



Mémoire de Master

Présenté par :

- Bellili Yasmina
- Chalabi Zakia

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

La dégradation de polypropylène dans le sol

Soutenu le : 27/10/2020

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} AMRAOUI Nour elyakine	Département de chimie	Présidente
M ^{me} ISSAADI Hamida	Département de chimie	Examinatrice
M ^{me} DJERADA Farida	Département de chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

En premier lieu, Nous remercions Dieu qui nous a donné la force et le courage de réaliser ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements les plus sincères à notre encadreur

Mme DJERADA Farida d'avoir accepté de nous encadrer, et de nous avoir procuré laide qu'il nous faut pour réaliser ce travail.

Nos reconnaissances vont également à **Mme AMRAOUI Nour elyakine** qui a bien voulu présider le jury de ce travail, nous lui adressons nos plus vifs remerciements.

Nous remercions vivement **ISSAADI Hamida** qui nous a fait l'honneur de bien vouloir examiner notre travail.

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

dedicace

Je dédie ce modeste travail :

A mon père que dieu l'accueille dans son vaste paradis.

Ma mère que dieu la protège et la garde pour nous, pour leur soutien constant et leurs confiances et qui m'ont donné du courage et de la volonté durant mon cycle d'études.

A mes chers frères et mes sœurs.

Mes belles sœurs, et mes petits anges.

Et toutes les familles et mes amies.

A toute la promo chimie 2019/2020.

Yasmina

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui sont toujours à mes côtés.

A mon cher Fateh qui m'accompagne dans toute ma vie.

A mes chers frères Alaoui, Oussama, Okba et son épouse Lynda.

A mes chères sœurs : Fouzia, Dalila et son marie Aziz.

Aux anges : Massilya et niliya.

A mes copines : Aicha et Souad et tous mes amis.

A toute la promotion de chimie des matériaux 2019-2020.

Zakia.

PP : polypropylène.

PE : polyéthylène.

PS : polystyrène.

PVC : poly chlorure de vinyle.

Tv : température de transition vitreuse.

Tc : température plafond.

Td : température de décomposition.

T1/2 : température de demi-vie.

P-IB : polyisobutyène.

PEBD : Polyéthylène à basse densité.

PEHD : Polyéthylène à haute densité.

DSC : calorimétrie différentielle à balayage.

MEB : microscopie électronique à balayage.

ISO : International Standards Organisation

ASTM: American society for Testing and Materials.

Mv : masse moléculaire moyen viscosimétrique.

Figure 1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	4
Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite...	5
Figure 3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	5
Figure 4 : Schéma représentatif de la réaction de polymérisation du propylène.....	8
Figure 5 : Schéma représentatif du polypropylène iso tactique.....	8
Figure 6 : Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique.....	9
Figure 7 : Schéma représentatif du polypropylène atactique.....	9
Figure 8 : Structure moléculaire du PEBD.....	12
Figure 9 : Structure moléculaire du PEHD.....	12
Figure10 : Les agents affectant la dégradation.....	14
Figure 11 : la formation radicalaire du polypropylène.....	15
Figure 12 : Mécanisme général de photo-oxydation.....	19
Figure 13 : Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles.....	21
Figure 14 : Les étapes de la Biodégradation des polymères.....	22
Figure15 : Schéma de principe d'une extrudeuse mono vis.....	26
Figure16 : Conditions climatiques lors de l'exposition des échantillons d'altération de juillet à novembre 2011.....	27
Figure17 : un calorimètre DSC-Q20.....	28
Figure18 : un microscope électronique à balayage JEOL, JSM-6060 fonctionnant à 10 kV.....	30
Figure 19. Conditions météorologiques pendant le vieillissement naturel pendant 100 jours de juillet à octobre 2013 : (a) température (°C), (b) indice de rayonnement UV et (c) pluie totale (mm). "	31
Figure 20 : Représentation schématique de la biodégradation respirométrique dans un sol simulé.....	32
Figure 21 : les films du PP utilisés à différents taux de pro-oxydant.....	36
Figure 22 : structure des aspergillus niger.....	37
Figure 23 : Protocole expérimental.....	37
Figure 24 : balance électronique.....	39
Figure 25 : évaluation de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation.....	40
Figure26 : Perte de poids (%) pour la cellulose, le PP pur et le PP modifiés avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique après 100 jours de biodégradation dans un sol simulé.....	41

Figure 27 : Poids moléculaire viscosimétrique moyen des échantillons purs de PP et de PP après avoir été exposés à (a) l'altération naturelle et (b) sol simulé.....	42
Figure 28 : Poids moléculaire viscosimétrique moyen de films PP et PP purs modifiés avec 1, 2 et 3% de pro- dégradant organique au moment initial, après vieillissement naturel et après le processus de dégradation combiné.....	44
Figure 29 : Image MEB d'échantillons nets de PP et de PP avant et après avoir été exposés aux intempéries naturelles et au sol simulé pendant 30, 60, 90 et 120 jours.....	45
Figure 30 : Micrographies électroniques à balayage pour le PP et le PP pur modifiés avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique avant et après le processus de dégradation combiné.....	46
Figure 31 : <i>Echantillons témoins du PP</i>	47
Figure 32 : Echantillons du PP après 45 jours d'enfouissement dans le sol.....	47
Figure 33 : Degré de cristallinité des échantillons PP pur et PP / modifiés après avoir été exposés à (a) les intempéries naturelles et (b) sol simulé.....	48
Figure 34 : pourcentage de CO ₂ dégagé après enfouissement dans le sol.....	49
Figure 35 : CO ₂ cumulé émissions pour la cellulose, le PP pur et le PP modifié avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique pendant l'incubation dans le test de biodégradation dans un sol simulé.....	50

Tableau 1 : Avantages et inconvénients du polypropylène.....	10
Tableau 2 : Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène.....	15
Tableau 3 : Viscosité intrinsèque des échantillons avant et après exposition dans le sol et altération naturelle pendant 120 jours.....	43
Tableau 4 : Viscosité intrinsèque du PP pur et du PP modifié avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique avant et après vieillissement naturel suivi d'une biodégradation dans le sol.....	44

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction.....1

Chapitre I : Généralités sur les polymères

I.1. Classification des polymères.....3

I.1.1. Selon leur origine3

1.1.1. Les polymères naturels.....3

1.1.2. Les polymères artificiels.....3

1.1.3. Les polymères synthétique.....3

I.1.2. Selon leur domaine d'application.....3

1.2.1. Les polymères de grande diffusion.....4

1.2.2. Les polymères de technique4

1.2.3. les polymères spéciaux4

I.1.3. Selon leur structure4

1.3.1. Les polymères linéaire4

1.3.2. Les polymères bidimensionnels5

1.3.3. Les polymères tridimensionnels5

I.2. Propriétés des polymères6

I.2.1. Propriétés physiques des polymères6

I.2.2. Propriétés thermique des polymères..... 6

I.3. Les polyoléfines 7

I.3.1. Le polypropylène..... 7

3.1.1. Définition..... 7

3.1.2. Structure de polypropylène..... 8

3.1.3. Propriétés 9

3.1.4. Application..... 10

3.1.5. Avantages et inconvenantes du PP..... 10

I.3.2. Le polyéthylène..... 11

3.2.1. Polyéthylène a basse densité(PEBD)..... 11

3.2.2. Polyéthylène à haute densité(PEHD)..... 12

3.2.3. Avantage et inconvenantes..... 13

Chapitre II : la dégradation des polymères

II.1. La dégradation des polymères.....	14
II.2. Type de dégradation	14
II.2.1. La dégradation thermique	14
II.2.2. La dégradation oxydante.....	16
II.2.3.La thermo oxydation.....	17
II.2.3.1. Mécanisme de la dégradation thermo-oxydative.....	17
II.2.4.Mecanisme général de photo-oxydation.....	18
II.2.5.La dégradation biologique (biodégradation).....	20
2.5.1. Facteur influençant la biodégradation.....	21
2.4.2. Etapes de la biodégradation.....	22
II.2.6.L'oxo-biodegradation.....	23

Chapitre III : étude de cas

III.1. Introduction	24
III.2. Matériaux et méthodes.....	25
2.1. Expérience 1.....	25
2.1.1. Matériaux.....	25
1.1.2. Tests de dégradations.....	26
2.1.2.1. Sol simulé.....	27
2.1.2.2. Vieillissement naturel.....	27
2.1.3. Méthode de caractérisation.....	28
2.1.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	28
2.1.3.2. Masse moléculaires.....	29
2.1.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
2.2. Expérience 2.....	30
2.2.1. Matériaux.....	30
2.2.2. Exposition au vieillissement naturel	31
2.2.3. Test de biodégradation utilisant un test respirométrique.....	32
2.2.4. Méthodes de caractérisation	33
2.2.4.1. Détermination du co2 cumulé génération pendant le test Respirométrique.....	33
2.2.4.2. Perte de poids	34
2.2.4.3. Masse moléculaire.....	34

2.2.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
2.3. Expérience 3.....	35
2.3.1. Echantillon	35
2.3.2. La souche.....	36
2.3.3. Test de biodégradation dans le sol.....	37
2.3.4. Evaluation du taux de dioxyde de carbone	38
2.3.5. Technique de caractérisation	38
2.3.5.1. Perte de poids	38
2.3.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
III.3. Résultats et discussions	39
3.1. Évaluation de la perte de masse.....	39
3.2. Détermination de la masse moléculaire M_v	41
3.3. Résultats du MEB.....	44
3.4. Résultats du DSC.....	48
3.5. Détermination du pourcentage de dioxyde de carbone.....	49
III.4. Conclusion.....	51
Conclusion Général	52

INTRODUCTION

Au cours de ces dernières décennies, les matériaux polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leur grande résistance à la biodégradation [1]. On trouve les polymères dans plusieurs domaines et beaucoup plus dans l'emballage. Les polyoléfines (PP, PE, etc...) constituent la famille de polymères la plus employée [2]. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation de câbles électriques, etc... [3].

Ces applications sont accompagnées d'une quantité toujours croissante des déchets de matières plastiques, bien que le recyclage a été significativement amélioré afin de réduire leur volume dans les décharges, mais cette technique reste inadéquate pour certains déchets [1].

La biodégradation est l'une des voies possibles pour résoudre le problème des déchets de l'environnement. Les mécanismes impliqués dans la biodégradation sont complexes en raison de l'action réciproque de différents processus d'oxydation qui sont provoqués par la présence d'oxygène dans l'air, par les micro-organismes ou par la combinaison des deux. [4].

L'oxo-biodégradation est l'une des types de la biodégradation, c'est un processus qui se fait en deux étapes dans la première le polymère est converti en fragments par l'action de l'oxygène, et la seconde ces fragments oxydés sont biodégradés par des micro-organismes [5].

.

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation de polypropylène dans le sol.

Le plan de travail comporte trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré aux recherches bibliographiques, où on définit le polymère et la classification des polymères ainsi que le produit utilisé.
- Le deuxième chapitre est consacré aux différents types de dégradation que peut subir un polymère.
- Le troisième chapitre concerne d'étudier une somme d'expérience déjà traité :

- La première expérience est la Dégradation induite du polypropylène avec un additif organique pro-dégradant, est un article soumis par Larissa Stieven Montagna, Maria Madalena de Camargo Forte et Ruth Marlene Campomanes Santana au Laboratoire de matériaux polymères, Lapol de l'Université fédérale de Rio Grande do Sul, 91.501-970 Porto Alegre, Brésil [6].
- La seconde expérience est la biodégradation de films PP modifiés avec un pro- dégradant organique : vieillissement naturel et biodégradation dans le sol en test respirométrique, un article soumis aussi par Larissa Stieven Montagna, Maria Madalena de Camargo Forte et Ruth Marlene Campomanes Santana au Laboratoire de matériaux polymères, Lapol de l'Université fédérale de Rio Grande do Sul, 91.501-970 Porto Alegre, Brésil [7].
- La troisième expérience pris dans un mémoire de fin d'étude à l'université de Bejaia réalisé par Melle TIGHZERT AZIZA, « Biodégradation dans le sol de films de polypropylène oxo biodégradable à différents taux de pro- oxydant » [8].

CHAPITRE I

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

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

1.1. Classification des polymères

1.1.1. Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

1.1.1. Les polymères naturels

Sont issus du règne végétal ou l'animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc.

1.1.2. Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

1.1.3. Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères (PP, PE, PS...). Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite [9].

1.1.2. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [10].

1.2.1. Les polymères de grande diffusion

Appelés (polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène (PE) le polystyrène (PS), le poly chlorure de vinyle (PVC) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

1.2.2. Les polymères techniques

Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications ; les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille.

1.2.3. Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

1.3. Selon leur structure (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

1.3.1. Les polymères linéaires

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 1) chaînes polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité.

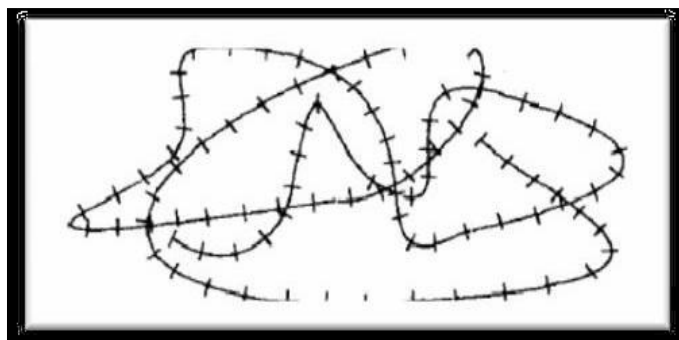


Figure 1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

1.3.2. Les polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simple (figure2).

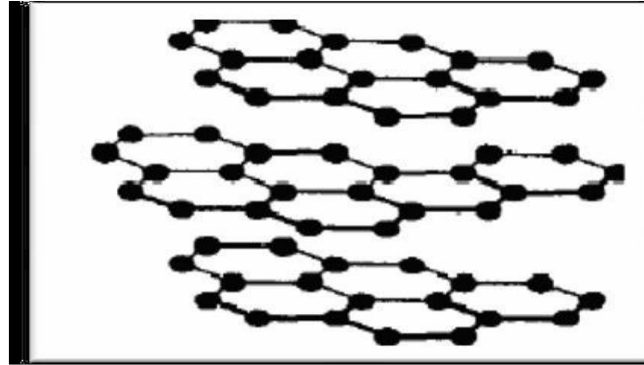


Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

1.3.3. Les polymères tridimensionnels

Ce sont des polymères Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la (figure 3).

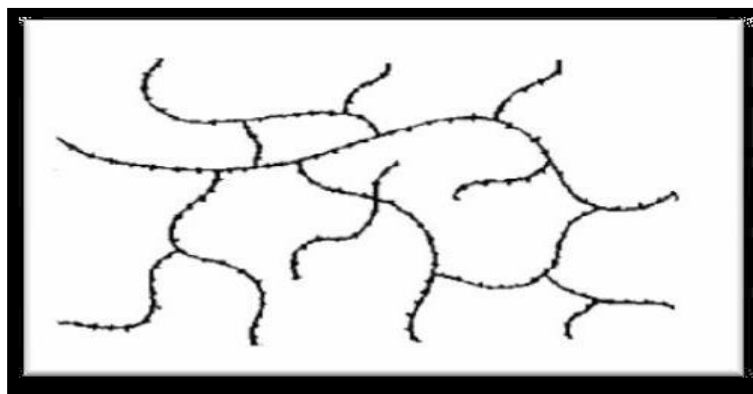


Figure 3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [10].

1.2. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation [11].

On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien son inverse, la stabilité et la résistance. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur [12].

1.2.1. Propriétés physiques des polymères

Les polymères ne sont pas des corps purs, ils sont constitués de macromolécules qui ne sont pas toutes identiques.

En conséquence, ils n'ont pas de température de fusion nette, au-delà d'une certaine température dépendante du polymère, appelée température de transition vitreuse T_v , les polymères thermoplastiques se transforment en un liquide plus ou moins visqueux, cette transformation s'accompagne d'une variation brusque des propriétés physiques telles que la masse volumique, la chaleur massique, la viscosité,...

Les thermoplastiques ont un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique et celui d'un liquide visqueux. Ce sont des composés viscoélastiques [13].

La masse volumique matières plastiques est peu élevée et leur légèreté est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion, en ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [11].

1.2.2. Propriétés thermiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur :

- Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe, c'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters, en revanche, l'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut, c'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu, ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme

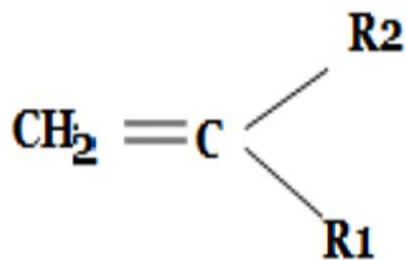
est l'extrusion qui consiste de faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

- Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Ils sont très employés comme pièces de structure thermostables, par exemple les résines poly époxydes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques, avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation [12]

1.3. Les polyoléfines

Les polyoléfines sont des matériaux résultant de la polymérisation d'oléfines

C'est-à-dire de monomères hydrocarbonés dont la formule générale est :



Où :

R1 et R2 sont des groupements tels que : H ; CH₂ ; -CH₂-CH-(CH₃)₂...

Les principales polyoléfines industrielles sont : Les polyéthylènes (PE) ; les polypropylènes (PP) et les polyisobutylenes (P-IB) [14].

1.3.1. Polypropylène

3.1.1 Définition

Le polypropylène (ou polypropène) PP est un groupement méthyle ajouté à la chaîne carbone-carbone de formule chimique : **(-CH₂-CH (CH₃)-) _n**, est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation, le plus léger des thermoplastiques courants.

Le polypropylène est une polyoléfine résultant de la polymérisation des monomères propylènes **[(CH₂=CH-CH₃)]** en présence de catalyseurs suivant principalement le procédé Ziegler-Natta [15].



Figure 4 : Schéma représentatif de la réaction de polymérisation du propylène.

3.1.2. Structures de polypropylènes

Les polypropylènes existent sous les trois formes suivantes qui dépendent de la disposition des groupes méthyle par rapport au plan contenant la chaîne carbonée principale [16].

- **Polypropylène iso tactique (iPP)**

Les groupes méthyles sont répartis du même côté du plan ; une macromolécule d'iPP est essentiellement constituée de diodes méso [16].

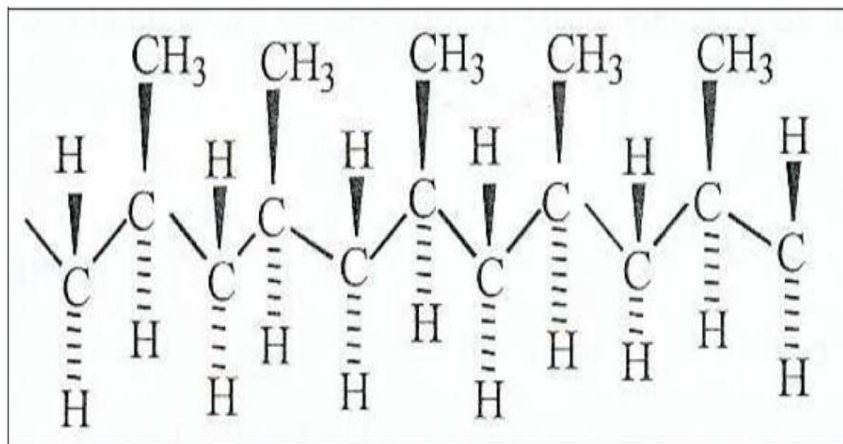


Figure 5 : Schéma représentatif du polypropylène iso tactique.

- **Polypropylène syndiotactique (sPP)**

Les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre du plan ; une macromolécule de sPP est essentiellement constituée de diodes racème [16].

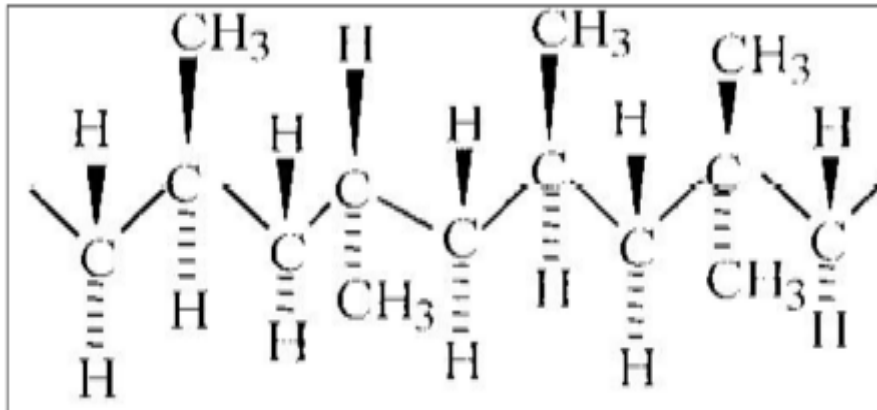


Figure 6 : Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique

- **Polypropylène atactique (aPP)**

Dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire [16].

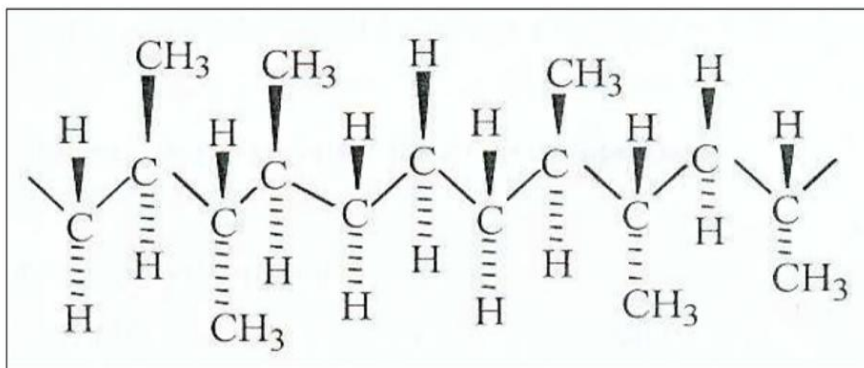


Figure 7 : Schéma représentatif du polypropylène atactique.

3.1.3. Propriétés

Les propriétés principales du (PP) sont les suivantes [17] :

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

- ✓ Alimentaire.

3.1.4. Applications

Le polypropylène est utilisé dans une gamme de produits allant des applications dans les véhicules, Les pare-chocs, Les tableaux de bord, L'habillage de l'habitacle, Les réservoirs d'essence et de liquide de frein.

Le polypropylène est aussi beaucoup utilisé pour les emballages alimentaires pour sa résistance à la graisse et son aspect brillant : Emballages de nourritures, Les pailles à boire.

Il est également utilisé pour la fabrication de :

- ✓ Tissus d'ameublement (mais pas de tissus d'habillement).
- ✓ Sacs tissés à haute résistance.
- ✓ Géotextiles et de géo membranes [18].

3.1.5. Avantages et Inconvénients du polypropylène

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

Tableau 1 : Avantages et inconvénients du polypropylène [19]

Avantages	Inconvénients
Bonne tenue en fonction de la Température.	Sensible aux UV.
Excellentes propriétés en fatigue de Flexion.	Collage difficile.
Non fissuration sous charge.	Soudage par haute fréquence.
Qualité alimentaire.	Fissuration et fragilisation à basse Température.
Bonne inertie chimique.	Perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau.
Recyclable.	Non biodégradable.

1.3.2. Le Polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère le plus fabriqué à l'échelle mondiale et tout individu est en contact avec ce polymère quotidiennement. Au départ, le PE était considéré comme un

produit supplémentaire dans le monde des matériaux, bien qu'initialement, il s'était imposé comme isolant pour les câbles électriques.

De nos jours, la force du polyéthylène réside dans ses propriétés intrinsèques, dans son utilité largement reconnue et dans son vaste potentiel opérationnel.

Le polyéthylène peut être transformé tant en produits souples et flexibles qu'en produits résistants, durs et robustes. On le trouve dans des objets de toute dimension avec une conception simple ou compliquée. Entre autres, il peut aussi être transformé en objets de tous les jours, en emballage, en tuyaux et en jouets.

En fonction des propriétés physico-chimiques du produit, il est possible de différencier plusieurs types de polyéthylène. Les différents types de produit s'appuient sur des procédés de production différents, dont la principale distinction correspond à la densité du produit final [20].

3.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD)

Le polyéthylène à basse densité est le plus ancien type de polyéthylène. Il est produit par un procédé à haute pression. C'est un polyéthylène souple, résistant et flexible en raison de sa structure moléculaire hautement ramifiée. La densité typique du PEBD se situe entre 915 et 935kg/m³. Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa forme originale grâce à son élasticité naturelle.

Le polyéthylène « haute pression » présente un indice de fluidité à chaud (MFI) plus élevé et par conséquent il peut se transformer plus facilement que les autres types de polyéthylène.

Il est utilisé pour des articles solides et souples tels que les couvercles comme il a été utilisé comme matériel isolant pendant très longtemps. De nos jours, son application la plus courante est le film, notamment les sacs à provision plastiques, le matériel d'emballage et les films pour bâches agricoles [21].

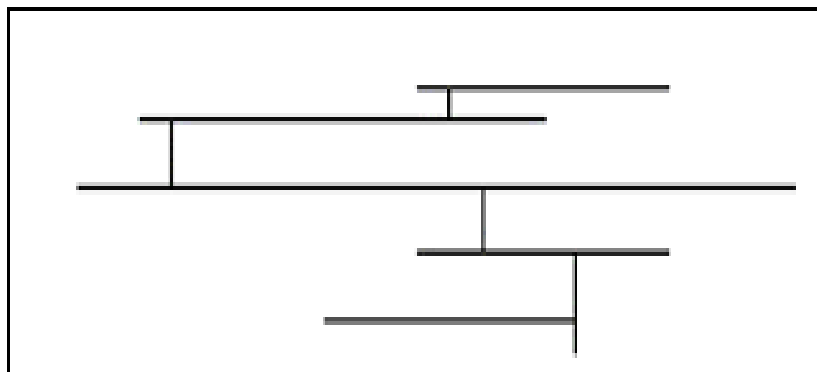


Figure 8 : Structure moléculaire du PEBD.

3.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD)

En raison de sa structure fortement cristalline, le polyéthylène à haute densité est le type le plus rigide et le moins flexible parmi les différents types de polyéthylène. Le PEHD possède très peu de ramifications. Par conséquent la densité est toujours supérieure à 940 kg/m^3 . Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement [21].

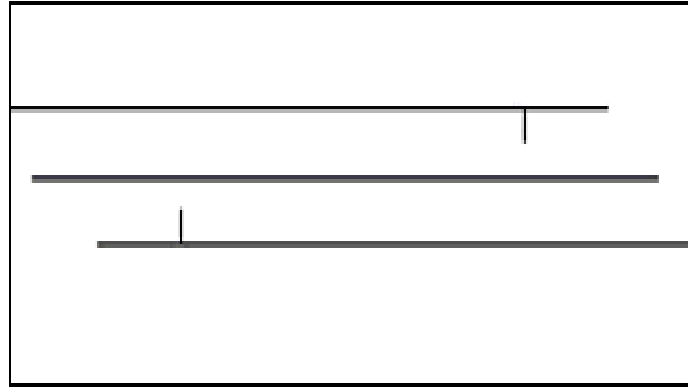


Figure 9 : Structure moléculaire du PEHD.

3.2.3 Avantages et Inconvénients

- **Avantages**

- ✓ Mise en œuvre aisée.
- ✓ Excellentes propriétés d'isolation électrique.
- ✓ Résistance aux chocs.
- ✓ Grande inertie chimique.
- ✓ Qualité alimentaire.
- ✓ Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures [21].

- **Inconvénients**

- ✓ Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.
- ✓ Sensibilité à la fissure sous contrainte.
- ✓ Mauvaise tenue à la chaleur.
- ✓ Collage important [21].

CHAPITRE II

II.1. La dégradation des polymères

La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau, ce changement est souvent caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et procède par une ou plusieurs étapes [22, 23].

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc...

Propriétés physico-chimiques

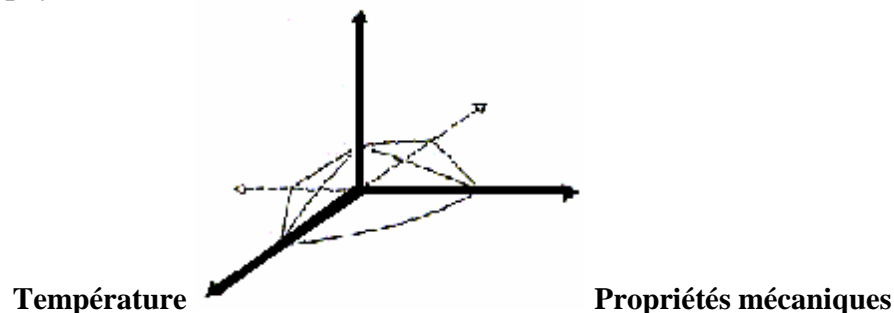


Fig.10 : Les agents affectant la dégradation [24].

II.2. Types de dégradation

II.2.1. La dégradation thermique

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à de hautes températures. Le taux de dégradation dépend de la stabilité du polymère. La dégradation thermique des polymères est inséparable de leur mis en œuvre. En général, une dégradation purement thermique est rare, la plus fréquente est la dégradation thermochimique.

Trois températures caractérisent la dégradation thermique :

- 1) La température plafond T_c : correspond à l'équilibre polymérisation- dépolymérisation pour les chaînes porteuses d'au moins une extrémité active.

- 2) La température de décomposition T_d : température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de $1\% \cdot \text{min}^{-1}$. A cette température, il y a formation d'extrémités actives radicalaires par scission de chaînes.
- 3) La température de demi-vie $T_{1/2}$: température à laquelle un échantillon doit être chauffé pour que la moitié en soit décomposée après 30 minutes de chauffage. Elle est donnée par la relation empirique suivante : $T_{1/2} = 1.6 E + 140$

Où : E est la valeur de l'énergie de rupture (en $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour la scission primaire.

Tableau 2 : Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène [25].

Monomère(a)	Monomère(b)	T_d (c)	$T_{1/2}$ (d)
0.2-2	0.069	380	387

- a) pourcentage en masse de monomère formé lors d'une dépolymérisation thermique à $300-350^\circ\text{C}$ dans le vide.
- b) vitesse de volatilisation du polymère à 350°C ($\% \cdot \text{min}^{-1}$).
- c) température de décomposition dans le vide.
- d) température de demi-vie (le polymère perd 50% de son poids en 30mn).

Le polypropylène est généralement manufacturé à l'état fondu, à une température au-dessus de la température de fusion mais bien sûr bien au-dessous de la température de décomposition présentée dans le tableau 3. Cela n'empêche pas que quelques dégradations peuvent s'opérer via la formation de radicaux libres initiateurs de la réaction en chaîne.

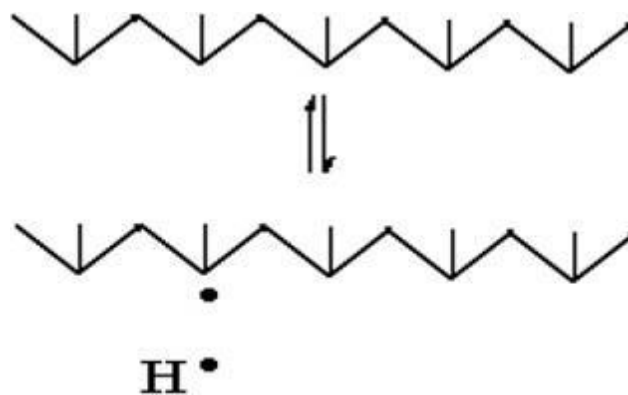
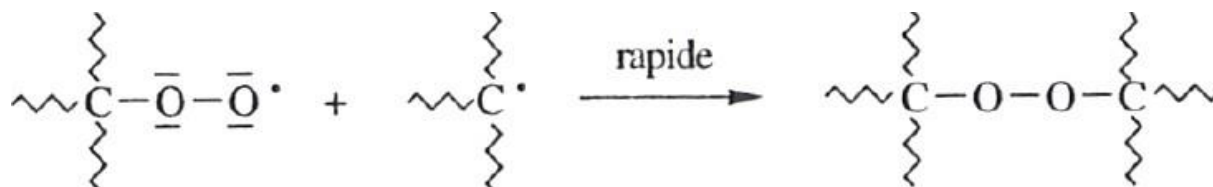


Figure 11 : la formation radicalaire du polypropylène [26].

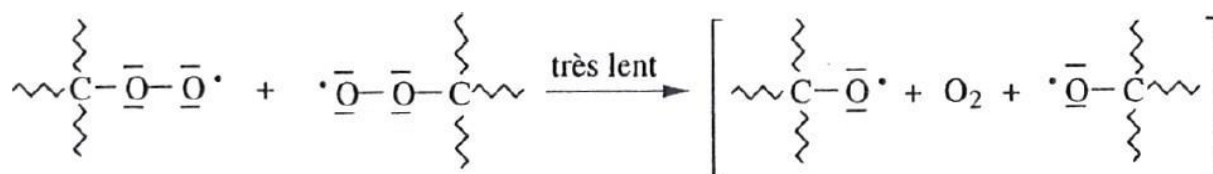
II.2.2. la Dégradation oxydante

L'oxygène entrant en réaction est pratiquement toujours situé dans les zones amorphes. La vitesse de la dernière réaction «R» varie avec la nature de l'hydrogène arraché, ainsi $R_{tert.} > R_{sec.} > R_{pri}$ [27].

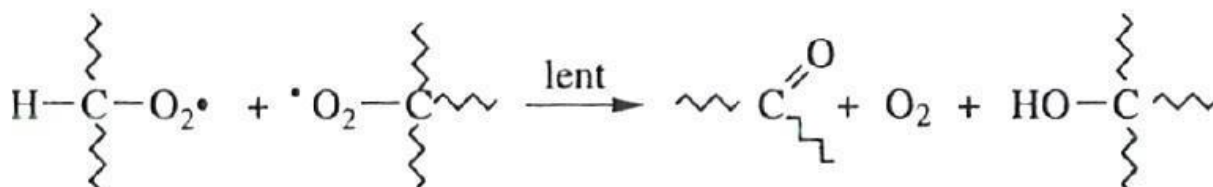
Le radical peroxy peut intervenir dans d'autres réactions :



Ou

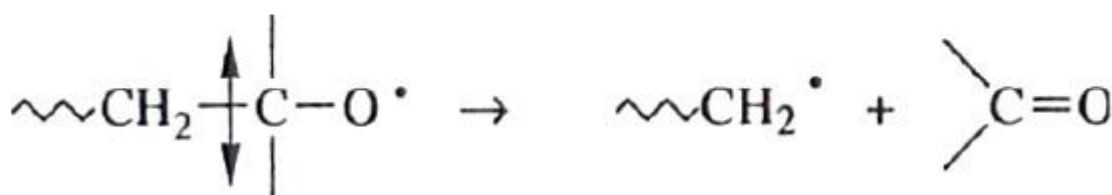


Une partie des radicaux $\sim\text{C}-\text{O}$ s'additionnent entre eux pour former le peroxyde correspondant $\sim\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}\sim$, ou également.



La première espèce chimique thermiquement formée dans la plupart des dégradations oxydantes de polymères est le groupe hydroperoxydes qui est très instable car l'énergie de la liaison O-O est faible.

Les macro-radicaux formés par coupure d'un hydro-peroxyde ou d'un peroxyde peuvent arracher un hydrogène sur un des sites réactifs.



II.2.3. La thermo oxydation :

La thermo oxydation est un phénomène de dégradation naturel que subissent la plupart des matériaux polymères. Ce processus est initié à partir de la présence d'oxygène dans l'air ou dans l'eau, et il peut être accéléré en augmentant la température.

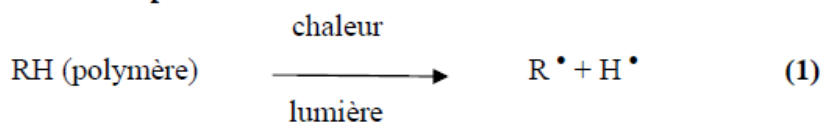
La thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène.

L'instabilité des polyoléfines résulte principalement de l'existence d'atomes d'hydrogène dits labiles. Les macroradicaux alkyles qui en résultent, réagissent alors très rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes qui se transforment finalement en espèces hydroperoxydes après l'arrachement d'un second atome d'hydrogène. Les hydroperoxydes jouent donc un rôle clé dans l'oxydation des polymères puisqu'ils apparaissent comme la première espèce qui, par sa décomposition thermique, va engendrer la formation de la plupart des autres produits d'oxydation (alcools, cétones, etc.)[28].

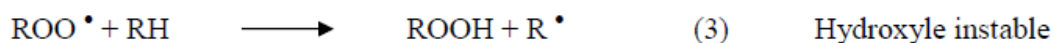
2.3.1. Mécanisme de la dégradation thermo-oxydative

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

- **Etape d'initiation**



- **Etape de propagation**



- **Etape de terminaison**



- Le radical libre R[•] du polymère responsable à l'initiation de l'oxydation est formé soit par la chaleur, soit par la lumière ou soit par une contrainte mécanique.

- L'effet global de ces réactions fait que l'oxygène se combine avec le polymère pour former des composés carbonyliques qui accumuleront et provoqueront la décoloration [29].

II.2.4. Mécanisme général de photo-oxydation

Le mécanisme général de photo-oxydation des polymères est un mécanisme radicalaire. Il se subdivise en trois parties : amorçage, propagation et terminaison (figure12) [30].

Ces hydroperoxydes étant thermiquement et photo chimiquement instable vont donner lieu à des radicaux alkoxyle (PO[•]) La plupart des polymères n'absorbe pas directement les rayonnements UV-visibles émis par le soleil, car leur spectre d'absorption est inférieur aux longueurs d'ondes émises par celui-ci. C'est pourquoi, la phase d'initiation a lieu en présence d'espèces ou plutôt de chromophores présents au sein du matériau absorbant ces rayonnements, Ces chromophores permettent la formation de radicaux qui amorcent le processus de photo-oxydation en arrachant un hydrogène de la chaîne polymérique [31].

La deuxième étape fait intervenir l'oxygène qui après avoir diffusé à travers le matériau, réagit avec les radicaux pour former des hydroperoxydes (POOH) et hydroxyle (HO[•]), ce qui constitue l'étape de propagation. Après différentes possibilités de recombinaison, les radicaux présents vont aboutir à des produits stables tels que des aldéhydes, cétones ou acides identifiables par spectrométrie infra-rouge par exemple.

Au cours de ce processus, il peut y avoir des coupures de chaînes et de la réticulation. Le phénomène de photo-oxydation ne concerne que les couches superficielles des matériaux car il est régi d'une part par la diffusion de l'oxygène et d'autre part lié à la pénétration du rayonnement UV-visible [32].

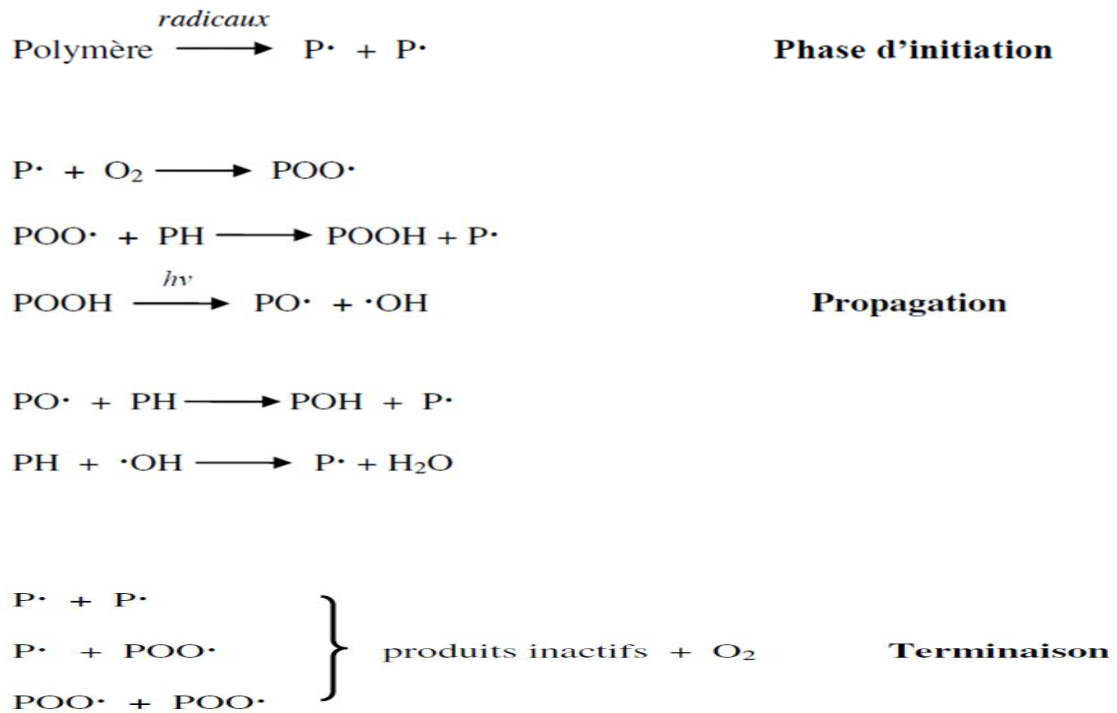


Figure 12 : Mécanisme général de photo-oxydation.

Il est bien établi que l'oxygène issu de l'atmosphère et des rayons UV-visibles émanant du soleil, Les rayonnements UV étant par définition plus énergétiques sont responsables en grande partie de la dégradation des matériaux car ils possèdent l'énergie nécessaire pour rompre une liaison chimique. L'association des deux précédents facteurs conduit à un processus appelé vieillissement photo-oxydatif.

L'exposition des polymères à un rayonnement UV visible en présence d'oxygène conduit à des modifications chimiques de la structure des polymères. Ces changements de structure vont impacter et modifier les propriétés macroscopiques du matériau et influencer sur ces performances, étant donné que le phénomène de photo oxydation implique une dégradation des couches superficielles du matériau.

II.2.5. La dégradation biologique(ou biodégradation)

Dans la nature, les matériaux polymères peuvent subir une dégradation par l'action d'agents biologiques, donc la biodégradation des polymères est une conséquence de l'action enzymatique conduisant à des changements dans la structure, la morphologie et la composition chimique.

Selon l'ISO (International Standards Organisation), la définition adoptée est :

"Un matériau est dit biodégradable s'il est susceptible d'être dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est caractérisé par un dégagement d'énergie, d'eau, de CO₂ et/ou CH₄, et éventuellement de sous-produits non toxiques pour l'environnement".

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes : la première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une bio-fragmentation 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 bio-fragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...etc.), cette étape a pour résultats la rupture de la chaîne principale du polymère, formant des fragments de bas poids moléculaire, ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes.

La seconde étape correspond à la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (bio assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [33].

Les résultats finaux étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄, l'eau et une nouvelle biomasse est produite [33].

Les deux étapes de la biodégradation sont représentées ci-dessus :

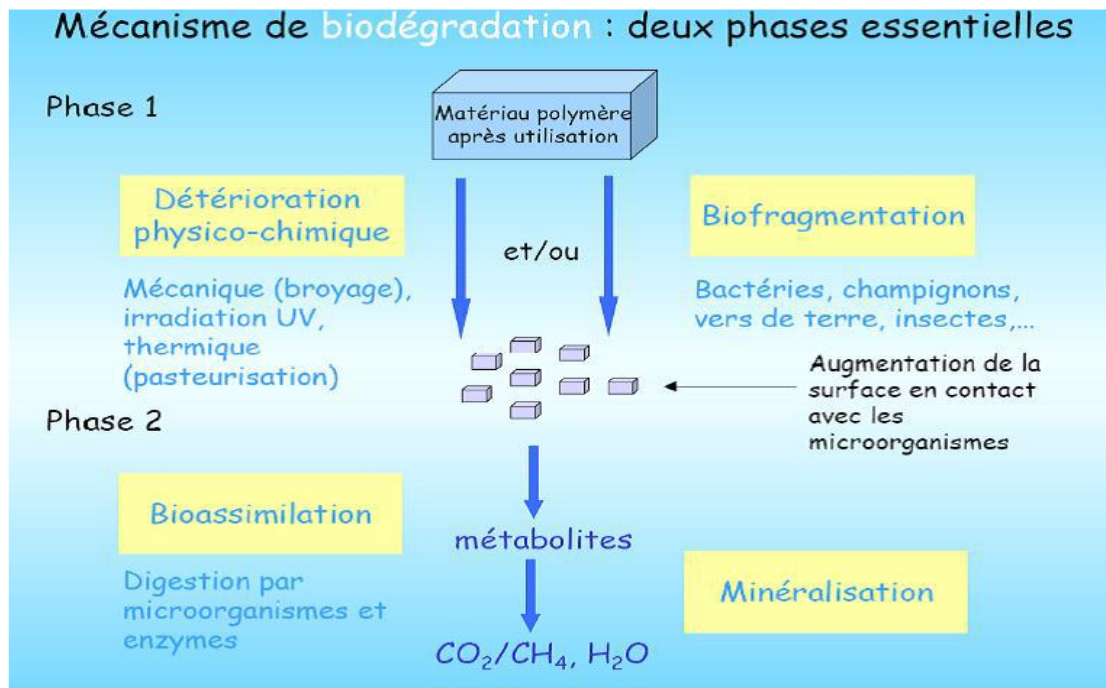


Figure 13 : Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles [34].

2.5.1. Facteur influençant la biodégradation

Dans la biodégradation le polymère doit être assimilable par les microorganismes, pour cette raison elle est applicable seulement à une gamme de matériaux [35]. La résistance des polymères à la biodégradation est due à trois facteurs [36, 37]. Le premier est son caractère hydrophobe qui rend ce polymère résistant à l'hydrolyse, le deuxième est l'incorporation des stabilisants dans la matrice polymère qui augmentent la durée de sa vie et le troisième, son poids moléculaire élevé [38, 39]. Lorsque ces chaînes sont dégradées, les produits formés sont soumis à l'attaque des micro-organismes [40].

La biodégradation peut avoir en présence d'oxygène (condition aérobies) et en son absence (condition anaérobies) en milieu solide ou liquide. Mais quelques facteurs sont indispensables :

- **Les microorganismes :** la base de tout processus de biodégradation est l'existence des microorganismes capables de synthétiser des enzymes actives sur la matrice du polymère afin d'initier le processus de la fragmentation [35,42].
- **L'environnement :** quelques facteurs dans l'environnement sont indispensables au processus de la biodégradation : la température, les sels minéraux, pH du milieu, l'oxygène et l'humidité. Ce dernier est l'élément clé de la biodégradation.

- **La température** : les températures élevées favorisent les réactions d'oxydation. Tout fois, le matériau oxydé absorbe de l'eau qui favorise l'hydrolyse des chaînes [36].
- **La teneur relative en eau** : la teneur relative en eau limite la croissance des microorganismes, c'est la teneur en eau qui va faciliter le déplacement des microorganismes du milieu extérieur au polymère à dégrader autrement dit la diminution du taux d'humidité réduit la biodégradation [42].
- **pH du milieu** : pour garantir la survie d'un microorganisme il faut maintenir le pH du milieu proche de neutralité [36].
- **Influence du taux de cristallinité** : en règle générale la biodégradation s'effectue d'abord dans la phase amorphe donc l'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradée. La vitesse de l'oxydation varie en sens inverse avec le taux de cristallinité [41].
- **Degré d'hydrophobie** : la biodégradation est rapide si le matériau est hydrophile.
- **Surface de contact spécifique micro-organismes /substrat** : la biodégradation sera rapide si la surface de contact entre le polymère et les microorganismes est importante.

2.5.2. Etapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes [43].

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

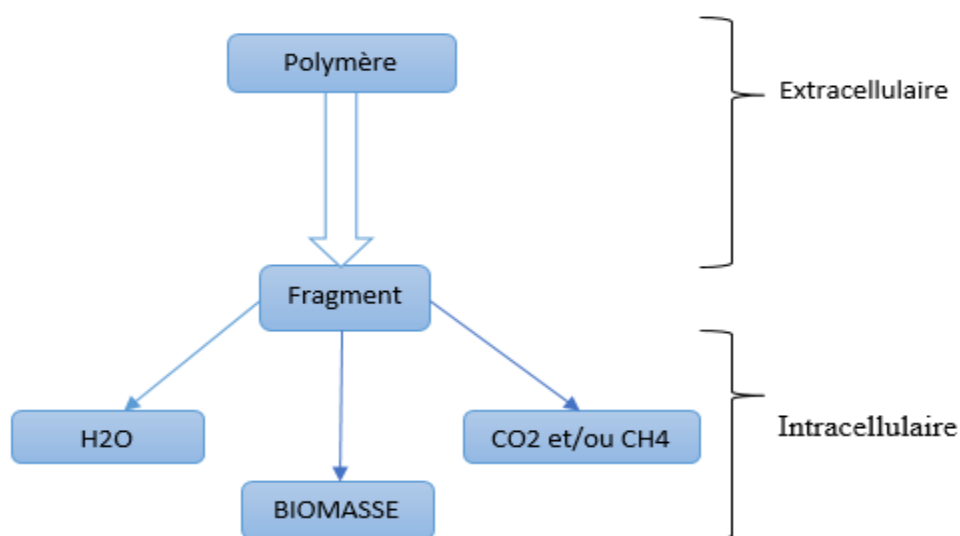


Figure 14 : Les étapes de la Biodégradation des polymères.

II.2.6. L'oxo-biodégradation

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

Les polymères d'hydrocarbures changent leur comportement d'hydrophobe à hydrophile permettant ainsi au polymère morcelé d'absorber de l'eau. Le deuxième stade est la biodégradation des produits d'oxydation par les microorganismes (les bactéries, les champignons et les algues) qui consomment les fragments de colonne vertébrale de carbone oxydés pour former CO₂, H₂O et biomasse.

Dans la première étape d'oxo-biodégradation, la dégradation oxydative de polymère peut être accélérée par la lumière (UV) ultraviolette (la photo-dégradation) ou par la dégradation thermique en utilisant la chaleur au fil des années. L'oxydation abiotique initiale est un stade important puisqu'elle détermine le taux du processus entier [44]

Un agent pro-dégradant est introduit dans le mélange au moment de la fabrication,

Celui-ci va modifier le comportement du film plastique pour le rendre oxobiodégradable.

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

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

Etude de cas

III.1.Introduction

A travers de cette partie, nous avons mené une étude sur une somme de cas précédemment discutés, Cette étude est représentée par trois expériences différentes dans le but d'évaluer l'effet d'un additif organique pro-dégradant sur le taux de dégradation du polypropylène (PP) dans des conditions biotiques et abiotiques.

La première expérience qui est un article soumis par Larissa Stieven Montagna, Maria Madalena de Camargo Forte et Ruth Marlene Campomanes Santana au Laboratoire de matériaux polymères, Lapol de l'Université fédérale de Rio Grande do Sul, 91.501-970 Porto Alegre, Brésil, « Dégradation induite du polypropylène avec un additif organique pro-dégradant » qui présente des échantillons de PP ont été traités par moulage par compression thermique (TCM). Ces échantillons sous forme de plaques ont été évalués après avoir été soumis à un vieillissement naturel et à un compostage simulé pendant 120 jours, puis analysés par viscosimètre, colorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie électronique à balayage (MEB).

La seconde expérience est un article soumis aussi par Larissa Steven Montagna, Maria Maddalena de Camargo Forte et Ruth Marlene Campomanes Santana au Laboratoire de matériaux polymères, Lapol de l'Université fédérale de Rio Grande do Sul, 91.501-970 Porto Alegre, Brésil, « Biodégradation de films PP modifiés avec un pro- dégradant organique: vieillissement naturel et biodégradation dans le sol en test respirométrique » qui présente des films PP ont été modifiés avec un pro-dégradant organique à différentes concentrations (1,2 et 3 % en poids), exposé dans la première étape de dégradation au vieillissement naturel suivi d'une biodégradation en sol simulé dans le test respirométrique pendant 100 jours. Ces échantillons ont été caractérisés en fonction de leurs propriétés morphologiques et physiques et du CO₂ généré pendant la biodégradation dans le sol a été surveillée.

La troisième expérience c'est la biodégradation dans le sol de films de polypropylène oxobiodégradable à différents taux de pro-oxydant qui prélevé dans un mémoire de fin de cycle à l'université de Bejaia réalisé par Melle TIGHZERT AZIZA, l'objectif est d'étudier la biodégradation dans le sol de sacs à base de polypropylène, utilisé comme emballage. Ces sacs ont déjà subi une thermo-oxydation à 60°C.

Le processus d'oxo-dégradation est un processus en deux étapes commençant par l'additif oxodégradable qui favorise d'une part l'oxydation abiotique (photo ou thermo) et d'autre part la biodégradation microbienne. Au stade abiotique initial impliquant l'altération naturelle, la chaleur (principalement de la lumière du soleil, le rayonnement solaire, y compris les rayons UV et la température ambiante), ou la lumière UV artificielle, il y a une dégradation étendue des chaînes de molécules produisant des produits de faible poids moléculaire avec des groupes oxygénés augmentant dans le potentiel de biodégradation [45, 46, 47]. Dans la deuxième étape, la dégradation biotique a lieu via l'activité de micro-organismes se développant dans le matériau polymère. Cette croissance microbienne dépend de la constitution et des propriétés du polymère ainsi que des conditions environnementales (humidité, intempéries et polluants atmosphériques).

Les additifs pro-dégradants favorisent le processus de dégradation du polymère en accélérant la dégradation oxydative du polymère sous la chaleur et les UV. En raison du processus de dégradation, il y a une rupture des longues chaînes de polymère avec une production significative de produits oxydés de bas poids moléculaire. Après ce processus de dégradation biotique, les polyoléfines peuvent subir un processus de dégradation abiotique, ce qui signifie que les polyoléfines sont biodégradables [48, 49, 50]. Les additifs les plus couramment utilisés sont les complexes de stéarate (St) de métaux de transition tels que le zinc (ZnSt), le cuivre (CuSt), l'argent (AgSt), le cobalt (CoSt), le nickel (NiSt), le manganèse (MnSt), le chrome (CrSt) et le vanadium (VSt), ou des métaux alcalino-terreux tels que le magnésium (MgSt) et le calcium (CaSt) [51]. Ces complexes ioniques en tant qu'additifs possèdent une capacité remarquable à décomposer l'hydro-péroxyde produit pendant le processus d'oxydation du polymère [52].

III.2. Matériels et méthodes

Expérience 1

Matériaux

Dans cette expérience les matériaux utilisés : le polypropylène (Grade : H125) (MI = 38 g /10 min ; d = 0,905 utilisé pour la fabrication d'articles jetables non tissés (Braskem). La benzoïne (Sigma-Aldrich, pureté > 98%), contenant au moins un groupe 1, 2- oxo-hydroxy sans métaux de transition, et sel de potassium ont été utilisés comme catalyseur et co-catalyseur, respectivement et formaient ensemble le pro-additif dégradant. La décaline (Vetec) a été utilisée pour dissoudre le PP.

- **Polypropylène avec additif**

Des échantillons de PP ont été extrudés avec l'additif pro-dégradant dans une extrudeuse mono vis de marque Ciola (L /D =22) à 210 ° C et 45 tr / min, puis pastillé.

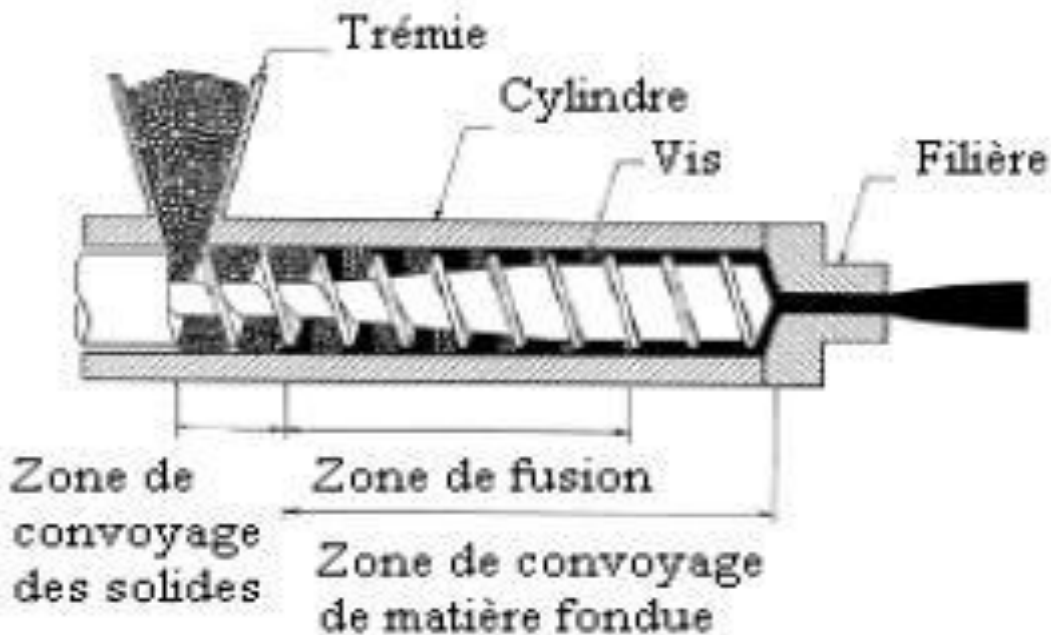


Figure15 : Schéma de principe d'une extrudeuse mono vis.

Les pastilles de PP avec additif ont été broyées sous azote liquide et séchées à l'étuve à 40 ° C pendant 24 h. Les échantillons de PP avec et sans additif, sous forme de plaque de 5 cm et 2 mm d'épaisseur, ont été obtenus à l'aide d'une presse à mouler à 220 ° C sous 2 tonnes pendant 5 min. Des échantillons de PP pur ont été soumis au même traitement et utilisés comme référence.

Test de dégradation

L'essai de dégradation des échantillons de PP purs et modifiés a été réalisé à température ambiante à la fois dans le cas de l'altération biologique environnementale et extérieure. Les échantillons ont été prélevés après différentes périodes de temps : 30, 60, 90 et 120 jours.

Sol simulé (compostage)

Les échantillons de PP ont été recouverts d'un sol simulé constitué d'un sol organique, de déchets organiques solides et de matériel de jardinage, selon la méthode Standard ASTM D5338-98, et conservés dans cette condition pendant 120 jours, de juillet à novembre 2011. Des échantillons ont été prélevés dans les conditions de compostage après 30, 60, 90 et 120 jours et lavé soigneusement à l'eau, séché à 40 ° C pendant 24 heures. La fraction fine obtenue a subi un ensemble d'analyse physico-chimique dans le but de déterminer ses principales caractéristiques.

Test de vieillissement extérieur

L'exposition des échantillons à l'altération naturelle abiotique a été réalisée de juillet à novembre 2011 sur des plates-formes construites à un angle de 30 ° par rapport au sol, face à l'équateur, à Porto Alegre, RS (Brésil), Latitude 30 ° 05 'S ; Longitude 51 ° 11 'W, suivant la méthode standard ASTM D 1435-05. Lors du test de vieillissement en extérieur, l'indice de rayonnement UV moyen, la température et la pluviométrie ont été obtenus auprès du CPTED-INPE (Centre for Weather and Climate Studies - National Institute for Space Research), et sont listés sur la Fig16.

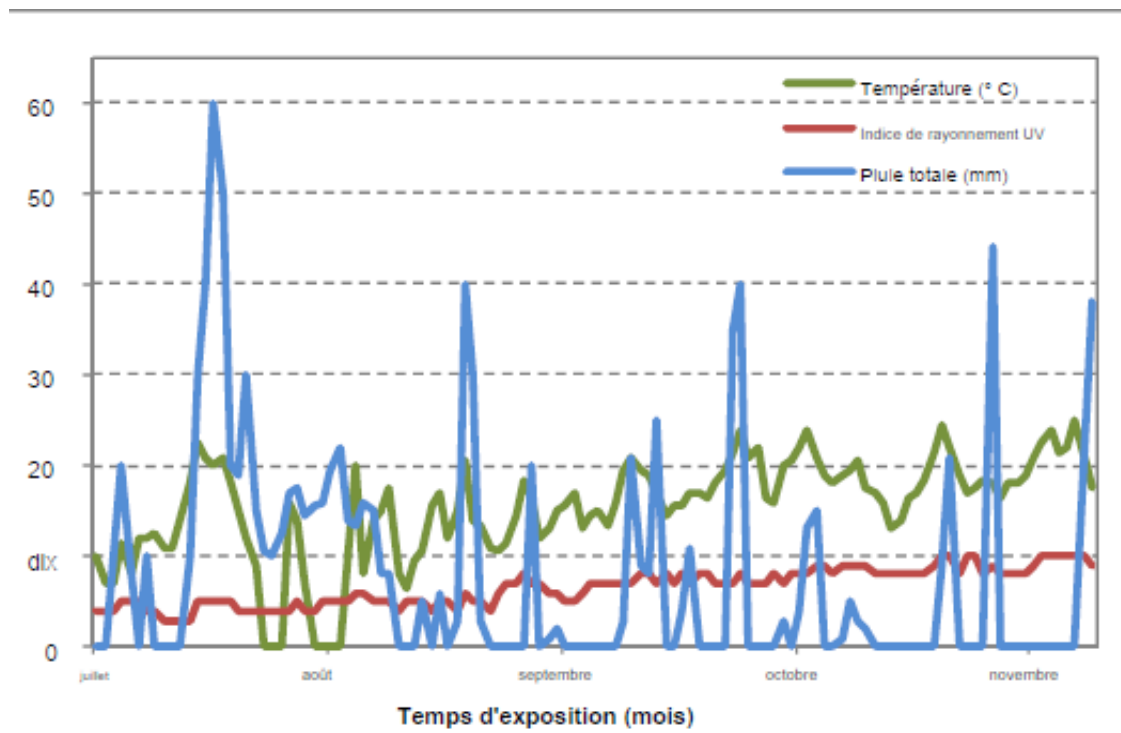


Figure16 : Conditions climatiques lors de l'exposition des échantillons d'altération de juillet à novembre 2011.

Méthodes de caractérisation

Les changements thermiques, physiques et morphologiques qui ont eu lieu en raison de la dégradation biotique et abiotique des échantillons ont été suivis par la détermination du degré de cristallinité (X_c), de la masse moléculaire moyenne (M_v) et de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB).

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage des échantillons de PP purs et modifiés exposés à deux conditions de dégradation différentes a été réalisée avec un calorimètre DSC-Q20 (TA Instruments). Les scans ont été enregistrés en utilisant environ 5-6 mg de l'échantillon à une vitesse de chauffage et de refroidissement de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ dans une atmosphère d'azote. Pour éliminer l'historique thermique, les échantillons ont d'abord été chauffés à une température de 25 à 250°C , puis refroidis à 25°C et à nouveau chauffés à 250°C .

Le pourcentage de cristallinité (X_c) a été calculé selon l'équation suivante (1) :

$$\% \text{ Cristallinité} = 100 \cdot \Delta H_m / \Delta H^\circ_m \dots (1)$$

Où :

ΔH_m est l'enthalpie de fusion.

ΔH°_m est l'enthalpie du polypropylène 100% cristallin, c'est-à-dire 209 Jg^{-1} , qui sont prise comme référence [53].

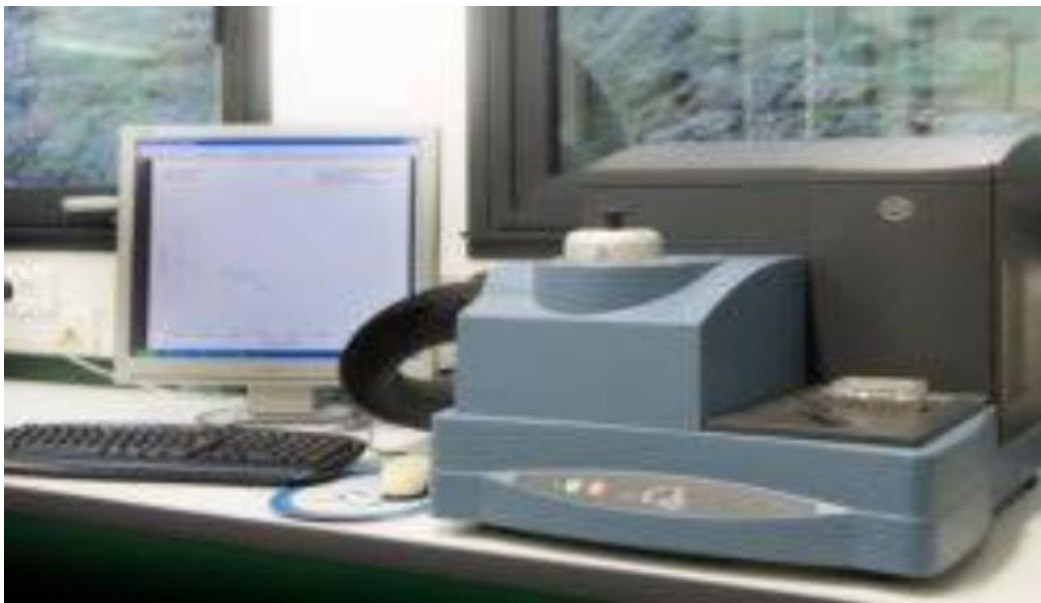


Figure17 : un calorimètre DSC-Q20.

Masse moléculaire

La masse moléculaire moyen viscosimétrique (M_v) a été déterminée à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des échantillons, en utilisant les Mark-Houwink-Sakurada relations $[\eta] = kM^a$. Les échantillons ont été dissous dans décaline (Vetec) à 135 ° C pendant 30 minutes, sous agitation, puis analysée à quatre concentrations différentes (0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 g / dL). Mesures de viscosité étaient portés en dehors en utilisant une Viscosimètre capillaire de type Ubbelohde à une température de 135 ° C ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) qui était contrôlé par un bain de silicone circulant (SOLAB, modèle 159 SL), en maintenant le viscosimètre immergé dans le bain, et pour chaque concentration trois mesures de débit temps ont été effectuées [54].

Tout d'abord, la viscosité spécifique (η_{sp}) a été obtenue et pour estimer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ l'équation de Huggins a été utilisée, Eq. (2), correspondant au tracé des valeurs de viscosité spécifique réduite vs concentration des solutions de polymère (η_{sp} / c) : $\eta_{sp} / c = [\eta] + k \cdot [\eta]^2 \cdot c$ (2)

Où :

η_{sp} est la viscosité spécifique.

η_{sp} / c est une viscosité spécifique réduite.

$[\eta]$ est la viscosité intrinsèque.

k est le coefficient de Huggins.

c est la concentration de la solution polymère (g / dL).

La viscosité intrinsèque a été déterminée à partir du graphique de (η_{sp} / c) contre (c), par extrapolation de la droite obtenue pour la régression linéaire lorsque $c = 0$, selon l'équation de Huggins. La moyenne viscosimétrique du poids moléculaire (M_v) des échantillons était déterminée en utilisant les Mark-Houwink-Sakurada Eq. (3), qui concerne la viscosité intrinsèque moyenne au poids moléculaire viscosimétrique du polymère comme indiqué dans l'Eq. (3) :

$$[\eta] = k M^a \quad (3)$$

Où : k et a sont les constantes du système polymère-solvant, qui dépend du polymère, du solvant et de la température, selon la littérature [10], où $k = 11 \times 10^{-5} \text{Dl. g}^{-1}$

et $a = 0,80$ pour le polypropylène dans un système solvant constitué de décaline à une température de 135 ° C.

Microscopie électronique à balayage (SEM)

La technique de caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage est utilisée dans beaucoup de laboratoires dans des variétés de recherches car elle nous

fournit des idées importantes et claires sur la morphologie des couches étudiées plus d'autres informations que nous pouvons les tirer à l'aide de cette méthode [55].

Dans ce cas qu'on étudie, la morphologie des échantillons de PP avant et après exposition aux conditions environnementales abiotiques et biotiques pendant 30, 60, 90 et 120 jours a été examinée avec un microscope électronique à balayage JEOL, JSM-6060 fonctionnant à 10 kV. Les échantillons ont été enduits d'or par pulvérisation.



Figure18 : un microscope électronique à balayage JEOL, JSM-6060 fonctionnant à 10 kV.

Expérience2

Matériaux

Le polypropylène (PP) de qualité commerciale (Grade : H125) fabriqué par Braskem, avec un indice de fluidité à chaud de 38 g / 10min et une densité de 0,905, a été utilisé dans cette étude et des échantillons d'essai ont été extrudés-moulés sous forme de films. Les films PP ont été extrudés avec différentes concentrations (1, 2 et 3% en poids) d'additif organique pro-dégradant, composé de benzoïne (Sigma-Aldrich, pureté > 98%), contenant au moins un 1,2-oxo- groupe hydroxy et exempt de métaux de transition et de sel de potassium, utilisés respectivement comme catalyseur et co-catalyseur. Les échantillons de PP ont été extrudés avec le pro- dégradant organique dans une extrudeuse mono vis Ciola (L / D = 22) à 200 ° C et 45 tr / min, puis granulés. Le PP avec additif sous forme de pastille a été broyé dans de l'azote liquide et séché au four à 40 ° C pendant 24 h. Cette méthode a été utilisée pour mieux homogénéiser les échantillons. Les granulés obtenus ont été pressés dans l'extrudeuse avec un

moule à film à des températures de 140, 150 et 160 ° C. Des échantillons de PP pur ont été soumis au même traitement et utilisés comme références.

Exposition au vieillissement naturel

Ce test a été réalisé selon les méthodes standards ASTM1435-05 [56] et ASTM D5272 [57]. Les échantillons de PP ont été exposés à la lumière naturelle du soleil à l'extérieur, face au nord, à 45 ° d'inclinaison, à l'emplacement géographique: latitude (30 ° 05 'sud); longitude (51 ° 11 'Ouest) et à une altitude de 174 mètres, permettant une incidence normale du rayonnement solaire sur toute la surface des films, pendant 100 jours pendant les mois d'hiver et de printemps (juillet à octobre 2013) à Porto Alegre, dans le sud du Brésil. Au cours du test de vieillissement naturel, les conditions météorologiques dans la ville ont été surveillées, y compris la moyenne de l'indice de rayonnement UV, la température et les précipitations. Les données ont été fournies par le CPTED-INPE (Centre d'études météorologiques et climatiques - Institut national de recherche spatiale - Brésil) et sont présentées à la figure 19. Les températures minimales et maximales enregistrées quotidiennement tout au long de la période d'essai étaient d'environ 7 °C et 25 °C, respectivement.

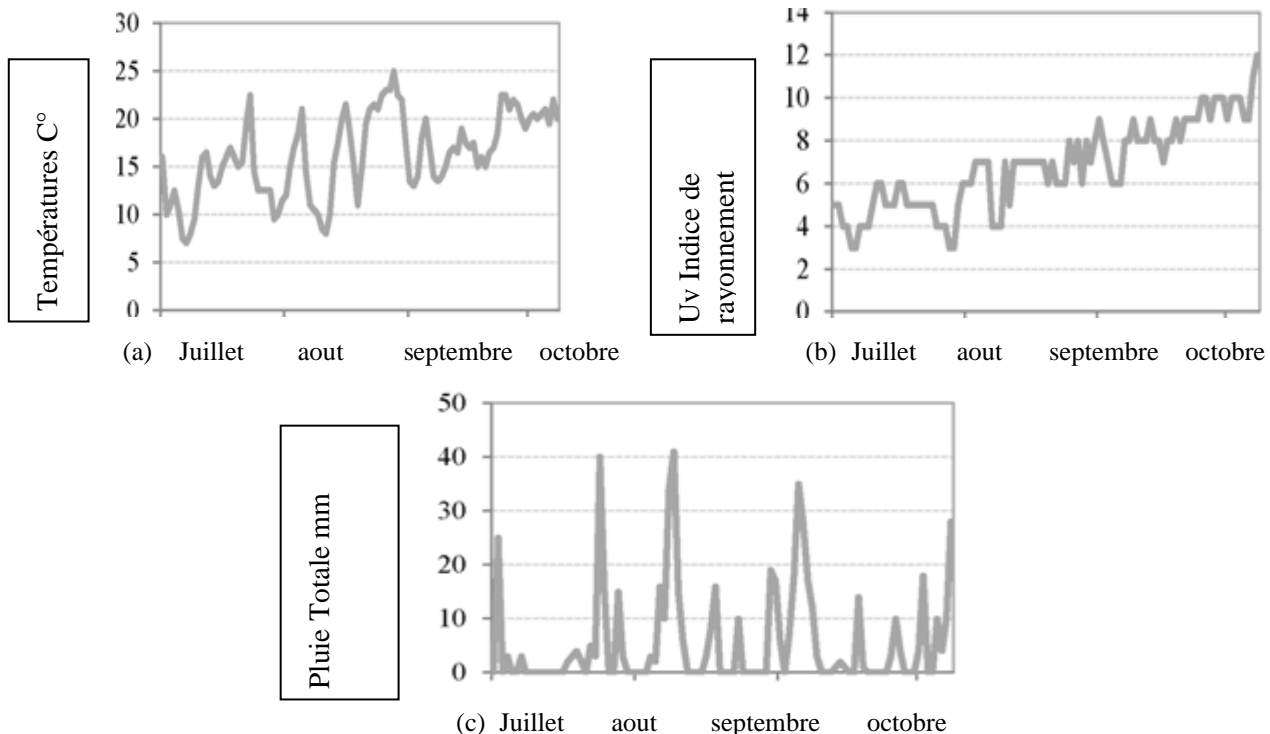


Figure 19 : Conditions météorologiques pendant le vieillissement naturel pendant 100 jours de juillet à octobre 2013 : (a) température (°C), (b) indice de rayonnement UV et (c) pluie totale (mm). "

Tests de biodégradation utilisant un test respirométrique

2.2.3.1. Sol simulé

La méthodologie utilisée pour les tests de biodégradation des polymères était basée sur certains paramètres rapportés par Chiellini et al. [58] et Montagna et al. [59], en utilisant un ballon biométrique adapté selon ASTM D 5338-98 [60] et D6003 [61]. Sur la figure 20, le système de biodégradation dans le sol simulé utilisé dans cette étude peut être observé. Le niveau de biodégradation a été estimé par la minéralisation du polymère atomes de carbone dégageant du CO₂, qui a été piégé dans une solution de NaOH [62].

Le test de biodégradation a été réalisé dans des flacons biométriques cylindriques en verre scellés (étanches à l'air) (capacité de 500 ml) avec un substrat multicouche composé d'un mélange de 70 g de sol et d'environ 0,100 -0,200 g de polymère à biodégrader (PP pur modifiée PP ou cellulose). Entre deux couches de 10 g de perlite mouillées avec 30 mL d'eau distillée. Pour l'évaluation de la capacité de biodégradation, à travers la quantification du CO₂ produit lors de la biodégradation, le ballon du biomètre a été connecté via un tube en verre avec un tuyau en silicone à un flacon Erlenmeyer contenant 300 ml de solution 0,35 M de NaOH (Synth), qui a été remplacé tous les 4-7 jours et titré avec 0,25 M de solution de HCl (Vetec). L'appareil respirométrique a été maintenu à 58 ± 2 ° C et ouvert tous les 4 à 7 jours pour l'aération et le titrage de la solution de NaOH. Avant le titrage, 3 mL de 35 m / v (%) BaCl₂ (Synth) a été ajoutée au NaOH (30 ml) utilisé pour le titrage.

La quantité du dioxyde de carbone produit pendant la période d'incubation a été déterminée en pourcentage de la quantité de CO₂ produites dans les blancs (mélanges de sol sans autre source de carbone) pendant l'incubation équi

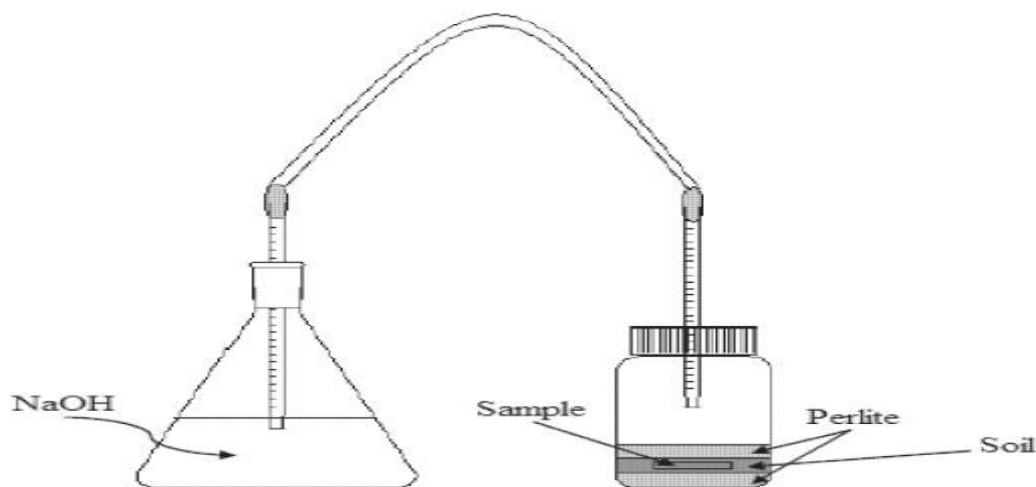


Figure 20 : Représentation schématique de la biodégradation respirométrique dans un sol simulé.

Méthodes de caractérisation

Les changements physiques et morphologiques qui ont eu lieu pendant le test de biodégradation de l'échantillon ont été surveillés par la détermination de la génération de CO₂, de la perte de poids, du poids moléculaire et de la surface, morphologie par microscopie électronique à balayage (SEM).

Détermination du CO₂ cumulé pendant le test respirométrique

La quantité cumulée de dioxyde de carbone produit au cours du métabolisme des organismes vivants présents dans le milieu a été calculée indirectement selon la méthode décrite dans l'ISO 17556/2003 [63] et a été basée sur certains paramètres rapportés par Montagna et al. [59]. Au contact d'une solution basique de sodium hydroxyle (NaOH), CO₂ réagit pour former Na₂CO₃, qui est précipité avec une solution aqueuse de BaCl formant une poudre blanche, correspondant au BaCO₂ selon les réactions 1 et 2.



Ainsi, la quantité de NaOH qui ne réagit pas avec le gaz produit (CO₂) est mise à réagir avec la même quantité de HCl dans le titrage de la solution acide, selon l'équation 3 [63].

$$M = \left(\frac{2CS \times VSO}{CA} \right) - \left(VA \times \frac{VST}{VSZ} \right) \times CS \times 22 \quad (3)$$

Où :

M est la masse de CO₂ publié dans le test de biodégradation (mg).

CA est la concentration exacte de la solution HCl (mol L⁻¹) → 0,25 M.

CS est la concentration exacte de la solution de NaOH (mol L⁻¹) → 0,35 M.

VSO est le volume de solution de NaOH au début du test (300 ml).

VST est le volume de solution de NaOH avant le titrage (300 mL).

VSZ est le volume de l'aliquote de solution de NaOH utilisé dans le titrage (30 mL).

VA est le volume de solution de HCl utilisé pour le titrage (mL) et 22 est la moitié du poids moléculaire poids de CO₂.

Perte de poids

Le pourcentage de perte de poids a été déterminé en double, en fonction de la période d'incubation (nombre de jours), et a été calculé à l'aide de l'équation 4 :

$$\% \text{ De perte} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (4)$$

Où :

W₀ est le poids initial avant l'essai de biodégradation dans le sol.

W est le poids après 100 jours.

Masse moléculaire

Il est possible de vérifier la dégradation du polymère survenue par clivage de la chaîne moléculaire en utilisant la détermination du poids moléculaire avant et après les processus de dégradation. La méthodologie utilisée pour déterminer le poids moléculaire des films PP était la viscosimétrie, basé sur les paramètres rapportés par Montagna et al. [64].

La viscosimétrie poids moléculaire moyen (M_v) a été déterminée à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ des échantillons, en utilisant la Relation Mark-Houwink-Sakurada $[\eta] = kM^\alpha$. Les films PP ont été dissous dans de la décaline (Vetec) à 135 °C, sous agitation, puis analysés à quatre concentrations différentes (0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 g / dL). Les mesures de viscosité ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde à une température de 135 °C ($\pm 0,01$ °C), qui était contrôlée par un bain de silicone circulant (SOLAB, modèle 159 SL), en maintenant le viscosimètre immergé dans le bain, et pour chaque concentration, des mesures ont été effectuées à trois débits [65].

Premièrement, la viscosité spécifique (η_{sp}) a été obtenu et pour estimer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ l'équation de Huggins (équation 5) a été utilisée, correspondant au tracé des valeurs de viscosité spécifique réduite par rapport à concentration des solutions de polymère (η_{sp} / c) :

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k [\eta]^2 c \quad (5)$$

Où :

η_{sp} est la viscosité spécifique,

η_{sp} / c est la viscosité spécifique réduite,

$[\eta]$ est la viscosité intrinsèque,

k est le coefficient de Huggins,

c est la concentration de la solution polymère (g /dL).

La viscosité intrinsèque a été déterminée à partir du graphique de (η_{sp} / c) contre (c) , par extrapolation de la droite obtenue pour la régression linéaire lorsque $c = 0$, selon l'équation de Huggins.

Le M_v la valeur des échantillons a été déterminé à l'aide de la Mark-Houwink-Sakurada équation, qui rapporte la viscosité intrinsèque moyenne au poids moléculaire viscosimétrique du polymère, comme indiqué dans l'équation (6) :

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (6)$$

Où :

k et α sont les constantes du système polymère-solvant, qui dépendent du polymère, du solvant et de la température, comme décrit dans la littérature [65], où $k = 11 \times 10^{-5} \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ et $\alpha = 0,80$ pour le polypropylène dans un système solvant constitué de décaline à une température de 135 °C.

Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les changements de la morphologie de surface des polymères après vieillissement naturel pendant 100 jours suivis d'une biodégradation dans le sol pendant 100 jours ont été examinés avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6060 fonctionnant à 10 kV. Les échantillons ont été enduits par pulvérisation d'or avant l'analyse.

Expérience 3

Echantillons

- le pp utilise dans la toile tissée avec les caractéristiques suivantes ;
 - ✓ grade commercial : type 500p
 - ✓ masse volumique : 0,900g /cm³
 - ✓ indice de fluidité a chaude en masse (230°C/2,16kg) :3,2 g/10min
 - ✓ module de traction : 1480MPa
 - ✓ contrainte de traction (élasticité) :34MPa
 - ✓ allongement a la rupture :> 11,5%
- le PP utilisée dans la toile d'induction avec les caractéristiques suivantes :
 - ✓ grade commercial : type 511A
 - ✓ masse volumique : 0,905g /cm³
 - ✓ indice de fluidité a chaude en masse (230°C/2,16kg) :25 g/10min
 - ✓ module de traction : 1520MPa
 - ✓ contrainte de traction (élasticité) :35MPa

- ✓ allongement a la rupture $> 11\%$

Le produit commercialise est de type ACNL 7201 de couleur naturel blanche utilise a une concentration de 7% principalement pour donner la couleur blanche aux sacs les propriétés du produit sont :

Humidité $< 0,15\%$
Densité 1,87G /ml
Résistance à la chaleur 300°C

- l'échantillon du PP utilise dans cette étude a subi un traitement thermique dans l'étuve a60°C



Film à 0% du pro-oxydant. Film à 0.5% du pro-oxydant. Fils à 1% du pro-oxydant.

Figure 21 : les films du PP utilisés à différents taux de pro-oxydant.

La souche

La souche d'aspergillus-niger provient de la collection du laboratoire de microbiologie de l'université de Bejaia.

- ***Définition d'aspergillus-niger***

Les Aspergillus-niger sont des champignons filamenteux appelé souvent moisissures sont aérobie généralement acidophiles (PH varie entre 3 et 7) et mésophiles (température optimale entre 20-30°C) ce sont des saprophytes dotes d'un grand pouvoir de dégradation des substances organique tel que les acides organique tels que les glucides et les acides organique. La reproduction des aspergillus s'effectue grâce à la formation de cellules particulières que l'on appelle de façon générale spores [66, 67].

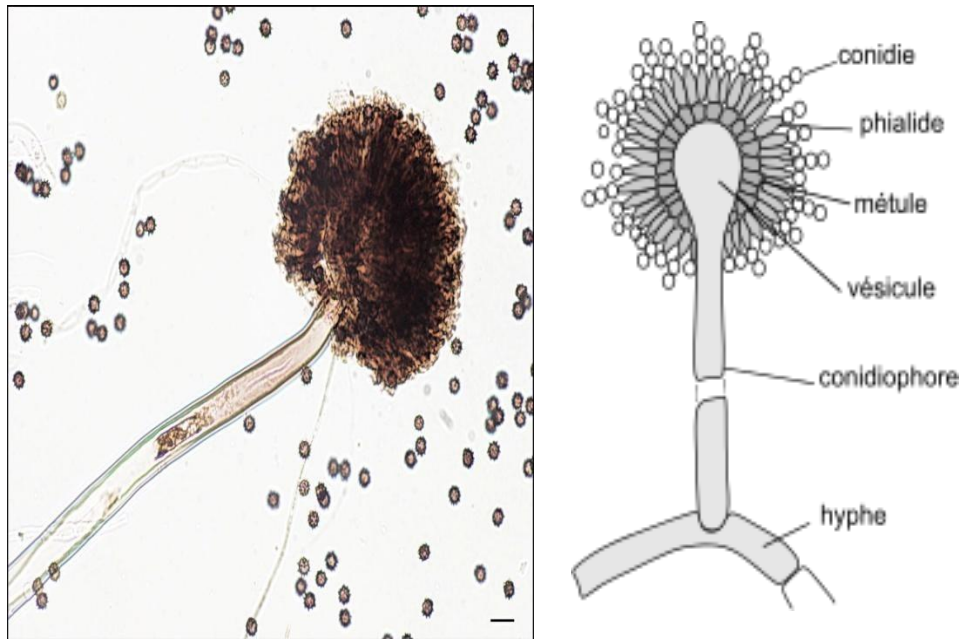


Figure 22 : structure des *aspergillus niger*.

Test de biodégradation dans le sol

Dans ce cas, le dessiccateur est utilisé pour enfouir les échantillons de PP dans le sol et dans des conditions bien définies c'est comme montré dans la figure 23.

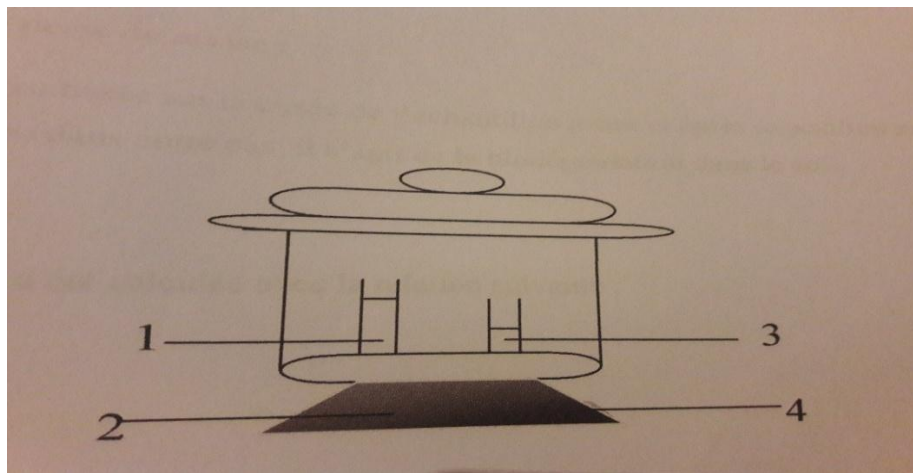


Figure 23 : Protocol expérimental.

Où :

- 1** : solution d'hydroxyde de potassium KOH (à 0,5N),
- 2** : le sol avec les échantillons (contient aussi l'*Aspergillus-niger* préparé en milieu liquide),
- 3** : eau distillée,
- 4** : plaque perforée.

Evaluation du taux de dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone (CO₂) produit lors de biodégradation des échantillons de PP dans le sol réagit avec l'hydroxyde (KOH), pour former le carbonate de potassium (K₂CO₃).

• Le mode opératoire

La quantité de dioxyde de carbone produite est déterminée en titrant l'hydroxyde de potassium restant avec du HCL (à 0.05) et une limite de phénolphtaléine.

Dans un bécher de 100 ml, ont été introduit 20 ml de solution de KOH incubée pendant un intervalle de temps bien déterminé. Après avoir ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine, ont été procédées au titrage avec la solution de HCL à la disparition de la coloration rose.

Technique de caractérisation

Mesure de la perte de masse

Cette méthode est basée sur la pesée de l'échantillon avant et après exposition aux facteurs ou éléments étudiés (dans ce cas, il s'agit de la biodégradation dans le sol).

La perte de masse a été calculée avec la relation suivante :

$$m(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Où :

m_i et m_f représente la masse des films de PP avant et après la biodégradation respectivement.



Figure 24 : balance électronique.

Microscopie électronique à balayage(MEB)

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

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

III.3.Résultats et discussions

Évaluation de la perte de masse

Les résultats obtenus pour l'évaluation de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation dans le cas du l'expérience 3 sont représentés sur la figure 25.

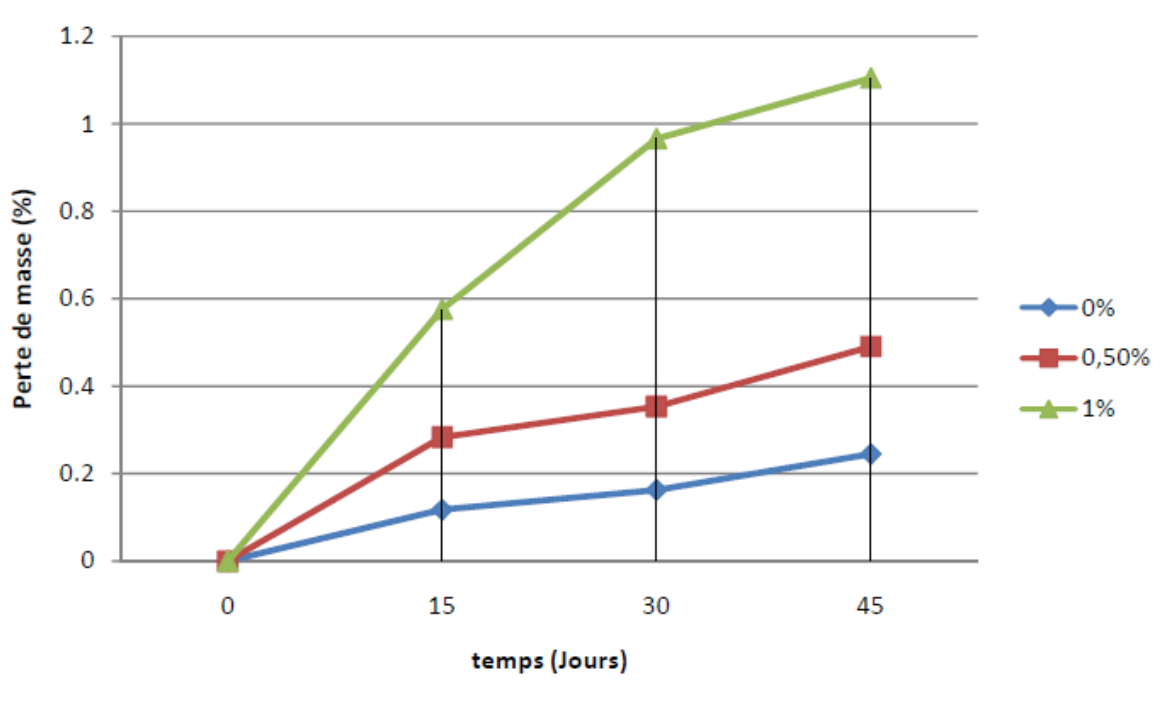


Figure 25 : évaluation de la perte de masse en fonction du temps de biodégradation.

La figure 25 représente l'évolution de la perte de masse des échantillons de PP à (0%, 0,5% et 1% de pro-dégradant) par une augmentation de la perte de masse pour les différents échantillons au cours du temps d'enfouissement dans le sol.

L'augmentation de perte de masse est plus importante pour l'échantillon à 1% par rapport aux autres. Ceci est attribué au mécanisme de dégradation qui s'effectue par scission de chaînes.

L'ajout d'un pro-oxydant au PP conduit à l'augmentation de la perte de la masse est confirmé dans le cas de l'expérience2.

La figure 26 montre le pourcentage de perte de poids totale pour les films PP après avoir été soumis à une altération naturelle pendant 100 jours suivie d'une biodégradation dans le sol pendant 100 jours.

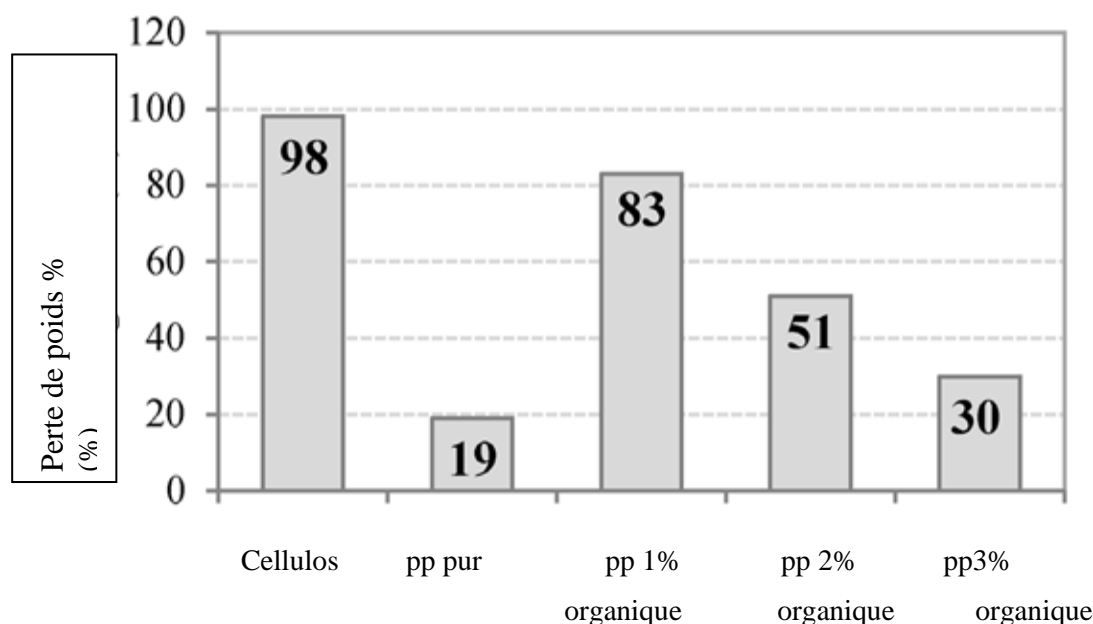


Figure 26 : Perte de poids (%) pour la cellulose, le PP pur et le PP modifiés avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique après 100 jours de biodégradation dans un sol simulé.

D'après les résultats obtenus, le film de PP pur après biodégradation dans le sol a montré une perte de poids de 19%, tandis que les films PP avec 1, 2 et 3% modifiés de pro-dégradant organique ont montré des pertes de poids de 83%, 51% et 30%, respectivement.

Par conséquent, les résultats montrent que la concentration la plus faible (1%) de pro-dégradant organique dans les films PP était suffisante pour initier la dégradation du PP, et l'augmentation de la concentration du pro-dégradant organique dans les films PP a conduit à une réduction de ces paramètres.

Alors le fait d'ajouter un pro-dégradant au PP, la perte de la masse augmente par rapport au PP pur.

Détermination de la masse moléculaire M_v

D'après l'expérience 1, la diminution du poids moléculaire est étudiée par la méthode du viscosimètre, La variation de viscosité est montrée dans le tableau 3

Tableau 3 : Viscosité intrinsèque des échantillons avant et après exposition dans le sol et altération naturelle pendant 120 jours.

Echantillon	Exposition Temps (jours)	Altération extérieure [n] (dL / g)	simulée du sol [n] (dL / g)
PP pur	0	1.110	1.110
	30	1.101	1,082
	60	1.116	1,079
	90	1,099	1,068
	120	1,053	1,052
PP / Modifié	0	1,082	1,082
	30	0,835	0,824
	60	0,835	0,817
	90	0,825	0.807
	120	0,777	0,655

Dans le tableau 3, une diminution des valeurs de viscosité peut être observée en fonction du temps, celle-ci étant plus évident pour les échantillons PP modifiés.

La figure 27 montre les valeurs du poids moléculaire viscosimétrique moyen des échantillons avant et après le vieillissement naturel et le compostage.

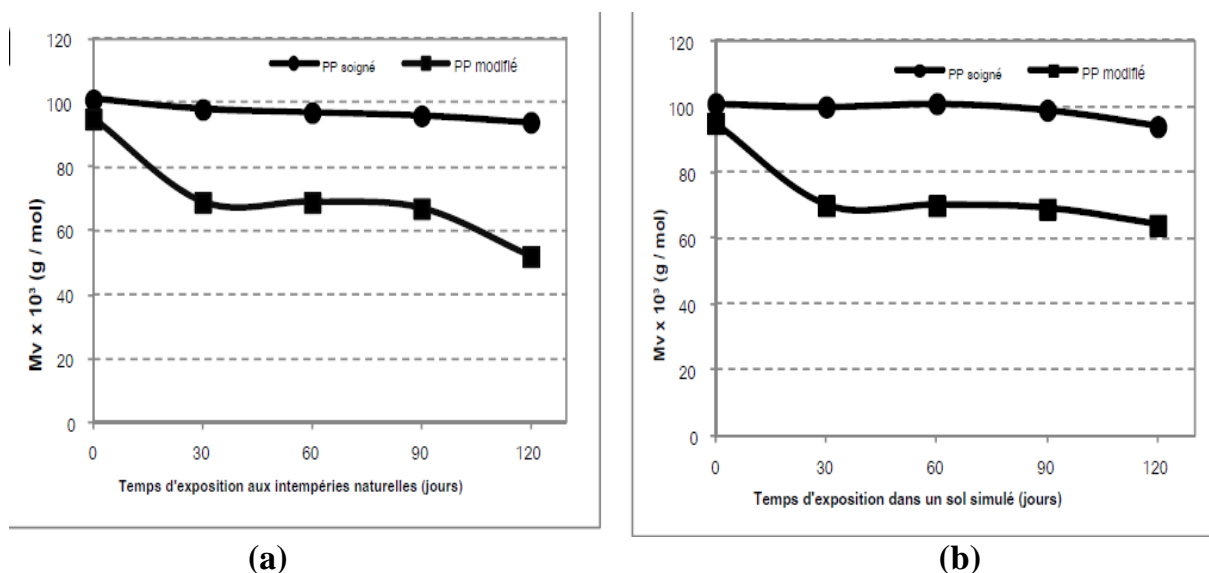


Figure 27 : Poids moléculaire viscosimétrique moyen des échantillons purs de PP et de PP après avoir été exposés à (a) l'altération naturelle et (b) sol simulé.

L'échantillon de PP pur a montré une réduction légère du poids moléculaire sur 120 jours pour les deux environnements de dégradation (Fig.27). En ce qui concerne la M_v , parmi les échantillons PP modifiés, il y avait une diminution marquée avec l'augmentation du temps d'exposition à la dégradation abiotique et biotique.

La réduction du poids moléculaire viscosimétrique moyen des échantillons a indiqué qu'il y avait une réduction de la taille de la chaîne moléculaire et scission de chaînes, indiquant une dégradation du PP.

On confirme ces résultats avec le cas de l'expérience 2.

Le tableau 4 montre les valeurs de la viscosité intrinsèque des échantillons de PP modifiés au moment initial et après exposition au processus de dégradation combiné, où l'on peut observer que la viscosité est inférieure à celle du PP pur.

Tableau 4 : Viscosité intrinsèque du PP pur et du PP modifié avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique avant et après vieillissement naturel suivi d'une biodégradation dans le sol.

Échantillons	Heure initiale	Premier pro- cessus: Vieillessement naturel (100 jours)	Après dégradation processus combinés
	$[\eta]$ dL g ⁻¹	$[\eta]$ dL g ⁻¹	$[\eta]$ dL g ⁻¹
PP	0,9180	0,8926	0,8406
PP 1% biologique	0,9363	0,5426	0,4476
PP 2% biologique	0,9814	0,4922	0,4540
PP 3% biologique	0,8758	0,5373	0,5008

Dans le processus environnemental (première étape de dégradation), les échantillons ont montré une diminution plus rapide par rapport à la deuxième étape, la réduction la plus prononcée étant observée pour les échantillons modifiés avec le pro-dégradant organique, indiquant l'efficacité de cet additif pour accélérer le processus de fragilisation des échantillons, Les valeurs de viscosité intrinsèque montrent une tendance à une réduction du poids moléculaire viscosimétrique moyen des films PP après dégradation.

Les M_v moyen pour le PP pur et le PP modifié avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique avant et après le processus de dégradation combiné sont illustrés à la figure 28.

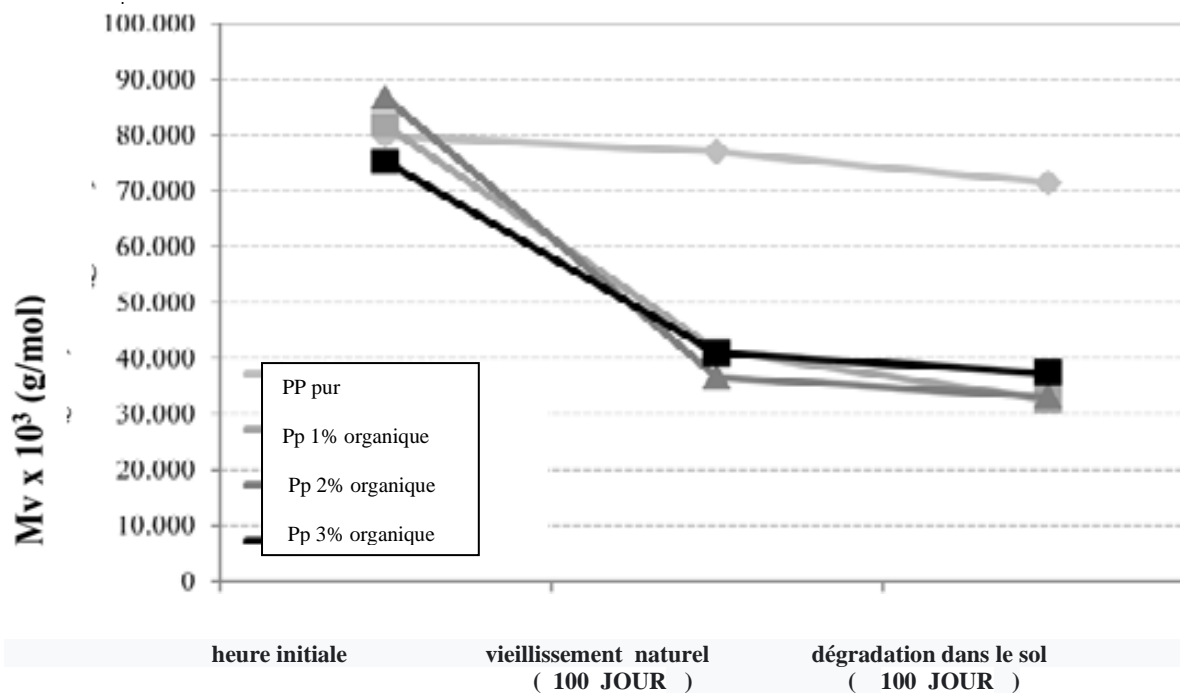


Figure28 : Poids moléculaire viscosimétrique moyen de films PP et PP purs modifiés avec 1, 2 et 3% de pro- dégradant organique au moment initial, après vieillissement naturel et après le processus de dégradation combiné.

La figure28 montre une réduction de la moyenne Mv valeurs après le processus de dégradation combiné.

Les résultats obtenus démontrent qu'après les processus de dégradation (vieillessement naturel suivi par biodégradation dans le sol), il y a eu une réduction significative du poids moléculaire, qui peut être attribuée à la scission de la chaîne due à l'exposition aux conditions météorologiques (UV, vent, pluie et autres facteurs) et à la présence de l'additif organique pro-dégradant.

Résultats du MEB

Dans le cas de l'expérience 1, à partir des résultats de l'analyse morphologique réalisée par microscopie électronique à balayage, il a été possible d'évaluer l'influence des conditions environnementales étudiées sur la modification de la surface PP.

La figure15 montre des micrographies des échantillons de PP purs et modifiés à un grossissement de 1000 fois avant et après 30, 60, 90 et 120 jours de dégradation abiotique ou biotique.

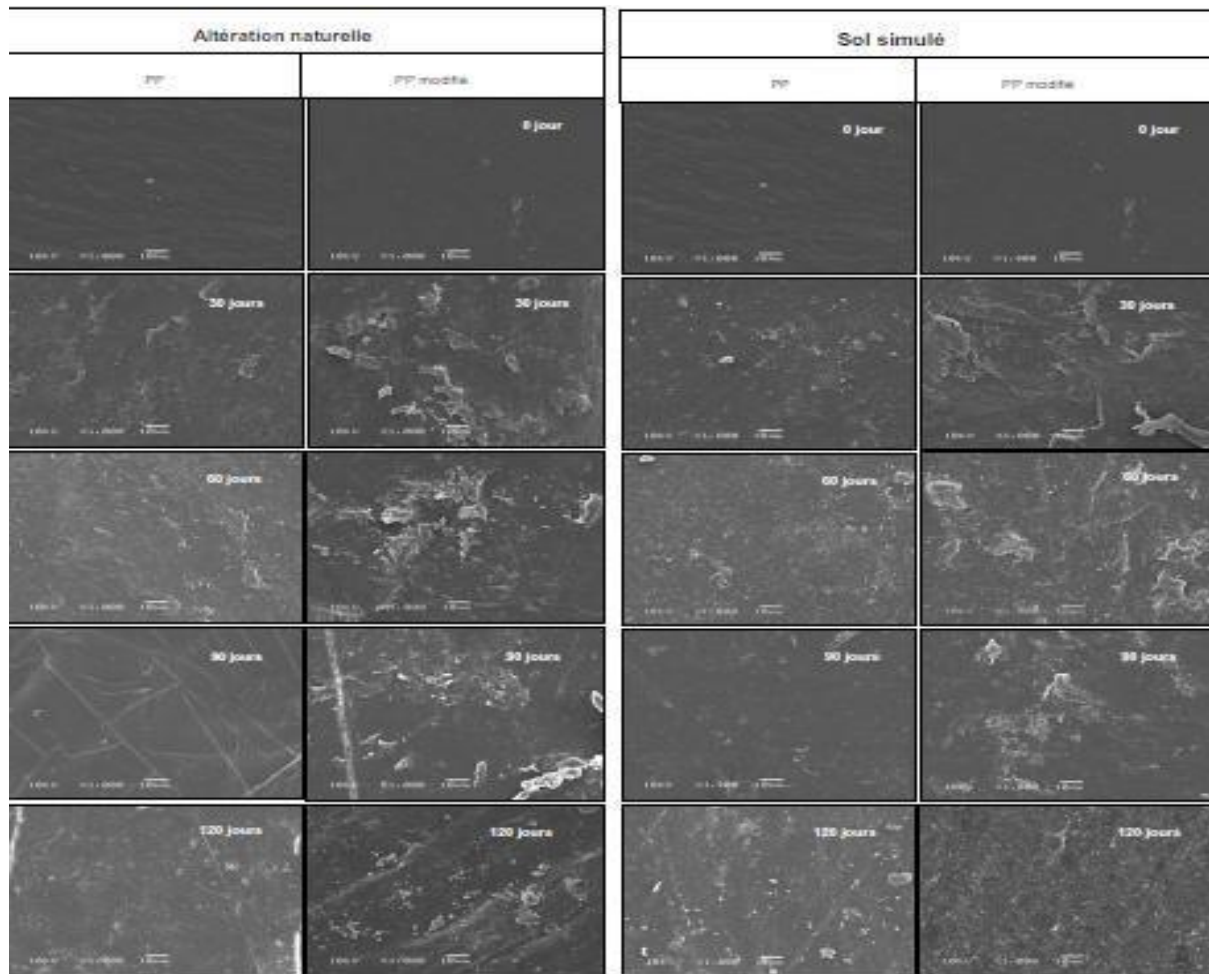


Figure29: Image MEB d'échantillons nets de PP et de PP avant et après avoir été exposés aux intempéries naturelles et au sol simulé pendant 30, 60, 90 et 120 jours.

Des modifications de la surface de l'échantillon ont été observées pour les deux types de dégradation (abiotique et biotique) et pour toutes les périodes analysées. Les micrographies des échantillons après le temps d'exposition le plus long (120 jours) ont montré une plus grande rugosité et érosion de surface par rapport aux échantillons avant exposition et après les autres périodes d'exposition.

Pour la surface de l'échantillon du PP modifié avec l'additif pro-dégradant, il y a un changement significatif de la surface par rapport à l'échantillon de PP pur avant dégradation. Les échantillons après exposition ont montré une région fortement érodé par oxydation dans les échantillons soumis à la dégradation par les intempéries naturelles et plusieurs fragments étaient présents à la surface de l'échantillon en raison de l'effet de l'oxydation, peut-être en raison de la lumière UV, des pluies acides, des précipitations élevées ou du pH élevé, entraînant une pression élevée et l'attrition de surface. Le vent et les particules peuvent également augmenter

la rugosité des échantillons, ce qui était plus évident pour les échantillons après 120 jours d'exposition au vieillissement naturel [68].

Un autre cas du résultat de MEB est représenté dans l'expérience 2.

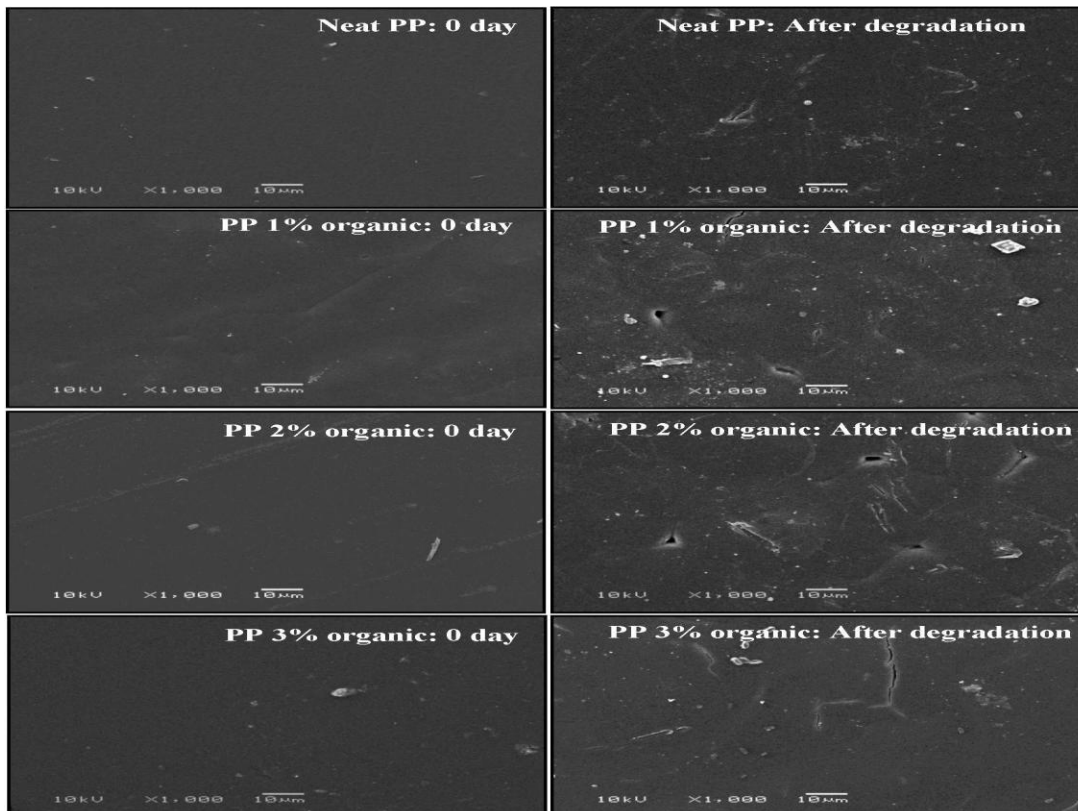
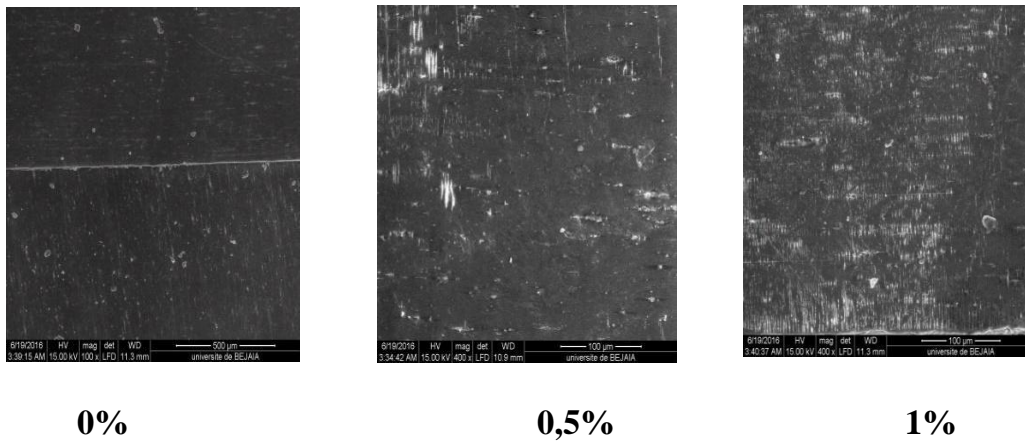


Figure 30 : Micrographies électroniques à balayage pour le PP et le PP pur modifiés avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique avant et après le processus de dégradation combiné.

Sur les micrographies de la surface des films PP modifiés avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique, on a observé qu'il y avait une modification significative de la surface par rapport aux mêmes échantillons au moment initial. Les échantillons après le processus de dégradation combiné ont montré une région érodée et plusieurs fragments étaient présents à la surface de l'échantillon en raison de l'effet de l'oxydation. Les films PP soumis au processus de dégradation combiné ont montré la détérioration de la surface de l'échantillon avec relief et ondulations sur toute la longueur et les échantillons modifiés avec le pro-dégradant ont montré des degrés de changement et d'usure de surface plus importants que l'échantillon de PP pur.

Le troisième cas qui est représenté dans l'expérience 3 : l'échantillon témoins avant l'enfouissement dans le sol



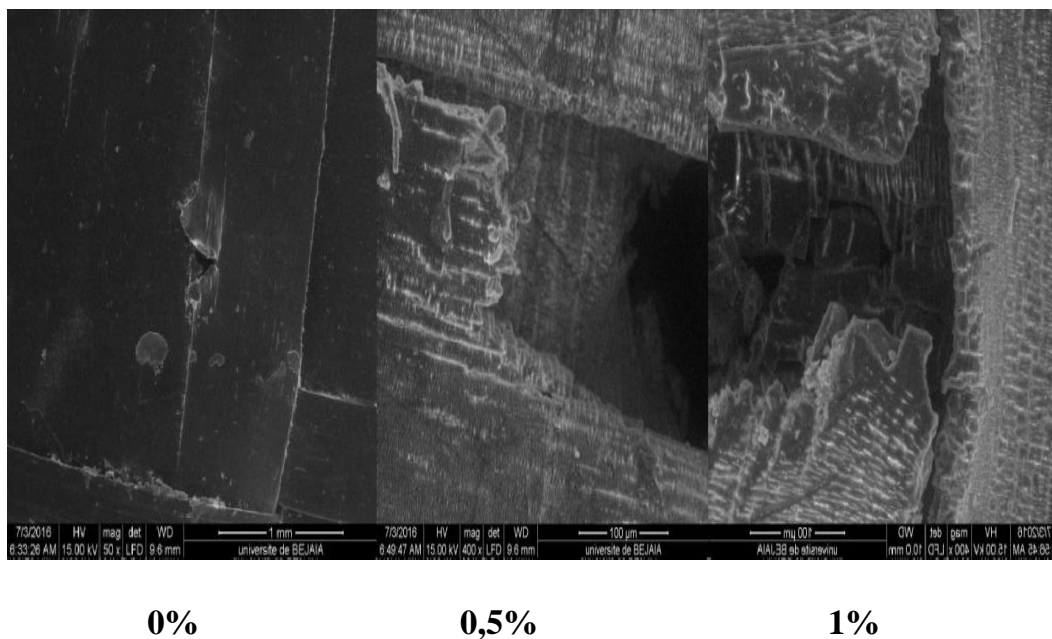
0%

0,5%

1%

Figure 31 : Echantillons témoins du PP.

La figure 32 représente l'échantillon du PP après 45 jours d'enfouissement dans le sol.



0%

0,5%

1%

Figure32 : Echantillons du PP après 45 jours d'enfouissement dans le sol.

Après 45 jours d'enfouissement dans le sol, des altérations ont été remarquées à la surface du PP qui se succède par des arrachements de masse, des fissurations et craquelures. Ces altérations augmentent avec la concentration en agent oxydant.

D'après ces trois expériences on peut conclure que l'altération à la surface de PP augmente avec l'augmentation de la concentration de l'agent oxydant.

Résultats de la DSC pour l'expérience 1

La figure 32 montre le degré de cristallinité des échantillons avec et sans modification, comparant les résultats avant et après exposition des échantillons à des conditions abiotiques et biotiques pendant différentes périodes (0, 30, 60, 90 et 120 jours).

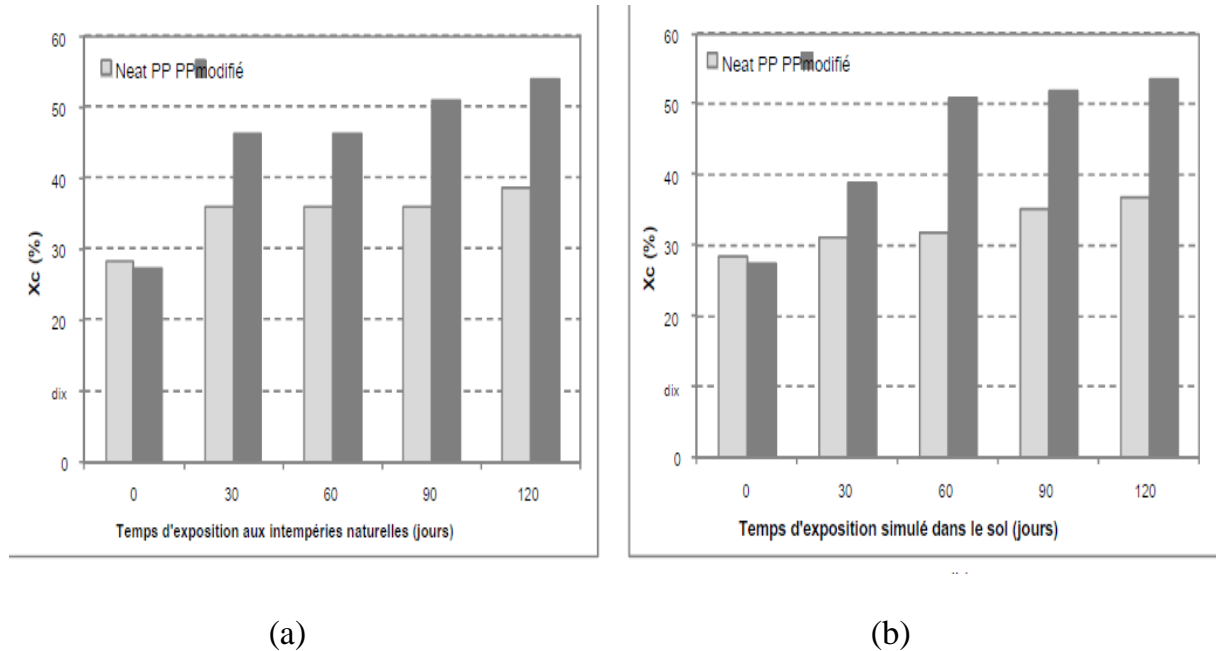


Figure 33 : Degré de cristallinité des échantillons PP pur et PP / modifiés après avoir été exposés à (a) les intempéries naturelles et (b) sol simulé.

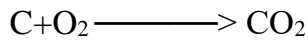
Les résultats pour les échantillons exposés aux intempéries naturelles et au compostage du sol montrent une augmentation de la valeur X_c . Cependant pour les échantillons modifiés exposés à l'environnement abiotique naturel, l'augmentation de la cristallinité est plus prononcée, en comparaison avec les autres échantillons, ce qui est plus évident dans les 30 premiers jours. La vitesse de dégradation est influencée par les changements du degré de cristallinité et d'autres aspects morphologiques des échantillons [69].

Un autre facteur qui peut expliquer l'augmentation de la cristallinité est le tassement de chaînes de plus petite taille et de taille moléculaire décroissante [70].

Ce comportement a été observé dans les échantillons de PP modifié exposés aux intempéries naturelles pendant 120 jours, ce qui a montré une augmentation de la valeur X_c et par conséquent une diminution du masse molaire (tableau 3).

Détermination du pourcentage de dioxyde de carbone

D'après l'expérience³, la détermination de la quantité de dioxyde de carbone se fait par calcul ou par analyse de dioxyde de carbone dégagé est calculé comme suit :



$$0,05 \times V_{HCL} \times 12$$

$$CO_2 (\%) = \frac{\quad}{Y} \times 100$$

Où Y le pourcentage de carbone dans le sol (C%).

La figure suivante représente le pourcentage de CO₂ dégagé au cours du temps d'enfouissement dans le sol.

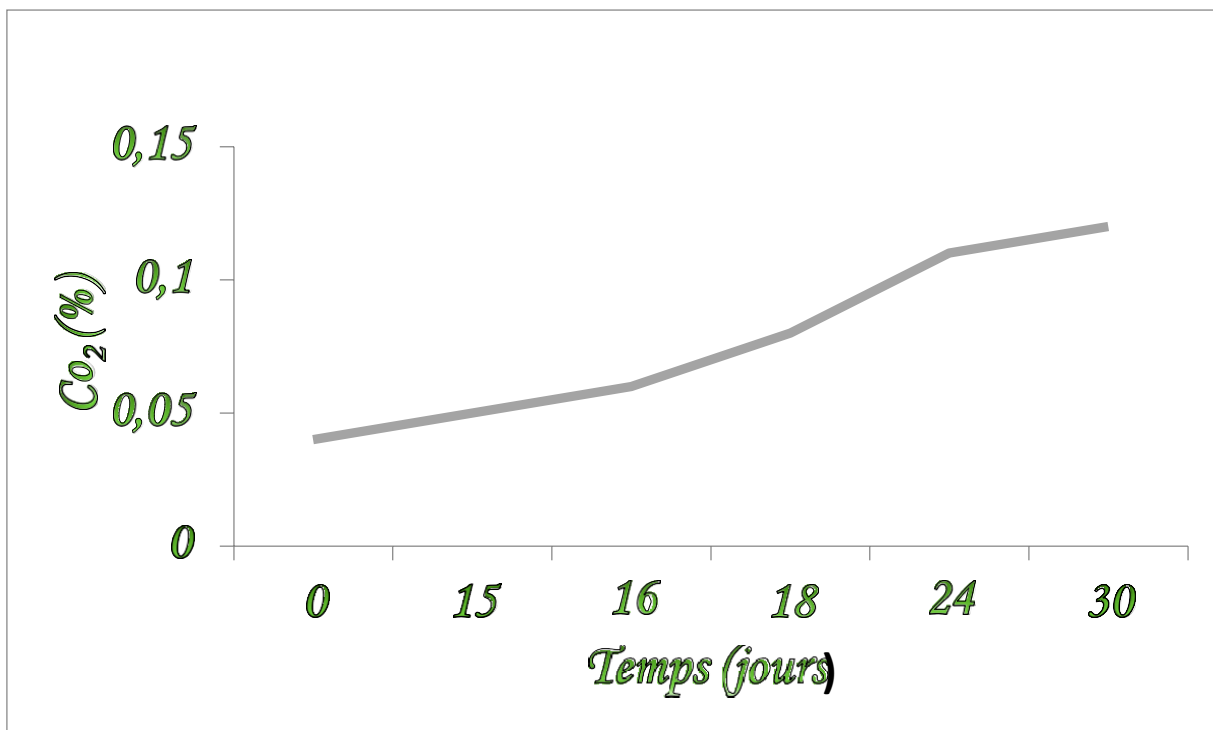


Figure 34 : pourcentage de CO₂ dégagé après enfouissement dans le sol.

Il a été noté une augmentation du pourcentage de CO₂ dégagé dans le sol, ceci confirme le début de la minéralisation des échantillons.

Des résultats similaires ont été rapportés dans la deuxième expérience.

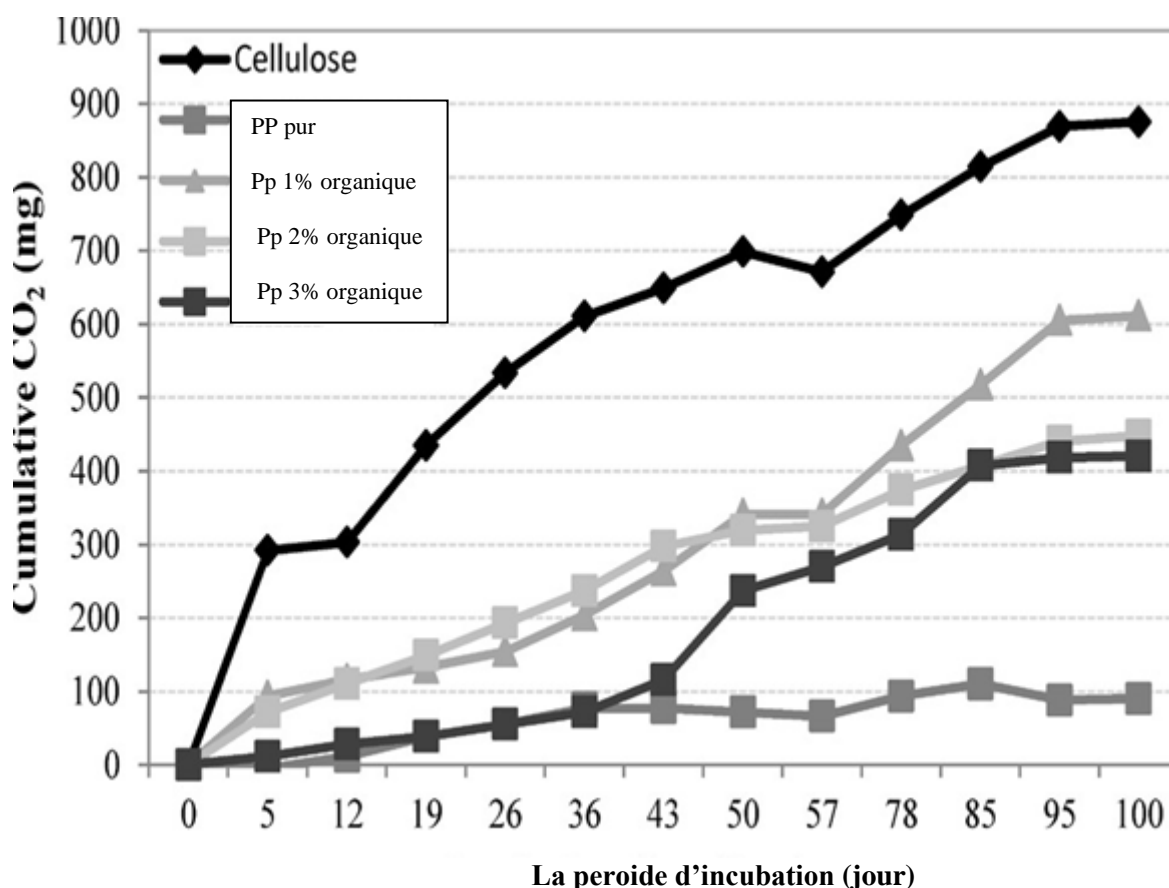


Figure 35 : CO₂ cumulé émissions pour la cellulose, le PP pur et le PP modifié avec 1, 2 et 3% de pro-dégradant organique pendant l'incubation dans le test de biodégradation dans un sol simulé.

Les films modifiés ont tous montré une augmentation continue du dégagement de CO₂. Cependant, une vitesse de dégradation plus rapide a été observée pour les films contenant 1% de pro-dégradant organique, ce qui peut être la concentration optimale et cette augmentation pourrait être due à la génération d'un produit de réaction.

Les valeurs de dégagement de CO₂ pour les films PP modifiés peut être considérée comme satisfaisante par rapport aux résultats pour le PP pur. Ainsi, l'utilisation de pro-dégradant organique a été efficace pour accélérer la dégradation des films PP après avoir été soumis à une dégradation par vieillissement naturel.

Conclusion

Les résultats de cette étude ont montrés l'influence d'un pro-dégradant organique sur le polypropylène qui étudier à travers :

- ❖ la perte de poids : une augmentation importante de perte de la masse est vérifiée pour le PP modifié par rapport au PP pur.
- ❖ La masse moyenne moléculaire : il a été vérifié que les échantillons de PP modifiés soumis à une dégradation présentaient une diminution du la masse moléculaire.
- ❖ les changements de la surface morphologique été observés avec l'augmentation du temps d'exposition aux conditions environnementale et la concentration de l'agent oxydant.
- ❖ Pourcentage de dégagement de CO₂ : qui est plus important pour les PP modifiés.
- ❖ Degré de cristallinité : une augmentation de degré de cristallinité a été montré pendant la dégradation de PP modifie.

CONCLUSION

Les matières plastiques abandonnées constituent une source importante de pollution pour l'environnement. Ainsi elles posent un réel problème de l'élimination de leurs déchets, donc, il est intéressant de centrer notre travail sur ce problème, et étudier l'effet de pro-oxydant sur des échantillons de PP par une somme d'expériences était déjà traité. Les résultats obtenues à travers de cette étude sont :

- Une augmentation importante de la perte de la masse a été observé pour le Polypropylène modifié par ajout d'un agent oxydant par rapport au PP pur dont la masse est relativement stable.
- La masse moyenne moléculaire a diminué pour les films de PP modifiés, ce qui s'explique par le phénomène de scission de chaînes aussi bien lors de la thermo-oxydation que lors de l'enfouissement dans le sol.
- les changements de la surface morphologique été observés au microscope (MEB). L'altération des films devient plus grande avec l'augmentation du temps d'exposition aux conditions environnementale et croit avec la concentration de l'agent oxydant.
- L'étude respirométrique a permis de constater que le pourcentage de CO₂ dégagé est plus important pour les PP modifiés.
- Degré de cristallinité : une augmentation de degré de cristallinité a été montré pendant la dégradation de PP modifié. Cependant, la dégradation s'effectue dans les zones amorphes puis ces dernières se réorganisent pour former de nouvelles zones cristallines.

- [1] : DJEELLALI Souad, Thèse de Doctorat, « Elaboration, caractérisation et Biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA », Université FERHAT ABBAS SETIF (2014).
- [2]: T.C.CHUNG. Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. Prog. Polym. Sci . Vol 27, 39-85 (2007).
- [3]: Jaykisor Pal, Anup Ghosh, Harpal Singh. Environmentally degradable LLDPE/esterified styrene maleic anhydride (ESMA) blends. Europ. Polym. J, Vol 44, 1261-1274(2008).
- [4] B. Singh, N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. Polym. Degrad.Stab. Vol 93 , 561-584(2008).
- [5] MURALI Mohan Reddy, Doctora thesis,«Oxo-biodegradation of Polyethylene»,RMIT University ,(2008).
- [6]: la Dégradation induite du polypropylène avec un additif organique pro-dégradant, article soumis par Larissa Stieven Montagna, Maria Madalena de Camargo Forte et Ruth Marlene Campomanes Santana au Laboratoire de matériaux polymères, Lapol de l'Université fédérale de Rio Grande do Sul, 91.501-970 Porto Alegre, Brésil.
- [7] : la biodégradation de films PP modifiés avec un pro- dégradant organique : vieillissement naturel et biodégradation dans le sol en test respirométrique, un article soumis aussi par Larissa Stieven Montagna, Maria Madalena de Camargo Forte et Ruth Marlene Campomanes Santana au Laboratoire de matériaux polymères, Lapol de l'Université fédérale de Rio Grande do Sul, 91.501-970 Porto Alegre, Brésil.
- [8] : mémoire de fin d'étude à l'université de Bejaia réalisé par Melle TIGHZERT AZIZA, « Biodégradation dans le sol de films de polypropylène oxo biodégradable à diffère
- [9] : Patricia nicaud. Projet troisième robok.
- [10] : M.Fontanille, Y.Gnanou et J.M.Lehn ; « Chimie et Physico-chimie des Polymères » ; DUNOD ; Belgique ; 1re édition ; 2005.
- [11] : J.DorlotT, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'ecole polytechnique Des matériaux, Juillet, (1995).
- [12] : A. Boudet « voyage au coeur de la matière plastique- les microstructures des Polymères » CNRS Editions décembre ISBN : 2271061601, 2003.
- [13] : J. Noah Ngamveng, D.Olschwang, J. avom, **La matière, 1, Structure et modèle**, Presse universitaire, Yaoundé, 1995, 194.
- [14] : J. P. TROTIGNE, J. VERDU, A. DOBRACZ et M. PIPERAND, « Matières Plastiques, structures, propriétés, mise en oeuvre, normalisation », Nathan, Paris, (1996), pp : 53-156
- [15] : « Polypropylène », [en ligne]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropylène>
- [16] : D. C. MILES et J. H. BRISTON, «Technologie des polymères», Traduit par P. T. MAC et D. V. QUANG, Dunod, Paris, (1968), pp : 133-160.

- [17] : A. Benhamida, Thèse de magister « Etude de mélanges polymères de PEHD/PET vierges et recyclés et de composites de PEBD chargés de farine de Grignon d'olive », Mars 2004.
- [18] : Nemri R, effet de traitement thermomécanique de L'iPP et de L'iPP ramifié Chimiquement, mémoire de master, université Ferhat Abbas, Sétif-1, 9, (2012).
- [19]: J. G. Speight, N. A. Lange. « *Lange's Handbook of Chemistry* », McGraw-Hill, London 2005.
- [20]: **OTTO G. PIRINGER ET ALBERT LAWRENCE BANER**, Plastic packaging: Interactions with food and pharmaceuticals, Wiley-VCH, 2008
- [21]: **J. G. SPEIGHT, NORBERT ADOLPH LANGE**, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 2005.
- [22]: U. PAGGA, D.B. BEIMBORN, M. YAMAMOTO. Biodegradability and compostability of polymers-test methods and criteria for evaluation. J. Environ. Polym. Degrade. Vol 4 No 3 (1996) 173-178.
- [23] : J.Verdu, " Vieillesse chimique des plastiques : aspects généraux", Techniques de l'Ingénieur,
- [24]: T. Hatanaka, "Investigation of the mechanism of thermo-oxidative degradation of polypropylene with a variety of primary structures" IUPAC, 37th international symposium of macromolecules (1998)
- [25]: Sinnott R.K., Coulson And Richardson's, "Chemical Engineering" , Vol. 6, Butterworth-Heinemann, Oxford , 2000, p. 301
- [26]: **A.KARZAN et AL** .Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics polym. Degrade. Stab. Vol 91(2006)2819e2833.
- [27] : Jean Pierre Mercier Ernest maréchal, «Chimie des Polymères», vol. 13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993
- [28] : **BERRANEM Mahrez**, Mémoire de magister, «étude de vieillissement sur les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène a basse densité(PEBD), Université de Badji Mokhtar(2010).
- [29] : F. Lakhdari, « Synthèses De Polymères Photorésistants », Université des sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf mémoire de magister (juin 2008).
- [30]: AM 3153, Gijsman 1999, Hoekstra 1995, Mabrouka 2006, Rabek 1990
- [31] : Mabrouka 2006, Saron 2006, Santos 2005.
- [32] : Li 2005, Santos 2005

[33] : DJEELLALI Souad, Thèse de Doctorat, « Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA », Université FERHAT ABBAS SETIF (2014).

[34] : ADEME, Note de Synthèse I, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables(2005).

[35] : Antoine Longieras, these de doctorat, « Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost », Université de Reims Champagne Ardenne (2005).

[36]: Gerald Scott, « Consultation to the polymer industry », the Philosophy and practice of degradable plastics, Aston University, Birmingham (2005).

[37]: David M. Wiles, Gerald Scott, « Polyolefins with controlled environmental degradability », Polymer degradation and stability, Vol91, 1581-1592 (2006).

[38]: Mark Orhan, JasnaHernivice, etHanafeByyukgungor, « Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil condition », ActaChim. Slov, Vol51, 579-588(2004).

[39]: Taylor et Francis, A Review of plastic Waste Biodegradation, « Critical Reviews in Biotechnology », Vol25, 243-250 (2005).

[40] : Pierre Feuilloey, Guy César, LudovicBenguigui, Yves Grohens, Isabelle Pillin, HillinBewa, Sandra Lefaux, and MouniaJamel, « Degradation of Polyethylene Designedfor Agricultural Purposes », Journal of polymers and the environment, Vol13, N°4 (2005).

[41] : Nabila Rouba, mémoire de magister, « Etude de la biodégradation de films de polyéthylène basse densité/amidon », 2003, Université de Bejaia (Algérie).

[42] : Sophie Grima, thèse de doctorat, « Biodégradation de matériaux polymères a usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de teste, analyse des produits de dégradation et impact environnemental », 2002, Université de Toulouse (France).

[43] : L. Berreur, B. Maillard, S. Nosperger. N. Consultants, Rapport Final « L'industrie française des matériaux composites : Etude stratégique », (2002)

[44]: A. Ammala et al. An overview of degradation and biodegradable polyolefins. Progress in [45]: Polymer Science Vol36, 1015-1049 (2011).

C. Abrusci, JL Pablos, T. Corrales, J. López-Marín, I. Marín, F. Catalina, Biodégradation de films de paillage photo-dégradés à base de polyéthylènes et de stéarates de calcium et de fer comme additifs pro-oxydants, International & Biodégradation 65 (2011) 451-459.

[46] :A. Arkatkar, J.Arutchelv, S.Bhaduri, PV Uppara, M. Doble, Dégradation du polypropylène non traité et prétraité thermiquement par des consortiums de sols, International Biodeterioration & Biodegradation 63 (2009) 106-111.

- [47] : T. Ojeda, TA Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, et al., Degradability of linear polyolefins under natural weathering, *Polymer Degradation and Stability* 99 (2011) 703-707.
- [48]: DS Rosa, D. Grillo, MAG Bardi, MR Calil, CGF Guedes, EC Ramires, et al., Mécanique, thermique et morphologique caractérisation de polypropylène / mélanges de polyester biodégradables avec additifs, *Polymer Testing* 28 (2009) 836-842.
- [49] : C. Abrusci, JL Pablos, T. Corrales, J. López-Marín, I. Marín, F. Catalina, Biodégradation de films de paillage photo-dégradés à base de polyéthylènes et de stéarates de calcium et de fer comme additifs pro-oxydants, *International & Biodégradation* 65 (2011) 451-459.
- [50] : T. Muthukumar, A. Aravinthan, D. Mukesh, Effet de l'environnement sur la dégradation de l'amidon et des polyoléfines mélangées pro-oxydantes, *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 1988-1993.
- [51] : NB Vogt, EA Kleppe. Les polyoléfines oxo-biodégradables présentent une dégradation continue et accrue par oxydation thermique après exposition à la lumière, la dégradation et la stabilité du polymère 94 (2009) 659-663.
- [52] :A. Arkatkar, J.Arutchelv, S.Bhaduri, PV Uppara, M. Doble, Dégradation du polypropylène non traité et prétraité thermiquement par des consortiums de sols, *International Biodeterioration & Biodegradation* 63 (2009) 106-111.
- [53] : T. Ojeda, TA Freitas, K. Birck, E. Dalmolin, R. Jacques, F. Bento, et al., Degradability of linear polyolefins under natural weathering, *Polymer Degradation and Stability* 99 (2011) 703-707.
- [54]: N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, Polymer biodégradation: Mécanisme et techniques d'estimation, *Chemosphere* 73 (2008) 429-442.
- [55]: JP Eubeler, M. Bernhard, S. Zok, TP Knepper. Biodégradation environnementale des polymères synthétiques I. Méthodologies et procédures d'essai, *Trends in Analytical Chemistry* 28 (2009) 1057-1072.
- [56] : American Society for Testing Materials, Standard practice for outdoor weathering of plastics. ASTM D1435-13
- [57] : Société américaine pour les matériaux d'essai, Pratique standard pour les essais d'exposition à l'extérieur des plastiques photodégradables. ASTM D5272-08
- [58] : ChielliniE, CortiA, SwiftG (2003) Biodégradation de polyéthylènes de basse densité fragmentés et oxydés thermiquement. *Polym Deg Stabil* 81: 341-351 Ojeda TFM,
- [59] : Montagna LS, Forte MMC, Santana RMC (2014) Etude sur la biodégradation accélérée du PP modifié avec un additif organique pro-dégradant. *J Appl Polym Sci* 131 (22): 1-5
- [60] : American Society for Testing Materials (2003) Méthode d'essai standard pour déterminer la biodégradation aérobie des matières plastiques dans des conditions de compostage contrôlées. ASTM D 5338- 98

[61] : American Society for Testing Materials, Standard Test Method for Determining Weight Loss from Plastic Materials Exposed to Simulated Municipal Solid-Waste (MSW) Aerobic Compost Environment. ASTM D6003-96

[62] : Ojeda T, Freitas A, Birck K, Dalmolin E, Jacques R, Bento F, Camargo F (2011) Dégradabilité des polyoléfines linéaires sous vieillissement naturel. Polym Deg Stabil 96: 703-707

[63] : Organisation internationale de normalisation: (2003) Plastiques - Détermination de la biodégradabilité aérobie ultime dans le sol en mesurant la demande en oxygène dans un appareil respirométrique ou la quantité de dioxyde de carbone dégagée, ISO 17556

[64] : Montagna LS, Forte MMC, Santana RMC (2013) Dégradation induite du polypropylène avec un additif organique pro-dégradant. J Mat Sci Eng A 3: 123-31

[65] : Bandrupt J, Immergut EH (1999) Polymer Handbook, publication Wiley-Interscience, 4e éd., New York, 145-240

[66]: JGUIRAND,P.Glazy;”L’analyse Microbiologie dans les Industries Alimentaire”, les edition de l’Usine,1990.

[67] : J.P.LARPENT ,M.LARPENT-GOURGAUD ; « Mémento Technique de Microbiologie », 2 éme, Tech et Doc Lavoisier,1990.

[68]: F. Gugumus, Re-examen du rôle des hydroperoxydes dans le polyéthylène et le polypropylène: Aspects chimiques et physiques des hydroperoxydes dans le polyéthylène, Polymer Degradation and Stability 1 (1995) 29-50.

[69] : F. Gugumus, Effet de la température sur la durée de vie des films PP stabilisés et non stabilisés, Dégradation et stabilité des polymères 63 (1999) 41-52.

[70] : AA Popov, NM Blinov, BE Krisyuk, GE Zaikov, Sur l'effet du stress sur la destruction oxydative des polymères, European Polymer Journal 17 (1981) 169-173.

Ce travail est basé sur la dégradation de polypropylène dans le sol et l'effet du taux de pro-oxydant sur ces échantillons.

Notre travail est centré sur la synthèse bibliographique à cause de la crise sanitaire de COVID19, où nous avons rédigé une étude sur des expériences déjà traitées dans le but d'évaluer l'effet d'un additif organique pro-dégradant sur le taux de dégradation du polypropylène (PP) dans des conditions biotiques et abiotiques, étudiées à travers de degré de cristallinité, le poids moléculaire moyen et les changements de la surface morphologique et CO₂ accumulé pendant la période de la biodégradation dans le sol a été vérifiés par les résultats suivantes :

La perte de point : une augmentation importante de perte de la masse été vérifiée pour le PP modifié par rapport au PP pur.

La masse moyenne moléculaire : il a été vérifié que les échantillons de PP modifiés soumis à une dégradation présentaient une diminution de la masse moléculaire.

Les changements de la surface morphologique été observés avec l'augmentation du temps d'exposition et la concentration de l'agent oxydant.

Pourcentage de dégagement de CO₂ : qui est plus important pour les PP modifiés.

Degré de cristallinité : une augmentation de degré de cristallinité a été montré pendant la dégradation de PP modifié.