

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hadj Lakhdar de Batna
Faculté des sciences
Département des Sciences de la matière



MEMOIRE
Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER
En Chimie Organique
Option : Biomolécules : Structure et réactivité

Présenté par :
TOURTA NASSIRA
D.E.S en chimie organique

THEME

*Étude de la biodégradation des films
de polyéthylène basse densité à
usage agricole*

Soutenu le 1 juillet 2012 devant le jury :

Pr, S. BENFARHI,	Université de Batna	Président
Pr, T. BENDAIKHA,	Université de Batna	Rapporteur
Pr, T. SADOON,	Université de Bejaia	Examineur
Pr, M. KACI,	Université de Bejaia	Examineur
Dr, R. SMAIL, M.C.A	Université de Batna	Examineur

Année 2012



Université Hadj Lakhdar de Batna
Faculté des sciences
Département des Sciences de la matière

MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En chimie organique

Option : Biomolécules : Structure et réactivité

Présenté par :

TOURTA NASSIRA

THEME

***Étude de la biodégradation des films
de polyéthylène basse densité à
usage agricole***

Soutenu le 1 juillet 2012 devant le jury :

Pr, S. BENFARHI,	Université de Batna	Président
Pr, T. BENDAIKHA,	Université de Batna	Rapporteur
Pr, T. SADOON,	Université de Bejaia	Examineur
Pr, M. KACI,	Université de Bejaia	Examineur
Dr, R. SMAIL, M.C.A	Université de Batna	Examineur

اللهم إني أسألك

علما نافعا

وعملا متقبلا

ورزقا طيبا

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'université de BATNA au laboratoire de Recherche de Chimie et chimie de l'environnement sous la direction du Professeur Tahar BENDAIKHA. Qu'il me soit permis de le remercier vivement pour m'avoir accueilli dans son équipe et de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour son aide au cours de ce travail, ses conseils et la confiance dont il a fait preuve à mon égard.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur S. BENFARHI qui a bien voulu présider le jury de ce mémoire, je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je tiens également à remercier Messieurs : le Professeur T. SADOUN, le Professeur M. KACI, de l'Université de BEJAIA, et le Docteur R. SMAIL, de l'Université de BATNA, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir examiner ce travail.

Je tiens également à remercier : M^{me} F. ABERKANE, M^{me} M. BOUTAMDJA, M^{me} S. BOUSAAD, M^{me} N. BENMESSAOUDA, M^{elle} K. OULMI, Dr. H. HARKAT pour leurs conseils et leur aide au cours de ce travail.

Je remercie cordialement mes copines : AMEL et OVASSILA qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire dans une ambiance d'amitié.

Enfin je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire de Magister

LISTES DES ABBREVIATIONS

C_b :	Carbone contenu dans la biomasse
C_d :	Carbone sous forme de composés organiques solubles dans l'eau
C_g :	Carbone transformé en dioxyde de carbone
C_{nd} :	Carbone contenu dans le polymère non dégradé
$C_{polymère}$:	Carbone contenu dans le polymère dégradé
UV :	Ultraviolet
PLA :	Poly (acide lactique)
IR-TF:	Infra Rouge à Transformée de Fourier
PHA:	Poly (hydroxyalcanoate)
PVA:	Poly (alcool vinylique)
PCL:	Poly (caprolactone)
HB:	Monomère d'acide 3-hydroxybutyrique
PGA:	Poly (acide glycolique)
PHBV:	Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate)
IR:	Infrarouge
PE:	Polyéthylène
PEBD :	Polyéthylène basse densité
N1:	Norrish type I
N2:	Norrish type II

SOMMAIRE

Remerciements

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction..... 2

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉGRADATION DES POLYMÈRES

I. PROCESSUS DE DÉGRADATION	6
1. Dégradation et terminologie	6
1.1. Dégradation	6
1.2. Bio-assimilation.....	6
1.3. Biodégradation.....	8
2. Mécanismes de dégradation	9
2.1. Hydrolyse chimique.....	10
2.2. Hydrolyse biologique	10
2.3. Photo-oxydation.....	11
2.4. Oxydation biologique.....	12
II. LES PARAMÈTRES DE BIODÉGRADATION	14
1. Les paramètres biologiques	14
1.1. Les micro-organismes.....	14
1.2. Les enzymes.....	14
2. Paramètres physico-chimiques du milieu	16
2.1. La teneur relative en eau.....	16

2.2. La température.....	16
2.3. Le pH.....	17
3. Structure et propriétés du polymère.....	17
3.1. Le taux de cristallinité.....	17
3.2. La surface de contact spécifique micro-organismes/substrat...	18
3.3. La composition du polymère.....	18
3.4. L'hydrophobie.....	18
III. ORIGINE ET CLASSIFICATION DES POLYMÈRES.....	19
1. Polymères naturels.....	19
2. Polymères synthétiques.....	23
3. Polymères composites.....	25

Chapitre II :

MÉTHODES EXPÉRIMENTALE

1. MATÉRIELS UTILISÉS	27
1.1. Matériel polymère.....	27
1.2. Matériel biologique.....	27
1.2.1. Boue résiduaire.....	27
1.2.2. Eau usée.....	27
2. PREPARATION DES ÉCHANTILLIONS	27
3. IRRADIATION	27
3.1. Techniques d'irradiation.....	27
3.2. Dispositif d'irradiation.....	28
4. TRAITEMENT DU SOL NATURAL.....	29
4.1. Traitement du sol par des boues	29

4.2. Traitement du sol par des eaux usées résiduelles.....	30
5. MÉTHODES DE MESURE ET D'ANALYSE	31
5.1. Spectroscopie IR	31
5.2. Mesure de la perte de masse (gravimétrie).....	32

CHAPITRE III :

ÉTUDE DE LA BIODÉGRADATION DES FILMS DE POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ

I. PHOTO-OXYDATION DES FILMS DE POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ.....	36
II. ETUDE CINÉTIQUE DE LA BIODÉGRADATION DES FILMS DE POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ PARTIELLEMENT PHOTO-OXYDÉE	38
1. Influence de la concentration des boues.....	39
1.1. Influence de la durée d'irradiation sur la biodégradation.....	39
2. Influence de la nature de l'eau.....	49
II. INFLUENCE DE LA BIODÉGRADATION SUR LA MASSE DES FILMS DE POLYÉTHYLÈNE.....	58
VI. CARACTÉRISATION DES GROUPES FONCTIONNELS PAR SPECTROSCOPIE IR-TF.....	64
CONCLUSION	73
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	75

INTRODUCTION

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation continue de la production des produits d'emballage en plastique [1,2]. Les polyoléfines (PE, PP, etc..) constituent la famille de polymères la plus employée [3,4]. Ils sont des matériaux synthétiques qui peuvent être facilement produits pour donner des produits finis avec différentes propriétés [5 -10]. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation des câbles électriques, etc... [5,11-15].

Ces applications sont accompagnées d'une quantité toujours croissante des déchets de matières plastiques, parce que de tels produits tendent à s'accumuler dans la nature causant de sérieux problèmes écologiques et de pollution de l'environnement [5]. La plupart des déchets de plastiques se dégradent lentement dans les conditions naturelles. Des possibilités de recyclage sont limitées et la combustion pose aussi un problème [5].

Dans ce contexte, l'élaboration de nouveaux emballages biodégradables ou comestibles constitue un choix très intéressant afin de réduire le volume de déchets de matériaux d'emballage synthétiques. La caractéristique la plus intéressante des emballages à base de biopolymère est leur biodégradabilité [16].

Le remplacement total du plastique synthétique par les polymères biodégradables est presque impossible. Néanmoins, pour certaines applications spécifiques, un tel remplacement semble évident et utile. De plus, un tel remplacement par des biopolymères d'origine naturelle permet aussi de préserver la ressource pétrolière [17].

Le polyéthylène (PE) est un des polymères synthétiques les plus utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire [2]. Cependant, le polyéthylène est un polymère inerte et n'est pas 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 limite l'action enzymatique des micro-organismes [2,18]. La préparation de PE biodégradable exige une modification de sa cristallinité, de son poids moléculaire, et de ses propriétés mécaniques, qui sont responsables de sa résistance à la dégradation microbienne [2].

Ceci peut être réalisé en améliorant l'hydrophilie du PE et en réduisant la longueur des chaînes de polymère par l'oxydation pour être accessible à la dégradation microbienne [2].

Après plusieurs d'années de recherche, il est bien établi que le mécanisme de la biodégradation de polyéthylène, implique deux étapes : la photo ou thermo-oxydation abiotique et la dégradation microbienne [19].

L'oxydation abiotique initiale est une étape importante car elle provoque une détérioration du produit. Dans cette étape, l'oxydation du polyéthylène conduit à la formation de groupes oxygénés tels que l'hydroxyle, le carbonyle et les groupements carboxyles [20].

Les principaux facteurs qui influencent l'oxydation abiotique sont la chaleur et la lumière UV. Ils sont très importants pour la réduction du poids moléculaire et la production de composés à faible poids moléculaire qui peuvent être facilement assimilés par les micro-organismes [20, 21].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence de la photo oxydation artificiel des films de polyéthylène basse densité (PEBD) sur la biodégradation des échantillons enfouis dans un sol naturel et d'évaluer l'influence des différents paramètres sur cette dégradation microbienne.

Ce mémoire est divisé en trois parties séparées. La première partie définit tout d'abord la terminologie utilisée pour caractériser la biodégradation, et les mécanismes de dégradation impliqués dans ce type de processus. La deuxième partie est consacrée à la description du processus expérimental utilisé dans cette étude et la méthode employée

pour l'oxydation par irradiation directe aux radiations UV des films de PEBD et le processus de biodégradation des films de PEBD enterrés dans le sol naturel avec l'addition de boues ou d'eau usée. Enfin, la troisième partie de ce travail est consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats obtenus au cours de l'étude cinétique de la biodégradation des films de PEBD et les différents facteurs qui affectent cette dégradation par les micro-organismes.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LA DÉGRADATION DES POLYMÈRES

I. PROCESSUS DE DÉGRADATION :

1. Dégradation et terminologie :

Le domaine des polymères dit « biodégradables » véhicule un nombre important de termes et de dénominations qu'il est nécessaire de bien expliquer de manière à ce que tous les acteurs participants à la production, la mise en forme, l'utilisation et enfin le traitement de ces matériaux, parlent et comprennent tous le même langage. En effet, il existe plusieurs manières de caractériser la dégradation d'un polymère que se soit la nature de la dégradation qu'il subit (fragmentation, photo-oxydation, biodégradation.....) que toutes les modifications provoquées par les organismes vivants sur les additifs ou les polymères.

1.1. Dégradation :

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

1.2. Bio-assimilation :

La bio-assimilation est relative à la disparition complète du matériau du milieu dans lequel il est placé [23]. Idéalement, le matériau est minéralisé sous forme de dioxyde de carbone et d'eau d'une part et transformé sous forme de biomasse, d'autre part. On ne considère plus ici le type de dégradation subie par le polymère mais sa capacité à être totalement transformé en composés assimilables dans un milieu particulier.

On peut rapprocher cette notion de celle de la «biodégradabilité ultime » d'un matériau dont on peut donner les définitions suivantes :

- La biodégradation ultime (biodégradation totale) : correspond à la minéralisation totale : le matériau est totalement dégradé par l'action des micro-organismes sous forme de dioxyde de carbone (dans des conditions aérobies) ou de méthane (dans des conditions anaérobies), d'eau, de sels minéraux et peut être constituants de nouvelles cellules (biomasse) [24,25].

Pour mettre en évidence la bio-assimilation d'un matériau, il devient nécessaire d'établir le bilan carbone de la biodégradation à un temps donné. En présence d'oxygène, pour un polymère composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène on aura :

$$C_{\text{polymère}} = C_b + C_g + C_d + C_{\text{nd}}$$

Où :

- $C_{\text{polymère}}$ est la quantité de carbone totale contenue dans le polymère
- C_b est la quantité de carbone du polymère transformée sous forme de biomasse
- C_g est la quantité de carbone minéralisée sous forme de dioxyde de carbone
- C_d est la quantité de carbone du polymère transformée en sous- produits de dégradation solubles
- C_{nd} est la quantité de carbone du polymère résiduelle qui n'a pas été dégradée

Pour que la biodégradation d'un polymère conduit à sa bio-assimilation, les termes C_d et C_{nd} du bilan doivent être nuls. Cependant, la disparition totale du polymère peut être plus ou moins longue et par conséquent les termes C_d et C_{nd} sont dépendants du temps. Ainsi, si ces sous-produits de dégradation qui perdurent dans le milieu sont des composés facilement métabolisables par la flore microbienne (sucres, monomères ou oligomères de faible poids moléculaire ...), le matériau pourra tout de même être considéré comme **bio-assimilable**.

1.3. Biodégradation :

Le terme de biodégradation signifie une fragmentation des chaînes par l'action des microorganismes, avec une perte des propriétés mécaniques ou avec une modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en eau, dioxyde de carbone et/ou méthane, une nouvelle biomasse. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes.

La biodégradation a lieu en deux étapes : La dégradation primaire (ou partielle) et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les micro-organismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microbienne 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 polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale) [26]

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomères formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bio-assimilés par les micro-organismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de différents gaz (CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse. Ces deux étapes sont représentées ci-après (*schéma I-1*) :

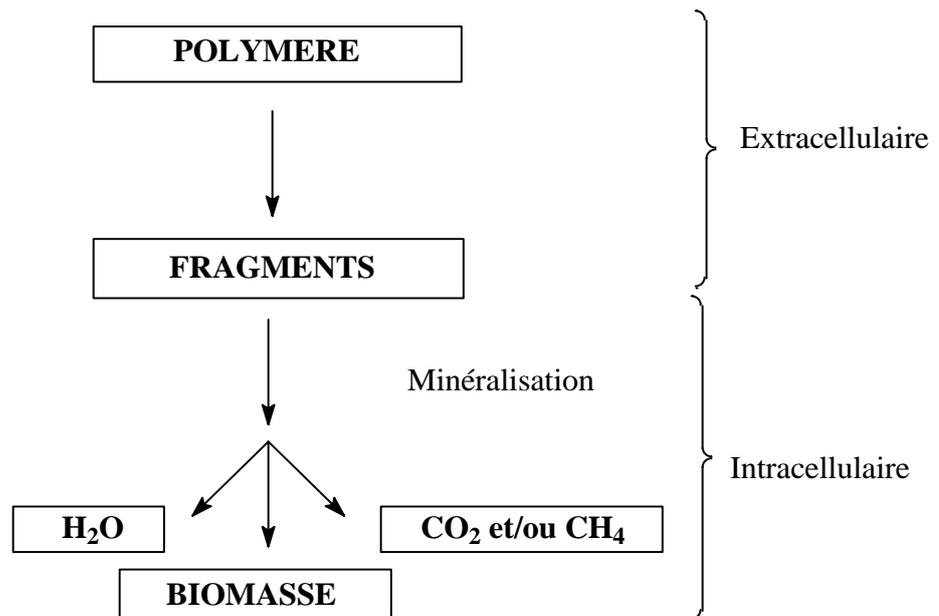


Schéma I-1 : Principales étapes du processus de biodégradation [26].

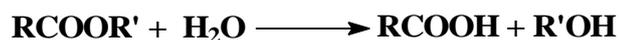
2. Mécanismes de dégradation :

L'hydrolyse et l'oxydation peuvent être initiées par des composés chimiques ou biologiques. L'oxydation est généralement subie par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil ou à la chaleur et à l'air. L'hydrolyse peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exo-enzymes libérées par les micro-organismes du milieu. Les polyesters du fait de la présence des liaisons esters entre chaque unité monomère sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les polyoléfines ne semblent pas être sensibles à ce type de réaction mais les sous-produits de

réaction résultant d'une exposition plus ou moins longue à un rayonnement UV pourraient être minéralisés dans une faible mesure [27].

2.1. Hydrolyse chimique :

D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



L'hydrolyse chimique peut avoir lieu en milieu basique ou être catalysée en milieu acide et provoque des ruptures de liaisons esters de manière aléatoire ou en bout de chaîne, cela dépend de la nature de l'hydrolyse et du type de polymère. Dans le cas du PLA le mécanisme de l'hydrolyse est clairement indiqué comme une étape répandue de dégradation [28]. Le pourcentage de rupture de liaisons ester déterminé par IR-TF est peu différent en présence ou en absence de micro-organismes. L'hydrolyse conduit à la libération de fragments moléculaires de plus petites tailles. Ces fragments peuvent catalyser l'hydrolyse et diffuser dans le milieu extérieur où ils pourront être assimilés par les micro-organismes.

2.2. Hydrolyse biologique :

L'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. Un nombre significatif d'enzymes est employé, selon le type de liaisons pour être hydrolysé. En général, ils sont des dépolymérase [29]. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction.

Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside probablement dans le type de catalyse mise en œuvre.

A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Ainsi, avec une hydrolyse enzymatique, la masse

du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas. Le phénomène contraire est observé pour l'hydrolyse chimique.

2.3. Photo-oxydation :

Il est bien établi que 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 [30]. 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 hydroperoxydes, produits primaires d'oxydation thermique et photochimique. La décomposition des hydroperoxydes sous l'action de la chaleur ou de la lumière ultraviolette conduit à la formation de produits secondaires d'oxydation des chaînes principales de polymères, à des coupures de chaînes et peuvent également donner lieu à des processus de réticulation des chaînes [31,32].

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 [32-36].

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 [37].

Le mécanisme d'oxydation des chaînes de polymère sont des processus à trois étapes peut être représentés par le schéma suivant :

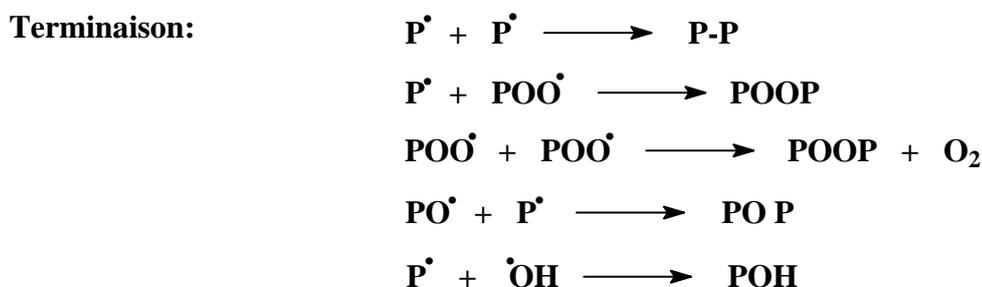
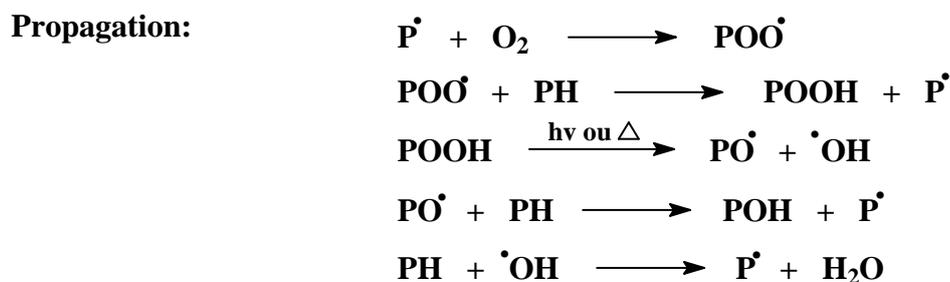


Schéma I-2 : Mécanisme général de photo-oxydation des polymères.

Où :

PH , représente la chaîne de polymère,

P[•] et POO[•] , sont des radicaux macromoléculaires,

POOH , est l'hydroperoxyde de chaîne.

2.4. Oxydation biologique :

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases. Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes sont les suivantes [29, 38] :

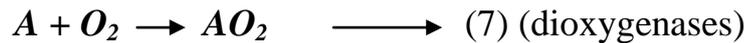
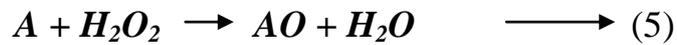
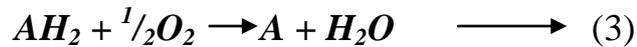


Schéma I-3 : *Enzymes oxydantes dans les systèmes biologiques.*

Le plus grand nombre d'oxydoréductases appartiennent aux réaction de type (1) dans lesquelles les enzymes catalysent l'oxydation du substrat par le déplacement des hydrogènes et /ou des électrons par la participation d'un accepteur B tel que NAD^+ , $NADP^+$ et ainsi de suite. Dans Les réactions (2) et (3), la molécule d'oxygène est impliquée, cela est observé seulement dans les conditions aérobies.

Les réactions (4) à (7) impliquent l'oxydation du substrat par l'incorporation d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène, qui peuvent être l'eau, H_2O_2 , O_2 . Les monooxygenases catalysent l'insertion d'une atome simple de l'oxygène dans le substrat du groupe hydroxyle et exige un deuxième substrat réduit qui subit simultanément l'oxydation. habituellement c'est $NADH$, $NADPH$. Les dioxygénases catalysent l'insertion de la molécule entière de l'oxygène dans le substrat.

II. LES PARAMÈTRES DE BIODÉGRADATION :

1. Les paramètres biologiques :

1.1. Les micro-organismes :

Le terme « micro-organismes » couvre un groupe hétérogène d'êtres vivants de taille microscopique et pour la plupart, unicellulaires. Les micro-organismes appartiennent à deux principaux groupes :

- ❖ les procaryotes qui n'ont pas de noyau. Ils comprennent les eubactéries et archéobactéries, et

- ❖ les eucaryotes dont l'ADN est contenu dans un noyau délimité par une double membrane.

Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires et les champignons. Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation.

1.2. Les enzymes :

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

D'un point de vue structural, toutes les enzymes sont des protéines spécialisées de structure tridimensionnelle et dont les masses moléculaires varient entre 10^3 et 10^6 Daltons.

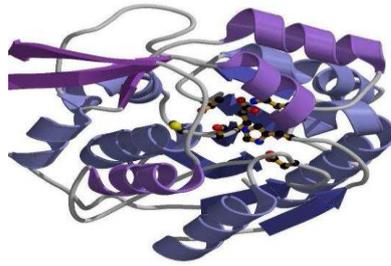


Figure I-1 : Édifice tridimensionnel d'une enzyme.

Cette chaîne se replie pour donner une construction tridimensionnelle spécifique pour chaque enzyme (*figure I-1*) L'activité d'une enzyme est reliée à sa structure conformationnelle qui présente certaines régions spécifiques à sa surface, formant ainsi un site actif. L'activité de l'enzyme disparaît avec le changement de sa conformation. L'interaction entre l'enzyme et le substrat a lieu sur ce site actif et conduit à la réaction chimique. Les sites actifs sont spécifiques pour un substrat donné ou une série de substrats.

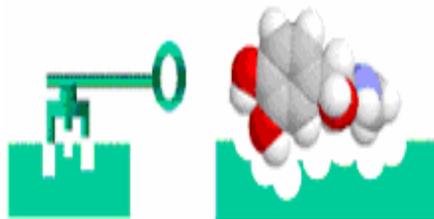


Figure I-2 : Modèle clef- serrure des complexes enzyme-substrat.

Si cette conformation change, l'enzyme ne pourra pas se combiner avec le substrat et la catalyse ne pourra plus se produire.

La sélectivité des enzymes est basée sur le modèle clef-serrure (*figure I-2*).

Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, transférases, isomérase, oxydoréductases, lyases et ligases [39].

2. Paramètre physico-chimique du milieu :

2.1. La teneur relative en eau :

La teneur relative en eau est certainement un facteur limitant de la croissance des micro-organismes et ainsi du taux de dégradation d'un polymère dans n'importe quel 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. Dans le cas d'un test de biodégradation en milieu liquide sous agitation constante, le polymère à dégrader sera forcément en contact avec les micro-organismes alors que dans un milieu solide (à base de compost ou de sol) agité périodiquement par l'action de l'opérateur, le polymère est moins facilement accessible ; ce phénomène a été accentué en observant la biodégradation d'un polymère naturel facilement biodégradable comme l'amidon dans un milieu minéral liquide et dans un compost [40].

2.2. La température :

Les températures élevées sont, en général, un facteur qui soutient la totalité des réactions abiotiques comme l'oxydation des films de polyéthylène [41]. Lorsque la température du milieu est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, et du fait de la mobilité des chaînes, l'absorption d'eau favorise ainsi l'hydrolyse chimique. Cela a pour conséquence d'accélérer le rendement final du processus de biodégradation.

Le taux de dégradation de PLA abiotique augmente avec la température. Des tests de biodégradation effectués à 60°C sur ce polymère montrent que l'on observe une diminution de la masse molaire mais pratiquement aucune perte de masse sur les échantillons placés à 40°C et 50°C en présence de

micro-organismes. Au contraire, à 60°C, température plus élevée que la température de transition vitreuse du matériau (environ 58°C), on remarque une perte de masse significative. Il faut signaler que les petits oligomères, libérés par l'hydrolyse due à l'absorption de l'eau dans le matériau, peuvent migrer vers le milieu extérieur du fait de l'état caoutchoutique du matériau. Les mêmes résultats ont été observés par d'autres auteurs [42] dans des environnements biotiques pour des essais à des températures de 28, 40 et 55°C pour plusieurs types de polymères biodégradables [43].

2.3. Le pH :

Pour maintenir la survie de la bactérie dans le milieu, il est nécessaire que le pH soit proche de la neutralité, ceci favorise évidemment la rupture des liaisons ester par hydrolyse et c'est ce qui a été montré avec le Poly (acide lactique). Ce dernier présente une meilleure dégradation hydrolytique dans un milieu tamponné à pH 7,4 plutôt qu'à 3,7 [28], cela serait dû à une meilleure absorption de l'eau dans le cœur du matériau dans le cas du milieu tamponné à pH 7,4.

3. Structure et propriétés du polymère :

3.1. Le taux de cristallinité :

L'organisation structurale du polymère a une influence sur sa capacité d'être dégradée. En effet, plusieurs auteurs ont observé que les parties amorphes d'un polymère se dégradent en premier [44]. Le degré d'organisation élevé des chaînes de polymère dans les parties cristallines du matériau, limite leur accessibilité aux enzymes probablement pour casser les liaisons. La pénétration de l'eau dans le matériau est également meilleure dans les parties amorphes.

3.2. La 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. Ce phénomène est facilement mis en évidence en comparant les vitesses de dégradation des plaques d'amidon extrudées entières par rapport à celle broyées en milieu liquide [40].

3.3. La composition du polymère :

Les polymères naturels, comme les protéines, la cellulose, l'amidon, etc., sont généralement dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation [29].

Lors de la dégradation des copolyesters comme le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la proportion d'unité HB dans le polymère améliore le taux de dégradation des copolymères PHBV dans des conditions hydrolytiques [45].

3.4. L'hydrophobie :

Habituellement 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 film et l'adsorption des micro-organismes à la surface du polymère seront favorisés par les matrices hydrophiles. Nous avons vu plus haut que l'absorption d'eau dans la matrice des poly (α -hydroxyacides) est un processus essentiel au cours de la bio-assimilation des polymères biodégradables [46].

II. ORIGINE ET CLASSIFICATION DES POLYMÈRES :

Les polymères synthétiques sont considérés comme des produits non biodégradables. Par exemple, plusieurs siècles sont nécessaires pour minéraliser totalement le polyéthylène. Les matériaux biodégradables seront donc fabriqués soit à base de polymères naturels modifiés afin d'en améliorer les propriétés mécaniques, soit à base de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par les micro-organismes.

On peut diviser les biopolymères en trois familles distinctes : les polymères naturels, les polymères synthétiques et les polymères composites provenant de mélanges des polymères des deux autres familles.

1. Polymères naturels :

Les biopolymères sont des polymères formés, dans la nature, pendant les cycles de croissance de tous les organismes. Ils sont considérés comme étant des polymères naturels. Leur synthèse est généralement catalysée par une enzyme [29].

Les polysaccharides représentent une famille caractéristique de ces polymères naturels, avec notamment, la cellulose et l'amidon. Ces deux polymères sont constitués par la répétition de la même unité glucopyranose, dans une conformation différente. Les enzymes responsables de l'hydrolyse de la liaison acétal (entre les unités monomères) ne seront donc pas les mêmes dans le cas des différents polysaccharides. Le *Schéma I-4* montre quelques exemples de structure de polysaccharides.

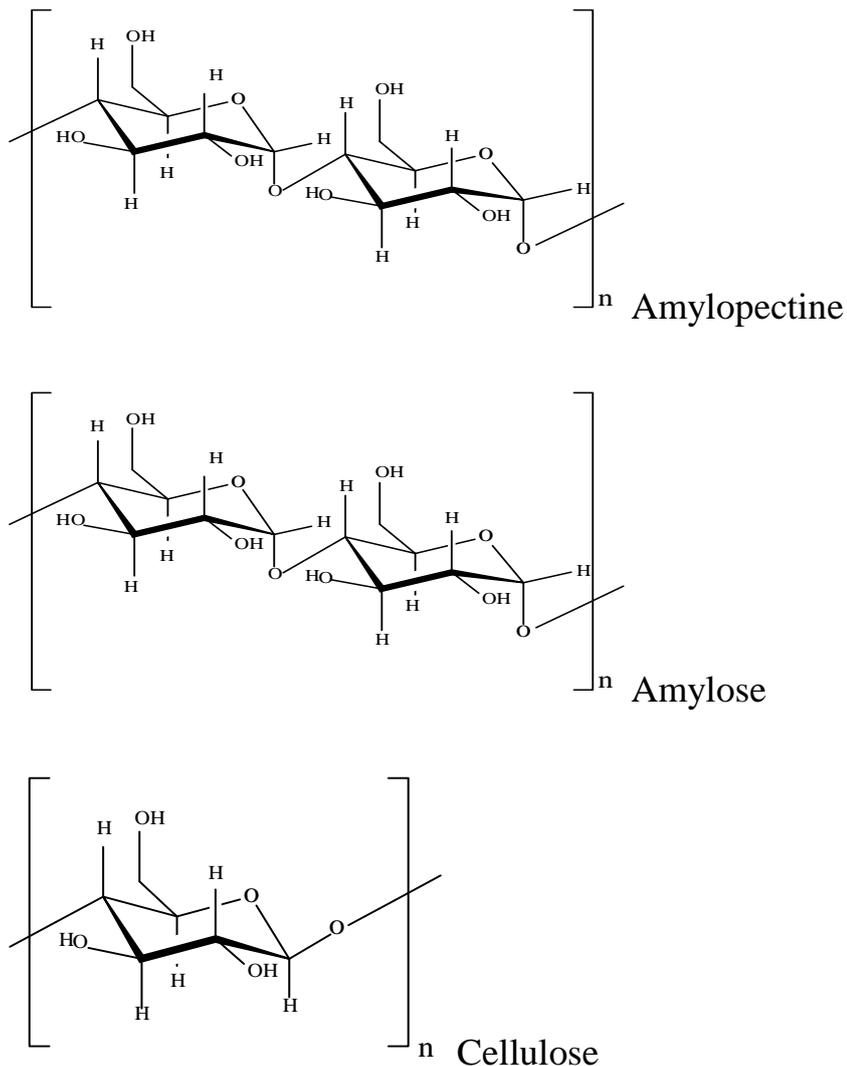
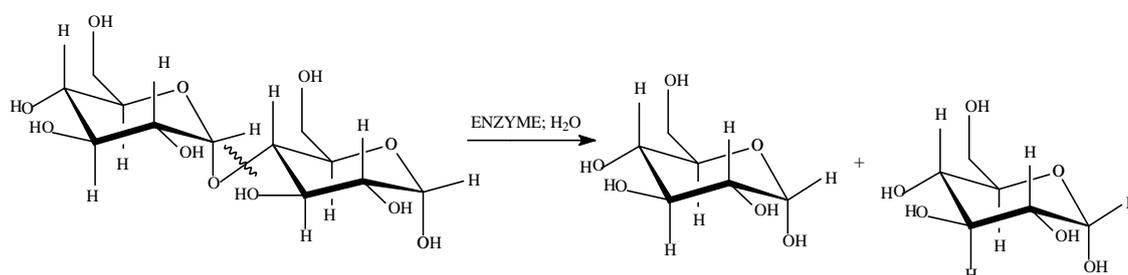


Schéma I-4 : structure de différents polysaccharides

L'amidon extrait principalement de la pomme de terre, du maïs, du blé et du riz, contient de l'amylose, polymère linéaire et cristallin, et de l'amylopectine, polymère ramifié et amorphe. Selon la proportion d'amylose et d'amylopectine, les matériaux obtenus à partir de l'amidon auront des propriétés mécaniques et de biodégradabilité différentes [47,48]. La biodégradation de l'amidon est effectuée en présence d'amylase et de glucosidase [29] (*schéma I-5 a*). Ses produits de dégradation ne sont pas toxiques. L'amidon a donc de fortes potentialités pour être utilisé comme matériau biodégradable.

La cellulose, principal constituant des parois cellulaires végétales, est un polymère linéaire très long qui consiste en la répétition d'une seule unité monomère. Elle est donc particulièrement cristalline et insoluble dans tous les solvants. La biodégradation de la cellulose procède par oxydation. Une des enzymes nécessaire est la peroxydase (*Schéma I-5 b*). Comme pour l'amidon, ses produits de dégradation sont inoffensifs pour l'environnement.

a)



b)

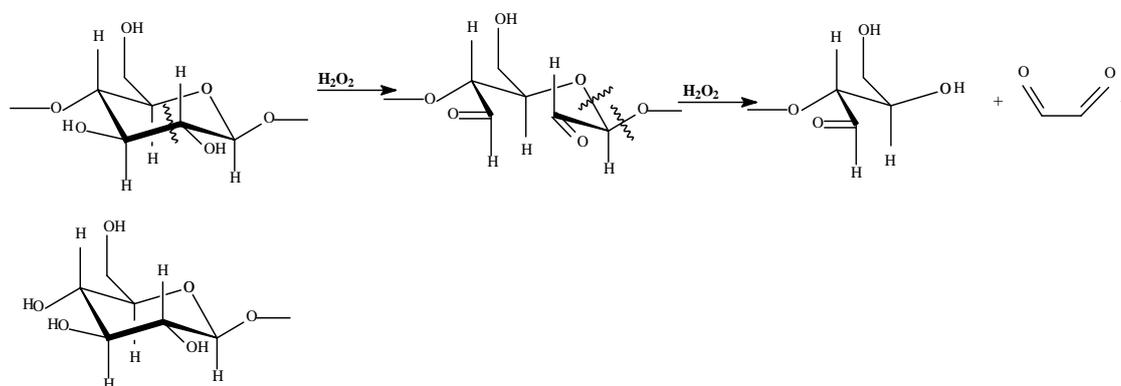


Schéma I-5 : Hydrolyse enzymatique de, a- l'amidon et b- la cellulose.

De nouveaux polymères carbohydrates plus complexes ont été produits par les bactéries et les champignons. De même, les polyesters naturels produits par une grande variété de bactéries à partir de ressources renouvelables ont reçu un intérêt croissant ces dernières années. La majorité des études menées sur ces polymères portent sur les poly

(hydroxyalcanoates) PHA. Les constituants de cette famille de biopolymères thermoplastiques, dont la structure générale est indiquée sur le *schéma I-6*, voient leurs propriétés mécaniques varier d'une structure cassante et rigide à une structure flexible, suivant la taille du groupement alkyle R [29, 39]. Leur composition, leur masse moléculaire et le rendement de production dépendent de la source de carbone et des nutriments.

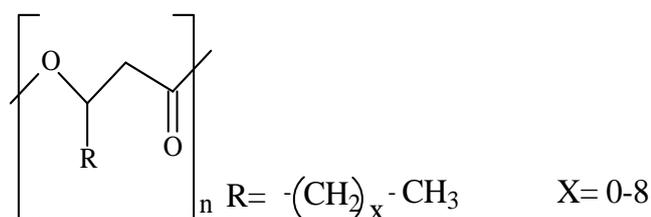


Schéma I-6 : Structure générale des poly (hydroxyalcanoate)

Parmi ces poly (hydroxyalcanoates), le plus couramment étudié est le copolymère de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) PHBV (*schéma I-7*). Il est obtenu par fermentation de sucre par des bactéries *alcaligènes eutrophus*. Après avoir connu un essor important dans les années 80, la fabrication a été abandonnée pour des raisons de coûts. Les techniques liées au génie génétique ayant évolué, il fait, à présent, de nouveau partie des matériaux les plus prometteurs.

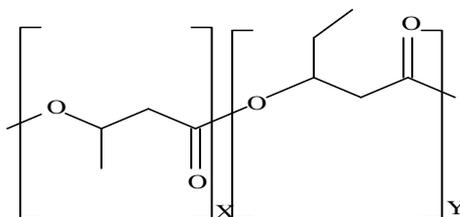
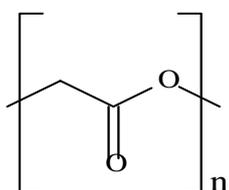


Schéma I-7 : Structure du polyester naturel poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).

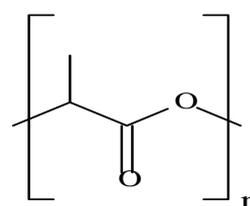
2. Polymères synthétiques :

Les polymères synthétiques, issus de la pétrochimie, comme les polyoléfines, ne sont pas biodégradables. D' autre part, les polymères contenant des liaisons hydrolysables, comme les esters ou les amides, sont susceptibles d'être biodégradables dans certaines conditions.

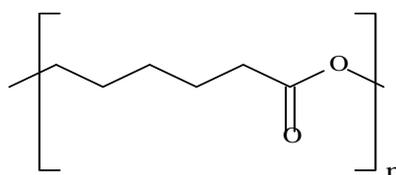
Les premières recherches, concernant les polyesters, ont porté sur les polyesters aliphatiques comme les poly (acide glycolique), les poly (acide lactique) et le poly (caprolactone) (*schéma I-8*), ainsi que sur leurs mélanges. Ils trouvent principalement leurs applications dans le domaine médical.



Poly (acide glycolique) PGA



Poly (acide lactique) PLA



Poly (caprolactone) PCL

Schéma I-8 : Structure de quelques polyesters aliphatiques biodégradables.

Une gamme entière de polyesters et copolyesters aliphatiques d'unités monomères plus ou moins longues a été développée. On a montré que les polyesters dérivant d'unités monomères moyennes (C₆-C₁₂) sont attaqués majoritairement par les champignons (*Aspergillus niger* et *Aspergillus flavus*) [29]. Malgré leur taille élevée, la flexibilité des chaînes aliphatiques permet aux liaisons esters d'être facilement attaquées par les enzymes.

Cependant les propriétés mécaniques de ces polyesters sont inférieures à celles des polymères non biodégradables. Pour les améliorer, des unités répétitives aromatiques ont été ajoutées aux unités répétitives aliphatiques. Plusieurs variétés de copolyesters aliphatiques aromatiques de différentes tailles existent dont les structures sont représentées sur le *schéma I-9*.

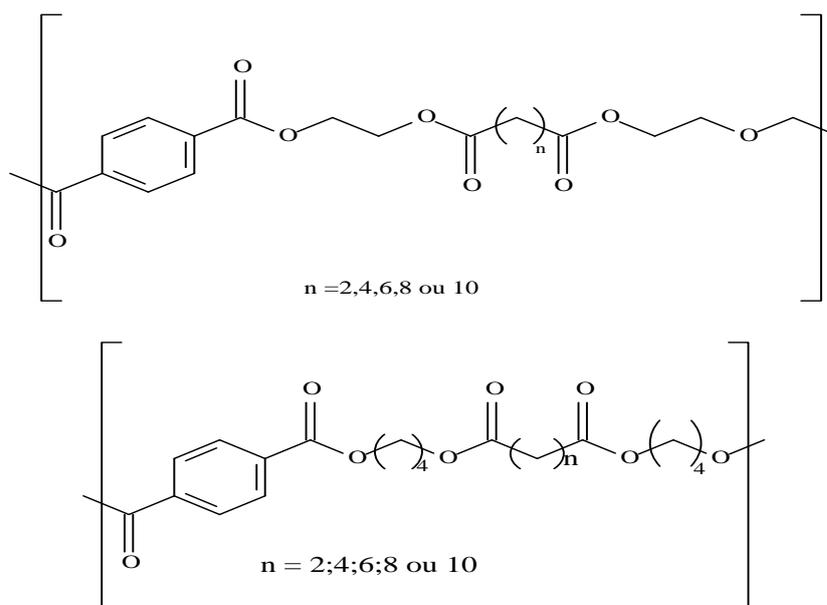


Schéma I-9 : Structures des copolymères aliphatiques aromatiques.

Actuellement, le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) est l'un de ces copolyesters fréquemment étudié. Sa structure est celle du deuxième copolyester du schéma I-9, ou $n=4$. Il est commercialisé par BASF sous le nom d'Ecoflexe [49] qui a de bonnes des propriétés mécaniques et thermiques pour une concentration supérieure à 35% molaire en acide téréphtalique (par rapport à la quantité totale d'acide), alors que son taux de biodégradation diminue fortement pour une concentration supérieure à 55%. Il est ainsi significatif de choisir avec la précaution la plus stricte le rapport aliphatique sur aromatique pendant la synthèse. Pour une concentration en acide téréphtalique comprise entre 35% et 55% molaire, le copolyester présente un bon compromis entre la biodégradabilité et les propriétés d'utilisation.

D'autres polymères contenant des liaisons hydrolysables ont été développés comme :

- ❖ les polymères vinyliques, tel que le poly (alcool vinylique),
- ❖ les polyamides
- ❖ les polyuréthanes

Cependant, il est nécessaire d'étudier minutieusement la dégradation des polyamides et des polyuréthanes car leurs produits de dégradation sont susceptibles d'être toxiques.

2. Polymères composites :

Les premiers matériaux, biofragmentables, ont été préparés en introduisant de l'amidon dans une matrice polyéthylène non biodégradable. La dégradation de l'amidon provoquait une rupture des chaînes polymères et ainsi une fragmentation du matériau et une disparition visuelle. Cependant, le polyéthylène restait intact. Une autre technique pour dégrader les polyoléfines consiste à introduire dans la chaîne des agents oxydants qui vont réagir avec les radiations UV et donc induire une dégradation par photo-oxydation. La biodégradabilité de ce type de matériaux n'a toutefois jamais été prouvée de façon sérieuse.

Des matériaux composites biodégradables sont fabriqués à partir de polymères synthétiques biodégradables et de produits naturels comme l'amidon.

Le Mater-Bi[®], de Novamont, à base de poly (caprolactone) et d'amidon, en est un exemple. La présence d'amidon majoritaire permet d'accélérer la dégradation du PCL. D'autres polymères synthétiques de biodégradabilité plus lente peuvent être utilisés avec une vitesse de biodégradation contrôlée en fonction du type d'application.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Le but de cette partie est de présenter les différents matériaux utilisés dans cette étude, le processus expérimental et les méthodes employées pour l'évaluation du taux de biodégradation des films de PEBD.

1. Matériels utilisés :

1.1. Matériel polymère :

Le polyéthylène basse densité, utilisée dans cette étude, est fabriqué au complexe pétrochimique de Skikda (Algérie).

Le film commercial de polyéthylène basse densité (PEBD) **117 μm** environ. Le film n'est pas stabilisé.

1.2. Matériel biologique :

1.2.1 Boue résiduaire : Résidus de la station d'épuration des eaux usées (rejet domestique et industrielle) de la ville de Batna, sa nature est liée à la composition de l'effluent et à la technique des traitements.

1.2.2 Eau usée : issues de la station de traitement des eaux usées de la ville de Batna.

2. Préparation des échantillons :

Le film de polyéthylène basse densité a été coupé sous forme rectangulaire de dimension 2 cm x 4 cm.

3. Irradiation :

3.1. Technique d'irradiation :

A la température ambiante, les échantillons des films de polyéthylène ont été exposés aux radiations émises par une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression (*PHILIPS HPK 125 W*). Les raies d'émission de cette

source sont situées dans l'ultraviolet et le visible recouvrant un domaine de longueurs d'onde compris entre 248 nm et 578 nm (*figure II.1*). Après chaque temps d'exposition, les films sont récupérés.

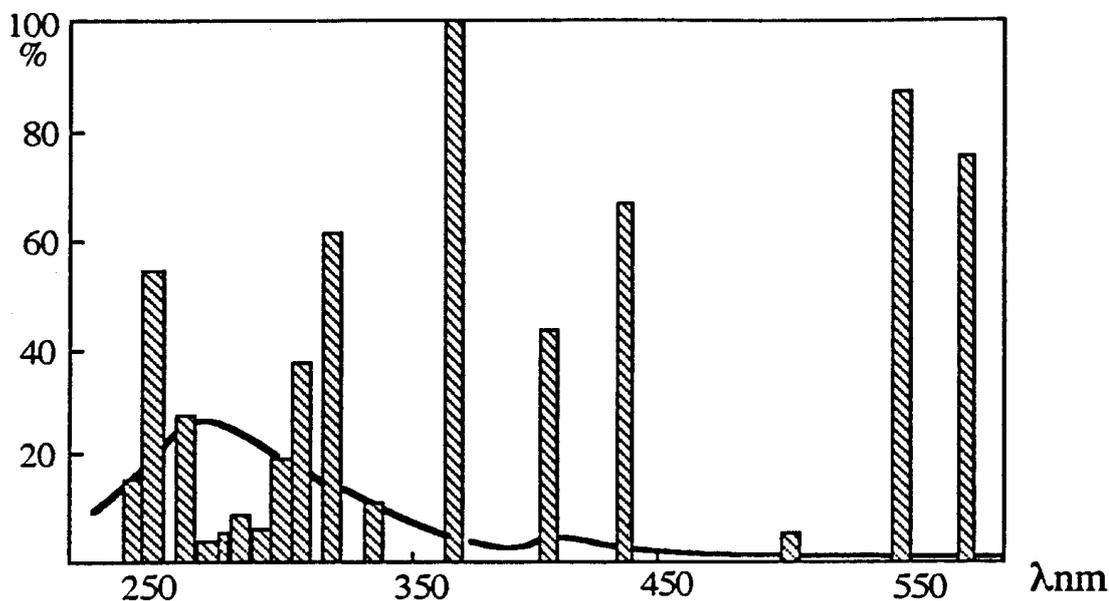


Figure II.1 : Répartition spectrale de la lampe HPK 125 w [50].

3.2. Dispositif d'irradiation :

Le dispositif d'irradiation utilisé dans ce travail est représenté sur la *figure II.2* suivante. Pour éviter la surchauffe du système d'irradiation, la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression est mise dans une enveloppe en quartz dans laquelle circule, en continu, l'eau de refroidissement du robinet. Cette lampe est alimentée au moyen d'un système de stabilisation de courant adapté à la tension de 220 volts .

Les échantillons de film de PEBD à irradier ont été placés sur un support placé à 5 cm de la source d'irradiation. L'intensité de la lumière incidente est mesurée par actinométrie.

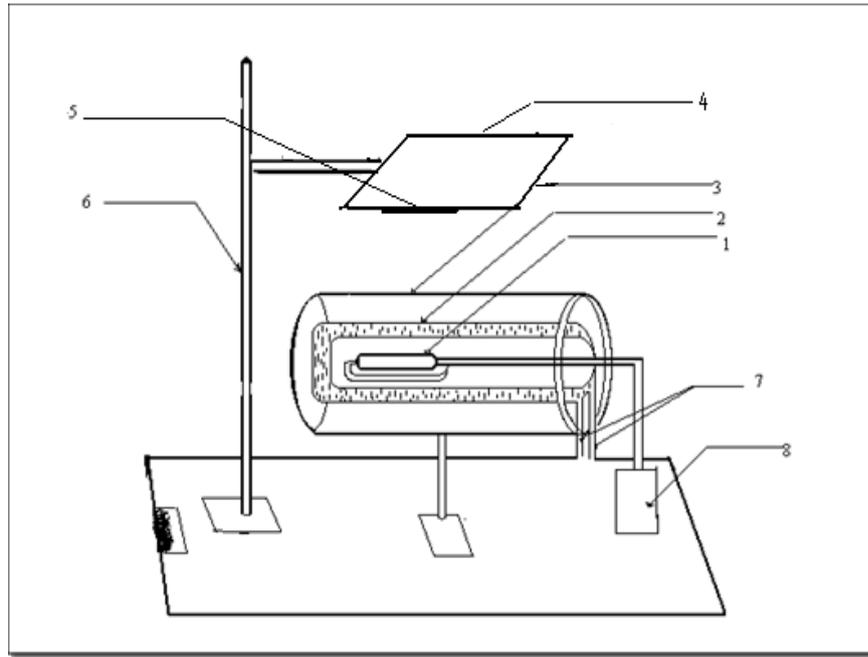


Figure II.2 : Dispositif d'irradiation utilisé pour la photo-oxydation.

- ✓ 1 : Lampe à vapeur de mercure
- ✓ 2 : Enveloppe en quartz
- ✓ 3 : Cylindre de protection en laiton
- ✓ 4 : Plaque de métal
- ✓ 5 : Film de polyéthylène
- ✓ 6 : Support
- ✓ 7 : Entrée et sortie de l'eau de refroidissement
- ✓ 8 : Alimentation

4. Traitement du sol naturel :

4.1. Traitement du sol par des boues :

Les essais de biodégradation sont réalisés par enterrement dans un sol naturel dans les conditions de laboratoire.

Les films de polyéthylène vierges et les échantillons photo-oxydés sont simultanément biodégradés dans les mêmes conditions d'expérience.

Dans des boîtes de pétri, nous avons mis une certaine quantité de sol naturel ($m = 67 \text{ g}$) dans lesquels nous avons enfouis deux tiers des

échantillons de polyéthylène photo-oxydés exposés au préalable à une source d'irradiation pendant différents temps (100 h, 140 h, 200 heures) et le polyéthylène vierge ; celui-ci est utilisé comme une référence pour les autres essais.

Dans les essais 2, 3,4 et 5, nous avons introduit des boues issues de la station de traitement des eaux usées de la ville de Batna à différents pourcentages 5%, 15%, 25%, 30% successivement par rapport à la masse du sol naturel, ensuite nous avons ajouté de l'eau distillée à tous les essais avec un pourcentage de 20% pour humidifier le sol et activer les bactéries.

4.2. Traitement du sol par des eaux usées résiduelles :

Le sixième essai contient le sol naturel plus les films de polyéthylène photo oxydés par irradiation UV à différents temps (100 h, 140 h, 200 heures) et le film vierge de PEBD enfouis dans le sol auxquels on ajoute une fois l'eau usée.

Tout les boîtes de pétri contenant les échantillons ont été placés à l'étuve à une température de 28 °C. L'addition de l'eau distillée a été effectuée une ou à deux fois par semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale (un an environ) pour remplacer chaque fois la quantité d'eau évaporée, pendant l'incubation.

Après chaque durée d'enfouissement, les films de polyéthylène sont extraits du sol, soigneusement lavés avec de l'eau distillée, séchés, analysés par spectroscopie IR-FT, et pesés à l'aide d'une balance analytique de précision (Sartorius-Talent 210).

La dégradation du matériau est évaluée à la fois par la diminution de la bande d'absorption du groupe carbonyle centrée à 1720 cm^{-1} et par la perte de masse des films de PEBD qui indique probablement la transformation du carbone organique des chaînes polymères en dioxyde de carbone.

5. Méthodes de mesure et d'analyse :

5.1. Spectroscopie IR :

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

Sous l'action d'une radiation lumineuse (dont l'énergie est liée à sa fréquence), une molécule peut passer d'un état d'énergie E_1 vers un état d'énergie supérieure E_2 . Les radiations infrarouges de fréquences (nombre d'ondes) comprises entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ sont absorbées par une molécule affectant l'énergie de vibration des liaisons de ces molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre, en particulier, de la différence d'électro-négativité des atomes et de leur masse. 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 liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption par la relation de Beer. Lambert [51].

L'avancement de la photo-oxydation et de la biodégradation a été contrôlé par un spectrophotomètre IR-TF de marque (*JASCO FT/IR-4100*) à partir de la bande d'absorption caractéristique du groupement carbonyle situé à 1720 cm^{-1} et de la bande caractéristique de la fonction éther située à 1080 cm^{-1} . Le film vierge de polyéthylène a été utilisé comme échantillon de référence.

5.2. Mesure de la perte de masse (gravimétrie) :

La perte de masse a été calculé à l'aide d'une balance analytique de précision (Sartorius-Talent 210).

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100\%$$

Où m_0 et m représentent la masse des films de polyéthylène avant et après la biodégradation, respectivement.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA BIODEGRADATION DES FILMS DE POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ

Les polymères classiques comme le polyéthylène, sont connus pour être particulièrement résistants à toute sorte d'altération provoquée par leur environnement et notamment aux attaques enzymatiques ou aux réactions d'hydrolyse. Cependant il est possible d'augmenter leur sensibilité à l'attaque microbienne par exposition au rayonnement UV pour initier une première dégradation [52]. En présence d'air, Le rayonnement UV provoque la formation de composés carbonylés qui favorisent la dégradation par rupture de la chaîne principale du polymère suivant les réactions de *Norrish* de type *I* ou *II* conduisant à des fragments à faible masse molaire (*figure III-2*).

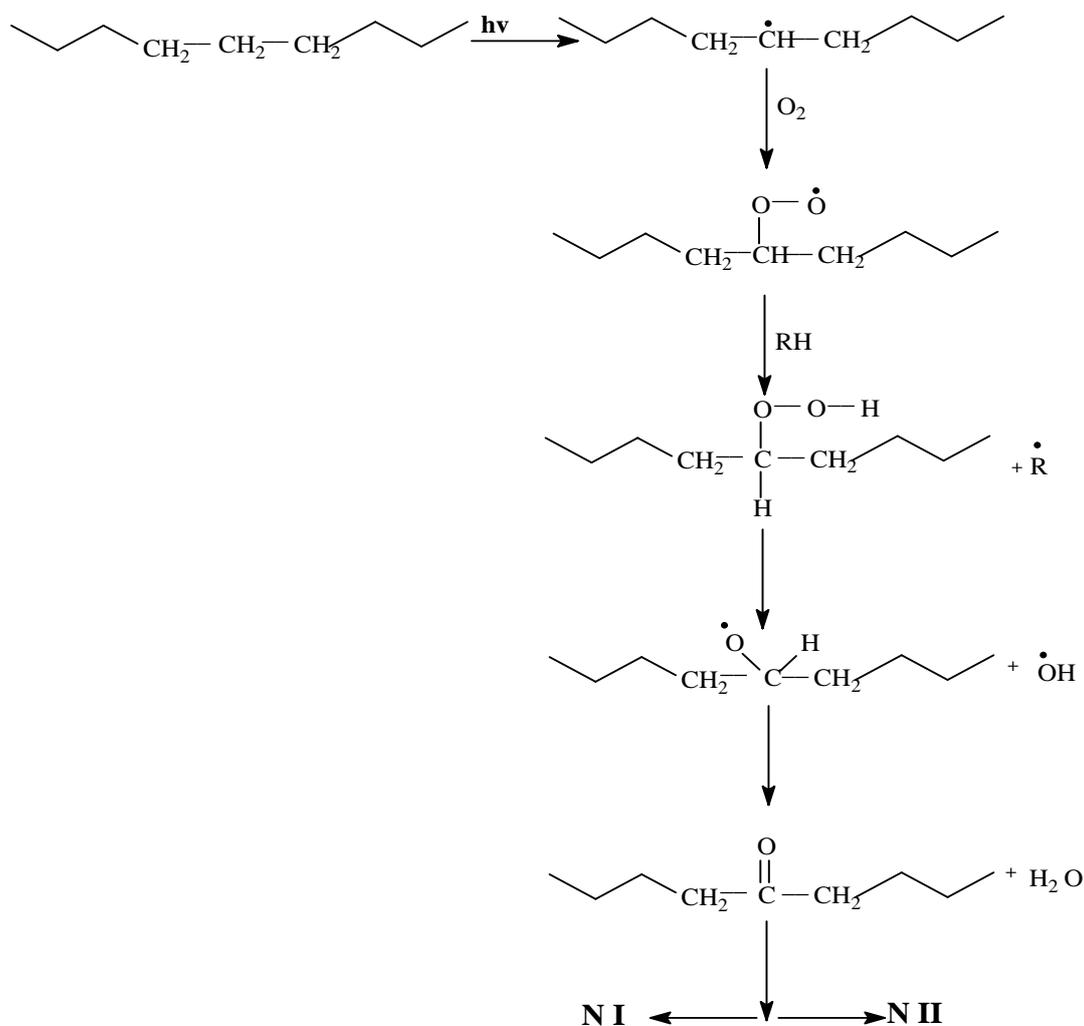


Figure III-1 : Photo-oxydation du polyéthylène [19].

des chromophores qui absorbent la lumière dans le proche UV et conduisent à des coupures de la chaîne principale en donnant des fragments à faible masse moléculaire d'une part et à la formation d'autres structures telles que les esters, les acides carboxyliques, et les doubles liaisons carbone-carbone.

La photo-oxydation du polyéthylène peut être amorcée par des impuretés telles que les résidus catalytiques ou des hydroperoxydes et des carbonyles formés au cours du processus de transformation.

I. Photo-oxydation des films de polyéthylène basse densité :

Les films de polyéthylène basse densité ont été exposés aux radiations UV à différents temps d'irradiation (0h, 100h, 140h, 200h) pour modifier la microstructure des chaînes de polymère par formation de structures oxygénées et essayer d'améliorer la biodégradation en milieu naturel par les micro-organismes.

La *figure III.4* montre les changements dans le spectre IR-TF du film de polyéthylène pendant le processus de vieillissement au rayonnement UV et à l'air, les changements les plus significatifs dans le spectre IR-TF des films de polyéthylène sont dans la région du carbonyle, des hydroperoxydes, du groupe ester et des doubles liaisons carbone-carbone.

On remarque que les bandes d'absorption augmentent continuellement avec le temps d'irradiation. Les pics correspondent aux groupes fonctionnels suivants : 1720cm^{-1} carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), 1630cm^{-1} , doubles liaisons vinyliques ($-\text{C}=\text{C}-$), 908 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$), doubles liaisons à l'extrémité de la chaîne, et 1080cm^{-1} , groupe éther.

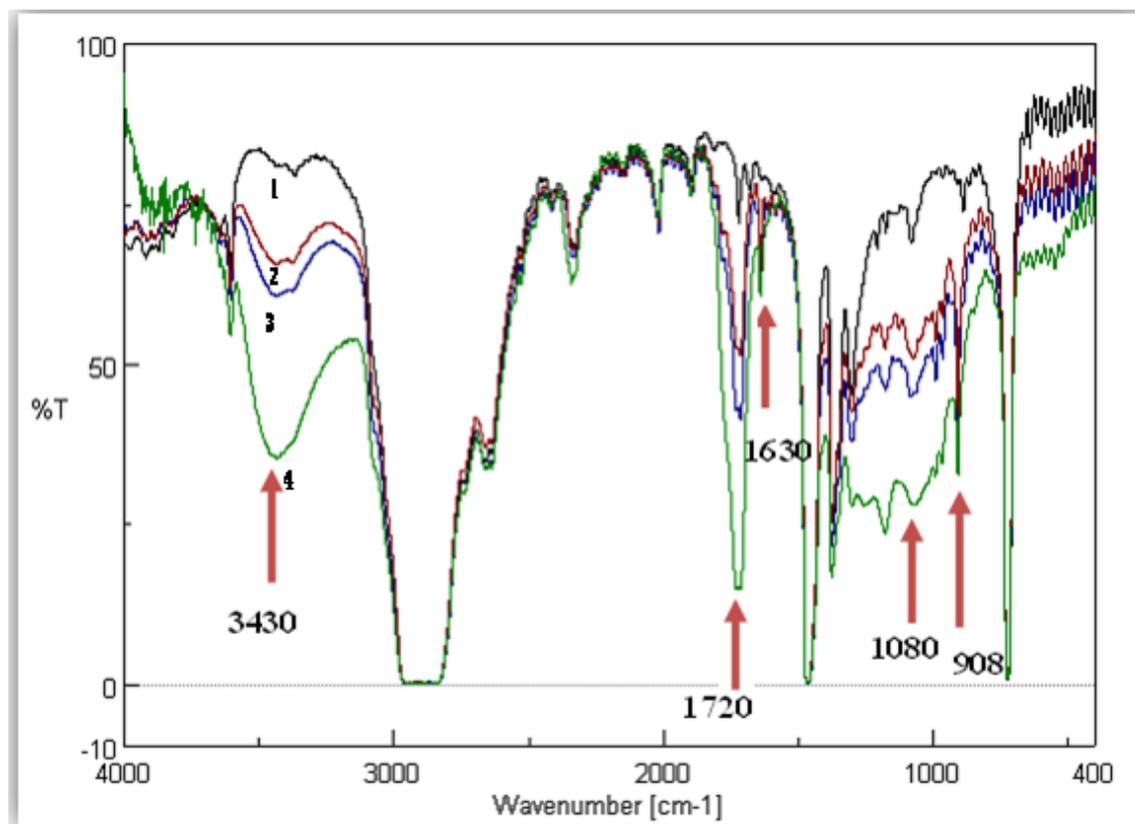


Figure III-4 : Spectres IR des films de PEBD superposés après différentes durées d'irradiation.

-1) : 0 h, 2) : 100 h, 3) : 140 h, 4) : 200 h.

Pour évaluer le degré de dégradation des films de PEBD, nous avons utilisé l'indice de carbonyle qui correspond au rapport de l'absorbance du groupe carbonyle centrée à 1720 cm^{-1} à l'absorbance à 2020 cm^{-1} invariable des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$). L'absorbance à 2020 cm^{-1} utilisée comme référence interne pour compenser les différences dans la mesure des épaisseurs des films de polymère, est définie comme suit :

$$\text{Indice de carbonyle (IC)} = \frac{\text{Absorbance à } 1720\text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbance à } 2020\text{ cm}^{-1}}$$

L'indice de carbonyle est une mesure de la concentration des groupes carbonyles dans les films de polyéthylène lors du vieillissement biologique.

Cet indice de carbonyle augmente considérablement lorsque la durée d'irradiation passe de 0 à 200h (*Tableau III-2*).

Tableau III.2 : Effet du temps d'irradiation sur l'indice de carbonyle.

Durée d'irradiation (h)	Indice de carbonyle (IC)	Facteur de biodégradation
0	0,007	1
100	0,14	20
140	0,21	30
200	1,05	150

II. Étude cinétique de la biodégradation des films de polyéthylène basse densité partiellement photo-oxydée :

L'objectif principal de notre travail est d'étudier l'effet de la photo-oxydation de la surface des films de polyéthylène (PEBD) sur la biodégradation par les micro-organismes.

L'avancement de la biodégradation des films de polyéthylène durant les expériences d'enfouissement dans le sol naturel a été contrôlé en utilisant la spectroscopie IR. L'évolution de la bande d'absorption de la fonction carbonyle du groupe ester situé à 1720 cm^{-1} et celle du groupe éther à 1080 cm^{-1} ont été utilisées pour suivre le processus de biodégradation. Les micro-organismes ajoutés au sol sont apportés par les boues et les eaux usées de la station d'épuration de la ville de Batna.

1. Influence de la concentration des boues :

Dans le sol naturel contenant différentes concentrations de boues (0%, 5%, 15%, 25%, 30%), nous avons enfouis les films de polyéthylène vierge et prétraités par irradiation à la lumière UV à l'air pendant des temps variés (0h, 100h, 140h, 200h) dans les mêmes conditions de température 28°C. L'addition de l'eau distillée est réalisée pour maintenir l'humidité du sol constante.

1.1 Influence de la durée d'irradiation sur la biodégradation :

Il est bien connu que le polyéthylène est un polymère inerte et très résistant à l'attaque des micro-organismes. Certaines études ont montré que l'addition de composés pro-dégradants tels que l'oxyde de titane, des carboxylates de métaux de transition, et de composés biodégradables (cellulose, amidon) [53,54], conduit à une amélioration de la biodégradation des matériaux polyéthylène dans les conditions environnementales.

Dans ce contexte et dans la perspective d'améliorer la biodégradation microbienne des films de polyéthylène nous avons soumis les films de polyéthylène à une photo-oxydation préalable à une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression pour introduire des groupes oxygénés dans la structure du polymère susceptible de faciliter l'attaque par les micro-organismes. Nous avons remarqué que l'incorporation de ces structures oxygénées dans les chaînes de polyéthylène favorise la biodégradation.

a-Absorption du carbonyle à 1720 cm⁻¹

Les courbes cinétiques des différents films représentés successivement dans les *figures III. (5, 6, 7,8)* montrent la variation de

l'absorption du groupement carbonyle situé à 1720 cm^{-1} avec les temps de biodégradation.

Les résultats obtenus indiquent clairement que l'augmentation de la concentration des boues dans le sol accélère considérablement l'attaque microbienne des films de polyéthylène quelque soit la durée d'irradiation. La minéralisation est beaucoup plus rapide pendant la phase initiale d'incubation.

-films non irradiés:

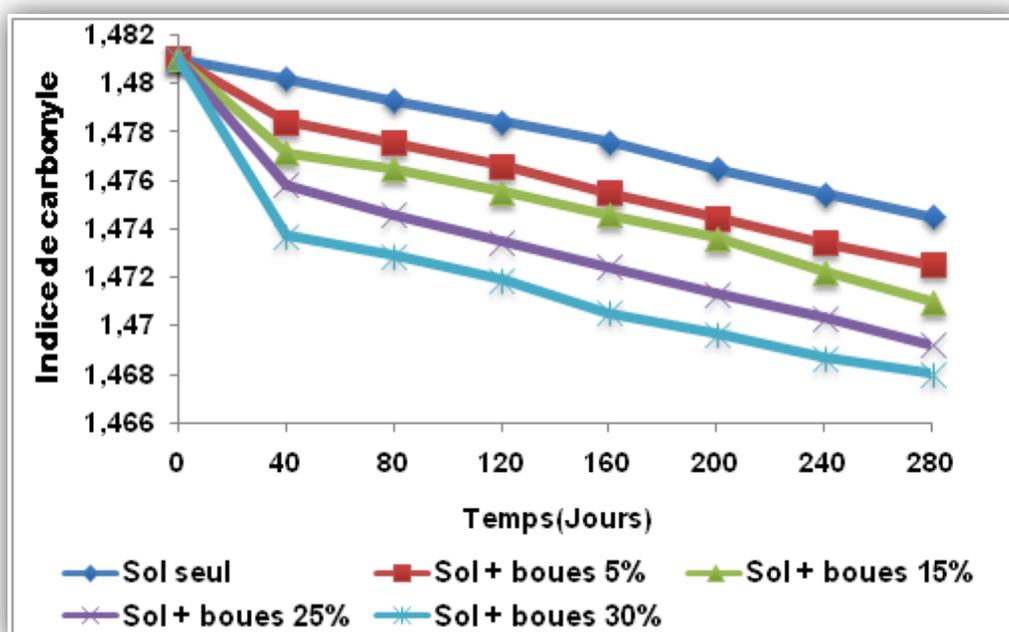


Figure III-5 : Influence de la concentration des boues sur l'indice de carbonyle sur les films de polyéthylène non irradiés.

- Durée d'irradiation 100 h:

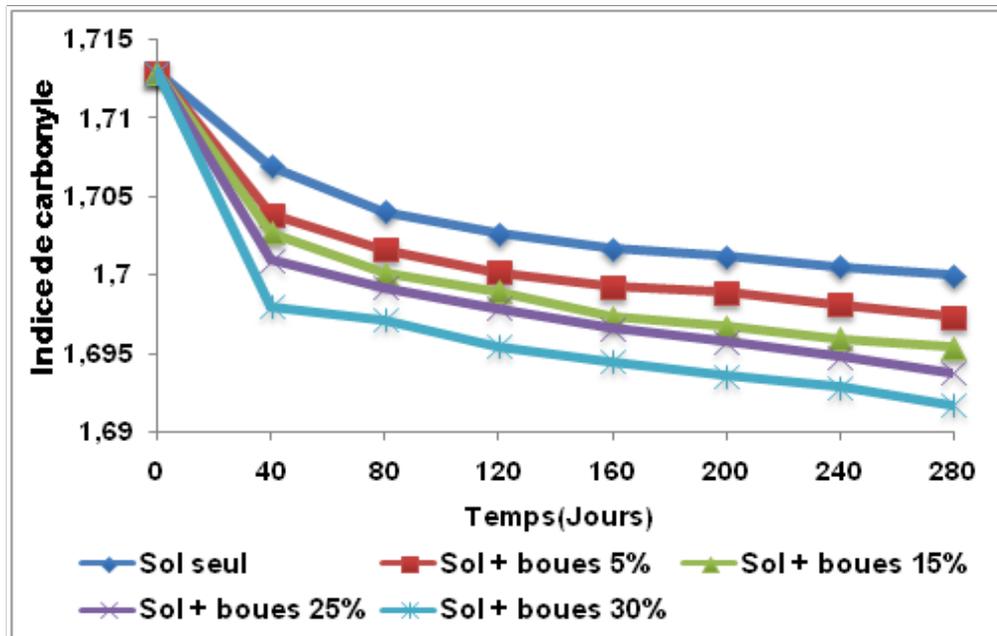


Figure III-6 : Influence de la concentration des boues sur l'indice de carbonyle après 100 heures d'irradiation.

- Durée d'irradiation 140 h:

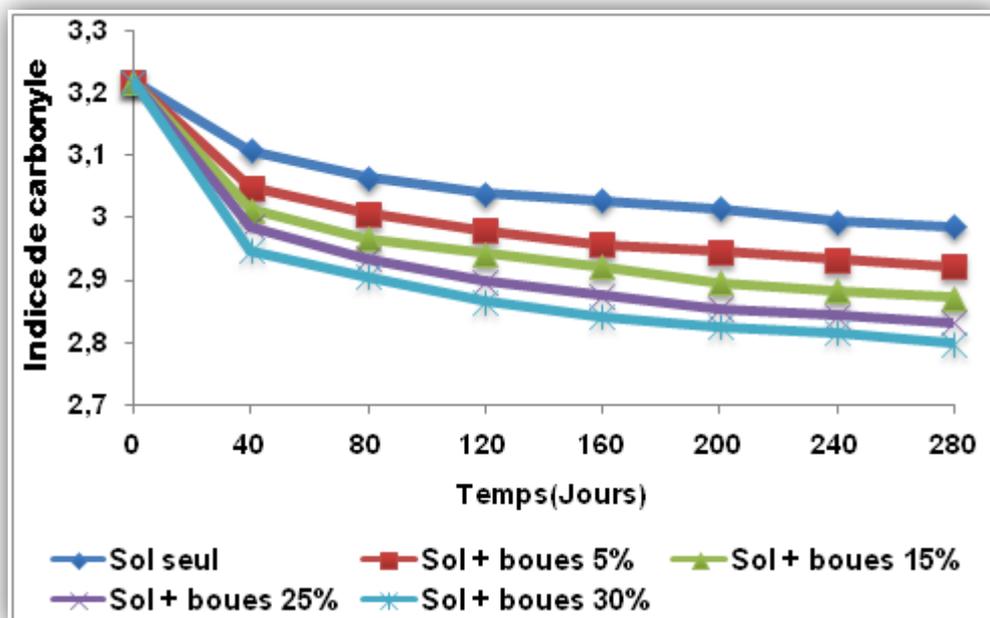


Figure III-7 : Influence de la concentration des boues sur l'indice de carbonyle après 140 heures d'irradiation.

- Durée d'irradiation 200 h :

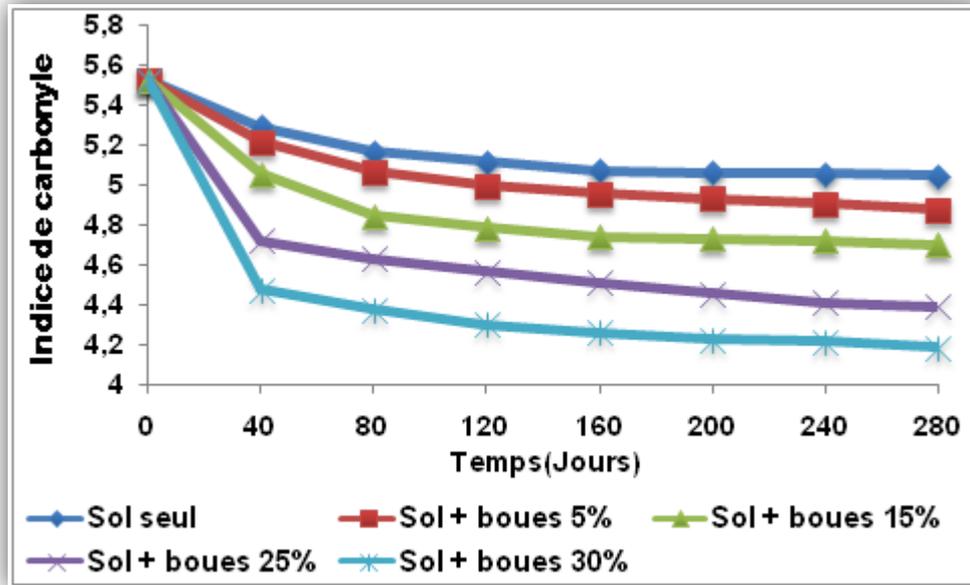


Figure III-8 : Influence de la concentration des boues sur l'indice de carbonyle après 200 heures d'irradiation.

Tableau III.1 : Influence du temps d'irradiation et de la concentration des boues sur la vitesse de biodégradation (jour⁻¹).

Durée D'irradiation (h)	Concentration Des boues				
	0%	5%	15%	25%	30%
0	$2,01 \times 10^{-5}$	$6,50 \times 10^{-5}$	$9,70 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$1,82 \times 10^{-4}$
100	$1,50 \times 10^{-4}$	$2,27 \times 10^{-4}$	$2,55 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-4}$	$3,73 \times 10^{-4}$
140	$2,77 \times 10^{-3}$	$4,28 \times 10^{-3}$	$5,14 \times 10^{-3}$	$5,84 \times 10^{-3}$	$6,80 \times 10^{-3}$
200	$5,92 \times 10^{-3}$	$7,83 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$2,01 \times 10^{-2}$	$2,67 \times 10^{-2}$

Sur ce tableau, on observe que la vitesse de biodégradation est influencée à la fois par la durée d'irradiation des films PEBD et par la concentration des boues dans le sol naturel.

Il faut remarquer que la durée d'irradiation permet un changement dans la morphologie du polymère par le remplacement des groupes CH_2 - par des groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) dans la phase amorphe. D'autre part, l'augmentation de la durée d'irradiation permet une amélioration sensible de la biodégradation des films de polyéthylène. L'amélioration de la biodégradation des échantillons de polyéthylène par les micro-organismes est provoquée probablement par la formation de fragments à faible masse moléculaire résultant des réactions de coupure de chaîne macromoléculaire lors du processus de photo-oxydation. La formation de chaîne courte est confirmée par la spectroscopie IR-TF puisque la concentration des doubles liaisons terminales augmente lors du vieillissement. Elles sont formées essentiellement par la réaction de *Norrish* type **II** conduisant à une coupure de chaîne en β du groupe carbonyle et de la formation d'une cétone. Également, l'arrachement entre les chaînes de polyéthylène (transfert de chaîne inter-moléculaire) peut conduire à des changements significatifs dans la masse moléculaire [54]. Un transfert inter-moléculaire de chaîne peut conduire au 1-Hexane, propylène et à d'autres composés de basse masse moléculaire (*figure III-9*).

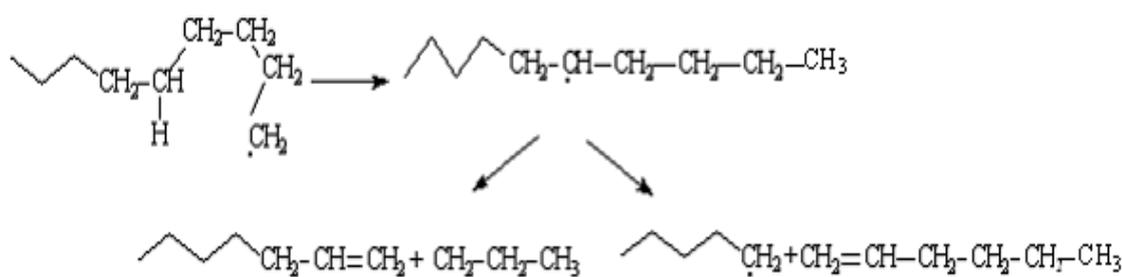


Figure III.9 : Arrachement entre les chaînes de polyéthylène (transfert de chaîne inter-moléculaire).

Certains auteurs [53,54] ont montré que l'oxydation préalable des chaînes de polyéthylène conduit à la fois à la diminution de la masse moléculaire des chaînes polymères à la formation des groupes fonctionnels

sensibles à l'action des micro-organismes et à l'amélioration de leur biodégradation.

Le nombre de bactéries que le polyéthylène est capable de supporter est dépendant de son poids moléculaire. Ils ont confirmé que le polyéthylène n'est pas biodégradable mais que les molécules de paraffine linéaire avec une masse moléculaire inférieure à 500 sont assimilés par différents micro-organismes [54]. Par ailleurs, la photo-oxydation augmente la surface de contact et l'hydrophilie par l'incorporation de groupes carbonyles et par rupture des chaînes de polymère. Tous ces effets améliorent la dégradation par l'attaque microbienne.

b-Absorption du C-O-C d'éther à 1080 cm^{-1}

Les *figures III. (10, 11, 12,13)* montrent les courbes cinétiques des différents films de polyéthylène soumis à l'attaque microbienne dans le sol. Elles montrent l'évolution de la bande d'absorption du groupe éther située à 1080 cm^{-1} avec les temps de biodégradation.

- films non irradiés:

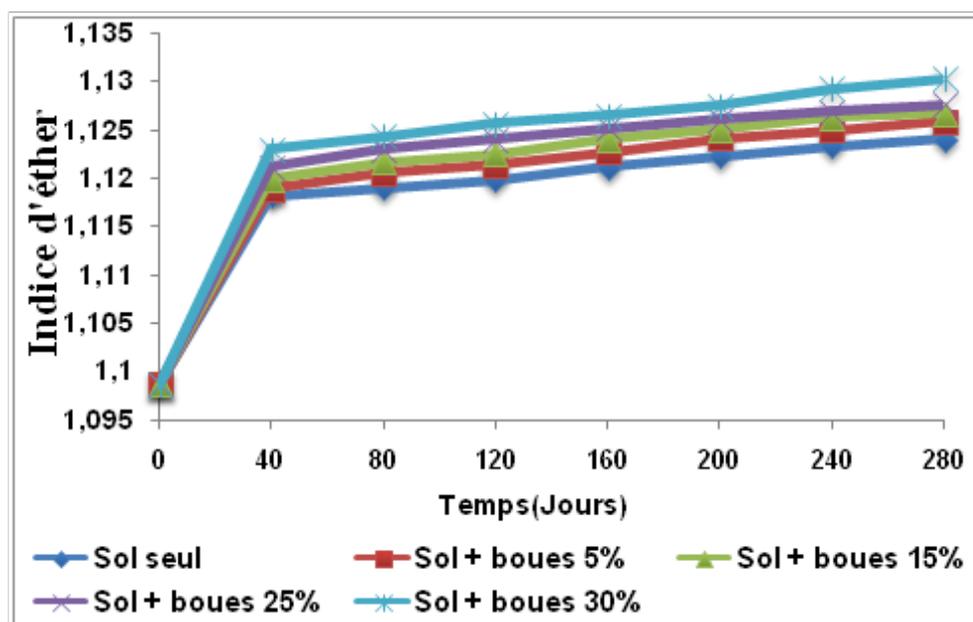


Figure III-10 : Influence de la concentration des boues sur l'évolution de l'indice d'éther après 0 heure d'exposition aux radiations UV.

- Durée d'irradiation 100 h

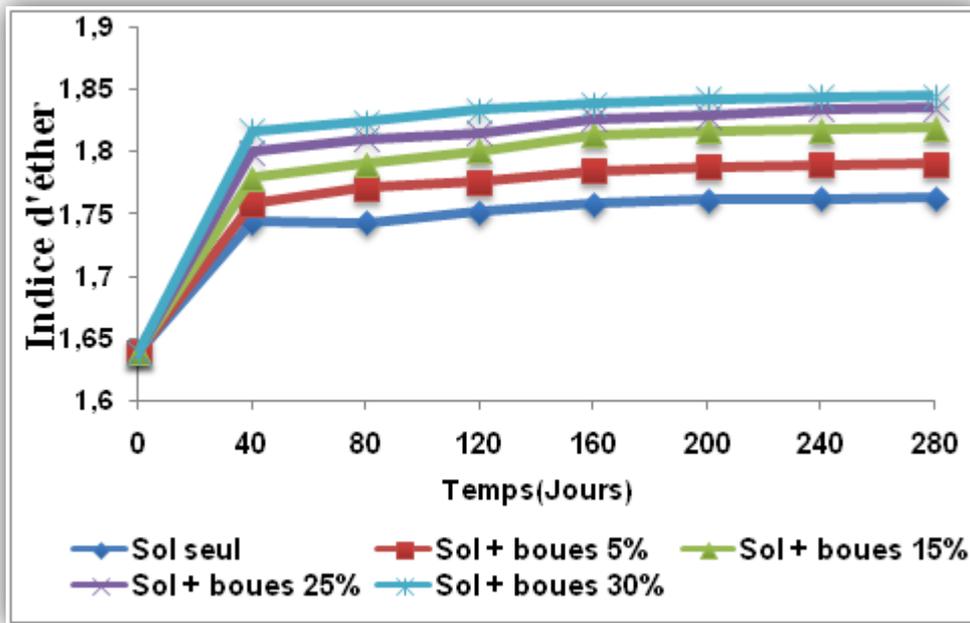


Figure III-11 : Influence de la concentration des boues sur l'évolution de l'indice d'éther après 100 heures d'exposition aux radiations UV.

- Durée d'irradiation 140 h

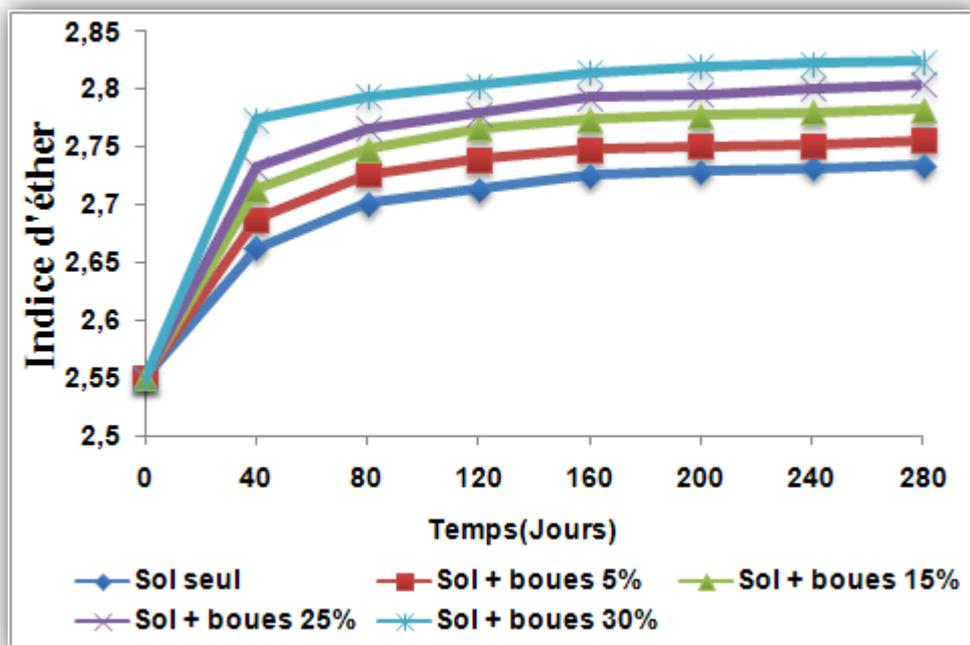


Figure III-12 : Influence de la concentration des boues sur l'évolution de l'indice d'éther après 140 heures d'exposition aux radiations UV.

- Durée d'irradiation 200 h

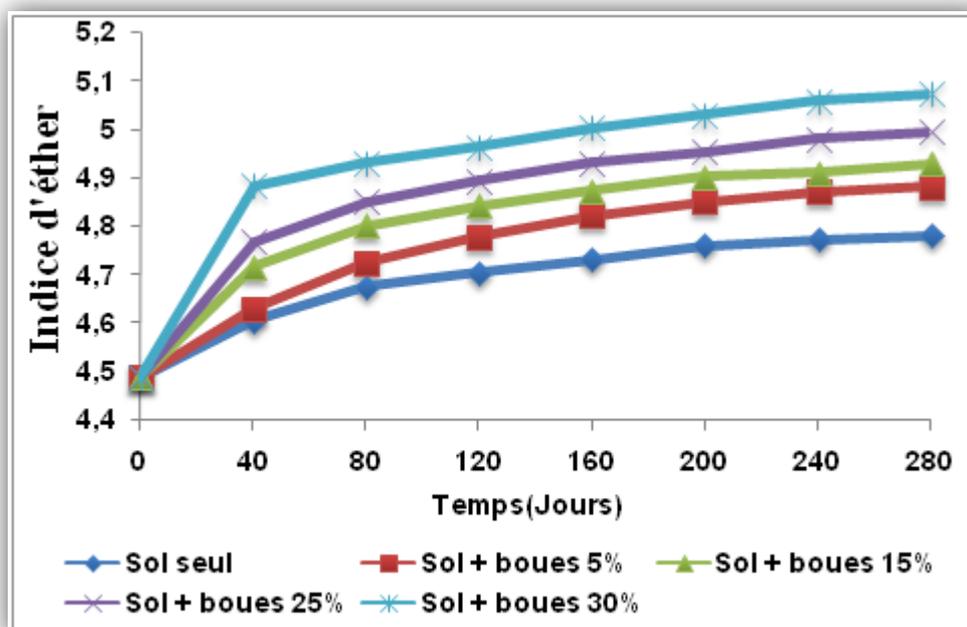


Figure III-13 : Influence de la concentration des boues sur l'évolution de l'indice d'éther après 200 heures d'exposition au rayonnement UV.

Contrairement aux groupes carbonyles, le groupe fonctionnel éther augmente avec la durée d'irradiation, d'une part, et avec la concentration des boues dans le sol, d'autre part. Les boues ajoutées sont riches en bactéries et augmentent le processus de biodégradation des échantillons de polyéthylène. Toutefois, on constate que la biodégradation se manifeste dans le sol sans addition de boue avec une vitesse beaucoup plus lente. Ceci indique que le sol renferme une certaine quantité de micro-organismes susceptible d'attaquer les films de polyéthylène. L'addition des boues apporte au sol différents micro-organismes qui sont susceptibles d'activer la dégradation des films de polyéthylène. Ainsi, l'addition des boues stimule la biodégradation des films de polyéthylène, et la formation du groupe éther comme on le voit sur le tableau ci-après :

Tableau III.3 : Influence du temps d'irradiation et de la concentration des boues sur la vitesse de formation du groupe éther (jour⁻¹).

Concentration Des boues \ Durée D'irradiation (h)	0%	5%	15%	25%	30%
0	$4,87 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^{-4}$	$5,63 \times 10^{-4}$	$6,08 \times 10^{-4}$
100	$2,62 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$4,45 \times 10^{-3}$
140	$2,77 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$4,06 \times 10^{-3}$	$4,54 \times 10^{-3}$	$5,56 \times 10^{-3}$
200	$2,93 \times 10^{-3}$	$3,58 \times 10^{-3}$	$5,73 \times 10^{-3}$	$6,81 \times 10^{-3}$	$9,71 \times 10^{-3}$

Dans tous les cas d'irradiation, l'augmentation de la concentration du groupe éther est rapide pendant les 40 premiers jours d'enfouissement dans le sol puis les courbes tendent vers une stabilisation.

L'augmentation de la biodégradabilité par l'addition d'un additif biodégradable au matériau polymère. Il a mélangé des bio polymères biodégradables tel que l'amidon avec le polyéthylène et a trouvé que la dégradation du film de PEBD dans le compost est accélérée par l'absorption des lipides insaturés et à la perte des propriétés mécaniques telles que la résistance à la rupture et le pourcentage d'élongation [54]. De plus, le processus de biodégradation des mélanges PEBD/Amidon peut être amélioré par l'augmentation du composé pro-dégradant dans le mélange aussi bien que la durée d'exposition à la lumière UV [2]. Les peroxydes sont générés et par conséquent l'auto-oxydation est améliorée. Lorsque un additif biodégradable est employé, les micro-organismes peuvent facilement utiliser l'additif. La porosité du matériau est ainsi augmentée et un film mécaniquement affaibli est produit. La surface de contact de ce film sera augmentée et ce film sera plus susceptible à tous les facteurs de dégradation que le film original.

L'attaque par les micro-organismes est un processus secondaire. L'étape qui détermine la vitesse à laquelle le polyéthylène dégradé est ramené au cycle biologique qui se présente comme la vitesse du processus d'oxydation qui réduit la masse moléculaire des chaînes à la valeur exigée pour que la biodégradation se produit [54].

Lors de notre étude de la biodégradation des films de polyéthylène basse densité préalablement pré-irradiés à différents temps, nous avons observé que la bande d'absorption des groupes éthers centrée à 1080 cm^{-1} augmente avec le temps d'incubation dans le sol chargé des boues de la station d'épuration. Cette bande d'absorption a été attribuée à la formation du groupe ester résultant de l'action microbienne sur les chaînes courtes [54].

Les résultats présentés dans Les *figures III. (10, 11, 12,13)* montrent que l'indices d'éther augmentent avec le temps d'exposition à la lumière UV d'une part et à l'augmentation de concentration des boues dans le sol d'autre part. Il faut remarquer que les courbes de biodégradation sont caractérisées par une progression linéaire dans les 40 premiers jours de biodégradation puis une décroissance substantielle de la vitesse de dégradation.

Sur les différentes figures on observe que le temps d'irradiation a une influence non négligeable sur la vitesse d'augmentation du groupe éther. Celle ci est plus élevée avec les temps d'exposition plus longs à la lumière ultraviolette.

2. Influence de la nature de l'eau :

Dans cette partie nous avons utilisé uniquement le sol naturel avec les différents films irradiés à (0h, 100h, 140h, 200h) auquel on ajoute l'eau usée récupérée de la station de traitement. L'activité des bactéries est maintenue par addition de l'eau distillée de temps à autre. Afin d'évaluer l'importance de l'eau usée sur la biodégradation des différents échantillons et de comparer l'efficacité de l'eau usée par rapport à l'eau distillée dans les mêmes conditions d'expérience, nous avons suivi la variation des bandes d'absorption du groupe carbonyle et du groupe éther pendant la durée d'enterrement des films dans le sol, naturel enrichi par les organismes vivants contenus dans l'eau usée.

a-Absorption du carbonyle à 1720 cm^{-1}

Les *figures III. (14, 15, 16,17)* représentent l'évolution des absorbances de la fonction carbonyle situées à 1720 cm^{-1} en fonction des temps de biodégradation en utilisant les deux types eaux (eau distillée et eau usée).

- films non irradiés :

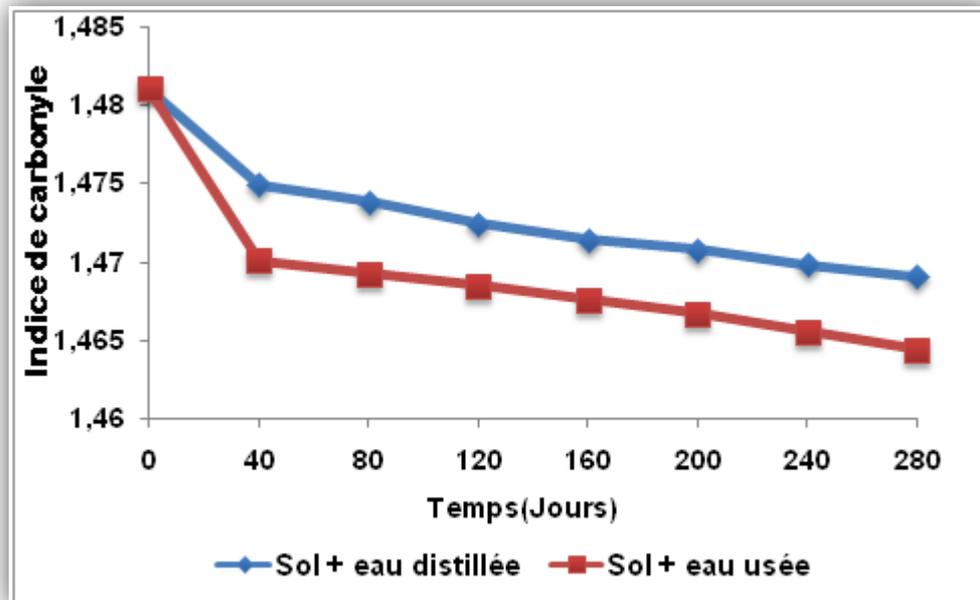


Figure III-14 : Influence de la nature de l'eau sur l'évaluation de l'indice de carbonyle après 0 heure d'irradiation.

- Durée d'irradiation 100 h

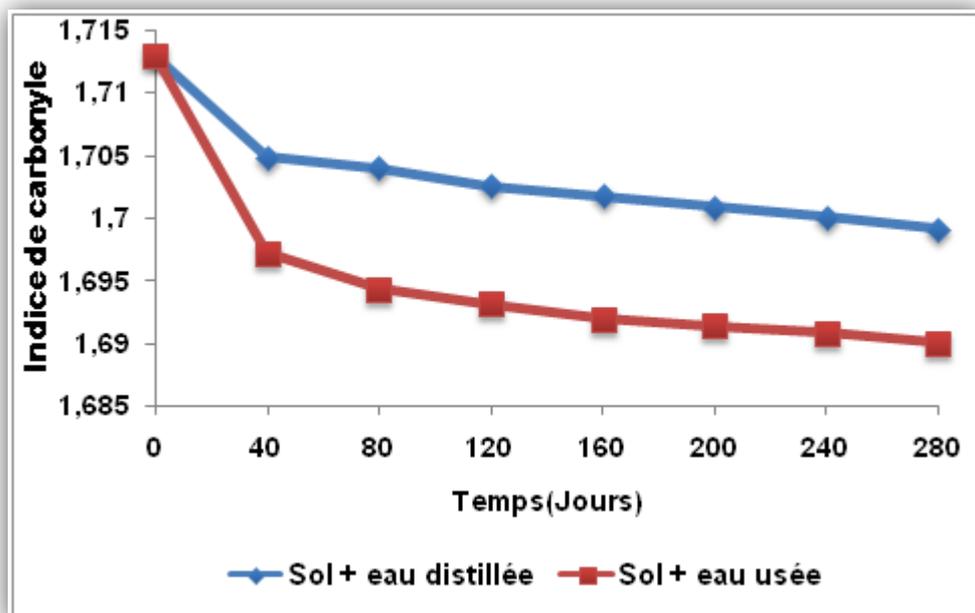


Figure III-15 : Influence de la nature de l'eau sur décroissance de l'indice de carbonyle après 100 heures d'irradiation.

- Durée d'irradiation 140 h

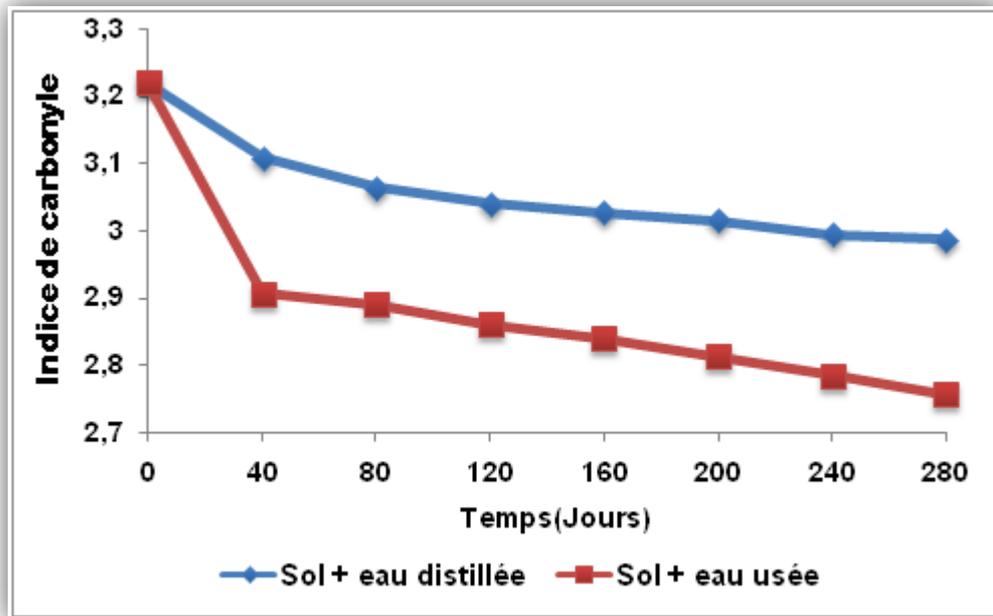


Figure III-16 : Influence de la nature de l'eau sur l'indice de carbonyle après 140 heures d'irradiation.

- Durée d'irradiation 200 h

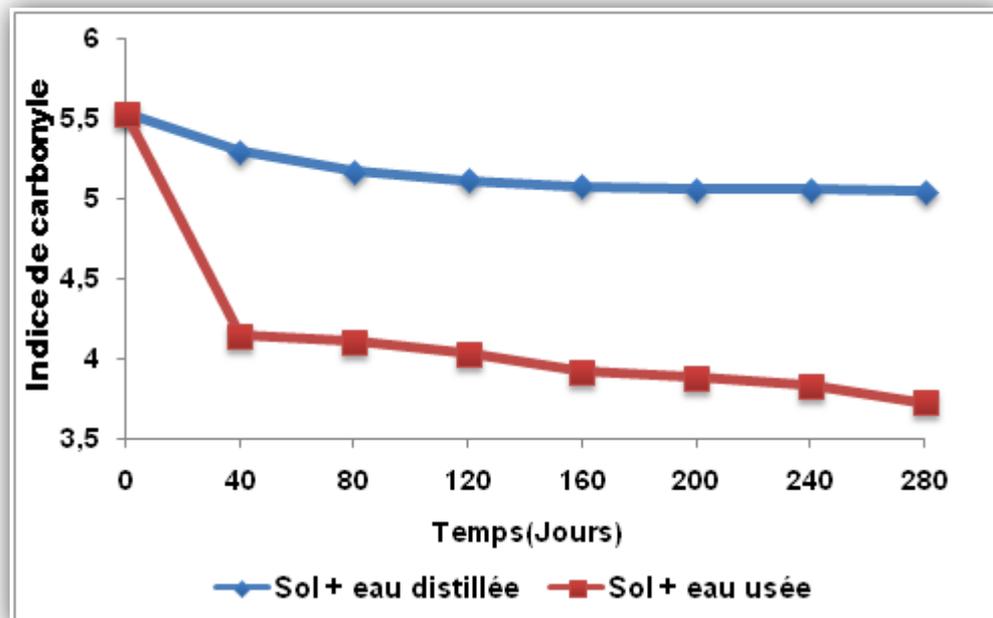


Figure III-17 : Influence de la nature de l'eau sur la diminution de l'indice de carbonyle après 200 heures d'irradiation.

La valeur des vitesses calculées avec les différents eaux utilisées montre que la vitesse de réaction est plus élevée lorsqu'on utilise l'eau usée, quelque soit la durée d'exposition à la source de lumière ultraviolette.

Le taux de dégradation des échantillons de polyéthylène par les bactéries présentes dans l'eau usée augmente sensiblement avec la durée d'irradiation UV. Plus les films sont photo-oxydés, plus l'attaque par les micro-organismes est efficace. Avec les films de polyéthylène non prétraités, la vitesse de biodégradation est beaucoup plus faible. Elle augmente considérablement avec la durée d'irradiation ; celle-ci varie de 2 à 6 fois lorsque on utilise l'eau usée comme une source de bactéries (*Tableau III-4*).

La vitesse initiale de biodégradation est déterminée à partir de la partie linéaire des courbes cinétiques pour des durées d'incubation inférieures à 40 jours. Les valeurs des vitesses sont regroupées dans le tableau ci-après :

Tableau III.4 : Effet de la nature de l'eau sur la vitesse de disparition des groupes carbonyles.

Durée d'irradiation (h)	V_D (Jour⁻¹) × 10⁴ eau distillée	V_U (Jour⁻¹) × 10⁴ eau usée	Rapport V_U/V_D
0	1,51	2,73	1,81
100	2,02	3,93	1,94
140	27,73	78,06	2,81
200	59,21	346	5,84

D'après ce tableau, on remarque que l'addition de l'eau usée au sol naturel a un effet considérable sur la vitesse de biodégradation des films de polyéthylène préalablement photo-oxydés. Ces résultats indiquent clairement que le sol naturel vierge contient des micro-organismes sensibles à la formation de structures oxygénées à la surface des films de polymère.

b- Absorption de C-O-C d'éther à 1080 cm⁻¹

Les *figures III. (18, 19, 20,21)* représentent la variation de l'absorbance à 1080 cm⁻¹ en fonction des temps de biodégradation dans différentes eaux (eau distillée et eau usée). L'attaque des films par les micro-organismes présents dans le sol naturel est d'autant plus rapide et plus efficace que la durée du pré-traitement à l'air est plus longue. L'addition de l'eau usée au sol naturel augmente sensiblement la vitesse de biodétérioration des films de polyéthylène oxydés. Cette synergie est due à la fois aux bactéries actives présentes dans l'eau usée, d'une part et à la concentration des groupes fonctionnels oxygénés formés sur les chaînes de polyéthylène lors du processus de photo-oxydation, d'autre part. La biodégradation est beaucoup plus importante dans le sol humidifié avec l'eau usée.

Après 40 jours d'incubation, la vitesse de formation du groupe éther diminue considérablement lorsqu'on prolonge la durée d'enterrement des échantillons de polyéthylène dans le sol naturel irrigué par l'eau usée.

La valeur de la vitesse décroît d'un rapport compris entre 10 et 20 fois suivant le degré de photo-oxydation des échantillons de polyéthylène. Par ailleurs, nous constatons, que lors de la biodégradation des films de polyéthylène par les bactéries issues de l'eau usée, une forte augmentation de l'absorbance du groupe éther à 1080 cm⁻¹. Celle-ci est plus importante pour les échantillons enfouis dans un sol irrigué à l'eau usée que celle des films de PEBD enterrés dans un sol humidifié à l'eau distillée.

L'augmentation de la bande d'absorption varie avec le temps d'irradiation UV des films de polyéthylène.

L'augmentation de l'indice d'éther dans les peuvent atteindre jusqu'à 70% après 280 jours d'incubation de la valeur initiale des échantillons préalablement photo-oxydés (*Figure III-18* et *Figure III-19*). L'effet combiné des micro-organismes présents dans le sol naturel et dans l'eau usée est plus efficace dans la biodégradation des échantillons de polyéthylène que l'activité des microbes présents dans le sol naturel.

- films non irradiés :

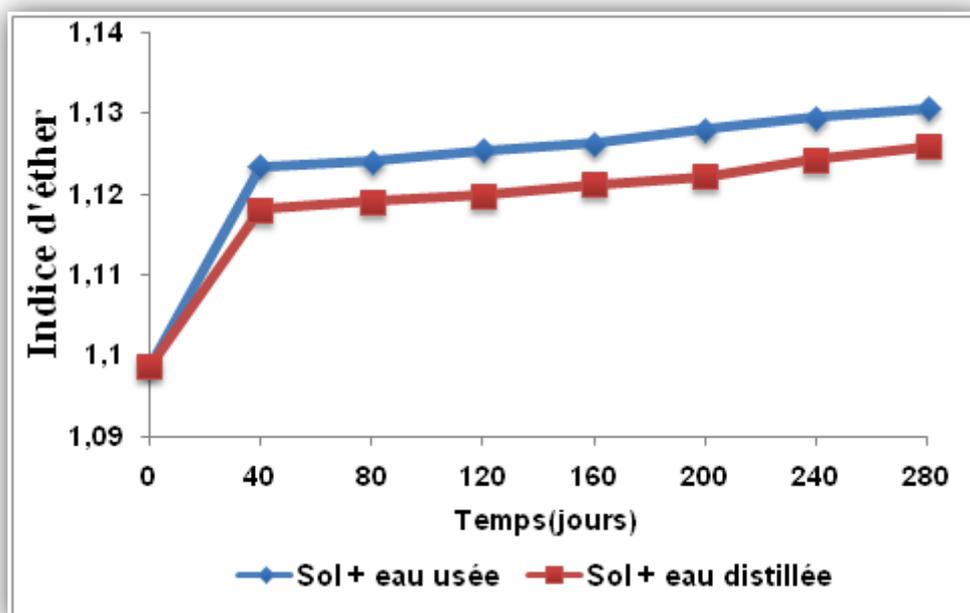


Figure III-18 : Influence de la nature de l'eau sur l'évolution de l'indice d'éther après 0 heure d'exposition à la lampe UV.

- Durée d'irradiation 100 h

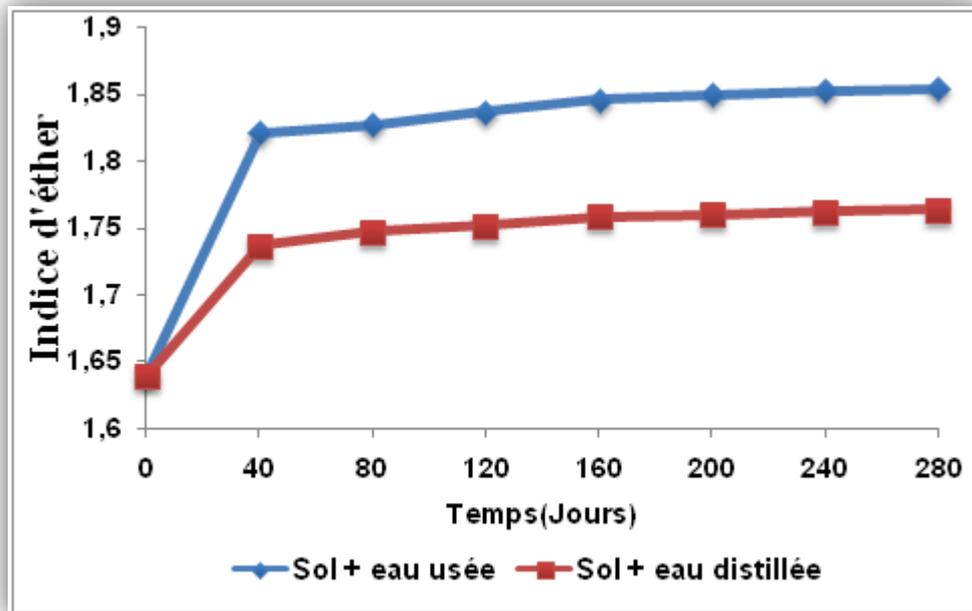


Figure III-19 : Influence de la nature de l'eau sur l'évolution de l'indice d'éther après 100 heures d'exposition à la lampe UV.

- Durée d'irradiation 140 h

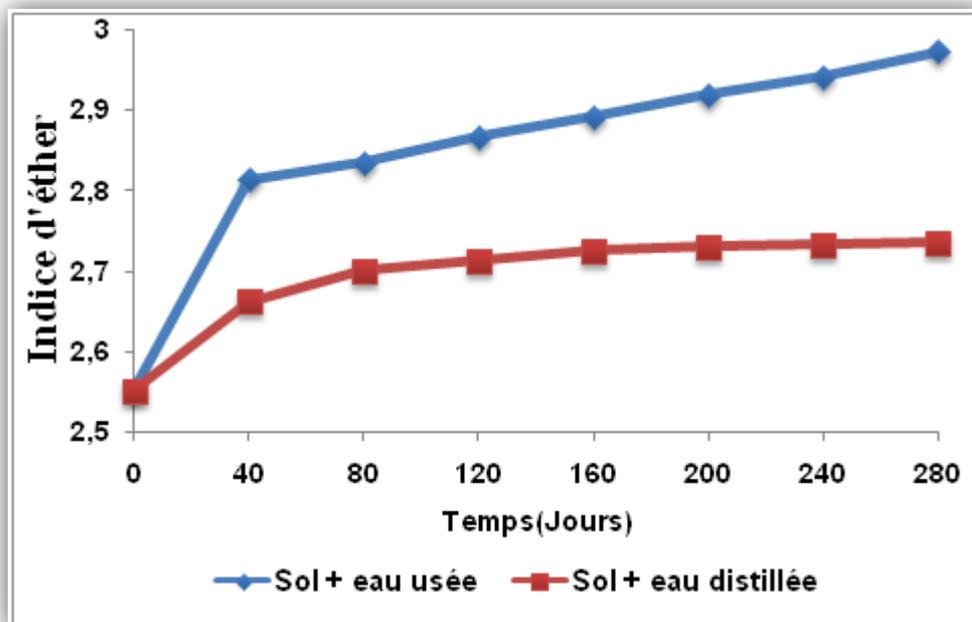


Figure III-20 : Influence de la nature de l'eau sur l'évolution de l'indice d'éther après 140 heures d'exposition à la lampe UV.

- Durée d'irradiation 200 h

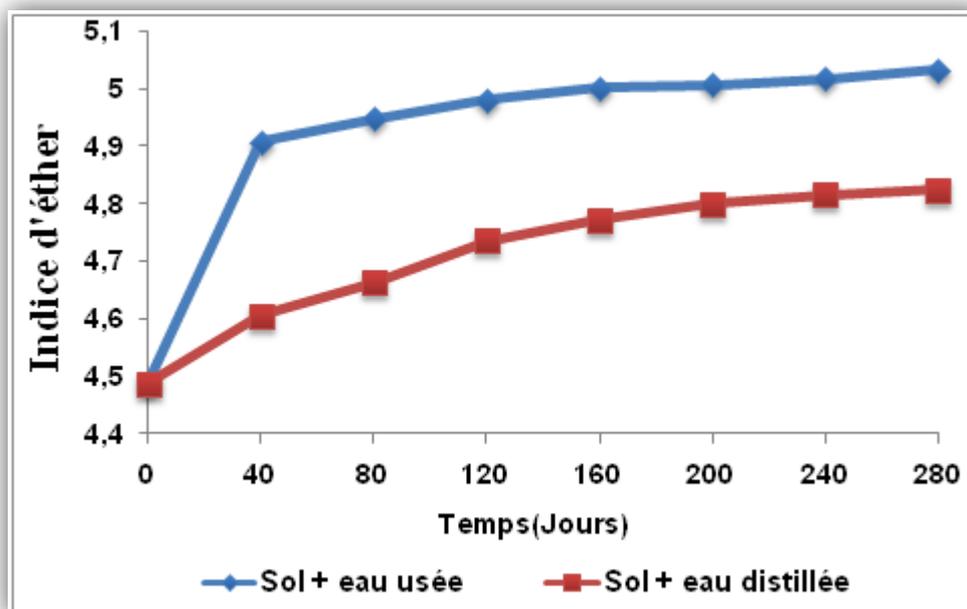


Figure III-21 : Influence de la nature de l'eau sur l'évolution de l'indice d'éther après 200 heures d'exposition à la lampe UV.

Les valeurs des vitesses de biodégradation obtenues avec les différents types d'eau sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.5 : Effet de la nature d'eau et du temps d'irradiation sur la vitesse de formation du groupe éther (c-o-c).

Temps d'irradiation (heures)	Vitesse (Jour ⁻¹) × 10 ⁴		R = V _U / V _D
	Eau distillée	Eau usée	
0	4,87	6,18	1,26
100	24,4	45,5	1,86
140	27,7	65,8	2,37
200	29,3	106	3,58

Les vitesses obtenues lorsqu'on utilise l'eau usée sont plus élevées par rapport à celles obtenues avec l'eau distillée.

L'intensité relative de l'absorbance à 1080 cm^{-1} correspondant à la concentration des groupes éther augmente sensiblement avec le temps de biodégradation.

La vitesse de la formation du groupe éther augmente avec le temps d'irradiation des films de polyéthylène lorsqu'ils sont enfouis dans le sol naturel. La vitesse est plus élevée avec l'eau usée par rapport à l'eau distillée. Cette augmentation peut aller jusqu'à 3,6 fois pour les échantillons irradiés pendant 200h. Toutefois, La vitesse diminue après 40 jours d'enterrement dans le sol. Ainsi, le processus de formation de la fonction éther est en relation avec la quantité des groupes carbonyles formés sur les chaînes de polyéthylène lors du procédé de photo-dégradation à l'air. Plus, la concentration des groupes carbonyles est élevée dans les films de polyéthylène pré-traités, plus les films sont hydrophiles et la réaction d'hydrolyse puisse se produire au contact des micro-organismes vivants conduisant à la libération du dioxyde de carbone et à la formation du groupe éther.

III. Influence de la biodégradation sur la masse des films de polyéthylène:

Pour compléter notre étude sur la biodégradation des films de polyéthylène, nous avons analysé dans cette partie l'évolution de la masse des films de polyéthylène préalablement irradiés pendant des temps variés (0h, 100h, 140h, 200h) et enterrés dans le sol naturel dans différentes conditions (addition de boues ou d'eau usée). Le pourcentage de perte de masse, déterminé en fonction du nombre de jours, a été calculé à partir de la relation [55] :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100$$

Dans laquelle :

m_0 est la masse des films de polyéthylène avant la biodégradation.

m est la masse des films de polyéthylène après la biodégradation.

La perte de masse est une méthode simple et rapide qui peut être utilisée pour mesurer le taux de biodégradation des films de polymères. Suite à leur accumulation, les micro-organismes qui se développent dans le polymère conduisent à une augmentation de leur poids, alors une perte d'intégrité du polymère provoque à une perte de masse. La perte de masse est proportionnelle à la surface des films soumise à la biodégradation. Cette biodégradation est limitée essentiellement à la surface du polymère [56,57].

Les résultats présentés dans les *figures III. (22, 23, 24, 25,26,27)* montrent que la biodégradation augmente avec la durée d'exposition à la lumière UV. Toutes les courbes cinétiques présentent une période d'irradiation plus ou moins longue, en relation avec la durée du pré-traitement aux radiations UV. La quantité de dioxyde de carbone dégagée lors de l'incubation dans un sol naturel enrichi par des organismes vivants

apportés par l'addition de boues ou d'eau résiduelle de la station de traitement des eaux usées dépend à la fois du temps d'irradiation et de la concentration des micro-organismes dans le sol. Quelque soit la durée d'irradiation, la perte de masse des films de polyéthylène est relativement faible. Cette perte de poids résulte essentiellement de la minéralisation du carbone organique des fragments de chaînes du polyéthylène. La biodégradation augmente considérablement par la modification de la structure des chaînes par l'incorporation des groupes carbonyles et hydroxyles au cours de la photo-oxydation.

L'introduction des groupes oxygénés améliore l'hydrophilie des films de polymères et augmente l'activité des micro-organismes. Ainsi, on remarque que les films de polyéthylène non traités restent stables au cours de la biodégradation dans les différentes conditions d'expérience.

Il faut signaler que l'augmentation de la quantité des chaînes de polymères à faible masse moléculaire par les coupures de liaison, améliorant la surface spécifique, et l'hydrophilie par l'incorporation des groupes carbonyles.

Tous ces effets de photo-oxydation ont en effet de synergie sur la biodégradation du polymère.

Les figures ci-dessous présentent la variation de la perte de masse dans différents milieux réactionnels :

- Sol naturel + eau distillée

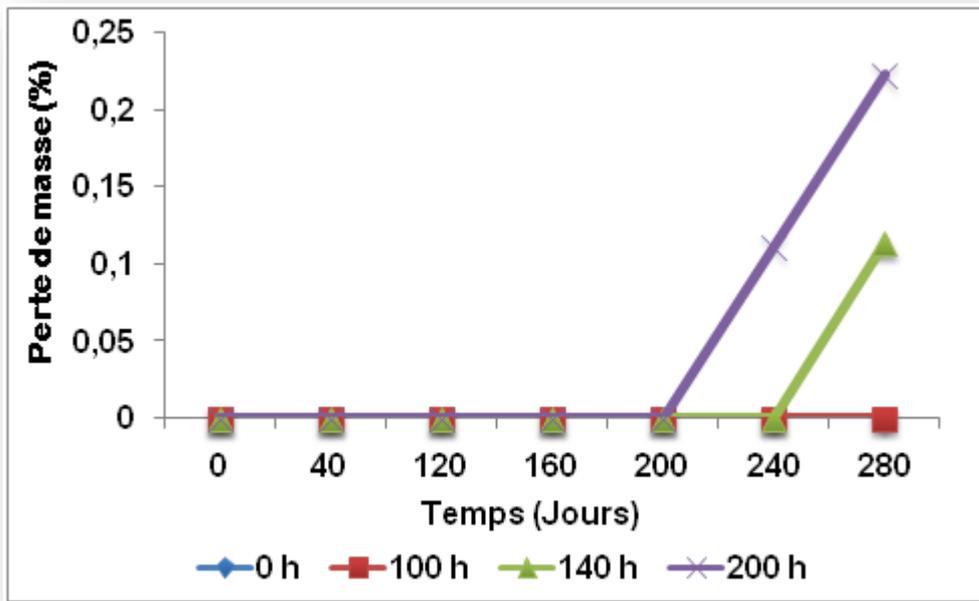


Figure III-22 : Variation de la perte de masse des films PEBD enfouis dans un sol naturel irrigué avec d'eau distillée.

- Sol naturel + 5%des boues + eau distillée

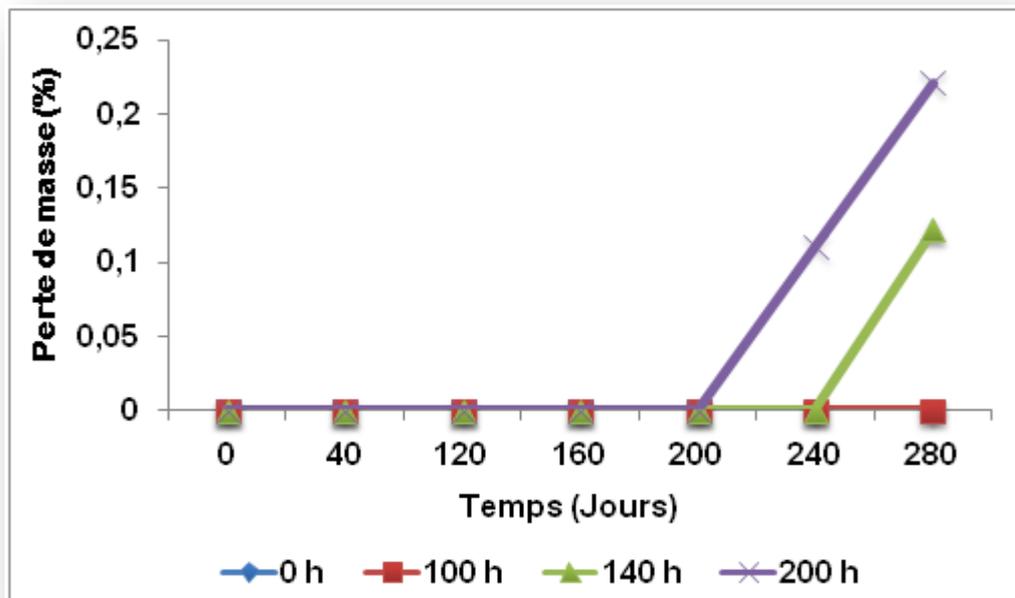


Figure III-23 : Variation de la perte de masse des films PEBD enfouis dans un sol naturel contenant 5 % de boues.

- Sol naturel + 15%des boues + eau distillée

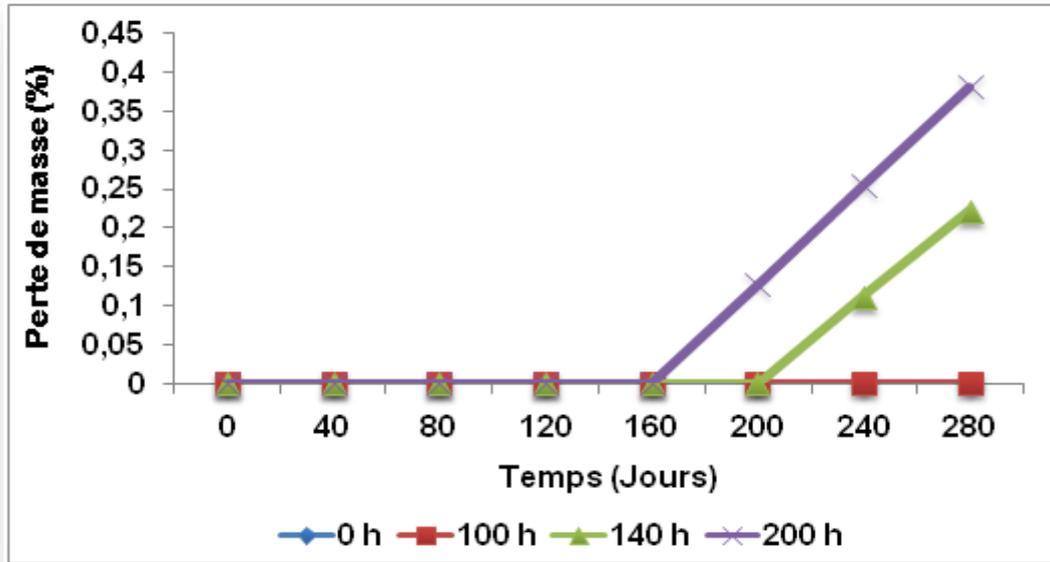


Figure III-24 : Variation de la perte de masse des films PEBD enfouis dans un sol naturel contenant 15 % de boues.

- Sol naturel + 25%des boues + eau distillée

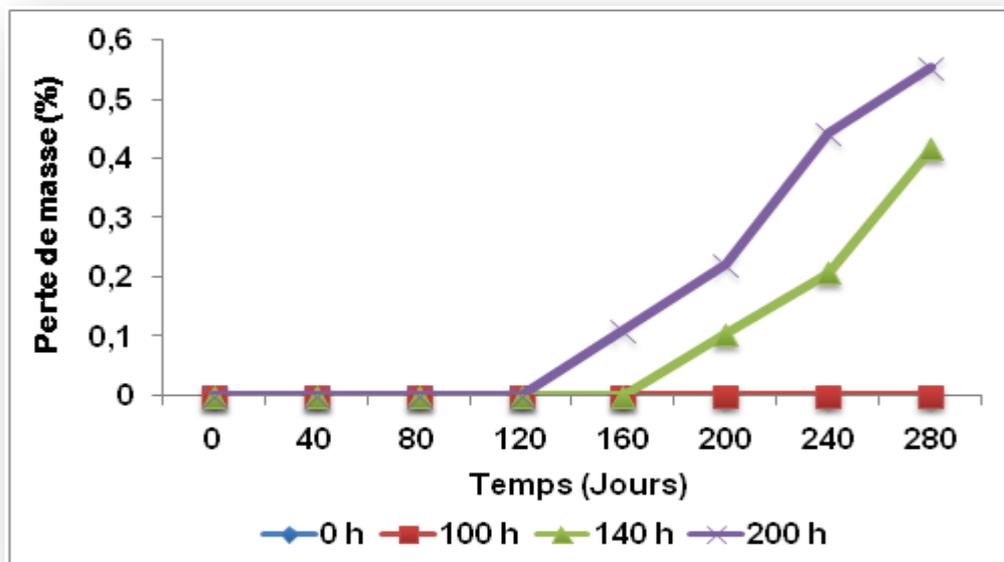


Figure III-25 : Variation de la perte de masse des films PEBD enfouis dans un sol naturel contenant 25 % de boues.

Les différentes données obtenues dans ces expériences montrent que la minéralisation des chaînes macromoléculaires est plus rapide avec l'eau

usée par comparaison avec diverses concentrations des boues dans le sol naturel.

- Sol naturel + 30%des boues + eau distillée

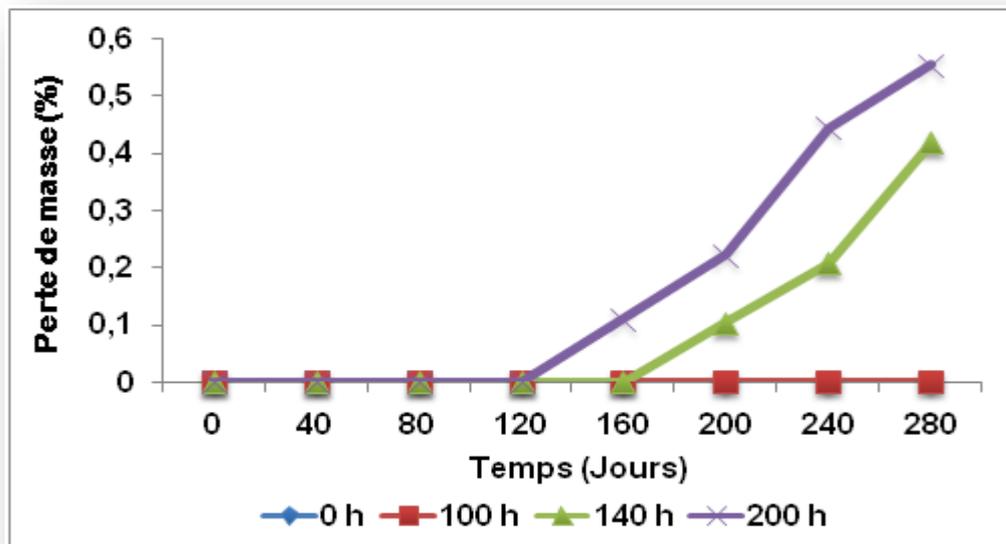


Figure III-26 : Variation de la perte de masse des films PEBD enfouis dans un sol naturel contenant 30 % de boues.

- Sol naturel + eau usée

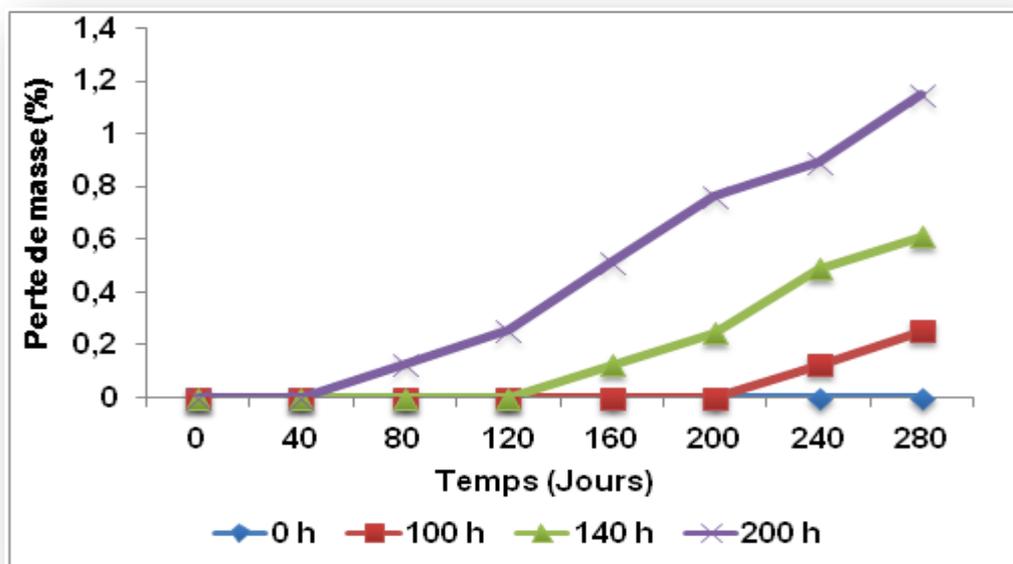


Figure III-27 : Variation de la perte de masse des films PEBD enterrés dans un sol irrigué avec d'eau usée.

L'efficacité de la minéralisation est trois fois plus élevée avec l'eau usée. La quantité de dioxyde de carbone libérée à la fin de la période d'incubation (280 jours) est deux fois plus grande qu'avec une concentration des boues de 30 % dans le sol naturel ; cette efficacité des micro-organismes dans l'eau usée est due probablement à une plus grande activité de ces bactéries dans un milieu plus vivant que les micro-organismes présents dans les boues qui nécessitent au préalable l'addition d'eau pour leur activité.

Cette étude comparative montre que l'incorporation de groupes carbonyles d'une part et la fragmentation des chaînes, d'autre part, sont nécessaires et indispensables pour une amélioration de l'activité des micro-organismes et à une plus grande minéralisation du carbone organique des chaînes de polyéthylène.

Il a été montré que, le processus de biodégradation par les micro-organismes nécessite deux phases principales [54] :

- 1- Hydrolyse des sites carbonyles
- 2- Attaque par une Coenzyme conduisent à la formation de l'acide carboxylique
- 3- Fragmentation de l'acide carboxylique résultant d'une β -oxydation et réaction avec une Co enzyme A.

Ce processus déplace successivement deux fragments de carbone à partir de la molécule de l'acide carboxylique. Les fragments des deux carbones (acety SCoA) entrent dans le cycle de l'acide citrique à partir duquel le dioxyde de carbone et l'eau sont libérés. Les micro-organismes responsables de l'attaque des paraffines sont identifiés comme étant le *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Corynebacterium*, *Candida* ou *Pseudomonas* [54].

VI. Caractérisation des groupes fonctionnels par spectroscopie IR-TF:

Pour obtenir toutes les données cinétiques, nous avons utilisé la spectroscopie IR-TF comme moyen d'identification d'analyse et pour la mesure de l'évolution des bandes d'absorption des groupes fonctionnels au cours de la dégradation des films de polyéthylène irradiés dans les différents milieux réactionnels.

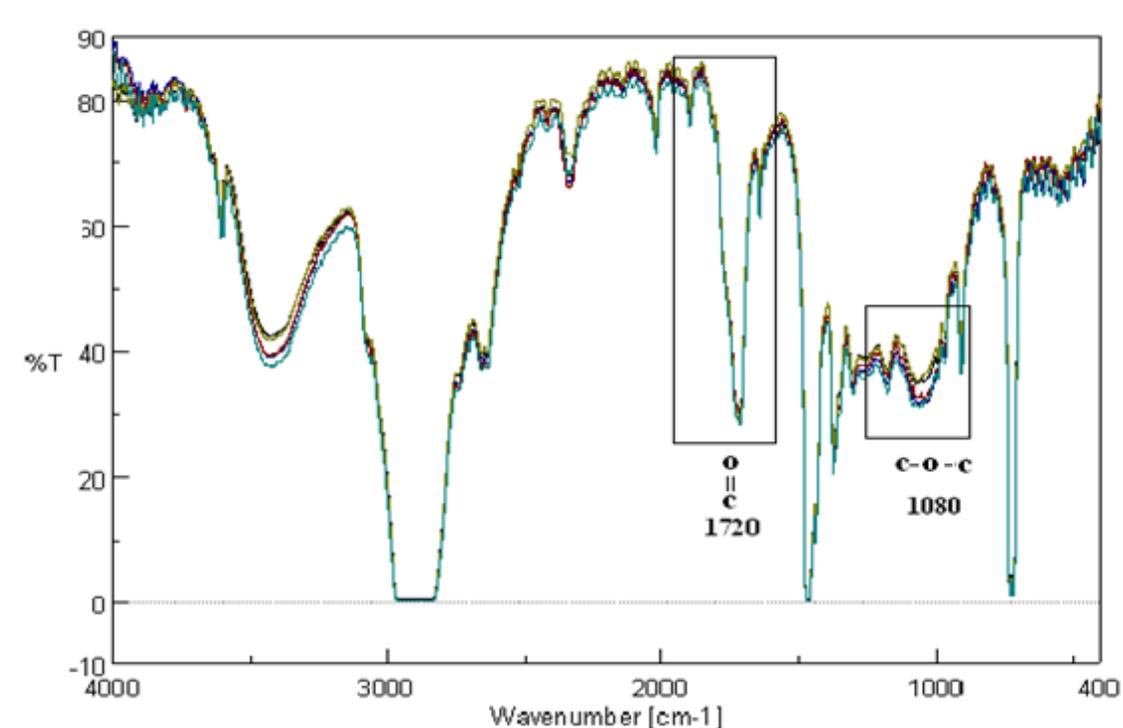


Figure III-28 : Spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation

Au cours de la biodégradation par les organismes vivants présents dans les boues activées et l'eau usée, on observe un changement des spectres d'absorption des films de polyéthylène dans différentes régions, en particulier, dans les régions des fonctions hydroxyles, des groupes carbonyles, des groupes éthers et des doubles liaisons vinyliques. Nous avons représenté ci-après la variation des différentes bandes d'absorption pour les différents temps d'irradiation à une lampe à vapeur de moyenne pression dans les figures suivantes :

Sol naturel + eau distillée

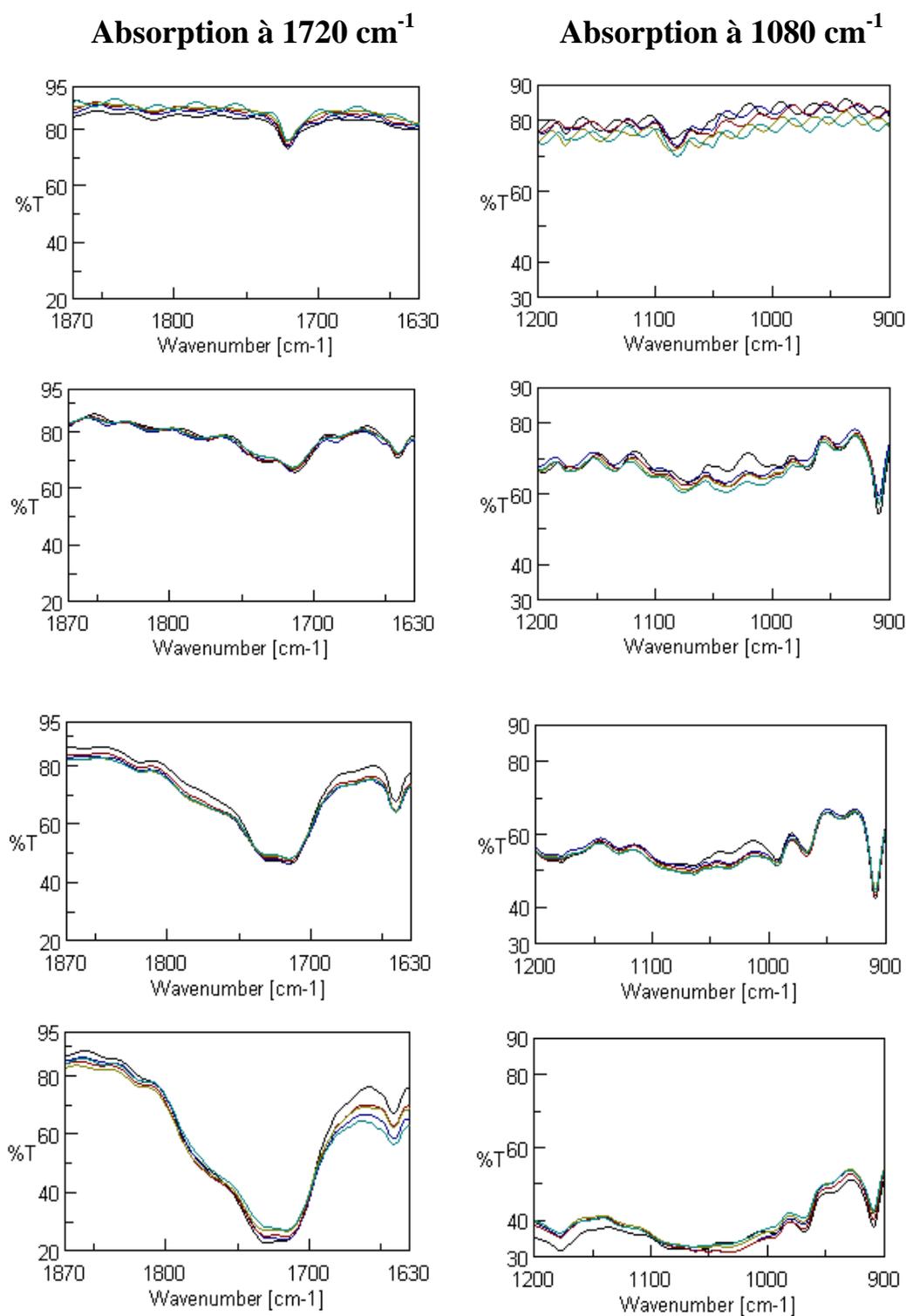


Figure III-29 : Variation des deux bandes caractéristiques des spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation (0, 40, 120, 200, 280 jours) en milieu réactionnel (sol + eau distillée)

Sol + 5% des boues + eau distillée

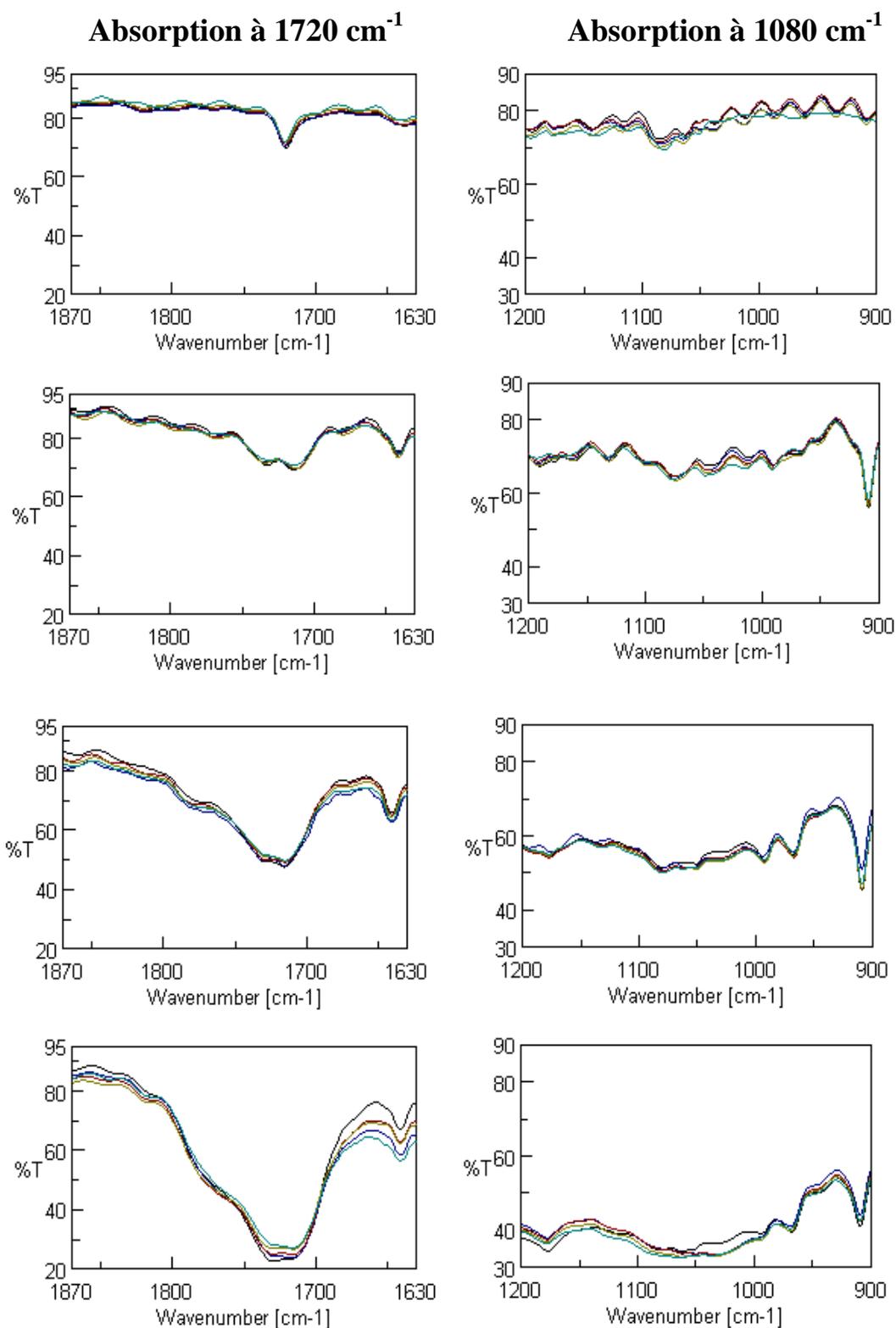


Figure III-30 : Variation des deux bandes caractéristiques des spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation (0, 40, 120, 200, 280 jours) en milieu réactionnel (sol + 5% des boues + eau distillée)

Sol +15% des boues + eau distillée

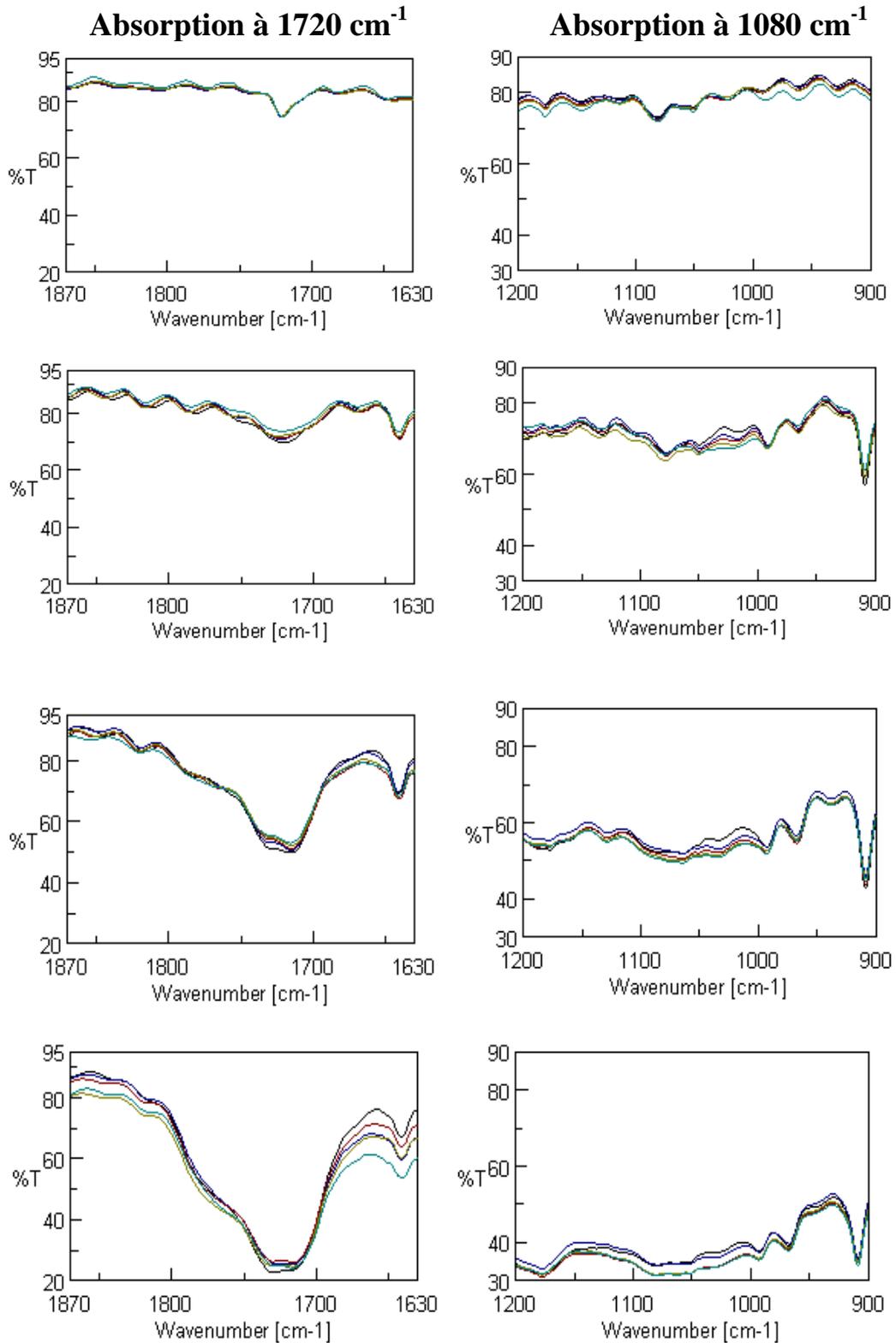


Figure III-31 : Variation des deux bandes caractéristiques des spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation (0, 40, 120, 200, 280 jours) en milieu réactionnel (sol +15% des boues + eau distillée)

Sol +25% des boues + eau distillée

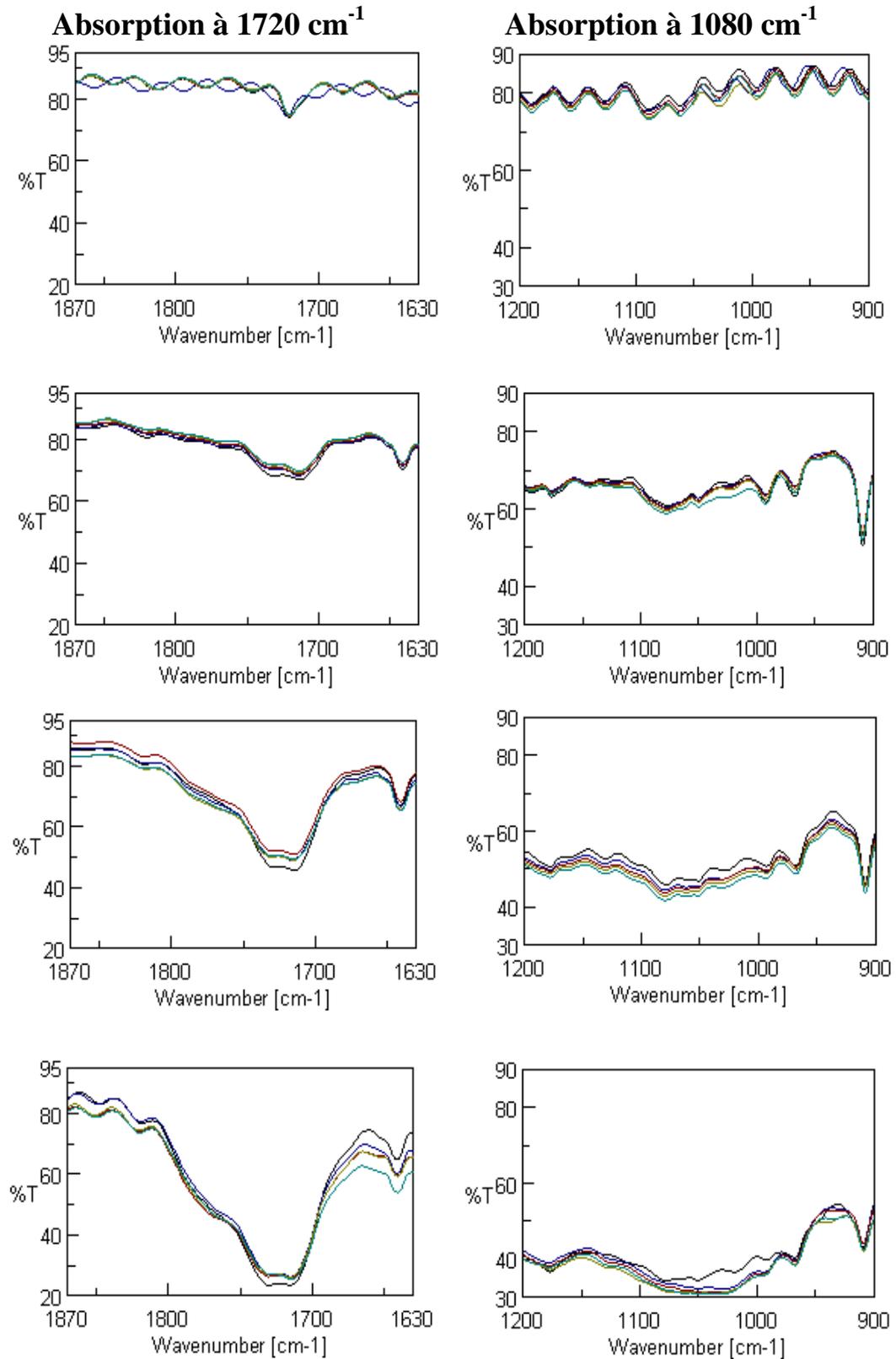


Figure III-32 : Variation des deux bandes caractéristiques des spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation (0, 40, 120, 200, 280 jours) en milieu réactionnel (sol +25% des boues + eau distillée)

Sol + 30 % des boues + eau distillée

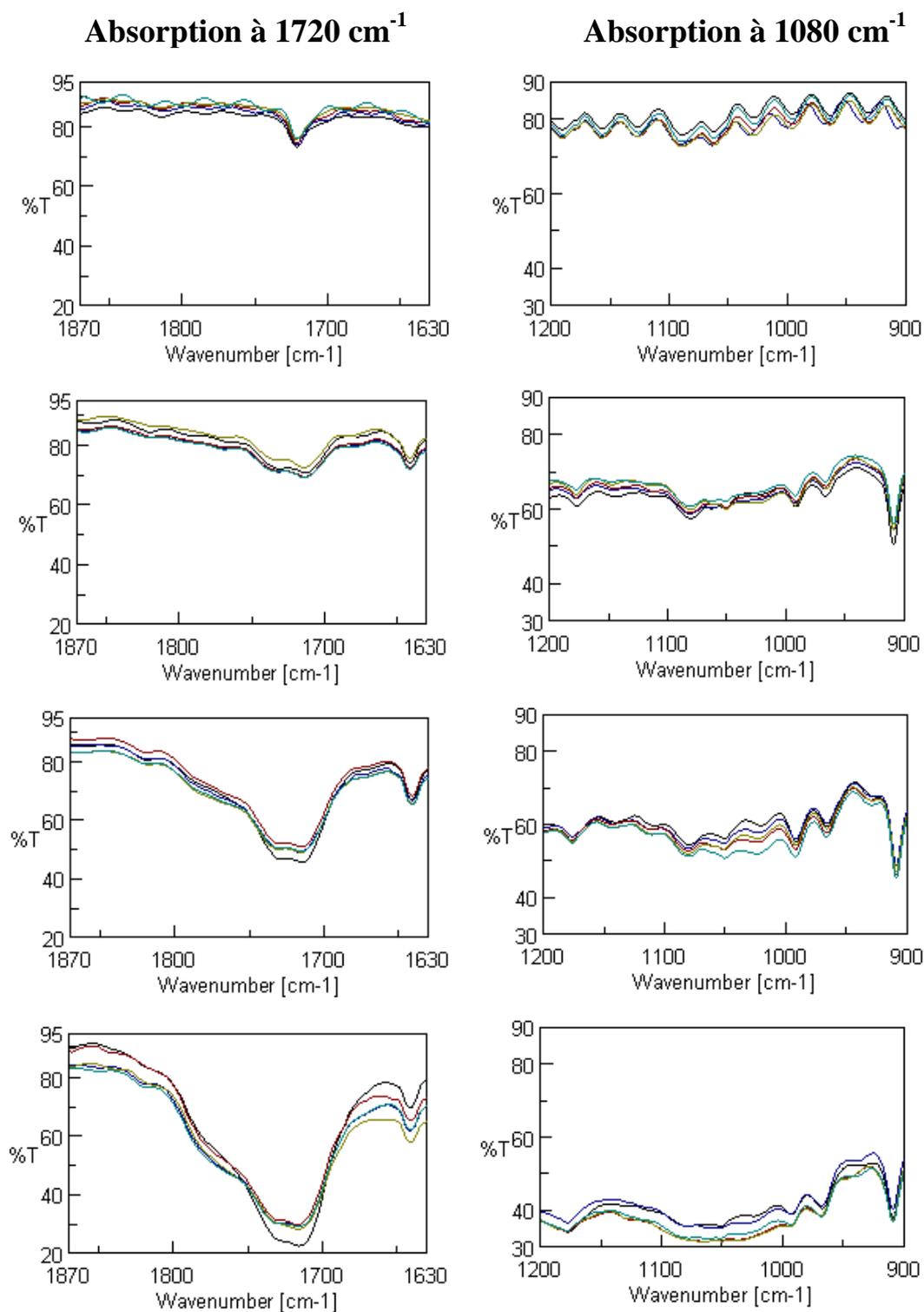


Figure III-33 : Variation des deux bandes caractéristiques des spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation (0, 40, 120, 200, 280 jours) en milieu réactionnel (sol + 30 % des boues + eau distillée)

Sol naturel + eau usée

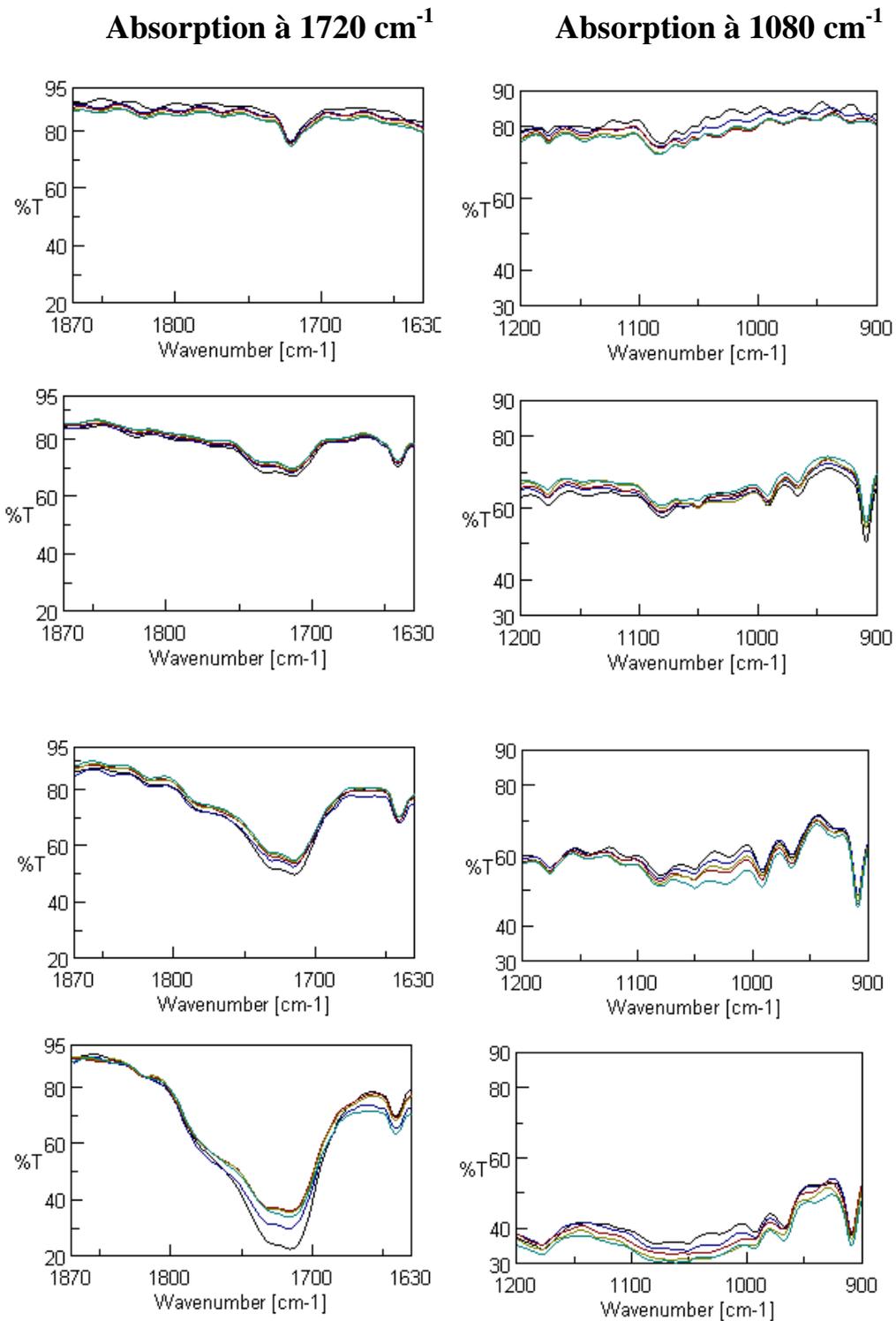


Figure III-34 : Variation des deux bandes caractéristiques des spectres IR des films de PEBD superposés à différents temps de biodégradation (0, 40, 120, 200, 280 jours) en milieu réactionnel (sol + eau usée)

La superposition des spectres IR montre une diminution de la bande d'absorption à 1720 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle en fonction du temps de la biodégradation. Par contre, on observe en même temps, une augmentation de la bande caractéristique de la fonction éther située à 1080 cm^{-1} . Ces deux bandes ont été employées pour évaluer l'importance du processus de biodégradation des films de polyéthylène enfouis dans un sol naturel enrichi de bactéries.

CONCLUSION

L'étude de la biodégradation des plastiques et des polymères synthétiques comme les films de polyéthylène est largement exploré à cause de leur longue durée de vie dans la nature. Les matières plastiques abandonnées constituent une source importante de pollution pour l'environnement. Ainsi il pose un réel problème de l'élimination de leurs déchets, donc, il était intéressant de centrer notre travail sur ce problème et d'étudier l'effet des boues et des eaux usées de la station de traitement sur la biodégradation des films de polyéthylène préalablement photo-oxydés enfouis dans le sol naturel. Les résultats obtenus nous ont permis de constater que :

Le taux de biodégradation des films de PEBD enterrés dans la solution (sol / eau) augmente avec :

- + L'augmentation de la concentration des boues dans le sol naturel,
- + l'eau usée qui renferme différents micro-organismes vivants,
- + les temps d'irradiation des films exposés au rayonnement UV, qui se traduit par une augmentation des produits d'oxydation en particulier, la concentration des groupes fonctionnels carbonyle, hydroxyles et éthers.
- + la présence de ces groupes fonctionnels améliore l'hydrophilie du polymère et accélère l'attaque par les micro-organismes des films de polyéthylène.

L'action des micro-organismes sur les fonction carbonyliques, nous ont permis d'observer un double effet :

- une diminution considérable du pic du carbonyle et une perte de masse résultant probablement de la minéralisation du carbone organique,
- une augmentation de la fonction éther située à 1080 cm^{-1} .

Les principaux agents pro-dégradants semblent être la lumière UV et l'oxygène de l'air. Les groupements carbonyliques qui ont été incorporés

dans les chaînes de polyéthylène améliorent à la fois l'hydrophilie des films de polyéthylène et l'action des micro-organismes présents dans les boues et dans les eaux résiduaires conduisant à la formation de l'anhydride carbonique et de l'eau en tant que produits finaux.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, V. Choudhary. Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. Part-I. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 91 (2006) 1980-1988.
- 2- H.A. Abd El-Rehim, El-Sayed A. Hegazy, A.M. Ali, A.M. Rabie. Synergistic effect of combining UV-sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* Vol 163 (2004) 547–556.
- 3- T.C.CHUNG. Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures. *Prog. Polym. Sci.* Vol 27 (2002) 39-85.
- 4- B.RANBY. Photoinitiated modifications of polymers: photocrosslinking surface photografting and photolamination. *Mat. Res. Innovat.* Vol 2 (1998) 64-71.
- 5- H.Kaczmarek; D. Oldak, A. Podgorski. Photochemical properties of polyethylene modified by low- molecular organic compounds. *Polym. J.* Vol 35 No 8 (2003) 634-639.
- 6- P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, S.N.Chatterjee, V. Choudhary. Effect of benzyl and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 90 (2005) 577-585.
- 7- J.V.Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, L. Akcelrud. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 79 (2003) 385-397.

- 8- P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 94 (2009) 1033-1039.
- 9- Vladimir Sedlarik, Nabanita Saha, Petr Saha. Lactose-filled composites of metallocene linear low –density polyethylene and their degradation in the composting environment. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 91 (2006) 2039-2045.
- 10- X u Zhao, Zongwei Li, Yi Chen, Liyi Shi, Yongfa Zhu. Enhancement of photocatalytic degradation of polyethylene plastic with CuPc modified TiO₂ photocatalyst under solar light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* Vol 254 (2008) 1825-1829.
- 11- A.A .Basfar, K.M. Idriss Ali. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym. Degrad. Stab.* Vol 91 (2006) 437-443.
- 12- X u Zhao, Zongwei Li, Yi Chen, Liyi Shi, Yongfa Zhu. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. *J. Molecul. Cata. A: Chemical* Vol 268 (2007) 101–106.
- 13- Ibelwaleed A. Hussein. Rheological investigation of the influence of molecular structure on natural and accelerated UV degradation of linear low density polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 92 (2007) 2026-2032.
- 14- Ayako Torikai, Hirose Hasegawa. Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride). *Polym. Degrad. Stab.* Vol 63 (1999) 441-445.

- 15- Jaykisor Pal, Anup Ghosh, Harpal Singh. Environmentally degradable LLDPE/esterified styrene maleic anhydride (ESMA) blends. *Europ. Polym. J.* Vol 44 (2008) 1261-1274.
- 16- R.N. Tharanathan. Biodegradable films and composite coatings: past; present and future. *Trends. Food. Sci. Tech.* Vol 14 (2003) 71-78.
- 17- J.M. Krochta, C. Mulder-Johnston. Edible and biodegradable polymer Films: challenges and opportunities. *Food. Tech.* Vol 51 No 2 (1997) 61-74.
- 18- D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verloot. Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films. *Biosyst. Eng.* Vol 88 No 2 (2004) 131–143.
- 19- A-C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson .The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 18 (1987) 73-87
- 20- M. M. Reddy, Rahul K. Gupta, Rakesh K. Gupt, S. N. Bhattacharya, R. Parthasarathy. Abiotic Oxidation Studies of Oxo-biodegradable Polyethylene *J. Polym. Environ.* Vol 16 (2008) 27–34.
- 21- F. Khabbaz, A-C. Albertsson, S. Karlsson. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 63 (1999) 127-138.
- 22- U. Pagga, D.B. Beimborn, M. Yamamoto. Biodegradability and compostability of polymers-test methods and criteria for evaluation. *J. Environ. Polym. Degrade.* Vol 4 No 3 (1996) 173-178.

- 23-** M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.Morgat, J.Coudane, H.Garreau. Degradable polymers in a living environment: Where do you end up? *Polym. Int.* Vol 51 (**2002**) 840-844.
- 24-** Clamon-Decriaud, A. Bellon-Maurel, V. Sylvestre, F. Standards. Methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials: review and perspectives. *Adv. Polym. Sci.* Vol 135 (**1998**) 207-226.
- 25-** U. Pagga, Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation. *Polym. Degrade. Stab.* Vol 59 (**1998**) 371-376.
- 26-** M. van der Zee, J. H. Stoutjesdijk, P. A. A. W. van der Heijden , D. de Wit. Structure-biodegradation relationships of polymeric materials. 1. Effect of degree of oxidation on biodegradability of carbohydrate polymers. *J. Environ. Polym. Degrad.* Vol 3 No.4 (**1995**).
- 27-** S. Bonhomme, A. Cuer, A-M. Delort, J. Lemaire, M Sancelme, G. Scott. Environmental degradation of polyethylene. *Polym. Degrade. Stab.* Vol 81 (**2003**) 441-452.
- 28-** S. Li, S. Mc. Carthy. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials.* Vol 20 (**1999**) 35-44.
- 29-** R .Chandra, R. Rustgi. Biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* Vol 23 (**1998**) 1273-1335.
- 30-** Fabrice Goubin. Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques: application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération. Thèse de doctorat (**2003**). Université de Nantes–France.

- 31-** Fairouz Aberkane. Synthèse et caractérisation des photostabilisants contenant le motif 2-hydroxybenzophenone. Mémoire de magister (2005). Université de Batna.
- 32-** Tahar Bendaikha. Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux polyacryliques tridimensionnels. Thèse de doctorat es Sciences Physiques (1986). Université de Haute – Alsace - France.
- 33-** Jean Pierre Mercier, Ernest Maréchal. Traité des matériaux. Chimie des polymères. Synthèse Réactions, Dégradation. Tome 13. Chapitre 10. EPFL-éditeur-Lausane- Suisse (1996).
- 34-** P. Pichap. Photochimie et Environnement. Photochimie 94. L'Actualité Chimique. Supplément au N° 7. (1994). 64-82.
- 35-** T. Caykara, O. Güven. UV degradation of poly (methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers. Polym. Degrad. Stab. Vol 65 (1999) 225-229.
- 36-** 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.
- 37-** Pieter Gijsman, Guido Meijers, Giacomo Vitarelli. Comparison of the UV- degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. Polym. Degrad. Stab. Vol 65 (1999) 433-441.
- 38-** Catia Bastiol, hand book of biodégradation polymers. Chapitre1. Typeset, printed and bound by Rapra Technology Limited Cover printed by The Printing House, Crewe, UK 2005.

- 39-** R. W. Lenz. Biodegradable polymers. *Adv. Polym. Sci.* Vol 107 (1993) 1-40.
- 40-** R. Gattin, C. Poulet, A. Copinet, Y. Couturier. Comparison of minéralization of starch in liquid, inert solid and compost media according to ASTM and CEN norms for the composting of packaging materials. *Biotechn. Letters.* Vol 22 (2000) 1471-1475.
- 41-** I. Jakubowicz. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym. Degrade. Stab.* Vol 80 (2003) 39-43.
- 42-** K-L. G. Ho, A. L. Pometto. Temperature effects on soil mineralization of polylactic acid plastic in laboratory respirometers. *J. Environ. Polym. Degrade.* Vol 7 No 2 (1999) 101-107.
- 43-** H. Nishide, K. Toyota, M. Kimura. Effects of soil temperature and anaerobiosis on degradation of biodegradable plastics in soil and their degrading microorganisms. *Soil. Sci. Plant. Nutr.* Vol 45 No 4 (1999) 963-972.
- 44-** C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstadt, A-C. Albertsson, S. Karlsson. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly (ϵ -caprolactone). *Polym.* Vol 41 (2000) 1297-1304.
- 45-** J. Mergaert, C. Anderson, A. Wouters, J. Swings. Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-hydroxyvalerate) in compost. *J. Environ. Polym. Degrad.* Vol 2 No 3 (1994) 177-183.
- 46-** M. Hakkarainen, Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products. *Adv. Polym. Sci.* Vol 157 (2002) 113-138.

- 47-** H. Fredriksson, J. Silverio, R. Andersson, A- C. Eliasson, P. Aman. The influence of amylase and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydr. polym.* Vol 35 (**1998**) 119-134.
- 48-** W.S. Ratnayake, R. Hoover, F. Schahidi, C. perera, J. Jane. Composition molecular structure and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. *Food. Chem.* Vol 74 (**2001**) 189-202.
- 49-** U. Witt, R-J Muller, W-D. Dechwer. Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. *J. Environ. Polym. Degrad.* Vol 5 No 2 (**1997**) 81-89.
- 50-** K.Zahouily, Thèse d'université: « Photoamorceurs de polymérisation radicalaire : photochimie, propriétés, interactions » Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (**1994**).
- 51-** J. P. Deng, W. T. Yang, B.Ranby. Surface photografting polymerisation of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge transfer complex II. *J. App. Pol. Sci.* Vol 77 (**2000**) 1522-1531.
- 52-** P. J. Hocking. The classification, preparation and utility of degradable polymers. *J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys.* Vol 32 No 1 (**1992**) 35-54.
- 53-** H.Kazmarek, D. Oldak. The effect of UV-irradiation on compositing of polyethylene modified by cellulose. *Polym. Degrad. Stab.* Vol 91 (**2006**) 2282-2291.

- 54-** Ann Christine albetrsson, Sigbritt Korlsson .The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethnyléne. Prog. Polym. Sci.Vol 15 (**1990**) 177-192.
- 55-** Inderjeet Kaur, Nitika Gupta,Vandna Kumari . Swelling, ion uptake and biodegradation studies of PE film modified through radiation induced graft copolymerization. Radi. Phys. Chem. Vol 80 (**2011**) 947–956.
- 56-** M. Sudhakar, Mukesh Doble, P. Sriyutha Murthy, R.Venkatesan. Marine microbe-mediated biodegradation of low- and high-density polyethylenes. Int. Biodeterior. Biodegrad. Vol 61 (**2008**) 203–213.
- 57-** M. Sudhakar , A.Trishul , Mukesh Doble , K. Suresh Kumar,S. Syed Jahan , D. Inbakandan , R.R. Viduthalai , V.R. Umadevi , P. Sriyutha Murthy , R. Venkatesan. Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. Polym. Degrad. Stab. Vol 92 (**2007**) 1743-1752.

RESUME

Les films de polyéthylène sont difficilement biodégradables dans les conditions naturelles. Avant de les soumettre à la biodégradation, les films de polyéthylène ont subi au préalable un traitement artificiel aux radiations ultraviolettes d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression à l'air atmosphérique pour la modification de la structure chimique par l'incorporation des groupements carbonyles et hydroperoxydes susceptibles d'apporter un effet de synergie lors de la dégradation des films de polymère en présence des micro-organismes présents dans les boues et dans les eaux résiduaires de la station d'épuration de la ville de Batna.

Ainsi, les films de PEBD ont été exposés successivement à l'environnement abiotique et biotique. Les films sont soumis à l'irradiation (*UV*) pendant des périodes de **0,100,140 et 200** heures, avant d'être enterrés dans le sol naturel contenant des boues résiduaires à différentes concentrations.

Les films de PEBD oxydés ont été analysés par la spectroscopie IR à transformée de Fourier. Au cours de cette étude, nous avons observé que les bandes des groupements carbonyles, hydroperoxydes et éthers augmentent régulièrement avec le temps dans l'environnement abiotique.

Cependant, dans une atmosphère biotique, le pic du carbonyle diminue lentement, mais on observe dans le même temps une augmentation de la bande caractéristique de la fonction éther située à **1080 cm⁻¹**.

Par ailleurs, on remarque que la biodégradation des films est fonction à la fois de la durée d'irradiation et de la concentration des bactéries dans le sol.

Au début de la dégradation les principaux agents semblent être la lumière UV et l'oxygène de l'air. Une fois, les groupes carbonyliques ont

été produits, ils sont attaqués par les micro-organismes présents dans la solution sol/boues et sol/ eau usée conduisant à la disparition du groupe carbonyle et à la formation de l'anhydride carbonique et de l'eau en tant que produits finaux.

Toutefois, il faut signaler que la biodégradation des films de polyéthylène basse densité est très lente et nécessite des temps d'incubation très longs.

Mots clés : Polyéthylène, biodégradation, carbonyle, irradiation UV, film, spectroscopie IR, micro-organisme, boue résiduaire, eau usée, bactérie.

ملخص

يعد التحطيم البيولوجي لأفلام البولي ايتلان ذات الكثافة الدنيا صعبة في الشروط الطبيعية. ولذلك وقبل القيام باختصاع افلام البولي ايتلان للتحطيم البيولوجي يجب معالجته صناعيا بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (UV) وبوجود الهواء من اجل تغير سطح هذه الأفلام، وبالتالي خلق الوظيفة الهيدروبروكسيدي و الكربونيلية و لمتابعة التحطم البيولوجي لها يجب حضور البكتيريا الموجودة في الوحل والمياه المتواجدة في محطة تصفية المياه الملوثة لمدينة باتنة.

نعرض افلام البولي ايتلان ذات الكثافة الدنيا لوسط غير بيولوجي و بيولوجي على التوالي بعدما نخضع هذه الأفلام لتأثير الأشعة فوق البنفسجية من مصباح ذات الغاز زنبقي متوسط الضغط خلال فترات زمنية مختلفة 0, 100 , 140 و 200 ساعة ندفنها في التربة المزودة بالوحل الناتج عن محطة تصفية المياه الملوثة وذلك بمختلف التراكيز.

الأفلام المتحطمة من البولي ايتلان يتم متابعتها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) حيث نلاحظ تطور الامتصاص المميز لمجموعات الكربونيل و الهيدروبروكسيد تطورا منظما على طول زمن في المحيط الغير بيولوجي.

ولكن في المحيط البيولوجي نجد القمة المميزة لكربونيل تتناقص باستمرار و في نفس الوقت نجد تطور القمة المميزة لوظيفة الأثير عند 1080 cm^{-1} .

ونلاحظ أيضا أن التحطيم البيولوجي للأفلام مرتبط في كل مرة بزمن تعرض الأفلام للأشعة (UV) وتركيز الوحل في التربة.

في بداية التحطيم نجد العوامل الأساسية المساعدة الظاهرة هي الأشعة (UV) والأكسجين في الهواء و بمان الكربونيل هو الناتج مما يؤدي إلى هجوم البكتيريا الموجودة في الوحل والمياه الملوثة وبالتالي التحول إلى ثاني اكسيد الكربون وماء يعتبر الناتج النهائي. وفي كل مرة نشير أن التحطيم البيولوجي لأفلام البولي ايتلان يحتاج لزمن طويل و ضروري في الظروف الطبيعية.

كلمات مفتاحية: البولي ايتلان، التحطيم البيولوجي، الأفلام، الوحل، الكربونيل، الأشعة UV ،

مطيافية تحت الحمراء IR، البكتيريا، المياه الملوثة.