



Mémoire de Master

Présenté par :

Melle Issaadi Sara

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

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Biodégradation de films de polypropylène
Thermo-oxydés à différents taux de pro-oxydant

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme N. Ait Ahmed	Chimie	Président
Mr L. Azouz	Chimie	Examineur
Mme F. Djerada	Chimie	Encadrant

2023-2024

Remerciements

A l'issue de ce travail,

*Je tiens à remercier le bon dieu tout puissant sans qui rien de Tout
cela ne serait possible.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadrante madame Djerada
qui a acceptée de m'encadrer et pour tous les efforts qu'elle a fourni pour ce
Travail.*

*Je tiens aussi à remercier les honorables membres de jury : madame Ait Ahmed
Et monsieur Azouz.*

*Et je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin à La
Réalisation de ce mémoire.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma famille,

Qui ma dotée d'une éducation digne. Tout particulièrement à mes chers parents sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui, qui ont tout sacrifié pour Mon éducation et mon bien être.

MAMAN et PAPA, vous êtes mes lumières dans ce bas monde, vous m'avez tellement donné que les efforts de toute une vie ne suffiraient à vous rendre ne serait-ce qu'une bribe de ce que j'ai reçu. Je m'efforcerai de vous rendre fiers, Merci pour tout.

A ma sœur SORAYA, à mes frères : FRHAT, LYES, HILAL et AREZKI, en témoignage de ma gratitude et mon profond respect. A mes meilleurs amis

DALILA, KENZA et SALIM merci pour votre soutien indéfectible, votre infinie bonté et sincérité. Sans oublier RYMA, LAMIA, LYDIA et HOUA.

Merci pour votre amitié et votre soutien.

Liste des figures

Figure I.1	Structure du styrène	4
Figure I.2	Mécanisme de la biodégradation	7
Figure I.3	Les trois formes du polypropylène	12
Figure II.1	Échantillons de PP utilisés	15
Figure II.2	Formule du stéarate de sodium	16
Figure II.3	Stéarate de sodium	16
Figure II.4	Farine de bois	17
Figure II.5	Dessiccateur utilisé	18
Figure II.6	Dessiccateurs avec polypropylène enfoui dans le sol et dessiccateur témoin	23
Figure II.7	Appareil infra rouge à transformée de fourrier	25
Figure II.8	Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin	25
Figure III.1	Variation du taux de CO ₂ après enfouissement dans le sol	28
Figure III.2	Diffractogrammes des rayons X pour l'échantillon de PP à 0% de pro-oxydant avant et après l'enfouissement dans le sol	29
Figure III.3	Diffractogrammes des rayons X pour l'échantillon de PP à 0,5% de pro-oxydant avant et après l'enfouissement dans le sol	29
Figure III.4	Diffractogrammes des rayons X pour l'échantillon de PP à 1% de pro-oxydant avant et après l'enfouissement dans le sol	30
Figure III.5	Diffractogrammes des rayons X pour l'ensemble des échantillons de PP à (0%, 0,5% et 1%) de pro-oxydant avant et après l'enfouissement dans le sol	30
Figure III.6	Pourcentage de cristallinité en fonction du temps d'enfouissement	31
Figure III.7	Spectre infrarouge du polypropylène vierge	32
Figure III.8	Spectres infrarouges du pp + 0% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol	33
Figure III.9	Spectres infrarouges du pp + 0,5% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol	33
Figure III.10:	Spectres infrarouges du pp + 1% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol	34
Figure III.11	Spectres infrarouges du pp + 5% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol	34
Figure III.12	Spectres infrarouges du pp + 10% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol	35
Figure III.13	Spectres infrarouges du pp à 0% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol	35
Figure III.14	Spectres infrarouges du pp à 0,5% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol	36
Figure III.15	Spectres infrarouges du pp à 1% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol	36
Figure III.16	Spectres infrarouges du pp à 5% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol	37
Figure III.17	Spectres infrarouges du pp à 10% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol	37

Liste des tableaux

Tableau I.1	Propriétés du polypropylène	12
Tableau II.2	Les éléments minéraux du sol	19
Tableau II.3	Types de sols par rapport au pourcentage de la matière organique	22
Tableau III.1	Composition du sol utilisé (granulométrie)	27
Tableau III.2	Caractérisation du sol utilisé	27
Tableau III.3	Indice de carbonyle pour les films de PP avant et après enfouissement dans le sol	39

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Généralités sur les polymères	2
I.1.1. Historique et perspective	3
I.1.2. Etymologie	4
I.1.3. Dégradation des polymères	4
I.1.3.1. Les type de dégradation	5
I.1.4. LES POLYMERES OXO BIODEGRADABLES	9
I.2. Polypropylène.....	11
I.2.1. Notions de base	11
I.2.2. Avantages et inconvénients	13
I.2.3. Applications	
.....	13
Chapitre II : méthodologie expérimentale	
II.1. Matériels et produits utilisés	15
II.1.1. Le polypropylène	15
II.1.2. Le sol	16
II.1.3. Le stéarate de sodium) ($C_{18}H_{35}NaO_2$)	16
II.1.4. Farine de bois (FB)	17
II.1.5. Dessiccateur	17
II.2. Caractérisation du sol	18
II.2.1. Analyses physico-chimiques	18
II.2.1.1. Humidité du sol	18
II.2.1.2. PH du sol	19
II.2.1.3. Granulométrie	19

II.2.2. Analyses biologiques du sol	20
II.2.2.1. Dosage du calcaire actif du sol	20
II.2.2.2. Dosage de la matière organique du sol (Méthode Anne)	21
II.3. Méthodes expérimentales :	23
II.3.1. Enfouissement des échantillons dans le sol	23
II.3.2. Analyse du dioxyde de carbone	24
II.3.3. Analyses physico-chimiques des échantillons de PP	24
II.3.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	24
II.3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	25
Chapitre III : Résultats & discussions	
III.1. Caractérisation du sol	27
III.2. Caractérisation des échantillons	27
III.2.1. Détermination du pourcentage du dioxyde de carbone	27
III.2.2. Résultats de diffraction des rayons X (DRX)	28
III.2.3. Résultats IRTF	31
Conclusion générale	40
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

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

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

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

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

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

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

Introduction générale

L'objectif principal de ce travail est une contribution à l'étude de la biodégradation de films de polypropylène modifiés par des agents pro-oxydants, déjà passés par une thermooxydation. Pour cela les échantillons ont été enfouis pendant un temps déterminé dans un sol issu d'une décharge.

Ce manuscrit comprend trois chapitres ;

- Le premier chapitre, est une synthèse bibliographique dédiée aux polymères et à leur dégradation ainsi qu'au polypropylène.
- Le second chapitre décrit la démarche adoptée pour la réalisation de ce travail en expliquant chaque technique et méthodes ainsi que le matériel employé.
- Le troisième chapitre, englobe-les discussions et interprétations des résultats de caractérisation obtenus lors des analyses des échantillons étudiés.

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

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique



I.1. Généralités sur les polymères

I.1.1. Historique et perspective

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse. Pendant les années qui ont précédé la seconde guerre mondiale, l'impact industriel et économique des polymères de synthèse est resté très limité. Il a fallu attendre 1945 pour que soit franchi le cap d'une production annuelle de un million de tonnes.

Depuis cette période, le développement des polymères a littéralement explosé avec un taux de croissance de l'ordre de 10 à 15% par an ; celui-ci implique le doublement de la production environ tous les cinq ans.

Actuellement, la production des polymères de synthèse (thermoplastiques, thermodurcis et élastomères) dépasse cent millions de tonnes par an. Il existe une corrélation étroite entre le produit national brut (PNB) d'un pays et sa consommation de polymères.

Les polymères sont presque entièrement des produits de la pétrochimie. Paradoxalement, la crise pétrolière de 1973 a favorisé leur développement car le coût énergétique de leur production est nettement plus faible que celui des matériaux traditionnels.

On assiste actuellement à un accroissement de l'utilisation des polymères dans les domaines techniques : aviation, automobile, trains à grande vitesse, électronique, électrotechnique, etc.

Ces développements industriels, qui s'accompagnent d'une augmentation très importante de la production des polymères techniques (polycarbonates, polyamides, polyesters, polyéthersulfones, polyamides, etc.) vont de pair avec un accroissement sans précédent de la production des polymères d'usage courant (polyéthylène, polypropylène, PVC, ABS, etc.).

Les macromolécules de synthèse sont très souvent caractérisées par une structure moléculaire complexe et irrégulière et par une polymolécularité relativement large.

Le point de départ du développement scientifique des macromolécules remonte aux travaux entrepris aux environs de 1925 par Staudinger. Celui-ci, qui a obtenu le Prix Nobel de chimie 1953, a été le premier à introduire la notion de macromolécule.

Les principaux polymères (PVC, polystyrène, caoutchouc, etc.) ont été découverts avant 1940. Dans ce cadre, il faut mentionner le travail de pionnier de Carothers dans le domaine des polycondensats. Ces recherches ont notamment abouti en 1938 à la découverte du polyamide

6-6 (nylon) qui a été commercialisé au début de l'année 1940 [1].

I.1.2. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atome liés par des liaisons covalentes. La figure I.1 illustre la structure du polystyrène comme exemple d'un polymère très utilisé dans l'industrie.

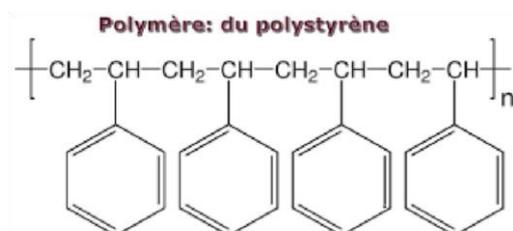


Figure I.1 : structure du styrène.

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Cette réactivité chimique des monomères résulte de la présence sur ceux-ci des groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec les groupes fonctionnels d'autres molécules de monomère.

Une molécule de monomère comporte au moins un groupe fonctionnel et chaque groupe fonctionnel contient un ou plusieurs sites réactifs capables de former une liaison chimique avec une autre molécule de monomère [2].

I.1.3. Dégradation des polymères

La dégradation des polymères est inséparable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. Elle intervient essentiellement au niveau de :

- L'altération des propriétés des matériaux organiques par modification de leur structure et diminution de leur masse moléculaire.

- La production de substances de faibles masses moléculaires qui, en diffusant hors des polymères, entraînent des modifications de leur aspect et limitent leur utilisation dans les domaines de l'alimentation et de la santé.

-La production de matériaux photo- ou biodégradables avec, pour objectifs, les utilisations chirurgicales et la protection de l'environnement [3].

Quels que soient le facteur 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. en général, seules les coupures photochimiques sont relativement sélectives [4]. Le phénomène de dégradation est le plus souvent considéré sous son aspect négatif :

Altération de la structure et des propriétés d'un matériau sous l'influence de facteurs externes (température, irradiation, agents chimiques, contrainte mécanique).

Il est cependant possible d'utiliser la dégradation d'un polymère à des fins de production, citons par exemple la pyrolyse de déchets avec récupération de produits légers ou la dégradation contrôlée d'objets finis dans le but de leur conférer des propriétés permettant des utilisations très spécifiques [5].

I.1.3.1. Les type de dégradation

La dégradation des polymères se définit comme étant une combinaison de changements chimiques et physiques qui se produisent au cours du traitement, le stockage et l'utilisation de matériaux polymères, entraînant la perte de certaines propriétés utiles du matériau. Ces changements sont principalement dus à des processus chimiques concurrents de la dégradation macromoléculaire et la réticulation [6]. Plusieurs travaux montrent qu'un matériau polymère peut être dégradé selon différents mécanismes ; physiques, chimiques ou même biologique tels que :

- La photo-dégradation : par les rayons UV ou la lumière solaire ;

- L'oxo-dégradation : par oxydants chimiques ou enzymatiques ;

- La thermo-dégradation : par la chaleur ;

- La dégradation mécanique sous l'effet de la contrainte mécanique ; - La biodégradation par les microorganismes.

- Dégradation biologique

On désigne par dégradation biologique ou biodégradation l'ensemble des processus qui résultent de l'attaque d'un matériau par les organismes vivants : bactéries, mousses et

moisissures, insectes, rongeurs. L'étude de la biodégradation des polymères est limitée à l'action des microorganismes ; elle peut être envisagée sous deux aspects :

- Protection contre la biodégradation particulièrement active dans certaines applications : câbles haute tension enterrés ou immergés, polymères pour prothèses orthopédiques ou dentaires, peintures, revêtements, etc. le matériau doit évidemment durer le plus longtemps possible. En fait la plupart des polymères synthétiques sont très bio résistants et en général la biodégradation concerne essentiellement les additifs.
- Fabrication de matériaux biodégradables dans le but de protéger l'environnement (rejets d'emballage) ou pour des applications chirurgicales (matériau résorbables).

La biodégradation met essentiellement en jeu des réactions enzymatiques et, par conséquent, exige la présence de sites convenables sur le polymère.

A. Les étapes de la biodégradation

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

Etape 1 : La biodégradation primaire (ou partielle, « ready biodegradation »)

Elle correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à sa biofragmentation. On parle d'une détérioration physico-chimique quand l'attaque est provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation). Lorsque l'attaque est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes...), on parle alors de la biofragmentation. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et le microorganisme augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu [7].

Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes des polymères) ou des exo-enzymes (clivages des unités monomères terminales de la chaîne principale). Cette première étape, très utile, a pour résultat le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes [7, 8].

Etape 2 : La biodégradation ultime (ou inhérente, « inhérent biodegradation » ou minéralisation)

Lorsque les fragments oligomère formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bio-assimilés par les micro-organismes, puis minéralisés. Dans les conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaire produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [9, 10]. La figure suivante résume les différentes étapes de la dégradation biologique.

Mécanismes impliqués dans la biodégradation

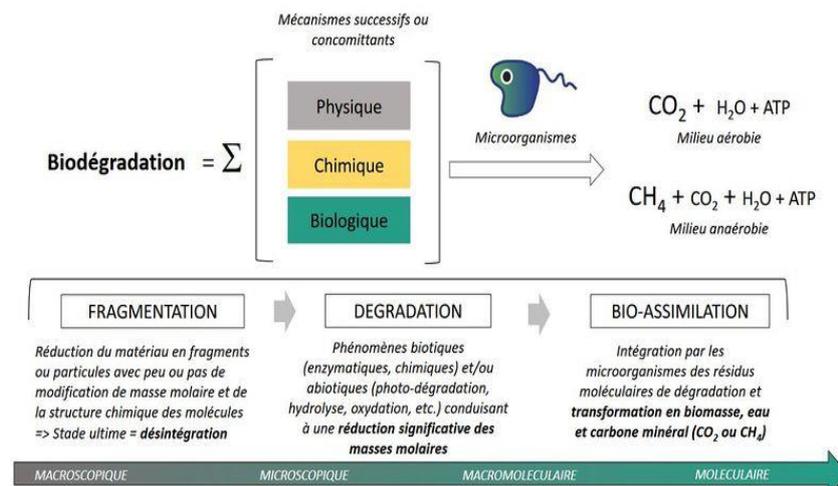


Figure I.2 : mécanisme de la biodégradation.

B. Facteurs influençant la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs classés en quatre catégories :

• Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Il est nécessaire de décrire les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau à savoir :

a. Micro-organismes On distingue deux groupes principaux [11]

- **Les procaryotes** : dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres, ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées).

- **Les eucaryotes** : organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons. [12, 13].

b. Enzymes

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

c. Paramètres microbiologiques

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

- **Physico-chimie du milieu de biodégradation** : La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs tels que :

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

Et aussi :

- Le pH du milieu.
- La teneur en agents nutritifs (azote, phosphore).
- La teneur en oxygène.

- Les conditions de mélange et de turbulence.
- La salinité.
- La nature des substances organiques présentes et leur concentration.
- L'éclairement [7, 8].

• Structure et propriétés des polymères

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

- La constitution chimique et le degré de linéarité des chaînes de polymères.
- **Le degré de polymérisation** : une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation.
- **Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau** : Il est couramment admis qu'un matériau hydrophile sera plus sensible aux diverses attaques chimiques et biologiques auxquelles il est exposé. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères. De même, le développement de biofilm et l'adsorption des microorganismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles.
- **Le taux de cristallinité du polymère** : L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité à être dégradé. En effet, plusieurs expériences ont montré que ce sont les parties amorphes d'un polymère qui sont dégradées en premier. Par conséquent, plus le taux de cristallinité est élevé, plus la biodégradation est lente.
- **L'épaisseur du matériau** : elle intervient sur la vitesse de dégradation, c.-à-d. plus l'épaisseur du polymère est réduite, plus elle sera attaquée facilement par les microorganismes, plus la vitesse de dégradation augmente.
- **Surface de contact spécifique micro-organismes/substrat** : La taille, le format et la granulométrie de l'échantillon sont directement en rapport avec la surface de contact spécifique micro-organismes/substrat. On observe donc que le même matériau subira une biodégradation d'autant plus rapide que la surface de contact est importante [14].

I.1.4. LES POLYMERES OXO BIODEGRADABLES

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvant. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un savant dosage de produits d'addition à action spécifique [15].

Les additifs sont des matières, ajoutées à un polymère, modifiant ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions ; développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur. On distingue généralement les additifs suivants : les antioxydants, les stabilisants, les anti-lumières, les plastifiants, les charges et renforts... [16].

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

Une structure pro-oxydante peut être incorporée dans la chaîne polymérique [16]. Les additifs pro-oxydants sont ajoutés à des concentrations faibles (de 1 à 5% en masse) dans la formulation des résines classiques, ou même des résines hydro-biodégradables, sans changer pratiquement leurs propriétés [17].

À l'heure actuelle, ils constituent une alternative plus économique, augmentant seulement le coût final d'environ 10 à 20%, ils sont basés sur des additifs ajoutés aux polymères pratiquement non biodégradables (PP, PE, PVC...). Ces additifs pro-oxydants peuvent être différents complexes d'ions de métaux de transition, en particulier : le fer (Fe^{+3}), le cobalt (Co^{+2}) et le manganèse (Mn^{+2}), sous forme de sels d'acides gras ou même d'origine organique. Les travaux expérimentaux ont montré que ces agents pro-oxydants réagissent différemment face aux phénomènes d'oxydation. On trouve des pro-oxydants qui favorisent la photo oxydation, d'autres favorisent la thermo oxydation, et on distingue même qui favorisent les deux phénomènes [18].

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

- **Une première étape** de dégradation abiotique (oxygène, chaleur, UV) indispensable pour permettre à l'additif de déclencher une réduction de la longueur des chaînes polymériques par scission et produire des composés hydrophiles assimilables par les microorganismes.
- **Une seconde étape** de biodégradation dont nous avons déjà parlé dans les pages (6 et 7).

La connaissance de l'impact de ces additifs reste encore étroite, c'est vrai qu'ils ont prouvé leur efficacité dans le cas du PE et d'autres polyoléfines, mais pour le polypropylène, uniquement quelques travaux expérimentaux sont élaborés ce qui laisse la parenthèse ouverte et ne permet pas de donner une conclusion générale sur l'effet de ces additifs sur l'ensemble des thermoplastiques [19].

I.2. Polypropylène

I.2.1. Notions de base

Le polypropylène (PP) fait partie de la classe des polyoléfines (polymères aliphatiques saturés). Avec un tonnage de 21% du total des matières plastiques, c'est l'un des quatre thermoplastiques les plus utilisés avec le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), et le polychlorure de vinyle (PVC) [20].

Ce matériau possède des propriétés physicochimiques exceptionnelles, avec possibilité de recyclage, des raisons pour lesquelles la demande mondiale en polypropylène a connu une hausse importante dans les dernières années [21, 22]. Le procédé de catalyse hétérogène de Ziegler-Natta, est le procédé le plus adopté couramment lors de la fabrication du PP. C'est un mode qui mène à l'obtention d'un PP plus cristallin et plus résistant appelé PP isotactique (i PP). La découverte et le développement de ces catalyseurs remontent à 1954 et reviennent aux deux chercheurs Ziegler et Natta [23]. Sa formule chimique ; $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$.

Le polypropylène existe sous les trois formes suivantes qui dépendent du mode d'organisation des groupes méthyles par rapport au plan de la chaîne :

- **Polypropylène isotactique** : les groupes méthyle sont répartis du même côté de la chaîne macromoléculaire.
- **Polypropylène syndiotactique** : les groupes méthyle sont disposés alternativement de part et d'autre de la chaîne macromoléculaire.
- **Polypropylène atactique** : dans ce cas, la répartition des groupes méthyle est aléatoire [24].

Les polypropylènes isotactiques se répartissent en trois familles, qui sont les suivantes :

- **Les homopolymères** : ils sont obtenus par polymérisation d'un seul monomère, le propylène. On cherche l'isotacticité maximale. Les homopolymères ont une grande rigidité et une faible tenue au choc à froid.
- **Les copolymères statistiques** : ils sont obtenus par copolymérisation du propylène et de l'éthylène. L'ordre de succession des unités monomères dans la chaîne obéit aux lois du hasard. Ces copolymères, plus souples, sont caractérisés par de bonnes propriétés optiques en film et une tenue au choc moyenne sous forme de pièces injectées.
- **Les copolymères séquencés** (ou à blocs) : ils sont obtenus par la polymérisation successive du propylène puis de l'éthylène. Le matériau obtenu est un alliage réalisé in situ matrice polypropylène/nodules de polyéthylène. Ces copolymères sont caractérisés par une excellente tenue au choc à froid, au détriment de la rigidité [20]. La figure ci-dessous représente les trois formes que peut avoir le PP.

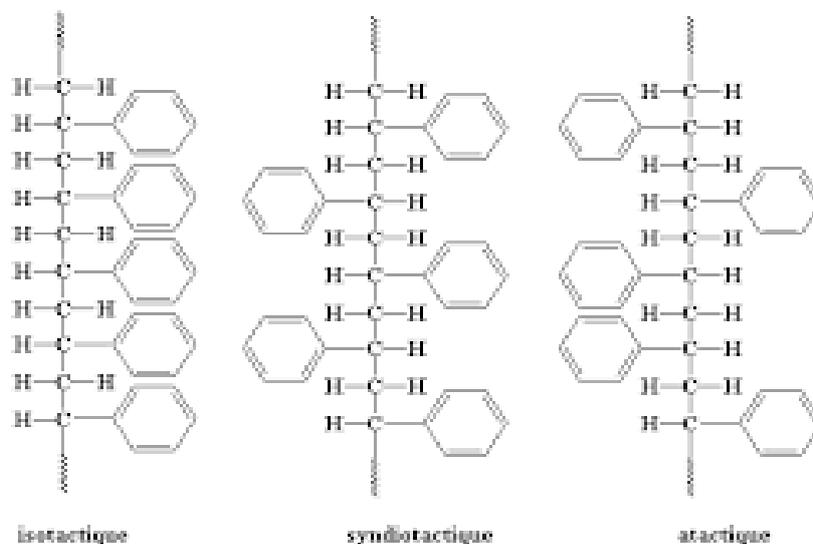


Figure I.3 : les trois formes du polypropylène.

Les propriétés du PP sont représentées dans le tableau suivant [25]

Tableau I.1 : propriétés du polypropylène

Propriétés	Unités	Valeurs
Masse volumique	g/cm ³	0.9 - 0.905
Contrainte à la rupture	MPa	30 – 35
Température de fusion	°C	174
Module d'élasticité	GPa	1.9
Indice de fluidité	g/10mn	2.5 – 50

I.2.2. Avantages et inconvénients

- **Avantage**

- Matériau bon marché.
- Chimiquement inerte.
- Sans danger pour les aliments (inodore et non toxique).
- Léger et durable.
- N'absorbe pas l'humidité.
- Classé comme isolant.
- Stérile et recyclable.

- **Inconvénients**

- Fragile (il peut se casser à basse température).
- Sensible aux UV.
- Perméabilité aux gaz (CO₂).

- Difficile à coller.

- Peut résister à l'oxydation par rapport au PE [25].

I.2.3. Applications

La consommation du polypropylène est de 6,4 millions de tonnes. Le textile tissé et non tissé et les films d'emballage représentent 60% du marché. L'automobile et l'emballage assurent de leur côté 31% des débouchés.

- **Textile**

Sous la forme de fibres et de filaments, le polypropylène est utilisé comme moquettes, tissus d'ameublement, le linge de maison, les vêtements de sports et de loisirs.

Sous la forme de non-tissés et de ouate, le PP est utilisé dans le secteur de l'hygiène. Le secteur de géotextiles est en développement dans diverses applications de travaux publics.

- **Emballage**

Le polypropylène est utilisé pour l'emballage des denrées alimentaires (margarines, crèmes glacées, bouteilles d'huile de table ...) pour sa perméabilité à la vapeur d'eau. Il est aussi utilisé pour l'emballage des textiles pour son aspect visuel et rigide. Et même dans les produits pharmaceutiques et cosmétiques.

- **Automobile**

Dans la carrosserie, le PP est adopté pour les pare-chocs, les panneaux de protection latéraux. Sous le capot, il est utilisé pour les bacs d'accumulateur, les conduites de chauffages ou de climatisation, les supports de batteries ou radiateurs.

Dans l'habitacle, pour les boîtes à gants, les éléments du tableau de bord, les supports de sièges... [26].

Chapitre II : méthodologie expérimentale

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

Toute étude scientifique nécessite au préalable, une mise au point d'une méthodologie et un matériel adéquat afin d'atteindre les objectifs assignés à celle-ci. Ce chapitre décrit la démarche adoptée pour la réalisation de ce travail fondée sur les techniques et méthodes employées au laboratoire.

II.1. Matériels et produits utilisés

II.1.1. Le polypropylène

Dans cette étude nous avons utilisé des films de polypropylène déjà fabriqués au laboratoire de chimie des matériaux par les étudiants **Farés Agsous** et **Lotfi Belkhier**, durant leur projet de fin d'étude en master 2 de l'année (2022 /2023).

Les échantillons de PP ont été obtenus par extrusion et moulage par injection du polypropylène, additivé avec du stéarate de sodium à différents taux (0,5%,1%,5% et 10%), de la farine de bois et un comptabilisant. Ensuite ces films ont subis un traitement thermique dans l'étuve à 70°C pendant 1452 heures. Voilà une photo des films de PP qu'on a utilisé ;



Figure II.1 : échantillons de PP utilisés.

II.1.2. le sol

Le sol utilisé dans ce travail est un sol issu de la décharge de Darguina située à environ 17 km de la mer, le choix de ce sol a été motivé par le fait que tous les déchets qu'ils soient organiques plastiques ou autres sont déversés dans cette décharge.

Dans les expérimentations sur le sol en laboratoire, on utilise généralement un sol « naturel » qui contient du sable, du limon, de l'argile, et de la matière organique. Le

prélèvement effectué correspond à la couche superficielle du sol où les microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés.

II.1.3. Le stéarate de sodium) ($C_{18}H_{35}NaO_2$)

Le stéarate de sodium est un matériau du savon végétal issu des huiles de noix de coco et de palme. On le qualifie souvent de sel de sodium provenant de l'acide stéarique, un acide gras naturel, de formule suivante :

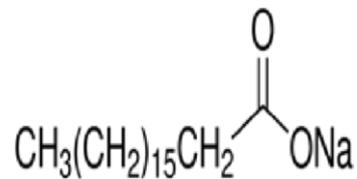


Figure II.2 : Formule du stéarate de sodium.

Il se présente généralement sous forme de poudre fine et blanche. Ces caractéristiques sont les suivantes :

- Masse molaire : $M = 306.46 \text{ g/mol}$;
- Température de fusion : $T_{\text{fus}} = 280^\circ\text{C}$.



Figure II. 3 : Stéarate de sodium.

II.1.4. Farine de bois (FB)

La farine de bois (FB) est un matériau lignocellulosique issu du bois qui se présente sous forme de particules dont les dimensions vont du nodule micrométrique à la taille d'un granulé de l'ordre du millimètre.

La farine de bois a suscité un intérêt important en tant que charge susceptible d'être incorporée dans les thermoplastiques commerciaux. Ce type de charge est caractérisé par une

faible densité, un module de Young élevé ainsi qu'une bonne résistance à l'abrasion. Elle possède aussi un caractère hydrophile qui peut être considéré comme un inconvénient, provoquant une incompatibilité entre la charge et la matrice hydrophobe (cas du PP) [27].



Figure II.4 : farine de bois.

II.1.5. Dessiccateur

Le dessiccateur est un équipement servant à mettre les substances à l'abri de l'humidité. Le modèle utilisé dans cette étude est constitué d'une cuve circulaire surmontée d'un couvercle, d'une pompe à vide munit d'un robinet servant à éjecter l'air contenu dans le dessiccateur.

L'ensemble est en verre épais en polycarbonate comme il est montré dans (la figure II.2).



Figure II.5 : dessiccateur utilisé.

II.2. Caractérisation du sol

Arrivé au laboratoire le sol a été séché puis tamisé à 2 mm, pour assurer une bonne aération des bactéries et pour éviter tout colmatage des particules de sol. Puis des analyses de caractérisation du sol ont été effectuées, ces analyses ont porté sur la granulométrie, la matière organique, le calcaire actif et la mesure du pH, ainsi que d'autres paramètres.

II.2.1. Analyses physico-chimiques

II.2.1.1. Humidité du sol

L'humidité est la quantité d'eau contenue dans un sol. Elle est mesurée par rapport à la quantité de terre sèche contenue dans un sol et elle est exprimée en pourcentage. La détermination de l'humidité permet d'établir l'horaire de l'irrigation pour éviter la chute de production.

La méthode consiste à prendre le poids d'un échantillon de terre avant et après séchage, la différence de poids correspond à la quantité d'eau [28].

Humidité ou teneur en eau :

$$H \text{ (en g)} = P_f - P_s$$

Taux d'humidité :

$$TH \text{ (en \%)} = [(P_f - P_s) \times 100] / P_s$$

Avec : P_f : Poids du sol frais. P_s : Poids du sol sec.

II.2.1.2. pH du sol

La mesure du pH a été réalisée selon la norme internationale ISO 10390 (1994) ; la méthode consiste à :

Peser 5g de terre séchée, les mettre dans un bécher de 100ml, puis ajouter 25ml d'eau distillée bouillie. Agiter pour 10 min avec un agitateur magnétique, puis laisser reposer 15 min,

Après avoir mesurer le pH de la solution, ajouter 1g de KCl pur et agiter pendant 5 min afin de dissoudre le sel. Enfin mesurer à nouveau le pH de la solution.

II.2.1.3. Granulométrie

L'analyse granulométrique consiste à classer les particules élémentaires minérales selon leurs dimensions, cette séparation permet de définir la nature de la texture du sol.

Une analyse granulométrique nous donne les pourcentages des différentes fractions minérales dans les échantillons du sol. Nous allons effectuer l'analyse granulométrique en utilisant la méthode de tamisage, dont le principe consiste en un passage à travers les mailles d'une toile métallique par agitation mécanique. Le nom donné aux particules de différentes tailles trouvées dans le sol n'est pas le même dans tous les pays [28].

Le tableau suivant présente un des systèmes les plus utilisés pour identifier les différents types de sol qui existe ;

Tableau II.2 : les éléments minéraux du sol.

Sols	Dimensions
Sable grossier	2 mm < Ø > 0,2 mm
sable fin	0, 2 mm < Ø > 0, 05 mm
Limons grossier	0, 05 mm < Ø > 0,02 mm
Limons fins	0,02 mm < Ø > 0,002 mm
Argile	Ø < 0,002 mm

II.2.2. Analyses biologiques du sol

II.2.2.1. Dosage du calcaire actif du sol

Le but du dosage de calcaire actif est de déterminer l'activité du calcaire et les conséquences que peut avoir l'excès de calcaire sur la structure du sol. Il se fait par une réaction modérée qui n'intéresse que les particules calcaires les plus fines ou la surface des particules grossières, d'où l'importance du respect des conditions conventionnelles d'agitation.

Pour le dosage du calcaire actif on utilise la propriété du calcium de se combiner aux oxalates pour donner de l'oxalate de calcium insoluble. L'excès de solution d'oxalate est ensuite dosé (oxalate d'ammonium) par une solution de permanganate de potassium en milieu sulfurique.



Mode opératoire :

Nous avons mis 10 g de terre fine dans un bécher de 400 ml. Puis on y a ajouté 250 ml d'oxalate d'ammonium (à 0,2 N) et on a agité durant 2 heures à l'agitateur magnétique, puis filtré la solution à l'aide d'un entonnoir en verre et du papier filtre dans un bécher de 400 ml. Ensuite avec une pipette nous avons prélevé 10 ml de liquide clair et on les a versé dans un bécher de 250 ml.

Nous avons ajouté 10 ml d' H_2SO_4 au (à 0,1 N). Puis on a chauffé la solution sur une résistance électrique sans dépasser 60 °C et on a placé le bécher sur un agitateur magnétique surmonté d'une burette graduée de 25 ml et contenant du permanganate de potassium.

Pour ainsi titrer par le permanganate de potassium jusqu'à l'obtention d'une couleur rose persistante et on a enregistré le volume V_1 du $KMnO_4$ versé.

Essai témoin :

On a titré de la même façon, 10 ml de la solution d'oxalate d'ammonium utilisé par du permanganate de potassium jusqu'à ce qu'on a u un rose persistant, puis on a enregistré le volume V_2 versé.

La différence ($V_1 - V_2$) correspond à la quantité d'oxalate de calcium précipité, c'est-à-dire à la quantité d'oxalate d'ammonium qui a réagi avec le calcaire actif. Le pourcentage du calcaire actif est obtenu par :

$$\% \text{ Ca} = (V_1 - V_2) \times 1.25$$

II.2.2.2. Dosage de la matière organique du sol (Méthode Anne)

Le dosage consiste à déterminer le pourcentage du carbone organique et le pourcentage de la matière organique qui conditionne les propriétés physico-chimiques du sol.

On oxyde le carbone organique de notre échantillon avec le bichromate de Potassium.

L'excès de bichromate non réduit par le carbone organique est alors titré par une solution de sel de MOHR.

Le titrage se fait en présence d'un indicateur coloré de diphénylamine, qui vire au vert foncé lorsque l'excès de bichromate est réduit.

Mode opératoire :

Peser 1 g de terre fine (broyée), mettre cette terre dans un ballon de pyrex de 250 ml. Ajouter à l'aide d'une pipette avec poire 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ à 8 % et 15 ml de H_2SO_4 concentré pur.

Relier le ballon au réfrigérant ascendant, Ouvrir le robinet d'eau. Chauffer à l'aide du chauffe ballon, dès que la solution commence à bouillir, attendre 5 minutes exactement, puis enlever le ballon du réfrigérant et le laisser refroidir.

Transvaser à l'aide d'un entonnoir et d'une pissette le contenu du ballon dans une fiole jaugée de 100 ml en le rinçant plusieurs fois avec un peu d'eau distillée. Ajuster avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, agiter bien et laisser reposer la fiole pendant 40 min. Prélever à l'aide d'une pipette avec poire 20 ml du surnageant dans un bêcher de 400 ml, compléter avec l'eau distillée jusqu'à 200 ml, puis ajouter 1,5 g de NaF qui rend le virage plus sensible. Ajouter 4 à 6 gouttes de diphénylamine, effectuer le titrage avec une solution de sel de MOHR à 0,2 N. La liqueur primitive, brun noirâtre ou violette vire au vert (virage très sensible). On trouve y ml de sel de MOHR utilisé.

La formule chimique du sel de MOHR est la suivante : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

Essai témoin :

Procéder de la même façon en remplaçant la terre par un sol calciné, le sol a été calciné dans un four à moufle à 900°C pendant cinq heures.

On trouve x ml de sel de MOHR utilisé.

Calculs :

1 ml de solution de MOHR correspond à 0,615 ml de C, donc C de la prise d'essai est :

$$C = (X-Y) \times 0,615 \times 5$$

5 : facteur de dissolution.

$$C (\%) = (X-Y) \times 0,615 \times 5 \times 100 \div m$$

m : poids de la terre en (mg).

Résultat en pourcentage (%) :

On admet que la matière organique représente 1,72 fois la masse de Carbone.

Alors le pourcentage en matière organique du sol est :

$$\text{M.O} = (X-Y) \times 0,615 \times 5 \times 1,72$$

$$\text{MO} (\%) = C (\%) \times 1,72$$

Le tableau ci-dessous représente la distribution des types de sols par rapport au taux de la matière organique qu'ils contiennent.

Tableau II.3 : types de sols par rapport au pourcentage de la matière organique.

Taux de M.O. (%)	Terre
< 1	Sol très pauvre
1 à 2	Pauvre
2 à 4	Moyenne
> 4	Riche

II.3. Méthodes expérimentales :

II.3.1. Enfouissement des échantillons dans le sol

Nous avons placé 1000 g de sol mélangé à 100 g de compost au fond du dessiccateur et on a ajouté 20 ml de phosphate d'ammonium ((NH₄)₂ HPO₄), (4,72 g/L).

Puis on a amendé le sol avec de l'eau distillée pour amener la teneur en humidité à 70%, on a bien mélangé. On a enfui 10 films de PP à différents taux de pro-oxydants dans cette terre à une profondeur de 2 cm.

Après avoir placé la plaque perforée, on a mis deux béchers de 250 ml dessus l'un contenant 100 ml d'hydroxyde de potassium (KOH), (0,5N). L'autre contenant 150 ml d'eau distillée.

Puis on a remis le couvercle et éjecté l'air contenu dedans à l'aide d'une pompe à vide, puis on a fermé le robinet et on a mis ce dessiccateur à de la lumière.

Dessiccateur témoin :

Même chose que pour le premier dessiccateur, sauf que dans celui-ci on a mis la terre sans les échantillons. L'image suivante illustre l'emplacement des échantillons dans le sol ;

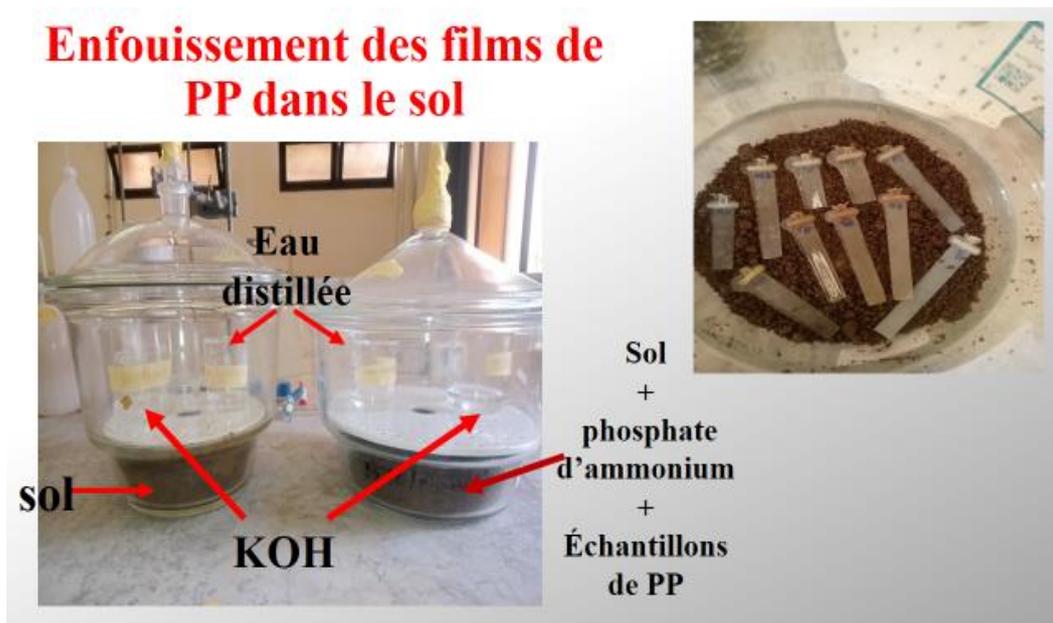
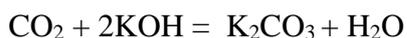


Figure II.6 : dessiccateurs avec les films polypropylène enfouis dans le sol et dessiccateur témoin.

II.3.2. Analyse du dioxyde de carbone

C'est l'un des tests qui nous renseigne s'il y'a dégradation du PP. le dioxyde de carbone (CO_2) produit lors de la biodégradation réagit avec l'hydroxyde de potassium (KOH) et forme le carbonate de potassium (K_2CO_3) selon la réaction suivante :



La quantité de dioxyde de carbone produite est déterminée en titrant l'hydroxyde de potassium avec l'acide chlorhydrique HCl (0,05N). Jusqu'à un point final de phénolphtaléine.

Mode opératoire :

Dans un bécher de 100 ml on a versé 20 ml de la solution de KOH (0,5N) déjà incubé pendant un intervalle de temps bien définit. Puis nous avons ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine (indicateur coloré). On a rempli une burette de 25 ml avec HCl (0,25N) et on a procédé au titrage jusqu'à la disparition de la couleur rose.

Essai témoin :

On a titré de la même façon l'hydroxyde de potassium incubé dans le deuxième dessiccateur (dessiccateur témoin).

II.3.3. Analyses physico-chimiques des échantillons de PP**II.3.3.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie IRTF permet de relever des informations sur la structure chimique des polymères traités. A chaque longueur d'onde correspond, une fonction chimique spécifique qui apparaît dans le spectre sous forme de pic. Dans notre étude, cette technique nous permettra de connaître la nature des groupements carbonyles présents dans nos échantillons, Cependant, il est difficile de quantifier leur teneur par cette technique [29].

C'est pourquoi nous nous sommes orientés tout simplement, à comparer les spectres des systèmes étudiés pour se renseigner sur les modifications affectant leur structure chimique lors du phénomène de biodégradations. Lors de cette étude nous avons utilisé un spectromètre IRTF dont les conditions opératoires sont :

- Nombre de scans : 10.
- Résolution : 0,5 cm^{-1} .
- Domaine de fréquence : (390-4000 cm^{-1}).

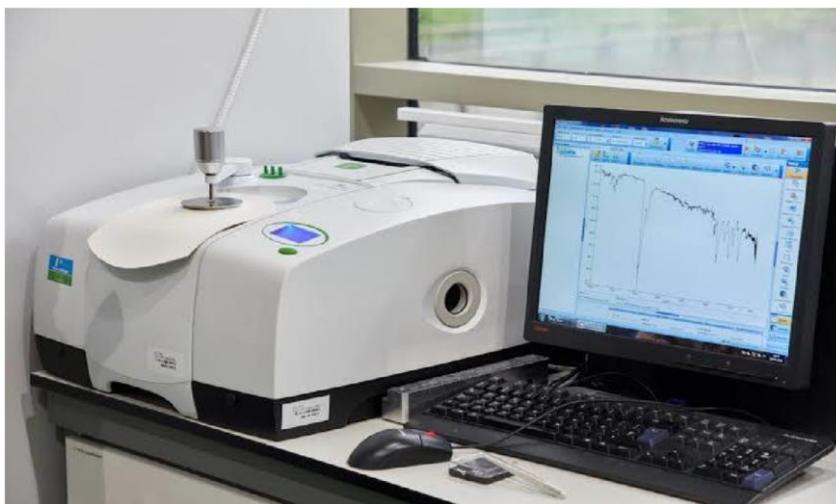


Figure II.7 : Appareil infra rouge à transformée de fourrier.

II.3.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Quand un échantillon cristallin est exposé à un faisceau de rayons X, il reçoit des faisceaux diffractés dont les écarts angulaires avec le faisceau incident indiquent les plans cristallins qu'il renferme et leurs distances spécifiques. Ce sont des faisceaux diffractés. Identifiés à l'aide de plaques photographiques ou de détecteurs appropriés.

On peut représenter les corps cristallins en utilisant des plans réticulaires parallèles avec des indices de Miller de hkl et une distance interplanaire de hkl. En raison de leur structure interne périodique, lorsque les plans hkl sont frappés par un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ sous un angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau [30]. Comme on peut le voir sur cette figure ;

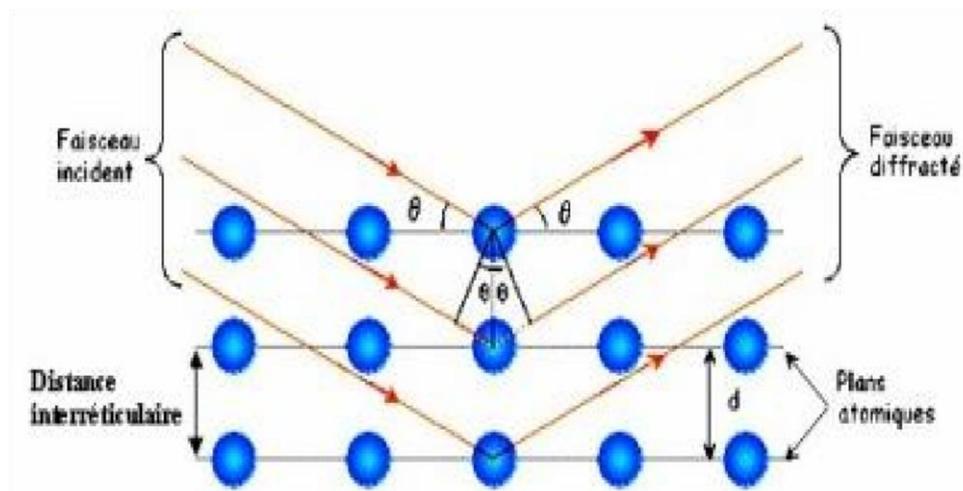


Figure II.8 : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Les conditions de diffraction à respecter pour que les faisceaux réfléchis se transforment en un mono-faisceau détectable sont définies par la relation de Bragg qui relie l'écart entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence.

$$2d \sin \theta_{hkl} = n \lambda_{hkl}$$

θ : représente l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

λ : représente la longueur d'onde du faisceau incident.

n : représente un nombre entier qui correspond à l'ordre de diffraction.

d : représente la distance entre les réticules, présente dans le matériau.

Chapitre III : Résultats & discussions

III.1. Caractérisation du sol

Les tableaux ci-dessous présentent les caractéristiques du sol utilisé obtenus lors des différentes analyses :

Tableau III.1 : Composition du sol utilisé (granulométrie).

Composant	Pourcentage (%)
L'argile	29,5%
Limon fin	30%
Limon grossier	18%
Sable fin	13,4%
Sable grossier	9,1%

Tableau III.2 : Caractérisation du sol utilisé.

Paramètres du sol	Teneurs
pH	7,37
Humidité	17.64%
Calcaire actif	20%
Carbone organique	1,61%
Matière organique	2,78%

D'après les résultats des tableaux (III.1, III.2), il est évident que le sol qu'on a utilisé dans notre étude est un sol **limono-argileux** et on peut aussi dire que c'est sol moyen en matière organique (il ne contient pas beaucoup de micro-organismes).

III.2. Caractérisation des échantillons

III.2.1. Détermination du pourcentage du dioxyde de carbone

Le taux de dioxyde de carbone émis est calculé de la manière suivante :

$$\text{CO}_2 (\%) = [(0,25N \times V_{\text{HCl}} \times 12) \times 100] / 1,61$$

Où (1,61) est le pourcentage de carbone dans le sol (C%).

La figure ci-dessous illustre le taux de CO₂ dégagé pendant la période d'enfouissement dans le sol :

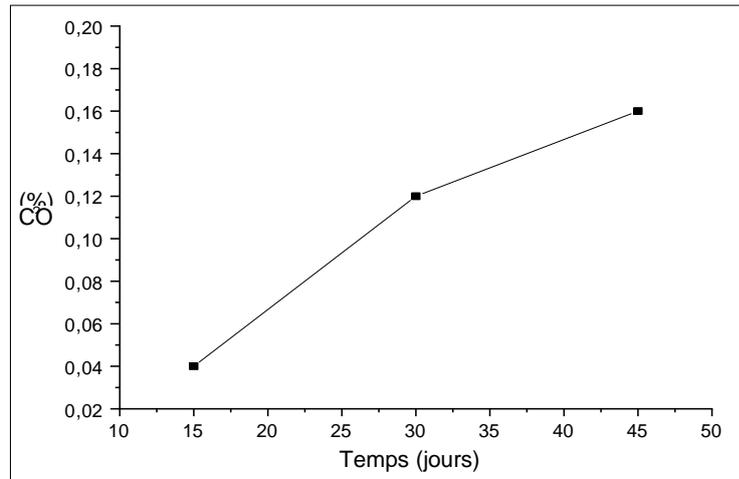


Figure III.1 : Variation du taux de CO₂ après enfouissement dans le sol.

Selon cette illustration, on constate une hausse du taux de dioxyde de carbone au fil du temps. Cette augmentation indique une émission de CO₂ par les microorganismes présents dans le sol, cela suggère probablement un début de dégradation biologique des échantillons de polypropylène.

III.2.2. Résultats de diffraction des rayons X (DRX)

Les (figures III.2, III.3, III.4 et III.5) ci-dessous représentent les spectres DRX des échantillons de PP aux taux de pro-oxydant (0%, 0,5%, 1%) de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol.

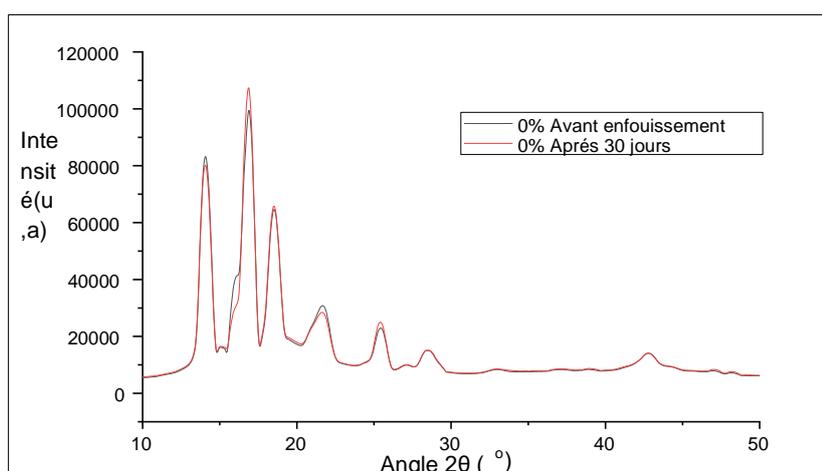


Figure III.2 : Diffractogrammes des rayons X pour l'échantillon de PP à 0% de pro-oxydant avant et après l'enfouissement dans le sol.

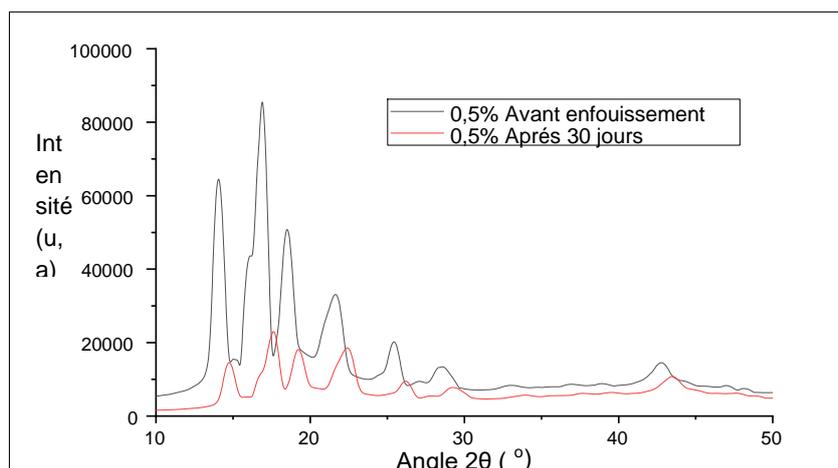


Figure III.3 : Diffractogrammes des rayons X pour l'échantillon de PP à 0,5% de pro-oxidant avant et après l'enfouissement dans le sol.

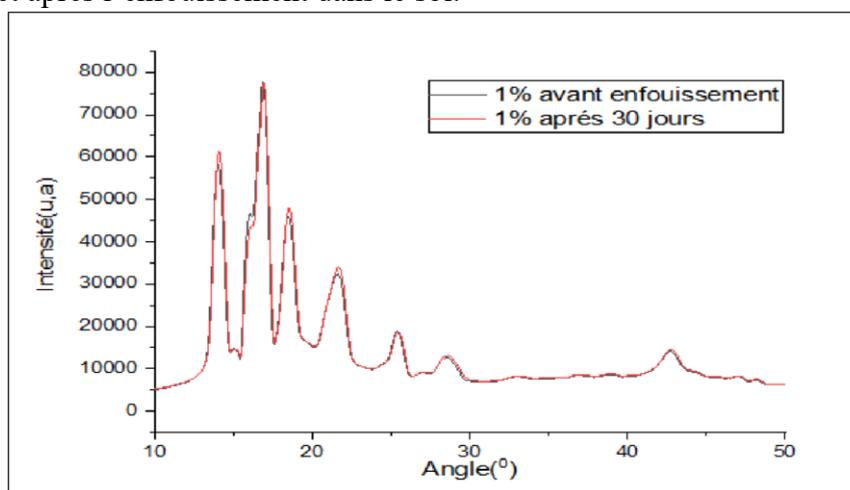


Figure III.4 : Diffractogrammes de diffraction des rayons X pour l'échantillon de PP à 1% de pro-oxidant avant et après l'enfouissement dans le sol.

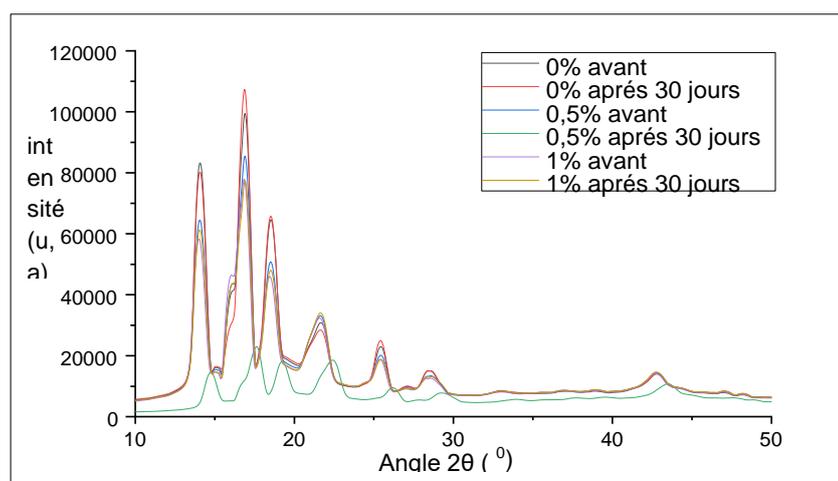


Figure III.5 : Diffractogrammes des rayons X pour l'ensemble des échantillons de PP à (0%, 0,5% et 1%) de pro-oxidant avant et après l'enfouissement dans le sol.

Taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité est calculé par la relation suivante :

$$X_c = A_c / A_t = A_c / (A_c + A_a) \times 100$$

Où :

A_c : La surface engendrée par la phase cristalline.

A_a : la surface engendrée par la phase amorphe et A_t la surface totale [31].

Les résultats de ce calcul nous ont permis d'obtenir l'illustration ci-dessous, la (figure III.6) représente le taux de cristallinité des échantillons Pendant la période d'enfouissement à des niveaux différents de pro-oxydant.

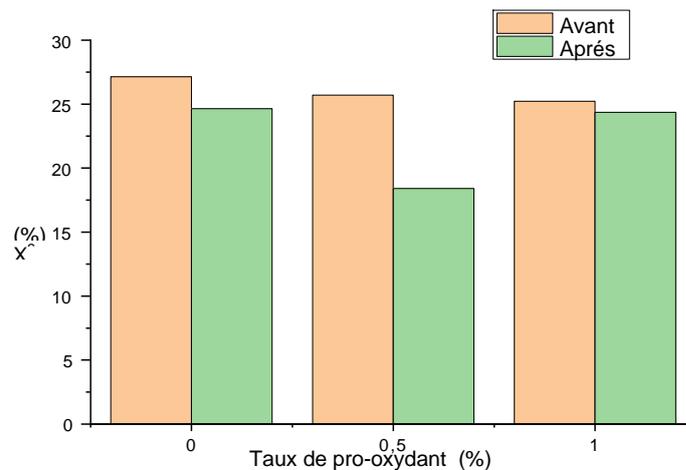


Figure III.6 : pourcentage de cristallinité en fonction du temps d'enfouissement et du taux de pro-oxydant.

Discussion :

Les diffractogrammes des rayons X nous renseignent sur l'évolution de la cristallinité. Ces spectres montrent des régions larges et dispersées qui représentent la phase amorphe et des pics de diffraction très fins et intenses qui représente la phase cristalline. Ces résultats révèlent une structure semi-cristalline du polypropylène.

Après analyse des spectres de DRX on voit que l'intensité des pics diminue avec le temps d'enfouissement et on remarque aussi que cette diminution est plus significative pour l'échantillon à 0,5% de pro-oxydant. Par contre pour le film à 0% de pro-oxydant on a un pic à ($2\theta = 17^\circ$) qui devient légèrement plus intense après les 30 jours d'enfouissement.

La présentation graphique indique que la cristallinité des échantillons mis dans le sol diminue au cours du processus de la biodégradation, surtout pour le 0,5% (où la diminution est plus importante), ce qui est conforme à la littérature [32].

III.2.3. Résultats IRTF

• Caractérisation des différents échantillons avant et après enfouissement par

Spectroscopie infrarouge :

Le PP (polypropylène) présente généralement des bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge (IR) moyen et lointain. Ces bandes d'absorption sont principalement dues aux vibrations des liaisons chimiques présentes dans la structure moléculaire du polypropylène.

Dans le but de bien comprendre le processus de biodégradation qui s'est déroulé nous avons effectué une comparaison entre les deux spectres des échantillons vieillis et celui du polypropylène d'origine (Figure III.7).

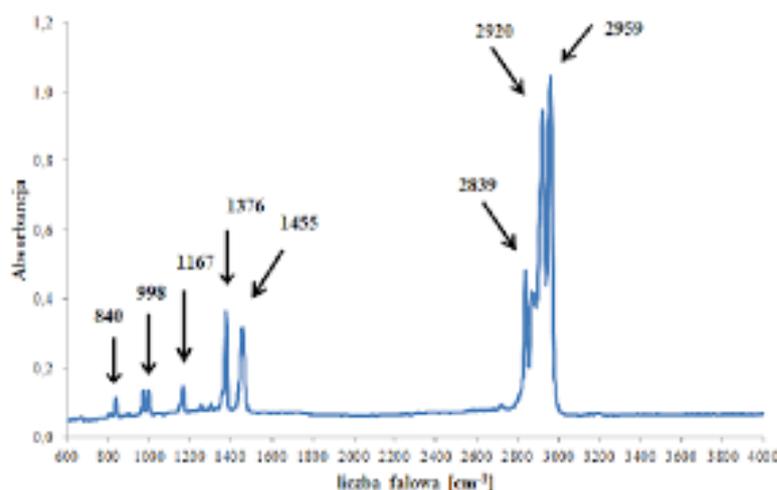


Figure III.7 : spectre infrarouge du polypropylène vierge.

Le spectre du PP vierge qu'ayant subi aucun traitement, présente deux bandes d'absorption à 2955-2840 cm^{-1} , qui correspondent aux élongations asymétriques des liaisons C-H dans les groupements CH_3 , et une bande d'absorption à 1465-1377 cm^{-1} correspondant aux déformations des liaisons C-H des groupements CH_3 [33].

Les figures ci-dessous représentent les spectres IRTF des films de PP à (0%, 0,51%, 1%, 5% et 10% du stéarate de sodium) et ceux mélangés aussi à la farine de bois, obtenus avant et après des périodes d'enfouissement dans le sol.

La figure suivante représente les résultats de l'IR pour l'échantillon (0%) de stéarate de sodium seule ;

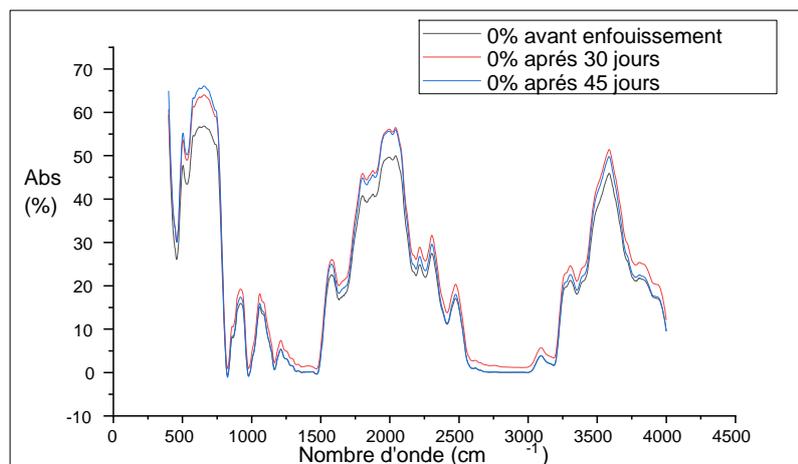


Figure III.8 : spectres infrarouges du pp + 0% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol.

Discussion :

En examinant de manière qualitative l'ensemble des spectres avant enfouissement dans le sol, on remarque qu'en plus des bandes caractéristiques du PP il y a l'apparition de nouveaux pics :

- Pic à 1058-1219 cm⁻¹, correspondant à la vibration de la fonction éther (C-O).
- Pic à 904 cm⁻¹, qui signifie une déformation des C-H de (-CH=CH-) de l'isomère E.
- Pic à 650-770 cm⁻¹, qu'on attribue à C-H de (-CH=CH-) de l'isomère Z.
- Pic entre 3300 et 3700 cm⁻¹, correspondant aux bandes hydroxyles.

Cette illustration représente les résultats IR de PP à 0,5% de stéarate ;

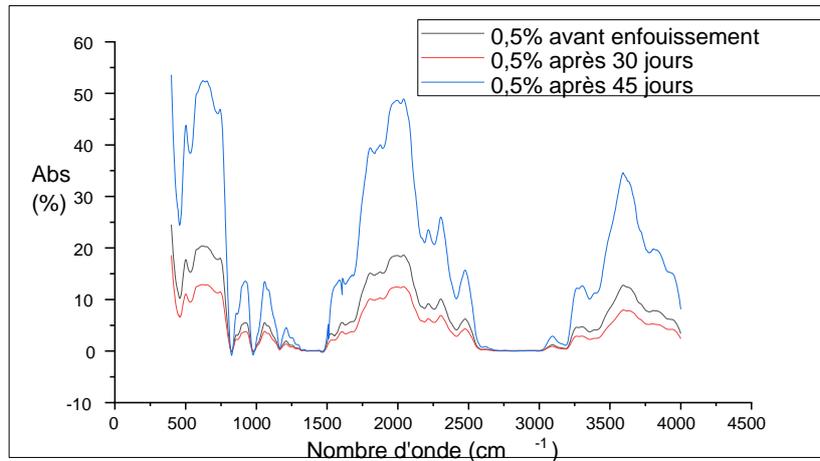


Figure III.9: spectres infrarouges du pp + 0,5% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol.

- On remarque l'augmentation des pics au niveau de la bande située entre 1700 et 2500 cm⁻¹ qui correspond aux C=O carbonyle, Ces résultats sont plus quantitatives pour l'échantillon à 0,5% du pro-oxydant.

La figure qui suit représente le spectre IR de l'échantillon de PP au taux de 1% de stéarate de sodium ;

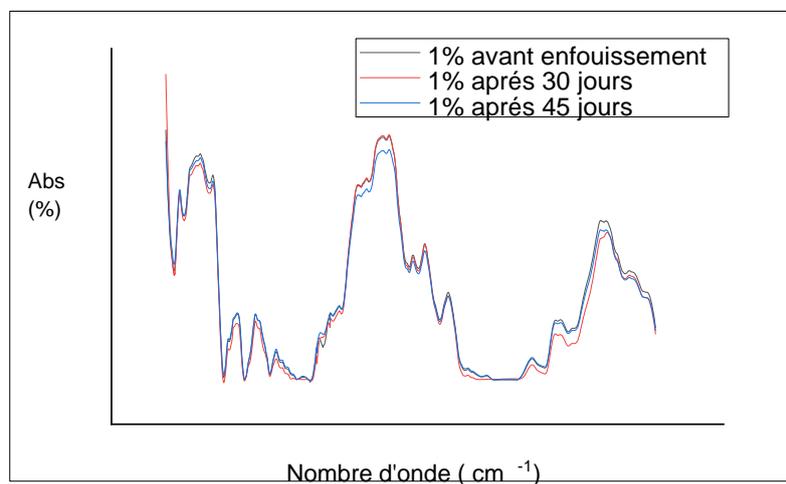


Figure III.10: spectres infrarouges du pp + 1% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol.

La figure III.11 illustre le spectre IR du film de PP à 5% de stéarate de sodium ;

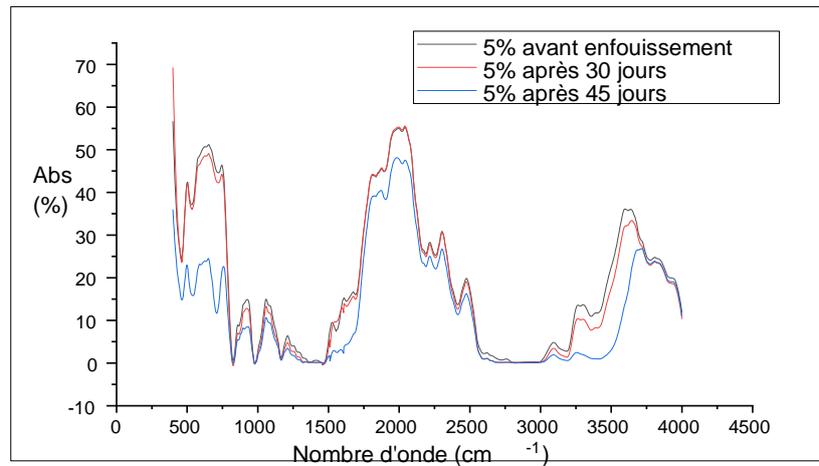


Figure III.11: spectres infrarouges du pp + 5% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol.

Discussion

Concernant les échantillons à 5% de pro-oxydant on a la disparition des bandes d'absorption

C=O situées à 1700 cm^{-1} au bout de 45 jours d'enfouissement, ces groupements sont des produits de la thermo-oxydation. Et on note une diminution des bandes d'absorption surtout celles des hydroxyles et des insaturations. En effet dans l'oxo-biodégradation il y a formation de groupements fonctionnels tels que les carbonyles, les carboxyles...suite à la scission des chaînes dans la première phase, puis assimilation de ces groupements par les microorganismes.

La figure suivante représente les résultats de l'IR pour l'échantillon à 10% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol ;

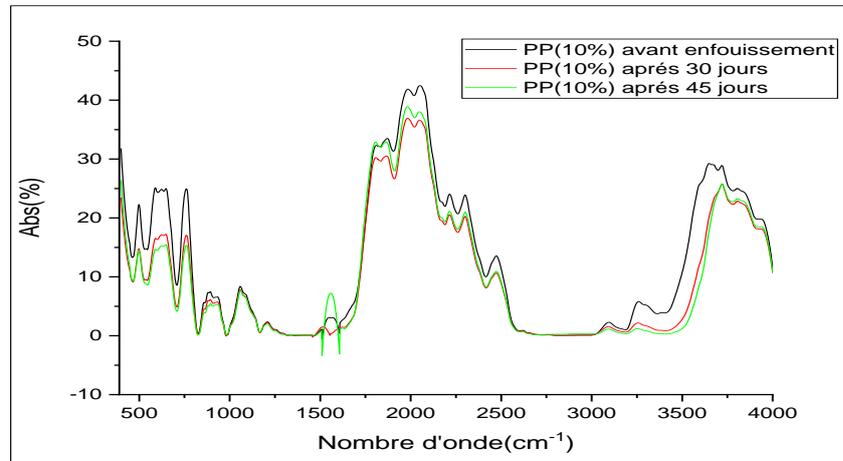


Figure III.12: spectres infrarouges du pp + 10% de stéarate de sodium avant et après enfouissement dans le sol.

Les figures suivantes représentent les résultats de l'infrarouge pour les échantillons à différents taux de pro-oxydant (0%, 0,5%, 1%, 5% et 10% de stéarate de sodium) mélangés à de la farine de bois.

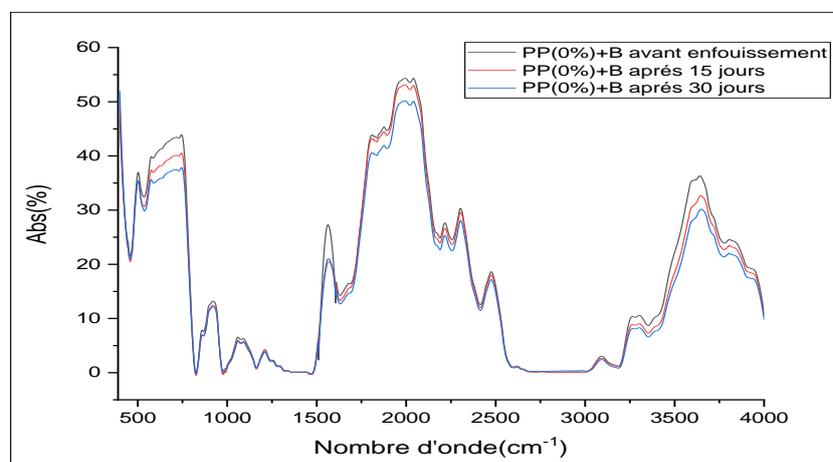


Figure III.13: spectres infrarouges du pp à 0% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol.

La figure (III.14) représente le spectre infrarouge des films de PP à 0,5% de stéarate de sodium plus de la farine de bois ;

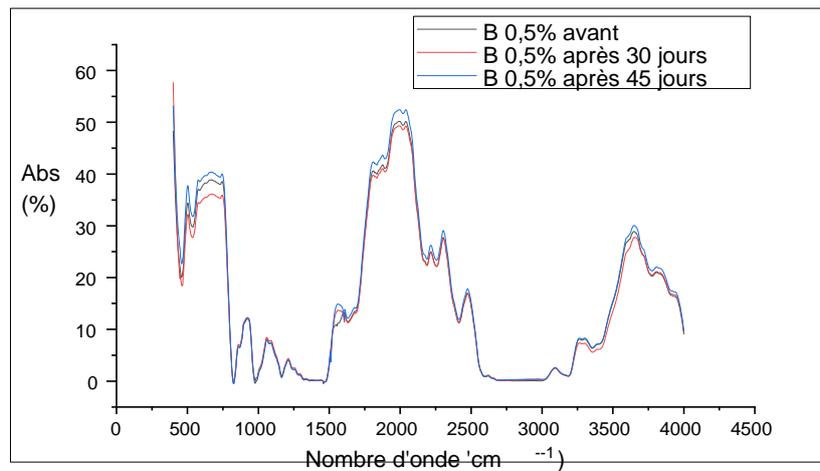


Figure III.14: spectres infrarouges du pp à 0,5% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol.

Discussion

On constate la présence des bandes d'absorption des carbonyles pour les échantillons à 0,5% de pro-oxydant (avec ou sans farine de bois), qui augmentent au cours du temps d'enfouissement dans le sol. Dans ce cas il y'a prédominance de la scission de chaîne par rapport à la biodégradation par les microorganismes [34].

La figure ci-dessous représente les résultats IR pour l'échantillon à 1% de stearate de sodium avec farine de bois.

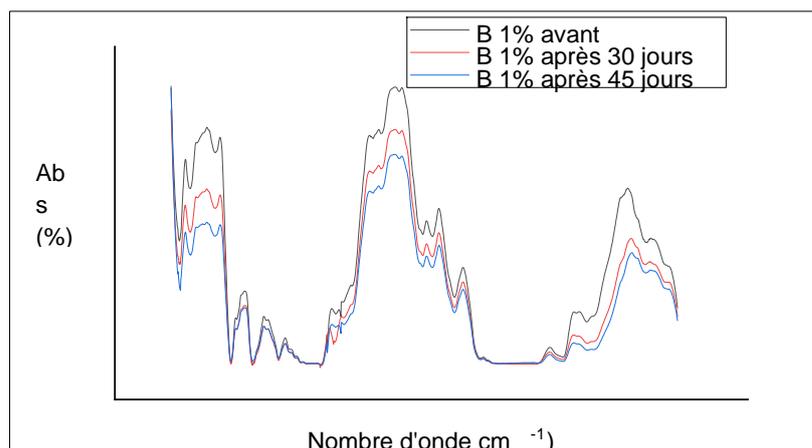


Figure III.15: spectres infrarouges du pp à 1% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol.

Discussion

Les spectres des films à 1% de pro-oxydant (avec ou sans farine de bois) montrent des groupements C=O, on constate une faible diminution des autres pics au cours du temps de biodégradation.

La figure suivante illustre les spectres IR du PP à 5% de stéarate plus farine de bois ;

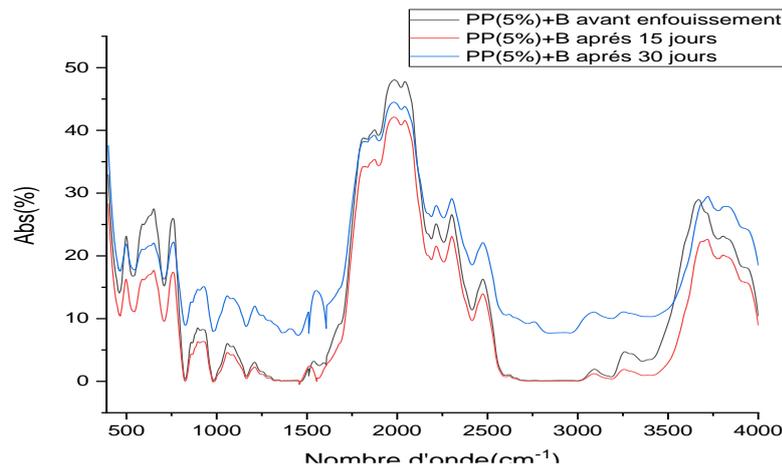


Figure III.16: spectres infrarouges du pp à 5% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol.

Discussion

Les échantillons à 5% de pro-oxydant mélangés à la farine de bois, présentent une bande à 2750 cm^{-1} qui disparaît au bout de 45 jours. Ce sont des O-H carboxyliques, leur apparition indique les scissions de chaînes continues dans le sol, puis ces groupements sont assimilés par les microorganismes. Il en est de même pour la bande de vibration des C-O à 1413 cm^{-1} .

La figure III.17 représente les résultats de l'IR pour l'échantillon de PP à 10% de pro-oxydant plus farine de bois avant et après enfouissement dans le sol ;

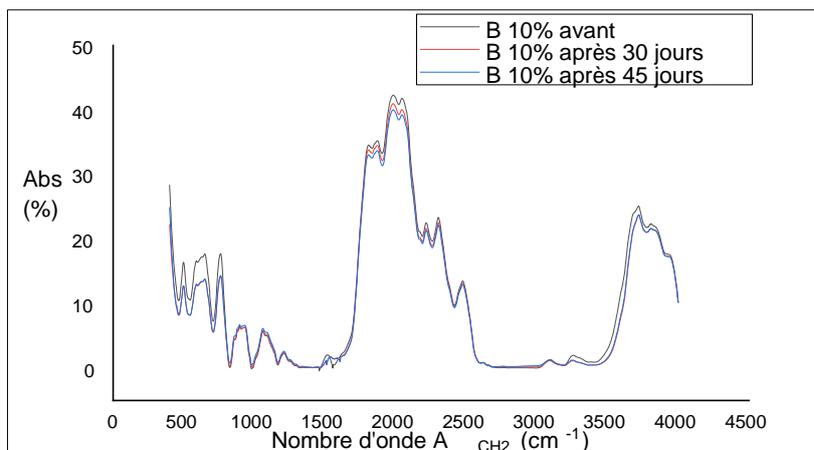


Figure III.17: spectres infrarouges du pp à 10% de stéarate de sodium + de la farine de bois avant et après enfouissement dans le sol.

Discussion

Pour les échantillons à 10% de pro-oxydant avec ou sans la farine de bois il n'y a pas de différence notable dans bandes d'absorption. On déduit qu'un taux élevé de pro-oxydant n'influe pas sur la biodégradation du polypropylène.

Indice de carbonyle (IC) :

Pour donner plus de sens aux résultats trouvés précédemment, on a calculé l'indice de carbonyle pour les différents spectres étudiés :

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

$$I_c = A(C=O) / A(CH_2).$$

Avec :

$A(C=O)$: absorption des carbonyles.

$A(CH_2)$: absorption de référence de groupement méthyliques.

Les valeurs de l'indice de carbonyle calculé pour les échantillons enfouis sont représentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.3 : indice de carbonyle pour les films de PP avant et après enfouissement dans le sol.

Echantillons	0%	0,5%	1%	5%	10%	0%+B	0,5%+B	1%+B	5%+B	10%+B
Avant enfouissement	0,247	0,256	0,268	0,275	0,280	0,270	0,260	0,265	0,275	0,265
Après 30 jours	0,276	0,259	0,280	0,295	0,314	0,285	0,300	0,253	0,300	0,275
Après 45 jours	0,302	0,300	0,298.	0,325	0,310	0,304	0,412	0,245	0,313	0,286

La biodégradation ne se passe pas de la même manière dans tous les échantillons, tout fois les constatations faites dans l'interprétation des spectres infrarouge confirment les résultats de l'indice de carbonyle. Car comme nous pouvons le remarquer l'indice de carbonyle pour les échantillons de PP au taux de stéarate de sodium de 5% et de 1% + farine de bois diminu avec le temps d'enfouissement dans le sol.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est de tester la capacité des microorganismes d'un sol à dégrader quelques films en polypropylène avec différents taux d'agent pro-oxydant, et ceux contenant de la farine de bois. Ces formulations ont été déjà soumises à un traitement thermique dans une étuve à une température de 70 °C durant 58 jours.

Ce travail consiste à enfouir dix échantillons de polypropylène à une profondeur de deux (2cm) pendant une période de 45 jours dans un dessiccateur rempli de terre prélevée dans une décharge à Darguina. Ensuite, chaque film de plastique a été prélevé tous les quinze jours pour évaluer la biodégradabilité des matériaux étudiés.

Les diverses méthodes d'analyse, qu'on a utilisé nous ont permis de connaître les caractéristiques de notre sol et de comprendre le processus de la biodégradation.

L'étude des échantillons a montré la présence d'une activité bactérienne expliquée par l'augmentation du taux de dioxyde de carbone dégagé au fil du temps d'enfouissement.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF ont démontré la modification de la structure des échantillons analysés, surtout quand le taux de stéarate de sodium est égal à 5% de masse, confirmant ainsi l'aptitude du polypropylène oxo-biodégradable à la biodégradation.

En général l'ajout de la farine de bois n'influe considérablement pas sur la biodégradation du polypropylène, certaines fonctions apparus après thermo-oxydation ont disparus suite à l'enfouissement dans le sol.

La diffraction des rayons X (DRX) apporte une contribution aux résultats discutés lors des analyses infrarouges en montrant une diminution du taux de cristallinité des échantillons pendant la période d'enfouissement.

Après avoir examiné tous ces résultats, il est possible de conclure que l'ajout d'un agent pro-oxydant comme le stéarate de sodium en particulier le 5% en masse, favorise et améliore la dégradation biologique du polypropylène. De plus, nous pensons que la thermo-oxydation a beaucoup aidé dans l'accélération du processus de la biodégradation du PP.

Dans le but d'approfondir cette étude, nous proposons d'abord de prolonger la durée d'enfouissement, afin de voir si les microorganismes arriveront à assimiler les films à base de pro-oxydant considérablement. Et d'essayer plus de techniques d'analyses pour avoir plus de

précision sur le déroulement de ce phénomène, car la biodégradation est complexe vue les nombreuses réactions qui s'y déroulent.

Références bibliographiques

1. Carrega, M., *Rappels sur l'histoire et les propriétés particulières des polymères*. Actualité Chimique, 2002(3): p. 173-174.
2. Mercier, J.P. and E. Maréchal, *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*. Vol. 13. 1996: PPUR presses polytechniques.
3. Hawkins, W.L., *Polymer degradation*, in *Polymer degradation and stabilization*. 1984, Springer. p. 3-34.
4. Grassie, N. and G. Scott, *Polymer degradation and stabilisation*. 1988: CUP Archive.
5. Sergent-Engelen, T., et al., *Improved cultivation of polarized animal cells on culture inserts with new transparent polyethylene terephthalate or polycarbonate microporous membranes*. Biotechnology techniques, 1990. **4**: p. 89-94.
6. Emanuel, N.N.M. and A.L. Buchachenko, *Chemical physics of polymer degradation and stabilization*. Vol. 1. 1987: VSP.
7. Khelili Siham, H.H., *Etude d'un nouveau polymère biodégradable issue de l'huile de tournesol*. 2016.
8. Platt, D., *Biodegradable polymers: Market Report*. Shropshire, UK: Smithers Rapra Limited. 2006.
9. Smith, R., *Biodegradable polymers for industrial applications*. 2005: CRC press.
10. Soccilingame, L., *Étude des scénarios de fin de vie des Biocomposites: Vieillessement et Retransformation de Biocomposites PP/Farine De bois et PLA/Fibres de lin*. 2014, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc.
11. Rabetafika, H.-N., M. Paquot, and P. Dubois, *Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique*. Biotechnologie, agronomie, société et environnement, 2006. **10**(3).
12. Maignien, R. and R. Maignien, *Manuel de prospection pédologique*. Vol. 11. 1969: ORSTOM.
13. Ph, D., *Introduction à la science du sol*. Sol, Végétation Environnement. Dunod (Ed) Paris, 2001.
14. Michel, V., *Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost*. 2005, Université de Reims Champagne Ardenne.
15. VERRIER, P., *Adjuvants des plastiques: Plastifiants*. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, 1992. **2**(A3231): p. A3231. 1-A3231. 12.
16. Zaki, O., *Contribution à l'étude et la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène*. 2008, Université Paris-Est.
17. Ojeda, T.F., et al., *Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes*. Polymer degradation and stability, 2009. **94**(6): p. 965-970.
18. Koutny, M., et al., *Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009. **63**(3): p. 354-357.
19. Abrusci, C., et al., *Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal-and photo-degraded low density polyethylene mulching films*. International biodeterioration & biodegradation, 2013. **83**: p. 25-32.
20. Renaut, N., *Amélioration des propriétés thermomécaniques et ignifuges du polypropylène: applications aux matériels électriques*. 2008, Lille 1.
21. Alshaiban, A., *Propylene polymerization using 4th generation Ziegler-Natta catalysts: polymerization kinetics and polymer microstructural investigation*. 2011.
22. Guero, G., *Étude du vieillissement physique et chimique du polypropylène*. 2006, École de technologie supérieure.

23. Ba, M., *Etude comparative des caractéristiques des bétons hydrauliques et des bétons bitumineux à base de granulats de basaltes de Diack et de quartzites Ndiouck de Bakel*. Sciences Appliquées et de l'Ingénieur, 2015. **1**(2): p. 57-64.
24. Boubekri, K., *Propriétés mécaniques des nanocomposites à base de polypropylène*. 2006.
25. Duval, C., *Polypropylènes (pp)*. 2004: Ed. Techniques Ingénieur.
26. Marzouk, B. and A.B. Mahdi, *Etude de la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle soumis à un vieillissement thermique*. 2009, Université Mouloud Mammeri.
27. Ellouze, A., B. Elleuch, and M. Medhaffar, *Valorisation du Grignon d'Olives: utilisation comme charge dans le PP*. 2016: Éditions universitaires européennes.
28. BESSAÏH, A., *Etude éco biochimique et morpho métrique d'atriplex canesens peuplant artificiellement les zones steppiques d'Algérie occidentale cas d'Ain Skhouna de la wilaya de Saïda*. 2015.
29. Amiel, C., *Potentialités de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'identification et la caractérisation de bactéries d'implication laitière*. 2000, Caen.
30. Jenkins, R. and R.L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*. Vol. 138. 1996: Wiley Online Library.
31. Sreenivasan, V., et al., *Microstructural, physico-chemical and mechanical characterisation of Sansevieria cylindrica fibres—An exploratory investigation*. Materials & Design, 2011. **32**(1): p. 453-461.
32. Abd El-Rehim, H., et al., *Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **163**(3): p. 547-556.
33. Kissin, Y.V., V. Tsvetkova, and N. Chirkov, *The stereoregularity of polypropylene from IR and NMR data*. European Polymer Journal, 1972. **8**(4): p. 529-546.

34. Décridaud-Calmon, A., *Évaluation objective de la biodégradabilité des matériaux polymères: mise au point d'une méthode et d'un dispositif instrumental*. 1998, Toulouse, INPT.

Résumé

Dans cette recherche, notre attention a été portée sur l'étude de la capacité des additifs pro-oxydants à améliorer la capacité de la biodégradation du polypropylène (PP) en étant déjà thermo-oxydés. Afin d'accomplir cela, dix variétés de films en polypropylène mélangés à un d'agent pro-oxydant (en poids de 0%, 0,5%, 1%...) et de la farine de bois, qui ont déjà subis une thermo-oxydation ont été placées dans un sol pendant une période de deux mois.

Afin de suivre l'évolution de la dégradation biologique des échantillons de PP, des prélèvements réguliers ont été effectués et accompagnés d'analyses biologiques et physicochimiques pour le matériel et l'environnement (mesure du pH, variation du taux de dioxyde de carbone, spectroscopie infrarouge, DRX, etc.).

L'analyse des différents résultats obtenus a montré que 5% du pro-oxydant de stéarate de sodium suffit pour avoir un début de biodégradation, que la farine de bois a peu d'influence sur ce processus et que la thermo-oxydation dans ce cas a accélérée cette biodégradation.

Mots clés : polypropylène, sol, biodégradation, polymère, pro-oxydant.

Abstract

In this research, our attention was focused on studying the ability of pro-oxidant additives to improve the biodegradation capacity of polypropylene (PP) by being already thermo-oxidized. In order to accomplish this, ten varieties of polypropylene films mixed with a pro-oxidant agent (by weight of 0%, 0.5%, 1 %...) and wood flour, which have already undergone thermo-oxidation were placed in soil for a period of two months.

In order to monitor the evolution of the biological degradation of the PP samples, regular samples were taken and accompanied by biological and physicochemical analyzes for the material and the environment (measurement of pH, variation of the carbon dioxide level , infrared spectroscopy, XRD, etc.).

The analysis of the different results obtained showed that 0.5% of the sodium stearate pro-oxidant is enough to start biodegradation that wood flour has little influence on this process and that thermo-oxidation in this case accelerated this biodegradation. **Key words:** polypropylene, soil, biodegradation, polymer, pro-oxidant. **ملخص**

في هذا البحث، تركّز اهتمامنا على دراسة قدرة الإضافات المؤيدة للأكسدة على تحسين قدرة التحلل الحيوي للبولي و وضع عشرة أنواع من أفلام مت ، كاذ قيقحت لجأ نمو . لعفلاب أي رارح ةدسكؤم اهنوك للاخ نم(PP)بروبيلين ودقيق الخشب، والتي خضعت بالفعل للأكسدة 1، 0.5%، 0%بروبيلين الممزوجة بعامل مؤكسد (بوزن ...%) .البول الحرارية، في التربة من أجل تحقيق ذلك. فترة شهرين

تم أخذ عينات منتظمة مصحوبة بتحليلات بيولوجية ، PP من أجل مراقبة تطور التحلل البيولوجي لعينات وفيزيائية كيميائية للمادة والبيئة (قياس الرقم الهيدروجيني، تباين مستوى ثاني أكسيد الكربون، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء ، إلخ. XRD ، الحمراء ،

الصوديوم المؤكسدة كافية لبدء التحلل سترات 0.5% من أظهر تحليل النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها أن هذه الحالة أدت إلى تسريع هذا التحلل الحيوي، وأن دقيق الخشب له تأثير ضئيل على هذه العملية وأن الأكسدة الحرارية في الحيوي.

:لحيوي، البوليمر، المواد المؤكسد، التربة، التحلل ابروبيلينالبولي الكلمات المفتاحية