



Mémoire de Master

Présenté par :

-AZIBI AZZEDDINE

-DEBOUZ MOHAMED

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

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Etude de la biodégradation avec *aspergillus niger* de la poudre de PP 4 ans après sa thermo-
oxydation

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Djerada Farida	Chimie	Encadreur
Benachour Karima	Microbiologie	Co-encadreur
Hamouma Ouezna	Chimie	Examineur
Benmahdjoub Sara	S.T	Examineur

2020-2021



Remerciements

*Tout d'abord, nous remercions le **DIEU**, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur **Mme DJERADA Farida** et co-encadreur **Mme BENACHOUR Karima** pour avoir accepté d'encadrer ce travail et pour leurs conseils et leurs précieuses orientations, leurs encouragements, leurs patience qu'elles n'ont cessé de nos apporter tout au long de ce travail.*

Nos vifs remerciements s'adressent aux responsables du laboratoire de génie des procédés, pour leur aide et leur disponibilité.

Un grand merci aussi à toute l'équipe de laboratoire de microbiologie pour ses aides et ses confiances afin d'obtenir des bons résultats.

*Nous tenons à remercier particulièrement **Mme BARADAI** ingénieur du laboratoire de la faculté de technologie et tous les techniciens chacun et son nom, pour leur aide durant toute la période de notre travail.*

A nos collègues et nos amis pour les sympathiques et les moments qu'on a passé ensemble. Enfin, nous remercions gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui m'ont donné la vie et qui ne cessent de me soutenir et de me donner la force d'aller de l'avant.

A mes chers frères : Nabil, Lyes et son épouse, Ali et son épouse.

A mes chères sœurs : Nabila, Khokha et son mari Omar.

A mes chers neveux : Tinhinane, Cyliane et Imar.

A toute ma famille ; tantes, oncles, cousines, cousins.

A mes amis : Azzedine, Amine et Walid et toute la promotion chimie des matériaux 2020-2021.

A tous ceux qui m'ont soutenu.

Mohamed.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui m'ont donné la vie et qui ne cessent de me soutenir et de me donner la force d'aller de l'avant.

A mes chers frères : Fares, Mokhtar et son épouse.

A ma chère sœur : Linda et son mari Lamine.

A mes chers neveux : Yasmine, Feriel et Amira.

A toute ma famille ; tantes, oncles, cousines.

A mes amis : Mohamed, Amine, Walid, Azzeddine et Adel et toute la promotion chimie des matériaux 2020-2021.

A tous ceux qui m'ont soutenu.

Azzeddine.

Liste des abréviations

IC : Indice de carbonyle

IR : Infra Rouge

IRTF : Infrarouge a transfert de fourrier

MEB : Microscopie électronique à balayage

PE : Polyéthylène

PEBD : Polyéthylène à basse densité

PEHD : Polyéthylène à haute densité

PET : Polyéthylène téréphtalate

PF : Phénoplastes

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PUR : Polyuréthannes

PVC : Polychlorure de vinyle

PPa : Polypropylène atactique

PPi : Polypropylène isotactique

PPs : Polypropylène syndiotactique

Tc : Température de cristallisation

Tf : Température de fusion

Tg : Température de transition vitreuse

UV : Ultraviolette

I'ISO : International Standards Organisation

Listes des figures

Figure 1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	2
Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel ; le carbone graphite.	3
Figure 3: Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	3
Figure 4: Schéma représentatif de la réaction de polymérisation du propylène.	7
Figure 5: Schéma représentatif du polypropylène iso tactique.....	7
Figure 6: Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique.....	8
Figure 7: Schéma représentatif du polypropylène atactique.....	8
Figure 8: Structure moléculaire du PEBD.....	10
Figure 9: Structure moléculaire du PEHD.....	11
Figure 10: Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles [26].	14
Figure 11: Les étapes de la Biodégradation des polymères.	16
Figure 12: Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères [40].....	17
Figure 13: Images des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant avant dégradation.	22
Figure 14: Image des films à (0%, 0.5% et 1%) de pro-oxydant après dégradation.	22
Figure 15: Poudre de polypropylène après 4 ans de sa thermo-oxydation.....	23
Figure 16: La structure d'Aspergillus niger. Figure 17 : Structure de l'appareil conidien des Aspergillus.....	24
Figure 18: Aspergillus Niger sur gélose Sabouraud (Colonia d'Aspergillus Niger).....	25
Figure 19: Protocole de préparation des échantillons dans les milieux gélosés.	27
Figure 20: Mécanisme de chauffage du PP. Figure 21: Technique de filtration sous le vide.	28
Figure 22: Schéma d'un spectromètre UV-visible (absorption selon Beer-Lambert).....	29
Figure 23: L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF.	30
Figure 24 : Protocole de pastillage.....	31
Figure 25: Microscope optique.....	31
Figure 26: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP après 4 ans de sa thermo-oxydation dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	35
Figure 27: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP « 2,5 % du polymère » en présence de l'aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	35
Figure 28: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP « 5,5 % du polymère » en présence de l'Aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	36
Figure 29: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP « 2,5 % du polymère + saccharose » en présence de l'Aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	36
Figure 30 : Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP récupérée du milieu « 5,5 % du polymère + saccharose » en présence de l'Aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1}	37
Figure 31: La poudre du PP sous le microscope optique.....	38
Figure 32: La poudre de PP dans la solution gélosée sous le microscope optique.....	38
Figure 33: Images microscopique de la poudre de PP dans la solution gélosée, (a) en présence de l'Aspergillus « 2,5 % de pp »; (b) en présence de l'Aspergillus « 5,5 % de pp ».	39
Figure 34 : (c) image microscopique de la poudre de PP dans la solution gélosée en présence de l'Aspergillus " 2,5 % du PP+ saccharose " ; (d) image microscopique de la poudre de PP dans la solution gélosée en présence de l'Aspergillus " 5,5 % du PP+ sac	39

Liste des tableaux

Tableau 1: Avantages et inconvénients du polypropylène [17].....	9
Tableau 2: Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs	20
Tableau 3: les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP	34

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction :1

Chapitre I : Généralités sur les polymères et polyoléfines

I.1. Définition d'un polymère.....2

I.2. Classification des polymères2

I.3. Propriétés des polymères5

I.3.1. Propriétés physiques des polymères.....5

I.3.2. Propriétés thermiques6

I.4. Les polyoléfines6

I.4.1. Polypropylène.....6

4.1.1 Définition :.....6

4.1.2. Structures de polypropylènes.....7

4.1.5. Avantages et Inconvénients du polypropylène9

I.4.2. Le Polyéthylène10

4.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD).....10

4.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD)11

4.2.3. Avantages et Inconvénients11

Chapitre II : Dégradation des polymères

II.1. La dégradation des polymères13

II.2. Type de dégradation des polymères13

II.2.1. Dégradation mécanique	13
II.2.2. Dégradation thermique	13
II.2.3. La biodégradation	13
2.3.1. Facteur influençant la biodégradation	15
2.3.2. Etapes de la biodégradation	16
II.2.4. Photo-oxydation	16
II.2.5. L'oxo-biodégradation	17
II.2.6. La thermo-oxydation.....	18

Chapitre III : Partie expérimentale

III.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs	20
III.2. Fabrication des sacs	20
III.3. Etude de la thermo-oxydation à 70°C des films de PP à différents taux du pro-oxydant	22
III.4. L'espèce <i>Aspergillus Niger</i>	24
III.4.1. La souche	24
III.4.2. Définition <i>d'aspergillus-Niger</i>	24
III.4.3. Culture	25
III.4.4. Milieu de culture	25
III.4.5. Mode opératoire.....	26
III.5. Techniques de caractérisation	29
III.5.1. Spectroscopie IRTF	29
III.5.2. Le microscope optique	31
III.5.2.1. Technique	32
III.5.2.2. Utilisation du microscope optique	32

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Résultats IRTF	34
IV.2. Résultats du microscope optique	38
IV.1.1. Images microscopiques de la poudre du pp avant et après l'ajout de la gélose	38

IV.1.2. les images microscopique de la poudre de pp dans les différentes solutions gélosées après 90 jours de leur incubation dans l'étuve.....	39
Conclusion	41

Introduction

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 (PE, PP, 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].

Cependant une nouvelle catégorie de matière plastique s'est récemment développée, les plastiques dits, oxo-biodégradables, ces derniers sont fabriqués à partir de polymères auxquels sont ajoutés des additifs oxydants minéraux favorisant leur dégradation en morceaux plus petits (chaînes courtes). Une deuxième étape consiste à l'assimilation par les microorganismes, des chaînes fragmentées portant des fonctions carbonylées formées lors de la première étape. L'avantage de l'oxo biodégradation est le fait d'aboutir à la biomasse, le dioxyde de carbone et l'eau, sans dégagement de méthane comme dans le cas des autres méthodes de biodégradation. Ce qui permet à la fin de protéger l'environnement de tous ces déchets qui s'accumulent de plus en plus dans les décharges

La biodégradation par *aspergillus niger* est l'une des types de la biodégradation, c'est un processus qui se fait en deux étapes dans la première est la bio fragmentation par l'action du champignon *aspergillus niger* le polymère subit donc une bio fragmentation, en seconde étape, ces fragments sont biodégradés par des micro-organismes et enzymes [5].

L'objectif de ce travail est d'étudier la biodégradation de la poudre polypropylène quatre ans après sa thermo-oxydation (Ces sacs ont déjà subi une thermo-oxydation à 70°C) [6].

Ce travail est divisé en trois chapitres :

La première partie de ce travail est consacrée aux recherches bibliographiques, où on définit le produit utilisé et les différents types de dégradation que peut subir un polymère.

La deuxième partie est consacrée au processus expérimental utilisé dans notre étude et les méthodes de caractérisation de la biodégradation.

La troisième partie se concentre sur les résultats obtenus lors de l'étude menée au laboratoire et sur la discussion de ces derniers.

Le travail se clôture par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I
Généralités sur les
polymères

I.1. Définition d'un polymère

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules.

Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives ou groupes d'atomes appelés « mères » provenant du grec « meros » qui signifie « partie ». Par exemple dans la macromolécule suivante :



L'unité constitutive est A, elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle d'une centaine de nanomètres (quelques 1000 Å) la plupart des macromolécules sont souples. Les réactions chimiques qui permettent de passer d'un constituant chimique appelé monomère à la macromolécule $[-A-]_n$ du polymère, s'appellent polymérisation [7].

I.2. Classification des polymères

Plusieurs classifications des polymères ont été adaptées par les scientifiques, et chaque classification est basée sur des critères différents, parmi ces classifications on peut citer :

A. Selon la structure chimique et la microstructure

Nous ne présentons ici que les éléments intervenant dans la classification :

Constitution

Polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères.

Dimensionnalité

Polymères linéaires, ramifiés, réticulés.

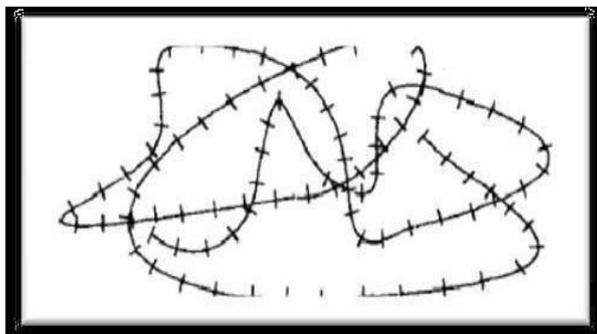


Figure 1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

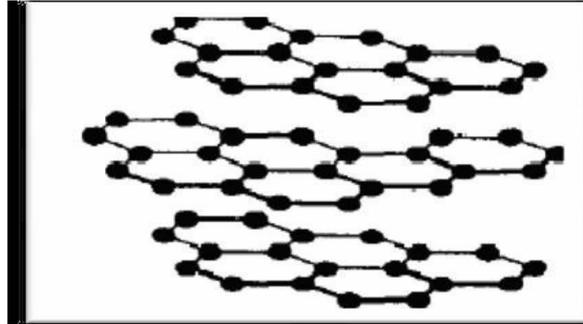


Figure 2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel ; le carbone graphite.

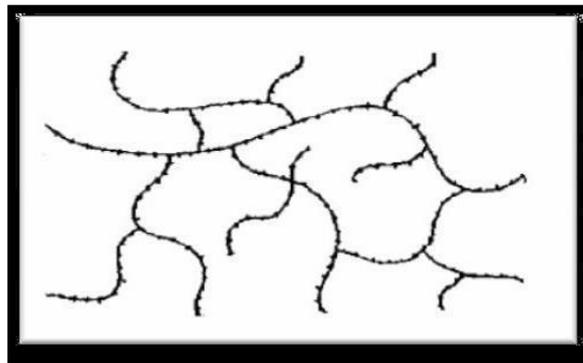


Figure 3: Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

✚ Enchaînements des unités constitutives dans les copolymères

Copolymères, statistiques, alternés, à blocs, greffés.

✚ Configuration

Isotactique, syndiotactique, atactique.

✚ Etat physique

Amorphe, semi-cristallin.

B. Selon l'origine

On peut classer les polymères en trois groupes :

✚ Les polymères naturels

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

Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés: nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

Les polymères synthétiques :

Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [8].

C. Selon les propriétés

C'est la classification la plus adaptée, elle est basée sur le comportement du polymère face à une élévation de température, on distingue trois grandes familles :

Les thermoplastiques

Ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisante pour être transformés sans modification de leur structure chimique, et donc a priori de façon réversible. Parmi les principaux thermoplastiques, on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, les polyamides, le PET.

Les thermodurcissables

Une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Par extension, on inclut dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible, même si la chaleur n'est pas indispensable, on peut citer comme exemple les phénoplastes (PF) connue sous le nom Bakélite, les polyuréthanes (PUR).

Les élastomères

Sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Exemples : caoutchouc naturel, polybutadiène.

D. Selon l'importance économique

Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

Les polymères de grande diffusion

Dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : PE, PP, PS, PVC.

Les polymères à hautes performances

Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

Les polymères techniques

Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes.

Exemples : polyamides, PET.....

E. Selon l'utilisation

Colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matières plastiques, caoutchoucs, fibres, textiles, mousses, etc.

F. En fonction du cycle de vie

Matériaux jetables (durée de vie inférieure à un an), durables (1 à 20 ans), pour infrastructure (durée de vie supérieure à 20 ans).

I.3. 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 propriétés d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation [9].

On pourrait aussi nommer ces propriétés 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 [10].

I.3.1. 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 .

Exemple : 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,...etc.

Les thermoplastiques ont un comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique et celui d'un liquide visqueux. Ce sont des composés viscoélastiques [11].

La masse volumique des matières plastiques est 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 bien supérieurs 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) [9].

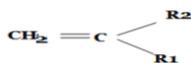
I.3.2. Propriétés thermiques

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 [10]

I.4. 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) [12].

I.4.1. Polypropylène

4.1.1 Définition :

Le polypropylène (ou polypropène) PP est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation, le plus léger des thermoplastiques courants, sa formule chimique est : (-CH₂-CH (CH₃)-) n.

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 [13].

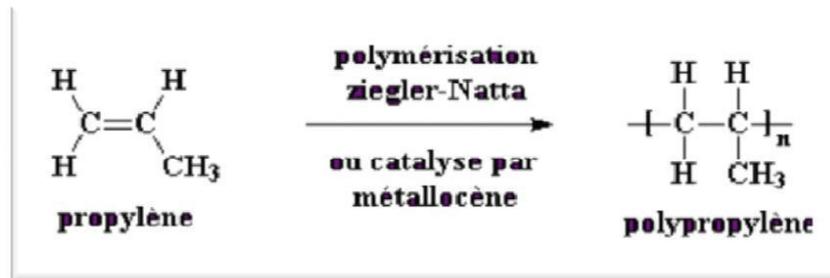


Figure 4: Schéma représentatif de la réaction de polymérisation du propylène.

4.1.2. 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 [14].

✚ Polypropylène iso tactique (i PP)

Les groupes méthyles sont répartis du même côté du plan ; une macromolécule d'i PP est essentiellement constituée de diodes méso [14].

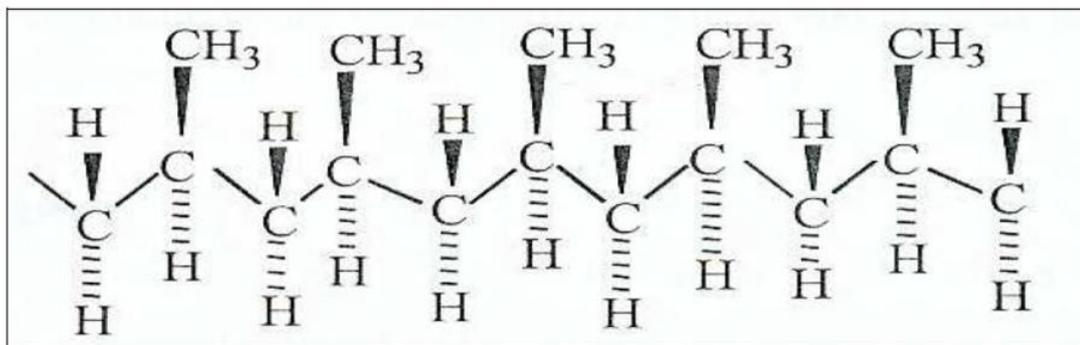


Figure 5: Schéma représentatif du polypropylène iso tactique.

✚ Polypropylène syndiotactique (sPP)

Les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre du plan ; une macromolécule des PP est essentiellement constituée de diodes racème [14].

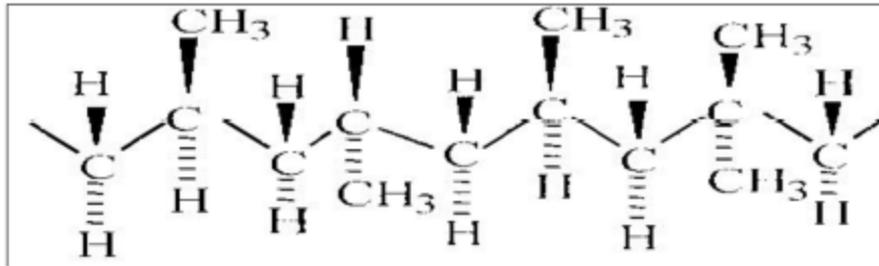


Figure 6: Schéma représentatif du polypropylène syndiotactique.

✚ Polypropylène atactique (aPP)

Dans ce cas, la répartition des groupes méthyles est aléatoire [14].

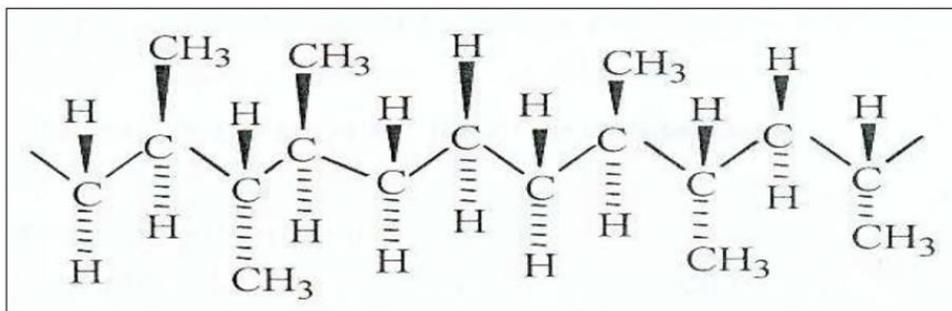


Figure 7: Schéma représentatif du polypropylène atactique.

4.1.3. Propriétés de PP

Les propriétés principales du (PP) sont les suivantes [15] :

- ✓ 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.

4.1.4. 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 [16].

4.1.5. 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 [17].

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.

I.4.2. 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. La force du polyéthylène réside dans ses propriétés intrinsèques, dans son utilité largement reconnue et dans son vaste potentiel opérationnel. Il peut être transformé 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, qui s'appuient sur des procédés de production différents, dont la principale distinction correspond à la densité du produit final [18].

4.2.1. Polyéthylène à basse densité (PEBD)

Le **PEBD** est le plus ancien type de polyéthylène. Il est produit par un procédé à haute pression. Il est souple, résistant et flexible en raison de sa structure moléculaire hautement ramifiée. Sa densité typique se situe entre 915 et 935kg/m³. Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa forme originale grâce à son élasticité naturelle. Il 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 [19].

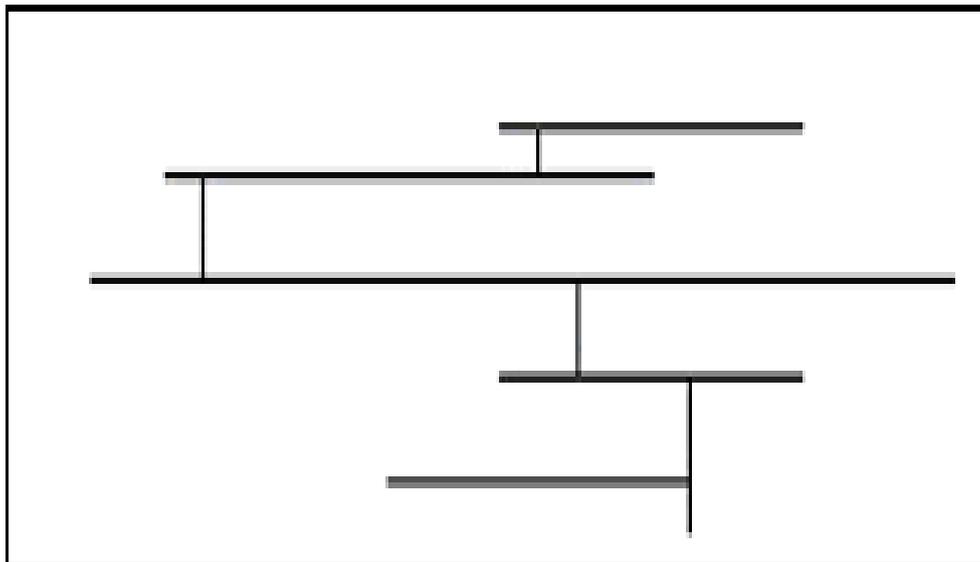


Figure 8: Structure moléculaire du PEBD.

4.2.2. Polyéthylène à haute densité (PEHD)

En raison de sa structure fortement cristalline, le PEHD 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. Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement [19].

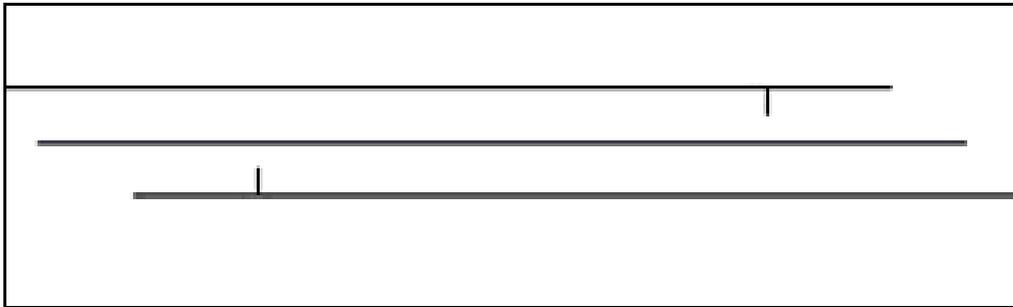


Figure 9: Structure moléculaire du PEHD.

4.2.3. Avantages et inconvénients

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• 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 [17].	<ul style="list-style-type: none">• Sensibilité aux UV en présence d'oxygène.• Sensibilité à la fissure sous contrainte.• Mauvaise tenue à la chaleur.• Collage important [17].

Chapitre II
La dégradation
des
polymères

II.1. Introduction

La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans 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 [20, 21]. 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....

II.2. Type de dégradation des polymères

II.2.1. Dégradation mécanique

Les films thermoplastiques peuvent subir plusieurs dégradations mécaniques sous les conditions de terrain. Fréquemment, au niveau macroscopique, les dommages ne sont pas visibles immédiatement, mais la dégradation pourrait commencer au niveau moléculaire. Les facteurs mécaniques ne sont pas prédominants pendant le processus de biodégradation, mais les dommages mécaniques peuvent l'activer ou l'accélérer [22].

II.2.2. Dégradation thermique :

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à des hautes températures. Le taux de dégradation dépend de la stabilité du polymère. La dégradation thermique des polymères est inséparable de leur mise en œuvre. En général, les polymères sont peu stables au moment de la mise en œuvre qui se fait à des températures très élevées (180°C à 350°C) [23]. Divers types de dégradation sont possibles, le plus élémentaire est le processus de pyrolyse qui intervient à l'état fondu lors du malaxage qui s'accompagne de la rupture d'un certain nombre de liaisons chimiques. Dans ces conditions les polymères sont très sensibles à l'oxydation induite par des traces d'oxygène présents dans les malaxeurs de mise en œuvre, Et dans le processus de la pyrolyse on a deux cas à considérer :

- *La dégradation statistique* qui procède par une rupture homolytique, qui se traduit par la formation de radicaux libres qui disparaissent par divers mécanismes.

- *la dépolymérisation* qui se traduit par scission de chaîne jusqu'à obtention du monomère [24].

II.2.3. La 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" [25].

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes: la première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique) [25]. 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 [25]. La seconde étape correspond à la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bio-assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés [25].

Les résultats finaux étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄, l'eau et une nouvelle biomasse est produite [25].

Les deux étapes de la biodégradation sont représentées dans la figure 1.

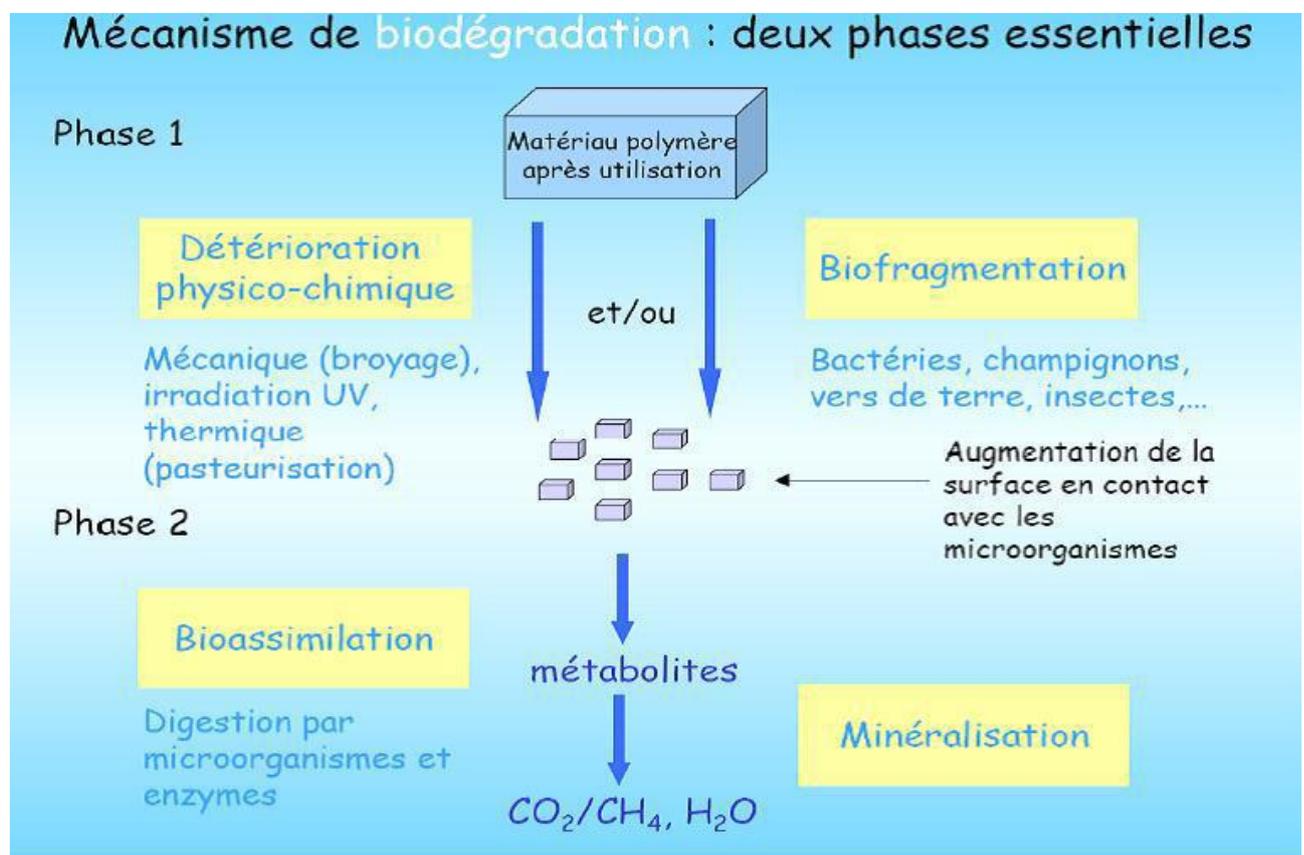


Figure 10: Mécanisme de biodégradation : deux phases essentielles [26].

II.2.3.1. Facteur influençant la biodégradation

Dans la biodégradation le polymère doit être assimilable par les micro-organismes, pour cette raison elle est applicable seulement a une gamme de matériaux [27]. La résistance des polymères a la biodégradation est due à trois facteurs [28, 29].

- 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.
- le troisième, son poids moléculaire élevé [30, 31].

Lorsque ces chaînes sont dégradées, les produits formés sont soumis à l'attaque des micro-organismes [32]. 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, on cite :

- **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 [27,34].
- **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. Toutefois, le matériau oxydé absorbe de l'eau qui favorise l'hydrolyse des chaînes [28].
- **La teneur relative en eau:** la teneur relative en eau limite la croissance des micro-organismes, c'est la teneur en eau qui va faciliter le déplacement des micro-organismes du milieu extérieur au polymère à dégrader autrement dit la diminution du taux d'humidité réduit la biodégradation [34].
- **PH du milieu :** pour garantir la survie d'un microorganisme il faut maintenir le pH du milieu proche de neutralité [28].
- **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 dégradation. La vitesse de l'oxydation varie en sens inverse avec le taux de cristallinité [33].
- **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 micro-organismes est importante.

2.3.2. Etapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes [35].

- 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 CO_2 , CH_4 et H_2O .

➤ Le schéma général de ces deux étapes est représenté ci-dessous :

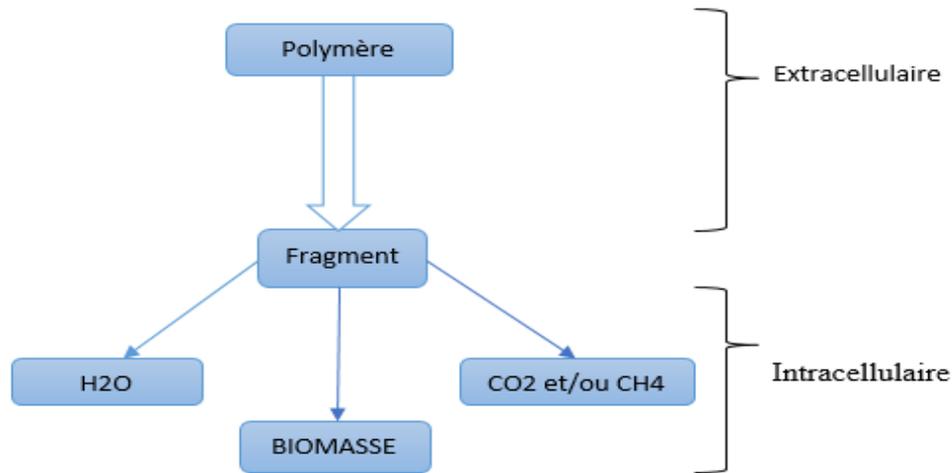


Figure 11: Les étapes de la Biodégradation des polymères.

II.2.4. Photo-oxydation

La photo-oxydation a un rôle majeur dans la dégradation des polymères exposés à la lumière UV et à l'air atmosphérique. La plupart des polymères n'absorbent pas directement ces radiations et l'on doit envisager la présence de groupements chromophores qui sont à l'origine du phénomène de photo-oxydation. Ceux-ci donnent naissance à des radicaux libres qui amorcent la photo-oxydation des matériaux polymères [36]. Les radicaux primaires formés sur les chaînes de polymère s'additionnent rapidement à l'oxygène moléculaire en raison de sa réactivité élevée envers ces radicaux en donnant des hydro-péroxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique.

La dégradation des autres peroxydes recherches sous l'influence de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la création de produits secondaires d'oxydation qui causent la rupture des chaînes principales du polymère. En outre, cela peut également engendrer des processus de réticulation des chaînes. [37,38].

Ainsi, la dégradation des matériaux polymères est beaucoup plus rapide en présence d'oxygène tout en réduisant sensiblement les propriétés physiques et mécaniques des matériaux polymères [38,39]. La photo-oxydation ne touche que la couche superficielle dans les matériaux polymères en raison de la faible pénétration du rayonnement ultraviolet. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène dans les matériaux polymères [40].

Le mécanisme d'oxydation des chaînes de polymère sont des processus à trois étapes qui peut être représenté par le schéma illustré dans la figure 12 :

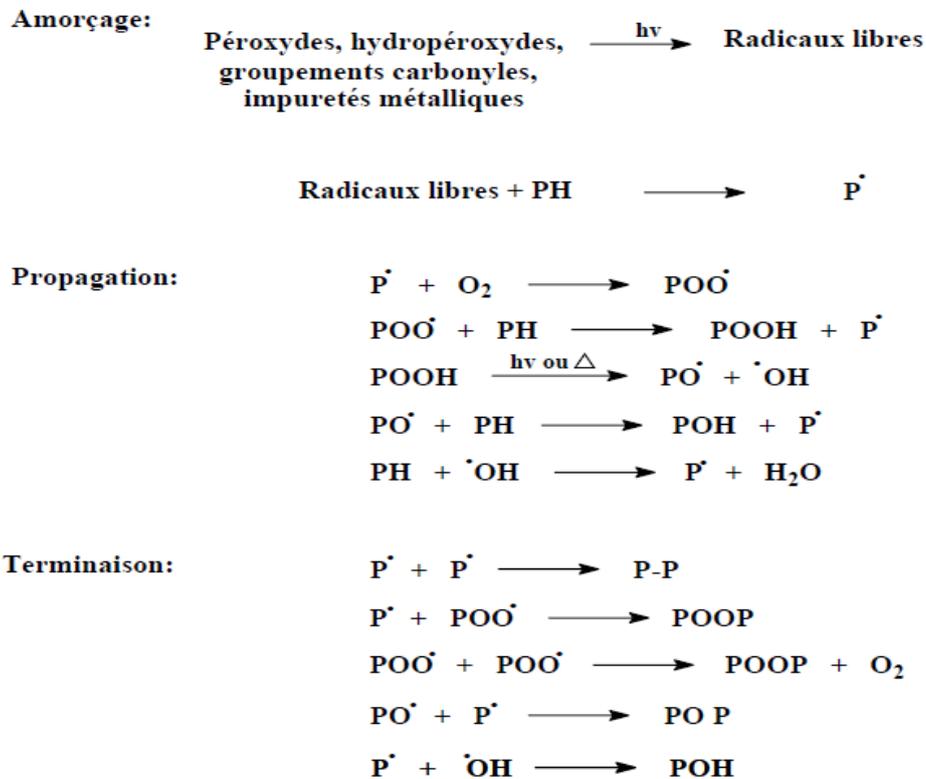


Figure 12: Schéma du mécanisme général de photo-oxydation des polymères [40].

Où: PH, représente la chaîne de polymère, P \cdot et POO \cdot , sont des radicaux macromoléculaires, POOH, est l'hydro peroxyde de chaîne.

II.2.5. 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 la chaîne de carbone a pour résultat la formation de groupes fonctionnels tels que les groupes carboxyliques ou acides hydro-carboxyliques, esters, 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 ultraviolette (UV) (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 [40]

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 oxo-biodégradable.

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

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

II.2.6. 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 macros radicaux alkyles qui en résultent, réagissent alors très rapidement avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes qui se transforment finalement en espèces hydro peroxydes après l'arrachement d'un second atome d'hydrogène.

Les hydro-peroxydes jouent donc un rôle clé dans l'oxydation des polymères puis qu'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.)[41].

Chapitre III
Partie
expérimental

III.1. Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs

Tableau 2: Matériaux utilisés dans la fabrication des sacs

	Le polypropylène utilisé dans la toile tissée	Le polypropylène utilisé dans la toile d'induction	Le polyéthylène utilisé dans la toile d'induction
Grade commerciale	Type HO3ML	Type 511A	Type H12ML
Masse volumique	0,900g /cm ³	0,905g/cm ³	0,9g/cm ³
Indice de fluidité à chaud en masse	(230°C/2,16Kg): 3,2g/10min	(230°C/2,16Kg): 25g/10min	(230°C/2,16Kg): 12g/10 min
Module de traction	1500 MPa	1520MPa	1550 MPa
Contrainte de traction (élasticité)	34MPa	35MPa	35 MPa
Allongement a la rupture	>50%	>11%	>50%

Le carbonate de calcium(CaCO₃) Le produit commercialisé est de type ACNL 7201, de couleur naturelle blanche utilisé à une concentration de 7% principalement pour donner la couleur blanche aux sacs, les propriétés du produit sont comme le suivant :

- Humidité : <0,15%.
- Densité : 1.87.
- Résistance à la chaleur : 300°C.

Un pro oxydant commercial, sous forme de masterbatch (concentré de pigments finement dispersés dans un polymère) a été mélangé aux matériaux cités précédemment afin d'initier et d'accélérer la réaction de dégradation du polymère. Différents taux en pro oxydant ont été utilisés : 0 ; 0,5 et 1%.

III.2. Fabrication des sacs

Le processus de fabrication des sacs enduits produits par **SASACE** (société algérienne de sacs enduits) est constitué essentiellement des étapes suivantes :

- ❖ La première étape consiste à extruder un film de plastique de faible épaisseur servant à produire des bobines de bandelettes après un découpage linéaire par des lameséquidistances garantissant une largeur adéquate aux besoins et spécifications techniques de l'étape suivante. L'extrudeuse mono vis assurant la première étape du processus de fabrication en l'occurrence la STAREX 1000S, peut atteindre les 420m/min. Le principe de cette dernière consiste à transporter, fondre, plastifier et comprimer le mélange de matière première à l'aide d'une vis de plastification. le

mélange plastifier passe ensuite sous pression à travers la filière dont la température est entre 235 et 245°C, la machine utilise en plus du propylène comme matière de base, des matières additionnelles telles que le carbonate de calcium, l'additif oxo et le stabilisant à des taux bien déterminés pour donner à la bandelette des propriétés physico-mécaniques spécifiques garantissant un niveau de qualité remarquable. Il est possible de développer ainsi une capacité de production allant jusqu'à 7 tonnes/jour.

- ❖ Une fois la bandelette produite, elle est utilisée comme élément d'entrée de la deuxième étape du processus de la fabrication, les bandelettes sont tissées circulairement avec un procédé donnant naissance à un rouleau de toile tissées.

SASACE dispose de 33 tisseuses de type SL6 & ADVENTX 840. La vitesse de tissage atteint lors de la fabrication de nos échantillons était de 2,7m/min.

- ❖ L'enduction est une étape indispensable dans le processus de fabrication des sacs, le rouleau tissé à ce stade va être enduit par extrusion et lamination avec un mélange depolymère : propylène à 80% et polyéthylène à20%. La machine utilisée dans cette étape est de type STACOTEC 1500 réglée à une vitesse de 100 m /min.
- ❖ Les rouleaux enduits sont imprimés. L'impression est faite avec des encres alimentaires à base de l'eau.

La machine peut atteindre les 150 m/min.

- ❖ L'étape de confection est l'étape de finalisation du produit, à ce stade le sac est arrivé à maturité. On confectionne les rouleaux imprimés en les faisant passer dans la machine type AD*CONVERTEX qui utilise le thermo-soudage pour l'assemblage des différentes parties du sac à savoir le haut, le fond, la valve et le corps du sac ainsi quele micro-perforation pour remettre le remplissage du produit emballé.

III.3. Etude de la thermo-oxydation à 70°C des films de PP à différents taux du pro-oxydant :

Ce travail a été réalisé par le binôme (KHALDI Mehdi et IRBAH Massinissa), année 2015/2016



(a)Film à 0% du pro-oxydant. (b) Film à 0.5% du pro-oxydant. (c)Film à 1% du pro-oxydant.

Figure 13: Images des films à (0%, 0.5% et 1%) du pro-oxydant avant dégradation.



(a)Film à 0% du pro-oxydant. (b)Film à 0.5% du pro-oxydant. (c)Film à 1% du pro-oxydant.

Figure 14: Image des films à (0%, 0.5% et 1%) de pro-oxydant après dégradation.

D'après ces photos on remarque aucun changement sur l'échantillon à 0% du pro-oxydant au cours du temps, et un changement de couleur est apparu sur l'échantillon à 0.5% du pro-oxydant avec un vieillissement remarquable, contrairement à l'échantillon à 1% du pro-oxydant on note qu'il a perdu sa forme et il s'effrite facilement dans les mains. Suite à ces observations on peut dire que la dégradation avance en fonction du taux du pro-oxydant.

Remarque :

En se basant sur le résultat du travail effectué par nos camarades cités ci-dessus on a concentré notre travail sur le troisième échantillon du film 1% du pro-oxydant après quatre ans de sa thermo-oxydation.

En effet, la thermo-oxydation des films a abouti à des scissions de chaînes et à la formation de groupements carbonyles et hydroxyles, il s'agit de la première étape de l'oxo-biodégradation. La seconde étape consiste à la biodégradation proprement dite, c'est-à-dire l'assimilation des chaînes de polymère obtenues, par les microorganismes. Pour cela, nous avons mis la poudre de polymère dans *l'Aspergillus niger* en faisant varier le milieu de celui - ci.



Figure 15: Poudre de polypropylène après 4 ans de sa thermo-oxydation.

III.4.L'espèce *Aspergillus Niger*

III.4.1. La souche

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

III.4.2. Définition *d'Aspergillus niger*

Les *Aspergillus niger* sont des champignons filamenteux appelés souvent moisissures sont aérobie généralement acidophiles (pH varie entre 3 et 7) et mésophiles (température optimale entre 20-30°C) ce sont des saprophytes dotés d'un grand pouvoir de dégradation des substances organique tels que les acides organiques, 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 [42, 43].

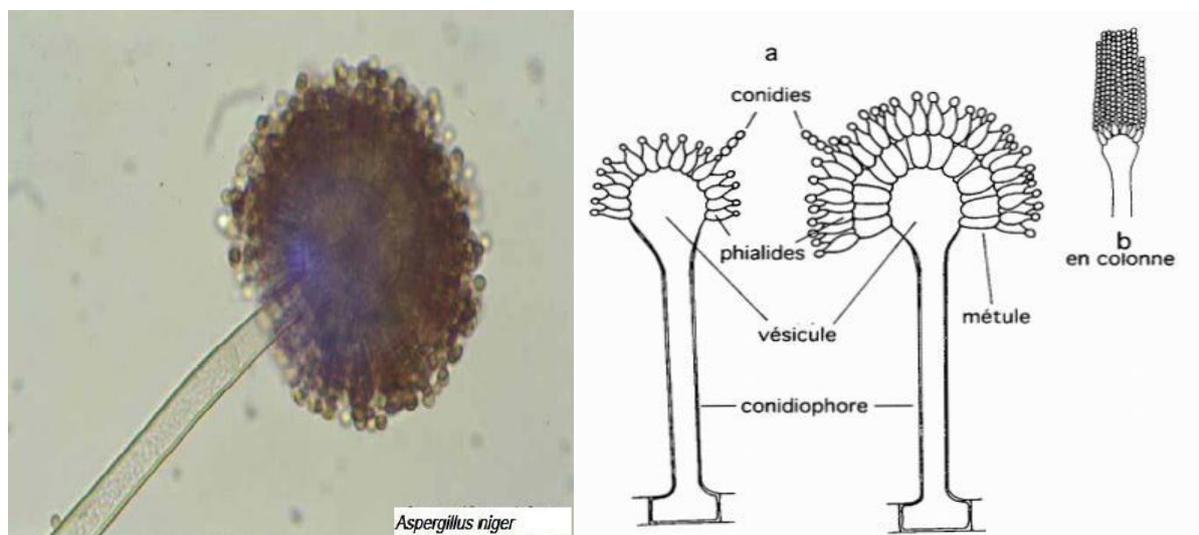


Figure 16: La structure d'Aspergillus niger. Figure 17 : Structure de l'appareil conidien des Aspergillus.

III.4.3. Culture

L'identification des *Aspergillus* se fait par une culture en boîte de Pétri, sur des milieux de culture classique. Les *Aspergillus* peuvent être isolés à l'aide de clés utilisant la coloration de la colonie, la pigmentation et la forme de la tête Aspergillaire et l'aspect des spores.

Aspergillus Niger forme des colonies atteignant 4 à 5 cm de diamètre en 7 jours sur milieu Czapek incubé à 25 °C, de couleur noire. La température optimale de croissance se situe entre 25 et 30 °C mais il peut croître jusqu'à la température de 47-48 °C. La colonie est d'abord blanche et translucide puis devient noire en sporulant. Le pH du milieu reste inchangé (pH final 5,5)

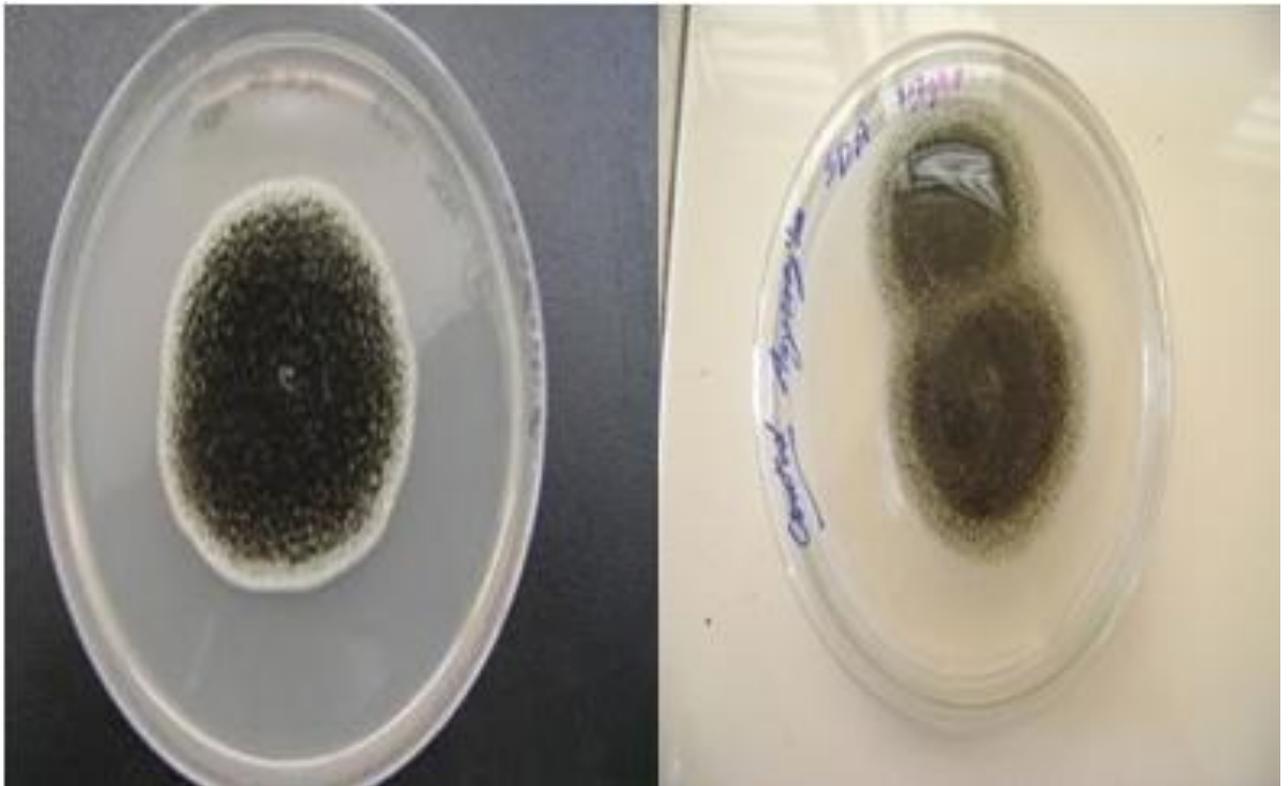


Figure 18: Aspergillus Niger sur gélose Sabouraud (Colonia d'Aspergillus Niger).

III.4.4. Milieu de culture

Il existe de nombreux milieux de culture qui permettent le développement, la conservation, l'isolement et la sélection des micro-organismes. Parmi les milieux d'isolement des moisissures, le milieu le plus fréquemment utilisé est le milieu Czapek-Dox gélosé qui permet de définir l'aspect, la forme de la culture et sa consistance [44].

La composition du milieu Czapek-Dox liquide en g/L est comme suit :

Tableau 2 : La composition du milieu Czapek-Dox liquide en g/L

Réactifs	Masse (g /L)
MgSO ₄ , 7H ₂ O	0,25g
K ₂ HPO ₄	0,5g
KCl	0,25g
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,005g
Saccharose	11g
MnSO ₄ , 7H ₂ O	0,005g
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	0,01g

La composition du milieu Czapek-Dox solide est donc comme suit :

- 15g d'agar dans 500 ml d'eau distillée qu'on chauffe au bain marie jusqu'à dissolution totale de l'agar, on obtient alors un milieu gélosé.
- ✓ Le milieu est ajusté à (pH = 6,5) puis stérilisé à l'autoclave pendant 20 min à 120°C.
- ✓ Le milieu Czapek-Dox solide (gélosé) est obtenu par l'adjonction au milieu Czapek-Dox liquide de l'agar qui est un polysaccharide complexe non dégradé par les micro-organismes.

III.4.5. Mode opératoire

Préparation des solutions

1. Nous avons partagé notre milieu en deux solutions de 250 ml :
 - **Solution 1** : milieu gélosé + 11g de saccharose + 7,5 g d'agar gélifiant.
 - **Solution 2** : milieu gélosé sans saccharose + 7,5 g d'agar gélifiant.
2. Nous avons stérilisé nos deux solutions pendant 45 minutes à l'autoclave à une température de 120°C et sous une pression de 1'atmosphère.
3. Nous avons partagé la **solution 1** en deux solutions de 125 ml :
 - **Solution 1-A** : milieu gélosé avec saccharose + 2,5% du polymère (0,31g).
 - **Solution 1-B** : milieu gélosé avec saccharose + 5,5% du polymère (0,69g).

4. Nous avons partagé la **solution 2** en deux solutions de 125 ml :
 - **Solution 2-A** : milieu gélosé sans saccharose + 2,5% du polymère (0,31g).
 - **Solution 2-B** : milieu gélosé sans saccharose + 5,5% du polymère (0,69g).
5. Nous avons placé les boîtes de pétri près de la flamme d'un bec benzène, de manière à être situé dans le champ stérile.
6. Nous avons versé chaque solution dans une boîte de pétri jusqu'à ce que le fond de celle-ci soit complètement rempli (chaque solution est versée de manière à avoir trois échantillons).
7. Nous avons laissé les boîtes refroidir jusqu'à gélification de nos solutions.

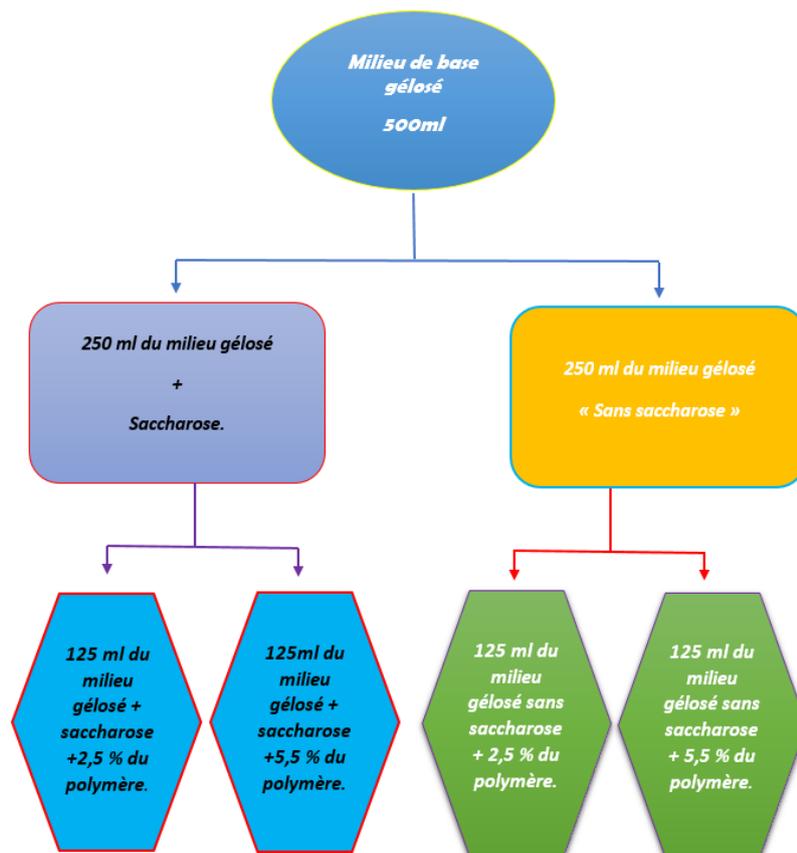


Figure 19: Protocole de préparation des échantillons dans les milieux gélosés.

Ensemencement de l'Aspergillus Niger

En premier lieu nous avons placé les boîtes de pétri dans le champ stérile autour du bec benzène, après avoir chauffé le fil à boucle jusqu'à ce qu'il devienne rouge et l'avoir laissé refroidir 15 à 20 secondes à l'air libre dans le champ stérile nous avons pris la culture bactérienne (*Aspergillus niger*) et gratté une colonie isolée à l'aide du fil à boucle, nous avons pris une des boîtes de pétri des solutions gélosées et avons fait des stries serrées de gauche à droite en partant du haut en bas du pétri en prenant soin de remplir toute la surface disponible et en évitant de revenir en arrière pendant la striation. Après la fermeture des boîtes de pétri on a refait cette opération pour chaque boîte contenant nos solutions gélosées, après ces différentes étapes, on a mis les boîtes ensemencées dans l'étuve réglée à une température de 60 °C.

Le lavage

Après 90 jours d'incubation de nos boîtes à pétri on les a récupérés de l'étuve pour effectuer un lavage afin de récupérer notre poudre de PP pour faire le reste des tests sur cette dernière.

Le lavage se fait comme suit :

En premier lieu on a pris les boîtes à pétri et on a récupéré nos 4 échantillons de nos précédentes solutions gélosées, ensuite on les a mises dans de l'eau distillée et plongées dans un bain marie qu'on a chauffé avec une plaque jusqu'à la dissolution de la gélose, ensuite on a réalisé une filtration sous le vide et récupéré notre poudre de pp qui est restée accrochée sur le papier filtre, en dernier on a mis nos 4 échantillons à sécher dans une étuve.

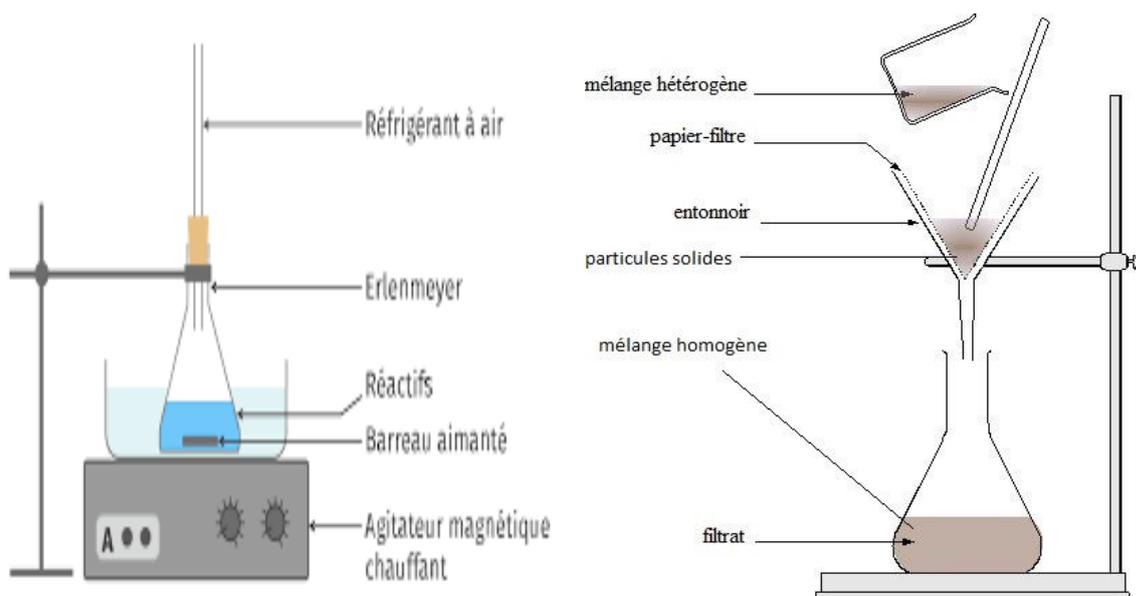


Figure 20: Mécanisme de chauffage du PP. Figure 21: Technique de filtration sous le vide.

III.5 Techniques de caractérisation

III.5.1. Spectroscopie IRTF

Cette technique de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment des évolutions de groupements fonctionnels. Elle est très utilisée notamment dans la caractérisation de réactions chimiques ou dans l'identification de molécules inconnues.

Le principe de la spectroscopie infrarouge est le suivant : les radiations infrarouges de nombres d'ondes (fréquences) comprises entre (4000 et 400 cm^{-1}) (pour l'infrarouge moyen) sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. La fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement ou fonction chimique [45].

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau :

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

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

- Quantitativement : L'intensité de l'absorption, à la longueur d'onde caractéristique, est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer-Lambert [46].

Lois de beer-Lambert :

L'atténuation d'un rayonnement monochromatique est reliée au nombre de molécules absorbantes le long d'un trajet optique :

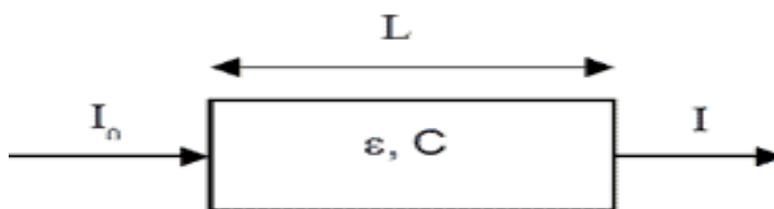


Figure 22: Schéma d'un spectromètre UV-visible (absorption selon Beer-Lambert).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c = I_0/I$$

A : absorbance (sans unité)

ϵ : coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction molaire ($\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

l : trajet optique (cm)

c : concentration de la substance dans la solution (mol.l^{-1})



Figure 23: L'appareil IRAffinity-1 utilisé pour l'analyse IRTF.

Préparation des pastilles

On a pris 0,08g de KBr et 0,002 de notre polypropylène

- 0,08g de KBr \rightarrow « 80% »
- 0,002 de PP \rightarrow « 20% »

Un mélange homogène est préparé puis finement broyé dans un cylindre de moule à pastiller, puis soumis à une très forte pression dans une presse hydraulique, il est ensuite extrait du moule sous forme d'une pastille.

Le porte-échantillon contenant la pastille KBr/PP est placé dans le compartiment de mesure du spectroscope sur le trajet du faisceau incident.

Le signal enregistré par le détecteur du spectroscope prend en compte, non seulement l'absorption du rayonnement IR par le produit à étudier, mais aussi par l'air présent dans le compartiment de mesure et éventuellement par le KBr s'il n'est pas complètement anhydre. Il faut donc enregistrer un spectre de bruit de fond (background) de l'air (éventuellement d'une pastille de KBr pure), qui sera ensuite soustrait du spectre obtenu avec la pastille contenant l'échantillon. Cela permet de se débarrasser des absorptions parasites. Les spectres sont enregistrés en absorbances.

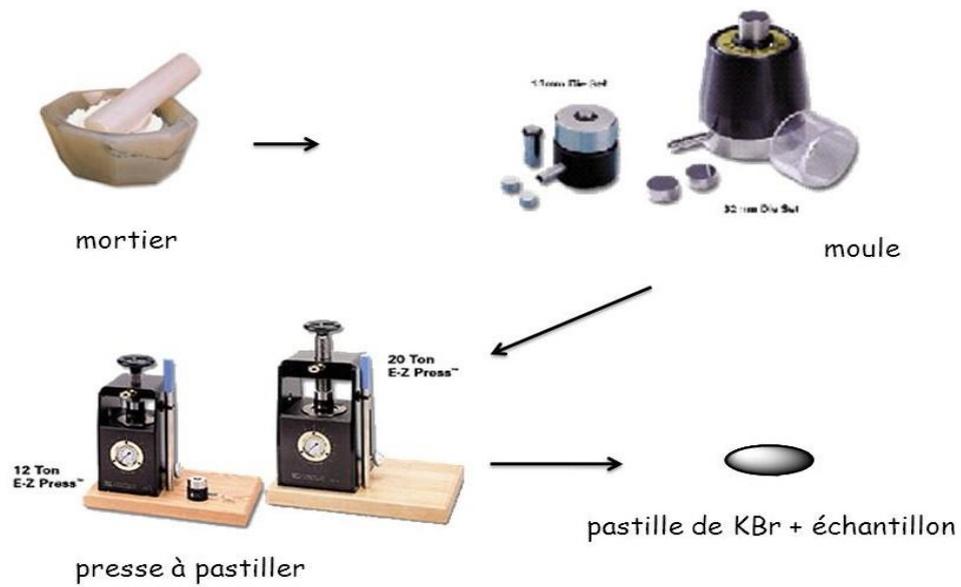


Figure 24 : Protocole de pastillage.

III.5.2. Le microscope optique :



Figure 25: Microscope optique.

La microscopie optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible.

III.5.2.1. Technique

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles :

- L'objectif, pour agrandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements).
- L'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer.

Des instruments supplémentaires permettent de régler la quantité de lumière (le diaphragme) ou la mise au point (molettes liées à un système de crémaillère) pour affiner l'observation de l'échantillon placé sur la platine porte-échantillon.

La résolution des microscopes optiques ne peut être supérieure à 0,2 micromètre, cette résolution étant limitée par la diffraction de la lumière. Des techniques permettent de s'approcher de cette limite : l'utilisation d'un objectif à immersion (dans l'huile), ou en diminuant la longueur d'onde de la lumière (toutefois limitée au visible).

III.5.2.2. Utilisation du microscope optique

Le microscope optique permet de visualiser des objets vivants (bactéries, levures, organismes unicellulaires) ou fixés (coupes de tissus) à l'échelle cellulaire. Il s'applique aussi à la physique des matériaux ou à la géologie.

Les objets illuminés deviennent très clairs et il est souvent nécessaire de procéder à des colorations des tissus afin de les observer. Ces techniques de coloration permettent aussi de distinguer des objets précis, ou de différencier deux organismes proches (coloration de Gram pour les bactéries), car tous les tissus ne fixent pas la coloration de la même façon.

De nombreuses variantes basées sur la microscopie optique sont aujourd'hui utilisées (Contraste de phase, fond noir, lumière polarisée, fluorescence, confocal...).

Chapitre IV
Résultats
Et
Discussion

IV.1. Résultats IRTF

Caractérisation des différents échantillons avant et après la biodégradation avec *Aspergillus Niger* par Spectroscopie IRTF

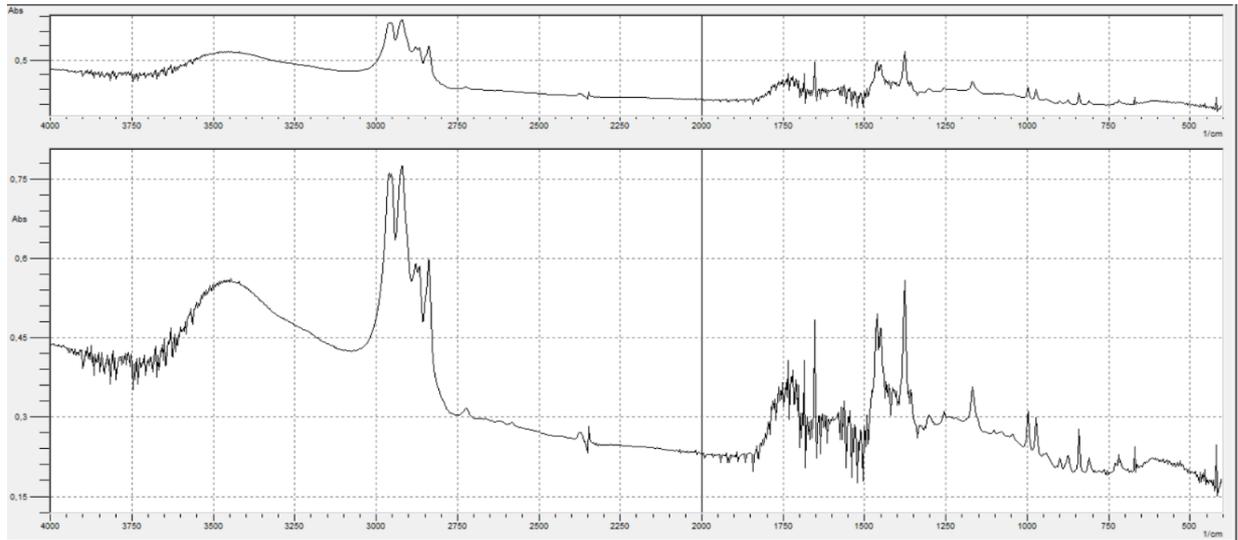
La spectroscopie IRTF présente un grand intérêt dans l'étude de la biodégradation des polymères, notamment dans le cas des polyoléfines. En effet, elle indique tous les groupements présents dans les échantillons avant et après la dégradation. Nous avons suivi la dégradation des éprouvettes en étudiant l'effet des paramètres suivants : temps d'exposition à une température de 70°C en présence de l'*Aspergillus Niger*.

Tableau 3: Les principales bandes d'absorption caractéristiques du PP

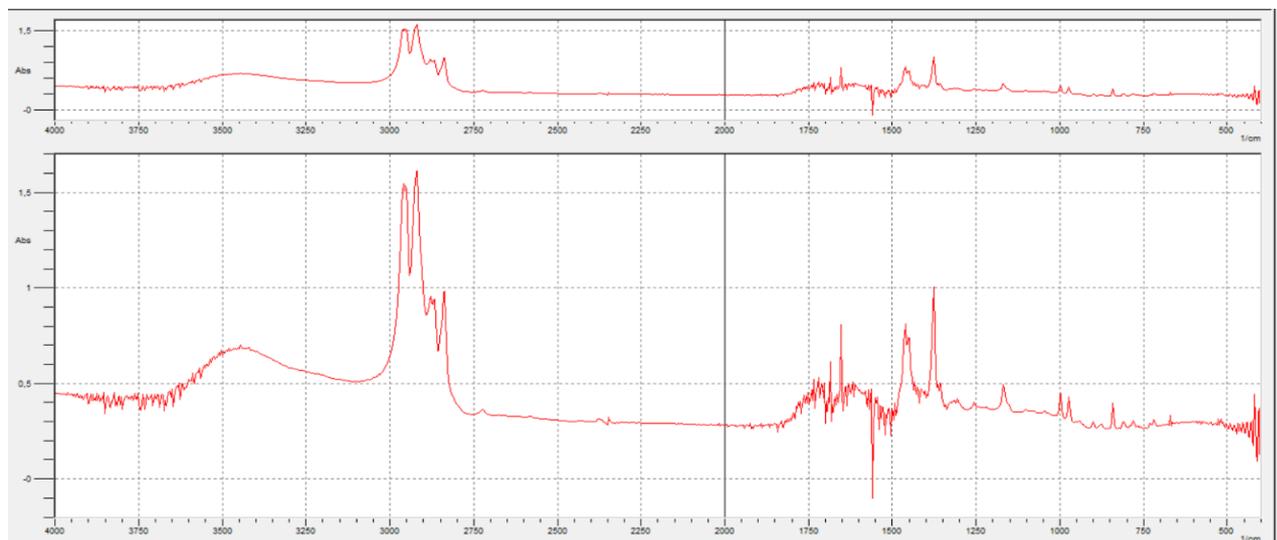
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
2955	Bande d'élongation asymétrique des CH ₃ .
[2860 -3047]	Bande caractéristique du groupement méthylique (CH ₂).
1375	Déformation symétrique des CH ₃ .
1156	Balancement des CH ₃ .

Les figures 26 et 27 illustrent les spectres IR de la poudre de PP, et montrent les changements qui ont lieu dans la poudre de PP avant et après le processus de la biodégradation par *l'Aspergillus Niger*, dans le domaine 4000-400 Cm⁻¹. On repère sur chaque spectre les principaux pics et bandes d'absorption en IR.

La figure 26, illustre le spectre IR de la poudre de polypropylène à 1 % de pro oxydant, après quatre ans de sa thermo oxydation. Nous remarquons un pic à 1683cm⁻¹ caractéristique des groupements carbonyles apparu à la suite de l'effet thermique oxydatif des films à base de polypropylène.



*Figure 26: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP après 4 ans de sa thermo-
oxydation dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .*



*Figure 27: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP « 2,5 % du polymère » en
présence de l'aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .*

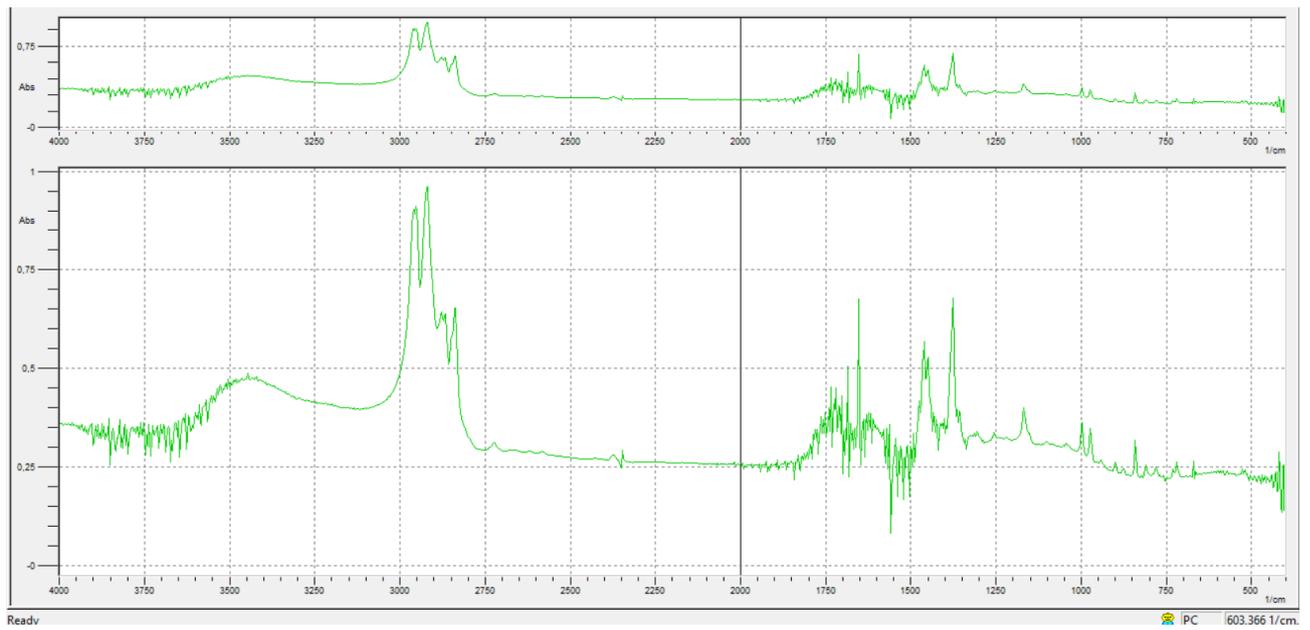


Figure 28: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP « 5,5 % du polymère » en présence de l'Aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

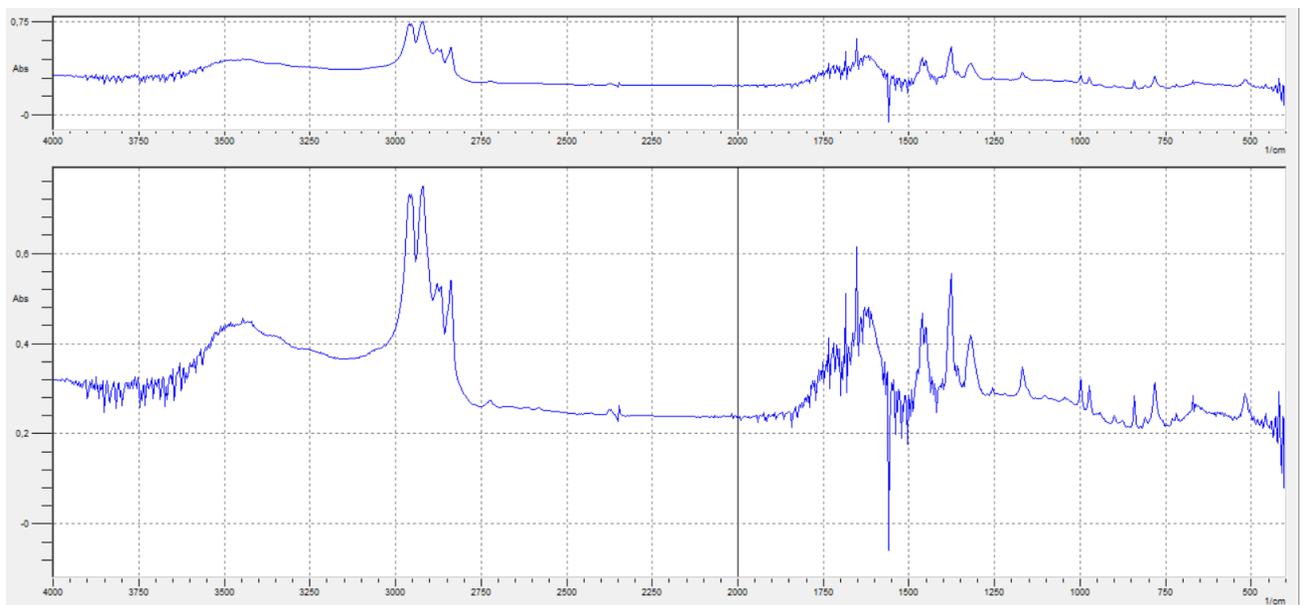


Figure 29: Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP « 2,5 % du polymère + saccharose » en présence de l'Aspergillus Niger dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

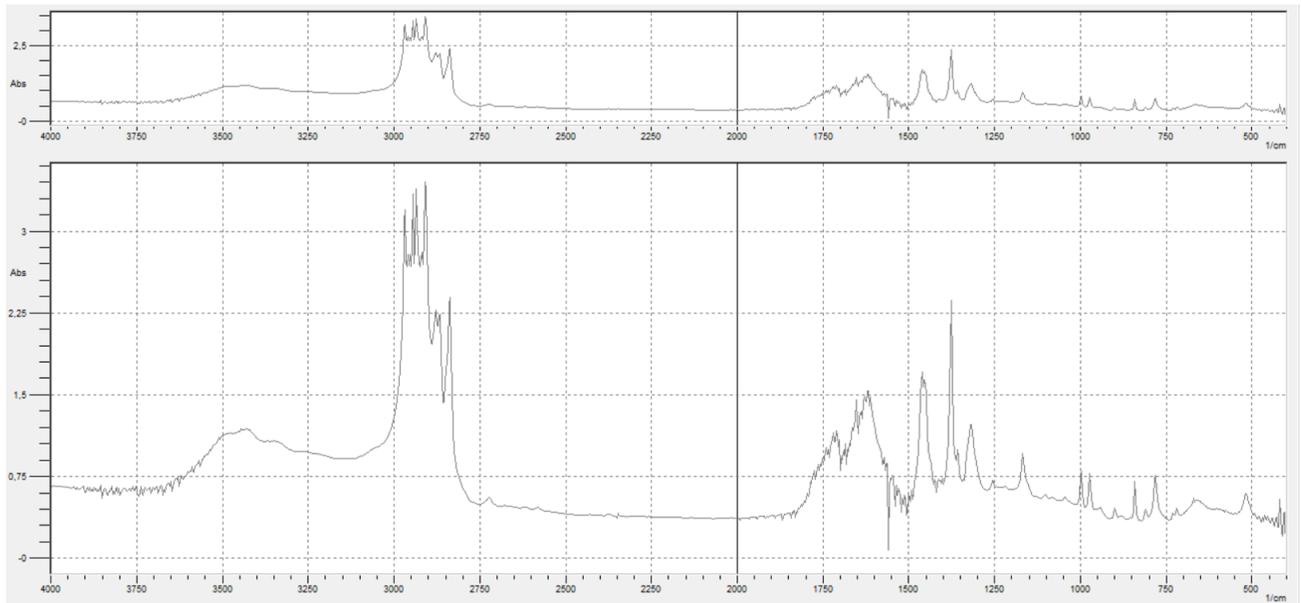


Figure 30 : Spectre IR de l'absorbance de la poudre de PP récupérée du milieu « 5,5 % du polymère + saccharose » en présence de *Aspergillus Niger* dans le domaine 400-4000 Cm^{-1} .

Pour les figures (27, 28, 29 et 30) en plus des bandes qui caractérisent le polypropylène, on remarque l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 1683 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle (C=O), et une autre entre [3135-3711] caractéristique des groupements hydroxyles (OH) pour les échantillons de la poudre du PP « 2,5% du PP », « 5,5% du PP », « 2,5% du PP + saccharose » et « 5,5% du PP + saccharose ». Ces groupements sont formés à la suite de la bio fragmentation de la poudre de pp. On a donc scission de chaînes macromoléculaires qui se poursuit cette fois ci par les microorganismes.

Dans un milieu sans saccharose l'intensité des pics est plus grande pour une concentration de 2,5 % plutôt que celle à 5,5 % en PP. La bio fragmentation est donc plus importante pour un petit taux de PP. En effet Le PP est plus dispersé dans *Aspergillus Niger* ou encore mieux entouré par celle-ci.

En présence de saccharose, la bio fragmentation est plus importante pour le milieu à 5,5% en PP, ceci peut être interprété par le développement de *Aspergillus Niger* en se nourrissant de saccharose.

IV.2. Résultats du microscope optique

IV.1.1. Images microscopiques de la poudre du PP avant et après l'ajout de la gélose:

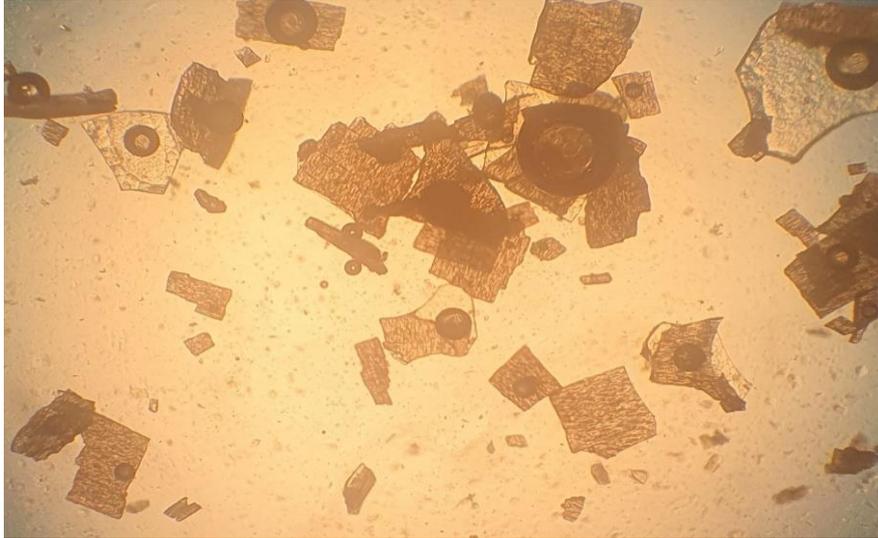


Figure 31: La poudre du PP sous le microscope optique.

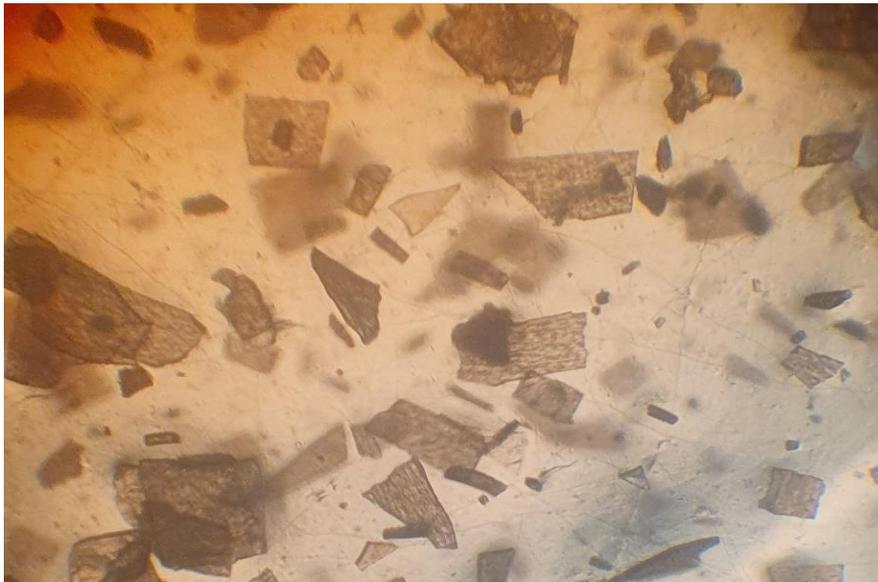


Figure 32: La poudre de PP dans la solution gélosée sous le microscope optique.

On remarque que la poudre de PP s'est bien imprégnée dans la solution gélosée.

IV.1.2. Les images microscopique de la poudre de PP dans les différentes solutions gélosées après 90 jours de leur incubation dans l'étuve

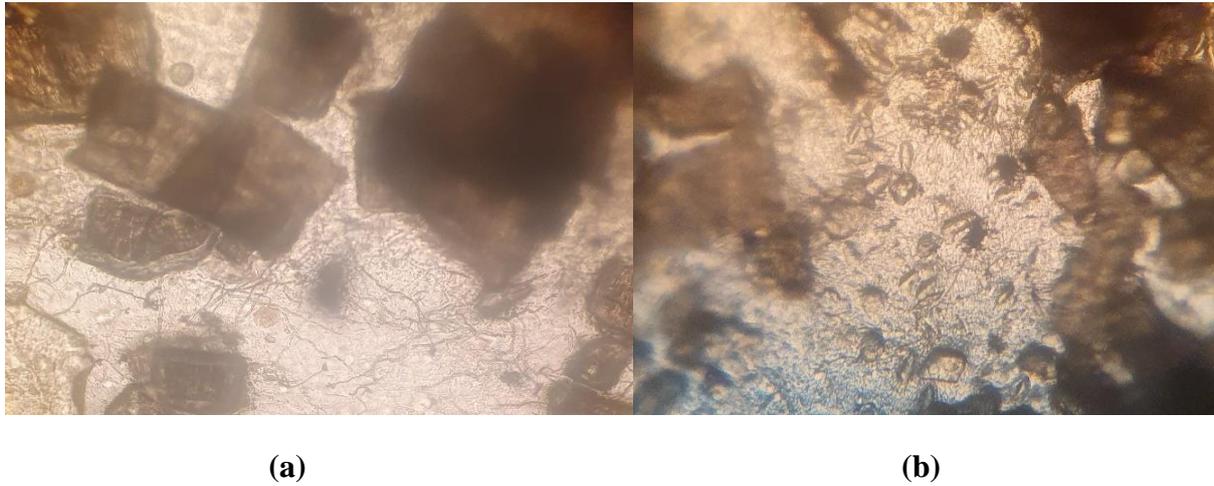


Figure 33: Images microscopique de la poudre de PP dans la solution gélosée, (a) en présence de l'Aspergillus « 2,5 % de pp »; (b) en présence de l'Aspergillus « 5,5 % de pp ».

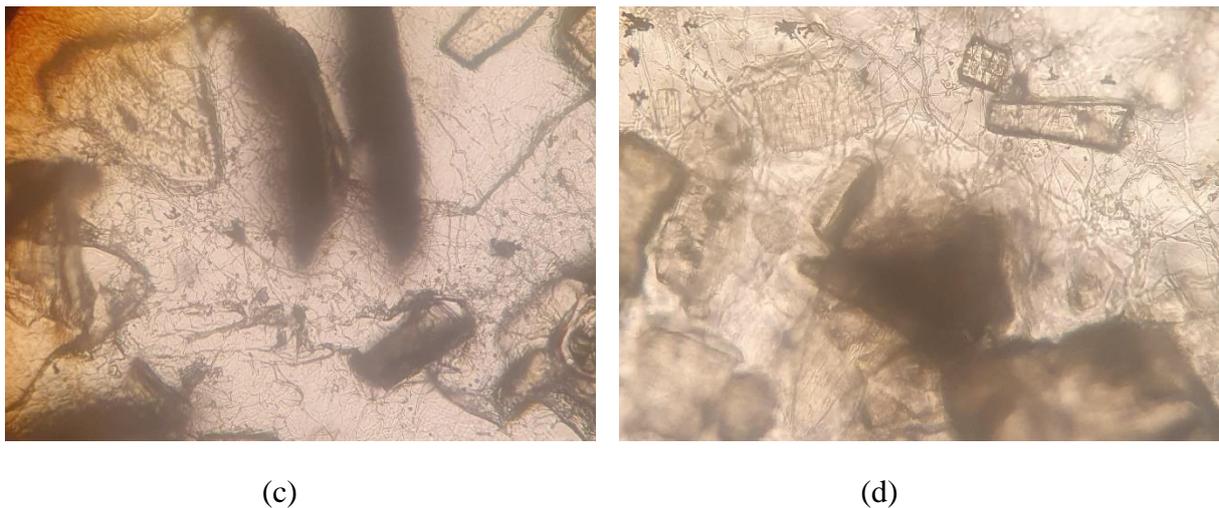


Figure 34 : (c) image microscopique de la poudre de PP dans la solution gélosée en présence de l'Aspergillus " 2,5 % du PP+ saccharose " ; (d) image microscopique de la poudre de PP dans la solution gélosée en présence de l'Aspergillus " 5,5 % du PP+ sac

D'après les images microscopiques on constate qu'après 90 jours d'incubation dans l'étuve ; que *l'Aspergillus Niger* s'est bien propagée dans les solutions gélosées.

Les images montrent un regroupement des zones d'*Aspergillus Niger* au tour du PP, et une absence de fissures. On peut dire que des chaînes du polypropylène thermo oxydé ont pu être assimilées par *l'Aspergillus Niger*. Les images (c) et (d) montrent que *l'Aspergillus* s'est mieux propagée par rapport aux images (a) et (b), ce qui montre l'influence du saccharose sur la propagation de *l'Aspergillus* et l'avancement de la dégradation de notre polypropylène.

Conclusion

Conclusion

Les matières plastiques abandonnées constituent une source importante de pollution pour l'environnement. Ainsi elles posent un réel problème pour les éliminer, donc nous avons concentrés notre travail sur ce problème, et nous avons étudiés l'effet de *l'Aspergillus Niger* sur la poudre de PP après 4 ans de sa thermo-oxydation récupérée à partir du film de PP a 1% du pro-oxydant utilisé dans la fabrication des sacs oxo-biodégradables.

La poudre de PP a été récupérée à partir du film à 1% après 4 ans de sa thermo-oxydation ; elle a été soumise à une biodégradation par *l'Aspergillus Niger* dans un milieu gélosé à différents pourcentages de PP en présence et en absence du saccharose pendant 90 jours.

Le suivi de la biodégradation a été fait par spectroscopie IR et microscope optique.

La spectroscopie IR de la poudre de PP avant toute manipulation a montré la présence de bandes caractéristiques des groupements carbonyle et hydroxyle. Ces groupements sont à la thermo-oxydation. Les bandes des carbonyles ont augmenté aussi bien dans le milieu sans saccharose ou en présence de celui-ci. et aussi quelque soit la concentration du polypropylène. Cette augmentation est due à *l'Aspergillus Niger* qui a bio fragmenté le polymère. Les chaînes sont devenues plus courtes. En présence du saccharose, l'intensité du pic de C=O est plus importante, *l'Aspergillus Niger* se développe bien dans un milieu sucré.

L'étude par microscopie nous a permis de constater que *l'Aspergillus Niger* s'est bien propagé dans les solutions gélosées autour du PP, d'où on constate que ce dernier est assimilé par les microorganismes ce qui favorise sa dégradation.

En perspectives, nous recommandons de continuer les tests de biodégradation dans *l'Aspergillus Niger* au-delà de 90 jours afin d'atteindre une biodégradation plus avancée et aboutir à du dioxyde de carbone, de l'eau et de la biomasse.

Références bibliographiques

[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**, thèse de doctorat, «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] **PATRICK COMBETTE, ISABELLEERNOULT** .Physique des polymères, structures, fabrication, emploi .HERMANN Editeurs .2005 France.

[8] **IUPAC, Compendium of Chemical Terminology**(« Gold Book »), 2 e éd. (1997).

[9] : **J.Dorlot, J. Massounave et al**, "des matériaux", édition de l'école polytechnique Des matériaux, Juillet, (1995).

[10] : **A. Boudet** « voyage au coeur de la matière plastique- les microstructures des Polymères » CNRS Editions décembre ISBN : 2271061601, 2003.

[11] : **J. Noah Ngamveng, D.Olschwang, J. avom**, La matière, 1, Structure et modèle, Presse universitaire, Yaoundé, 1995, 194.

[12] : **J. P. TROTIGNE, J. VERDU, A. DOBRACZ et M. PIPERAND**, « Matières Plastiques, structures, propriétés, mise en oeuvre, normalisation », Nathan, Paris, (1996), pp : 53-156

[13] : « **Polypropylène** », [en ligne]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polypropylène>

[14] : **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.

[15] : **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.

[16] : **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).

[17]: **J. G. Speight, N. A. Lange**. « Lange's Handbook of Chemistry », McGraw-Hill, London 2005.

[18]: **OTTO G. PIRINGER ET ALBERT LAWRENCE BANER**, Plastic packaging: Interactions with food and pharmaceuticals, Wiley-VCH, 2008

[19]: **J. G. SPEIGHT, NORBERT ADOLPH LANGE**, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 2005.

[20]: **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.

[21] : **J.Verdu**, “ Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux”, Techniques de l'Ingénieur,

[22] **N.LUCASETAL**.polymer biodégradation :mecanisme et estimation technique chemosphere .vol 73(2008) 429-442.

[23] **HYGIENR et SECURITE deTRAVAIL**, Cahiers de notes documentaires – 4 eme trimestre 2004. Dégradation thermique des polymères.197/31-197/38

[24] **PHILIPPE BARTOLOMEO**, bulletin des laboratoires des ponts et chaussé. (2003), 47 – 69.

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

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

[27] : **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). [28]: Gerald Scott, «Consultation to the polymer industry», the Philosophy and practice of degradable plastics, Aston University, Birmingham (2005).

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

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

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

[32] : **Pierre Feuilloy, Guy César, Ludovic Benguigui, Yves Grohens, Isabelle Pillin, HillinBewa, Sandra Lefaux, and MouniaJamel**, «Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes», Journal of polymers and the environment, Vol13, N°4 (2005).

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

[34] : **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).

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

[36] **FABRICE GOUBIN**. Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbants UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat (2003). Université de Nantes– France.

[37] **FAIROUE ABERKANE**. Synthèse et caractérisation des photostabilisants contenant le motif 2-hydroxybenzophenone. Mémoire de magister (2005). Université de Batna

[38] **TAHAR BENDAIKHA**. Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnel. Comportement photochimique de réseaux polyacryliques tridimensionnels. Thèse de doctorat es Sciences Physiques (1986). Université de Haute – Alsace - France.

[39] **M. SCOPONI, M. KACI**. Photostabilization mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications. Polymer. Vol 41 (2000) 7969-7980.

[40] **PIETER GIJSMAN, GUIDO MEIJERS, GIACOMO VITARELLI**. Comparison of the UV- degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutyleneterephthalate. Polym. Degrad. Stab. Vol 65 (1999) 433-441.

[41] **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).

[42]: **JGUIRAND, P. Glazy**; "L'analyse Microbiologie dans les Industries Alimentaire", les édition de l'Usine, 1990.

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

[44]. **J.P.LARPENT, M.LARPENT-GOURGAUD** ; « Mémento Technique de Microbiologie » 2ème, Tech et Doc Lavoisier, 1990.

[45] K.L. NAÏT-ALI,« le PET recyclé en emballages alimentaires: Approche expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat en Chimie des Matériaux», Univ Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc, France, (2008).

[46] JOHN A.DEAN, the analytical chemistry handbook,New York,McGraw-Hill,1995.