pH		temps (j)	pH
Echantillons vieillis	0	7,23	Echantillons non vieillis	0	7,23
	15	7,05		15	7,05
	30	8,08		30	8,43
	45	8,00		45	8,37
	60	7,47		60	8,00
	75	7,38		75	7,80
	90	7,25		90	7,65

Annexe 2 : l'évolution de la biomasse microbienne

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

	temps (j)	UFC/ml		temps (j)	UFC/ml
Echantillons vieillis	0	40700	Echantillons non vieillis	0	40700
	15	28550		15	49500
	30	38700		30	75000
	45	420000		45	-
	60	5,2*10 ⁶		60	-
	75	16,5*10 ⁶		75	-
	90	8000		90	3200

2)- Echantillons à 1% de pro-oxydant 'X' (blanc et noir)

	temps (j)	UFC/ml		temps (j)	UFC/ml
Echantillons vieillis	0	40700	Echantillons non vieillis	0	40700
	15	44200		15	41800
	30	276000		30	45600
	45	997900		45	-
	60	6797800		60	-
	75	1060000		75	-
	90	7200		90	19250

3)- Echantillons à 0,5% de pro-oxydant 'X' (blanc)

	temps (j)	UFC/ml		temps (j)	UFC/ml
Echantillons vieillis	0	40700	Echantillons non vieillis	0	40700
	15	47000		15	55000
	30	315400		30	271600
	45	1056000		45	-
	60	7320000		60	-
	75	19657000		75	-
	90	5600		90	4500

Annexe 3 : Les essais de la perte de masse

1)-Echantillons vieillis à 1% de pro oxydant ‘‘stéarate de zinc’’ (vert)

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0,084	0,001	0,084	0,001	0
30	0,078	0,003	0,082	0,004	5,130
45	0,083	0,004	0,086	0,004	3,610
60	0,078	0,002	0,080	0,003	2,560
75	0,079	0,003	0,082	0,003	3,800
90	0,085	0,003	0,087	0,003	2,350

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

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0,079	0,001	0,080	0,002	1,270
30	0,082	0,003	0,084	0,004	2,440
45	0,077	0,004	0,077	0,004	0
60	0,079	0,005	0,079	0,005	0
75	0,075	0,003	0,078	0,002	4
90	0,082	0,004	0,083	0,004	1,220

3)- Echantillons vieillis à 1% de pro oxydant ‘‘X’’ (blanc et noir)

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0,085	0,003	0,081	0,009	-4,710
30	0,089	0,001	0,085	0,007	-4,490
45	0,094	0,005	0,094	0,005	0
60	0,090	0,003	0,089	0,007	-1,110
75	0,087	0,004	0,083	0,005	-4,600
90	0,095	0,002	0,094	0,001	-1,060

4)- Echantillons non vieillis à 1% de pro-oxydant "X" (blanc et noir)

temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0,072	0,003	0,072	0,003	0
30	0,072	0,004	0,074	0,004	2,780
45	0,071	0,001	0,071	0,001	0
60	0,071	0,002	0,071	0,002	0
75	0,071	0,001	0,074	0,001	4,230
90	0,071	0,001	0,072	0,001	1,410

5)- Echantillons vieillis à 0,5 % de pro-oxydant "X" (blanc)

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0,088	0,001	0,085	0,001	-3,41
30	0,088	0,001	0,089	0,001	1,14
45	0,085	0,005	0,084	0,006	-1,18
60	0,089	0,002	0,086	0,005	-3,37
75	0,073	0,002	0,07	0,001	-4,11
90	0,078	0,001	0,076	0,002	-2,56

6)-Echantillons non vieillis à 0,5% de pro-oxydant (blanc)

Temps (j)	M ₀ (g)	Ecart type	M _t (g)	Ecart type	Perte de masse (%)
15	0,083	0,003	0,083	0,003	0
30	0,081	0,001	0,081	0,001	0
45	0,082	0,004	0,082	0,004	0
60	0,081	0,002	0,081	0,002	0
75	0,081	0,002	0,083	0,001	2,470
90	0,081	0,001	0,082	0,001	1,230

Annexe 4 : granulométrie : Méthode internationale à la pipette de Robinson

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

- a) On pèse 10 g de terre et on les place dans un bécher auquel on rajoute 50 ml d'eau oxygénée, l'attaque à froid commence alors, on porte ensuite ce bécher sur une plaque chauffante et on le couvre avec un verre de montre. La réaction est terminée lorsque la mousse disparaît et qu'aucune bulle d'oxygène ne vient crever à la surface.
- b) On fait passer la terre dans les flacons à sédimentation au moyen d'un jet de pissette d'eau distillée, on rajoute 50 ml de la solution dispersante d'hexamétaphosphate de sodium et 1 ml d'ammoniaque pure puis on complète à 1 L avec de l'eau distillée.
- c) On agite pendant deux heures à l'agitateur rotatif à allure modérée.
- d) On agite ensuite énergiquement par retournements en s'assurant que tout le dépôt qui a pu se former au fond de l'allonge est entièrement remis en suspension.
- e) Après 5min19sec à 16°C (d'après le tableau affiché au laboratoire qui relie chaque température avec le temps correspondant), on prélève à 10 cm de profondeur une partie aliquote de la fraction **argile limon**; on remonte la pipette et on vide son contenu dans une capsule tarée, on évapore à sec, on sèche à l'étuve à 105°C et on pèse le résidu sec.
- f) On opère exactement de la même façon après repos de six heures (à 16°C), on adopte la profondeur correspondante d'après le tableau cité précédemment.
- g) Ensuite, on fait passer la suspension sur un tamis à 16 mailles de 50 μ en entraînant et lavant les sables sur le tamis par un courant d'eau ordinaire.
- h) On rassemble le sable d'un côté du tamis puis on les faire passer dans une capsule par un jet de pissette.
- i) On lave les sables à l'eau par décantation pour éliminer les débris de racines restés sur le tamis et on les sèche à l'étuve à 105°C.
- j) Après séchage, on sépare les sables fins des sables grossiers par tamisage à sec au tamis de 200 μ m puis on pèse ces deux fractions.
- k) Les limons grossiers s'obtiennent par différence après les calculs.