

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A MIRA-BEJAIA



Faculté des sciences et technologies

Département de génie de procédés

Mémoire de fin de Cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Génie des matériaux

Thème :

**Étude d'enfouissement d'un blend à base d'un
bio-polymère**

Présenté par :

M^{elle} HAFIANE Meriem

M^{elle} HACHEMI Amel

Devant le jury composé de

Chadia IHAMOUCHEM

Djamila KERROUCHE

Noura HAMOUR

Présidente

Examinatrice

Promotrice

Année universitaire : 2021-2022

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères, tout d'abord au « BON DIEUX » pour la patience et la santé qu'il nous a offerte tout au long de nos études.

Nous tenons à exprimer nos profondes gratitudees pour avoir accepté de diriger ce travail, ses conseils et sa patience

*Nous offrons notre gratitude à notre promotrice
Mme Hamour Noura*

pour sa disponibilité, son aide, et d'avoir met toute la documentation nécessaire à notre disposition

Nos vifs remerciements aux membres de jurys de bien vouloir accepter d'évaluer notre travail

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite

et tout mon respect : mon cher père SAID

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse :
mon adorable mère KARIMA.*

*A ma chère sœur KATIA et mon bien-aimé M. CHALAL qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.
Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

*A mon adorable petit frère YUCEF qui sait toujours comment
Procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

*A mes grands-parents, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une
longue et joyeuse vie*

A tous les cousins, les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.

*Merci pour leurs amours et leurs encouragements.
Sans oublier ma binôme AMEL pour son soutien moral, sa patience et sa
compréhension tout au long de ce projet*



- Meriem -

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père HASSSEN

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère FARIDA.

A ma chère sœur NARIMENE et son mari SID ALI qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mon adorable petit frère SOUFIANE qui sait toujours comment Procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.

A mon adorable cousine CHANEZ qui sait toujours m'apporter le sourire

A mon grand-père, mes grands-mères, mes oncles et mes tantes. Que Dieu leur donne une longue et joyeuse vie

A tous les cousins, les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant.

*Merci pour leurs amours et leurs encouragements.
Sans oublier ma binôme MERIEM pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet*



- Amel -

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Dédicace

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Liste d'abréviation..... | 8 |
| Liste des tableaux | 9 |
| Liste des figures..... | 10 |
| Introduction Générale..... | 1 |

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les polymères

| | |
|---|----|
| Introduction | 6 |
| I.1. Les polymères non biodégradables | 6 |
| I.2. Les bio polymères | 14 |

Chapitre II

Mélanges des polymères

| | |
|--|----|
| II.1. Historique..... | 28 |
| II.2. Définition | 28 |
| II.3. Les différents mélanges de polymères | 28 |
| II.4. Intérêt des mélanges de polymères | 29 |
| II.5. Méthodes de préparation des mélanges polymériques..... | 30 |
| II.6. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes | 30 |
| II.7. Le dioxyde de Titane TiO ₂ | 33 |
| II.8. Mélanges PHBV/polymères..... | 37 |

Chapitre III

La biodégradation

| | |
|--|----|
| III.1. Définition de la biodégradation | 43 |
| III.2. Mécanisme général de la biodégradation des polymères..... | 43 |
| III.3. Facteurs de la biodégradation | 44 |

Sommaire

| | |
|--|----|
| III.4. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation..... | 46 |
| III.5. Les centres d'enfouissements techniques | 48 |

Partie pratique

Chapitre IV

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| IV.1. Présentation des produits utilisés | 62 |
|--|----|

Chapitre V

Résultats et Discussion

| | |
|---|-----------|
| V.1. Évaluation de la biodégradation des films dans l'enfouissement | 72 |
| Conclusion Générale | 87 |
| Tables des matières..... | 89 |

Liste d'abréviation

Liste d'abréviation

PHBV: poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

PP : Polypropylène.

PVC : Polychlorure de vinyle

UV : rayonnement ultraviolet

IRTF: Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier

ASTM: American Society for Testing and Materials

PLA: Polylactides

PHA: Poly (hydroxyalcanoates)

PHV: Poly3-hydroxyvalérate

PHB: Poly (3-hydroxybutyrate)

PHPV: Persistent Hyperplastic Primary Vitreous

PET :Poly éthylène téréphtalate

PS :Polystyrène

PCL: Polycaprolactone

PE: Polyéthylène

TiO₂: Le dioxyde de titane

AM: Anhydride Maléique

HNT: Halloysite

ATG: Analyse Thermogravimétrique

CET :Centre d'Enfouissement Technique

CSD :Centre de Stockage des Dechets

PEHD: Polyethylene a Haut Densité

ASTM: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastis by Extrusion
Plastomer

Liste des tableaux

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| <i>Tableau 1: Propriétés du polypropylène</i> | 12 |
| <i>Tableau 2: Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de titane [15].</i> | 34 |
| <i>Tableau 3: Quelques propriétés du TiO₂. [17].....</i> | 35 |
| <i>Tableau 4: Propriétés du PHBV</i> | 62 |
| <i>Tableau 5: Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P).</i> | 63 |
| <i>Tableau 6: Caractéristiques de l'anhydride maléique.</i> | 64 |
| <i>Tableau 7: Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle</i> | 65 |
| <i>Tableau 8: Différentes formulations préparées.....</i> | 66 |

Liste des figures

Liste des figures

| | |
|---|----|
| <i>Figure 1 : Structure chimique du polypropylène (pp)</i> | 6 |
| <i>Figure 2 : Polymérisation de polypropylène</i> | 7 |
| <i>Figure 3 : Structure du polypropylène</i> | 7 |
| <i>Figure 4 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène atactique. [5]</i> | 7 |
| <i>Figure 5 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène isotactique. [6]</i> | 8 |
| <i>Figure 6 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène syndiotactique. [7]</i> ... | 8 |
| <i>Figure 7 : A gauche : la structure hélicoïdale de polypropylène isotactique avec des positions « descente » des groupes méthyle (sphères noires). A droite : la représentation de la même hélice dans une barre triangulaire d'après Cowie</i> | 8 |
| <i>Figure 8 : Morphologies se développant dans un écoulement</i> | 9 |
| <i>Figure 9 : Morphologie en "shish-kebab"</i> | 9 |
| <i>Figure 10 : Organigramme des différentes familles de bio polymères.</i> | 16 |
| <i>Figure 11 : Structure chimique de PHBV</i> | 20 |
| <i>Figure 12 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligenes eutrophus.</i> | 21 |
| <i>Figure 13 : Structure générale des PHA.</i> | 21 |
| <i>Figure 14 : Propriété et applications (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).</i> | 23 |
| <i>Figure 15 : Phases cristallographiques du TiO₂ (a) rutile, (b) anatase, (c)columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti. [16].</i> | 35 |
| <i>Figure 16 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV. [18]</i> | 36 |
| <i>Figure 18 : L'enfouissement des déchets ultimes</i> | 48 |
| <i>Figure 19 : Casier en service (Originale, 2017)</i> | 52 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| <i>Figure 20 : Géo membrane et géotextile (Originale, 2017)</i> | 53 |
| <i>Figure 21 : Réseau de drainage des lixiviats (Originale, 2017)</i> | 54 |
| <i>Figure 22 : Les granulés du PHBV vierge.</i> | 62 |
| <i>Figure 23 : Les granulés du PP vierge</i> | 63 |
| <i>Figure 24 : L'anhydride maléique (AM)</i> | 64 |
| <i>Figure 25 : Structure moléculaire du peroxyde benzoyle</i> | 65 |
| <i>Figure 26 : La photo de la mini extrudeuse avec presse d'injection</i> | 66 |
| <i>Figure 27 : Spectromètre infrarouge</i> | 69 |
| <i>Figure 28 : Perte de masse des mélanges PP/PHBV/TiO₂/AM en fonction du temps dans l'enfouissement.</i> | 73 |
| <i>Figure 29 : Spectre IRTF du PHBV avant (F1) et après (F1') biodégradation</i> | 74 |
| <i>Figure 30 : Spectre IRTF du PP avant (F2) et après (F2') biodégradation</i> | 75 |
| <i>Figure 31 : Spectre IRTF du PHBV/PP avant (F3) et après (F3') biodégradation.</i> | 76 |
| <i>Figure 32 : Spectre IRTF du PHBV/PP/TiO₂ avant (F4) et après (F4') boue activée....</i> | 77 |
| <i>Figure 33 : Spectre IRTF du PHBV/PP/AM/TiO₂ avant (F5) et après (F5') biodégradation</i> | 77 |
| <i>Figure 34 : Spectre IRTF du PHBV/PP/AM avant (F6) et après (F6') biodégradation.</i> | 78 |
| <i>Figure 35 : Photo des échantillons avant et après biodégradation.</i> | 80 |
| <i>Figure 36 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur le module de Young de différentes formulations.</i> | 82 |
| <i>Figure 37 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur l'allongement à la rupture de différentes formulations.</i> | 82 |
| <i>Figure 38 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur la contrainte à la rupture de différentes formulations.</i> | 83 |

Liste des figures

| | |
|---|-----------|
| <i>Figure 39 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur l'indice de fluidité de différentes formulations</i> | <i>84</i> |
|---|-----------|

Introducción General

Introduction Générale

Ces dernières années, un fort engouement est apparu quant au développement de polymères biodégradables. Dans ce contexte, la promotion de matières plastiques fabriquées à partir d'agro-ressources et devenue une priorité réelle car elle représente un enjeu majeur qui, d'une part, offre une alternative aux polymères synthétiques issus de la pétrochimie et d'autre part, permet de réduire la pollution en raison de leur biodégradabilité [1].

Cependant, la plupart des matériaux d'origine naturelle existant actuellement, ont de manière générale, des propriétés limitées et par conséquent, ils n'ont pas réussi à s'établir à l'échelle commerciale. Pour leur application, les bio polymères nécessitent soit d'être chimiquement modifiés, soit d'être mélangés avec d'autres matériaux polymères afin d'améliorer par exemple les propriétés mécaniques ou encore de réduire la sensibilité à l'humidité [2].

Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) PHBV est un polymère appartenant à la classe des bio polyesters. Sa fragilité combinée à ses mauvaises propriétés thermiques et barrière continuent à entraver son application commerciale à grande échelle et à empêcher son accès à de nombreux secteurs industriels [3]. En conséquence, les tentatives visant à la modification du PHBV ne cessent de susciter l'intérêt des chercheurs qui aspirent à élargir son éventail d'applications pour des considérations aussi bien économiques qu'environnementales. Dans ce contexte, les mélanges de PHBV avec des polymères synthétiques classiques ont constitué un axe d'étude attrayant et ont révélé des combinaisons ayant des performances très intéressantes, notamment celles avec le polypropylène (PP) [4], le polyéthylène à basse densité, le polyamide et le polycarbonate (PC) [5]. Par ailleurs, les problèmes dus à l'incompatibilité du PHBV avec les polymères auxquels il a été mélangé ont été surmontés en faisant appel à diverses techniques de comptabilisation réactive et non réactive et ce pour rendre les mélanges biodégradables obtenus concurrentiels avec les matériaux présents sur le marché des matières plastiques [6].

Le domaine des polymères a aussi connu un essor considérable après l'incorporation des charges (TiO_2) [7]. L'ajout de ces particules présente également un avantage consistant en leur contribution appréciable dans la promotion de la biodégradation des polymères [8].

Le mélange (PP/PHBV) est largement utilisé dans la conception de films pour emballage et ensilage. L'association du PHBV à ce mélange pourrait permettre d'une part, d'assurer une plus large diffusion de ce polymère dans divers secteurs industriels et d'autre

part, modifier les propriétés du PHBV et du mélange de polypropylène pour les promouvoir à d'autres applications, surtout que leur combinaison présente aussi l'avantage d'être biodégradable.

Ce travail vise essentiellement l'étude de la biodégradabilité du polypropylène (PP) et le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (PHBV), déjà largement commercialisés dans les secteurs agricoles, et leurs mélanges préparés à l'état solide. Pour cela, les matériaux élaborés ont été enfouis dans un sol de décharge. Les phénomènes de biodégradation et/ou dégradation ont été mis en avant par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), test de traction, analyse rhéologique et par une évaluation visuelle de la surface des films.

Ce travail s'articule autour de Cinq chapitres :

Le premier chapitre : Une partie théorique qui sera consacré en premier lieu à une étude bibliographique, des généralités sur les polymères.

Le deuxième chapitre : présente les mélanges des polymères, leurs morphologie, stratégie de comptabilisation et en particulier les mélanges à base de PHBV et une étude bibliographique sur le dioxyde de titane, du point de vue des propriétés structurales et générales.

Le troisième chapitre : consacré à la biodégradation (mécanisme général de la biodégradation des polymères et les facteurs de la biodégradation). Et d'une généralité sur les centres d'enfouissement techniques.

Les quatrièmes et cinquièmes chapitres : sont consacrés à la présentation du protocole expérimental décrivant le mode d'élaborations différentes échantillons ainsi que la présentation des différentes méthodes de caractérisation et les résultats obtenus par IRTF, la perte de masse, les essais de traction et l'indice de fluidité. Et on termine notre mémoire par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] : **K. Fukushima, D. Tabuani, M. Arena, M. Gennari et G. Camino**, «Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) nanocomposites», *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 73, pp 540–549, 2013.
- [2] : **K.M. Madhavan Nampoothiri, N. Nair et John P.**, «An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 8493-8501, 2010.
- [3] : **M. Kumar, S. Mohanty, S.K. Nayak et M.R. Parvaiz**, «Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites», *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp 8406-8415, 2010.
- [4] **F. Rezgui, C. G'Sell, A. Dahoun, J.M. Hiver et T. Sadoun**, «Plastic deformation of low density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 1: Microstructural analysis and tensile behavior at constant true strain-rate», *Polymer Engineering & Science*, Vol. 51, pp 117–125, 2011.
- [5] **K.S. Anderson, S.H. Lim et M. A. Hillmyer**, «Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene», *Journal of Applied Polymer Science*, pp 3757–3768, 2003.
- [6] **Y. Wang et M.A. Hillmyer**, «Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends», *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, pp 2755-2766, 2001.
- [7] : **Carmen Fonseca, Almudena Ochoa, Maria Teresa Ulloa, Eduardo Alvarez, Daniel Canales, Paule A. Zapata**, Poly(lactic acid)/ TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials, *materials science and engineering C 57 (2015) 314-320*.
- [8] **Q. Zhou et M. Xanthos**, «Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 93, pp 1450–1459, 2008

Partie théorique

Chapitre I
Généralités sur les
polymères

Introduction

Un polymère est appelé aussi macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grandes taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Distingue deux catégories de polymères dégradables et non dégradables. Dans ce chapitre on va parler sur les polymères biodégradables (PHBV) et non dégradables (PP) : leurs propriétés, leurs domaines d'applications ainsi leurs structures chimiques et nous allons étudier le mélange de PHBV avec d'autres polymère.

I.1. Les polymères non biodégradables

Les polymères non dégradables sont des polymères issus de la pétrochimie comme les polymères traditionnels (les polyoléfines) qui sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins résultants de la polymérisation d'oléfines c'est-à-dire des monomères hydrocarbonés, exemples polyéthylène, polystyrène, PVC...

I.1.1. Le polypropylène (PP)

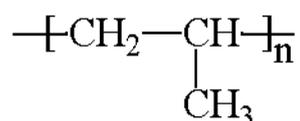


Figure 1 : Structure chimique du polypropylène (pp)

Le polypropylène noté PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines, est un polymère recyclable. Il provient de la polymérisation en chaîne du monomère propylène. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène Ziegler Natta à une pression modérée de 1 à 5 MPa et à une température de 50 à 110 °C et qui conduit à l'obtention de conformation isotactique ou syndiotactique, mais la forme isotactique est la plus répandue. [1,2]

Le polypropylène peut être représenté par la formule générale suivante :

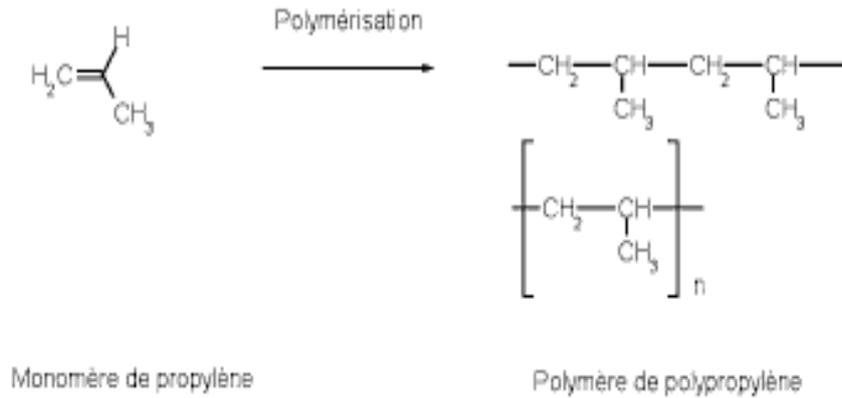


Figure 2 : Polymérisation de polypropylène

Avec n compris entre 5000 et 10000. [3,4]

La structure du polypropylène est représentée dans la figure 3.

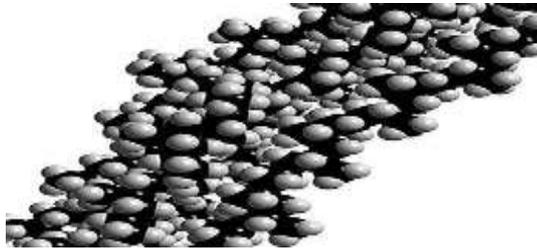


Figure 3 : Structure du polypropylène

I.1.2. Structure moléculaire du polypropylène (PP)

Selon la répartition des groupements méthyles (CH₃) et des atomes d'hydrogène par rapport à l'axe de la chaîne carbonée. Un PP est atactique (figure I.1.4) s'il n'a pas de tacticité, c'est –à-dire par l'ordre stérique : les monomères étant disposés statistiquement dans l'espace les uns par rapport aux autres. Un PP est dit isotactique (figure I.1.5) si les radicaux méthyles sont situés du même côté du plan. Un PP est dit syndiotactique (figure I.1.6) si les radicaux méthyles sont répartis alternativement de part et d'autre du plan du squelette. Seules les chaînes isotactiques et syndiotactiques ont la possibilité de s'ordonner les unes par rapport aux autres pour former un cristal. [5,6,7]

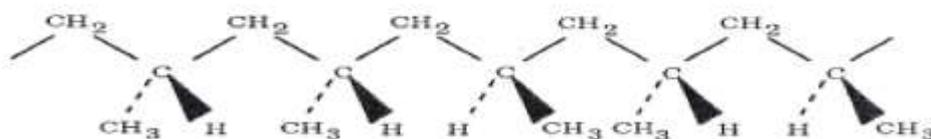


Figure 4 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène atactique. [5]

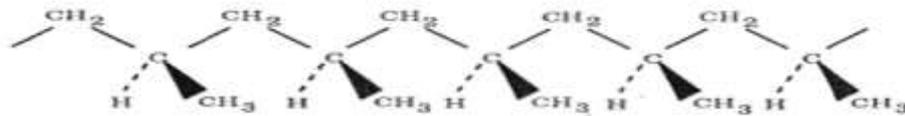


Figure 5 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène isotactique. [6]

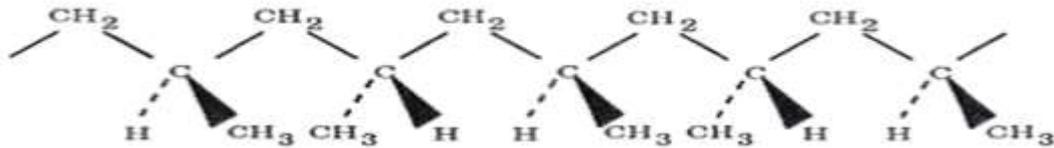


Figure 6 : Structure représentative d'une chaîne de polypropylène syndiotactique. [7]

I.1.3. Structures cristallines du polypropylène (PP)

Le polypropylène isotactique est un polymère avec un certain nombre de modifications cristallines [8]. Dans toutes les structures cristallines, la chaîne est emballée dans la lattice comme une hélice de conformation gauche ou droite (ou les deux) - soit avec un « haut » ou la position « bas » des groupes méthyle (voir la figure 7 pour une hélice avec la position « bas » des groupes méthyle). La figure 7 montre les contours de l'hélice comme une barre triangulaire. Cette représentation est utilisée dans la description des phases cristallines de polypropylène.

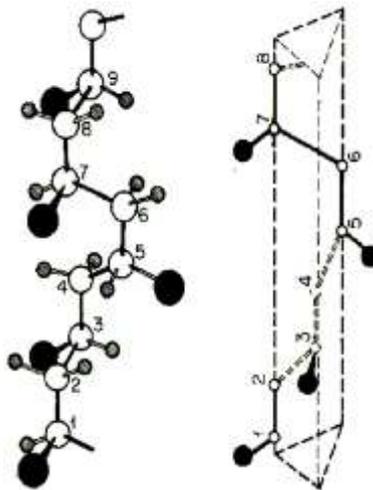


Figure 7 : A gauche : la structure hélicoïdale de polypropylène isotactique avec des positions « descente » des groupes méthyle (sphères noires). A droite : la représentation de la même hélice dans une barre triangulaire d'après Cowie.

I.1.4. Morphologie semi cristalline du polypropylène

I.1.4.1. Structure des pièces injectées

Un polypropylène semi cristallin possède localement un arrangement périodique dont l'unité de base est une lamelle cristalline d'épaisseur environ 100Å. La phase amorphe est constituée de parties mobiles des extrémités de chaînes, de boucles de repliement et de molécules indépendantes. Au cours de la cristallisation, les lamelles cristallines s'organisent selon un arrangement radial pour former des sphérolites dont la taille varie de quelques microns à quelques centaines de microns de diamètre. Les sphérolites de la phase α et β ne sont pas topologiquement identiques [9].

I.1.4.2. Conditions mécaniques

Lors d'un écoulement, les chaînes macromoléculaires s'orientent entraînant la formation de morphologies particulières. Le premier effet de l'orientation moléculaire sera d'augmenter le nombre de germes, voire de les aligner. Il résulte de l'augmentation de leur nombre, une diminution de la taille moyenne de sphérolites. Dans la phase de croissance et selon la nature et l'intensité de l'écoulement, la cristallisation du polymère fait apparaître une morphologie de sphérolites (en particulier à cœur), sphérolites aplatis en ellipsoïdes, disques en gerbe ou cylindrites (Figure 8). Une morphologie fibrillaire et lamellaire est également observée et est connue sous l'appellation "shish-kebab"[10] (Figure 9).

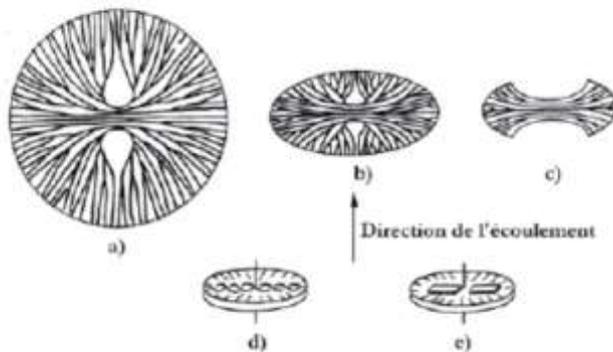


Figure 8 : Morphologies se développant dans un écoulement



Figure 9 : Morphologie en "shish-kebab"

I.1.4.3. Conditions thermiques

Les conditions de refroidissement (plus ou moins rapides) contrôlent en partie le nombre de germes et le taux de cristallinité. De plus, un fort gradient thermique peut modifier

la géométrie de croissance du fait des variations de vitesse. Les sphérolites dégènèrent vers une forme parabolique ou "comètes". Proche de la surface, les effets conjugués de la température et de la germination, due à la paroi du moule, contribuent quelquefois à l'apparition de zones transcristallines (croissance préférentielle des entités cristallines perpendiculairement à la paroi des outillages de mise en forme).

De par la nature même du procédé d'injection, la morphologie des pièces mises en forme peut faire intervenir tout ou une partie de ces microstructures dans une organisation globalement multicouche. Les strates sont parallèles à la direction de l'écoulement. Si le refroidissement est symétrique, les strates sont symétriques par rapport au plan médian de la pièce. Le nombre de ces couches entre la surface et le centre varie dans la littérature entre trois et cinq. Dans tous les cas, on distingue :

➤ **Zone de peau**

La peau est constituée du polymère qui aurait cristallisé au cours de l'écoulement. Dans cette zone, le polymère est fortement orienté dans le sens de l'écoulement (ayant subi l'effet "fontaine") et est également sollicité en cisaillement en amont du front de remplissage. La densité et donc la cristallinité en peau serait plus faible qu'à cœur et diminuerait en s'éloignant de la buse d'injection. Du point de vue morphologique, la zone de surface d'un polypropylène injecté peut être divisée en sous-zones : une zone de trempe sans morphologie apparente et une zone de cisaillement et de gradient thermique de "comètes" de faibles dimensions alignées en rangs parallèles à la direction de l'écoulement.

➤ **Zone de cœur**

Le cœur est isolé du refroidissement brutal subi par la couche solidifiée au contact du moule. Le polymère cristallise donc dans des conditions de plus faibles écoulement et vitesse de refroidissement, mais de plus forte pression (compactage) que le reste de la pièce. La cristallisation a donc lieu sans orientation moléculaire privilégiée. Elle conduit à la formation de sphérolites plus grossiers que dans les autres strates de la pièce injectée.

➤ **Zone intermédiaire**

Les zones de surface et de cœur peuvent être éventuellement séparées par une zone médiane. La morphologie des entités cristallines dans cette zone est très sensible à la nature du polymère et aux conditions d'injection. Le polymère aurait cristallisé subissant un

écoulement de cisaillement, ce qui induit la formation de strates alignées formées de sphérolites dont la taille augmenterait en s'approchant du cœur.

L'influence du gradient thermique est perceptible et induirait la formation de morphologies en "comètes". Il est bien souvent difficile de délimiter ces trois zones étant donné l'évolution des morphologies à l'intérieur de chacune d'entre elles. La nature du polymère, la géométrie de la pièce ainsi que les conditions d'injection peuvent profondément perturber la morphologie cristalline des pièces. Ainsi certaines de ces zones peuvent ne pas se former et les morphologies peuvent ne pas être discernables par microscopie optique. La structure multicouche des pièces injectées est un facteur incontournable pour la compréhension du comportement sous sollicitation du polypropylène. Viana et al. Soulèvent la compétition entre deux phénomènes antagonistes au cours de la déformation d'un copolymère polypropylène/éthylène selon les conditions de sa mise en forme par injection : l'amplification de la ductilité avec la taille des sphérolites à cœur (favorisée par un taux de refroidissement faible) et son atténuation si l'orientation de la peau est notable (favorisée par un taux de refroidissement important). Ainsi dans la première configuration, le comportement du cœur prédomine et au contraire le comportement des peaux devient décisif si celles-ci sont fortement orientées. Plusieurs auteurs dont Aurrkoetxea et al. Relèvent également la différence du comportement à la rupture de la peau et du cœur des pièces injectées. En effet, la peau peut se comporter d'une manière plus ductile ou plus fragile que le cœur selon les conditions de mise forme et la géométrie du moule [10].

I.1.5. Les propriétés d'usage des polypropylènes

I.1.5.1. Propriétés physiques

Masse volumique : le PP est le plus léger des thermoplastiques courants, avec une masse volumique de 0,905 g/cm³.

Perméabilité : le PP est perméable aux gaz, sauf à la vapeur d'eau. La perméabilité décroît lorsque le taux de cristallinité augmente [11].

I.1.5.2. Propriétés mécaniques

Caractéristique en traction : La cristallinité élevée du PP lui confère de bonnes propriétés lorsqu'il est soumis à des efforts de tractions, le comportement du PP à la traction est fortement influencé par la vitesse d'étirage.

La rigidité : La rigidité élevée du PP permet son emploi pour des pièces destinées à supporter des hautes températures.

Résistance au choc : Les résistances au choc du PP augmente avec sa masse moléculaire et varie dans le même sens que la température [12].

I.1.5.3. Propriétés thermique

Température de fusion : la température de fusion théorique d'un polymère 1000/0 isotactique est de 176°C. La présence pratiquement inévitable de fraction atactique et syndiotactique ramène la température de fusion du PP entre (165°C et 170°C).

Température de ramollissement : Le point de ramollissement est fonction de la cristallinité du polymère considéré, elle est entre (145°C et 155°C).

I.1.5.4. Propriétés chimiques

- Le PP est très résistant au stress-cracking.
- L'absorption de l'eau par le PP est très faible.
- Bonne inertie chimique.
- Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène [13]. Le tableau suivant présent les propriétés du polypropylène.

Tableau 1: Propriétés du polypropylène

| Mise en forme | Excellent |
|---|-----------------|
| Densité | 0,902 – 0,906 |
| Résistance à la traction (MPa) | 31 – 38 |
| Résistance à la compression (MPa) | 38 – 55 |
| Résistance au choc, Izod (J/mm) | 0,025 – 0,1 |
| Dureté (Rockwell) | R85 – R110 |
| Dilatation thermique (10 ⁻⁴ /°C) | 14,7 – 25,9 |
| Résistance à la chaleur (°C) | 110 – 150 |
| Résistance diélectrique (V/mm) | 20.000 – 26.000 |
| Constante diélectrique (à 60 Hz) | 2,2 – 2,6 |
| Facteur de dissipation (à 60 Hz) | 0,0005 |
| Résistance à l'arc (s) | 138 – 185 |
| Absorption de l'eau après 24h (%) | 0,01 |

| | |
|-----------------------|---------------------|
| Vitesse de combustion | Lent |
| Effet de l'UV | Doit être stabilisé |
| Effets des acides | Acides oxydants |
| Effets des alcalins | Résistant |
| Effets des solvants | Résistant > 80°C |
| Qualités d'usinage | Bonnes |

I.1.6. Mise en forme de polypropylène (PP)

Les thermoplastiques se présentent généralement sous formes des petits granulés, plaque ou feuille, en chauffant la matière et on le fait passer d'un état solide à un état plastique par plusieurs procédés (extrusion, injection, thermoformage...).

I.1.7. Applications de polypropylène (PP)

Le PP, trouve une large utilisation dans différents secteurs grâce à ses nombreuses qualités, et sa facilité de mise en forme tels que :

- Les pièces industrielles
- L'automobile : bonne résistance à la température et aux produits chimiques (bacs de batteries, Pare chocs, Carrosseries moulées)
- Les corps creux, tuyaux eau chaude, câbles.
- Les emballages alimentaires (Bac, pot, couvercle, seau, ...)
- Les articles ménagers ;
- Les jouets [14]

I.1.8. Les avantages et les inconvénients de polypropylène (PP)

Les différents avantages et inconvénients du polypropylène sont rassemblés dans le tableau suivant :

- **Avantage :**
 - Bonne tenue en fonction de la température
 - Excellentes propriétés en fatigue de flexion
 - Qualité alimentaire
 - Bonne inertie chimique

- Recyclable
- **Inconvénients**
 - Sensible aux UV
 - Collage difficile
 - Soudage par haute fréquence
 - Fissuration et fragilisation à basse température
 - Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau
 - Non biodégradable

I.2. Les bio polymères

I.2.1. Généralités sur les bio polymères

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée.

Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la comptabilité [15].

La norme de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) D-5488-94d définit un matériau biodégradable comme un matériau susceptible de subir une dégradation par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques ou la biomasse. Cette dégradation peut être mesurée par des tests standards sur une période de temps définie.

Si la biodégradabilité est mesurée dans les conditions de compost (humidité relative, température et oxygénation contrôlés), on parle alors de comptabilité [15], Cette partie consiste à étudier une autre classe de matériaux et à traiter ses différentes familles, leurs

propriétés et leurs applications, en particulier le poly (3hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalerate) (PHBV).

I.2.2. Définition d'un bio polymère

Les polymères qui intéressent l'industrie des matériaux composites sont ceux qui se dégradent en quelques années et présentent des performances mécaniques suffisantes pour des pièces techniques, puisqu'ils jouent le rôle de matrice dans la plupart des cas. Les bio polymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles.

I.2.3. Type de bio polymère

On dénombre cinq types différents de bio polymères que l'on peut regrouper en trois classes :

- **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Bio polymères de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse ; il en existe trois sortes :
 - **Bio polymère issus de la faune et de la flore** : cette famille comprend par exemple : l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
 - **Bio polymères produits par polymérisation chimique** : cette famille est essentiellement constituée des PLA.
 - **Bio polymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés** : comme par exemple, le PHA, le PHV, le PHBV.

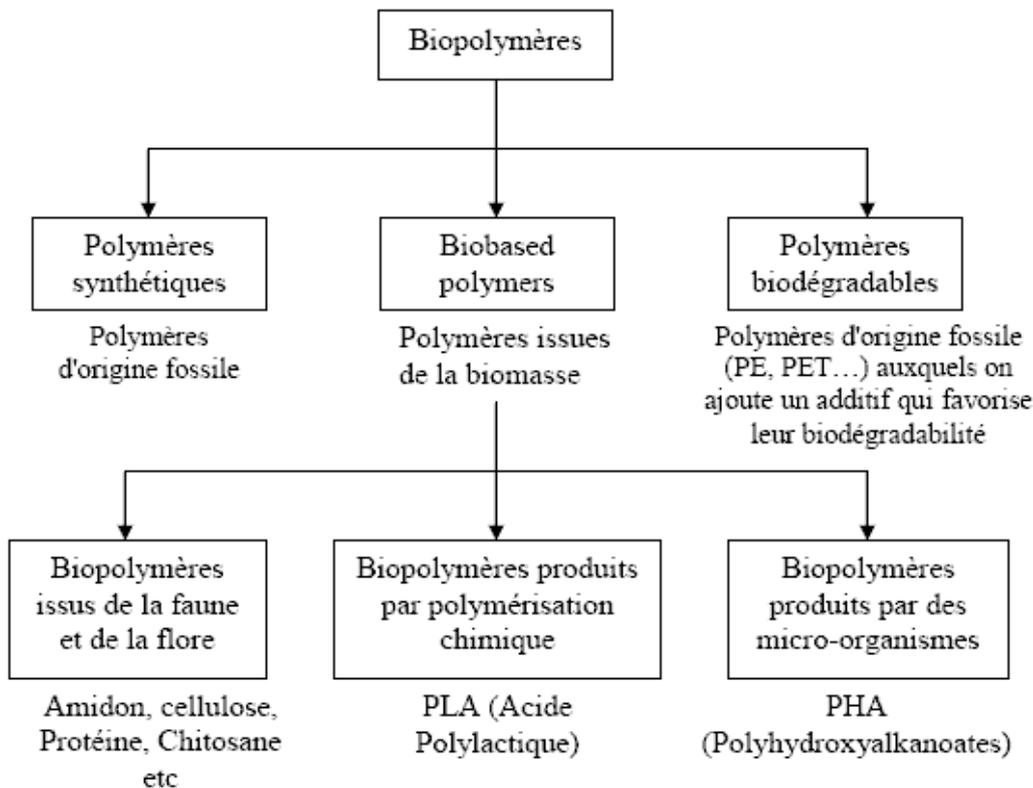


Figure 10 : Organigramme des différentes familles de bio polymères.

I.2.4. Propriétés des bio polymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Parmi par ces propriétés, on cite :

I.2.4.1. Biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle 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 plus petite taille. [16]

Quatre éléments y concourent : avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température. La durée nécessaire pour une biodégradation totale des matériaux, pour la bio-assimilation, est importante à considérer, puisqu'en fonction de l'utilisation du matériau, une durée trop courte ou trop longue n'a pas nécessairement d'intérêt. [17]

La biodégradabilité peut toutefois, dans certains cas, être très utile sans qu'il n'y ait compostage, c'est le cas de certaines applications agricoles telles que le paillage par exemple.

I.2.4.2. Compostabilité

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable. La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenant la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost.

I.2.4.3. Biocompatibilité et bio résorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. [18] En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux bio résorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

Les bio polymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilable et non toxique.

I.2.4.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile. [19]

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxydes sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications.

I.2.5. Les applications des bio polymères

En conséquence des propriétés citées, plusieurs domaines et industries font appel aux bio polymères. Les grands axes d'applications concernent l'emballage, la médecine et l'agriculture.

I.2.5.1. Application dans l'emballage

L'utilisation continue des plastiques traditionnels dans le domaine de l'emballage conduit à un problème de gestion et d'élimination des déchets ce qui permet aux matériaux bio polymères, du fait de leur biocompatibilité, de s'accaparer d'une grande part dans ce secteur toujours en expansion. On les retrouve, de part, leur biodégradabilité, recyclabilité et effet barrière, dans l'emballage alimentaire, industriel et dans l'encapsulation médicale. Leur transparence et leur résistance aux sollicitations mécaniques consolident aussi l'utilisation des matériaux **bio polymères dans des secteurs spécifiques.**

I.2.5.2. Applications médicales

L'utilisation des biomatériaux dans ce secteur nécessite une très bonne maîtrise de technologie thérapeutique. Ainsi le choix de l'utilisation d'un matériau biosourcé dans un corps vivant doit être accompagné d'une connaissance approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation. On peut trouver ces bio polymères dans les fils de sutures chirurgicales, le greffage vasculaire, les peaux artificielles et comme système de libération contrôlée de médicaments.

I.2.5.3. Applications agricoles

Dans le domaine de l'agriculture, il est important de savoir les enjeux économiques et environnementaux. Les biopolymères utilisés doivent remplir quelques critères, tels que la biodégradation et la durée de vie. [20] Parmi les applications, on trouve les films plastiques pour la protection de semences, ces films se dégradent dans le sol après que les semences germent et s'enracinent. Les bio polymères sont utilisés aussi dans de nouvelles techniques de libération contrôlée des engrais...etc.

I.2.6. Avantages et inconvénients des bio polymères

➤ Principaux avantages des bio polymères

Les principaux avantages, que présentes les bio polymères sont :

- Neutralité en termes de cycle CO₂,

- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage,
- Panel varié de bio polymères disponibles,
- Issus de ressources abondamment renouvelables,
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage),
- Haute valeur ajoutée.

➤ **Inconvénients des bio polymères**

Ils présentent aussi [21] des inconvénients comme :

- Prix de vente élevé (coût + faible production),
- Propriétés physique parfois limitées,
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement),
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.

I.2.7. Les poly (hydroxyalcanoates)

Les poly (hydroxyalcanoates) produits par une grande variété de bactéries en tant que réserve énergétique intracellulaire, ont reçu une attention toute particulière en tant que biopolymères. Ces polymères, qui ont été découverts en 1925 par un microbiologiste français, Maurice Lemoine, sont sensibles à la dégradation par les microbes : les microorganismes sécrètent des enzymes qui attaquent le polymère et le clivent en de petits segments capables d'être métabolisés par la flore microbienne. Dans un environnement aérobie, cette dégradation produit du méthane et du dioxyde de carbone. Jusqu'à présent, les bactéries constituent l'unique source de ces polyesters mais, dans le futur, le développement de plantes transgéniques devrait permettre leur utilisation pour la production des PHA. Le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) constitue une réserve de carbone dans bon nombre de bactéries et a attiré l'attention en tant que thermoplastique biodégradable.

Ce polyester fut commercialisé au début des années 1980. Cependant, ses performances mécaniques restreintes et les difficultés de mise en œuvre à l'état fondu ont limité son développement à une plus grande échelle. Ces Polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de biosynthèse. [22] Afin d'accroître leurs propriétés et permettre leur utilisation en remplacement des

plastiques conventionnels, de nombreux copolymères ont également vu le jour tel que le poly (3hydroxybutyrateco-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

I.2.7.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le PHBV, fait l'objet d'un grand intérêt de la part des chercheurs et des industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité et sa biocompatibilité [23]. Les propriétés du PHBV dépendent du rapport massique de ses deux monomères. L'acide 3-hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3hydroxypentanoïque favorise la souplesse.

L'augmentation du rapport entre l'acide 3hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation de la cristallinité qui se traduit par : une augmentation de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, et de la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [24].

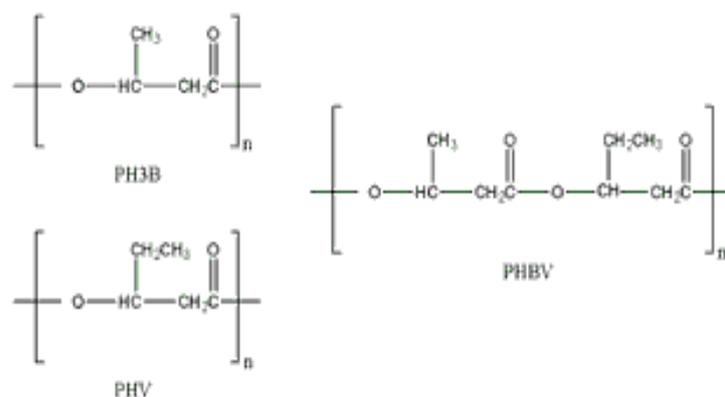


Figure 11 : Structure chimique de PHBV

I.2.7.2. Biosynthèse des PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly (3hydroxybutyratehydroxyvalérate (PHBV), illustrée dans figure 12 débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec (l'acétoacétyl-CoA) en présence de l'enzyme 3cétotiolase (3-ketotiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA synthèse polymérise alors le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-) 3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [23]

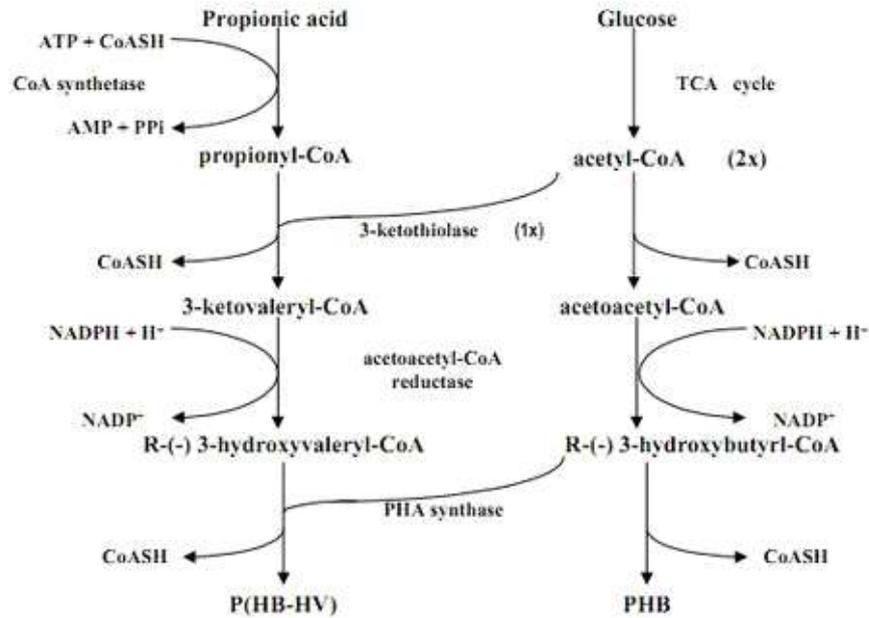


Figure 12 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.

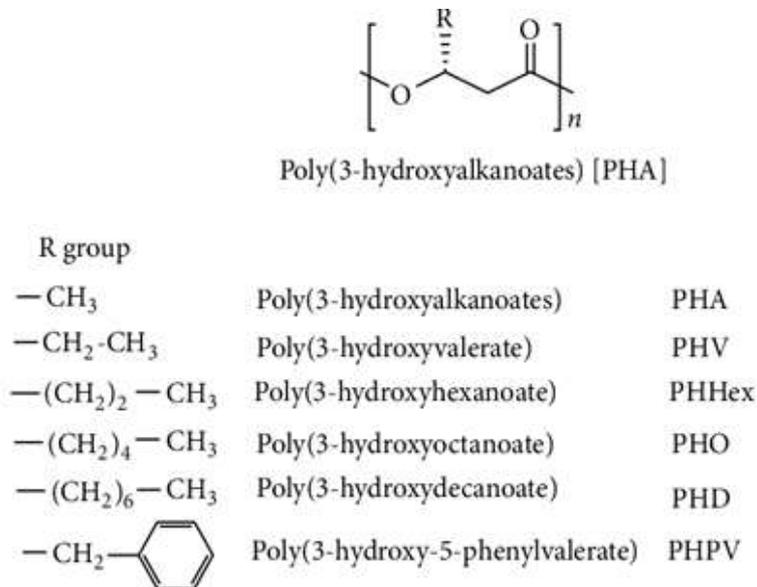


Figure 13 : Structure générale des PHA.

I.2.7.3. Propriétés et application du PHBV

Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser ce polymère pour la confection d'une multitude d'objets pour des applications industrielles. En effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé thermoformer et moulé selon l'application qu'on veut lui donner. Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui

lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant sa fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le bio polymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce bio polymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour. [25]

De nombreuses études réalisées sur le PHB et le PHBV ont montré que la dégradation a lieu selon un processus aléatoire de coupure de chaîne (élimination cis du groupe ester). [26]

Ces auteurs ont montré que les sous-produits principaux de la réaction de dégradation du PHB sont l'acide crotonique et ses oligomères. La diminution de la masse molaire au cours de la mise en œuvre est attribuée à la diminution de la longueur des chaînes produite exclusivement selon un mécanisme de coupure de chaîne impliquant un état de transition à six atomes figure 14, avec une élimination de l'atome d'hydrogène en position β par rapport à la liaison ester. [26] En revanche, Sin et al. ont montré que la dégradation thermique des PHA à chaînes latérales moyennes semble impliquer plutôt une scission de chaînes α par hydrolyse des liaisons esters.



Figure 14 : Propriété et applications (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate).

Références bibliographiques

- [1] : R. M. McKinney , W. H. Madson . « **Titanium And Its More Useful Compounds** », Journal of Chemical Education, Vol. 13, p155-159, 1936.
- [2] : F. Boelter, C. Simmons, P. Hewett. « **Exposure Data From Multi-Application, Multi Industry Maintenance Of Surfaces And Joints Sealed With Asbestos-Containing Gaskets And Packing** », Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Vol. 93, p194-209, 2010.
- [3] : M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, G. Scavia . « **Surface Studies Of In Vitro Biocompatibility Of Titanium Oxide Coatings** », Applied Surface Science, Vol. 172, p167–177, 2001.
- [4] : The Essential Chemical Industry Online . « **Basic Chemicals : Titanium Dioxide** », The Essential Chemical Industry Online [en ligne]. Disponible sur < [Http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html](http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html) > (Consulté le 27/03/2014).
- [5] : J. L. Murray , H. A. Wriedt . « **The O–Ti (Oxygen-Titanium) System** », Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, p 148-165, 1987.
- [6] : V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky . « **Atomistic Simulation Of The Crystal Structures And Bulk Moduli Of TiO₂ Polymorphs** », Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, p 887–895, 2001.s
- [7] : S. D. Mo , W. Y. Ching . « **Electronic And Optical Properties Of Three Phases Of Titanium Dioxide. Rutile, Anatase, And Brookite** », Physical Review B, Vol. 51,p 13023-13032, 1995.
- [8] : L. G. Phillips , D. M. Barbano . « **The Influence Of Fat Substitutes Based On Protein And Titanium Dioxide On The Sensory Properties Of Lowfat Milks** », Journal of

Dairy Science, Vol. 80, p 2726–2731, 1997.

[9] : **Temimi-Maaref N**, Comportement thermo-mécanique et rupture de polypropylènes. Etude expérimentale et modélisation. 2006.

[10] : Meille S.V, Brückner S, Porzio W, *Macromolecules* 23 (1990) 4114.

[11] : **B. Zhang, J. hen, X. Zhang, C. Shen**, “ Crystal Morphology And Structure Of β -form Of Isotactic Polypropylene Under Super cooled Extrusion”, *Journal of Applied polymer Science*, Vol.120, p 3255–3264, 2011.

[12] **S. Nishimoto, T. Kagiya**, “Material Design of Radiation Resistant polypropylene”: part II, Importance of the Smectic Structure Produced by Quenching Treatment, *polymer Degradation and Stability*, Vol.14, P199–208, 1986.

[13] **M. Kakudo, N. Kasai**, “X-Ray Diffraction By Polymers, Elsevier Publishing Company, Amsterdam”, 1972.

[14] : J. L. Way, J. R. Atkinson, J. Nutting. « *The Effect Of Spherulite Size On The Fracture Morphology Of Polypropylene* », *Journal of Materials Science*, Vol.9, p 293-299, 1974.

[15] : **H. Bewa, ADEME**, « Biodegradability and biodegradable polymeric materials », 2005. [16] : Aimesther Ojito Betancourt Analyse, **extraction et récupération de Poly-3-Hydroxybutyrate présent dans la biomasse** », Université de Québec, Montréal. 2008.

[17] : Club Bio-Plastique « **Les bioplastiques d’origine végétale des produits renouvelables et biodégradables** ». 2007.

[18] Nina Quelenis « **Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation** » Fiche Technique. 2008.

[19] Holy Rabetalika ; Michel Paquot ; Philippe Du Bois « **Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique** », Service des matériaux polymères et composites, Université De Mons Hainant Belgique. 2006.

[20] M.L. Cairns, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, K. Hawkins, F.J. Buchanan, «**Electronbeam treatment of Poly(Lactic Acid) to control degradation profiles**». *Polymer Degradation and Stability*, 96, (2011), 76-83.

[21] : A. Boukerrou, D. Hammiche. Mémoire de Master « **Effet D'un Renfort Biodégradable Sur Les Propriétés Physico-Mécaniques D'un Biopolymère Phbv** » : Université A. Mira– Bejaia. 2015.

[22] : **Y.M. Corre, S.Bruzaud, J.L. Audic, Y. Grohens**, “Morphology and functional properties of commercial poly(hydroxyalkanoates), à comprehensive and comparative study”, *Polymer. Test*, Vol.31, p 226-235, 2012.

[23] **A. BETANCOURT**, “Analysis, extraction and recovery of poly (3-hydroxybutyrate) present in biomass”, University of Quebec in Montreal, 2008.

[24] : **M. Deroin, G. Cesar, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzaud**, “Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments”, *Journal of Polymer Environment*, Vol.23, p 493-505, 2015.

[25] **P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang**, “Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, *Macromol”. Materiel Eng*, Vol. 297, p 402–410, 2012.

[26] : **Y.J. Phua, A. Pegoretti, T.M. Araujo, Z.A.M. Ishak**, Mechanical and thermal properties. Crystallization kinetics of the bacterially synthesized poly (B-hydroxybutyrate) by Poly (butylene succinate)”, *Polym. Bull*, Vol .71, p 907–923, 2014.

Chapitre II

Mélanges des polymères

II.1. Historique

La recherche et le développement des polymères synthétiques au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle ont amené à la création de matériaux aux propriétés exceptionnelles comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polystyrène (PS). Ces produits ont demandé un investissement financier gigantesque sur une longue durée, durant la deuxième moitié du XX^{ème} siècle et notamment à partir des années 1980, une autre stratégie de développement de matériaux plastiques s'est mise en place, de moins en moins de travaux de recherche se sont intéressés à la synthèse de nouveaux monomères, de plus en plus d'études se sont consacrées à la modification et/ou à la combinaison de polymères déjà existants. Parmi ces nouvelles thématiques, le mélange de polymères a connu un essor commercial particulier, grâce notamment à des résultats intéressants. La rapidité de développement des matériaux issus de mélanges de polymères associée à l'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules ne sont cependant pas les seuls attraits des mélanges.

L'apport de nouvelles propriétés ou l'atténuation d'une faiblesse technique constituent les points forts des mélanges de polymères de plus, les mélanges de polymères facilitent le travail des transformateurs grâce à une mise en œuvre aisée, une modification rapide des formulations et une diminution du nombre de références de grades à stocker [Utracki, 1999].

II.2. Définition

Le terme miscibilité est attribué aux mélanges physiques préparés en solution ou à l'état fondu d'au moins deux polymères et/ou copolymères, généralement de nature chimique différente et correspond à la solubilité dans le cas des petites molécules. Cette miscibilité est le résultat des interactions qui existent au sein d'un mélange, généralement de type liaison hydrogène. L'apparition d'une seule phase à l'échelle microscopique à l'issue d'un mélange, est une indication de la miscibilité de ces constituants. Cependant, l'obtention d'une morphologie poly-phasique est une conséquence d'un mélange dit, non miscible. Il convient d'utiliser le terme compatibilité à l'échelle macroscopique pour un mélange, car ce type de mélanges peut être le siège d'une séparation de phase microscopique [1].

II.3. Les différents mélanges de polymères

Il est possible de classer les mélanges de polymères en trois principales catégories :

- **Mélange miscible** : Système comportant une seule phase à l'échelle moléculaire en toute proportion, et ayant des propriétés intermédiaires à celle des constituants purs. Dans ce cas, l'évolution d'une propriété suit la loi des mélanges. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles et capables de former une seule phase dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition, comme les mélanges polystyrène/poly oxyde de phénylène (PS/PPO) et polychlorure de vinyle/polycaprolactone (PVC/PCL).

- **Mélange non miscible** : Ce type de mélanges est caractérisé par une séparation de phases à l'échelle microscopique. Cette incompatibilité est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange polychlorure de vinyle/polyéthylène (PVC/PE), soit à la masse molaire relative très élevée. Par conséquent, ces mélanges sont caractérisés par une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [2].

- **Mélange partiellement miscible** : C'est quand la miscibilité des mélanges correspond à certaines compositions seulement. On peut citer à titre d'exemple les mélanges à base de polystyrène et de polycarbonate (PS/PC) [3].

II.4. Intérêt des mélanges de polymères

La recherche en matière de polymères est de plus en plus axée sur la préparation et la création de nouveaux matériaux. Ces derniers, sont obtenus soit par :

- Synthèse de nouveaux monomères et/ou développement de nouveaux procédés de polymérisation ;
- Copolymérisation d'au moins deux monomères, dont les propriétés du matériau obtenu dépendent de sa structure et de la composition des monomères ;
- Mélange de deux ou plusieurs polymères dont l'intérêt réside dans la synergie de leurs propriétés respectives.

Mélanger des polymères de nature chimique différente avec pour perspective l'élaboration de matériaux polymères originaux semble une démarche intéressante. En effet, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère.

Plusieurs mélanges de polymères biodégradables sont déjà commercialisés par différentes compagnies. L'intérêt étant d'augmenter la part du biopolymère du matériau final tout en conservant les bonnes propriétés d'allongement du PBAT. Il est important de souligner qu'aucune publication n'est référencée à ce jour sur sa biodégradation, mais le fournisseur certifie l'Ecovio comme étant un matériau compostable en quelques semaines et qui peut être utilisé pour la production des films destinés à la fabrication des sacs ou emballages biodégradables [4].

Cependant, l'expérience montre que la règle qui domine dans le domaine des mélanges est l'immiscibilité quasi générale des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés faibles et parfois intermédiaires de la plupart des mélanges de polymères par rapport à celles des constituants qui les composent [5]. Le phénomène de séparation de phase est mis en évidence grâce à la thermodynamique, par calcul de l'enthalpie libre de mélange (ΔG_m).

II.5. Méthodes de préparation des mélanges polymériques

Un mélange polymérique peut être soit en solution soit à l'état fondu.

- **Mélange à l'état fondu** : la préparation des mélanges polymériques en solution est réalisée à partir des solutions des deux polymères dans un même solvant, le mélange peut être récupéré à partir de la solution par précipitation ou par évaporation du solvant. Cette méthode est fréquemment utilisée dans des études académiques à l'échelle du laboratoire et moins appropriée à l'échelle industrielle vu le coût élevé et la non disponibilité des solvants et, en particulier la difficulté d'enlèvement d'immense quantité de solvant organiques parfois toxiques [6].

- **Mélange en solution** : les procédés les plus couramment utilisés pour le mélange de polymères sont, sans aucun doute, l'extrusion et le malaxage comme montre les figures. Cette technique est la plus utilisée dans la transformation des polymères dans l'industrie et qui présente un intérêt pratique la dégradation thermomécanique du polymère est la principale limitation de cette technique [7].

II.6. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes

La compatibilisation est tout procédé physique ou chimique visant à améliorer les propriétés interfaciales des mélanges polymères non miscibles. Comme elle a un effet

critique sur les propriétés du mélange, l'objectif principal est le contrôle de la morphologie [8].

II.6.1. Objectifs de la compatibilisation

Par la compatibilisation d'un mélange, trois effets principaux sont recherchés :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion ;
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau ;
- Augmentation de l'adhésion entre phases à l'état solide pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange [9].

En fonction de la méthode de comptabilisation choisie et du type de comptabilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint [9].

II.6.2. Différentes voies de comptabilisation

Les trois stratégies les plus fréquemment utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères immiscibles sont :

- Le mélange par cisaillement, appelé aussi procédé physique ;
- Les additifs physiques ;
- Les procédés réactifs.

II.6.2.1. Procédé physique

Cette voie est appliquée sur des mélanges de polymères ayant un certain degré de compatibilité. Citons comme exemple, un mélange de deux polyoléfines, leur faible polarité est suffisamment similaire pour que le procédé physique soit suffisant pour permettre une meilleure compatibilité. Cependant, les procédés physiques sont insuffisants pour les mélanges constitués d'un polymère apolaire avec un autre de forte polarité [10].

Le procédé physique le plus fréquemment utilisé dans les mélanges polymères est le cisaillement thermomécanique (extrusion...etc). Cette opération permet une bonne dispersion du polymère mineur dans des domaines de plus en plus petits qui, fréquemment, améliore les propriétés mécaniques [10].

II.6.2.2. Additifs physiques

L'opération de compatibilisation est généralement réalisée par addition d'un troisième corps au sein d'un mélange initialement immiscible. Cet ingrédient contribue par des effets physiques à augmenter la miscibilité, sans qu'il réagisse chimiquement avec les constituants du mélange. Souvent ce mode est mis en œuvre par l'ajout d'un copolymère, présentant des interactions avec chacune des phases en présence. A cette fin, ce copolymère doit se positionner à l'interface des deux polymères pour qu'il soit efficace. La nature chimique, l'architecture, la composition, la concentration et la masse molaire de ce copolymère jouent un rôle sur son efficacité [11].

D'autres additifs peuvent être utilisés, en effet l'ajout d'une nanoparticule inorganique au sein d'un mélange hétérophasé, peut conduire à la miscibilité de ces différents constituants. De plus, elle permet d'améliorer ces propriétés mécaniques, barrière et thermique. Dans le cas d'une argile organophile, la compatibilisation est assurée par l'action du modificateur organique miscible avec les deux composants de mélange et la migration de cette nanocharge à l'interphase, contribuant ainsi à la minimisation de la tension interfaciale entre les deux phases [12].

II.6.2.3. Procédés réactifs

La compatibilisation réactive consiste à générer in situ un copolymère bloc ou greffé par réaction chimique de composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases. Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation [13].

Les facteurs importants et nécessaires pour parvenir à une compatibilisation réactive efficace sont [11].

- Une vitesse de cisaillement suffisante pour atteindre la dispersion désirée.
- La concentration des groupements réactifs qui assureront la formation des liaisons.
- La vitesse de la réaction de compatibilisation qui doit être compatible avec le temps d'élaboration.

Les mélanges PP/PHBV appartiennent à la catégorie des mélanges immiscibles, d'où l'intérêt d'améliorer leur compatibilité. **Lin et al (2012)** ont réussi, par l'ajout du tétrabutyle de titane (TBT), à améliorer l'ensemble des propriétés (morphologiques et mécaniques) des mélanges PP/PHBV.

II.6.3. Rôle du compatibilisant

Un compatibilisant efficace mène à réduction de la taille des particules de la phase dispersée et à une dispersion plus fine d'une phase dans l'autre. D'autre part, un compatibilisant augmente l'adhésion interfaciale couplant les phases ensemble et stabilise la phase dispersée afin d'éviter la coalescence. En résumé les aspects recherchés par l'utilisation des compatibilisants est [1] :

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion, et pour assurer une fine dispersion.
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre.
- Amélioration de l'adhésion interfaciale entre phases pour favoriser le transfert de contraintes entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques.

II.7. Le dioxyde de Titane TiO₂

II.7.1. Propriétés structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de titane sont réunies dans le tableau II.1 ; la figure III.3 illustre les structures cristallographiques de différentes formes du TiO₂.

Le dioxyde de titane TiO₂ se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite. A des pressions élevées, le TiO₂ possède un diagramme de phase riche avec plusieurs séquences de transformations de phases, dont la dernière phase accessible à des pressions de 60 GPa est la *cotunnite*. Ce matériau serait en outre l'oxyde le plus dur découvert à ce jour [14].

A haute pression, le rutile et l'anatase se transforment en structure *columbite* ou TiO₂-II (à des pressions de 4-8 GPa et environ 10 GPa respectivement). De plus la phase *columbite* se transforme en structure *baddeleyite* entre 12 et 17 GPa.

Tableau 2: Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de titane [15].

| Phase | Rutile | | Anatase | Brookite | Columbite | Baddeleyite |
|---------------------------|----------------------|--------|----------------------|----------|---------------------------------|--------------------|
| Groupe d'espace | P4 ₂ /mmn | | I4 ₁ /amd | Pbca | Pbcn (type α-PbO ₂) | P2 ₁ /c |
| Paramètres de maille (nm) | a | 0,4587 | 0,3782 | 0,9184 | 0,4541 | 0,4662 |
| | b | | | 0,5447 | 0,5493 | 0,4969 |
| | c | 0,2954 | 0,9502 | 0,5145 | 0,4906 | 0,4911 |
| Angles β (degrés) | | | | | | 99,4 |

Enfin, les valeurs de chaleurs de transformation et l'irréversibilité des transformations de l'anatase et de la brookite vers le rutile montrent que cette dernière phase est la phase d'équilibre, avec une transformation anatase /rutile qui se produit à 610 ± 10 °C. De la même manière, les transformations de l'anatase et de la brookite vers les phases hautes pressions columbite et baddeleyite se font de manière irréversible.

Chaque forme cristallographique est constituée d'un octaèdre de base TiO₆, ou chaque ion Ti⁴⁺ est entouré par un octaèdre de six ions O²⁻ et qui diffère par sa distorsion pour chaque polymorphe du TiO₂. Selon la structure, les distances Ti-O et O-O sont donc différentes et les distances Ti-O apicales et équatoriales sont donc légèrement différentes. La maille élémentaire du rutile est quadratique et contient deux motifs TiO₂. L'anatase, quadratique centrée, a une maille élémentaire qui contient quatre motifs TiO₂. La brookite est orthorhombique. Sa maille élémentaire contient huit motifs TiO₂. La columbite a une maille élémentaire orthorhombique et contient quatre motifs TiO₂. La baddeleyite est quant à elle monoclinique et contient quatre motifs TiO₂. Dans cette structure, la coordination des ions Ti est de 7 avec des couches d'ions O tri-coordinés et tétra-coordinés de manière alternée.

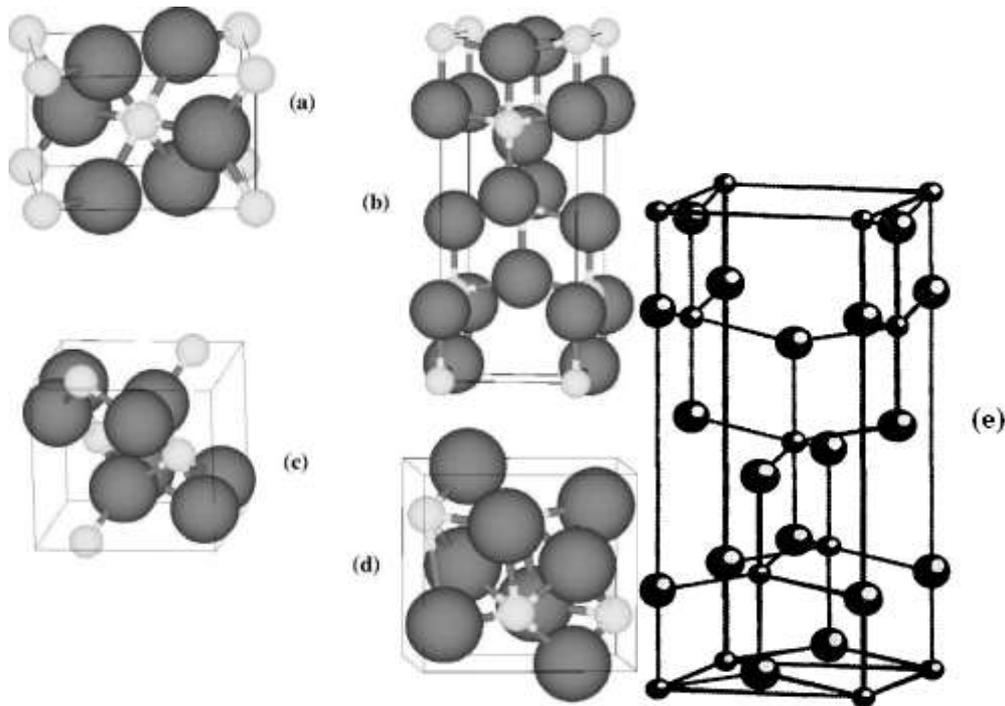


Figure 15 : Phases cristallographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase, (c)columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti. [16].

II.7.2. Propriétés du TiO_2

Le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (tableau III.2) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique [17]...)

Tableau 3: Quelques propriétés du TiO_2 . [17]

| Phase | Rutile | Anatase | Brookite | Columbite | Baddeleyite |
|-----------------------|-----------------|-------------|-------------|-----------|-------------|
| Densité | 4,13 | 3,79 | 3,99 | 4,33 | 5,08 |
| Indice de réfraction | 2,605– 2,903 | 2,561-2,488 | 2,583-2,700 | | |
| Module de Young (GPa) | 243 | 194 | 199-245 | 247 | 249 |

II.7.3. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères

En plus de sa capacité à disperser de manière efficace toutes les longueurs d'onde du rayonnement visible, le dioxyde de titane présente une forte absorption du rayonnement UV (figure III.4), pour le rutile 411 nm et l'anatase 384 nm. L'absorption de ces longueurs d'ondes dans le rayonnement solaire, qui sont souvent les plus nocifs pour les polymères, peut être atténuée avec l'ajout du pigment ; ce dernier assure une protection du polymère contre la dégradation photochimique. Toutefois, le rayonnement UV absorbé libère des électrons dans les cristaux de dioxyde de titane, dont certains se diffusent vers la surface, ce qui entraîne la production de radicaux libres - hydroxy, peroxy, oxygène singlet, etc. Ceux-ci, à leur tour, peuvent attaquer le polymère en provoquant la photo-oxydation, conduisant ainsi à la dégradation photo catalytique. Ainsi, pour les peintures pigmentées et plastiques exposées aux intempéries, le dioxyde de titane joue un rôle important en aidant à déterminer le taux global de dégradation. [18]

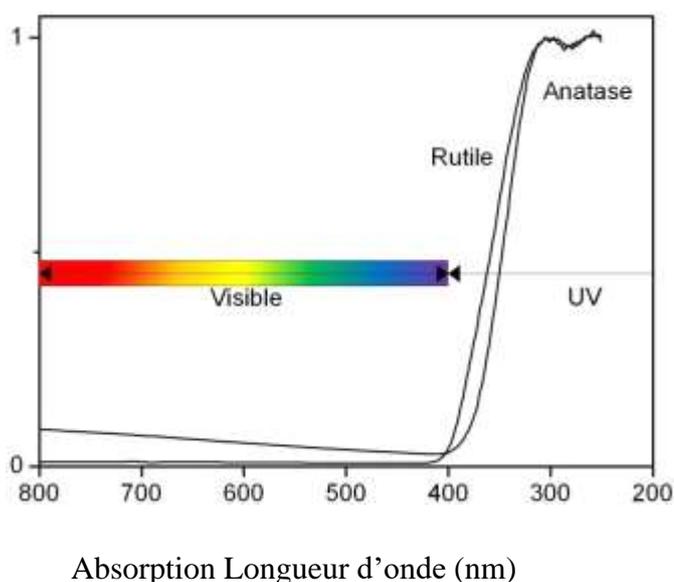


Figure 16 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV. [18]

II.7.4. Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO_2 nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photo catalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque.

Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO₂ pour l'environnement ou pour les êtres humains. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO₂ auraient un impact sur sa toxicité [19].

Le TiO₂ peut être super hydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...) , ou antitaches . Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir super hydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau super hydrophile [20].

Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO₂ peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO, H₂) ou d'humidité [21].

Une autre application découlant des propriétés photo catalytiques du TiO₂ est la décomposition photo catalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972 [22], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO₂ est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [23].

II.8. Mélanges PHBV/polymères

Les mélanges polymères présentent une autre approche pour l'amélioration des propriétés du PHBV. Cette stratégie est la plupart du temps, plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse que le développement de nouveaux monomères, ainsi l'étude des mélanges à base de deux polymères biopolymères comme le PHBV et le PBS est tout à fait opportune.

En 2003, **Qiu et al.** ont étudié la miscibilité et la cristallisation des mélanges PHBV/PBS préparés par voie solvant à partir d'une solution de chloroforme à température ambiante, d'après leurs analyses en DSC, les mélanges PHBV/PBS ne présentent qu'une seule température de transition vitreuse aux alentours de -35 °C relative au PBS. Cependant,

la T_g du PHBV n'est pas visible dans le mélange car elle est masquée par la cristallisation froide du PBS dans les mélanges PHBV/PBS. En effet, les mélanges présentent deux températures de fusion distinctes qui indique que les deux polymères soient immiscibles. Par ailleurs, pour le mélange PHBV/PBS de composition 20/80, la température de cristallisation du PHBV n'est pas détectée et cela est expliqué par le fait que la cristallisation du PHBV est gênée par la forte présence du PBS (80 % en masse), les auteurs ont également montré que l'ajout de PBS diminue le taux de cristallinité du PHBV.

En 2009, **Zhu et al.** ont étudié la miscibilité, la cristallisation, la morphologie, les propriétés thermiques ainsi que les propriétés mécaniques des mélanges de poly (3-hydroxybutyrate co-4-hydroxybutyrate) (P3/4HB) et de PBS réalisés par voie solvant. Les auteurs ont constaté que bien que les deux polymères soient immiscibles, les mélanges contenant moins de 30 % en masse de PBS présentent une meilleure compatibilité. Ils ont également montré que le taux de cristallinité du P3/4HB et du PBS augmente dans les mélanges (P3/4HB)/PBS et que l'ajout du PBS améliore la stabilité thermique du (P3/4HB). La présence du PBS à moins de 30 % en masse permet d'améliorer les propriétés mécaniques du (P3/4HB). Par exemple, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture présentent un maximum pour les compositions à 5 et 10 % en masse de PBS avec une augmentation estimée à 60-80 % et 20 %, respectivement, en les comparant au P3/4HB.

Kennouche et al. ont étudié les mélanges de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) et de poly (butylène succinate) (PBS) à différents rapports pondéraux (80/20, 50/50 et 20/80) ainsi que les nanocomposites PHBV/PBS/nanotubes d'halloysite. Des morphologies typiques co-continues et nodulaires ont été obtenues avec les mélanges. Ensuite ils ont étudié l'effet de l'agent de compatibilisant PHBV greffé anhydride maléique (PHBV-g-MA) et de l'halloysite (HNT) sur la microstructure nodulaire et les propriétés thermiques des nanocomposites PHBV/PBS/HNT. Les clichés MEB ont montré une dispersion améliorée des nodules de PBS dans les mélanges immiscibles PHBV/PBS 80/20, en raison de l'effet de diffusion qu'ont joué les chaînes de PHBV-g-MA à l'interface PHBV/PBS. L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie par flux de combustion par pyrolyse ont montré une meilleure stabilité thermique et une réaction au feu du PHBV dans les mélanges PHBV/PBS par rapport au PHBV seul. L'incorporation de HNT dans les mélanges diminue leur stabilité thermique, mais améliore significativement la réaction au feu.

Divers travaux déjà menés sur les composites PHBV/HNT mettent également en évidence une perte de stabilité thermique occasionnée par les nanoparticules. Les résultats de l'analyse ATG menée par **Carli et al. 2011.** (20 °C/min sous azote) ont montré que la dégradation thermique des nanocomposites a lieu à une température plus basse que celle du PHBV, la température correspondant à la vitesse maximale de dégradation est plus basse de 12 °C pour le nanocomposite à 5 % en masse d'HNT. Les auteurs ont attribué ce phénomène au fait que l'HNT contient de l'eau physisorbée à la surface et entre les feuillets de la charge, celle-ci étant évacuée lors de la mise en oeuvre, favorisant ainsi l'hydrolyse du PHBV.

Javadi et al 2011. Ont étudié l'effet combiné de l'incorporation d'un polymère hyperbranché (HBP), d'un compatibilisant (poly (anhydride maléique-alt-1-octadécène) (PA) et de deux argiles différentes (montmorillonite organiquement modifiée (C30B) et les nanotubes halloysite (HNT, de Sigma-Aldrich) sur les propriétés mécaniques, morphologiques et thermiques du PHBV microcellulaire et non expansé. Selon les analyses par diffraction des rayons X et les observations par microscopie électronique en transmission, la C30B présente une combinaison de structure exfoliée et intercalée pour les deux systèmes nanocomposites PHBV-12 % HBP contenant 2 % en masse de Cloisite 30B. Les images TEM (microscopie électronique à transmission) montrent une dispersion uniforme des nanotubes d'HNT dans la matrice PHBV. **Daitx et al.**

Ont étudié l'effet de la modification par APTES de l'HNT (Sigma Aldrich) sur les propriétés des nanocomposites PHBV/argiles préparés par voie fondue. Les auteurs ont rapporté que l'HNT, comme d'ailleurs une montmorillonite non modifiée, n'a pas d'effet nucléant sur le PHBV. Cependant, l'ajout de l'HNT modifiée diminue la température de fusion du PHBV et son degré de cristallinité, indiquant la formation de petits cristaux dû à la dégradation du PHBV sous l'effet du silane.

Références bibliographiques

- [1]: D.W. Fox, Science and Engineering, 3, **1985**.
- [2] : **Emmanuelle schwach** thèse doctorat« étude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié» université de Reims France **2014**.
- [3] : **Pierre Feuilloley**, synthèse : matériaux biodégradables, CEMAGREF (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture)
- [4] : SCHACH, thèse de doctorat, Structure et propriétés mécaniques d'interfaces entre polymères fondus, l'université paris VI, 42, **2007**.
- [5] : **N. Mnif**, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, **2008**.
- [6]: **Z. Horák, I. Fortelný, J. Kolařík, D. Halvatà and A. Sikora**, "Polymer Blends", Encyclopedia of Polymer Science and Technologie, New York, Vol 1, p 1-49, 2005.
- [7]: **I. Debbah**, Study of the compatibility and properties of mixtures of polyolines and polyethylene terephthalate ", These Doctorat, Ferhat Abbas University, Sétif, 2010
- [8] : **M. Nobelen**, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique, Lorraine, **2006**.
- [9] : **M. Fontanille, J-PVairon**, Techniques de l'Ingénieur, A 3040-4, **1996**.
- [10] : **A. Benhamida**, Thèse de Doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, **2010**.
- [11]: **D. Paul, C. Bucknall**, Polymer Blends, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New York: Wiley-Interscience, 1, 1, **2000**.
- [12]: **M. Entezam, H. Khonakdar, A. Yousefi, S. Jafari, U. Wagenknecht, G. Heinrich**, Material and Design, 45, 110, **2013**.
- [13]: **Goffin ET. Xie, W., Z. Gao, W.-P. Pan, D.L. Hunter, A. Singh, et R.A. Vaia**, Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. Chemistry of materials, **2001**, 13(9): p. 2979-2990.
- [14]: **A. R. Oganov , A. O. Lyakhov . « Towards The Theory Of Hardness Of Materials »**, Journal of Superhard Materials, Vol. 32, p 143-147, 2010.

- [15] : V. Swamy, J. D. Gale, L. S. Dubrovinsky . « *Atomistic Simulation Of The Crystal Structures And Bulk Moduli Of TiO₂ Polymorphs* », Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, p 887–895, 2001.s
- [16]: S. D. Mo, W. Y. Ching. « *Electronic And Optical Properties Of Three Phases Of Titanium Dioxide. Rutile, Anatase, And Brookite* », Physical Review B, Vol. 51,p 13023-13032, 1995.
- [17] : L. G. Phillips, D. M. Barbano . « *The Influence Of Fat Substitutes Based On Protein And Titanium Dioxide On The Sensory Properties Of Lowfat Milks* », Journal of Dairy Science, Vol. 80, p 2726–2731, 1997.
- [18] : R. E. Day. « *The Role Of Titanium Dioxide Pigments In The Degradation And Stabilisation Of Polymers In The Plastics Industry* », Polymer Degradation and Stability, Vol. 29, p 73–92, 1990.
- [19] : A. Simon-Deckers . « *Effets Biologiques De Nanoparticules Manufacturées: Influence De Leur Caractéristiques* », thèse de doctorat, Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2008.
- [20] : X. Feng, J. Zhai, L. Jiang . « *The Fabrication And Switchable Superhydrophobicity Of TiO₂ Nanorod Films* », Angewandte Chemie (International ed. in English), Vol. 44, p5115–5118, 2005.
- [21] : O. Varghese . « *Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes* », Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93, p 338–344, 2003.
- [22] : A. Fujishima , K. Honda . « *Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode* », Nature, Vol. 238,p 37-38, 1972.
- [23] : U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, M. Grätzel . « *Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells With High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies*», Nature, Vol. 395, p 583-585, 1998.

Chapitre III
La biodégradation

III.1. Définition de la biodégradation

La biodégradation est définie comme suit : sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse.

Un consensus c'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement. C'est ainsi que la définition suivante a été adoptée : La biodégradation correspond à la défragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modifications chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂, et/ou CH₄ et une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu nontoxique pour l'homme et l'environnement [1].

III.2. Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes (**figure 1**) :

a. Première étape ou dégradation primaire

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [2] .

Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [2,3].

b. Seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [2] . Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces 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 [2,3].

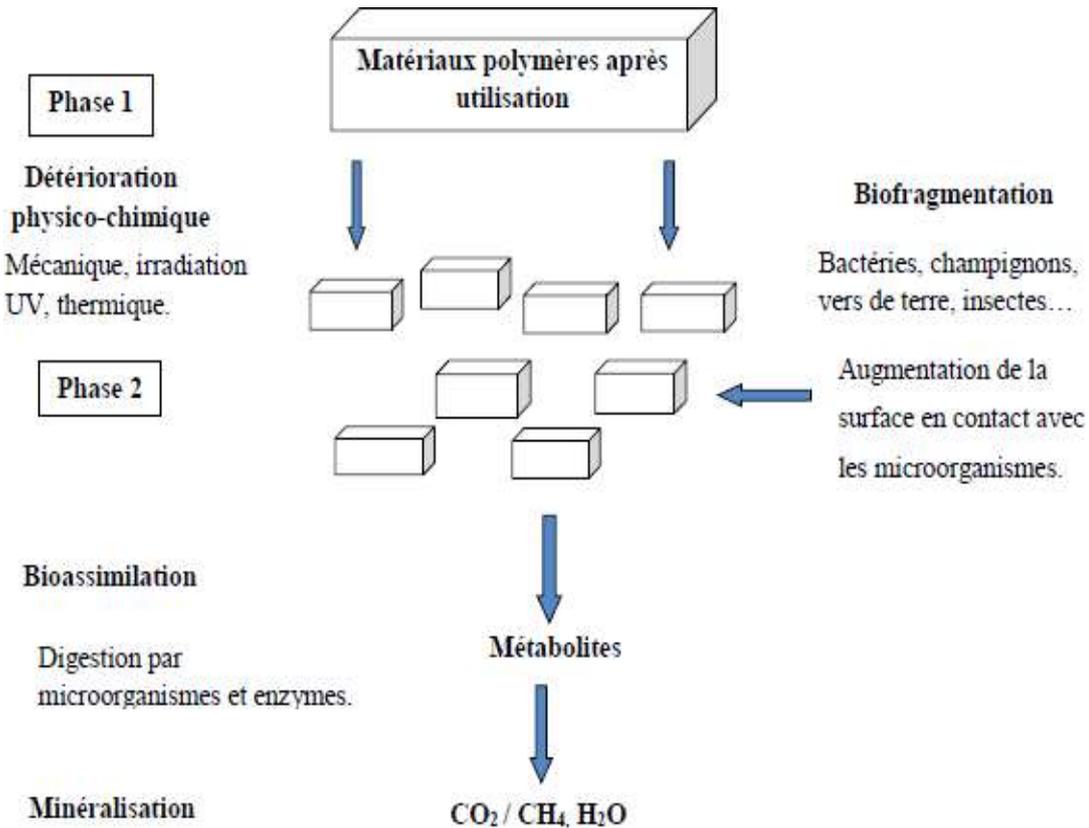


Figure 17 : Mécanisme de biodégradation des polymères[4]

III.3. Facteurs de la biodégradation

Les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau[5,6], à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

III.3.1. Les propriétés Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des microorganismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments[7,8].

III.3.2. Microbiologie du milieu de biodégradation

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une

attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

III.3.2.1. Les micro-organismes

Le terme « micro-organisme » couvre un groupe hétérogène d'être vivants de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer l'appartenance des micro-organismes à deux principaux groupes

- Les procaryotes qui n'ont pas de noyau (les eubactéries et archéobactéries).
- Les eucaryotes qui ont un système membranaire interne enfermant des organites dans un noyau (protozoaires (unicellulaire), algues et champignons). Les eucaryotes présentent un cytosquelette interne d'actine et de tubuline absent chez les procaryotes.

Les deux types de micro-organismes qui jouent un rôle déterminant dans la biodégradation des polymères naturels et synthétiques sont les champignons et les bactéries.

➤ **Les champignons**

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dépourvus de chlorophylle, dont la nutrition se fait par absorption. Les champignons sont principalement des organismes terrestres ; plus de 80 000 espèces sont identifiées [9].

Avec les bactéries et quelques autres groupes d'organismes hétérotrophes, les mycètes jouent un rôle important comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en composés inorganiques. Les mycètes, en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de bois)

➤ **Les bactéries**

Les bactéries sont des êtres unicellulaires. Elles sont aérobies ou anaérobies. Les bactéries peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre.

Certaines peuvent atteindre 500 μm de longueur. Elles peuvent se développer à une température comprise entre -12°C et $+112^{\circ}\text{C}$, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant. Cultivées sur des milieux appropriés, les bactéries s'organisent en colonies dont l'aspect sera caractéristique d'une souche donnée. Les bactéries constituent, par leur multiplication rapide et la variété de leurs activités biochimiques, un groupe d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant.

III.3.2.2. Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorables à ces réactions biochimiques. Elles sont produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes).

III.4. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation

Etant donné que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader puis être métabolisées après avoir traversé la membrane cellulaire des micro-organismes, les propriétés intrinsèques du matériau influencent fortement sur sa biodégradabilité[10,11] .

III.4.1. Effet de la composition chimique

Les polymères naturels, comme les protéines, la cellulose, l'amidon, etc, sont généralement dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation. Lors de la dégradation de copolyesters comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)(PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la proportion d'unité HB dans le polymère favorise le taux de dégradation des copolymères PHBV dans le compost ou dans des conditions hydrolytiques[12]

Le rapport sites hydrophobes/sites hydrophiles des polymères synthétiques affecte fortement leur biodégradabilité[13] . Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères.

De même le développement de bio-film et l'absorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles. Le développement de bio film à la surface du polymère favorise la biodégradation. L'absorption d'eau dans la matrice

des poly (α -hydroxyacides) est un processus important voire indispensable dans le processus de bio assimilation de ce type de polymères biodégradables[14].

Un polymère synthétique est dégradé par catalyse enzymatique s'il est assez flexible pour favoriser l'accès au site actif de l'enzyme. Ainsi, les polyesters aliphatiques flexibles sont dégradés biologiquement et les polyesters aliphatiques/aromatiques rigides sont généralement considérés comme inertes.

III.4.2. Effet de la morphologie

Une des principales différences entre protéines et polymères synthétiques concerne leurs unités constitutives. En effet, contrairement aux polymères, les protéines ne possèdent pas d'unités se répétant régulièrement le long des chaînes polypeptidiques. Cette irrégularité rend les chaînes macromoléculaires protéiques moins cristallisables et fortes probablement biodégradables. Au contraire, les polymères synthétiques sont formés généralement d'unités de répétition courtes d'où une régularité favorisant la cristallisation et rendant les groupes hydrolysables moins accessibles aux enzymes[9,15].

L'effet de la morphologie sur la dégradation microbienne et enzymatique de la polycaprolactone (PCL), polymère biodégradable, a été étudié[16]. De nombreux auteurs, sur d'autres polymères, ont observé que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier[17,12]. Cette dégradation sélective engendre une augmentation du taux de cristallinité du résidu non dégradé. Les micro-organismes produisent des enzymes extracellulaires responsables dans la dégradation sélective. Cette sélectivité est attribuée au désordre dans les zones amorphes permettant l'accès des enzymes aux chaînes macromoléculaires. La taille, la forme et le nombre de toutes les cristallites influence fortement la mobilité des chaînes dans les zones amorphes et ceci affecte la dégradation. désordre dans les zones amorphes permettant l'accès des enzymes aux chaînes macromoléculaires. La taille, la forme et le nombre de toutes les cristallites influence fortement la mobilité des chaînes dans les zones amorphes et ceci affecte la dégradation.

III.4.3. Effet des radiations et des traitements chimiques

Une photolyse sous UV et l'irradiation par rayonnement γ d'un polymère génèrent la formation de radicaux et/ou d'ions qui conduisent souvent à la rupture des chaînes[17]. Une oxydation se produit car l'exposition à la lumière est rarement effectuée en absence de dioxygène. Généralement, ces modifications au sein du polymère le rendent susceptible à la

dégradation. La formation de groupements carbonyle et ester est responsable de la dégradation.

III.4.4. Effet de la masse molaire

Les micro-organismes peuvent produire deux types d'enzymes : des exo et des endo-enzymes. Les exo-enzymes hydrolysent spécifiquement les liaisons ester situées en bout de chaîne, libérant ainsi des monomères ; la masse molaire moyenne du polymère varie lentement avec une perte de masse globale. Les endo-enzymes provoquent la rupture statistique des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible ; cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel[18]. La dégradation du polymère par des exo-enzymes est plus affectée par la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. Les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée[19].

III.5. Les centres d'enfouissements techniques

III.5.1. Définition de l'enfouissement

Suivant une réglementation stricte, l'enfouissement consiste à stocker les déchets dans des conditions très contrôlées afin de maîtriser leur impact sur l'environnement.



Figure 18 : L'enfouissement des déchets ultimes

III.5.2. Définition et classifications des CET

Au sens de l'article 2 du décret wallon du 27 juin 1996 relatif aux déchets, les CET sont définis comme un site d'élimination des déchets par dépôt des déchets sur ou dans la terre (c'est à dire en sous-sol), y compris:

Les décharges internes (les décharges où un producteur de déchets procède lui-même à l'élimination des déchets sur le lieu de production);

Un site permanent (pour une durée supérieure à un an) utilisé pour stocker temporairement les déchets, à l'exclusion : des installations où les déchets sont déchargés afin de permettre leur préparation à un transport ultérieur en vue d'une valorisation, d'un traitement ou d'une élimination en un endroit différent.

Un centre d'enfouissement technique (CET) ou centre de stockage des déchets (CSD) est un ensemble de « casiers » divisés en alvéoles, dépendants sur le plan hydraulique et entourés de digues étanches. Les lixiviats sont récupérés, traités par lagunage et envoyés en stations d'épuration (JEAN, 2005).

Selon la nature des déchets admis et en fonction de leur perméabilité les centres de stockage de déchets sont répartis en trois classes.

➤ **CET de Classe I**

En plus des déchets urbains et banals, ces décharges sont habilitées à recevoir certains déchets industriels spéciaux. Ainsi sont admis dans ces CET de classe I :

- Les déchets industriels spéciaux de catégories A qui sont : les résidus de l'incinération; les résidus de la sidérurgie : poussières, boue d'usinage; les résidus de forages; les déchets minéraux de traitement chimique : sels métalliques, sels minéraux, oxydes métallique.

- Les déchets de catégories B qui sont : Les résidus de traitement d'effluents industriels et d'eaux industrielles, de déchets ou de sols pollués; Les résidus de peinture: déchets de peinture solide, de résine de vernis; Les résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries: par exemple les résidus d'amiante; les réfractaires et autres matériaux minéraux usés et souillés.

➤ **CET de Classe II**

Sont acceptés sur ces centres les déchets ménagers et assimilés.

Ce sont des installations classées pour la protection de l'environnement. Les déchets admissibles dans ces décharges sont : (Circulaire du 11 Mars 1987 in OUCHIHA et al, 2016).

- Ordures ménagères ; Déchets ménagers encombrants ;
- Déblais et gravats ;

- Déchets commerciaux, artisanaux et industriels banals assimilables aux ordures ménagères; - Déchets d'origine agricole ne présentant pas de danger pour la santé humaine et l'environnement;
- Pneumatiques ;
- Cendres et produits d'épuration refroidis résultant de l'incinération des ordures ménagères
- Boues en provenance de l'assainissement urbain.

➤ **CET de Classe III**

Ce sont les installations de stockage recevant essentiellement des déchets inertes.

Ces décharges de la classe III, ne reçoivent que les déchets inertes d'origine domestique comme les déchets issus du bricolage familial qui peuvent également être stockés dans les décharges de classe II et les déblais et gravats qui peuvent également être stockés dans les décharges de classe II. Ils reçoivent aussi les déchets de chantiers et les déchets de carrière.

III.5.3. Description des cellules d'enfouissement

Un site d'enfouissement technique permet la disposition finale des déchets solides de façon sécuritaire en minimisant les impacts sur l'environnement (Cintec Environnement Inc, 2004). Il ne peut être exploité qu'un casier ou qu'une alvéole par type (origine) de déchets (Article 27 de AR-FR/97 in OUCHIHA et al, 2016). Les déchets sont étendus en mince couches dans des cellules étanches et où ils sont nivelés, compactés et recouverts périodiquement avec de la terre ou un autre produit inerte pour limiter les infiltrations d'eau dans le déchet, et les nuisances dues aux envols de déchets et aux émanations de gaz. L'article 28 d'AR-FR/97, précise que seul le déchet mis en balles, qui ne seront pas compactés donc déposés en couches successivement, et recommande un recouvrement journalier de la zone exploitée du casier ou de l'alvéole afin de limiter l'envol des déchets légers. L'article 29, oblige l'exploitant à mettre en place un programme de surveillance de ses rejets (MEZOUARISANDJAKDINE, 2011).

III.5.3.1. Différents types de CET

Il existe plusieurs types de décharges contrôlées (MEZOUARI-SANDJAKDINE, 2011).

a. Décharge contrôlée de type traditionnel

Dans ce type de décharge, la plus anciennement pratiquée, les ordures ménagères sont répandues par couches successives d'épaisseur modérée de 2 mètres environ, toute nouvelle couche est déposée que lorsque la température de la couche précédente résultant de la fermentation s'est abaissée à la température des sols naturels.

Ces couches sont nivelées à l'origine et limitées par des talus afin d'éviter qu'elles soient remises à jour par les pluies. Le dépôt doit être suffisamment compact, pour éviter les vides importants favorisant les risques d'incendie, sans excès toutefois afin de ne pas s'opposer au passage de l'air. Ce type d'enfouissement en couches de faible épaisseur favorise la dégradation aérobie des déchets biodégradables (MEZOUARI-SANDJAKDINE, 2011).

b. Décharge contrôlée compactée

Dans cette décharge les déchets mis en place vont être tassés et compactés à l'aide d'engins spéciaux. Cette technique nécessite la réalisation de couches de déchets de faibles épaisseurs, fortement compactées, de 50 cm environ, et un léger recouvrement quotidien avec un Souvent la nécessité de réaliser une couverture intermédiaire est moindre que dans une décharge traditionnelle.

En effet, le degré de compactage élevé des déchets réduit le risque de nuisance.

On mettra en place hebdomadairement ou plus souvent, notamment si le site n'est pas suffisamment isolé ou en période estivale, une variable couche de couverture d'une épaisseur de 10 à 30 cm.

Cette technique est très appropriée pour les grandes agglomérations qui sont confrontées à un tonnage élevé de déchet (comme emballages abondants) et à la difficulté de trouver des sites adéquats (AMEUR et al., 2006).

c. Décharge contrôlée de déchets broyés

Cette étape comporte les étapes suivantes :

- Un broyage préalable des déchets
- L'étalage sur le terrain en couche adjacente d'épaisseur moyenne de 0,5 m

- La pose d'une couche superficielle inerte imperméable par la fermentation aérobie des ordures, couche protectrice des couches profondes ;
- La réduction des risques d'incendie en raison de la compacité de la masse d'ordures ;
- La récupération du biogaz due à la meilleure fermentation des déchets (MEZOUARISANDJAKDINE, 2011).

d. Décharge contrôlée de déchets mis en balles

C'est un procédé qui consiste à comprimer les déchets à très forte pression, sous forme de balles, et à les entasser en décharge.

Ce type de décharge exige, à son amont, l'installation d'une presse qui permet de réaliser des balles de 1 m³ environ.

Au niveau de la mise en décharge, les balles sont empilées à l'aide d'un engin à fourche. Tous les 3m, on assure le nivellement du terrain par une couverture de terre de 10 cm.

La fermentation est faible, en raison de l'absence d'air et d'eau dans les ordures pressées, ce qui évite les risques d'odeurs.

Par contre, l'inconvénient réside dans son cout nettement plus élevé que pour une décharge traditionnelle (AMEUR et al., 2006).

III.5.4. Aménagement du casier et digues au niveau du CET de Ras Bouira

III.5.4.1. Les casiers

La capacité du casier de CET de RAS Bouira est estimé à 800.000 M³. Les déchets y sont divers par couches successives d'épaisseurs modérée. Compactées au fur et à mesure par des engins spéciaux permettant un compactage poussé (Figure suivante)



Figure 19 : Casier en service (Originale, 2017)

III.5.4.2. Géo membrane

L'utilisation de la géo membrane de la construction des casiers assure une imperméabilité, évitant ainsi toute contamination possible de sol ainsi que des eaux superficielle et souterraines. Au fond de la décharge, elle doit jouer le rôle de barrière étanche et favorise de drainage des lixiviats. Seules les géo membranes en PEHD seraient chimiquement résistant aux lixiviats, elles sont moins faciles à manipuler que celle une PVC, en éthylène propylène diène monomère(EPDM) ou en bitume.

Pour éviter la contamination des eaux souterraines, le casier a été aménagé par une couche d'argile d'environ 0.5 m d'épaisseur répondue avant de mettre en place la géo membrane (2 mm d'épaisseur environ) et installation de géotextile et la couche de drainage non calcaire.



Figure 20 : Géo membrane et géotextile (Originale, 2017)

III.5.4.3. Traitement de lixiviat

Le lixiviat (ou percolât, ou « jus de décharge ») est le liquide résiduel qui provient de la percolation de l'eau à travers un matériau, ici massif de déchets .On le trouve en fond d'alvéole de stockage(ou casier) ou il est récupéré et envoyé vers un réseau de collecte propre à la décharge. Riche en matière organique et en élément traces, ces lixiviats ne peuvent être rejetés directement dans le milieu naturel ; ils doivent être soigneusement collectés et traitée, ils sont très polluants.

Les lixiviats peuvent être soit traites sur place s'il existe un structure adaptée (généralement une station d'épuration dédiée), soit exportés vers une station d'épuration ou une installation industrielle de traitement de produits chimiques (TRISTA, 2013).

III.5.4.4. Traitement des biogaz

Le biogaz, gaz de décharge est défini comme étant " tous les gaz produits par les déchets mis en décharge ". La captation du biogaz de CET est nécessaire afin de combiner l'intérêt de récupérer une énergie et celui de limiter l'émission d'un puissant gaz à effet de serre. Il existe 03 principaux modes de valorisation du biogaz.

- La valorisation électrique : le biogaz est transformé en électricité à condition qu'il renferme 40% de méthane et une production à un débit de 400 m³ /h
- La valorisation en biocarburant : le biogaz est destiné à alimenter les véhicules de collectivités locales, il doit être très riche en méthane (de l'ordre 95%), avoir une teneur en eau inférieur à 15mg/m³ et avoir moins de 100mg/m³ en H₂S.
- La valorisation thermique reste la voie la plus ancienne et la mieux maîtrisée. La combustion de 1 m³ de méthane libère 8750 Kcal, qui équivalent d'énergie donne un litre de gasoil, 0.94m³ de gaz naturel et 9.7 KW/h d'électricité comme illustré dans le schéma (ADDOU, 2009)

III.5.4.5. Réseau de drainage des lixiviats

Les eaux de lixiviation peuvent provenir de la percolation des eaux pluviales qui s'infiltrent et se chargent de divers contaminants à travers des déchets et/ou des déchets eux-mêmes. La gestion des lixiviats est importante et doit faire l'objet d'une prise en charge effective car ces eaux sont susceptibles de contaminer les eaux souterraines, de surface ...etc.

Ces eaux sont captées et dirigées vers les bassins de rétention à travers un réseau de tuyaux en polyéthylène à haute densité, perforés et installés au fond des casiers. Ils sont recouverts de pierre concassés et d'un géotextile pour éviter les risques de colmatage (ADDOU, 2009).



Figure 21 : Réseau de drainage des lixiviats (Originale, 2017)

III.5.5. Impacts et risques

Dans le cas des centres de stockage, si les conditions de confinement sont insuffisantes, les déchets peuvent répandre des contaminants chimiques et microbiologiques dans l'environnement par infiltration de lixiviats ou formation de biogaz.

Ce phénomène peut entraîner la pollution des ressources en eau (par ruissellement d'eau de lessivage vers les cours d'eau voisins, etc.

La pollution de l'air (par dégazage de composés organiques volatils, par envol de débris et poussières emportés par le vent ou transportés par les animaux, etc.

L'exposition des populations riveraines est alors soit directe, par inhalation, soit indirecte, par ingestion d'eau contaminée ou de produits consommables irrigués par une eau contaminée. Aujourd'hui, les CET, notamment ceux de classe I et II, sont cependant conçus de manière à limiter ces phénomènes (terrains imperméables avec maîtrise des eaux de surface et souterraines).

Les effets néfastes sur la santé répertoriés dans la littérature sont : une prévalence des troubles respiratoires, des troubles dermatologiques et d'irritations oculaires chez les populations professionnelles exposées.

Nous citons quelques impacts qui peuvent être provoqués par l'exploitation de CET

- **Pollution de la nappe phréatique** : celle-ci est causée par ruptures, perforations accidentelles et attaques chimiques de la bâche de protection sous-jacente, et donc sa mise en contact à terme avec les lixiviats. Cette bâche, malhablement baptisée par contresens "géo-membrane" (les vraies membranes respirent!), est plutôt supposée garantir une imperméabilité absolue avec le sous-sol. Elle est réalisée préférentiellement dans un matériau tel que le PEHD (polyéthylène haute densité) qui résisterait à toutes les attaques chimiques et mécaniques, contrairement aux PVC (polychlorure de vinyle) et EPDM (éthylène-propylène diène monomère) et autres substituts tels que polyéthylènes chlorés ou chlorosulfurés que l'exploitant pourra préférer pour des impératifs de coût ou de disponibilité immédiate.

- **Disparition de la flore naturelle :** attaque des lisières aux essences sensibles (hêtres, résineux) et multiplication d'espèces "nitrophiles" telles qu'orties, ronces, armoises, bardanes, budleia, phytolaceae, ormes.

- **Pollution sonore :** liée au va-et-vient incessant des camions, incluant les inévitables "nocturnes", produisant sur une petite départementale autant de bruit qu'une nationale et un sifflement très perceptible parfois jusqu'à 2km. Sur le site: les bruits divers de déchargement, klaxons de recul et de manœuvres de chantier, broyeuse de déchets, presse de mise en balles, compactages par les bulldozers. et tirs de canon réguliers pour effaroucher les oiseaux, à seulement quelques centaines de mètres de certaines maisons individuelles

- **Multiplication des prédateurs:** prolifération d'espèces animales opportunistes telles que mouettes, goélands, corbeaux, corneilles, rapaces, rats, lapins, chiens errants, mouches, moustiques et autres insectes, attirés par la nourriture et la chaleur de fermentation du sol (35°C à 80°C); ils apportent déjections et fientes comme des risques d'épidémies et d'épizooties dans les villages avoisinants; ils détruisent les plantations environnantes à tout moment du cycle agricole (plantation, jeunes pousses, récolte). Les colonies d'oiseaux introduisent également des risques épidémiologiques graves pour la santé des enfants et des personnes fragiles, et les rongeurs de décharge sont porteurs de maladies transmissibles à l'homme (AINA, 2006).

- **Pollution mécanique :** ballet aériens de sacs en plastique et nuages de poussières s'accumulant sur les cultures, les vergers, potagers, jardinets et propriétés individuels ; boues liquides, lixiviats et détritiques divers s'échappant des bennes de camions et se répandant sur les routes d'accès. A plusieurs kilomètres, on sait déjà vers quelle direction regarder pour trouver son chemin vers le CET. Les habitations les plus proches sont servies par les déjections de mouettes et goélands, et quotidiennement recouvertes d'une couche de fine poussière. Le trafic intense et incessant des camions provoque annuellement une dégradation substantielle des routes, à charge des communes de les entretenir, au détriment des projets municipaux et d'intérêt social pour lesquels leur maigre budgets étaient normalement destinés.

- **Pollution olfactive :** les odeurs fortes, putrides, irritantes ou irrespirables générées par les fuites de biogaz (et aussi par leur combustion), avec des pics intolérables associés au vent (directions privilégiées, ou bien chutes prolongées), à la température, ou à certaines conditions saisonnières. Aux environs immédiats de certains CET (500m à 2.5km), les

odeurs peuvent être tellement insupportables que les habitants en perdent le sommeil, se calfeutrent à l'intérieur de leurs maisons, tout en ayant renoncé une fois pour toutes à l'idée de profiter du dehors, de jardiner, ou de pouvoir jamais espérer prendre leur petit déjeuner ou manger sur leur terrasse avec des amis. A noter que la production de biogaz à partir d'une masse donnée s'étale sur un cycle de 40-50 ans, autant dire non pas une tranche, mais une moitié de vie humaine (MEZOUARISANDJAKDINE, 2011).

D'autres nuisances peuvent apparaître, à court et à long terme :

Bien qu'une décharge soit un projet à durée limitée, ses effets ne le sont pas. Il est indispensable de considérer les deux étapes de l'impact :

- Pendant l'exploitation
- Après fermeture et parfois réhabilitation (CHADLI, 2015).

Il a été constaté que certains effets peuvent s'inverser. A titre d'exemple, une pollution des eaux souterraines peut se produire bien après la fermeture de la décharge si des mesures compensatoires ne sont pas prises pendant l'exploitation. Par contre, l'effet sur l'aménagement local peut être ressenti comme défavorable en cours d'exploitation et devenir un agrément après réhabilitation et/ou fermeture. Le tableau 1 ci-dessous résume les principales nuisances pour l'environnement (AINA, 2006)

Références bibliographiques

- [1] : El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [2] : D. Wyart, Les polymers biodegradables, AM3579, Traité Plastique et Composites, Techniques de l'Ingénieur, Paris,(2000).
- [3] : S. Matsumora, Mechanism of biodegradation, In:Biodegradable polymers for industrial applications, Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York,(2005).
- [4] : Rémi Waché, formulation et caractérisation de nanocomposites à matrice polyéthylène, institut français de pétrole, Matériaux, (2002)
- [5] : M. Van der Zee, Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials. Thèse à l'Université de Twente. Pays-Bas, (1997).
- [6] : J.M. Mayer et al., Development of Biodegradable Materials - Balancing Degradability and Performance. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 205: p. 466-POLY, (1993).
- [7] : N.T. Lotto et al., The effect of temperature on the biodegradation test. Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems, 24(5): p. 659-662,(2004).
- [8] : Li. McCarthy, S.M, and S., Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide).Biomaterials, 20(1): p. 35-44, (1999).
- [9] : American Standard ASTM D-5338-92., Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, in Annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, p. 406-411, (1994). [16] R. Chandra, R. Rustgi, Biodegradable polymers. Progress in Polymer Science, 23(7): p. 1273-1335, (1997).
- [10] : Eldsater, C., et al., The biodegradation of amorphous and crystalline regions in filmblown poly (epsilon-caprolactone).Polymer, 41(4): p. 1297-1304, (2000).
- [11] : Saha, S.K. and H. Tsuji, Effects of molecular weight and small amounts of D-lactide units on hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid)s.Polymer Degradation and Stability, 91(8): p. 1665-167,(2006).

[12] : Eldsater, C., S. Karlsson, and A.C. Albertsson, Effect of abiotic factors on the degradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in simulated and natural composting environments. *Polymer Degradation and Stability*, 64(2): p. 177-183, (1999)

[13] : Saha, S.K. and H. Tsuji, Hydrolytic degradation of amorphous films of L-lactide copolymers with glycolide and D-lactide. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(4): p. 357-368, (2006).

[14] : Hakkarainen, M., Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products, in *Degradable Aliphatic Polyesters*, p. 113-138, (2002).

[15] : Cai, H., et al., Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 34(16): p. 2701-2708, (1996).

[16] : Liu, L.J., et al., Selective enzymatic degradations of poly(L-lactide) and poly(epsilon-caprolactone) blend films. *Biomacromolecules*, 1(3): p. 350-359, (2000).

[17] : M. Agarwal, K.W. Koelling, and J.J. Chalmers, Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment. *Biotechnology Progress*, 14(3): p. 517-526, (1998).

[18] : : Marten, E., R.J. Muller, and W.D. Deckwer, Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 80(3): p. 485-501, (2003).

[19] : Pantoustier, N., Lepoittevin, B., M. Alexandre, A. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois, *Polyme Engineering and Science*, 42, 1928, (2002)

Partie pratique

Chapitre IV

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

IV.1. Présentation des produits utilisés

IV.1.1. PHBV

Le polymère utilisé est le Polyhydroxyalcanoate (**GRADE : PHI 002**), issue à plus de 90% (selon la norme ASTM D6866) de ressources végétales annuellement renouvelables. Le PHI 002 est recyclable, compostable industriellement selon la norme **ASTM D6400** et spécifiquement élaboré pour les applications d'injection moulage.



Figure 22 : Les granulés du PHBV vierge.

Tableau 4: Propriétés du PHBV

| | Méthode | Unité | Valeur |
|-------------------------------|----------|---------|---------|
| Propriété Générales | | | |
| Densité | ISO 1183 | / | 1.25 |
| MFI (190°C ; 2.16kg) | ISO 1133 | g/10min | 5-15 |
| Propriétés optiques | / | / | Opaque |
| Propriété s thermiques | | | |
| Température de fusion | DSC | oC | 170-176 |
| HDT Méthode B120 | ISO 75-2 | oC | 73 |
| Vicat méthode A50 | ISO 306 | oC | 124 |
| Propriété s mécaniques | | | |

| | | | |
|---|---------|-------------------|-----------|
| Contrainte de traction au seuil élastique | ISO 527 | MPa | 31 |
| Contrainte de traction à rupture | ISO 527 | MPa | 39 |
| Allongement en traction à rupture | ISO 527 | % | 2 |
| Module en flexion | ISO 178 | MPa | 3520-4170 |
| Choc Charpy (entaillé) | ISO 179 | KJ/m ² | 1.3 |
| Dureté (15s) | ISO 868 | Shore D | 76 |

IV.1.2. Polypropylène (PP)

Le polypropylène isostatique utilisé est un homopolymère produit par SABIC en Arabie Saoudite et commercialisé sous le nom de « PP500P ».



Figure 23 : Les granulés du PP vierge

Les principales propriétés de ce polypropylène, telle qu'elles sont présentées sur la fiche technique du fournisseur, sont résumées dans le tableau (5).

Tableau 5: Propriétés physico-mécaniques et thermiques du Polypropylène (PP500P)

| Propriétés typiques | Norme | Unité | Valeur |
|-------------------------------------|----------|----------|--------|
| Propriétés physiques | | | |
| Indice de fluidité (230°C, 2.16 kg) | ISO 1238 | g/10 min | 3 |
| Densité | ISO 1183 | | 0,9 |

| Propriétés mécaniques | | | |
|--|-----------|----------|------|
| Module de flexion | ISO 790A | MPa | 1480 |
| Contrainte au seuil d'écoulement | ISO 638 | MPa | 35 |
| Allongement au seuil d'écoulement | ISO 638 | % | 11,5 |
| Résistance aux chocs Izod (Notched) à 23°C | ISO 256 | J/m | 35 |
| Dureté shore D | ISO 785 | Rockwell | 102R |
| Propriétés thermiques | | | |
| Point de fusion | | °C | 175 |
| Point de ramollissement Vicat (9.8 N) | ISO 1525B | °C | 155 |

IV.1.3. Le comptabilisant anhydride maléique (AM)

La structure moléculaire de l'anhydride maléique est représentée sur la figure et ses principales caractéristiques sont résumées sur le tableau(3).



Figure 24 : L'anhydride maléique (AM)

Tableau 6: Caractéristiques de l'anhydride maléique.

| | |
|----------------------|--|
| La formule chimique | C ₄ H ₂ O ₃ |
| La masse moléculaire | 98,06 g/mol |
| Le point de fusion | 52 -54 C° |
| La pureté | 99,5 % |

IV.1.4. Le peroxyde de benzoyle

La réaction de greffage du polyhydroxycanoate sur l'AM a été initiée en utilisant le peroxyde de benzoyle, sa structure moléculaire est présentée en schéma 2 et ses principales caractéristiques sont données sur le tableau.

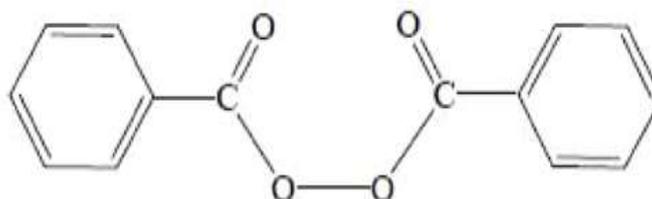


Figure 25 : Structure moléculaire du peroxyde benzoyle

Tableau 7: Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle

| | |
|----------------------|--|
| La formule chimique | C₁₄H₁₀O₄ |
| La masse moléculaire | 242,23 g/mol |
| Le point de fusion | 103-105 C° |
| L'absorption d'eau | 25 % |

IV.1.5. Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le pigment utilisé est le dioxyde de titane. Il est largement utilisé comme pigment minéral blanc dans les polymères. C'est un pigment de type rutile de chez Prolabo, ayant une densité de 4,17g/cm³, une masse molaire de 79,90 g/Mol, une pureté de 99,94% et une taille moyenne des particules inférieures à 50 µm.

IV.1.6. Préparation des mélanges par extrusion

Six formulations à base de Polyhydroxycanoate et de polypropylène, à l'aide de peroxyde de benzoyle comme amorceur, ont été préparées, en présence et en absence de l'anhydride maléique AM. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une mini-extrudeuse bis vis co-rotative, le profil de température est de 176°C. En sortie de l'extrudeuse, on obtient des extrudât. Les compositions massiques de différentes formulations sont présentées dans le tableau (8).



Figure 26 : La photo de la mini extrudeuse avec presse d'injection

Tableau 8: Différentes formulations préparées

| Formulation | F1 | F2 | F3 | F4 | F5 | F6 |
|------------------|---------------|---------------|----------------|----------------------------------|-------------------|-------------------------------------|
| Ingrédients | Vierge (g) | Vierge (g) | PHBV/PP (g) | PHBV/PP/Ti O ₂ (g) | PHBV/PP/AM (g) | PHBV/PP/AM /TiO ₂ (g) |
| PHBV | 10 | 0 | 7 | 6,9 | 6.88 | 6.78 |
| PP | 0 | 10 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| AM | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 |
| POB | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,02 | 0,02 |
| TiO ₂ | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 |

F1 = PHBV vierge.

F2= PP vierge.

F3= Formulation avec 30% de PP et 70% de PHBV.

F4 = Formulation avec 30% de PP, 69% de PHBV, et 1% de TiO₂.

F5 = Formulation avec 30% de PP, 68.8% de PHBV, 1% de AM et 0.2% de POB.

F6 = Formulation avec 30% de PP, 67.8% de PHBV, 1% de AM, 0.2% de POB et 1% de TiO₂.

IV.1.7. Biodégradation dans le sol

➤ Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés dans cette partie sont sous formes de films et des plaques obtenues à l'aide d'une presse hydraulique à une pression de 200 Kgf/cm et une température de 180°C, les films d'une épaisseur de 150-200µm sont découpés en morceaux rectangulaires (3cm x 2cm) alors que les éprouvettes destinées aux tests de traction ont été découpées à partir des plaques de 1 mm d'épaisseur.

➤ Description du milieu d'incubation

Le milieu utilisé dans cette partie pour dégrader PHBV et le PP ainsi que leurs mélanges, est une suspension de boue activée prélevée dans le bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Bejaia. Ce bassin d'aération est un réacteur biologique où un grand nombre de microorganismes, en présence de l'oxygène dissous, deviennent très actifs et assurent la dégradation des déchets carbonés et azotés. Généralement, le terme « boues activées » est utilisé pour décrire ce processus d'épuration, bien que les algues, les champignons, et une variété d'autres organismes unicellulaires soient retrouvés dans la boue activée, les bactéries représentent le groupe le plus significatif de ces microorganismes les bactéries sont présentes en milliards par gramme de matières solides.

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes (dépourvues de noyau), de différentes formes (sphériques, cylindriques, incurvées...), dont la taille est de l'ordre de quelques microns (de 0,5 à 5 µm), à l'exception des bactéries filamenteuses de tailles souvent supérieures (de 10 à plus de 500 µm) et pouvant être pluricellulaires, les concentrations en microflore sont très élevées, de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} bactéries par litre de boues activées.

➤ Mesure de la perte de masse des films

Sachant que la dégradation des échantillons plastiques peut s'exprimer par une variation notable de leurs masses, il est possible de suivre le phénomène de biodégradation Par le calcul de la perte de masse en utilisant la relation.

$$P(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} * 100$$

P : perte de masse en pourcentage.

m_i : masse de l'échantillon avant la biodégradation.

m_f : masse de l'échantillon après la biodégradation.

Pour réaliser ce test, les films sont régulièrement prélevés du milieu d'incubation,

IV.1.8. Techniques de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description, des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos échantillons, à savoir :

- L'analyse spectrale IR à transformée de Fourier (IRTF).
- Les propriétés mécaniques : teste de traction.
- Propriétés rhéologiques : indice de fluidité

IV.1.8.1. Analyses spectroscopiques

❖ Spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge (IR) a transformé de Fourier (IRTF) est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de **Beer-Lamber** :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

C : concentration de l'espace absorbante (mol.m).

l : longueur de trajet optique (m).

ϵ : coefficient d'extinction molaire de l'espace absorbée.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transforme de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant le traitement chimique, de dégradation ou de vieillissement de diverses origines.

Le spectre IR-TF ont été enregistré sur un spectromètre à transformée de Fourier, modèle « **SHIMADZU FTIR-8400S** », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans le domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des films de 150 μm d'épaisseur.

Nous exposons l'échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'infrarouge (IR). Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique vibrationnel de la molécule étudiée. On traite le signal obtenu pour faire apparaître les bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées, celles dont l'énergie a été convertie en énergie vibra-rotationnelle. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit.



Figure 27 : Spectromètre infrarouge

IV.1.8.2. Essais mécaniques aux grandes déformations

Les essais mécaniques constituent la plus ancienne discipline des essais de matériaux et leur importance n'a cessé de croître. D'ailleurs certaines caractéristiques peuvent être déterminées par ces essais et notre présent travail sera consacré aux essais de traction.

❖ Essais de traction

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre des films de forme «50 x 10 mm», dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des plaques est effectuée au niveau d'usine de «Sarl Meriplast » à Bejaïa à l'aide d'une machine de traction de type **BTC-FR 2,5TN.D09**, selon la norme DIN EN ISO 527-1. La vitesse de déformation est maintenue constante à 60 mm/min et la force à laquelle est de mise les films est de 0.5N.

La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure (27) représente la courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères en général.

Chapitre V

Résultats et Discussion

V.1. Évaluation de la biodégradation des films dans l'enfouissement

La biodégradation dans le sol du PHBV et leur mélanges PHBV/PP va causer une série de modifications dans la nature chimique (apparition d'espèce chimiques, disparition d'autre), Ainsi une variation de masse molaire sans oublier les changements extérieurs (couleur, aspect etc...), Notre travail dans cette partie consistera à établir ces modifications et aussi à étudier l'influence de l'anhydride maléique et le TiO₂ incorporée dans le mélange.

V.1.1. Evaluation de la perte de masse sur la biodégradation des films dans l'enfouissement

Pour pouvoir suivre le processus de biodégradation des échantillons enfouis dans le sol de décharge et de le quantifier, nous avons choisi d'étudier l'évolution de la perte de masse en fonction du temps. Après une durée d'enfouissement de 60 jours, le constat de la pesée des échantillons prélevés indique une grande diminution de leurs masses, qui serait due à la biodégradation des matériaux par des microorganismes présents dans le sol.

La Figure (28) illustre la perte de masse de chaque échantillon en fonction du temps d'enfouissement, et des images prises avant et après l'enfouissement.

Les résultats obtenus révèlent que la masse de l'échantillon PP vierge, reste constante jusqu'à une durée de 60 jours. En revanche le PHBV vierge atteint un degré de désintégration plus élevé, avec des pertes de masse de 59 % et 80% après 30 et 60 jours, respectivement. Un résultat similaire a été observé par Yen et al. [1] pour PHBV contenant 20% d'unité valérate en conditions de compostage. Weng et al. [2] ont étudié la biodégradation de différents PHAs à savoir, PHB et PHBV à différents taux de valérate (HV) (3,20 et 40% en masse) dans des conditions contrôlées de compostage à 58°C. Les auteurs ont rapporté qu'après 5 jours d'incubation les différents PHAs commencent à ce biodégradés pour atteindre un degré ultime de biodégradation après 70 jours correspondant à 79,7 %, 90,5, 89,3, 80,2, respectivement.

Cependant, Les formulations contenant le TiO₂ et l'anhydride maleique présentent une biodégradation moins comparant à celle du PHBV vierge, mais possèdent des pertes de masses qui sont supérieures à celle du mélange non compatibilisé. Cette biodégradabilité des mélanges PHBV/PP/AM/TiO₂ est significativement favorisée après l'incorporation du TiO₂, comme le montre la figure 28. Ce résultat est attribué aux groupements hydroxyles terminaux de TiO₂ qui augmentent considérablement l'hydrophilie des échantillons

composites en permettant l'accès plus aisée des micro-organismes vers l'intérieur des matériaux. En effet, la diffusion des micro-organismes responsables de la dégradation hydrolytique des chaînes de PHBV est notablement facilitée vue leur présence dans l'eau provenant de l'environnement dégradant et qui diffuse en quantité plus importante vers l'intérieur du mélange en raison du caractère hydrophile prononcé de TiO₂. En d'autres termes, la fragilité accrue des mélanges aux attaques par les micro-organismes présents dans le sol est principalement due au rôle catalytique de l'interface polymère/charge qui induit une absorption plus importante d'eau chargée de micro-organismes qui accèdent plus facilement aux groupements clivables des chaînes de PHBV [3, 4, 5, 6]. Après hydrolyse sévère, la fragmentation se produit et crée une plus grande surface de contact entre l'échantillon du mélange et l'environnement dégradant [4,7].

Cependant, le mélange PHBV/PP ont observé une faible biodégradation, dévoile une très lente vitesse de biodégradation et reflète la difficulté que trouvent les micro-organismes pour attaquer ce mélange.

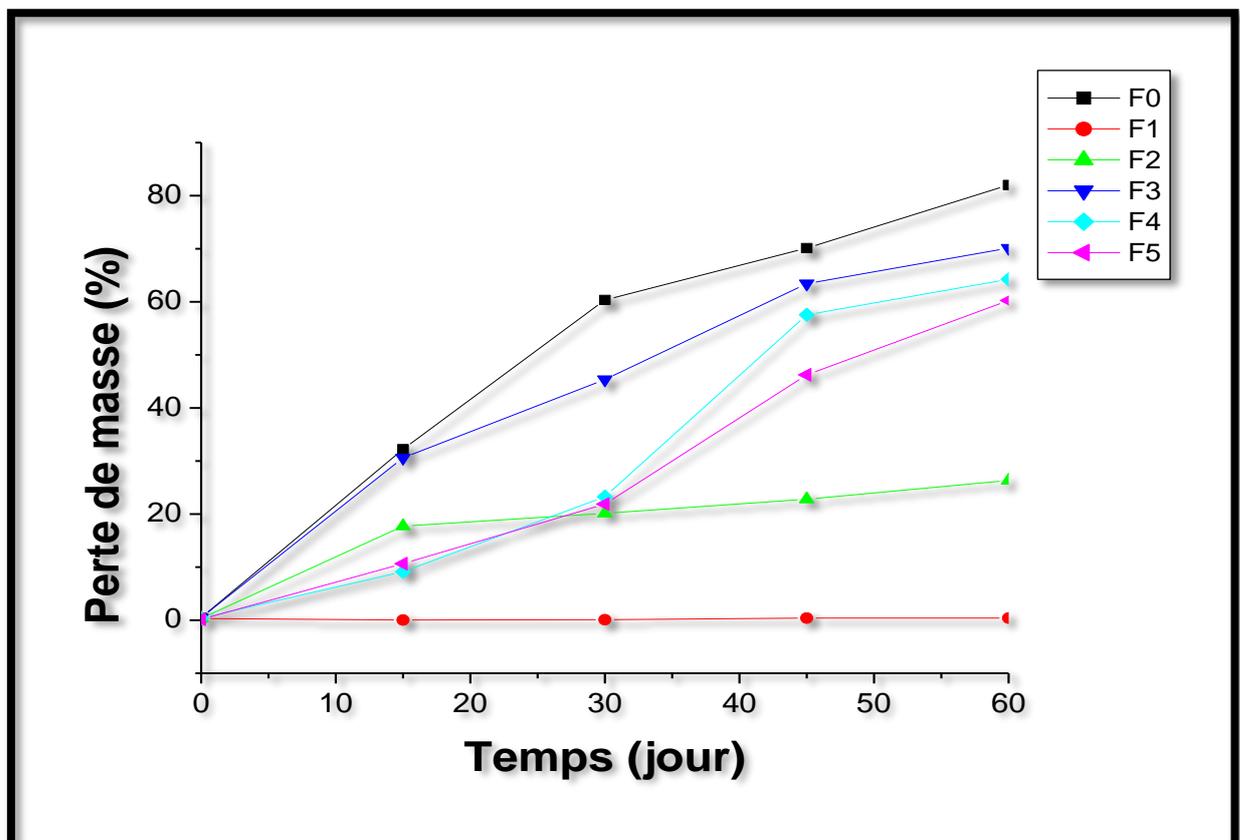


Figure 28 : Perte de masse des mélanges PP/PHBV/TiO₂/AM en fonction du temps dans l'enfouissement.

V.1.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IR-TF)

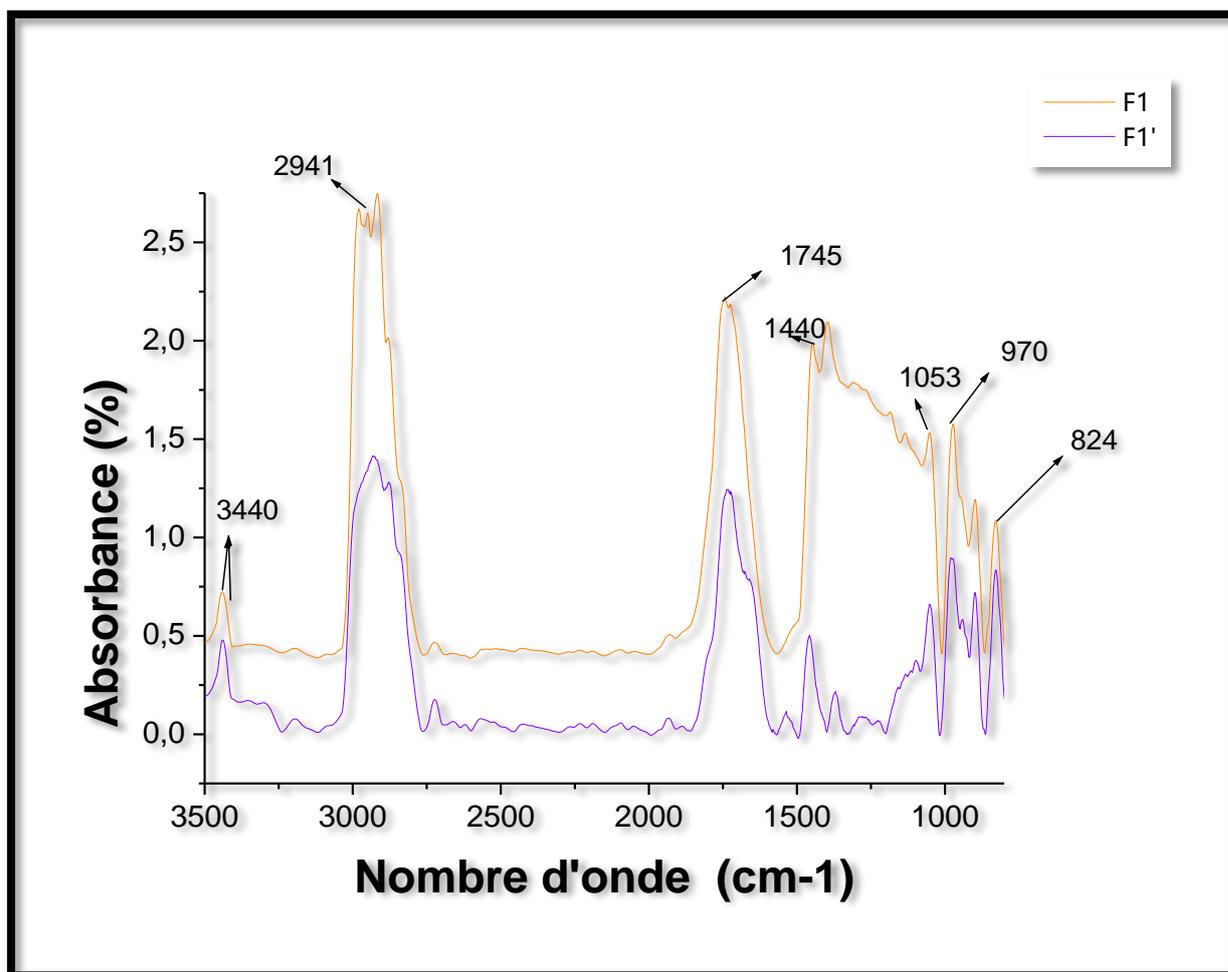


Figure 29 : Spectre IRTF du PHBV avant (F1) et après (F1') biodégradation

Les changements dans la structure chimique dans les mélanges avant et après la biodégradation ont été évalués par spectroscopie IR-TF.

D'après la Figure 29, le spectre IR-TF du PHBV pur révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, à savoir :

- Un pic assez étroit centré à 3440 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_3 .
- Une large bande centrée à 2941 cm^{-1} , attribuée à l'absorption des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) des esters présents dans le PHBV.
- Une très large bande avec des pics à 1745, 1440 et 1053 cm^{-1} correspondants aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement $\text{C}-\text{O}$ et à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{OH}$, respectivement.

- Une série de pics entre 800 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C et C-H et la bande cristalline C-O-C [8,9 ,10].

Après 60 jours de la biodégradation dans l'enfouissement, on observe une réduction de l'intensité des pics des bandes d'absorptions sur le spectre IRTF du PHBV vierge. Ces résultats concorde avec les résultats de la perte de poids. Cela peut être expliquer par la fragmentation de l'échantillon visant à augmenter la zone de contact du polymère avec les micro-organismes, ensuite, ces derniers agents s'attaquent aux liaisons esters (comme en témoignent la figure 32). qui constituent les sites les plus vulnérables du squelette du PHBV étant donné la facilité de leur clivage et ce par excretion d'enzymes qui permettent l'assimilation du polymère et la libération du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) après l'utilisation du PHBV comme une source carbonée d'énergie [11]. Plusieurs chercheurs ont montré que la biodégradation des polyesters aliphatiques est un processus complexe [12-13].

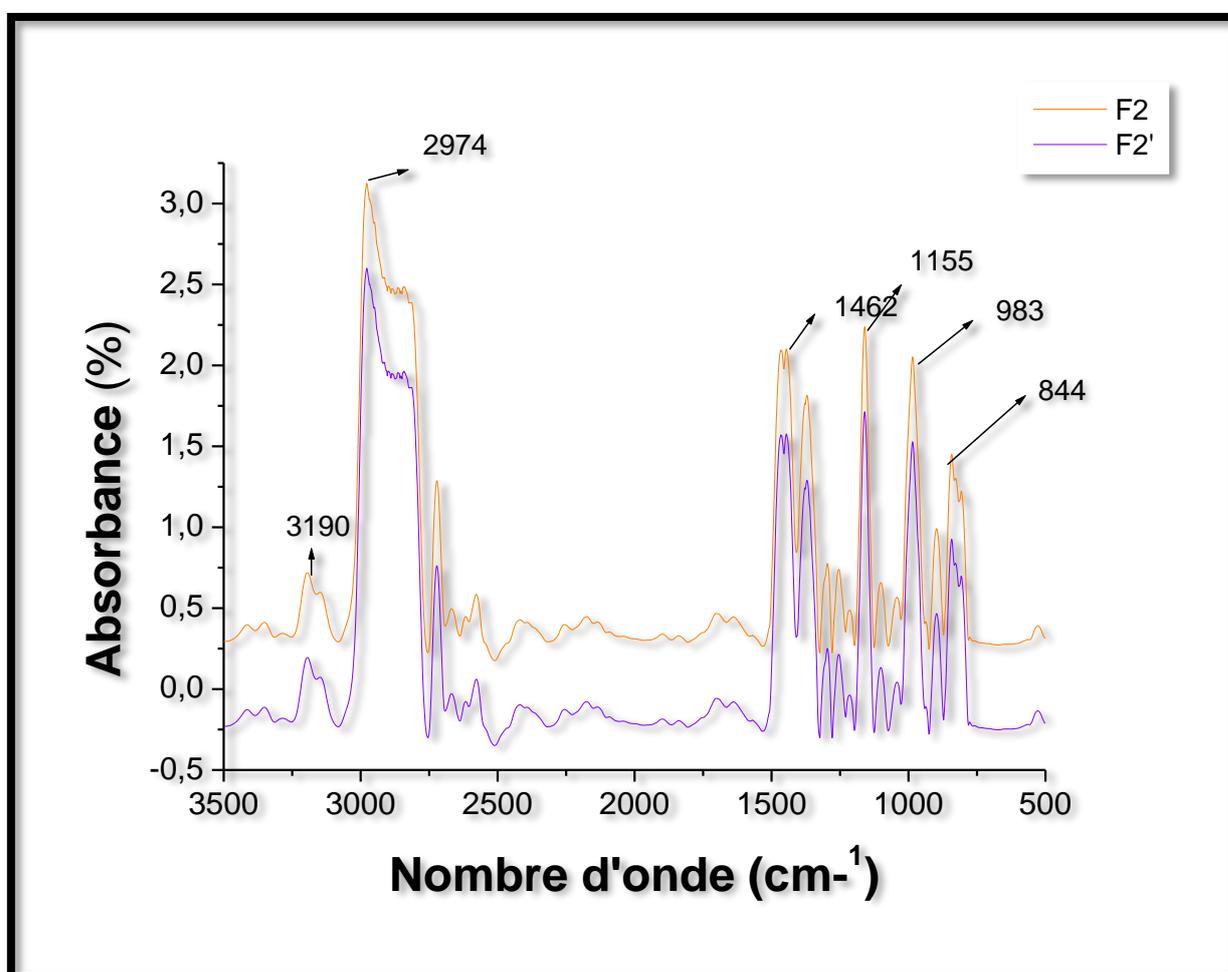


Figure 30 : Spectre IRTF du PP avant (F2) et après (F2') biodégradation

Concernant le spectre du PP pur (Figure 30) révèle aussi la présence de plusieurs bandes d'absorption on cite :

- Un pic assez étroit centré à 3190 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_3 .
- Une très large bande avec un pic à 2974 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'élongation asymétrique des groupements CH_2 , CH_3 .
- Un pic a 1462 cm^{-1} caractéristiques au d éformations d'élongations des liaisons C-C et C-H.
- Un pic a 983 cm^{-1} une bande relative au grouement C=O.

Après la biodégradation, le film du PP pure ne révèle aucune perte de poids due à sa nature hydrocarbonée. En effet, les polymères conventionnels consistent en un squelette carboné résultant de liaisons covalentes carbone-carbone qui nécessitent beaucoup de temps et/ou la présence d'un catalyseur pour leur clivage et leur dégradation.

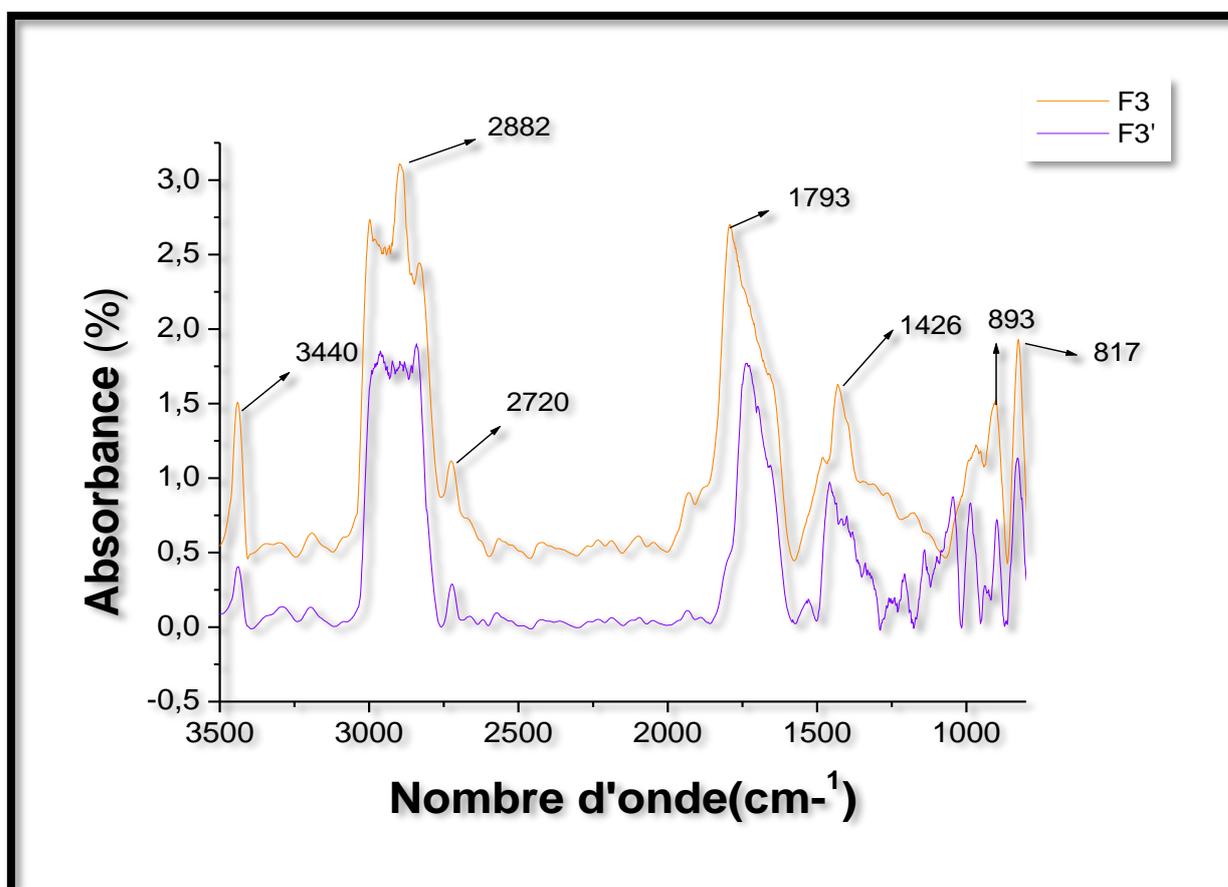


Figure 31 : Spectre IRTF du PHBV/PP avant (F3) et après (F3') biodégradation.

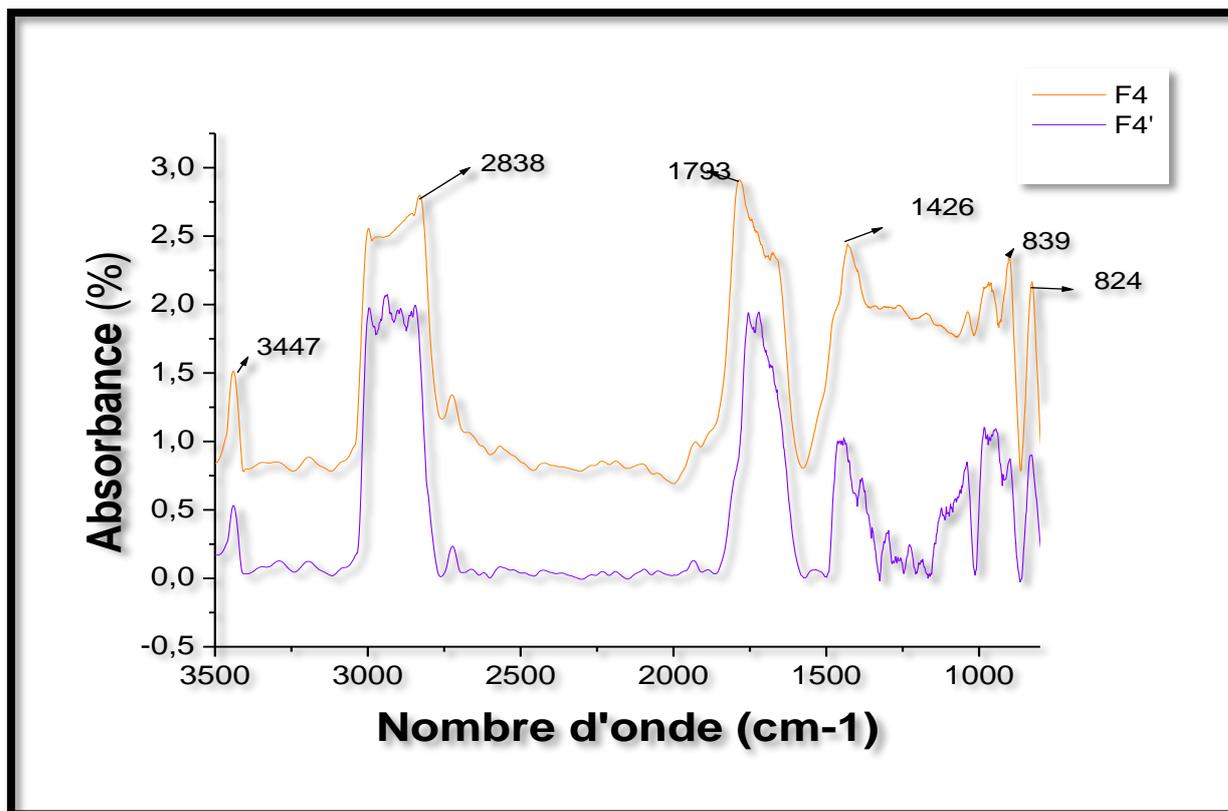


Figure 32 : Spectre IRTF du PHBV/PP/TiO₂ avant (F4) et après (F4') boue activée

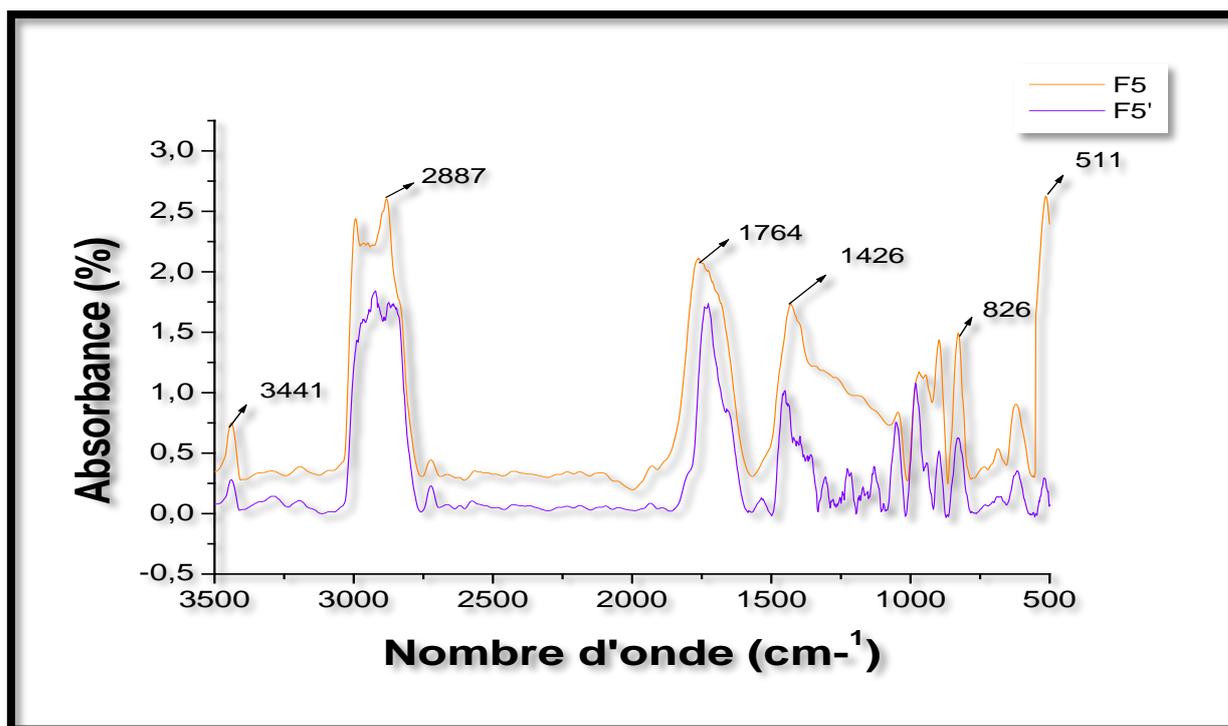


Figure 33 : Spectre IRTF du PHBV/PP/AM/TiO₂ avant (F5) et après (F5')
biodegradation

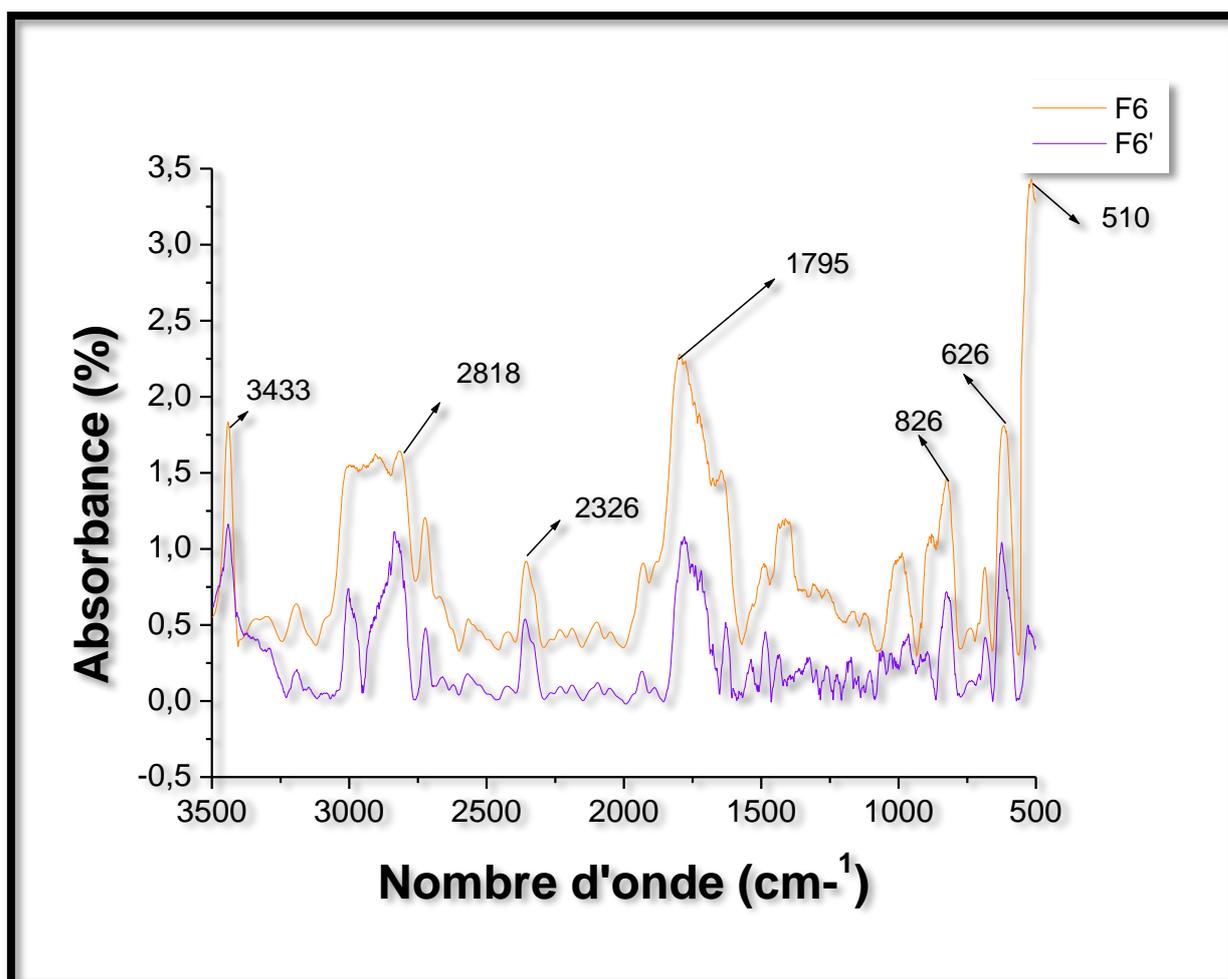


Figure 34 : Spectre IRTF du PHBV/PP/AM avant (F6) et après (F6') biodégradation

Concernant les figures (31,32,33,34) on observe que les spectres IR-TF des échantillons PHBV/PP, PHBV/PP/TiO₂, PHBV/PP/AM/TiO₂ et PHBV/PP/AM avant la biodégradation regroupent nombreuses bandes d'absorption du PHBV et PP. Avec un changement notable ce qui rend compte l'existence d'interactions entre ces polymères qui sont totalement compatibles.

Après la biodégradation, on observe que les spectres IRTF des différentes formulations exhibent une réduction de l'intensité des bandes d'absorption elles sont beaucoup remarquables pour les formulations contenant les TiO₂ et anhydride maléique. L'utilisation du TiO₂ et anhydride maléique comme nutriment pour la croissance de la bactérie est due à la consistance de son squelette qui comporte des liaisons facilement clivables par les micro-organismes. Ainsi, en se servant du PHBV constituant ces films comme source de nutriment, les bactéries sont susceptibles de se développer tout en altérant les films [14].

V.1.3. Aspect de échantillons



PP avant la biodégradation



PP après la biodégradation



PHBV avant la biodégradation



PHBV après la biodégradation



PHBV/PP avant la biodégradation



PHBV/PP après la biodégradation



PHBV/PP/TiO₂ avant la biodégradation



PHBV/PP/TiO₂ après la biodégradation



PHBV/PP/AM avant la biodégradation



PHBV/PP/AM après la biodégradation



**PHBV/PP/TiO₂/AM avant la
biodégradation**



**PHBV/PP/TiO₂/AM après
la biodégradation**

Figure 35 : Photo des échantillons avant et après biodégradation.

V.1.4. Etude des propriétés mécaniques avec le test de traction

Les propriétés mécaniques d'un polymère sont déterminées par sa capacité de résistance à la déformation sous contrainte et celle-ci dépend de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères multiphasiques, cette mobilité dépend des propriétés interfaciales parce qu'elle est discontinue à l'interface.

Les figures (38,39,40) présentent le changement des propriétés mécaniques en traction (module d'Young, contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture) des différents matériaux étudiés avant et après l'enfouissement.

La figure 38 montre que le module d'Young enregistre une très faible diminution pour le PP environ 10 %, ce qui signifie que l'action des microorganismes sur cette grandeur est très faible pour ce polymère. Pour les autres formulations, une variation très importante pour le PHBV vierge exhibe une diminution d'environ 85%, 55% pour le mélange PHBV/PP, environ 75% pour le mélange PP/PHBV/TiO₂, 70% pour le mélange PP/PHBV/MA, 65% pour le mélange PP/PHBV/TiO₂/MA.

Pour l'allongement à la rupture, illustré sur la figure 39, la tendance reste la même pour tous les échantillons et le même comportement est observé (diminution de leurs valeurs après enfouissement dans le sol). Une très faible diminution sur cette grandeur pour le polypropylène PP presque elle reste négligeable.

La variation de la contrainte à la rupture est illustrée sur la figure 40. Cette figure montre que ce paramètre a eu tendance à diminuer après l'enfouissement dans le sol. Une grande réduction a été observée pour la formulation du PHBV vierge, cet effet est beaucoup plus prononcé en présence du dioxyde de titane. On peut expliquer que l'ajout du TiO₂ dans le mélange PP/PHBV accélère le processus de dégradation par l'action des microorganismes [15].

Toutes les figures montrent une réduction pour les propriétés mécaniques après le test de la biodégradation dans l'enfouissement dans le sol.

Plusieurs auteurs ont obtenu des résultats similaires lorsqu'ils ont étudié la variation des propriétés mécaniques des mélanges de polymères exposés à l'action des microorganismes [16, 17].

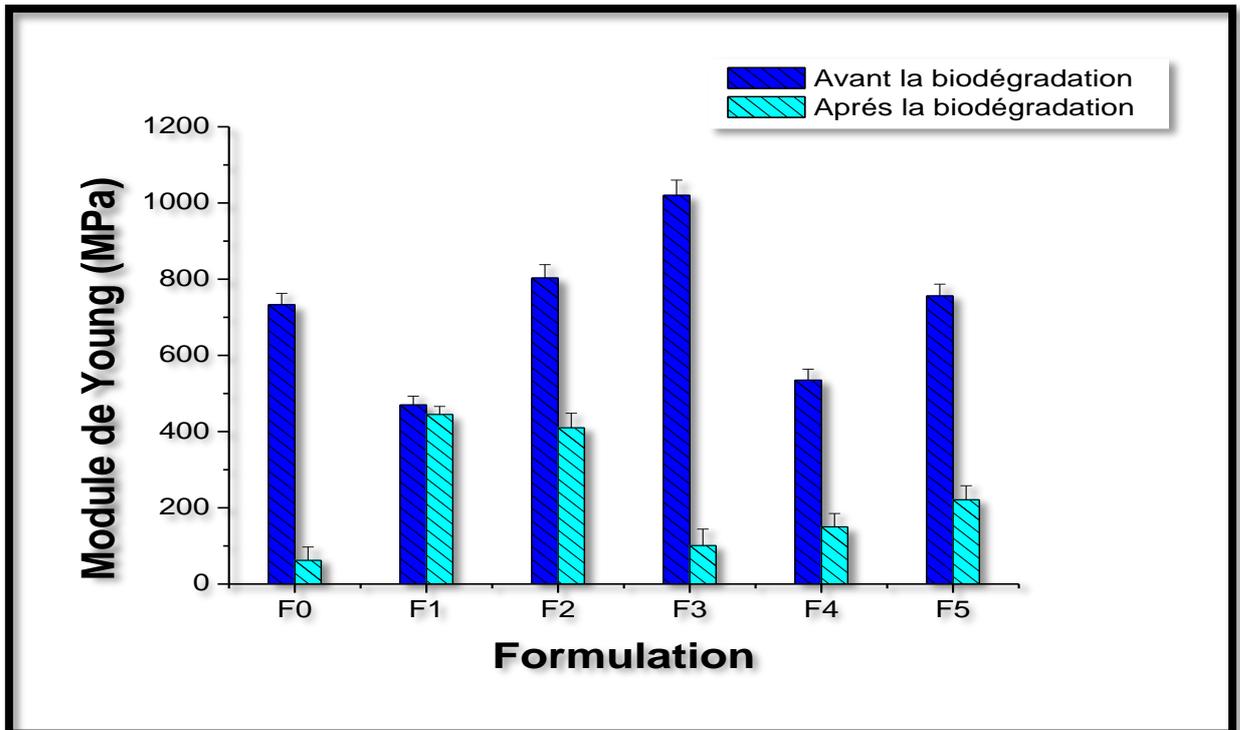


Figure 36 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur le module de Young de différentes formulations.

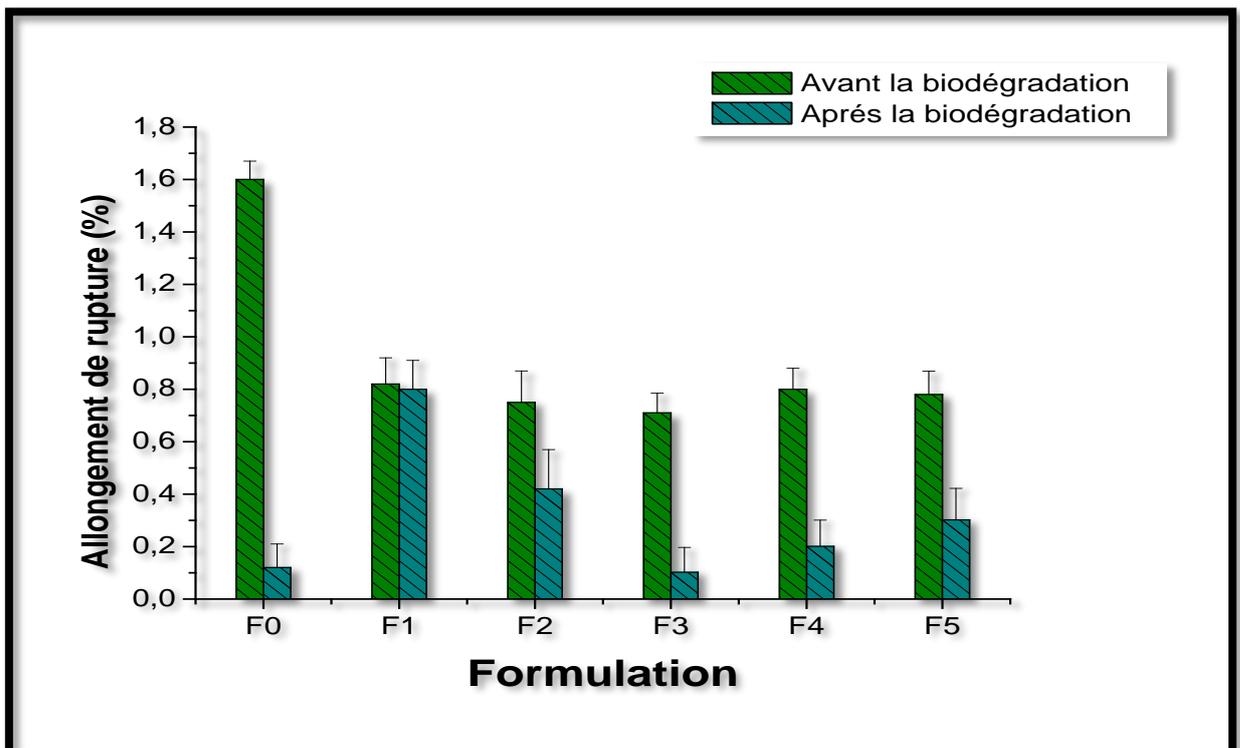


Figure 37 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur l'allongement à la rupture de différentes formulations.

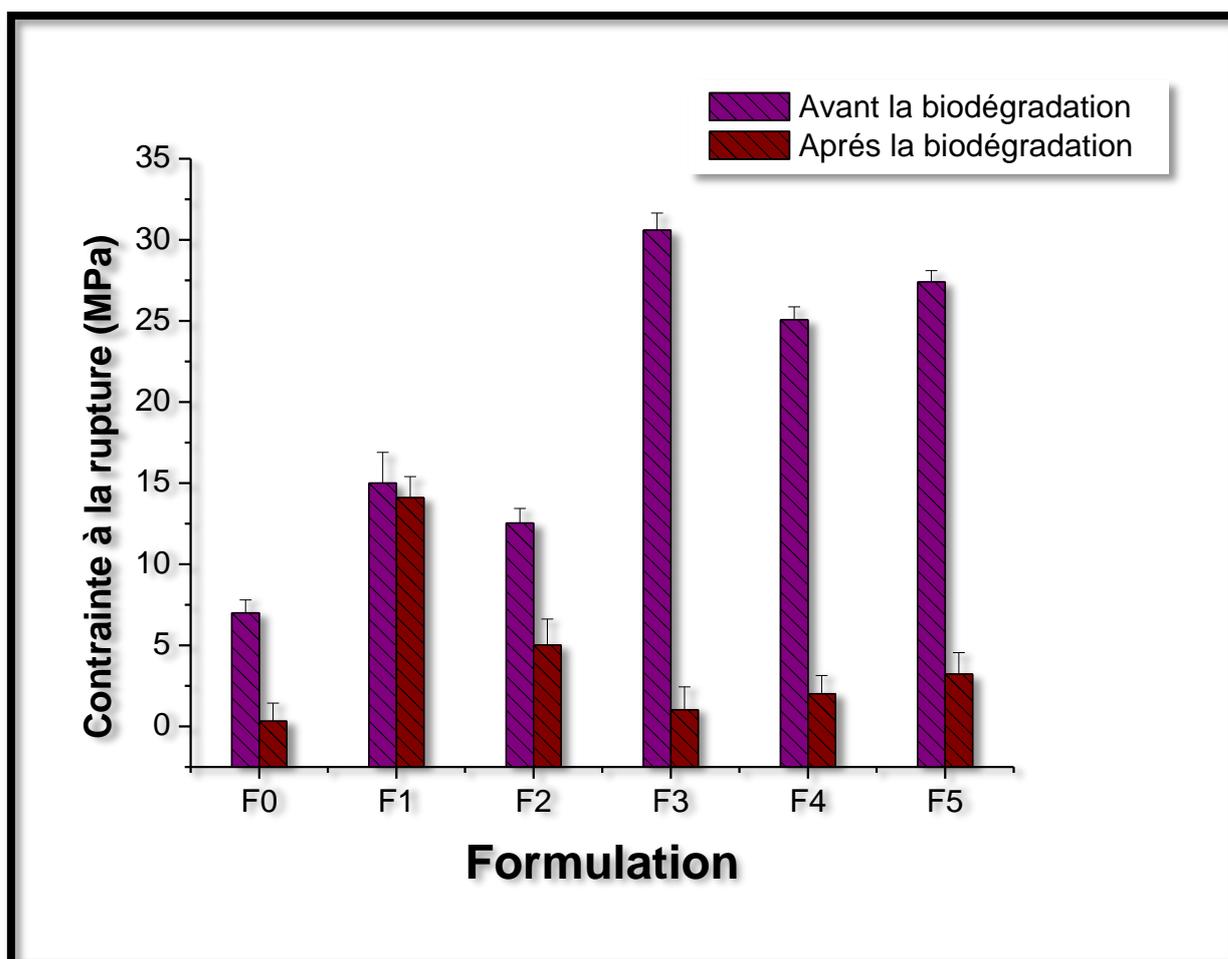


Figure 38 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur la contrainte à la rupture de différentes formulations.

V.1.5. Effet de la biodégradation sur l'indice de fluidité

L'indice de fluidité ou Melt Flow Index (MFI) est la masse de polymère extrudé, à température de fusion constante à travers une filière cylindrique sous l'action d'une charge.

La connaissance de l'indice de fluidité est un moyen simple et rapide pour appréhender les différences de viscosité de plusieurs matériaux, la dénomination utilisée aujourd'hui est l'indice de fluidité en masse, qui est une masse écoulés exprimée, selon le système international en g/10min

L'indice de fluidité à chaud (IF) en lui-même est une mesure de la viscosité [18] et il a été utilisé pour estimer le taux de la dégradation thermique et la dégradation sous cisaillement des polymères [19].

La biodégradation du PP, PHBV, PHBV/PP, PP/PHBV/AM, PP/PHBV/TiO₂ et de PP/PHBV/TiO₂/AM dans l'enfouissement est évaluée par mesure de l'indice de fluidité des différentes formulations (figure 41)

La figure (41) montre un accroissement remarquable pour toutes les formulations. Cela peut être expliqué que tous les échantillons tel que le PHBV vierge et leur mélange subissent des scissions de chaînes qui ont conduit à la réduction de leurs viscosités et par conséquent une réduction dans la masse moléculaire des différentes formulations suite à l'action des microorganismes dans l'enfouissement [20,21].

Cependant la formulation du polypropylène elle reste négligeable cela conclut que l'indice de fluidité du PP n'est pas affecté par la biodégradation dans l'enfouissement.

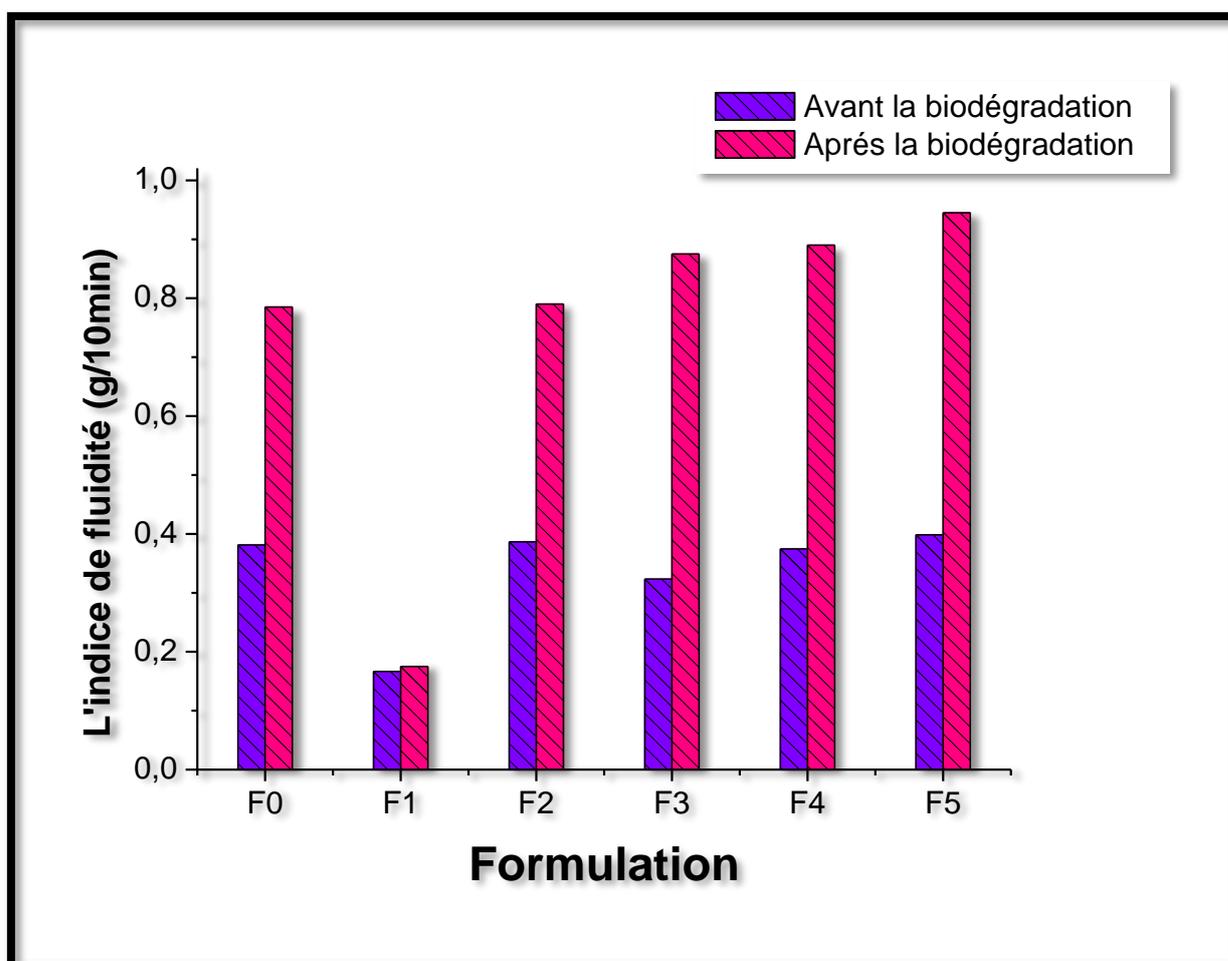


Figure 39 : Effet de la biodégradation dans l'enfouissement sur l'indice de fluidité de différentes formulations

Références bibliographiques

- [1] **I. M. Ward**, "Mechanical properties of solid polymers", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [2] **D. Paul**, C. Bucknall, "Polymer Blends: Formulation", John Wiley & Sons, New York, 2000.
- [3] **D. R. Paul**, «**Interfacial Agents**, compatibilizers for polymer Blends» **In: D. R. Paul** et **S. Newman**, «Polymer Blends», Vol. 2, Ed. Academic Press, New York, 1978.
- [4] **L. A. Utracki**, «Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology», Ed. Hanser Publishers, Munich, 1989.
- [5] **C. Koning**, **M. Van Duin**, **C. Pagnouille** et **R. Jérôme**, «strategies for compatibilization of polymer blends», Polymer Engineering and Science, Vol. 23, pp 707-757, 1998.
- [6] **A. Prasad**, «Polyethylene low-density», In: James E. Mark. Polymer data handbook, Oxford University Press, pp 518-528, 1999.
- [7] **B. Levresse**, «polyéthylène basse densité», Technique de l'ingénieur, J6539, pp 1-6, Paris, 1993.
- [8] **M. Castro**, **C. Carrot** et **F. Prochazka**, «Morphologie Co-continue dans un mélange de polymères incompatibles : POE/PVdF-HFP Part II. In: «Blend of polymers », 2ème Edition, Ed. John Wiley and Sons, pp 22-34, New York, 2005», Rhéologie, vol. 4, pp 32-39, 2003.
- [9] **L. A. Utracki**, «Commercial Polymer Blends », Ed. Chapman et Hall, London, 1998.
- [10] **M. Xanthos**, «Functional fillers for plastics.
- [11] **L.M. Robeso**, «Polymer blends: a comprehensive Review», Ed. Hanser, Munich, 2007.
- [12] **Z. Horák**, **I. Fortelný**, **J. Kolařík**, **D. Hlavatà** et **A. Sikora**, «Polymer blends », In: «Encyclopedia of polymer science and technology», Ed. John Wiley & Sons, New York, pp

1-59, 2005.

[13] **M. Carrega**, «Matériaux polymères», 2ème Edition. Dunod, 641p, Paris, 2007.

[14] **B. Levresse**, «polyéthylène basse densité», Technique de l'ingénieur, J6539, pp 1-6, Paris, 1993.

[15] **S. Bloembergen**, DA. Holden, TL. Bluhm, Marchessault RH, Macromolecules, p 19-2865, 1986.

[16] **Sunilkumar, M. Francis, T. Thatchil, T. Sujith**, “Low-density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation”. Chemical Engineering Journal, Vol.204, p 114–124, 2012.

[17] **N. Patel, K. Pandya, P. D, Keharia, H. Patel, H. Sinha**, “Biodegradable composition based on low density polyethylene”. International Journal of Polymeric Materials, Vol.54, p 993-999, 2005.

[18] **E.Ferg, E. Bolo**, “Correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases”. Polymer Testing, Vol.32, p 1452-1459, 2013.

[19] **A. Shenoy, V.Saini, D. R.** “Estimation of melt elasticity of degraded polymer from melt flow index”. Polymer degradation and stability, Vol.11, p 297-307, 1985.

[20] **E. Ferg, E. Bolo, L. L.** “Acor relation between the variable melt flow in dexand the molecule armass distribution of virginand recycled polypropylene eused in the manufacturing of battery cases”.Polymer Testing, Vol32, p 1452-1459, 2013.

[21] **A. Shenoy, V. Saini, D. R.** “Estimation of melt elasticity of degraded polymer frommelt flow index”. Polymer degradation and stability, Vol 11, p 297-307, 1985.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à l'étude de la biodégradation de deux polymères biopolymère (PHBV/PP), ainsi que leurs mélanges physiques, en absence et en présence de TiO₂ et d'AM.

L'étude de la biodégradation a été réalisée dans le sol (l'enfouissement). Les résultats de l'IRTF, obtenus au bout de 2 mois, montrent une très grande dégradation pour le PHBV, PHBV/PP, PHBV/PP/AM, PHBV/PP/TiO₂ et PHBV/PP/TiO₂/AM, mais elle reste négligeable pour le polypropylène PP. La perte de masse des échantillons enfouis dans le sol augmente en fonction du temps dans le cas de PHBV et leurs mélanges attribués à leur biodégradation. L'effet de l'ajout de TiO₂ et de AM dans les mélange PHBV/PP sur la biodégradation nous laissent dire que la biodégradation s'améliore mais avec une légère différence (TiO₂ est plus efficace que AM).

La caractérisation mécanique (traction) et indice de fluidité de toutes les formulations montrent une diminution pour le teste de traction et une augmentation pour l'indice de fluidité dans les propriétés mécaniques après la biodégradation. Malgré cela, cette détérioration est plus importante pour la formulation contenant le TiO₂ et AM et elle est négligeable pour le polypropylène.

Tables des matières

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Dédicace

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Liste d'abréviation..... | 8 |
| Liste des tableaux | 9 |
| Liste des figures..... | 10 |
| Introduction Générale..... | 1 |

Partie théorique

Chapitre I

Généralités sur les polymères

| | |
|--|----|
| Introduction | 6 |
| I.1. Les polymères non biodégradables | 6 |
| I.1.1. Le polypropylène (PP) | 6 |
| I.1.2. Structure moléculaire du polypropylène (PP) | 7 |
| I.1.3. Structures cristallines du polypropylène (PP) | 8 |
| I.1.4. Morphologie semi cristalline du polypropylène..... | 9 |
| I.1.4.1. Structure des pièces injectées | 9 |
| I.1.4.2. Conditions mécaniques | 9 |
| I.1.4.3. Conditions thermiques | 9 |
| I.1.5. Les propriétés d'usage des polypropylènes..... | 11 |
| I.1.5.1. Propriétés physiques | 11 |
| I.1.5.2. Propriétés mécaniques | 11 |
| I.1.5.3. Propriétés thermique | 12 |
| I.1.5.4. Propriétés chimiques..... | 12 |
| I.1.6. Mise en forme de polypropylène (PP)..... | 13 |
| I.1.7. Applications de polypropylène (PP) | 13 |
| I.1.8. Les avantages et les inconvénients de polypropylène (PP)..... | 13 |
| I.2. Les bio polymères | 14 |
| I.2.1. Généralités sur les bio polymères..... | 14 |
| I.2.2. Définition d'un bio polymère..... | 15 |

Table des matières

| | |
|--|----|
| I.2.3. Type de bio polymère..... | 15 |
| I.2.4. Propriétés des bio polymères..... | 16 |
| I.2.4.1. Biodégradabilité..... | 16 |
| I.2.4.2. Compostabilité..... | 17 |
| I.2.4.3. Biocompatibilité et bio résorbabilité | 17 |
| I.2.4.4. Propriétés chimiques..... | 17 |
| I.2.5. Les applications des bio polymères..... | 18 |
| I.2.5.1. Application dans l’emballage | 18 |
| I.2.5.2. Applications médicales..... | 18 |
| I.2.5.3. Applications agricoles | 18 |
| I.2.6. Avantages et inconvénients des bio polymères..... | 18 |
| I.2.7. Les poly (hydroxycarboxylates) | 19 |
| I.2.7.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) | 20 |
| I.2.7.2. Biosynthèse des PHBV | 20 |
| I.2.7.3. Propriétés et application du PHBV..... | 21 |

Chapitre II

Mélanges des polymères

| | |
|--|----|
| II.1. Historique..... | 28 |
| II.2. Définition | 28 |
| II.3. Les différents mélanges de polymères | 28 |
| II.4. Intérêt des mélanges de polymères | 29 |
| II.5. Méthodes de préparation des mélanges polymériques..... | 30 |
| II.6. Stratégies de compatibilisation des mélanges polymères hétérogènes | 30 |
| II.6.1. Objectifs de la compatibilisation..... | 31 |
| II.6.2. Différentes voies de comptabilisation..... | 31 |
| II.6.2.1. Procédé physique | 31 |
| II.6.2.2. Additifs physiques | 32 |
| II.6.2.3. Procédés réactifs | 32 |
| II.6.3. Rôle du compatibilisant | 33 |
| II.7. Le dioxyde de Titane TiO ₂ | 33 |
| II.7.1. Propriétés structurales | 33 |
| II.7.2. Propriétés du TiO ₂ | 35 |
| II.7.3. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères..... | 36 |

Table des matières

| | |
|------------------------------------|----|
| II.7.4. Applications | 36 |
| II.8. Mélanges PHBV/polymères..... | 37 |

Chapitre III

La biodégradation

| | |
|---|----|
| III.1. Définition de la biodégradation | 43 |
| III.2. Mécanisme général de la biodégradation des polymères..... | 43 |
| III.3. Facteurs de la biodégradation | 44 |
| III.3.1. Les propriétés Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation..... | 44 |
| III.3.2. Microbiologie du milieu de biodégradation | 44 |
| III.3.2.1. Les micro-organismes | 45 |
| III.3.2.2. Les enzymes..... | 46 |
| III.4. Influence de la nature des polymères sur la dégradation et la biodégradation..... | 46 |
| III.4.1. Effet de la composition chimique | 46 |
| III.4.2. Effet de la morphologie..... | 47 |
| III.4.3. Effet des radiations et des traitements chimiques | 47 |
| III.4.4. Effet de la masse molaire | 48 |
| III.5. Les centres d'enfouissements techniques | 48 |
| III.5.1. Définition de l'enfouissement | 48 |
| III.5.2. Définition et classifications dès CET | 48 |
| III.5.3. Description des cellules d'enfouissement | 50 |
| III.5.3.1. Différents types de CET..... | 50 |
| III.5.4. Aménagement du casier et digues au niveau du CET de Ras Bouira ... | 52 |
| III.5.4.1. Les casiers..... | 52 |
| III.5.4.2. Géo membrane | 53 |
| III.5.4.3. Traitement de lixiviat..... | 53 |
| III.5.4.4. Traitement des biogaz | 54 |
| III.5.4.5. Réseau de drainage des lixiviats | 54 |
| III.5.5. Impacts et risques..... | 55 |

Partie pratique

Chapitre IV

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

| | |
|--|----|
| IV.1. Présentation des produits utilisés | 62 |
| IV.1.1. PHBV | 62 |
| IV.1.2. Polypropylène (PP) | 63 |
| IV.1.3. Le comptabilisant anhydride maléique (AM) | 64 |
| IV.1.4. Le peroxyde de benzoyle | 65 |
| IV.1.5. Le dioxyde de titane (TiO ₂)..... | 65 |
| IV.1.6. Préparation des mélanges par extrusion..... | 65 |
| IV.1.7. Biodégradation dans le sol | 67 |
| IV.1.8. Techniques de caractérisation | 68 |
| IV.1.8.1. Analyses spectroscopiques | 68 |
| IV.1.8.2. Essais mécaniques aux grandes déformations | 69 |

Chapitre V

Résultats et Discussion

| | |
|---|-----------|
| V.1. Évaluation de la biodégradation des films dans l'enfouissement | 72 |
| V.1.1. Evaluation de la perte de masse sur la biodégradation des films dans l'enfouissement | 72 |
| V.1.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IR-TF) | 74 |
| V.1.3. Aspect de échantillons | 79 |
| V.1.4. Etude des propriétés mécaniques avec le test de traction | 81 |
| V.1.5. Effet de la biodégradation sur l'indice de fluidité | 83 |
| Conclusion Générale | 87 |
| Tables des matières..... | 89 |