



Mémoire de Master

Présenté par :

REMILA Redha

IMOKRANE Ouahab

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité :

Chimie des matériaux

Thème :

Contribution à l'étude de la biodégradation des sacs à
base de polypropylène dans l'eau

Soutenu le : 02 /07/2016

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Issaadi	Hamida	chimie	Présidente
M ^{me} Djama	Nouria	chimie	Examinatrice
M ^{me} Djerada	Farida	Chimie	Encadreur

Remerciements

Nous adressons nos sincères remerciements à notre encadreur **M^{me} Djerada Farida** d'avoir accepté de nous encadrer malgré qu'on fût de trop et de nous avoir procuré de l'aide pour réaliser ce modeste travail.

Ainsi nous exprimons nos vifs remerciements à **M^{me} Issaad Hamida** d'avoir accepté de présider les jurys, ainsi que **M^{me} Djama Nouria** d'avoir accepté de juger et d'examiner notre travail.

Nos remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire pour leur disponibilité et leurs explications, ainsi que toute leur aide qui nous ont porté durant ce travail.

En fin, nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, au bon déroulement de notre travail.

Dédicaces

On dédie ce modeste travail :

A nos très chers parents, pour leur soutien constant et leurs confiance et qui nous on donné du courage et de la volonté durant notre cycle d'études.

A tous nos ami(e)s ainsi que nos frères et sœurs.

Yub et Rédha.

Introduction

Chapitre I

Chapitre II

Chapitre III

Chapitre IV

Conclusion

Sommaire

Liste de figures	
Liste de tableaux	
Historique.....	1
Introduction	2

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I-1- Classification des polymères.....	4
I-2- Les polyoléfines.....	5
I-3- Structure et propriétés du PP.....	6
I-3-1- Structure des polymères... ..	6
I-3-2- propriétés du polypropylène.....	6
I-4- principales application des films PP	8
I-5- Synthèse des polymères	9
I-6- Les adjuvants utilisés dans les polymères	9
I-7-Applications	10
I-8- Propriétés	11

Chapitre II : Dégradation des polymères

II-1- Dégradation des polymères.....	12
II-2- Types de dégradation	13
II-2-1- La dégradation thermique	14
II-2-2- La dégradation mécanique	14
II-2-3- La photo-dégradation.....	14
II-2-4- La dégradation biologique(ou biodégradation).....	14
II-2-4-1- Facteur influençant la biodégradation	15

II-2-4-2- Etapes de la biodégradation.....	16
II-2-5- La dégradation oxydative	16
II-2-5-1- Mécanisme d'oxydation du polypropylène.....	17
II-2-6- L'oxo-biodégradation.....	17
II-3- Polymères oxo-biodégradables	18

Chapitre III: Matériaux et méthodes de caractérisation

III-1- Matériaux utilisé dans la fabrication des sacs.....	19
III-2- Matériel et produits.....	20
III-2-1- Echantillon.....	20
III-2-2- Protocole expérimental.....	20
III-3- Méthodes de caractérisation	22
II-3-1- Mesure de la perte de masse.....	22
II-3-2- Spectroscopie IRTF.....	23
II-3-3- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	24

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV-1- Mesure de la perte de masse.....	25
IV-2- Résultats IRTF	27
VI-2-1- Eau de mer.....	27
VI-2-2- Eau de rivière.....	31
IV-3-L'indice de carbonyle.....	35
IV-4- Résultats MEB.....	39
CONCLUSION	41

Références bibliographiques

Listes des figures

Figure 1 : Les étapes de la Biodégradation des polymères.....	16
Figure 2 : les six bécher qui contien nos échantillons.....	21
Figure 3 : Balance électronique.....	23
Figure 4 : Schéma du spectrophotomètre IR.....	24
Figure 5 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation dans l'eau de mer.....	25
Figure 6 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation dans l'eau de rivière.....	26
Figure 7 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 4000-400 cm^{-1}	28
Figure 8 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 1760-1840 cm^{-1}	28
Figure 9 : Spectres IRTF des films PP 0.5% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	29
Figure 10 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 1715-1925 cm^{-1}	29
Figure 11 : Spectres IRTF des films PP 1% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	30
Figure 12 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 1710-1900 cm^{-1}	30
Figure 13 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	32
Figure 14 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 1760-1840 cm^{-1}	32

Figure 15 : Spectres IRTF des films PP 0.5% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 400-4000 cm^{-1}	33
Figure 16 : Spectres IRTF des films PP 0.5% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 1730-1920 cm^{-1}	33
Figure 17 : Spectres IRTF des films PP 1% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 4000-400 cm^{-1}	34
Figure 18 : Spectres IRTF des films PP 1% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 1710-1930 cm^{-1}	34
Figure 19 : Indice des carbonyles (1794 cm^{-1}) des films PP a 0% d'oxydant en fonction du temps d'immersion dans l'eau.....	36
Figure 20 : Indice des carbonyles (1794 cm^{-1}) des films PP a 0.5% d'oxydant en fonction du temps d'immersion dans l'eau.....	37
Figure 21 : Indice des carbonyles (1794 cm^{-1}) des films PP a 1% d'oxydant en fonction du temps d'immersion dans l'eau.....	38
Figure 22 : Des images MEB correspondantes au différents % de sacs de pp.....	39

Liste des tableaux

Tableau 1 : quelques propriétés des PP [11]	8
Tableau 2 : les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.....	27
Tableau-3 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% d'oxydant dans l'eau de mer.....	35
Tableau-4 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% d'oxydant dans l'eau de rivière.....	36
Tableau-5 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% d'oxydant dans l'eau de mer.....	36
Tableau-6 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0.5% d'oxydant dans l'eau de rivière.....	37
Tableau-7 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% d'oxydant dans l'eau de mer.. ..	37
Tableau-8 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 1% d'oxydant dans l'eau de rivière.....	38

Introduction

Tout au long de l'histoire, les hommes ont exploité les polymères tels que la soie, la laine ou la cellulose élaborés par la nature. Dans les années 50, avec les progrès de la chimie, les dérivés du pétrole ont donné naissance à un grand nombre de polymères synthétiques thermoplastiques, tels que le polystyrène, le polypropylène et le polyéthylène, employés de nos jours sous forme de plastique dans quasiment tous les domaines de la vie quotidienne [6].

Ces plastiques représentent une véritable source de nuisance visuelle, d'encombrement des décharges et de pollution des sols et des milieux maritimes. Plusieurs solutions ont alors été mises en place pour réduire leur impact sur l'environnement. Par exemple, le recyclage de ces polymères dans le but de fabriquer de nouveaux ou encore en valorisant le produit par incinération afin de produire de l'énergie.

Cependant la première méthode se heurte aux problèmes de tri et de nettoyage des matières rejetées. La valorisation quant à elle se confronte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier pour les plastiques contenant des halogènes ou du soufre et la réduction des émissions de dioxyde de carbone issu de matières carbonées fossiles [7].

De nombreux travaux de recherche ont développé une alternative visant la minimisation des quantités de matières plastiques non dégradables et leur substitution par des polymères biodégradables à courte durée de vie, mais qui émet du méthane (CH_4) lors de leur enfouissement. Ce dernier est un gaz à effet de serre et son potentiel de réchauffement est vingt fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone (CO_2).

Cependant une nouvelle catégorie de matière plastique s'est récemment développée, les plastiques dits, oxo-biodégradables, ces derniers sont fabriqués à partir de polymères auxquels sont ajoutés des additifs oxydants minéraux favorisant leur dégradation en morceaux plus petits. Généralement utilisés pour des produits à courte durée d'utilisation (sacs de caisse, emballage ...).

L'objet de notre travail présenté dans ce mémoire est :

1. Etudier des échantillons de sacs oxo-biodégradables à différents concentrations d'additifs à 0%, 0,5% et 1%.
2. Suivre l'évolution de la dégradation de ces échantillons en les soumettant à un vieillissement biologique après qu'elles ont subies un vieillissement thermique.

Introduction

3. Comparer la vitesse de dégradation des sacs par rapport aux différents milieux d'émergence et par rapport aux concentrations d'additif oxydant.

Du point de vue méthodologique, nous avons fait recours à de nombreuses techniques expérimentales pour caractériser notre échantillon avant et après vieillissement à savoir : spectroscopie IRTF, mesure de la perte de masse, microscopie électronique à balayage (MEB).

La première partie de ce travail consiste en une mise au point bibliographique sur les polymères en général et plus particulièrement sur la polyoléfine (PP).

Dans la seconde partie nous nous sommes intéressés à la biodégradation des polymères, tout en abordant les points suivants : la dégradation des polymères, polymères biodégradables, polymères oxo-biodégradables.

La partie concernant les résultats expérimentaux est divisée en deux chapitres : 3 et 4. Le chapitre 3 consiste à mettre au point les méthodes permettant d'étudier l'oxo-biodégradation des sacs, à suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques des sacs au cours de la dégradation, tandis que dans le chapitre 4 sont représentés les résultats obtenus.

Et enfin une conclusion est tirée quant au travail réalisé.

Chapitre I :Généralités sur les polymères

A l'heure actuelle les matériaux polymères synthétiques sont présents dans tous les domaines d'application (automobile, emballage, bâtiment, cosmétique ...). Leurs polyvalences et leurs qualités nombreuses ainsi que les couts de matières premières limités ont permis le développement exceptionnel de ces matériaux.

Dans ce premier chapitre nous allons parler de la classification des matériaux polymères suivant différents critères, et parmi les types de polymères que l'on rencontre nous allons s'intéresser aux polyoléfinés, en prenant l'exemple du polypropylène qui fait l'objet de notre étude.

I-1-Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères suivants :

1. L'ordre moléculaire : c'est-à-dire suivant l'organisation spatiale des molécules. Dans ce cas, la structure moléculaire permet de définir soit des polymères à structure cristalline ou semi cristalline ou les molécules sont rangées.
2. La diffusion industrielle : polymères de grande diffusion (PE, PVC, PS ...); polymères techniques (PMMA...); polymères à haute performance (Kevlar ...).
3. L'usage : polymères comme matériaux de structure (aspect mécanique); polymères comme matériaux fonctionnels (fonction optique ou électrique ...).
4. Les propriétés d'utilisation : selon leurs propriétés d'utilisation, les polymères sont classés en trois grandes familles :

- **Les thermodurcissables**

Des polymères réticulés, contenant des nœuds entre les chaînes macromoléculaires.

- **Les élastomères**

Les élastomères sont caractérisés par leur grande déformabilité (6 à 8 fois leur longueur initiale).

- **Les thermoplastiques**

Des polymères composés de chaînes macromoléculaires linéaires ou avec ramifications [8, 9].

I-2- Les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallin obtenues par la polymérisation d'une ou de plusieurs oléfines : éthylène, propylène, butène

Parmi les polyoléfines on trouve les polypropylènes [10].

- **Le polypropylène**

Le polypropylène est un matériau thermoplastique semi-cristallin obtenu par la polymérisation du propylène. Il existe sous trois formes suivantes qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyle par rapport au plan de la chaîne :

- Polypropylène isotactique : les groupes méthyle sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire ;
- Polypropylène syndiotactique : les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire ;
- Polypropylène atactique : dans ce cas, la répartition des groupes méthyle est aléatoire.

Le PP n'est intéressant industriellement que sous sa forme isotactique dont le taux d'isotacticité se situe entre 90% et 98%, le PP tactique à quelque application industrielle limitée.

Les PP isotactique se répartissent en 3 familles, qui sont les suivants :

- ✓ **Les homopolymères** : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le polypropylène. On recherche l'isotacticité maximale, ces derniers ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- ✓ **Les copolymères statistiques** : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et d'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.
- ✓ **Les copolymères séquencés (ou à bloc)** : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène, le matériau obtenu est un alliage réalisé in situ matrice PP/nodules de PE. Ces copolymères sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité [10].

I-3- Structure et propriétés du PP

Les propriétés du PP sont étroitement liées à sa structure. Les paramètres caractéristiques sont le degré de cristallinité ou l'indice d'isotacticité, leur composition chimique (homopolymère, copolymère statistique ou séquencé), leur masse moléculaire et leur distribution en masse moléculaire [10].

I-3-1- Structure des polymères**a- Polymères linéaires**

Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliées les unes aux autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont en outre organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé : on dit qu'il est semi-cristallin [9].

b- Polymères ramifiés

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs. Les polymères formés de monomères présentant des ramifications, comme le polystyrène, ne sont pas considérés comme des polymères ramifiés [9].

c- Polymères tridimensionnels

Ce sont des réseaux à trois dimensions, ils représentent environ 30% des polymères industriels [11].

I-3-2- propriétés du polypropylène**a- propriétés physiques**

Le PP est le plus léger des thermoplastiques usuels : sa masse volumique est de $0,905\text{g/cm}^3$. Les pièces de PP qui sont refroidies rapidement présentent une densité plus basse et une structure cristalline plus fine. Le taux de cristallinité varie entre 60% et 70%, il est influencé par la structure moléculaire et les traitements thermiques.

La perméabilité dépend essentiellement du taux de polymère atactique car la présence des gaz se produit essentiellement au niveau de la phase amorphe.

La perméabilité à la vapeur d'eau est très faible, ce qui permet son emploi dans les films de protection contre l'humidité **(10)**.

a- propriétés mécaniques

- ✓ Le comportement au choc du PP dépend de sa composition, de sa masse moléculaire, de l'orientation moléculaire et du degré de cristallinité. La résistance au choc d'un PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température.
- ✓ Les polypropylènes homopolymères présentent une rigidité élevée à la température ambiante.
- ✓ La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés en traction, le PP a d'excellentes propriétés en flexion répétée, d'où son utilisation pour la réalisation de charnières intégrées à la pièce injectée **(10)**.

Tableau 1 : quelques propriétés des PP [11].

Propriétés	Unités	PP homopolymère	PP copolymère séquencé	PP copolymère statistique
Masse volumique	g/cm ³	0,905 0,900	0,900 0,900	0,900
Indice de fluidité -230°c 2,16Kg	g/10min	2,5 50	3 40	5
Contrainte a la traction au seuil d'écoulement	MPa	32 -	24 24	24
Allongement a la rupture	%	800-1000 -	800-1000 -	-
Module d'élasticité en traction	MPa	1200-1000 -	1000 -	-
Rigidité en torsion a 100°c	MPa	-80	48 70	29
Temperature de fragilité a froid	°C	20 20	-35 2	- 0

I-4- principales application des films PP

Dans ce domaine, le PP peut se présenter sous forme de films extrudés, de récipients à parois minces injectés, de barquettes thermoformées ou de corps creux.

- Sous la forme de films bi-orientés simple et de plus en plus Co-extrudés, le PP est utilisé pour l'emballage des denrées alimentaires du a sa faible perméabilité à la vapeur d'eau.

Le film non orienté trempé est employé pour l'emballage des produits textile (chemise ...) pour lesquels l'aspect visuel et la rigidité priment sur toute autre considération. Ce type de film est thermoscellable[11].

I-5- Synthèse des polymères

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites. Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polyaddition [13].

a- La polyaddition

Les monomères se soudent les uns aux autres de façon consécutive sans élimination de résidus, généralement par ouverture d'une double liaison [14].

b- La polycondensation

Les fonctions chimiques des monomères interagissent entre elles toutes en même temps et s'assemblent en dégageant de petites molécules, le polymère obtenu est aussi appelé polycondensat [14].

I-6- Les adjuvants utilisés dans les polymères

Les adjuvants sont incorporés et disposés dans la matrice du polymère lors de sa formulation afin d'améliorer sa mise en forme ou certaines de ses caractéristiques. On distingue principalement :

- **Les stabilisants thermiques**

Ils sont destinés à retarder ou à supprimer les phénomènes contribuant à altérer la structure du polymère pendant leurs mises en œuvre ou lors de leurs utilisations. Ils sont utilisés en faible concentration (<3%). On notera les principaux types suivants :

- A. **Les *antioxydants*** : ils retardent l'oxydation thermique qui dégrade notamment les propriétés mécaniques du polymère. Ils sont utilisés en particulier pour le polyéthylène, les élastomères... en très faible concentration, afin de ne pas modifier les propriétés physique et la couleur du polymère. Ce sont les phénols, les amines, les phosphates, le noir de carbone ...
- B. ***Stabilisants vis-à-vis de la lumière*** : ce sont des pigments organiques en particulier le noir de carbone et les absorbeurs de rayonnement ultraviolet qui empêchent la pénétration des UV dans le polymère.

- **Les charges**

Dans le but de diminuer le cout de la pièce, et d'améliorer certaines propriétés mécaniques ou des propriétés spécifiques on relève :

- A. Charge d'origine minérale en poudre : carbonate de calcium naturel, silice, talc, argile, noir de carbone ...
- B. Charge organiques : la farine de bois (faible cout), amidon (afin d'améliorer la biodégradabilité), poudre élastomère (antichoc).
- C. Charge métalliques : afin de rendre la matrice organique partiellement conductrice (ajout de paillettes métalliques : de cuivre, zinc ...).
- D. Charge renforçantes : afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques.

- **Autres adjuvants**

Il existe d'autre adjuvants tel que *les colorants/pigments* qui permettent la réalisation de formules colorées et transparentes (TiO_2 , ZnO ...), les antistatiques qui évitent l'accumulation des charges électriques sur la surface du polymère –phosphate organique, les amines ou les esters), les ignifugeants qui rendent plus difficile l'amorçage ou la propagation de la concentration d'un polymère, les lubrifiants qui sont utilisés dans le but de diminuer le frottement entre le polymère et un métal [11, 12].

I-7-Applications

Le (PP) est largement utilisé dans plusieurs applications, notamment dans la fabrication de barquettes, des caisses et casiers.

Réutilisable dans les feuilles par thermoformage des films et des sachets transparents, dans les tubes des bouchons vissés et a charnières, des flacons, des plats réchauffés, des pots, des sauts et les emballages réutilisables.

Le (PP) sert à la fois comme thermoplastique et comme fibre :

- a- Comme thermoplastique il sert à fabriquer des boites a aliments qui résistent au lave-vaisselle parce qu'il ne fond pas en dessous de 160°C .
- b- Comme fibre, le (PP) est utilisé pour faire des revêtements de sol intérieur et extérieur du type de ceux que l'on trouve autour des piscines et golfs miniatures [15].

Le (PP) est facilement adaptifs pour le revêtement extérieur parce qu'il est très facile à colorer, et parce qu'il n'absorbe pas l'eau, comme le nylon.

L'exposition du (PP) à des températures élevées pendant sa mise en œuvre, entraîne sa dégradation.

I-8- Propriétés

Les propriétés principales du (PP) sont les suivantes [16] :

- Bonne résistance au froid ;
- Bonne rigidité ;
- Barrière à la vapeur d'eau ;
- Bonne résistance à la pliure ;
- Conditionnement à chaud ;
- Résistance aux chocs répétés ;
- Transformation facile ;
- Inodore ;
- Alimentaire.

Chapitre II : Dégradation des polymères

Dans ce chapitre, notre intérêt se portera sur la dégradation des polymères et les différents facteurs influençant cet état. Nous allons nous intéresser particulièrement au mécanisme de dégradation adopté dans le cas du polypropylène et aux conséquences de cette dégradation sur le plan structural.

II-1- Dégradation des polymères

Le vieillissement des polymères se manifeste sous l'effet de divers facteurs en liaison directe avec leur environnement d'usage (humidité, rayonnement, radiation, température, O₂, sollicitations... etc.). En effet, une exposition à long ou à court terme à l'un ou à l'ensemble de ces facteurs, déclenche un processus d'oxydation au sein du matériau. Aussitôt, des changements physiques et/ou chimiques sont observés et une détérioration de ses propriétés fonctionnelles est enregistrée [17]. La vitesse de dégradation de ce matériau dépend aussi bien des facteurs environnementaux (Intensité des radiations, température, (O₂), taux de cisaillement,... etc.).

La stabilité des polymères est directement proportionnelle à l'énergie de leurs liaisons chimiques en particulier de la liaison C-H. et pour une polyoléfine telle que le polypropylène, l'existence d'un hydrogène tertiaire (dont l'énergie de liaison est de 91Kcal/mol) le rend plus vulnérable à l'oxydation [17, 18]. L'arrachement de cet hydrogène tertiaire ou de l'hydrogène secondaire amorce ce processus.

Effectivement, le polypropylène est un semi cristallin dont la phase cristalline est dispersée dans la phase amorphe. Il est évident pour cette classe de polymère, que la diffusion de l'oxygène se fait plus rapidement dans la phase amorphe, tandis que la phase cristalline est imperméable au gaz. En conséquence, la phase amorphe reste la plus affectée par le processus d'oxydation et sa vitesse est d'autant plus importante que le taux de cristallinité est faible [19, 20]. Les principaux changements physiques et chimiques ayant lieu lors du processus de vieillissement, peuvent être résumé comme suit :

- Diminution de la masse moléculaire [21, 24] : Différentes études ont montré que le vieillissement des polymères est régi par le processus d'oxydation, mais également par des réactions de β -scission des chaînes macromoléculaires. Ceci engendre

fréquemment une diminution de la masse moléculaire de ces polymères et une variation de sa distribution.

- Augmentation de la cristallinité [25, 26] : En effet, pour les segments de chaînes moléculaires sectionnées, la mobilité devient plus importante. Ceci favorise leur réorganisation et par conséquent une chimio cristallisation.
- Modification de la structure chimique [22, 24, 27] : La littérature rapporte que les spectres IRTF obtenus sur des films PP exposés à un vieillissement ou à plusieurs cycles de transformation, montrent l'apparition de trois bandes d'absorption à 850-1200 cm^{-1} , 1600-1800 cm^{-1} , 3100-3700 cm^{-1} , assignées, respectivement, aux groupements vinyliques (C=C), carbonyles (C=O) et hydroxyles (O-H).
- Modification des propriétés mécaniques [28] : Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement est un facteur très indicatif du degré de dégradation d'un polymère. En effet, ceci est un moyen d'évaluation de leur durée de vie par l'estimation en générale de la perte de 50% de leur allongement à la rupture. Selon [29], lors de l'exposition du polypropylène à la thermo oxydation, une diminution drastique de l'allongement à la rupture est enregistrée, il a aussi montré une chute brutale de la contrainte à la rupture. Cette dégradation des propriétés mécaniques est expliquée par la rupture des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe mais aussi des molécules liens reliant les deux phases cristalline et amorphe.
- Changement de l'aspect de surface [30] : La détérioration de l'état de surface d'un polymère et les variations de sa couleur sont des signes d'une dégradation du matériau. Selon [29], après une longue exposition à des conditions de vieillissement naturel ou accéléré, des fissurations et craquelures peuvent apparaître à la surface du matériau. La décoloration, l'opacité et la brillance de la surface du matériau est également observée. Généralement, ces changements sont liés à l'oxydation avancée du polymère et l'apparition des groupements carbonyles en particulier à la surface du polymère ou la dégradation est plus importante. Effectivement, ceci est dû au fait que la surface est la plus exposée aux divers facteurs (rayonnement, T, O₂, radiation...).

II-2- Types de dégradation

On peut rencontrer en pratique six types de dégradation :

II-2-1- La dégradation thermique

Il s'agit d'une décomposition chimique causée par la chaleur [12].

III-2-2- La dégradation mécanique

On appelle la dégradation mécanique toute transformation mise en jeu dans un polymère induite par une contrainte mécanique, il en résulte des coupures de chaînes qui constituent le fait essentiel [12].

II-2-3- La photo-dégradation

La photo-dégradation des polymères constitue un domaine de recherche très fructueux marqué par la publication de nombreux travaux. En effet les matériaux destinés à une utilisation extérieure reçoivent des photons de longueur d'onde supérieure à 300nm, limite inférieure des rayons solaires arrivant sur terre [12].

II-2-4- La dégradation biologique(ou biodégradation)

On désigne par biodégradation l'ensemble des processus de dégradation qui résultent de l'attaque de micro-organismes vivants, elle peut être influencée par différents facteurs tel que l'humidité, les traces de métal ou de sel, la morphologie de polymère [12].

Plusieurs définitions ont été proposées pour définir le mot «Biodégradation», et de faire la différence entre la dégradation et la biodégradation, cette dernière est un processus de dégradation qui met en jeu des organismes vivants [31, 32].

Selon le Deutsch Institut Normierung «DIN» ; la biodégradation est un processus du a une activité biologique qui entraîne des modifications de la structure chimique du matériau, menant à des composés métaboliques naturels.

Selon le Comité Européen de Normalisation «CEN» ; la biodégradation est un type de dégradation causée par une activité biologique, particulièrement les attaques enzymatiques qui entraînent un changement dans la structure chimique du matériau [32].

Selon l'American Society for Testing and Materials «ASTM»; la biodégradation est une dégradation qui résulte de l'action des microorganismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries et les champignons [32].

II-2-4-1- Facteur influençant la biodégradation

Dans la biodégradation le polymère doit être assimilable par les microorganismes, pour cette raison elle est applicable seulement à une gamme de matériaux [32]. La résistance des polymères à la biodégradation est due à trois facteurs [33, 34]. Le premier est son caractère hydrophobe qui rend ce polymère résistant à l'hydrolyse, le deuxième est l'incorporation des stabilisants dans la matrice polymère qui augmentent la durée de sa vie et le troisième, son poids moléculaire élevé [35, 36]. Lorsque ces chaînes sont dégradées, les produits formés sont soumis à l'attaque des micro-organismes [37]. La biodégradation peut avoir en présence d'oxygène (condition aérobies) et en son absence (condition anaérobies) en milieu solide ou liquide. Mais quelques facteurs sont indispensables :

- **Les microorganismes** : la base de tout processus de biodégradation est l'existence des microorganismes capables de synthétiser des enzymes actives sur la matrice du polymère afin d'initier le processus de la fragmentation [32, 31].
- **L'environnement** : quelques facteurs dans l'environnement sont indispensables au processus de la biodégradation : la température, les sels minéraux, pH du milieu, l'oxygène et l'humidité. Ce dernier est l'élément clé de la biodégradation.
- **La température** : les températures élevées favorisent les réactions d'oxydation. Tout fois, le matériau oxydé absorbe de l'eau qui favorise l'hydrolyse des chaînes [32].
- **La teneur relative en eau** : la teneur relative en eau limite la croissance des microorganismes, c'est la teneur en eau qui va faciliter le déplacement des microorganismes du milieu extérieur au polymère à dégrader autrement dit la diminution du taux d'humidité réduit la biodégradation[31].
- **pH du milieu** : pour garantir la survie d'un microorganisme il faut maintenir le pH du milieu proche de neutralité [32].
- **Influence du taux de cristallinité** : en règle générale la biodégradation s'effectue d'abord dans la phase amorphe donc l'organisation structurale du polymère à une influence sur sa capacité à être dégradée. La vitesse de l'oxydation varie en sens inverse avec le taux de cristallinité [38].
- **Degré d'hydrophobie** : la biodégradation est rapide si le matériau est hydrophile.
- **Surface de contact spécifique micro-organismes /substrat** : la biodégradation sera rapide si la surface de contact entre le polymère et les microorganismes est importante.

II-2-4-2- Etapes de la biodégradation :

La biodégradation a lieu en deux étapes [1] :

- La première étape correspond à la rupture des chaînes et la fragmentation du polymère.
- La deuxième étape correspond à la minéralisation et il y aura la formation de CO₂, CH₄ et H₂O. le schéma général de ces deux étapes est représenté ci-dessous.

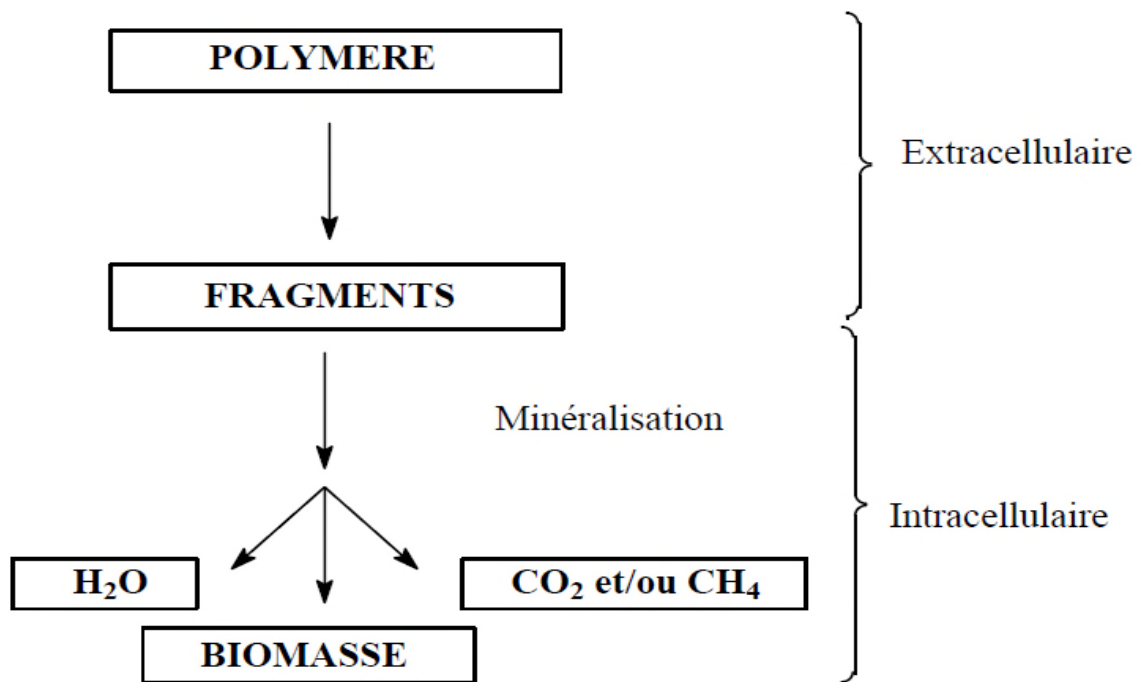


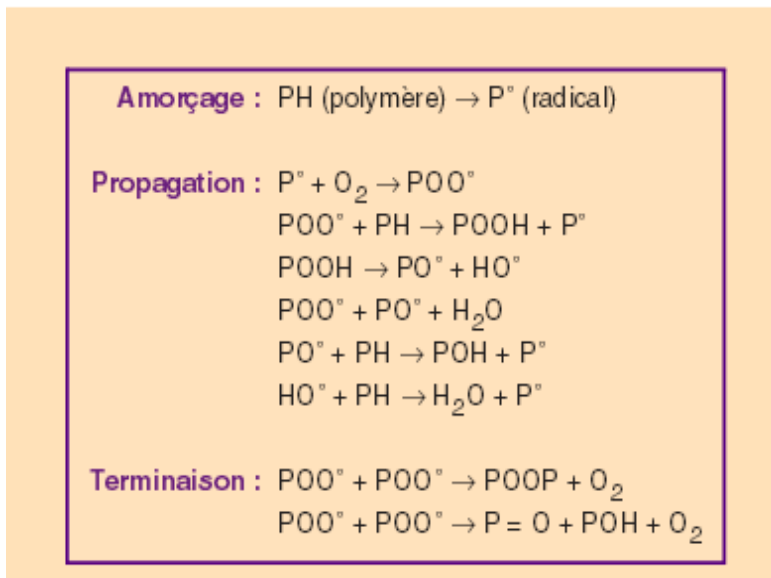
Figure 1 : Les étapes de la Biodégradation des polymères.

II-2-5- La dégradation oxydative

Les matériaux polymères sont utilisés dans un milieu atmosphérique, ils sont donc en contact avec l’oxygène, de ce fait l’oxo-dégradation fait l’objet d’études depuis très longtemps. Elle consiste dans la réaction du plastique avec l’oxygène de l’air pour former diverses molécules plus petites que les plastiques d’origines ; ces molécules réagissent à l’eau. Les micro-organismes peuvent se nourrir de petites molécules, ce qui était impossible avec les plastiques d’origine [9].

II-2-5-1- Mécanisme d'oxydation du polypropylène

Le modèle conventionnel de la dégradation thermo-oxydative comporte les étapes de l'initiation, la propagation et la terminaison.



- le radical libre P° du polymère responsable à l'initiation de l'oxydation est formé soit par la chaleur, soit par la lumière ou soit par une contrainte mécanique.
- L'effet globale de ces réactions fait que l'oxygène se combine avec le polymère pour former des composés carbonyles qui accumuleront et provoqueront la décoloration [23].

II-2-6- L'oxo-biodégradation

Le terme « oxo-biodégradation » est utilisé pour décrire le processus de deux stades de dégradation des polymères. Le squelette carboné du polymère est oxydé en ayant pour résultat la formation de plus petits fragments moléculaires. La première étape d'oxo-dégradation est un processus abiotique. L'incorporation d'oxygène dans la colonne vertébrale du polymère de chaîne de carbone a pour résultat la formation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyliques ou acides hydro-carboxyliques, esters aussi bien qu'aldéhydes et alcools.

Les polymères d'hydrocarbures changent leur comportement d'hydrophobe à hydrophile permettant ainsi au polymère morcelé d'absorber de l'eau.

Le deuxième stade est la biodégradation des produits d'oxydation par les micro-organismes (les bactéries, les champignons et les algues) qui consomment les fragments de colonne vertébrale de carbone oxydés pour former CO₂, H₂O et biomasse.

Dans la première étape d'oxo-biodégradation, la dégradation oxydative de polymère peut être accélérée par la lumière (UV) ultraviolette (la photo-dégradation) ou par la dégradation thermique en utilisant la chaleur au fil des années. L'oxydation abiotique initiale est un stade important puisqu'elle détermine le taux du processus entier [39].

Un agent pro-dégradant est introduit dans le mélange au moment de la fabrication, Celui-ci va modifier le comportement du film plastique pour le rendre oxobiodégradable.

L'introduction dans le mélange un agent catalyseur de thermo et photo dégradation déclenche l'oxo-biodégradation ; elle conduit à l'oxydation et à la biodégradation du polymère.

Les additifs entrant dans la composition des films plastiques ont subi des tests sévères par différents laboratoires européens spécialisés dans leur domaine afin de garantir l'absence d'effets nocifs sur l'environnement.

II-3- Polymères oxo-biodégradables

Les polymères oxo-biodégradables sont des plastiques conventionnels comme le polyéthylène, le polypropylène et le polystyrène auxquels on incorpore des additifs accélérant la décomposition de la structure chimique du plastique.

Les additifs utilisés n'entament pas le processus de dégradation, ils ne font que l'accélérer une fois qu'il a été amorcé. La chaleur et /ou le soleil ainsi que l'oxygène sont nécessaires pour activer la dégradation.

Chapitre III: Matériaux et méthodes de caractérisation

III-1- Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs

Le polypropylène utilisé dans la toile tissée avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type 500P
- Masse volumique : $0,900 \text{ g/cm}^3$
- indice de fluidité à chaud en masse : ($230^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$) : $3,2\text{g}/10\text{min}$
- module de traction : 1480 MPa
- contrainte de traction (élasticité) : 34MPa
- allongement a la rupture : $>11,5\%$

Le polypropylène utilisé dans la toile d'enduction avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type 511A
- Masse volumique : $0,905 \text{ g/cm}^3$
- indice de fluidité à chaud en masse : ($230^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$) : $25\text{g}/10\text{min}$
- module de traction : 1520 MPa
- contrainte de traction (élasticité) : 35MPa
- allongement a la rupture : $>11\%$

Le polypropylène utilisé dans la toile d'enduction, avec les caractéristiques suivantes :

- Grade commercial : type H12ML
- Masse volumique : $0,900 \text{ g/cm}^3$
- indice de fluidité à chaud en masse : ($230^\circ\text{C}/2,16\text{Kg}$) : $12\text{g}/10\text{min}$
- module de traction : 1550 MPa
- contrainte de traction (élasticité) : 35MPa
- allongement a la rupture : $>50\%$
- Le carbonate de calcium (CaCO_3)

Le produit commercialisé est de type ACNL 7201, de couleur blanche utilisé à une concentration de 7% principalement pour donner la couleur blanche aux sacs, les propriétés du produit sont :

Humidité : < 0,15%

Densité : 1,87

Résistance à la chaleur : 300°C

Fabrication des sacs :

Les sacs utilisés dans notre étude sont :

- Sacs enduit oxo-biodégradable à 1% de stabilisant UV et 0% d'additif biodégradable.
- Sacs enduit oxo-biodégradable a 1% de stabilisant UV et 0,5% d'additif biodégradable.
- Sacs enduit oxo-biodégradable a 1% de stabilisant UV et 1% d'additif biodégradable.

III-2- Matériel et produits

III-2-1- Echantillon

L'échantillon du polypropylène utilisé dans notre étude a subi un traitement thermique dans l'étuve à 60°C pendant 1458 heures d'exposition (échantillons du binôme, M^{elle} Bettahar Khayra et M^{elle} Khennous Amal, 2^{eme} année master spécialité chimie des matériaux).

III-2-2- Protocol expérimental

Notre étude se déroule en 4 étapes :

Première étape :

On prépare deux milieux :on ramenant 5litres d'eau de mer (port de Bejaia) et 5litres d'eau de rivière (rivière de Soummam).

On prépare une solution de faible teneur en sel dans un flacon de 1L qui contient les composantes suivantes par un litre d'eau distillé : KH_2PO_4 85 mg, K_2HPO_4 218 mg, Na_2HPO_4 334 mg, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10 mg, NH_4NO_3 10 mg, CaCl_2 36 mg, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 23 mg, et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3 mg, pH $7,4 \pm 0.2$.**[46]**

Deuxième étape :

- Pour l'eau de mer : on prend 3 bécher de 150ml :

Bécher 1 : 10 ml d'eau de mer + 100 ml de la solution préparé + 3 échantillons de concentration 0% d'oxydant.

Bécher 2 : 10 ml d'eau de mer + 100 ml de la solution préparé + 3 échantillons de concentration 0,5% d'oxydant.

Bécher 3 : 10 ml d'eau de mer + 100 ml de la solution préparé + 3 échantillons de concentration 1% d'oxydant.

- Pour l'eau de rivière : on prend 3 bécher de 150ml:

Bécher1 : 10 ml d'eau de rivière+ 100 ml de la solution préparé + 3 échantillons de concentration 0% d'oxydant.

Bécher 2 : 10 ml d'eau de rivière + 100 ml de la solution préparé + 3 échantillons de concentration 0,5% d'oxydant.

Bécher 3 : 10 ml d'eau de rivière + 100 ml de la solution préparé + 3 échantillons de concentration 1% d'oxydant.

On prend les six bécher et en les mets dans un carton fermé (à l'ombre)



Figure 2 : les six bécher qui contien nos échantillons

Troisième étape :

On retire dans chaque bécher un échantillon dans un intervalle de temps de 15 jours, les échantillons prélevés sont lavés et séchés à l'étuve pendant 24 heures.

Quatrième étapes :

Chaque échantillon est soumis à différentes techniques de caractérisation (microscopie électronique à balayage, spectroscopie IRTF, mesure de la perte de masse.)

III-3- Méthodes de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons en nous intéressant plus spécialement aux qualités texturales et liaisons atomiques et moléculaires présentes dans nos échantillons.

III-3-1- Mesure de la perte de masse

Cette méthode est basée sur la pesée de l'échantillon avant et après émergence dans l'eau.

La perte de masse est calculée avec la relation suivante :

$$m (\%) = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100 \quad (I)$$

Ou :

m_i et m_f représentent la masse des films de polypropylène avant et après biodégradation respectivement.



Figure 3 : Balance électronique.

III-3-2- Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des liaisons de ces molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier, de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau :

- ✓ Qualitativement : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Des tables permettant d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

- ✓ Quantitativement : l'intensité de l'absorption a une longueur d'onde caractéristique qui est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer Lambert [44].

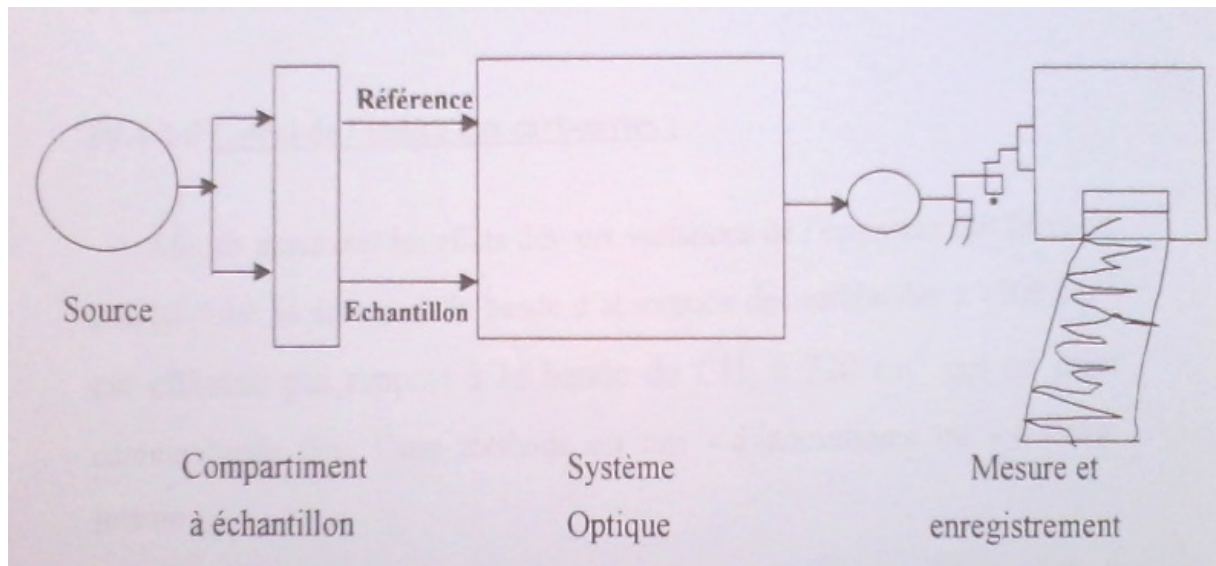


Figure 4: schéma du spectrophotomètre IR

III-3-3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des films avant et après la dégradation a été enregistrée à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats. Cette technique permet d'observer les faciès de rupture des échantillons (rupture réalisée sous azote liquide).

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV-1- Mesure de la perte de masse

La perte de masse est calculée avec la relation suivante :

$$m (\%) = [(m_i - m_f) / m_i] \times 100 \quad (I)$$

Ou :

m_i et m_f représentent la masse des films de polypropylène avant et après biodégradation, respectivement.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

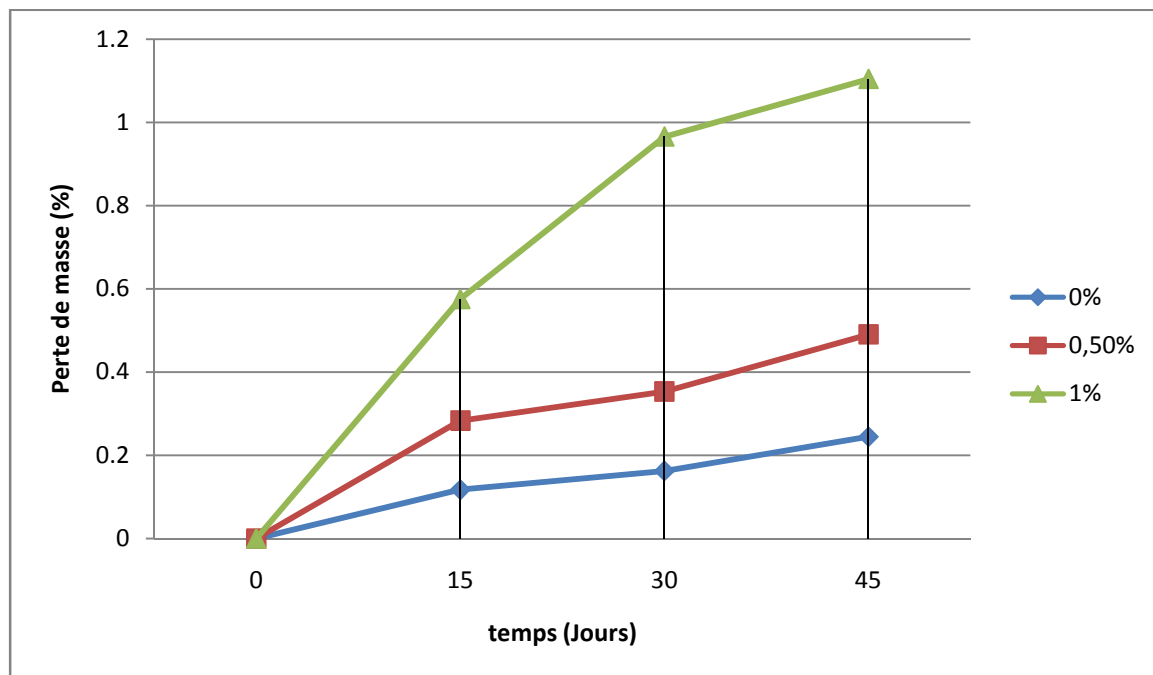


Figure 5 : Evolution de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation dans l'eau de mer

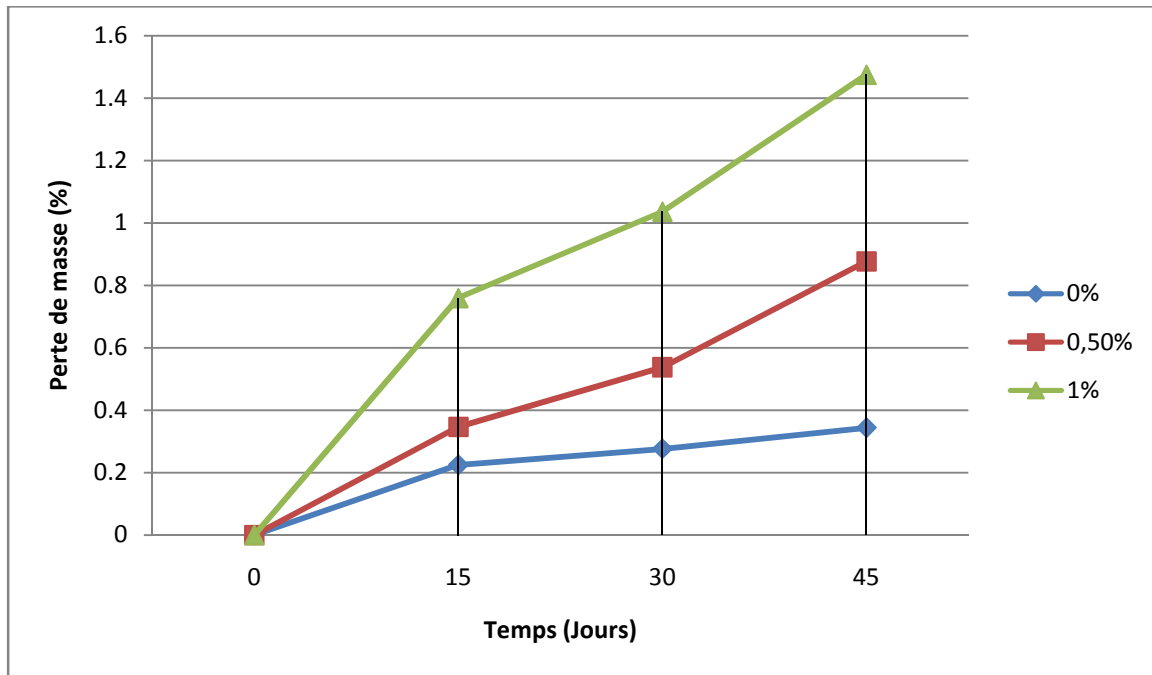


Figure 6: Evolution de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation dans l'eau de rivière.

On remarque :

Une augmentation de la perte de masse pour les différents échantillons, au cours du temps d'émergence dans l'eau. Ceci est attribué à la dégradation par scission de chaînes.

Les valeurs de la perte de masse des échantillons immergés dans l'eau de rivièresont un peu plus élevées par rapport à celle des échantillons immergés dans l'eau de mer. Ce qui implique que la biodégradation dans l'eau de rivière est plus importante que dans l'eau de mer. En effet l'eau de mer est probablement plus riche en microorganisme.

IV.1- Résultats IRTF

- **Caractérisation des différents échantillons avant et après la biodégradation spectroscopie IRTF**

Tableau 2 : les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2955	Bande d'élongation asymétrique des CH ₃
[2860 – 3047]	Bande caractéristique du groupement méthylique (CH ₂)
1375	Bande symétrique des CH ₃
1156	Balancement des CH ₃

Les figures ci-dessous représentent les spectres IRTF des films de PP à (0%, 0,5% et 1% d'oxydant), et montrent les changements dans les films de PP avant et après le processus de la biodégradation dans l'eau (l'eau de mer et l'eau de rivière) dans le domaine 400-4000 cm⁻¹. On peut repérer sur chaque spectre les principaux pics et bandes d'absorption.

VI-1-1- Eau de mer

En plus des bandes d'absorption caractéristiques du PP, le spectre d'absorption en IRTF des films de PP a 0%, 0.5% et 1% d'oxydant montre :

- Une bande d'absorption à 1794cm⁻¹, caractéristique des groupements carbonyle (C=O).
- Une bande d'absorption à 3195cm⁻¹, caractéristique des groupements hydroxyde (OH).

Ces groupements C=O et OH sont des produits de dégradation par coupure de chaînes.

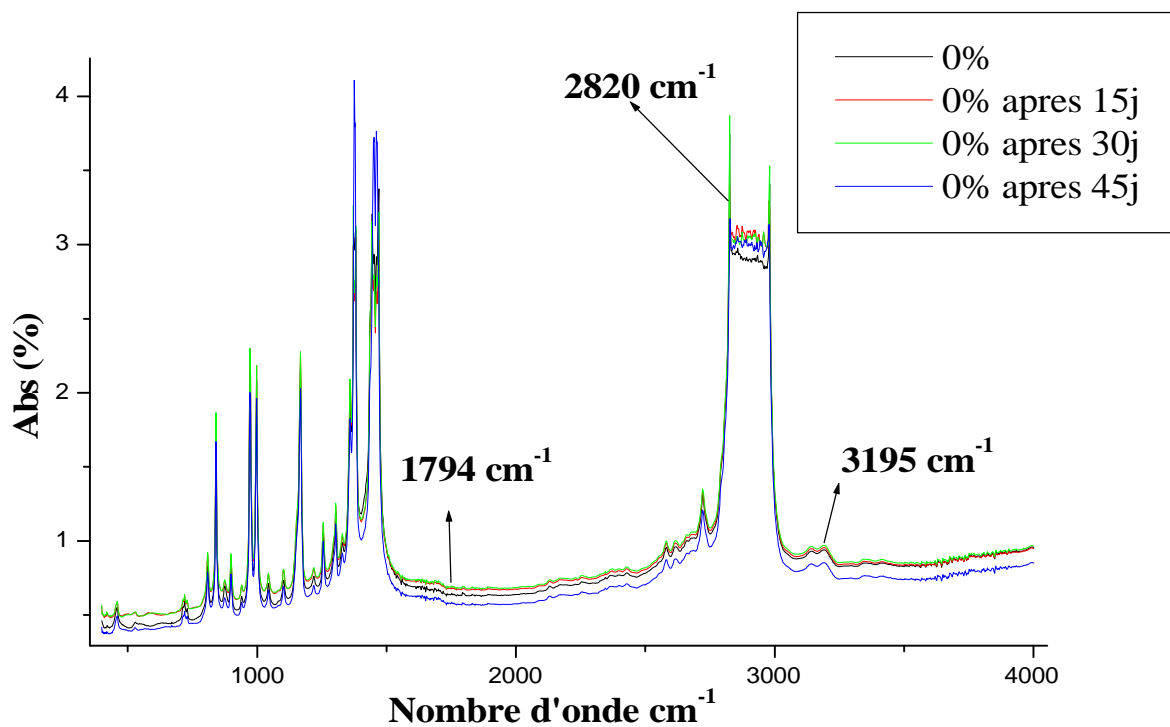


Figure 7 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 4000-400 cm^{-1} .

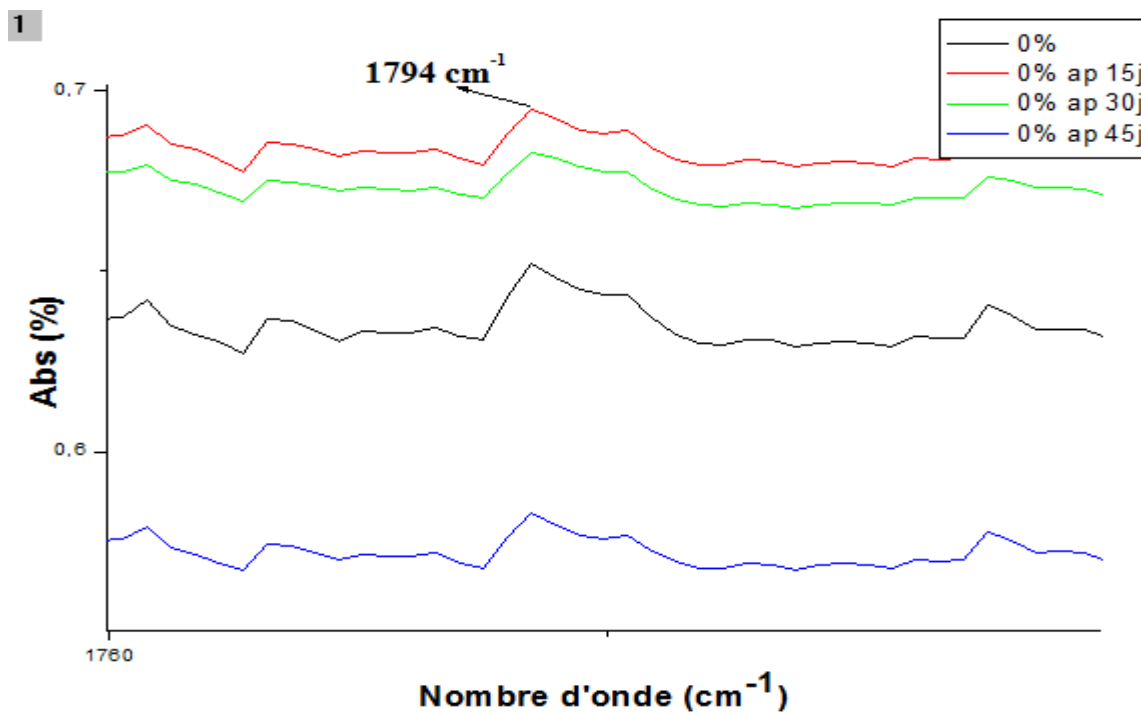


Figure 8 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine 1760-1840 cm^{-1} .

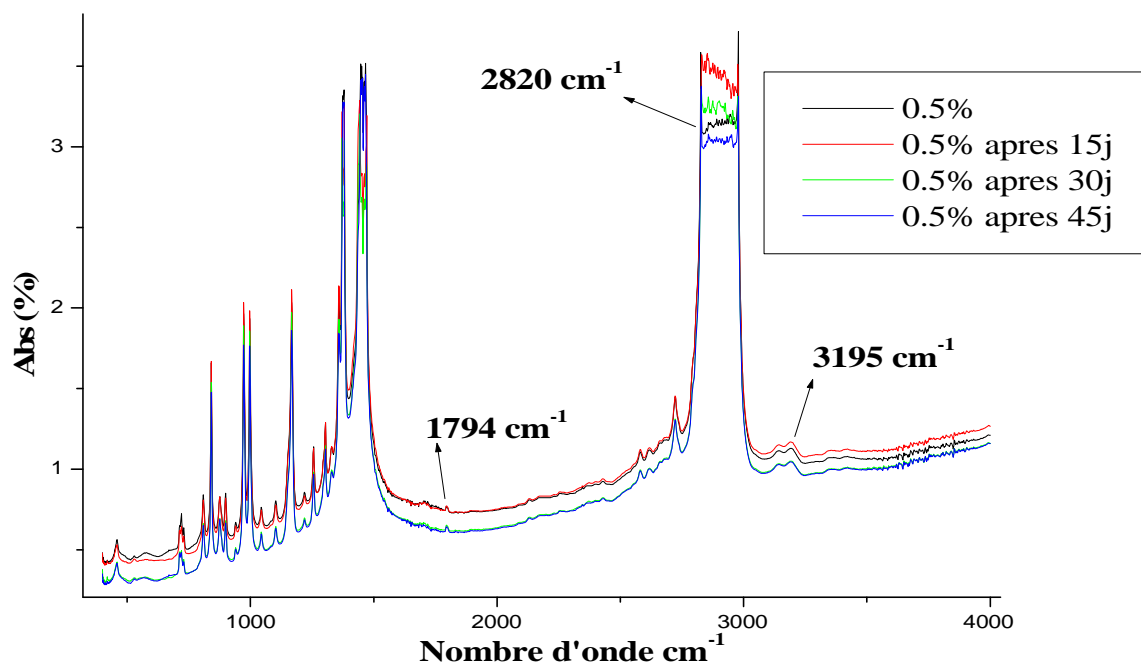


Figure 9 : Spectres IRTF des films PP 0.5% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

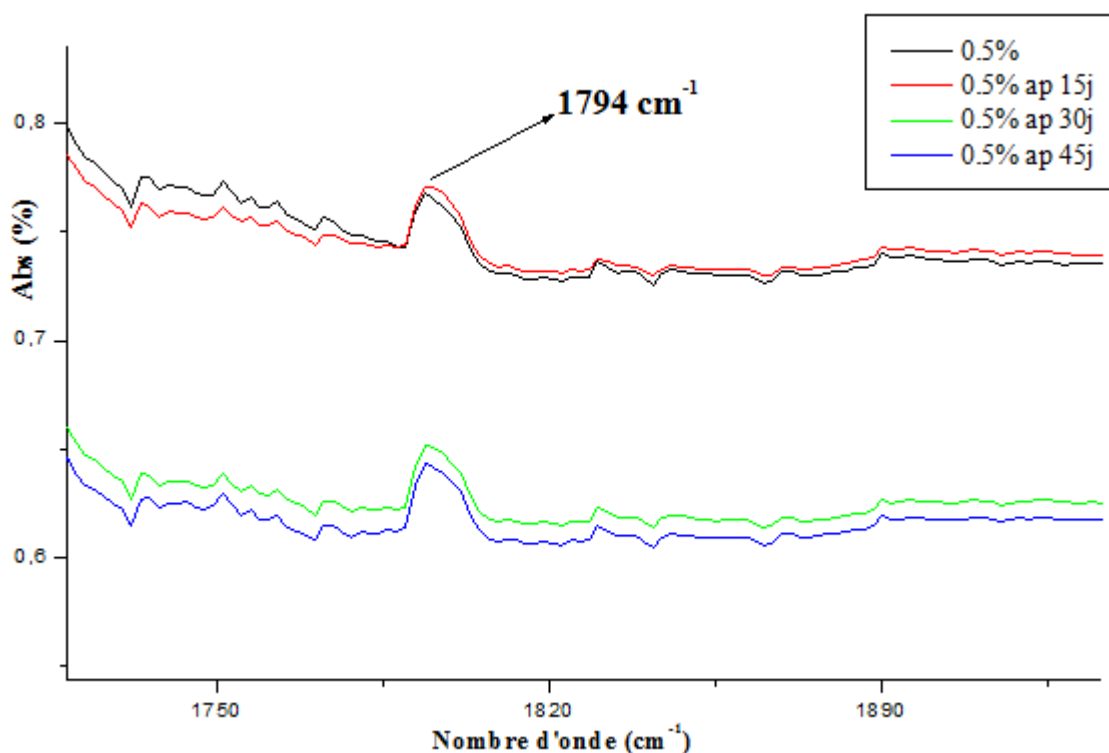


Figure 10 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine $1715\text{-}1925 \text{ cm}^{-1}$.

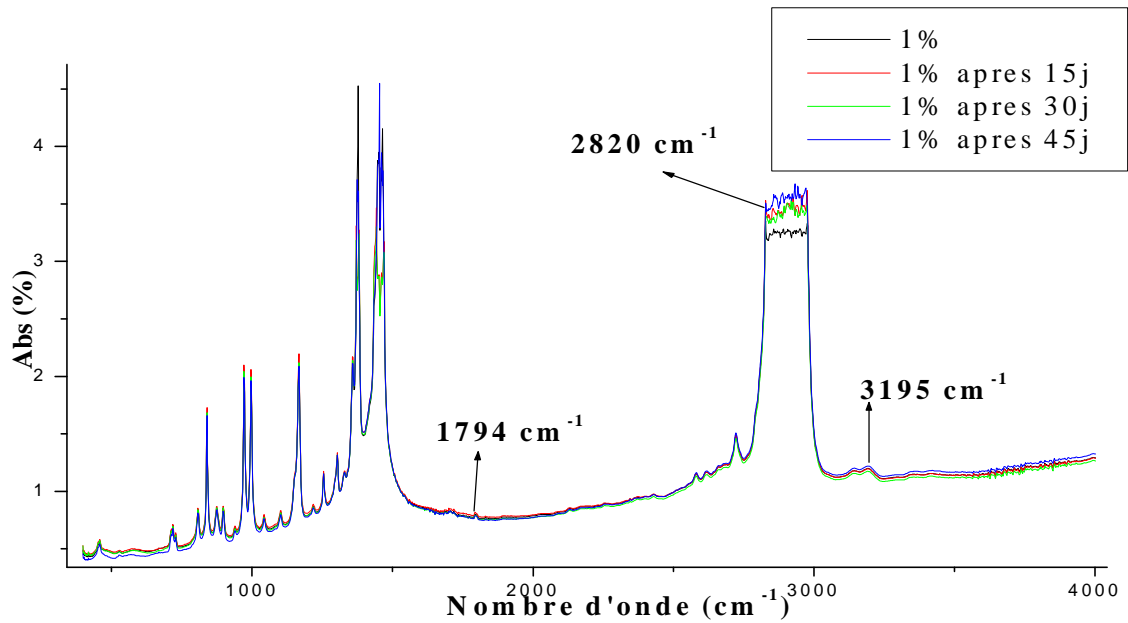


Figure 11 : Spectres IRTF des films PP 1% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

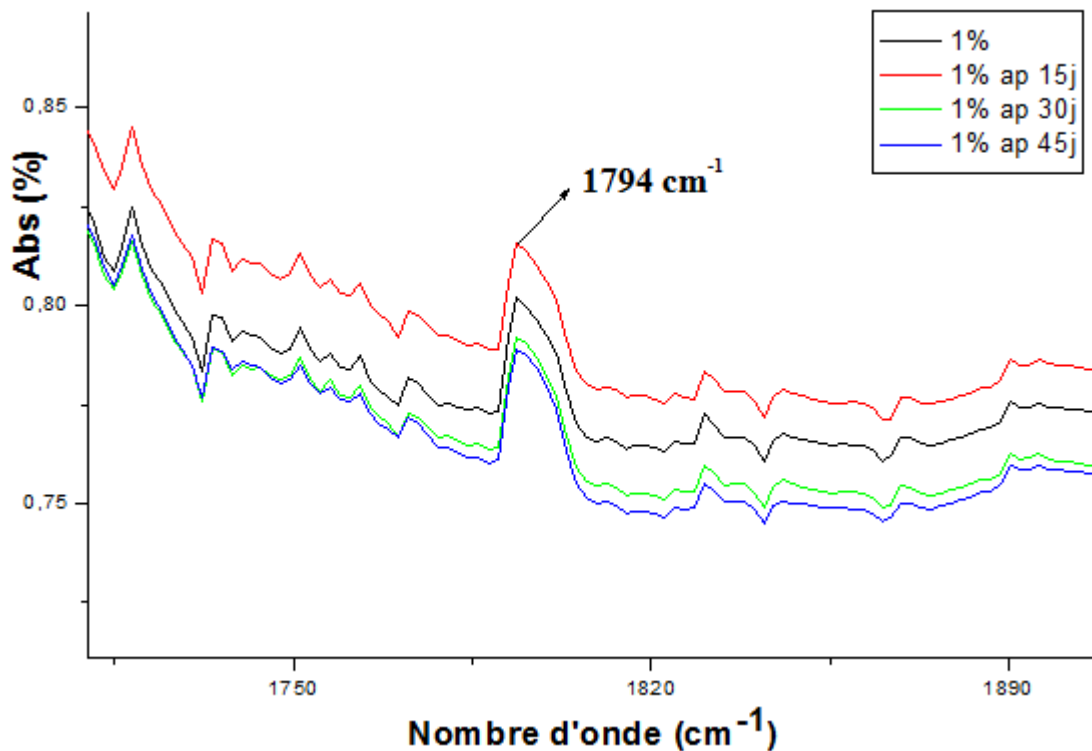


Figure 12 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine $1710\text{-}1900 \text{ cm}^{-1}$.

VI-1-2- Eau de rivière

Le spectre d'absorption en IRTF des films de PP à 0%, 0.5% et 1% d'oxydant montre, en plus des bandes caractéristiques du PP:

- Une bande d'absorption à 1794cm^{-1} , caractéristique des groupements carbonyle (C=O).
- Une bande d'absorption à 3195cm^{-1} , caractéristique des groupements hydroxyde (OH).

Comme dans le cas de l'eau de mer, les échantillons immergés dans l'eau de rivière ont subi des coupures de chaînes, vu l'apparition des groupements carbonyles et hydroxyles.

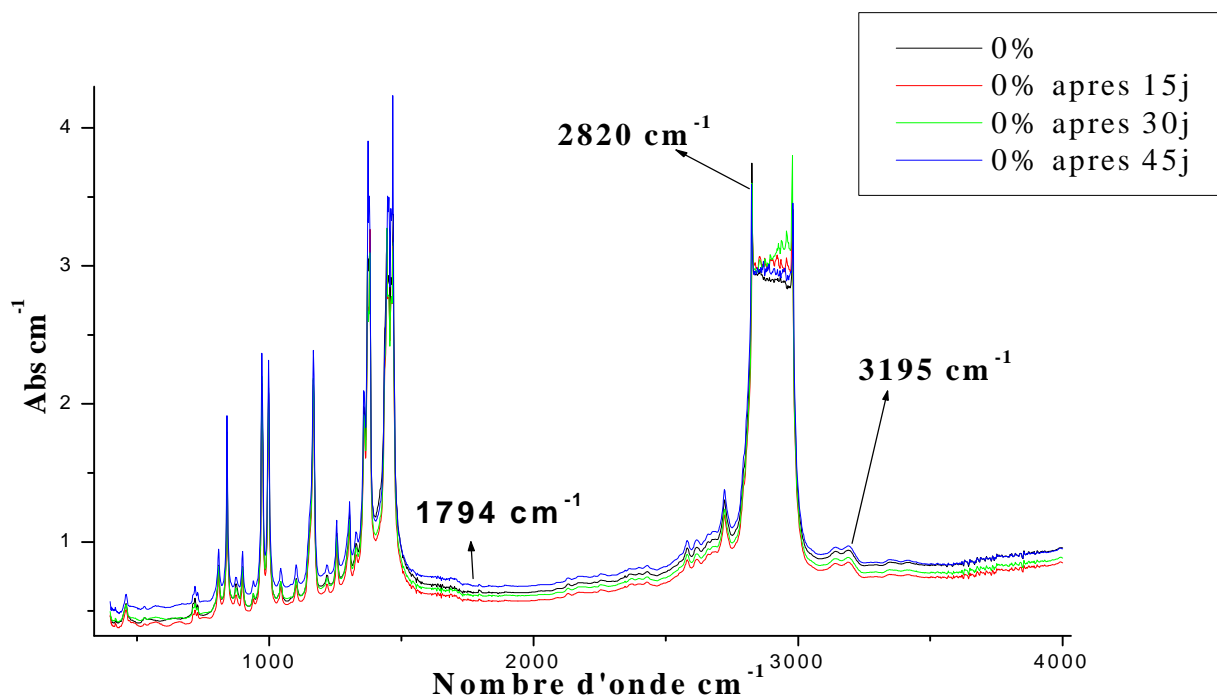


Figure 13 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydantes avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

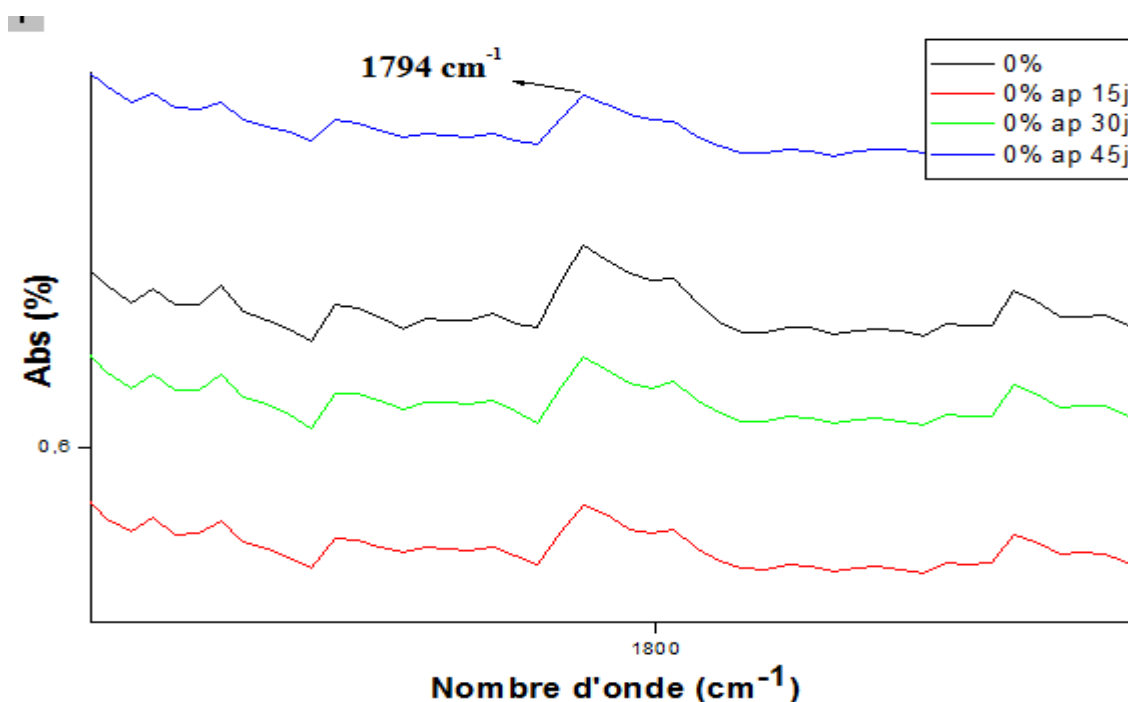


Figure 14 : Spectres IRTF des films PP 0% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine $1760\text{-}1840 \text{ cm}^{-1}$.

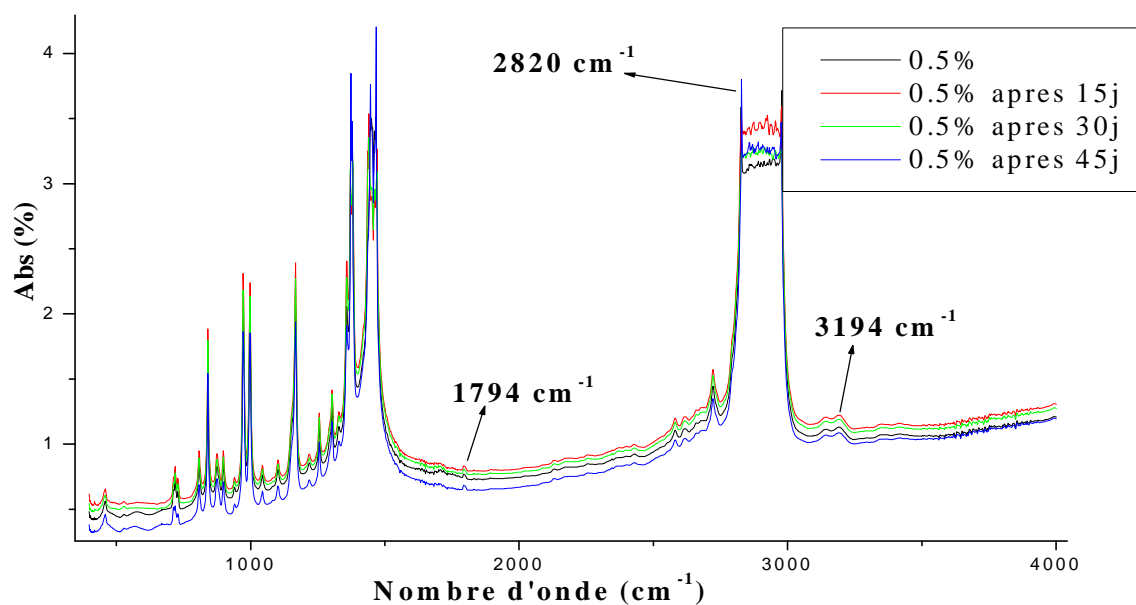


Figure 15 : Spectres IRTF des films PP 0.5% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

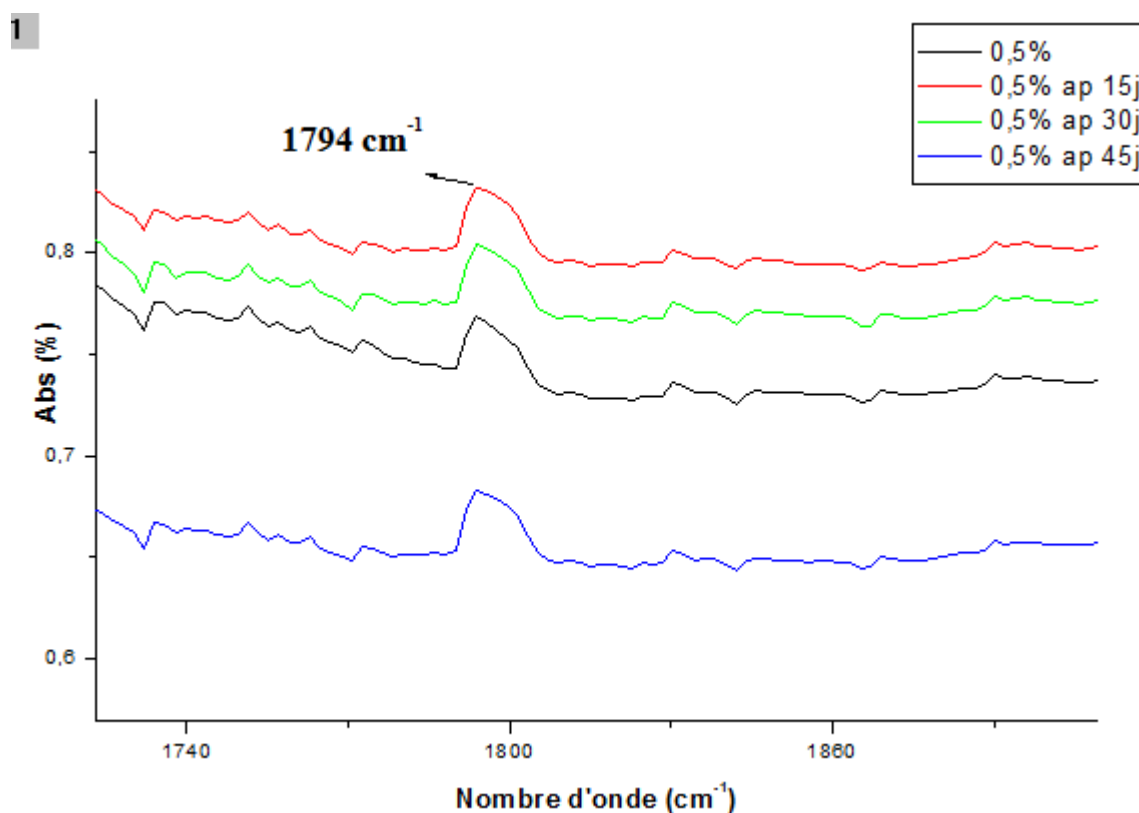


Figure 16 : Spectres IRTF des films PP 0.5% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de mer dans le domaine $1730\text{-}1920 \text{ cm}^{-1}$.

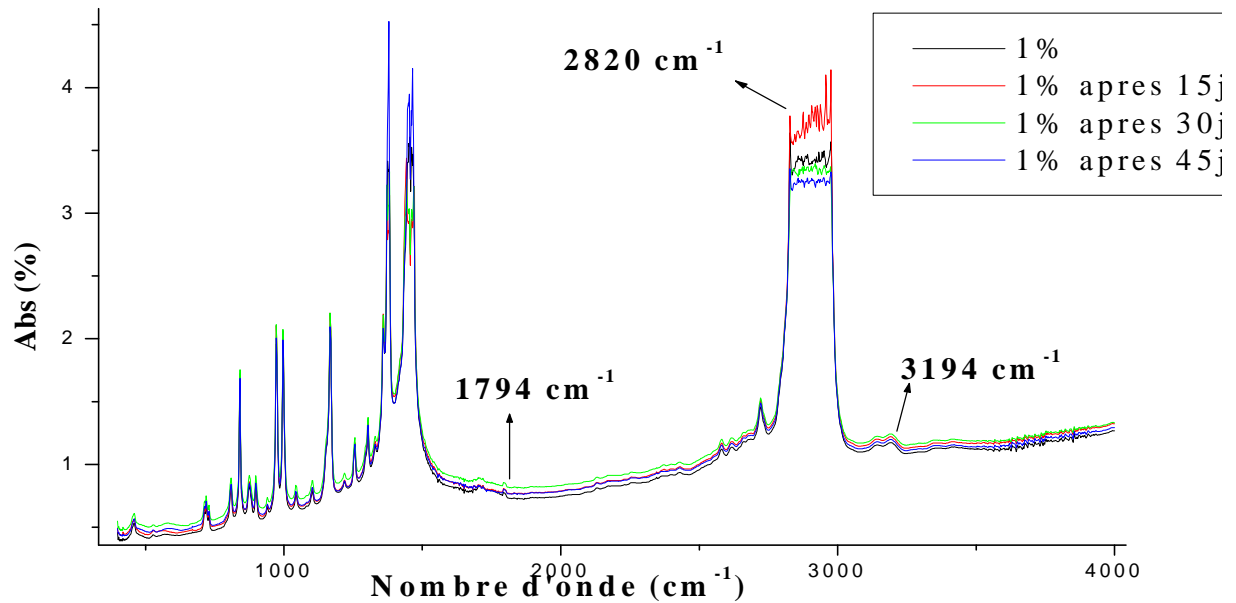


Figure 17 : Spectres IRTF des films PP 1% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 4000-400 cm^{-1} .

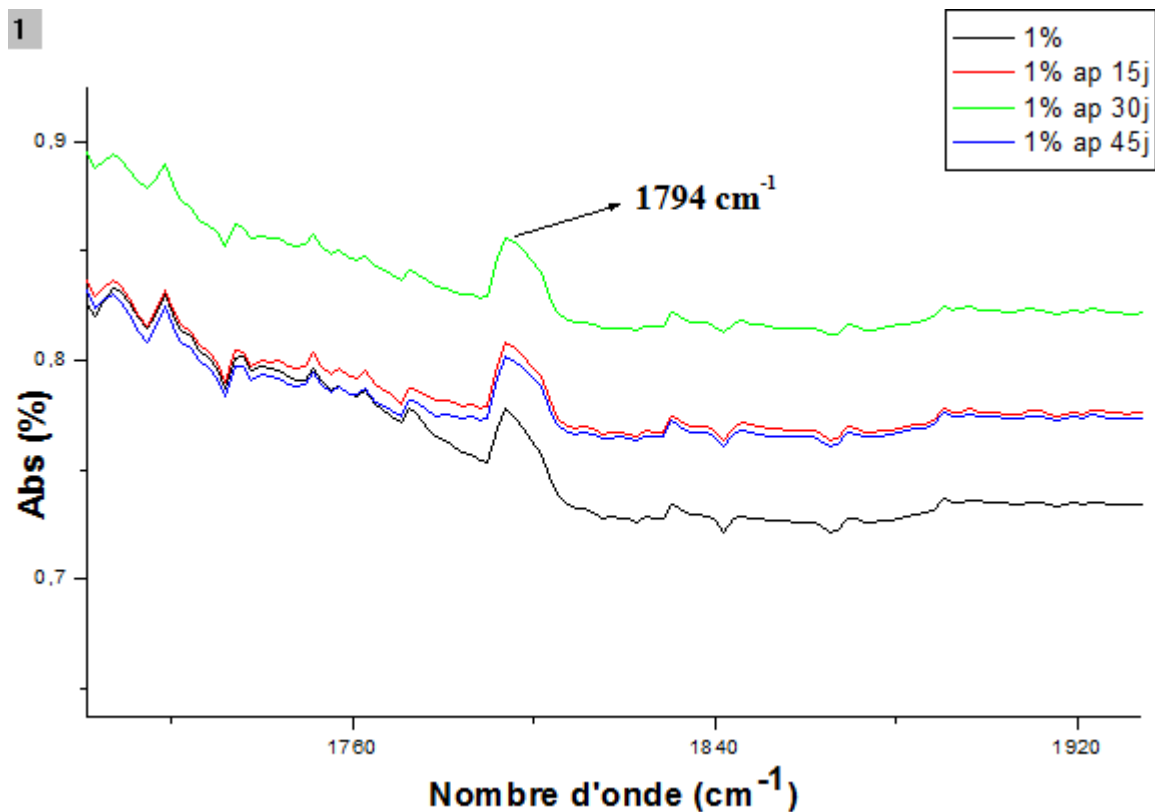


Figure 18 : Spectres IRTF des films PP 1% d'oxydant avant et après différentes durées d'immersion dans l'eau de rivière dans le domaine 1710-1930 cm^{-1} .

Pour l'ensemble des échantillons les bandes d'absorption des groupes carbonyles et hydroxyles existaient avant l'immersion dans l'eau, ce sont les produits de la thermo-oxydation des échantillons à 60°C, suite à des scissions de chaînes.

Par contre, on note que l'intensité des pics correspondants aux groupements carbonyles augmente avec l'augmentation du taux d'oxydant.

Pour évaluer la dégradation des films de PP, nous avons calculé l'indice de carbonyle qui correspond au rapport de l'absorbance du groupe carbonyle (C=O) dans la région (1815-1646 cm^{-1}) sur l'absorbance des groupes méthyle (CH_2) dans la région (3047-2860 cm^{-1}).

IV-2-L'indice de carbonyle

L'indice de carbonyle est une mesure de la concentration des groupes carbonyles dans les films de polypropylène lors de la biodégradation.

$$\text{L'indice de carbonyle (IC)} = A_{(\text{c=o})} / A_{(\text{CH}_2)}$$

$A_{(\text{c=o})}$: absorption des carbonyles (bande localisée dans la région (1815-1646 cm^{-1}))

$A_{(\text{CH}_2)}$: absorption de référence de groupement méthyliques dans la région (3047-2860 cm^{-1}).

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau-3 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène à 0% d'oxydant dans l'eau de mer

Echantillon	0%	0% après 15J	0% après 30j	0% après 45j
$A_{(\text{c=o})}$	0.650795	0.69663	0.682426	0.583177
$A_{(\text{CH}_2)}$	3.74941	3.51998	3.29631	3.13029
IC	0.191071984	0.197348564	0.207027251	0.186301269

Tableau-4 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène de 0% d'oxydant dans l'eau de rivière.

Echantillon	0%	0% après 15J	0% après 30j	0% après 45j
$A_{(C=O)}$	0.650795	0.690737	0.585218	0.623209
$A_{(CH_2)}$	3.74941	3.45346	3.35142	3.79938
IC	0.191071984	0.20001303	0.174617923	0.164029131

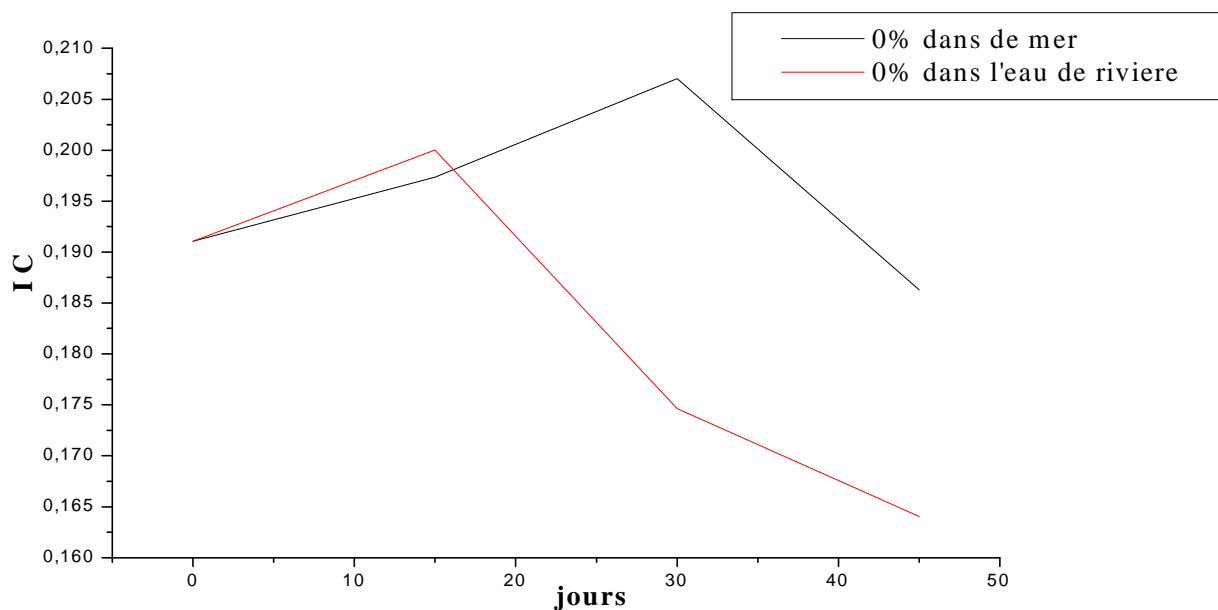


Figure 19 : Indice des carbonyles des films PP a 0% d'oxydant en fonction du temps d'immersion dans l'eau

Tableau-5 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène à 0.5% d'oxydant dans l'eau de mer.

échantillon	0.5%	0.5% après 15J	0.5% après 30j	0.5% après 45j
$A_{(C=O)}$	0.767657	0.770281	0.651961	0.642916
$A_{(CH_2)}$	3.7154	3.51312	3.31351	3.31104
IC	0.2066149	0.21925838	0.196758422	0.194173431

Tableau-6 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène à 0.5% d'oxydant dans l'eau de rivière.

échantillon	0.5%	0.5% après 15J	0.5% après 30j	0.5% après 45j
$A_{(C=O)}$	0.767657	0.831477	0.804031	0.62796
$A_{(CH_2)}$	3.7154	3.5975	3.27879	3.47008
IC	0.2066149	0.231126337	0.245221865	0.196766645

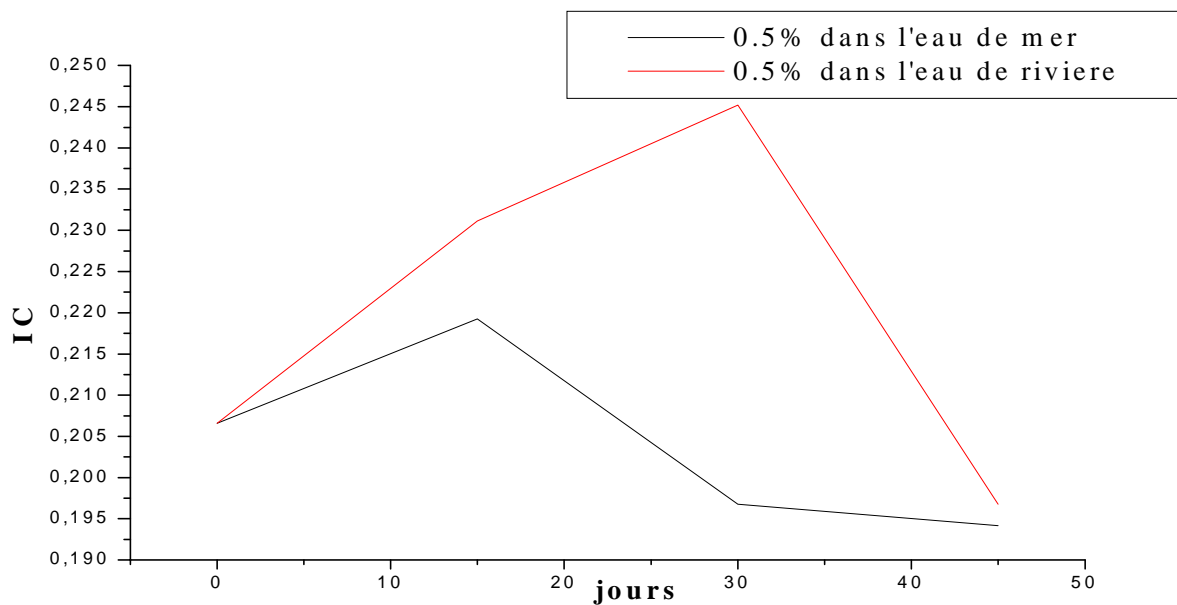


Figure 20 : Indice des carbonyles des films PP à 0.5% d'oxydant en fonction du temps d'immersion dans l'eau

Tableau-7 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène à 1% d'oxydant dans l'eau de mer.

échantillon	1%	1% après 15J	1% après 30j	1% après 45j
$A_{(C=O)}$	0.776856	0.816002	0.792135	0.789049
$A_{(CH_2)}$	3.56476	3.61491	3.52744	3.67541
IC	0.21796592	0.225732314	0.224563706	0.214683259

Tableau-8 : indice de carbonyle de l'échantillon de polypropylène à 1% d'oxydant dans l'eau de rivière.

Echantillon	1%	1% après 15J	1% après 30j	1% après 45j
$A_{(C=O)}$	0.776856	0.808114	0.855826	0.80138
$A_{(CH_2)}$	3.56476	4.13751	3.39629	3.2626
IC	0.21796592	0.195314089	0.25198893	0.245626187

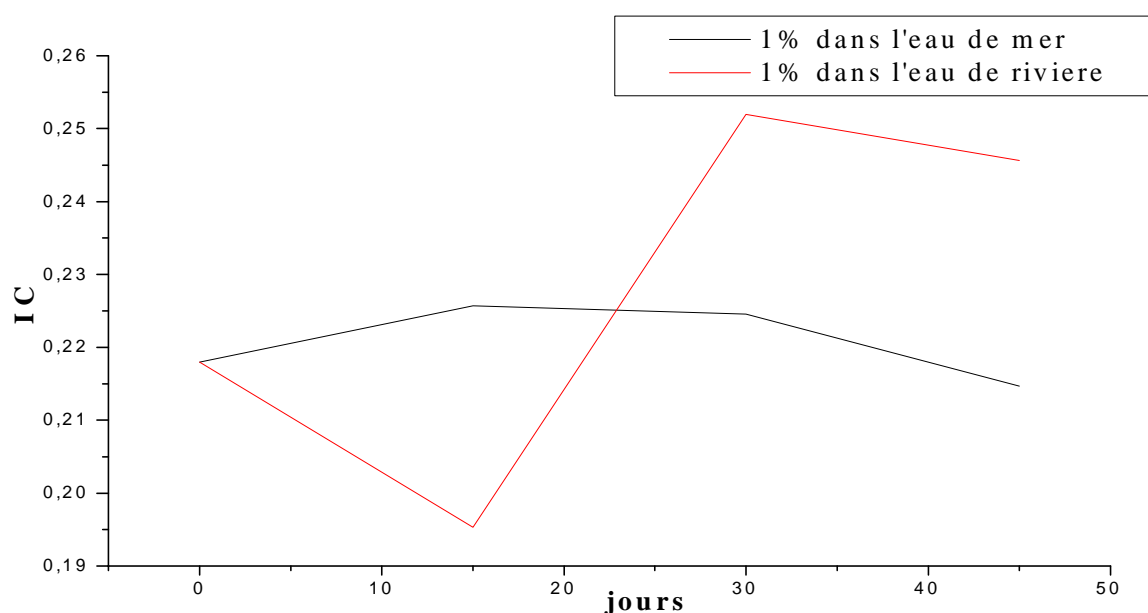


Figure 21 : Indice des carbonyles des films PP à 1% d'oxydant en fonction du temps d'immersion dans l'eau

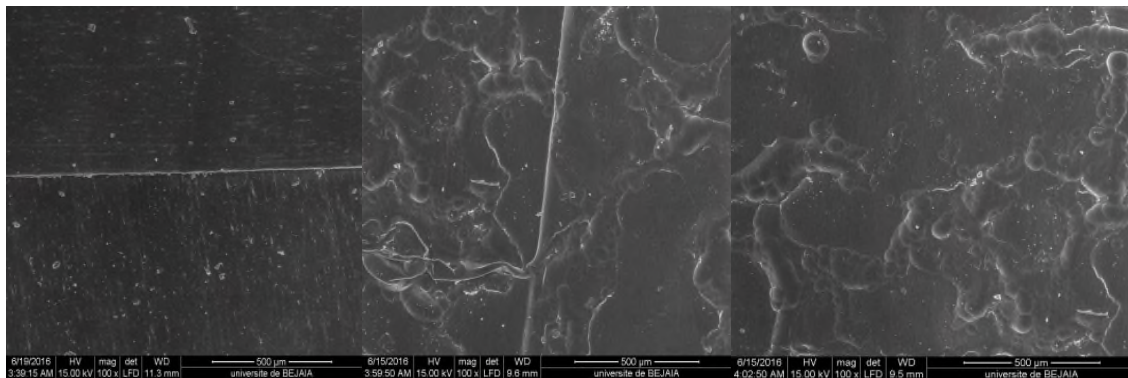
Le taux de carbonyle augmente dès les premiers jours pour la majorité des échantillons, ce qui est dû à l'oxydation, puis il commence à diminuer de 15 à 30 jours, ce taux diminue du moment que les groupements C=O seront de plus en plus assimilés par les micro-organismes. Il est à préciser que dans le cas de l'oxo-biodégradation des polyoléfines l'indice de carbonyle augmente durant la période d'oxydation (photo-oxydation, thermo-oxydation...), et diminue pendant la période de la biodégradation dans l'eau.[39]

On remarque que le taux de carbonyle diminue d'une manière importante dans l'eau de rivière que dans l'eau de mer et cela revient à ce dernier qui est riche en micro-organismes.

IV.3- Résultats MEB

- Echantillon à 0% d'oxydant

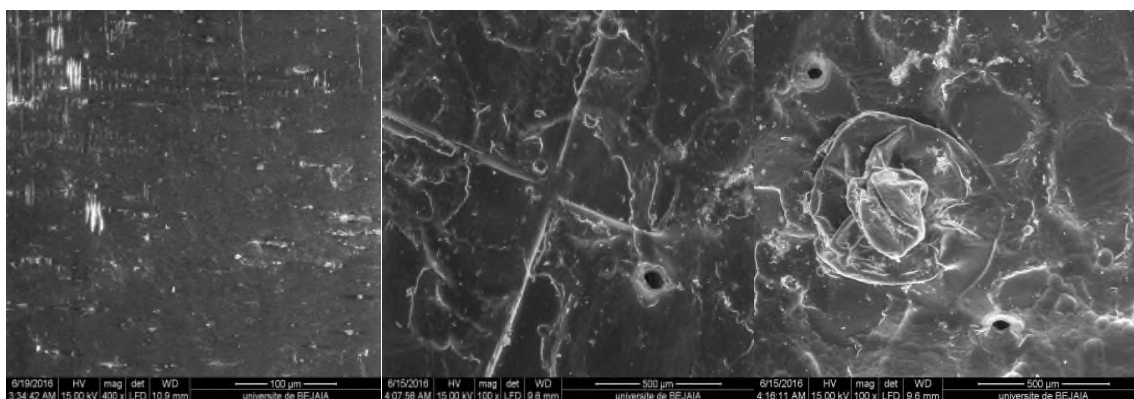
Echantillon	après 45 j dans	après 45 j dans
Témoin 0%	l'eau de mer	l'eau de rivière



Pour les deux milieux on remarque un changement de morphologie

- Echantillon témoin 0.5% d'oxydant.

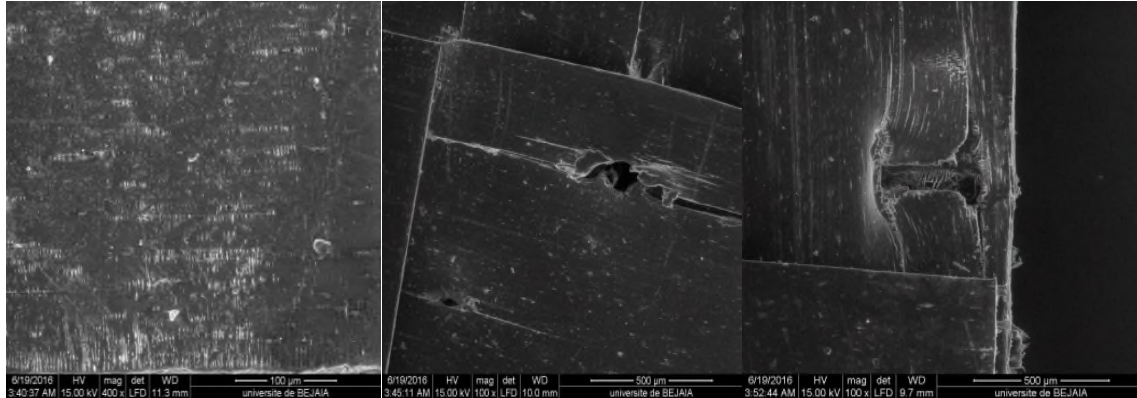
Echantillon	après 45 j dans	après 45 j dans
Témoin 0,5%	l'eau de mer	l'eau de rivière



Apparition des petits trous dans les deux milieux

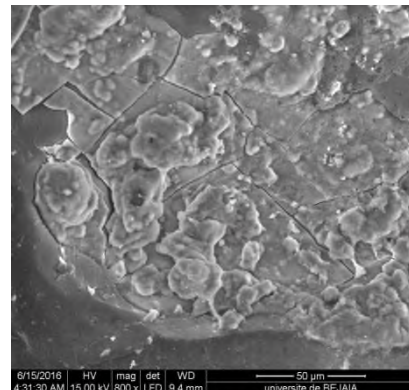
- Echantillon témoin 1% d'oxydant.

Echantillon	après 45 j dans	après 45 j dans
Témoin 1%	l'eau de mer	l'eau de rivière



Après 45 j dans

l'eau de rivière



Après 45 jours d'immersion dans l'eau on remarque des altérations à la surface du polypropylène qui se succèdent par des arrachements de masses, des fissurations et craquelures.

D'après l'analyse microscopie électronique à balayage, on constate :

Une plus grande cristallinité dans les images qui correspond aux pourcentages 0.5% et 1% d'oxydant.

Le changement de morphologie est un peu plus avancé dans les échantillons immergés dans l'eau de rivière que ceux immergés dans l'eau de mer.

La biodégradation interprétée par le changement de morphologie s'accélère au fur et à mesure que le taux d'oxydant augmente.

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons procédé à la dégradation biologique des films de PP 0%, 0.5% et 1% d'oxydant et 1% de stabilisant. Ces échantillons ont déjà subi un traitement thermique dans l'étuve à 60°C pendant 60 jours. Deux techniques ont été utilisées pour la caractérisation des films, telles que l'IRTF et le MEB. L'évaluation de la biodégradabilité des films a été faite dans deux milieux biologiques contenant des enzymes, des champignons ou des bactéries (eau de mer, eau de rivière).

A la fin de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées.

- La perte de masse pour les échantillons émergés dans l'eau de rivière est un peu plus élevée par rapport à celle des échantillons émergés dans l'eau de mer et elle augmente dans les deux milieux avec le temps et le taux d'oxydant.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier a montré des pics caractéristiques des groupes carbonyles et hydroxyles. L'intensité de la bande carbonyle augmente avec l'augmentation de degré d'oxydant.
- Le taux de carbonyle diminue à partir de 15 jours. Ce taux diminue du moment que les groupements C=O seront de plus en plus assimilés par les micro-organismes ce qui signifie que la biodégradation a commencé.
- La Microscopie Electronique à Balayage a montré l'évolution de la biodégradation au niveau de surface des échantillons. On a vu des trous, des gonflements et des fissurations. Ce dernier nous confirme que la biodégradation a eu lieu.

La vitesse de la biodégradation est très lente et les taux de biodégradation obtenus sont très faibles pour tous les échantillons.

Au bout de 45 jours la biodégradation est un peu plus avancée dans les échantillons émergés dans l'eau de rivière par rapport à celle émergés dans l'eau de mer et elle s'accélère au fur et à mesure que le taux d'oxydant augmente.

Perspective

Il sera très intéressant d'étudier la biodégradation de ces films à longue durée pour avoir une dégradation totale et pour voir clairement les changements dans la structure, la morphologie et la composition chimique qui interviennent dans la dégradation biologique de PP.

Références Bibliographiques

- [1] : L. Berreur, B. Maillard, S. Nosperger. N. Consultants, Rapport Final «L'industrie française des matériaux composites : Etude stratégique», (2002)
- [2] : J-M. Bertholt, «Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures», 3^{ème} édition, (1999)
- [3] : E.Schwach, <Etude de systèmes multiphases a base d'amidon de blé plastifié relations structures propriétés approche de la comptabilisation approche de la comptabilisation>, thèse de doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne, (juillet 2004).
- [4] : F.Jbilou, P.Degraeve, I.Sebti, <Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères a base de ressources renouvelables>, Université Claude Bernard Lyon Laboratoire de Recherche en Génie Industriel Alimentaire.
- [5] : L. Zaidi, «Elaboration et caractérisation de matériaux composites », thèse 2005.
- [6] : A. Michel, D. Willis, «Cellulosic fibre for reinforcement. APPITAT», (1978).
- [7] : R. H. Marchessault, B. Fasa, J. F. Revol, «Nascent polyéthylène-cellulose composite. Cellulose Technology», (1978)
- [8] : A.Stanojlovic-davidovic, < Matériaux biodégradables a base d'amidon exposé renforcé de fibres naturelles>, thèses de doctorat, université du sud toulon-var, décembre (2006).
- [9] : M.Carrega <Les polymères, de la molécule a l'objet>, Eddition EDP science, (avril 1999).
- [10] : P.Combette, I.Ernoult, <physique des polyesters structure, fabrication, emploi> HERMANN EDITEUR, (2005).
- [11] : M.Carrega et coll, Matériaux industriels polymères, Edition DUNOD (juin 2000-octobre 2003).
- [12] : N.Djama, Cours polymères III, Master II Chimie des Matériaux, Université Abderrahmane Mira, Béjaia, (2016-2017).
- [13] : Encyclopédie ENCARTA 98. Microsoft copyright BIOTEL (1999-2000).
- [14] : Robert «Les matières plastiques : présentation, fabrication et transformation».
- [15] : H. Lapeyre, « Technique de l'Ingénieur » A3320, 1-12.

- [16] : A. Benhamida, Thèse de magister « Etude de mélanges polymères de PEHD/PET vierges et recyclés et de composites de PEBD chargés de farine de Grignon d'olive », Mars 2004.
- [17] : J. Verdu, «Vieillissement des plastiques», Edition Afnor technique, Paris (1984).
- [18]: F. Gugumus, «Reexamination of thermal oxidation reaction of polymers, thermal oxidation of PE», Polymer Degradation and stability, 76 (2002) 329-340.
- [19]: F. Gugums, «Thermooxydative degradation of polyolefins in the solid state, Part 2 : Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation», Polymer Degradation and Stability, 52 (1996) 145-157.
- [20]: M. Hogos, «Role of the interface dynamic», Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 1433-1442.
- [21]: H. Nakatani, S.Suzuki, T.Tanaka, M.Terano, «New kinetic on the mechanism of thermal oxidative degradation of PP with various tacticities», Polymer, 46 (2005) 12366-12371.
- [22]:F. Gugums, «thermooxydative degradation of polyolefins in the solid state, 6 Kinetics thermel oxidation of polypropylène», polymer Degradation and Stability, 62 (1998) 235-243.
- [24]: M. Kato, Z.Ozawa, «Effect of stereoregularity on thermooxidative degradation of polypropylene», Polymer Degradation and Stability, 65 (1999) 457-461.
- [23] :F. Lakhdari, « Synthèses De Polymères Photorésistants », Université des sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf mémoire de magister (juin 2008).
- [25]: M. Elvira, P.Tiemblo, J.M.Gomez-Elvira, «Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study», Polymer Degradation and Stability, 83 (2004) 509-518.
- [26]: N. Olivares, P. Tiemblo, J.M.Gomez-Elvira, «Physicochemical processes along the early stages of the thermal degradation of isotactic polypropylene I. Evolution of the gamma relaxation under oxidative conditions», Polymer Degradation and Stability, 65 (1999) 297-302.

- [27]: A. B. Mathur, G. N. Mathur, «Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene film: Structural changes and its correlation with properties», *Polymer*, 23 (1982) January.
- [28]: M. S. Rabello, J.R. White, «The role of physical structure and morphology in the photodegradation behavior of PP», *Polymer Degradation and stability*, 56 (1997) 55-73.
- [29]: J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian, M. Raab, «Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV light», *European polymer journal*, 40 (2004) 2731-2738.
- [30]: J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, P. R. Griffiths, «Wood plastic composites weathering: visual appearance and chemical changes», *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 1405-1414.
- [31]: Sophie Grima, thèse de doctorat, «Biodégradation de matériaux polymères a usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de teste, analyse des produits de dégradation et impact environnemental», 2002, Université de Toulouse (France).
- [32]: Antoine Longieras, these de doctorat, «Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost», Université de Reims Champagne Ardenne (2005).
- [33]: Gerald Scott, «Consultation to the polymer industry», the Philosophy and practice of degradable plastics, Aston University, Birmingham (2005).
- [34]: David M. Wiles, Gerald Scott, «Polyolefins with controlled environmental degradability», *Polymer degradation and stability*, Vol91, 1581-1592 (2006).
- [35]: Mark Orhan, JasnaHernivice, etHanafeByyukgungor, «Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil condition», *ActaChim. Slov*, Vol51, 579-588 (2004).
- [36]: Taylor et Francis, A Review of plastic Waste Biodegradation, «Critical Reviews in Biotechnology», Vol25, 243-250 (2005).
- [37]: Pierre Feuilloey, Guy César, LudovicBenguigui, Yves Grohens, Isabelle Pillin, HillinBewa, Sandra Lefaux, and MouniaJamel, «Degradation of Polyethylene Designed

for Agricultural Purposes», Journal of polymers and the environment, Vol13, N°4 (2005).

- [38]: Nabila Rouba, mémoire de magister, «Etude de la biodégradation de films de polyéthylène basse densité/amidon», 2003, Université de Bejaia (Algérie).
- [39] : A. Ammala et al. An overview of degradation and biodegradable polyolefins. Progress in Polymer Science Vol36, 1015-1049 (2011).
- [40] : S. Devisme, «Contribution à l'étude de l'extrusion couchage du polypropylène sur l'aluminium», These doctorat, Ecole des mines de paris (2006).
- [41] : Z. Amalou, « Contribution à l'étude de la structure semi cristalline des polymères a chaines semi rigides », These doctorat, université bruxelles (2006).
- [42] : A. Koubaa, A. Cloutier, E. Villeneuve, «Potentiel de l'écorce pour la fabrication de panneaux composites par extrusion», Présentation au 72^e congrès de l'ACFAS, Montréal, 10-14 mai (2004).
- [43] : J. L. Bowyer, «Le bois et ses usages», 4^{ème} édition, Centre collégial de développement de matériel didactique (CCDMD), Canada (2005).
- [44] : J. P. Deng, W. T. Yang, B. Ranby. Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge transfer complex II. J. App. Sci. Vol 77, 1522-1531, (2000).
- [45] : R. Jenkins, R. L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley and Sons, New York, (1996).
- [46] : Emo Chiellini. Andrea Corti. Salvatore D'antone. «Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers – biodegradation behaviour of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium», ScienceDirect, polymer degradation and stability 92 (2007) 1378-1383.

Historique

Les matières plastiques sont pratiquement nées avec le 18^{ème} siècle, les matériaux plastiques les plus importants existaient à base de matières naturelles : le celluloid ou nitrate découvert et mit au point par John Wesley Yatt, utilisé pour la fabrication des boules de billards, autres applications dans les jouets, les vêtements, des peintures et des vernis. En 1899, une résine appelée Galalithe, obtenue par action de l'aldéhyde formique sur la caséine du lait, utilisé principalement comme bec de canne de parapluie.

En 1909, un chimiste Belge Baekeland a marqué l'ère de la matière plastique par sa découverte de la résine formo-phénoliques, dont elle est mise en œuvre dès 1920, commercialisé sous le nom Bakelita.

En 1940 à 1955, naît industriellement et croit rapidement en France la première matière thermoplastique PVC utilisée à grande échelle. En Allemagne se développent les caoutchoucs synthétiques, en Amérique apparaît le premier polyamide (nylon).

En 1950, on assiste au développement des transports de l'automobile et au besoin croissant en pétrole comme source d'énergie. La pétrochimie permet alors la naissance d'une multitude de matériaux thermoplastiques, dérivés des carbures oléfiniques, obtenus par cracking des produits pétroliers (éthylène, propylène, benzène, acétylène, phénol ...). Tous ces produits servent de base à de nombreuses synthèses de matières plastiques [3,4].

Depuis une quarantaine d'années, on connaît un regain d'intérêt pour le remplacement des dérivés pétrochimiques par des ressources renouvelables. C'est ainsi que mises à part les applications alimentaires, la matière végétale a été utilisée, entre autres pour la fabrication de matériaux et pour l'obtention de produits chimiques et combustibles. A la fin des années 70 de nombreuses recherches ont été menées sur la modification des fibres, soit par traitement chimique ou simplement par addition d'un agent modifiant. En effet, les premières études sur les polymères chargés avec des fibres de bois traités remontent à 1978. A ceci, il faut ajouter un souci du respect de l'environnement (recyclage, biodégradation ...) de plus en plus présent dans les pays industrialisés et en voie de développement [5 ,6 ,7].