

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département
Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés Option : Génie des Polymères

Par

KEROUANI SAMIRA

THEME

Etude de la Biodégradation du Polyéthylène thermo-oxydé

Soutenue le 03/12/2018 devant le Jury:

Benachour Djafer	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Président
Djerboua Ferhat	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif-1	Directeur de thèse
Guessoum Malia	Professeure	Univ. F. Abbas Sétif-1	Examinatrice
Bendaikha Tahar	Professeur	Univ. H. Lakhder Batna	Examineur
Satha Hamid	Professeur	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Examineur
Benhamida Aïda	Professeure	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Examinatrice
Sadoun Tahar	Professeur	Univ. A. Mira Bejaia	Invité

Résumé

Ce travail vise à étudier l'oxo-biodégradation du Polyéthylène. Le PEBD/antioxydant a été mélangé aux pro-oxydants à savoir les stéarates de cobalt, de fer et leur mélanges (PEBD oxo-biodégradable) afin d'établir le rôle des additifs pro-oxydants dans l'augmentation du taux et de la vitesse d'oxydation du polyéthylène. Les mélanges PEBD/antioxydant/pro-oxydants ainsi préparés ont été soumis à une oxydation abiotique (photo-oxydation, thermo-oxydation et vieillissement naturel). Les résultats de la caractérisation (structurale et thermique) des produits d'oxydation confirment l'effet catalytique des pro-oxydants dans l'amélioration de l'évolution et du degré d'oxydation du Polyéthylène. Les mélanges PEBD/ antioxydant/pro-oxydants sont plus sensibles à la thermo-oxydation qu'à la photo-oxydation et qu'au vieillissement naturel ; les stéarates de cobalt et le mélange 1%Co/1%Fe sont les pro-oxydants qui ont montré plus d'efficacité dans l'augmentation de la vitesse et du taux d'oxydation abiotique. Les fragments oxydés, produits de l'oxydation abiotique, ont subi une biodégradation dans différents milieux ; ces tests de biodégradabilité montrent que l'ajout de pro-oxydant améliore considérablement la conversion du PEBD en CO₂.

Mots clés : PEBD, Oxydation abiotique, oxo-biodégradation, pro-oxydant, stéarates de cobalt, stéarates de fer

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة أكسدة التحلل البيولوجي متعدد الاثيلين. لقد تم خلط PEBD/ مضاد أكسدة مع مؤيدات الأكسدة و التي تتمثل في ستيراتات الكوبالت والحديد و كذلك خليطهما (PEBD أكسدة التحلل البيولوجي) لغاية تحديد دور المضافات المؤيدة للأكسدة في زيادة نسبة و سرعة أكسدة متعدد الاثيلين. فقد تم إخضاع أمزجة PEBD/ مضاد أكسدة/ مؤيد أكسدة التي تم تحضيرها على هذا النحو للأكسدة الأحيائية (الأكسدة الضوئية، الأكسدة الحرارية و التحلل الطبيعي). نتائج التخصيص (هيكلية و حرارية) للمواد المؤكسدة تؤكد التأثير التحفيزي لمؤيدات الأكسدة في تحسين تطور و درجة الأكسدة لمتعدد الاثيلين. لقد تبين أن أمزجة PEBD/مضاد أكسدة/مؤيد أكسدة أكثر حساسية للأكسدة الحرارية من الأكسدة الضوئية و التحلل الطبيعي. إن ستيراتات الكوبالت و مزيج 1% كوبالت/1% حديد يمثلان مؤيدا للأكسدة اللذان أظهرتا أكثر كفاءة في زيادة سرعة و نسبة الأكسدة اللاأحيائية. البقايا المؤكسدة الناتجة عن الأكسدة اللاأحيائية خضعت لتحليل بيولوجي في وسائط مختلفة، وبيّنت دراسة التحلل البيولوجي أن إضافة مؤيد الأكسدة يحسن بشكل كبير تحويل PEBD إلى CO₂.

الكلمات المفتاحية: PEBD, الأكسدة الأحيائية, مؤيد الكسدة, أكسدة التحلل البيولوجي, ستيراتات الكوبالت, ستيراتات الحديد.

Abstract

This work aims to study the oxo-biodegradation of polyethylene. LDPE / antioxidant was blended with prooxidants namely cobalt and iron stearates and their mixtures (oxo-biodegradable LDPE) in order to establish the role of pro-oxidant additives in increasing rate and speed oxidation of polyethylene. The LDPE / antioxidant / pro-oxidant blend thus prepared were subjected to abiotic oxidation (photo-oxidation, thermo-oxidation and natural aging). The results of the characterization (structural and thermal) of the oxidation products confirm the catalytic effect of pro-oxidants in improving the evolution and degree of oxidation of polyethylene. LDPE / antioxidant / pro-oxidant mixtures are more sensitive to thermo-oxidation than to photo-oxidation and natural aging; cobalt stearates and the 1% Co / 1% Fe mixture are the pro-oxidants that have shown more efficiency in increasing the speed and rate of abiotic oxidation. Oxidized fragments, products of abiotic oxidation have been biodegraded in different media; these biodegradability tests show that the addition of pro-oxidant significantly improves the conversion of LDPE to CO₂.

Key words: LDPE, abiotic Oxidation, oxo-biodegradation, pro-oxidant, cobalt stearates, iron stearates.

Remerciements

Un projet de thèse ne se réalise jamais seul, c'est pourquoi je souhaiterai ici remercier toutes les personnes qui ont participé à des années d'aventure scientifique et humaine.

Je souhaiterai, tout d'abord exprimer ma profonde reconnaissance, au Professeur Ferhat Djerboua, qui a dirigé cette étude au sein du laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), pour ses qualités humaines et sa confiance réconfortante. Je me permets également de souligner sa patience, sa disponibilité, sa réponse à mes sollicitations lorsque le besoin s'en faisait sentir. Il a, en l'occurrence, été présent pendant toutes les phases de ce projet par ses conseils, orientations et suggestions particulièrement très déterminants pour l'avancement de l'ensemble du travail réalisé.

Des remerciements particuliers doivent aller au Professeur Tahar Sadoun de l'université A/Rahmane Mira de Béjaïa pour sa confiance, ses qualités et conseils scientifiques.

Mes vifs remerciements vont également au professeur D. Benachour d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et aux professeurs M.Guessoum, T. Bendaikha, H.Satha, A. Benhamida pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon modeste travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions. Merci pour le regard critique et avisé qu'ils porteront sur ce travail.

Je tiens également à remercier le Pr. Alain Copinet du GRESPI (Groupe de Recherche en Sciences pour l'Ingénieur) de l'université de Reims pour son accueil dans son laboratoire « Etude et Recherche en Emballage », Merci à tous les membres de l'équipe du laboratoire pour m'avoir donnée un environnement de travail agréable grâce à leur présence, leur bonne humeur et leur soutien en particulier Phillipe Dony et Nathalie Choisselle, je ne vous remercierai jamais assez.

Merci à Sabrina Cherragui et Kamel Mokhnache pour l'aide précieuse en Microbiologie.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, je remercie évidemment ma famille et mes amies pour leur soutien inconditionnel, leur présence, leur aide, leur compréhension et leur amour et qui, avec cette question récurrente « quand est-ce que tu soutiens ta thèse ? », bien qu'angoissante en période fréquente de doutes, m'a permis de ne pas dévier de mon objectif final !

Merci à tous !

*À la mémoire de ma mère qui
m'a appris les valeurs d'honneur, de
respect, de modestie et d'amour du
savoir illuminant le chemin de ma
vie.*

*Que ce doctorat soit une récompense
symbolique pour son amour et appui
inconditionnel depuis ma naissance.*

*À l'âme de mon défunt mari
Djaffer Boutelba qui a été une source
d'amour et d'encouragements
pendant les premières phases de ce
doctorat.*

*À mon adorable fille Manar,
lumière de ma vie et ma raison de
vivre. Qu'elle pardonne sa maman
pour tout le stress qu'elle lui a fait
subir durant toutes ces années de
doctorat.*

Table de matières

INTRODUCTION GENERALE	1
Partie bibliographique.....	Error! Bookmark not defined.
CHAPITRE I	5
Synthèse bibliographique	5
I.1 La biodégradation.....	6
I.1.1. Définitions.....	6
I.1.2. Polymère dégradable.....	7
I.2. Oxo-biodégradation des polyoléfines	10
I.2.1. Mélange Polyoléfine /pro-oxydants	12
I.2.2. Oxydation abiotique des polyoléfines.....	13
I.2.2.1. Photo-oxydation	13
I.2.2.2. Thermo-oxydation.....	16
I.2.3. Dégradation biotique des polyoléfines.....	17
I.3. Oxydation et oxo-biodégradation du polyéthylène	20
I.3.1. Oxydation abiotique du polyéthylène	20
I.3.2. Polyéthylène oxo-dégradable	26
I.3.2.1. Copolymérisation	27
I.3.2.2. Mélanges et modifications (greffage) avec des additifs et des polymères biodégradables.....	27
I.3.2.3. Systèmes pro-dégradants	28
I.3.3. Dégradation biotique du polyéthylène	32
I.3.3.1. Effet de l'activité microbienne (des microorganismes) sur le polyéthylène.....	34
I.3.4. Revue bibliographique sur l'oxo-biodégradation du polyéthylène.....	38
Conclusion.....	41
Références	42
Partie expérimentale.....	54
CHAPITRE II Stratégie du travail, matériels et Méthodes	55
II.1. Matériels.....	56
II.1.1. Le polyéthylène basse densité	56
II.1.2. L'antioxydant.....	57
II.1.3. Les pro-oxydants	57
II.1.4. Préparation des films oxo-biodégradables PEBD/Antioxydant/ Pro-oxydants	57

II.2. Les micro-organismes	58
II.2.1. Les champignons	58
II.3. Méthodes	59
II.3.1. Analyse élémentaire avant dégradation	59
II.3.2. Analyses chimiques et physico-chimiques	59
II.3.2.1. Caractérisation structurale	59
II.3.2.2. Caractérisation thermique	63
II.3.2.3. Mesure gravimétrique (perte de poids)	65
II.3.3. Oxo-biodégradation	66
II.3.3.1. Oxydation abiotique	66
II. 3.3.2. Oxydation biotique	69
Références	75
Résultats et discussion	77
CHAPITRE III Dégradation abiotique du polyéthylène Oxo-biodégradable.....	78
III.1. Vieillessement accéléré des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants	80
III.1.1. Caractérisation structurale des films PEBD et PEBD/ Pro-oxydants oxydés	80
III.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IR- TF)	80
III.1.1.2. Angle de contact	95
III.1.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique	97
III.1.2. Caractérisation thermique des films PEBD et PEBD/pro-oxydants oxydés	101
III.1.2.1. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par DSC	101
III.1.2.2. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par analyse thermogravimétrie (ATG)	105
III.2. Vieillessement naturel des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants.....	113
III.2.1. Caractérisation structurale	113
III.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IR- TF)	113
III.2.1.2. Angle de contact	123
III.2.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique	124
III.2.2. Caractérisation thermique	126
III.2.2.1. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par DSC	126
III.1.2.1. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par analyse thermogravimétrie (ATG)	128

Références	132
CHAPITRE IV Dégradation biotique (biodégradation) du PEBD/pro-oxydants;	134
Après dégradation abiotique	134
IV.1. L’envahissement fongique en boîte de Pétri.....	136
IV.2. Tests respirométriques	139
IV.2.1. Test Stürm modifié.....	139
IV.2.1.1. Microscopie optique.....	141
IV.2.1.2 Analyse gravimétrique	142
IV.2.1. 3 Caractérisation par IR-TF	142
IV.2.1. 4 Caractérisation par microscopie à force atomique (AFM).....	145
IV.2.1. 5 Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	147
IV.2.2. Test ASTM modifié en milieu réel	148
IV.2.2.1. Microscopie optique.....	150
IV.2.2.2. Analyse gravimétrique	151
IV.2.2. 3. Caractérisation par IR-TF	152
IV.2.2.4. Caractérisation par microscopie à force atomique	155
IV.2.2. 5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	157
CONCLUSION GENERALE	162

Liste des abréviations

AFM:	Atomic force microscopy
ASTM:	American Society for Testing and Materials
ATG:	Analyse thermogravimétrique
C (%):	Teneur en carbone
DSC:	Differential Scanning Calorimetry
IR-TF:	Infra-Rouge à transformée de Fourier
ISO :	Organisation Internationale de Normalisation
NV:	Non vieillis
PE:	Polyéthylène
PEBD:	Polyéthylène basse densité
T_f:	Température de fusion
ThCO₂:	Taux théorique de dioxyde de carbone
T_m:	Melt température
UV:	Ultra-Violet
VN:	Vieillis naturellement
W_{adhé}:	Travail d'adhésion

Liste des Figures

Figure I. 1. Différentes voies de biodégradation des polymères hydro et oxo-biodégradables	11
Figure I. 2. Réaction des métaux de transition avec les hydroperoxydes	13
Figure I. 3. Schéma générale du processus de dégradation des polyoléfines due aux radiations UV [64]	15
Figure I. 4. Mécanisme général de la biodégradation des polyoléfines	19
Figure I. 5. Conversion biotique des acides carboxyliques via une oxydation β	20
Figure I. 6. Abstraction d'un H et scission de chaîne du PE	23
Figure I. 7. Mécanisme simplifié de la thermo-oxydation du PE	24
Figure I. 8. Mécanisme simplifié de la photo-oxydation du PE	25
Figure I. 9. Différentes voies de dégradation des films de polyéthylène contenant des additifs pro-oxydants	30
Figure II. 1. Les principaux éléments d'un microscope à force atomique (AFM)	61
Figure II. 2. Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact	62
Figure II. 3. Photographie de l'appareil de vieillissement accéléré QUV600	67
Figure II. 4. Schéma de boîte de Pétri en verre utilisée pour le vieillissement thermique en étuve	67
Figure II. 5. Dispositif utilisé pour l'exposition des échantillons de PEBD aux conditions naturelles	68
Figure II. 6. Bocal le parfait schématique (droite) et réel (gauche) mis en place pour réaliser des tests de biodégradation en enfouissement	74
Figure III. 1. Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants avant (t_0) et après photo-oxydation (UV)	83
Figure III. 2. Réaction de dégradation Norrish de type I et II	84
Figure III. 3. Domaine des carbonyles du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après photo-oxydation	84
Figure III. 4. Spectre IR-TF du PEBD photo-oxydé présentant la formation des bandes de vibration d'élongation des différents groupes fonctionnels formés par processus d'oxydation des polymères	85
Figure III. 5 Domaine des vinyles du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après 51 heures de photo-oxydation	86
Figure III. 6. Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/Pro-oxydants après 51 heures de photo-oxydation	86
Figure III. 7. Evolution de l'indice carbonyle en fonction du temps de photo-oxydation des films PEBD et PEBD/Pro-oxydants	87
Figure III. 8. Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants avant et après thermo-oxydation à 60°C et 70°C	90

Figure III. 9.	Domaine carbonyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après thermo-oxydation : a) 60 °C; b) 70°C	91
Figure III. 10.	Domaine vinyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après thermo-oxydation : a) 60 °C; b) 70°C	93
Figure III. 11.	Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après thermo-oxydation à: a) 60°C; b) 70°C.....	94
Figure III. 12.	Evolution de l'indice carbonyle en fonction du temps de thermo-oxydation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants: a) à 60 °C; b) à 70 °C.....	95
Figure III. 13.	Micrographies AFM de la topographie de surface du PEBD et PEBD/pro-oxydants avant (NV), après vieillissement thermique à 70°C et après vieillissement photochimique (UV).....	101
Figure III. 14.	Évolution de la température de fusion des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après: a) photo-oxydation; b) thermo-oxydation à 60°C; c) thermo-oxydation à 70°C.....	103
Figure III. 15.	Thermogrammes ATG du PEBD et PEBD/pro-oxydants en atmosphère inerte (N ₂): a) photo-oxydés; b) thermo-oxydés à 60°C; c) à 70°C	106
Figure III. 16.	Thermogrammes ATG du PEBD et PEBD/pro-oxydants en atmosphère oxygénée (O ₂): a) photo-oxydés; b) thermo-oxydés à 60°C; c) thermo-oxydés à 70°C	111
Figure III. 17.	Spectres IR-TF des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel.....	116
Figure III. 18.	Domaine carbonyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel.....	118
Figure III. 19.	Domaine vinyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel	121
Figure III. 20.	Spectre IR-TF des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/pro-oxydants après 6 mois de vieillissement naturel.....	121
Figure III. 21.	Evolution de l'indice carbonyle des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel.....	122
Figure III. 22.	Micrographies en AFM de la topographie de la surface du PEBD et PEBD/pro-oxydants avant vieillissement naturel (NV) et après (VN)	126
Figure III. 23.	Thermogrammes DSC des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après 6 mois de vieillissement naturel.....	127
Figure III. 24.	Thermogrammes ATG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après 6 mois de vieillissement naturel.....	129
Figure IV. 1.	Photographies montrant la croissance fongique sur les fragments de PEBD et de PEBD/pro-oxydants dans un milieu pauvre (sans glucose) à 30°C : observations visuelles (gauche) et au microscope optique (droite)	138
Figure IV. 2.	Graphe montrant le % CO ₂ dégagé par rapport à la valeur théorique des matériaux PEBD et PEBD/pro-oxydant: incubation en milieu aqueux (test respirométrique)	140
Figure IV. 3.	Observation par microscopie optique des fragments de PEBD et PEBD/pro-oxydants après 120 jours d'incubation en milieu liquide à 30°C	141

Figure IV. 4. Comparaison des spectres IR-TF du PEBD et PEBD/pro-oxydants: a) avant et b) après 120 jours d'incubation en milieu liquide.....	145
Figure IV. 5. Micrographies AFM de la topographie de la surface des matériaux de PE avant (t_0) et après biodégradation en milieu liquide (BL).....	147
Figure IV. 6. Graphe montrant le % CO ₂ dégagé par rapport à la valeur théorique des matériaux PEBD et PEBD/pro-oxydants: incubation en milieu solide (tests respirométriques).....	149
Figure IV. 7. Observation par microscopie optique des fragments de PEBD et PEBD/pro-oxydants après 120 jours d'incubation en milieu solide.....	151
Figure IV. 8. Comparaison des spectres IR-TF du PEBD et PEBD/pro-oxydants:	154
Figure IV. 9. Micrographies AFM de la topographie de la surface des matériaux de PE avant (t_0) et après 120 jours de biodégradation en milieu solide (BS)	156

Liste des tableaux

Tableau II. 1. Principales caractéristiques du PEBD.....	56
Tableau II. 2. Composition des films oxo-dégradables PEBD/Antioxydant/Pro-oxydants	57
Tableau II. 3. Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons PEBD/pro-oxydants	71
Tableau III. 1. Effet du vieillissement accéléré (thermo-oxydation et photo-oxydation) sur l'angle de contact (θ°) des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants	95
Tableau III. 2. Effet du vieillissement accéléré (photo-oxydation et thermo-oxydation).....	96
Tableau III. 3. Variations de la température de fusion et du taux de cristallinité des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants avant et après thermo et photo-oxydation, obtenues par analyse DSC.....	104
Tableau III. 4. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte (N_2) avant et après thermo-oxydation à $60^\circ C$	108
Tableau III. 5. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte (N_2) avant et après thermo-oxydation à $70^\circ C$	108
Tableau III. 6. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte (N_2) avant et après photo-oxydation.....	108
Tableau III. 7. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère oxygénée avant et après thermo-oxydation à $60^\circ C$	112
Tableau III. 8. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère oxygénée avant et après thermo-oxydation à $70^\circ C$	112
Tableau III. 9. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère oxygénée avant et après photo-oxydation.....	112
Tableau III. 10. Variation de l'angle de contact θ° des films PEBD et PEBD/ pro- oxydants avant et après vieillissement naturel	123
Tableau III. 11. Effet du vieillissement naturel sur le travail d'adhésion des films PEBD et PEBD/pro-oxydants avant ($Wadh_0$) et après 6 mois de vieillissement naturel ($Wadh_{VN}$).	124
Tableau III. 12. Variation de la température de fusion et du taux de cristallinité des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants avant et après vieillissement naturel, obtenus par analyse DSC.....	128
Tableau III. 13. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte avant et après vieillissement naturel	130
Tableau IV. 1. Perte de poids des échantillons de PEBD et PEBD/ pro-oxydants oxydés, soumis au test de biodégradation en milieu aqueux	142
Tableau IV. 2. Température correspondant à 5% de perte de poids, avant (T_{onset} Initiale) et après 120 jours d'incubation dans le milieu aqueux (T_{onset} Finale).....	148
Tableau IV. 3. Perte de poids des échantillons de PEBD et PEBD/ pro-oxydants oxydés, soumis au test de biodégradation en milieu solide	151
Tableau IV. 4. Température correspondant à 5% de perte de poids, avant (T_{onset} Initiale) et après 120 jours d'incubation dans le milieu solide (T_{onset} Finale).....	157

INTRODUCTION

GENERALE

Un intérêt de plus en plus vif vis-à-vis de matériaux polymères pouvant se dégrader à des vitesses raisonnables et en fonction de conditions biologiques et environnementales précises s'est fait sentir ces dernières années.

Le polyéthylène (PE) est le polymère le plus largement utilisé dans de nombreuses applications telles que l'agriculture, l'emballage et l'automobile. Un tel degré d'intégration est la conséquence des bonnes propriétés que présente ce matériau. Un film de polyéthylène basse densité (PEBD) est thermiquement stable, de faible cout, avec d'excellentes propriétés mécaniques, facile à mettre en œuvre et résistant aux attaques chimiques et biologiques.

Parmi tous les déchets plastiques, le polyéthylène (PE) représente près de 40% en raison de son utilisation à court terme et de sa fonctionnalité à long terme. Le PE est l'un des matériaux thermoplastiques commerciaux à la croissance la plus rapide. L'utilisation continue de PE dans les emballages et les applications agricoles produit une grande quantité de déchets plastiques chaque année. Plusieurs études ont été menées sur la dégradation du PE et presque toutes ont prouvé que le PE est un polymère inerte ayant une bonne résistance à l'action des micro-organismes. L'hydrophobicité, le haut poids moléculaire du PE limitent sa dégradation.

Bien que des solutions ont été mises en place, tel que le recyclage, ce dernier est coûteux et conduit malheureusement à des propriétés dégradées et nécessite la mise en place de systèmes de collecte plus efficaces. D'autres méthodes d'élimination ont été développées, néanmoins avec un degré limité de succès, comme par exemple, l'enfouissement qui nécessite des terres vides et entraîne l'émission de grands volumes de gaz toxiques. L'incinération qui est une procédure controversée car il en résulte des émissions de gaz comme le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le chlorure d'hydrogène dans l'environnement.

Actuellement, les gouvernements du monde entier ont identifié le risque de déchets plastiques et pris plusieurs mesures pour les réduire. L'une des actions prises pour l'élimination de ces déchets consiste en la préparation d'un PE dégradé, favorable à l'environnement.

De nombreux chercheurs ont conclu que l'attaque par les micro-organismes est un processus secondaire dans la dégradation des polymères. Le processus primaire est l'oxydation, qui est la première étape de la biodégradation. Il est maintenant clair que même le polymère le plus résistant peut être dégradé dans une certaine mesure dans un environnement approprié et à un bon pourcentage. Il est également clair que le polymère doit être réduit à des

produits de faible poids moléculaire afin qu'ils puissent être consommés par des micro-organismes. La nature utilise une combinaison de processus abiotiques et biotiques pour retourner ses propres déchets au cycle naturel du carbone. La peroxydation abiotique et l'hydrolyse des polymères synthétiques précèdent normalement la bioassimilation des produits à faible masse molaire dans l'environnement. L'hydro-biodégradation et l'oxo-biodégradation sont les deux principaux mécanismes par lesquels les polymères naturels et synthétiques se dégradent. Puisque la structure de PE se compose principalement de longues chaînes carbonées, il ne peut subir d'hydro-biodégradation. Il est largement admis que la biodégradation du PE se produit principalement par oxydation suivie d'une biodégradation. Selon ce mécanisme, le polymère est oxydé dans l'environnement (stade abiotique) et aboutit à des produits d'oxydation qui sont ensuite assimilés par des micro-organismes d'origine naturelle (stade biotique). Des tentatives ont également été faites pour diminuer la fonctionnalité à long terme du PE en le mélangeant avec des bio-polymères ou des pro-oxydants. Il a été trouvé que le clivage de chaîne qui se produit en raison de l'action catalytique des pro-oxydants induit une oxydation. Le PE oxydé avec un bas poids moléculaire et une hydrophilicité plus élevée est plus susceptible d'être attaqué par les micro-organismes. Généralement, ce processus se termine par une phase de bioassimilation, laquelle consiste en une minéralisation des intermédiaires de dégradation par les micro-organismes et aboutit dans des conditions aérobies à la production des composés simples tels le dioxyde de carbone et l'eau ainsi qu'une nouvelle biomasse. Bien que le gaz carbonique soit avec le méthane l'un des gaz responsables de l'effet de serre, il est connu et établi qu'en moyenne, sur un siècle, la quantité de CO₂ libérée par la décomposition de la matière organique est pratiquement égale à la quantité de CO₂ fixée par les plantes. Il est donc évident que les répercussions écologiques associées à la biodégradation sont infimes.

Les principaux objectifs de ce travail de thèse visent à rechercher des compositions en pro-oxydants capables d'améliorer la vitesse et le degré d'oxydation abiotique du PEBD et d'étudier l'effet de cette oxydation abiotique sur le taux et la vitesse de la biodégradation des fragments de PE oxydés.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur la notion de dégradation et sur les polymères biodégradables. Plusieurs points sont abordés : l'oxydation abiotique, l'oxydation biotique des polyoléfines. L'oxo-biodégradation du polyéthylène basse densité est décrite aussi dans ce chapitre.

Le chapitre suivant présente la stratégie du travail, le matériel d'étude, les techniques analytiques de physico-chimie et les protocoles expérimentaux des tests de vieillissement accéléré et naturel. Cette partie se termine par les tests de biodégradation en milieu liquide et solide.

La partie concernant les résultats expérimentaux est divisée en deux chapitres : chapitres 3 et 4. Le chapitre 3 consiste à étudier l'oxydation abiotique du PEBD pro-oxydé (étape primaire de l'oxo-biodégradation) à suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques du polymère au cours de la dégradation accélérée et naturelle et enfin de sélectionner les mélanges PEBD/ pro-oxydant qui ont un effet positif sur l'oxydation du PEBD.

Le chapitre 4 vise à essayer de déterminer l'effet du prétraitement du PEBD oxo-biodégradable sur l'évolution et le taux de minéralisation des matériaux sélectionnés.

CHAPITRE I

Synthèse

bibliographique

I.1 La biodégradation

I.1.1. Définitions

Afin de faire face à l'émergence des polymères dits biodégradables, il convient de définir exactement les termes relatifs aux phénomènes qui interviennent au cours de leur dégradation.

Les matériaux polymères peuvent être dégradés par voie chimique, physique et /ou biologique. Il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation [1,2].

La **dégradation** peut être définie comme un changement dans la structure chimique d'un matériau polymère impliquant une modification significative irréversible de ses propriétés (poids moléculaire, propriétés mécaniques, optiques etc) accompagnée de sa fragmentation. Le matériau est dégradé dans des conditions environnementales (microorganismes, température, lumière, humidité) et dans une période de temps raisonnable, en une ou plusieurs étapes. Il a été suggéré que la dégradation des plastiques peut être divisée en «détérioration» et «décomposition». La **détérioration** correspond à la dégradation physique et chimique avec une perte irréversible des propriétés physiques du produit (ISO 472). La **décomposition** implique toujours la dégradation physique et chimique et se traduit par une perte de poids, alors que la détérioration, comme par exemple, la fragmentation par la lumière UV n'implique pas nécessairement une perte de poids [3,4].

La **biodégradation** des polymères est définie comme étant la détérioration des propriétés physiques et chimiques et la réduction de la masse moléculaire avec formation de CO₂, H₂O, CH₄ et d'autres produits de bas poids moléculaire sous l'action des microorganismes (Bactéries, champignons et algues) en conditions aérobies ou anaérobies précédés par des réactions chimiques abiotiques comme par exemple photo-oxydation, thermo-oxydation et hydrolyse et sans résidus toxiques pour le sol, plantes ou micro-organismes (ASTM 2004) [5-11].

La biodégradation se décompose en trois étapes successives et/ou concomitantes:

- **La fragmentation** qui regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et /ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en fragments de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales

de ce dernier. D'après la norme NF EN 13432 [1], on parle de désintégration lorsqu'il y a fracture d'un matériau en petits fragments, 90% ayant une granulométrie inférieure à 2mm.

- **La bioassimilation** définie comme le phénomène par lequel la (micro) flore et/ou la (micro) faune constituants élémentaire de la biomasse utilise(nt) un matériau comme nutriment. Les molécules ou les fragments de molécules sont incorporés par les voies métaboliques des microorganismes [12].
- **La minéralisation** au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont complètement transformés par les microorganismes en eau et dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans les conditions anaérobies [1,6].

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes et font intervenir deux principales étapes :

- La première correspond à la fragmentation du polymère par rupture des chaînes (par voie chimique, biologique, mécanique, thermique...). Elle permet d'augmenter la surface de contact avec les microorganismes.
- La seconde est la biodégradation proprement dite par attaque du matériau par les microorganismes.

De ce fait, la biodégradation est influencée par de nombreux facteurs dont :

- les paramètres physico-chimiques du milieu (température, humidité relative, pH...), les paramètres microbiologiques du milieu (colonisation microbienne),
- la structure et les propriétés du matériau (degré de polymérisation, hydrophile, porosité, cristallinité...),
- la synthèse et le procédé de fabrication du matériau (composition, épaisseur, conditions de mise en œuvre...).

I.1.2. Polymère dégradable

Un polymère dégradable est un polymère subissant un changement significatif dans sa structure chimique sous l'effet des conditions environnementales spécifiques, le plus important changement est la réduction du poids moléculaire [13].

En se basant sur le mécanisme de dégradation, les polymères dégradables peuvent être classés en quatre catégories [14-16]:

1. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables sont des matériaux qui peuvent être convertis en CO_2 et H_2O ou CH_4 et H_2O sous des conditions aérobies ou anaérobies respectivement en présence de microorganismes.

Ces matériaux peuvent être obtenus à partir de polymères naturels tels que l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé, la pomme de terre, la cellulose (papier), ou synthétisés par un processus biologiques, comme par exemple la culture en anaérobiose de microorganismes (Champignons, bactéries) en combinaison avec des composés organiques.

Il existe aussi les polymères biodégradables (bio-polymères) issus de ressources renouvelables tels que les poly (acide lactique) ou PLA (amidon de maïs ou sucre de betterave transformé par fermentation) et les polyhydroxyalkanoates PHA (polymères microbiens). Ces matériaux sont considérés comme biodégradables avec de bonnes propriétés, mais leurs coût élevé a réduit leur utilisation dans de nombreuses applications [17,9].

Si les polymères naturels tels que l'amidon et la cellulose sont abondants et relativement bon marché par rapport aux polymères de synthèse, on leur reproche des caractéristiques:

- Mécaniques limitées en particulier en présence d'humidité,
- Physiques indésirables : absence de transparence, absence d'effet barrière au gaz et à la vapeur d'eau [3,18].

Les polysaccharides comme l'amidon sont rarement utilisés seuls ; ils sont combinés à d'autres composants dans le but d'améliorer leur propriétés physiques et leur dégradabilité. Actuellement les films agricoles à base d'amidon sont composés de 6-15% d'amidon, de PEBD et de métaux de transition qui peuvent améliorer la dégradation photo et thermo-oxydative de la phase polyoléfine, mais de récents travaux ont montré que le temps de dégradation est toujours très long. La phase PE persiste dans le sol même après de longues années [19, 20].

Certains polymères issus de la pétrochimie (ressource non renouvelable) peuvent être aussi considérés comme biodégradables, ce sont des matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de la pétrochimie. Ils sont caractérisés par de bonnes propriétés mécaniques d'usage et par la capacité d'être dégradés par les microorganismes. Comme exemple on peut citer:

Les polyesters et les polyamides (PA), ils sont obtenus à partir de polymères biodégradables de synthèse ; le premier à partir de polymères aliphatiques tels que le poly (ϵ -caprolactone) (PCL) et le poly (ethylene adipate) (PEA). Ces polymères renferment des liaisons hydrolysables sous l'action des microorganismes [21-24] et les seconds résultent de la polycondensation d'un diacide sur une diamine ou d'un amino acide sur lui-même. Les PA possèdent des liaisons potentiellement hydrolysables par attaque enzymatique au niveau de la liaison amide [25-27].

Les polyoléfines, sont des polymères et des copolymères d'hydrocarbures éthyléniques.

Le poly (alcool vinylique), PVA, est le seul polymère vinylique biodégradable [28,29], sa biodégradabilité est liée à la présence des groupes hydroxyle le long de la chaîne principale et qui le rendent soluble dans l'eau [30].

Le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), sont inertes aux réactions chimiques et biologiques, mais sont sensibles à la dégradation par les UV du rayonnement solaire ainsi qu'à l'exposition à la chaleur en présence du dioxygène.

Des mélanges de PE avec un composé naturel biodégradable (amidon ou cellulose) ont été étudiés mais vite retirés du marché car seul l'amidon se dégradait [31]. Par la suite, d'autres études ont montré que l'addition au polyéthylène de pro-oxydants provoquerait la rupture des chaînes s'accompagnant de réactions d'oxydation avec formation de fonctions carbonylées et acides qui favoriseraient, sous certaines conditions, l'attaque des microorganismes.

2. Polymères hydrosolubles

L'hydrolyse implique une réaction entre l'eau et un autre composé menant au clivage de celui-ci [32 -34].

L'hydro-biodégradation est définie comme la " biodégradation " dont le clivage de la chaîne polymère est principalement dû à la réaction d'hydrolyse catalysée par des enzymes, donnant des produits assimilables par les microorganismes [17, 30].

L'hydrolyse des polysaccharides produit du sucre qui pourra par la suite être assimilé par les microorganismes. Dans le cas des polyesters tels que le poly(hydroxyalkanoates) (PHA) et le polycaprolactone (PCL), leurs produits d'hydrolyse sont des acides dicarboxyliques, diols et l'acide hydro carboxylique qui sont plus adaptés à la bioassimilation [35].

3. Polymères photodégradables

Les polymères photodégradables sont des thermoplastiques synthétiques qui peuvent subir une dégradation oxydative due à leur exposition aux rayonnements UV (290-400 nm) en présence d'oxygène. L'énergie de ce rayonnement doit être suffisante pour rompre les liaisons chimiques du polymère. La vitesse de dégradation dépend de l'intensité de l'exposition aux rayonnements et dépend de différents paramètres tels que la saison, la situation géographique, le recouvrement en terre ou/et en eau.....cependant, la plupart des polymères n'absorbent pas suffisamment dans le domaine de longueur d'onde UV pour être rapidement dégradés [35,36].

4. Polymères auto-oxydables

Polymères qui se dégradent par un processus oxydatif du aux groupements carbonyles, hydroxyles et vinyles, présents initialement au sein du polymère comme impuretés. Ces groupements sont responsables de l'instabilité du polymère et peuvent accélérer la formation de radicaux dans la matrice du polymère et causer sa dégradation. Ce principe est appliqué pour améliorer la dégradation des polymères et accélérer leur bioassimilation [37,38].

I.2. Oxo-biodégradation des polyoléfines

Le terme oxo-biodégradation est utilisé pour décrire les deux étapes du processus de dégradation des polyoléfines :

La première étape implique la réaction de l'oxygène de l'air avec le polymère. La chaîne principale de carbone est oxydée, entraînant la formation de fragments moléculaires de plus petite taille (courtes chaînes). Cette étape correspond à un processus d'oxydation abiotique. Suite à l'incorporation de l'oxygène à l'intérieur de la chaîne carbonée du polymère, des groupements fonctionnels tels que l'acide carboxylique ou hydro carboxylique, esters, aldéhydes et alcool sont formés. Par conséquent, le polymère change de nature d'hydrophobe à hydrophile permettant ainsi aux courtes chaînes d'absorber de l'eau [39,40].

La seconde étape est la biodégradation des produits d'oxydation abiotique du polymère par les microorganismes qui consomment les fragments oxydés pour former du CO₂, H₂O et de la biomasse. Cette seconde étape est un processus de dégradation biotique.

La vitesse de la dégradation biotique peut être augmentée en accélérant l'étape de dégradation abiotique [41].

Il est ainsi clair qu'en environnement naturel, la biodégradation se fait souvent en deux étapes :

1. Oxydation abiotique
2. Dégradation biotique ; et l'ensemble des étapes peut être résumé comme suit :

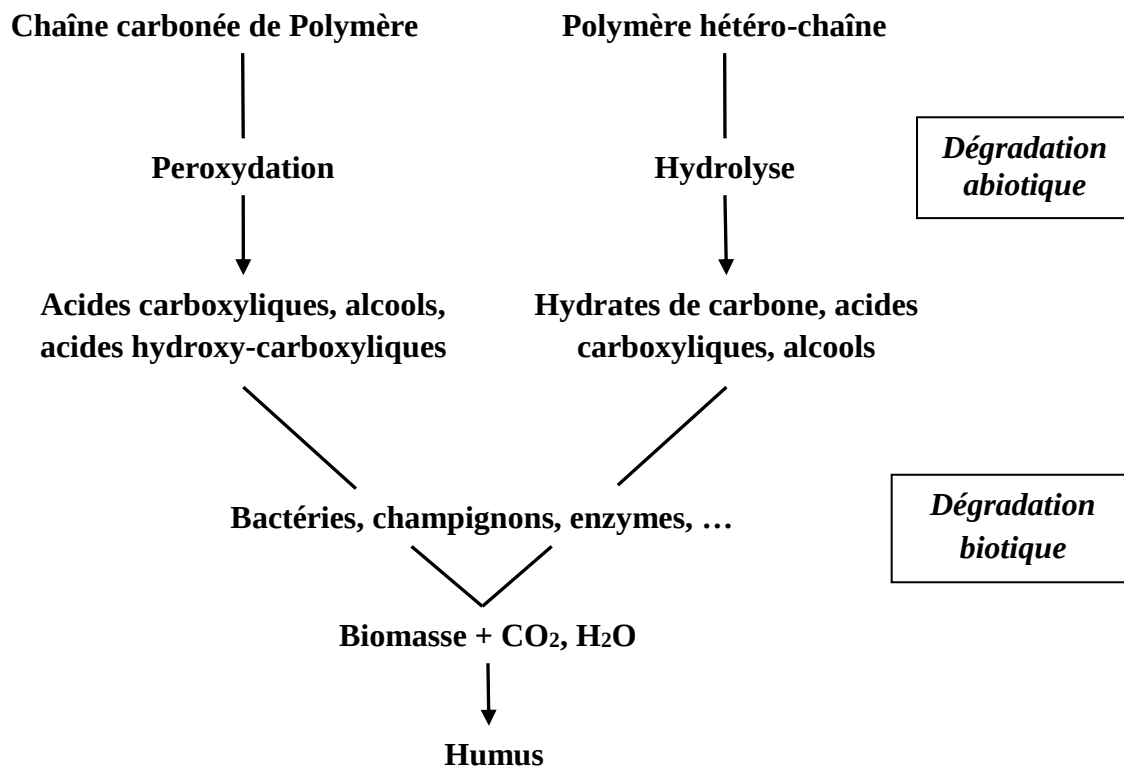


Figure I. 1. Différentes voies de biodégradation des polymères hydro et oxo-biodégradables [40]

En général, les polyoléfines sont inertes et résistantes aux attaques microbiennes à cause de :

1. L'absence de groupes fonctionnels actifs
2. L'hydrophobicité élevée
3. Le haut poids moléculaire
4. Le forme physique (film, poudre, granulés, fibres...)
5. La distribution des zones amorphe et cristalline
6. La structure du polymère (linéaire ou branché)
7. La composition chimique du polymère (mélanges, présence d'additifs, stabilisants UV, antioxydants)

De ce fait, des efforts ont été faits pour améliorer la vitesse de la biodégradation des polyoléfines en modifiant le polymère ou en initiant le processus de dégradation par la formation de radicaux libres

Différentes stratégies sont donc utilisées pour accélérer l'oxo-biodégradation des polyoléfines [36,42,43] :

1. Mélanges de pro-oxydants
2. Prétraitement du polymère : thermo-oxydation, photo-oxydation, radiation de haute énergie, chimique....
3. Les mélanger aux polymères biodégradables naturels comme l'amidon, cellulose ou aux polymères biodégradables synthétiques tels que polyacide lactique (PLA), polycaprolactone (PCL).
4. Isoler des microorganismes en croissance qui peuvent dégrader efficacement ces polymères.
5. Améliorer l'attachement des organismes vivants à la surface du matériau en utilisant par exemple des agents actifs de surface ou induire des microorganismes capables de produire un surfactant.
6. Par modification génétique des microorganismes.

I.2.1. Mélange Polyoléfine /pro-oxydants

Le plastique oxo-biodégradable est défini comme un plastique dont la composition chimique contient des additifs spécifiques qui sont des substances pro-dégradantes (pro-oxydants).

Les pro-oxydants sont capables d'accélérer la réaction du polymère avec l'oxygène de l'atmosphère, par action de la température et /ou du rayonnement ultraviolet et d'incorporation de l'oxygène à l'intérieur des chaînes des polyoléfines en donnant des produits d'oxydation qui sont plus susceptibles à la biodégradation [44,45].

Les ions des métaux de transition sont actuellement les pro-oxydants les plus actifs et les plus largement utilisés. Ceci est dû à leur capacité de catalyser des réactions de décomposition des hydroperoxydes en radicaux libres ; ils sont introduits à la chaîne polymérique par modification chimique ou comme additif sans modifier les propriétés du polymère. Généralement, ils sont ajoutés en faible concentration (1 - 5%), sous forme de stéarates ou

d'autres complexes de ligand organiques, ils peuvent donner deux ions métalliques de même stabilité et dont le nombre d'oxydation diffère d'une unité (exemple Mn^{2+}/Mn^{3+}) [41,46].

Les métaux de transition les plus couramment utilisés sont le fer (Fe), le cobalt (Co) et le manganèse (Mn). Les trois ions (Fe^{3+} , Co^{2+} et Mn^{2+}) peuvent agir comme thermo et photo catalyseurs, toute fois le Fe^{3+} est très efficace pour accélérer la photo-oxydation, Co^{2+} et Mn^{2+} sont plus sensibles à la thermo-oxydation [47-49]. Focke et al. [50], par comparaison de la vitesse de la dégradation oxydative des polymères contenant différents stéarates de métaux et en se basant sur l'indice carbonyle (CI) ; ont démontré que la vitesse de la photo-oxydation suit l'ordre : $Co(III) > Fe(II) \approx Fe(III) > Cu(II)$ et pour la thermo-oxydation l'ordre est : Cobalt > Manganèse > Fer.

Les métaux de transition catalysent les réactions de décomposition des hydroperoxydes (figure I.2), les produits de décomposition des peroxydes réagissent à leur tour en donnant des fragments volatils de bas poids moléculaires. Les composés insaturés qui sont très sensibles à l'oxydation génèrent des radicaux libres plus facilement que les groupements saturés, ces radicaux libres catalysent l'étape d'initiation de la dégradation du polyéthylène en transformant le polymère de RH en radical $R^\bullet$ [51, 52].

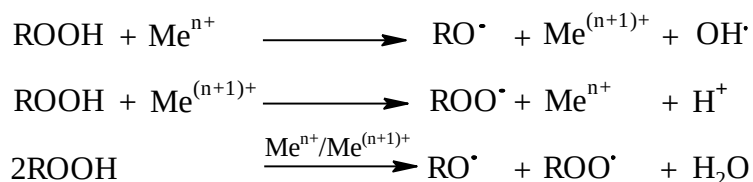


Figure I. 2. Réaction des métaux de transition avec les hydroperoxydes

I.2.2. Oxydation abiotique des polyoléfines

I.2.2.1. Photo-oxydation

Le rayonnement solaire à la surface de la terre ne comporte pratiquement pas de photons de longueur d'onde inférieure à 290 nm or les polyoléfines (dont fait partie le polyéthylène) n'absorbent que dans les UV lointains ($\lambda < 200$ nm). En conséquence leur vieillissement photochimique résulte de l'absorption du rayonnement solaire par des impuretés présentes dans le polymère. Ces impuretés peuvent être de diverses origines : produits de dégradation qui peuvent être issus des processus de fabrication ou de stockage, restes de catalyseurs ainsi que les additifs possédants des groupes chromophores responsables de l'absorption de photon de lumière d'une certaine énergie [53,54].

Les composés saturés possédants des liaisons comme C-C, C-H et O-H absorbent la lumière dans un domaine de longueurs d'ondes compris entre 290 – 320 nm ; les groupes carbonyles et les doubles liaisons conjuguées ont un maximum d'absorption qui se situe entre 200 et 300 nm, pour le PE il est aux alentours de 300 nm alors que pour le PP il est autour de 370 nm [55, 56].

La plupart des plastiques tendent à absorber des radiations de haute énergie dans le domaine UV ; des liaisons chimiques le long de la chaîne du polymère se dissocient causant ainsi une oxydation, coupure de chaîne ou autre type de dégradation [36].

Au cours de la photo-oxydation, deux types de processus se produisent:

- Réactions photochimiques primaires dues à l'absorption des radiations produisant des radicaux libres
- Les radicaux libres formés initient par la suite un certain nombre de réactions indépendamment de la lumière.

Pour augmenter la sensibilité des polyoléfines aux radiations UV certains fabricants introduisent soit des groupements photo-actifs (photo-initiateurs) dans la chaîne du polymère, soit un additif amorceur de la photo-dégradation.

Les groupements actifs utilisés peuvent être des groupes chromophores ou des groupes carbonyles introduits dans la chaîne du polymère par copolymérisation avec des cétones vinyliques ou du monoxyde de carbone [54,57]; la photo-dégradation dans ce cas se fait par un mode radicalaire engendrant la formation des esters, des alcènes, des cétones suivant la réaction de Norrish de type I ou II [9].

Il a été reconnu depuis des années que ces groupes carbonyles chromophores sont responsables de la dégradation du polymère dès son exposition à la lumière UV, principalement par la réaction de type Norrish II provoquant ainsi la réduction du poids moléculaire sans aucune période d'induction apparente ; d'où la nécessité de l'ajout de stabilisant UV conventionnel pour les produits qui exigent une certaine période de stabilité [58].

Les additifs amorceurs sont en général, des sels ou des coordinats de transition. Parmi les additifs utilisés pour favoriser la formation de doubles liaisons ou fonctions oxydées, l'acétylacétonoate de cobalt, les stéarates de cobalt et de manganèse, les dithiocarbamates de

fer III ou de nickel et le stéarate (ou des carboxylates) de magnésium, les stéarates de fer [59,60].

La photo-dégradation en leur présence, conduit à la formation de divers groupements fonctionnels (carbonyle, hydroperoxyde, aldéhyde...). La décomposition de ces groupements donne principalement des produits de faibles masses molaires [61] souvent assimilables par les microorganismes.

Ainsi, certain travaux confirment qu'un prétraitement oxydatif des films de polymères favoriserait leur dégradation [62] et que l'assimilation des produits d'oxydation par les microorganismes devient possible en raison de l'apparition de courtes chaînes [63].

Mécanisme de la photo-oxydation

Il est généralement reconnu que l'oxydation des polyoléfines commence pendant leur mise en œuvre et génère la formation de groupements hydroperoxydes en très faible concentration attachés à la chaîne carbonée du polymère qui, en présence de température, radiations UV et d'oxygène initient la dégradation abiotique du polymère en donnant des peroxydes d'alkyle comme produits d'oxydation qui se décomposent à leur tour en radicaux alkoxy et hydroxyl (Figure I.3).

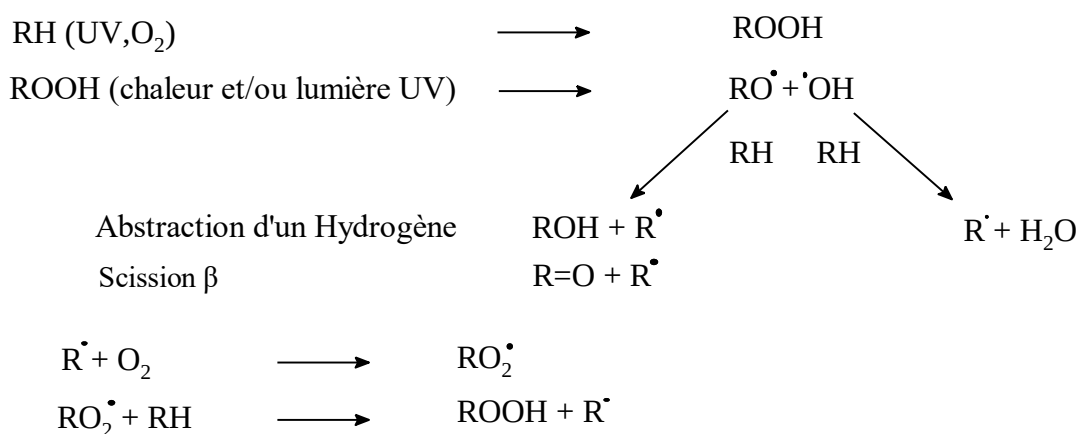


Figure I. 3. Schéma général du processus de dégradation des polyoléfines due aux radiations UV [64]

Le radical alkoxy (RO[•]) est hautement instable, il se décompose spontanément en produits plus stables tels que les cétones et les aldéhydes. Ces composés carbonyles subiront par la suite, une oxydation et produiront des acides et des esters [63,65]. La décomposition spontanée du radical alkoxy peut se faire via une scission β ou une abstraction d'un atome

d'hydrogène d'un autre segment macromoléculaire voisin. Ces réactions n'entraîneront pas directement une réduction de la masse molaire mais entraîneront la formation d'un autre radical alkyl ($R^{\bullet}$) sur une chaîne de polymère qui peut initier une autre séquence d'oxydation ; augmentant ainsi la vitesse du processus de photo-oxydation.

En présence de pro-oxydants, les hydroperoxydes (produits primaires des réactions radicalaires en chaîne) peuvent subir une thermolyse ou photolyse sous l'action catalytique de ces pro-oxydants induisant ainsi une réaction de rupture de chaîne et produisant des produits d'oxydation de bas poids moléculaire [61].

Les polyoléfines subiront éventuellement une dégradation oxydative continue dans l'environnement, à une très faible vitesse qui dépend principalement des facteurs environnementaux tels que la température, la lumière UV, les contraintes mécaniques, etc...

Le vieillissement naturel (conditions naturelles) et accéléré (conditions accélérées) sont utilisés pour étudier la photo-oxydation des plastiques ; les principales réactions se produisant durant la photo-dégradation des polyoléfines sont la scission des chaînes, la réticulation et la cristallisation [66]. Le mécanisme de dégradation le plus dominant est la réaction de scission de chaîne qui se fait principalement dans la phase amorphe ou au niveau de l'interface lamellaire amorphe, sa phase cristalline reste majoritairement inerte. En effet la scission des chaînes moléculaires associée à la photo-oxydation rend la partie amorphe plus libre et mobile pour une cristallisation [67].

I.2.2.2. Thermo-oxydation

Le prétraitement thermique rend le polymère moins résistant à l'attaque microbienne.

La thermo-oxydation des polyoléfines en présence d'oxygène ou de l'air de l'environnement est d'une grande importance pour les applications industrielles, les polymères sont souvent utilisés à une température inférieure à leur température de leur mise en œuvre et se dégradent faiblement en environnement sans oxygène. La détérioration de leurs propriétés en environnement naturel est le résultat des réactions avec l'oxygène. L'oxygène peut diminuer la température de décomposition et l'énergie d'activation (E_a) des polyoléfines [68].

Les pro-oxydants tels que stéarate de cobalt peuvent aussi accélérer la dégradation thermique et la thermo-oxydation des polyoléfines [69, 70].

Les phénomènes et les produits de dégradation mis en jeu lors de l'oxydation initiée par la température sont généralement similaires à ceux résultants de la photo-oxydation comme présentés par la figure I.3.

L'oxydation initiée par la température se différencie de celle initiée par la lumière par :

- Dans l'étape d'initiation, les réactions thermiques se produisent tout le long de la chaîne polymérique, alors que les réactions photochimiques elles se font de façon préférentielle en surface des échantillons [56].
- Les cétones, produits de la dégradation, sont plus stables à la chaleur qu'à la lumière [71]
- La thermo-oxydation regroupe principalement les mécanismes de rupture de chaîne et de réticulation alors que les réactions de coupure des chaînes sont les plus dominantes dans la photo-oxydation.

La vitesse de la thermo-oxydation dépend de la température et de la perméabilité du polymère à l'oxygène [72].

I.2.3. Dégradation biotique des polyoléfines

Vu l'augmentation très rapide de la production de polymères biodégradables, bien comprendre le mécanisme de la biodégradation est devenu essentiel pour la conception et le développement de nouveaux polymères biodégradables.

Les matériaux polymères se dégradent quand ils sont continuellement exposés à l'environnement naturel sous l'action d'agents chimiques, physiques et/ou biologiques.

En conditions naturelles, le processus de dégradation des plastiques est très lent et est fonction des facteurs environnementaux biotiques (microorganismes) et abiotiques tels que l'oxygène, la température, l'humidité de l'air, le pH, l'énergie solaire, les propriétés du polymère et les facteurs biochimiques [66].

La biodégradation est définie comme étant un processus biochimique par lequel une décomposition chimique du polymère se produit par action des enzymes secrétées par des organismes vivants sous des conditions aérobies ou anaérobies [7]. Les microorganismes capables de donner les enzymes impliquées dans la dégradation incluent les bactéries, les champignons, les levures et les algues. Parmi ceux-ci, les bactéries et les champignons sont particulièrement impliqués dans la biodégradation des polymères.

En raison de leur taille, de leur faible affinité pour les milieux non-aqueux que constitue l'intérieur d'un polymère, les enzymes ne peuvent pas pénétrer dans la masse du polymère et n'agissent, par conséquent, qu'à la surface. Deux modes d'action ont été décrits.

La rupture se produit soit au hasard le long de la chaîne carbonée du polymère sous l'action des endo-enzymes, soit de manière spécifique en fin de chaîne sous l'action des exo-enzymes.

Dans le premier cas, la dégradation s'accompagne d'une diminution progressive de la masse molaire du polymère du fait de la formation d'oligomères et de polymères de plus faible masse molaire. Dans le second cas, les produits de dégradation sont des monomères, dimères, trimères qui n'engendrent qu'une faible diminution de la masse molaire du polymère [7].

La dégradation microbienne des polymères est initialement due à la sécrétion d'enzyme extracellulaire, qui casse la chaîne carbonée des polymères pour donner des oligomères et des monomères, généralement cette réaction se fait par un processus d'hydrolyse, c'est la dépolymérisation. Ces produits de clivage enzymatique hydrosolubles sont transportés dans les cellules microbiennes pour y être métabolisés et conduire aux produits finaux (eau, dioxyde de carbone...); une partie du carbone du polymère est utilisée pour créer de la biomasse c'est la minéralisation. Les enzymes endo-cellulaires n'agissent que sur des petites molécules ayant pénétré dans la cellule ou sur de longues molécules localisées soit dans l'espace péri-plasmique soit sur la membrane cellulaire externe, ce qui suppose que ces longues chaînes soient hydrosolubles [73]. L'ensemble des processus conduisant à la biodégradation des polyoléfines est résumé sous forme d'un organigramme (figure 1.4).

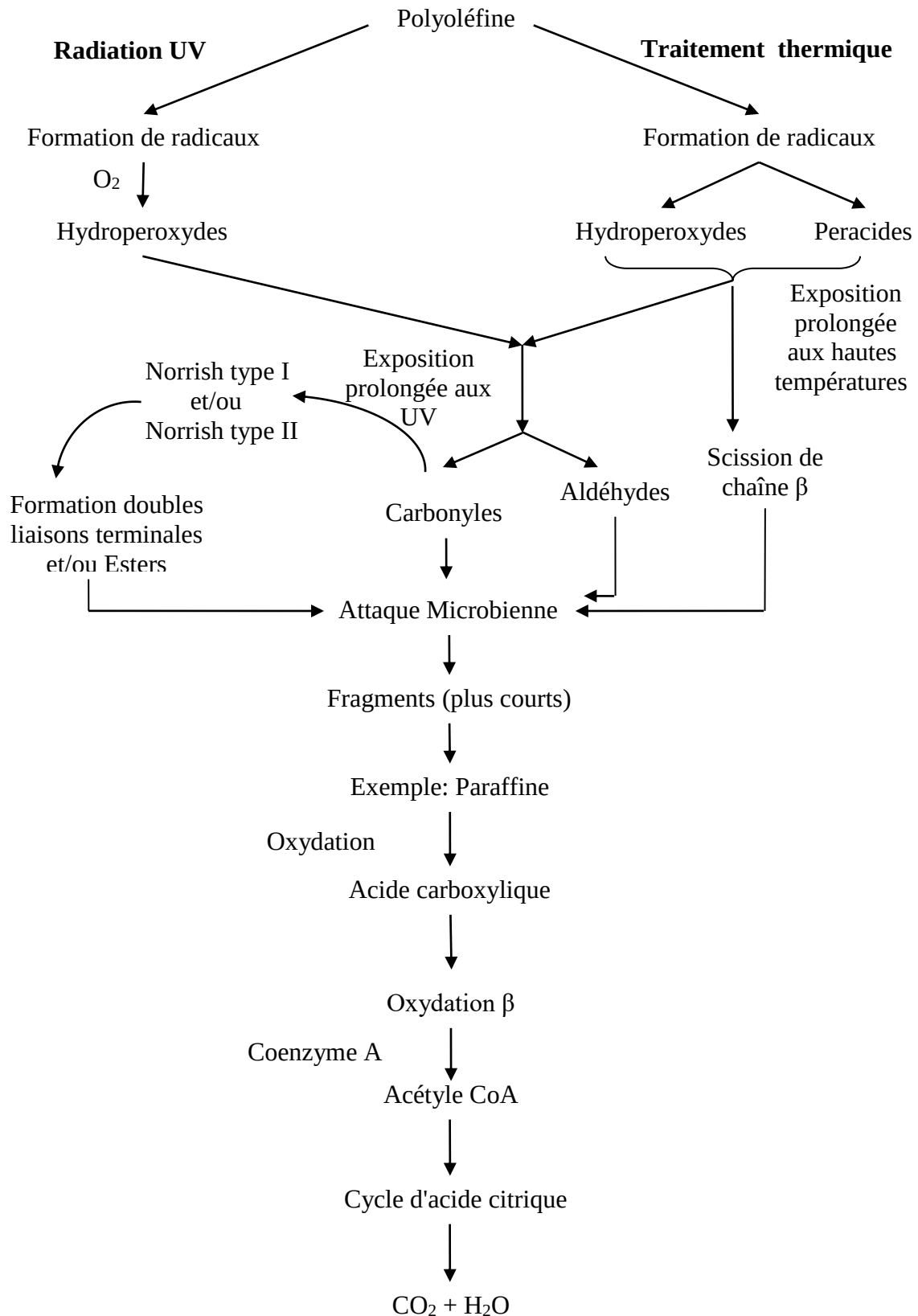


Figure I. 4. Mécanisme général de la biodégradation des polyoléfines [74]

La biodégradation primaire dépend alors de la formation d'un biofilm (qui est une couche formée de microorganismes et de polysaccharides sécrétés par ces mêmes microorganismes) déposée à la surface du film de polymère.

Les acides carboxyliques formés durant la dégradation abiotique du polymère subissent une oxydation β , où deux fragments de carbone sont arrachés de la molécule carboxylique par réaction avec la coenzyme A (CoA) et coupe la chaîne de carbone en deux fragments de chaîne, donnant un acide encore plus actif ; l'acetyl-CoA comme représenté par la Figure 1.5.

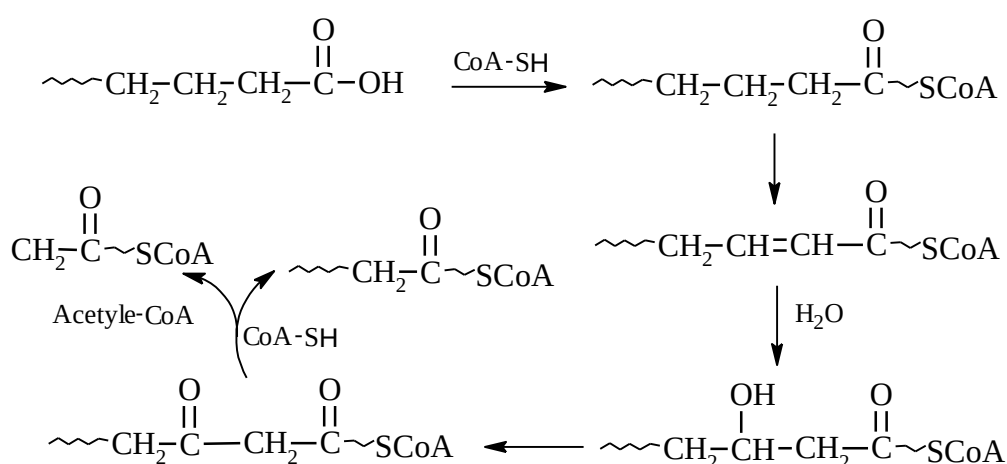


Figure 1. 5. Conversion biotique des acides carboxyliques via une oxydation β [36,56]

Cet acide activé est métabolisé dans le cycle de l'acide citrique (cycle de Krebs) pour produire du dioxyde de carbone et d'eau et par conséquent la concentration en groupements carbonyles formés lors de la dégradation abiotique du polymère diminue pendant cette assimilation microbienne [74,75] ;

Parmi les facteurs les plus influençant du processus de biodégradation le taux d'humidité et d'oxygène. La vitesse de la biodégradation peut être augmentée en accélérant l'étape de dégradation abiotique [41].

I.3. Oxydation et oxo-biodégradation du polyéthylène

I.3.1. Oxydation abiotique du polyéthylène

Depuis leur synthèse et pendant tous les processus de mise en œuvre et leur durée de vie (utilisation et élimination) les polyoléfines sont sensibles à l'oxydation.

Les groupes carbonyles et hydroperoxydes représentent les plus importantes impuretés formées durant la mise en œuvre du polyéthylène [76]. Donc pendant l'utilisation et l'élimination du PE, le processus de dégradation oxydative, semble être principalement affecté par ces impuretés et les paramètres structurels tels que le degré de polymérisation, la conformation, la géométrie de la chaîne du polymère et le degré de cristallinité [77].

La non réactivité des liaisons non polaires C-C et C-H du polyéthylène ralentie le processus de dégradation par réactions de radicaux libres. Celles-ci sont généralement initiées par rupture de liaisons provoquée par absorption d'énergie sous forme de chaleur, de radiation ou de contraintes mécaniques.

Cette rupture dépend de l'énergie de liaison, par conséquent les premières réactions radicalaires du polyéthylène sont majoritairement dues aux défauts de structure chimique primaire tels que l'atome de carbone tertiaire au niveau des branches et les doubles liaisons. Ensuite, une seconde série complexe de réactions radicalaires peut conduire à une dégradation totale tout le long des chaînes du polymère par rupture de liaisons, recombinaisons et substitutions.

En présence d'oxygène, comme c'est le cas dans tous les procédés industriels, le radical est converti en un radical peroxy qui est à son tour converti en radical hydroperoxyde par abstraction d'un atome d'hydrogène des groupes méthylène voisins [78].

Dans tout le processus de peroxydation du PE, la décomposition des groupes hydroperoxydes est considérée comme étant l'étape déterminante de la vitesse d'oxydation, elle initie la réaction radicalaire en chaîne entre l'oxygène et les liaisons C-H ; en réalité, la formation et la décomposition des hydroperoxydes engendrent un cycle auto-accélérateur des réactions [77].

Une étude générale sur le mécanisme et la cinétique de l'oxydation du Polyéthylène est nécessaire pour mieux comprendre son comportement une fois rejeté dans l'environnement.

En considérant que les polyoléfines sont souvent utilisées à l'état solide, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la cinétique de l'oxydation du polyéthylène à savoir la thermo et photo-oxydation à l'état solide (film) et différents produits d'oxydation ont été identifiés ainsi que les paramètres capables d'influencer le processus tels que l'oxygène, la température et l'épaisseur du film.

La spectroscopie FT-IR est considérée comme étant la technique la plus adéquate pour l'étude cinétique de l'oxydation (thermo et photo-oxydation) des polyoléfines et en particulier le polyéthylène à l'état solide. De considérables changements peuvent être facilement identifiés par les différentes régions d'un spectre d'absorption FT-IR des films de PE soumis au vieillissement. En particulier, la formation d'hydroperoxydes dont le maximum d'absorption se situe entre 3400 et 3200 cm^{-1} ainsi que l'augmentation de l'absorption dans la région carbonyle (1650 – 1850 cm^{-1}). Ces domaines d'absorption sont couramment utilisés pour évaluer la vitesse et l'évolution de la dégradation oxydative du polyéthylène. En même temps, la variation de l'intensité des pics d'absorption reliés à la vibration des doubles liaisons ($\text{C}=\text{C}$) et des liaisons simples carbone oxygène ($\text{C}-\text{O}$) peut aussi être prise en considération pour suivre l'avancement de la dégradation ainsi que la formation des produits d'oxydation du PE vieilli.

Avec une concentration non limitée en oxygène et en présence de radiation UV et/ou de chaleur, tous les macroradicaux formés durant l'étape d'initiation sous l'effet par exemple de contraintes de cisaillement (extrusion) du PE sont oxydés en radicaux peroxy, par abstraction intra ou inter moléculaire d'un atome d'hydrogène, ils seront convertis en hydroperoxydes qui sous l'effet d'une suite de réactions complexes conduisent, à des scissions de chaîne et à la formation de nombreux produits d'oxydation.

Il a été estimé que plus de 80% des produits d'oxydation du polyéthylène solide contenant de l'oxygène sont représentés par des chaînes de carbone avec des liaisons carbonyles et des groupes carbonylés [56,61]. Les groupements carbonyles tout le long de la chaîne polymérique sont produits par la décomposition des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes ainsi que leur conversion en macroradicaux alkoxy. Ces derniers peuvent être transformés via une abstraction β d'un atome d'hydrogène produisant ainsi par scission de chaîne un groupe carbonyle (Figure I.6).

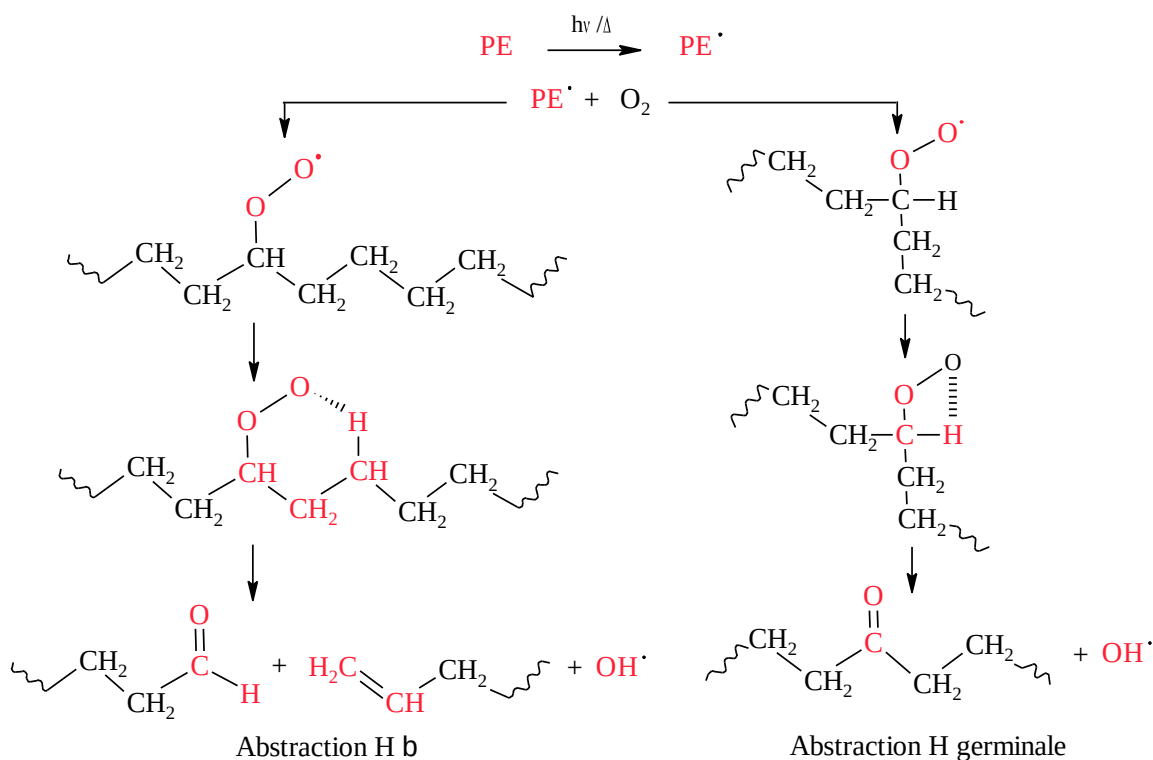


Figure I. 6. *Abstraction d'un H et scission de chaîne du PE [77]*

Ceci confirme l'existence d'une relation directe entre le taux de coupure de chaîne et le nombre de groupements carbonyles, c'est pour cette raison qu'actuellement, l'analyse quantitative FT-IR peut être efficacement utilisée pour suivre et prédire le taux et l'évolution de la dégradation oxydative du polyéthylène.

Comme conséquence du processus d'oxydation radicalaire et de ruptures de chaîne, deux différentes classes de produits, représentées par des fractions de bas poids moléculaire et des fractions volatiles ont été détectées et, de ce fait, le processus d'oxydation du polyéthylène, et principalement le polyéthylène basse densité, peut aussi être suivi par analyse gravimétrique montrant la variation de la masse en fonction du temps et de la température du vieillissement thermique [72].

Des produits de dégradation de bas poids moléculaires semi volatils issus de la thermo et photo-oxydation du PEBD comme les alcanes, alcènes cétones, aldéhydes, alcools, acides mono et dicarboxylique, lactones et esters ont été isolés et identifiés par extraction en phase solide couplée à la chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse, ainsi que d'autres produits organiques très volatils (C2-C6) mais en très faible quantité [79].

Les produits les plus dominants sont les acides mono et dicarboxyliques. Les alcools primaires et aldéhydes issus de la décomposition des hydroperoxydes peuvent, eux aussi, s'oxyder pendant le vieillissement thermique prolongé et se transformer en acides carboxyliques [77,80] (Figure I.7).

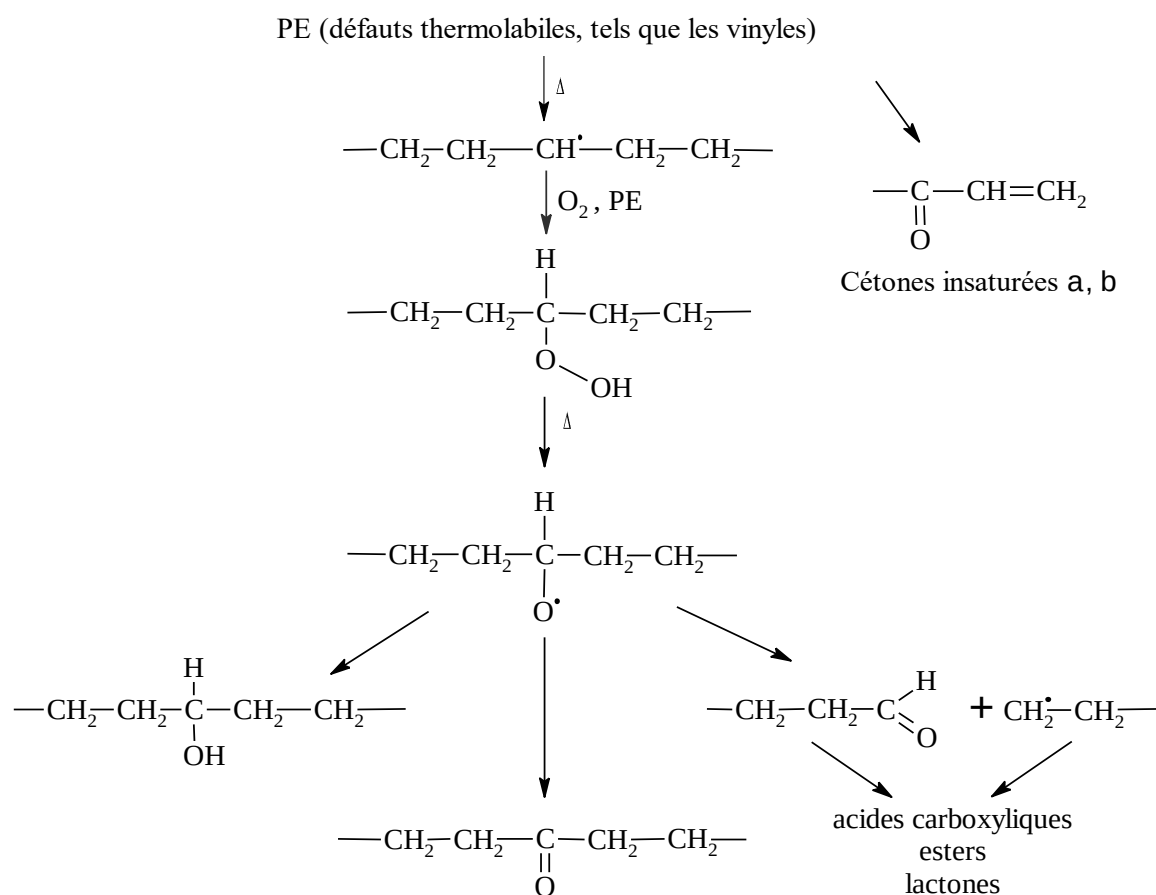


Figure I. 7. Mécanisme simplifié de la thermo-oxydation du PE [81]

Une sévère décomposition de la matrice du PE est confirmée par la présence d'un large taux de groupes carbonyles. Ceci peut être quantitativement évalué par spectroscopie FT-IR en étudiant la forme et l'intensité des pics d'absorption dans le domaine $3600\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ typiquement associé aux acides carboxyliques aliphatiques [81].

A cause de leur relative stabilité à l'oxydation thermique en opposition à leur instabilité à la photo-oxydation (Figure I.8), les groupes cétones sont considérés comme typiquement associés au processus de dégradation thermique du polyéthylène, les lactones sont généralement produites lorsque le film PEBD est soumis à une dégradation extensive ou à de très sévères conditions [81].

Il a été aussi démontré par de nombreux travaux, qu'une concentration limitée en oxygène peut engendrer une prédominance des réactions de réticulation (augmentation du poids moléculaire) par rapport aux réactions de rupture de chaînes (diminution du poids moléculaire) [82].

A basse température, la vitesse d'oxydation augmente avec l'épaisseur du film, ce qui indique que l'oxydation se fait préférentiellement à la surface en fonction de l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène (40 KJ/mole) [83].

I.3.2. Polyéthylène oxo-dégradable

La faisabilité de produire des articles plastiques à base de polyoléfines environnementalement (naturellement) dégradables et à faible coût remonte aux dernières décennies du 20^{ème} siècle.

En cette période, le potentiel de dégradabilité abiotique et éventuellement une ultime biodégradabilité commence à être considéré comme un attribut positif pour différentes applications et en particulier, pour les domaines d'emballage et d'agriculture, à cause de la résistance des polyoléfines commerciales à la dégradation environnementale et à la biodégradation [84]. Ceci est particulièrement reconnu en observant la dégradation extrêmement faible du polyéthylène en environnement naturel. La résistance du PE aux attaques biologiques réside dans ces caractéristiques structurales particulières et dans la présence d'antioxydants et de stabilisants UV qui retardent l'oxydation abiotique du polyéthylène suivie par sa fragmentation en fractions oxygénées.

Le haut poids moléculaire, l'hydrophobicité et l'absence de groupes fonctionnels reconnus par les enzymes des microorganismes représentent les plus importants paramètres structuraux qui bloquent considérablement l'action des microorganismes [56]. Pour les produits solides à base de PE, les macromolécules sont alignées dans des structures semi-cristallines donc des extrémités de chaînes libres très limitées sont disponibles pour l'oxydation mais seulement à la surface.

La faible vitesse de la biodégradation peut aussi être attribuée à la présence des antioxydants, il a été observé que des films de polyéthylène sans antioxydants sont plus sensibles à la bio-érosion, alors que sous les mêmes conditions, les mêmes films contenant des antioxydants sont restés complètement inertes à l'action des microorganismes [56].

En prenant en considérations toutes ces constatations, de major stratégies ont été adoptées pour améliorer la dégradation environnementale et éventuellement la biodégradation du PE. Parmi ces stratégies on peut citer la copolymérisation avec des monomères fonctionnels y compris le monoxyde de carbone, mélanges ou greffages avec des polymères et des composés fonctionnels respectivement et enfin par addition ultime d'additifs pro-oxydants [85]. A cause de l'orientation de notre sujet, ces stratégies vont recevoir un intérêt particulier.

I.3.2.1. Copolymérisation

La copolymérisation a été traditionnellement utilisée dans le but d'introduire des groupements absorbeurs d'UV capables d'améliorer le processus de photo-oxydation. C'est de cette façon que des groupes carbonyles peuvent être incorporés dans la chaîne principale du PE par copolymérisation de l'éthylène avec le monoxyde de carbone, ou en bout de chaîne comme par copolymérisation avec les cétones vinyliques qui sont commercialisées sous le nom de Ecolyte. Il a été démontré que les groupes carbonyles en bout de chaîne sont plus photo-réactifs que ceux contenus dans la chaîne principale. Généralement, ces matériaux n'ont pas de période d'induction et ne peuvent être utilisés que pour des applications à courtes durées d'utilisation et par conséquent ces matériaux n'ont pas encore trouvés de potentielles applications commerciales [64, 86].

I.3.2.2. Mélanges et modifications (greffage) avec des additifs et des polymères biodégradables

Une autre stratégie pour rendre les polyoléfinés naturellement dégradables, est la préparation de mélanges avec des hétéropolymères portant des groupes fonctionnels sensibles à la photo-oxydation ; comme exemple le copolymère styrène anhydride maléique (SMAn) [86] et le DSMAAn (greffage du decanol sur le SMAn), utilisé pour la préparation des mélanges de PEBDL greffé avec du méthacrylate de glycidyle (PEBDL-g-GMA). Les mélanges obtenus contiennent un composé hydrophile avec des groupes carbonyles, esters et acides carboxyliques en bout de chaîne, ils deviennent théoriquement susceptibles à la dégradation environnementale par l'intermédiaire d'une photo-oxydation.

Pal et al. [87] supposent que le DSMAAn donne des radicaux dès le début de leur exposition aux radiations UV (photo-oxydation) et que ces radicaux migrent vers la phase du PEBD linéaire et réagissent avec l'oxygène atmosphérique donnant des groupes hydroperoxydes

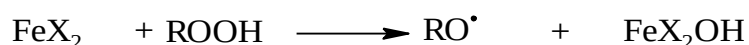
instables capables d'induire une décomposition (par absorption de lumière) avec production de groupes carbonyles sur la chaîne principale.

Depuis l'idée originale de Griffin de mélanger le polyéthylène avec l'amidon, une énorme activité de recherche est dédiée à la production de mélanges et de composites de polyoléfines (PE, PP) avec des polymères naturels en les greffant et en les modifiant dans le but d'améliorer leur compatibilité avec des polymères fonctionnels et éventuellement sans effets néfastes sur l'environnement. Le remplacement partiel des polymères synthétiques par des polymères de ressources renouvelables est l'idée et le but principale de cette stratégie [88].

Le major problème rencontré avec ses mélanges est l'incompatibilité entre polyoléfines hydrophobes et les polymères polaires naturels, décrire les avantages et les inconvénients de ces deux stratégies ne fait pas partie des objectifs de cette thèse.

I.3.2.3. Systèmes pro-dégradants

Plus récemment, une autre stratégie a été introduite, visant à utiliser des additifs pro-oxydants dont le but d'avoir une décomposition oxydative plus rapide des polymères en fragments moins résistants aux microorganismes. Des recherches ont montré que cette alternative fournit un contrôle plus efficace sur la durée de vie, temps d'utilisation et la vitesse de dégradation des polyoléfines dans de nombreuses applications et particulièrement dans le domaine de l'agriculture. Cette stratégie est basée sur l'utilisation des sels de métaux de transition; qui agissent par un processus de transfert d'un électron entre deux états d'oxydation. Plusieurs carboxylates de métaux et des acétylacétonates de Co^{3+} , Fe^{3+} et Mn^{3+} sont des photo-pro-oxydants très efficaces, capables d'initier le processus de dégradation par photolyse et/ou thermolyse des sels de métaux en donnant une forme réduite de l'ion métallique et un radical libre sous irradiation UV :



L'anion radical arrache rapidement un hydrogène du polymère avec formation d'hydroperoxyde. Par la suite, l'oxydation évolue par un mécanisme d'oxydation radicalaire des polyoléfines accéléré par des réactions rédox entre les hydroperoxydes et l'ion métallique.

Les propriétés de nombreux complexes de métaux contenant le sulfure comme ligand jouent deux rôles opposés, ils agissent comme photo ou thermo stabilisants et après une

période d'induction ils agissent comme photo ou thermo initiateur. Les dithiocarbamates et les dithiophosphates sont les principaux représentants de cette catégorie d'additifs, ils ont un effet antioxydant en décomposant les hydroperoxydes par un mécanisme ionique. Par la suite, le ligand est détruit libérant ainsi des ions libres de métaux de transition qui se comporteront à leur tour comme pro-oxydant. Donc les propriétés d'antioxydant et de photo accélérateur sont présentes en même temps dans le composé [89, 90].

Cette évidence a constitué la base d'une classe bien connue de polyéthylène photodégradable qui possède une période d'induction contrôlée et bien définie ; initialement développée par Scott[2] et enfin améliorée avec la collaboration de Gilead [91] pour finalement aboutir à un polyéthylène avec une durée de vie contrôlée avant qu'une oxydation ne commence [54].

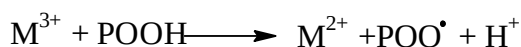
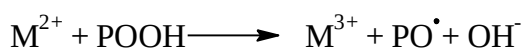
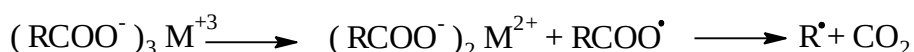
Carboxylates de métaux de transition

Une autre classe d'additifs pro-oxydants est représentée par des composés capables d'induire le processus oxo-dégradation des polyoléfines en absorbant de l'énergie sous forme de chaleur ou de radiations. Cette classe d'additifs est aussi basée sur l'activité exercée par l'ion du métal de transition typiquement ajouté au produit final sous forme de sels d'acides gras ou de complexes d'acetylacetonate.

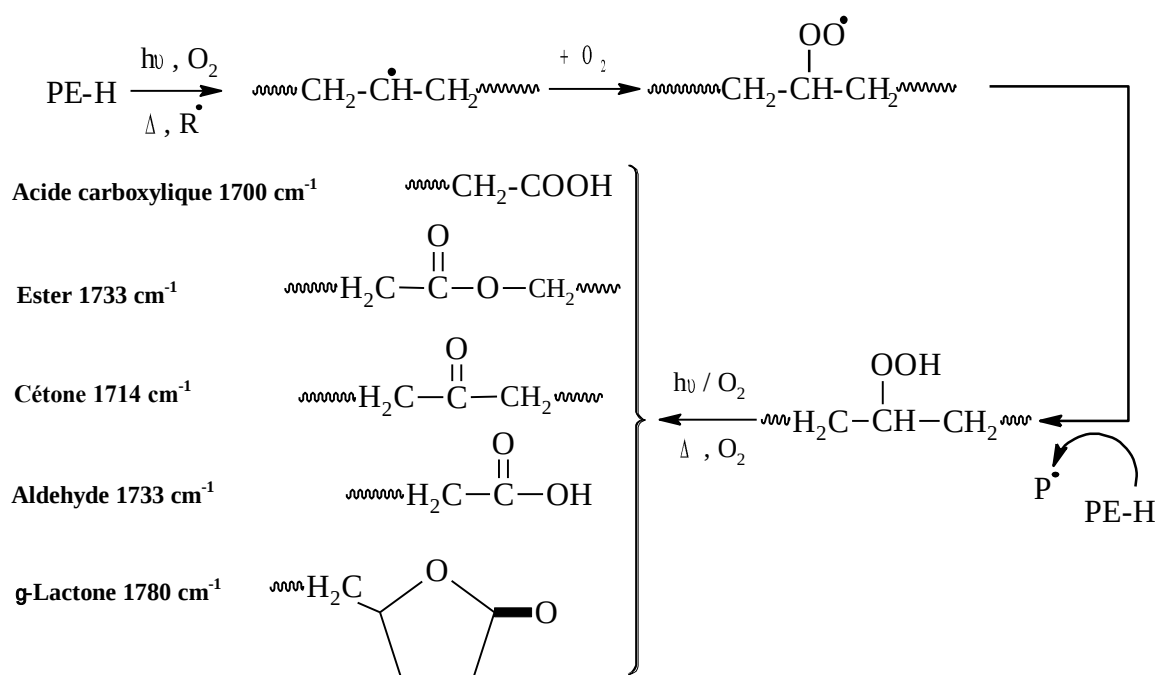
Les cations les plus utilisés dans le cas du polyéthylène, sont le Mn^{2+} , Co^{2+} et Fe^{3+} , les complexes Fe^{3+} jouent le major rôle dans le processus de la photo-oxydation du polyéthylène, alors que les Mn^{2+} et Co^{2+} accélèrent les réactions radicalaires en chaînes par formation/décomposition des hydroperoxydes et des peroxydes induits par l'absorption d'énergie sous forme de chaleur et /ou lumière [47,49, 50].

Le mécanisme de dégradation oxydative du polyéthylène catalysé par les ions de métaux de transition a été reconnu comme étant une chaîne de réactions de radicaux libres.

Comme exemple typique, les stéarates de cobalt contenus dans la chaîne du PE quant il est exposé à une absorption d'énergie est susceptible de transférer un électron 3d des atomes de cobalt conduisant à la formation d'un radical libre d'acide carboxylique qui se décarboxyle facilement en formant des radicaux alkyle. Ces derniers réagissent avec les carbones des macromolécules et produisent des macro-radicaux particulièrement, en présence d'atome de carbone tertiaire, susceptible de produire des hydroperoxydes en présence d'oxygène [52]. Ceci peut être décrit de la manière suivante : figure I.9



Où M est Fe, Co et Mn



Vibration d'élongation des groupes fonctionnels: PE-H- Polyéthylène

Figure I. 9. Différentes voies de dégradation des films de polyéthylène contenant des additifs pro-oxydants [92]

Ce modèle semble être cependant réducteur face à la complexité des mécanismes mis en jeu, en particulier en fonction des conditions d'exposition (température, atmosphère, longueur d'onde...).

L'efficacité du stéarate de cobalt dans l'accélération de l'oxydation thermique des films de PEBD a été récemment confirmée [38], le PEBD contenant entre 0,1– 0,3 % en poids de stéarates de cobalt et soumis à un vieillissement thermique pendant 100h a montré une importante augmentation de l'indice de fluidité (MFI) qui peut être la conséquence d'une massive scission de chaîne.

Une désintégration assez significative des propriétés mécaniques telles que l'élongation à la rupture et aussi une augmentation de l'indice de fluidité sont observés lorsque les mêmes

films sont exposés aux radiations UV. Donc le stéarate de cobalt peut être considéré comme étant efficace dans les deux types de vieillissement thermo et photo-oxydation du PEBD, néanmoins le plus large degré d'oxydation est observé pendant le vieillissement thermique [93].

D'autres études ont été faites sur l'effet de la longueur de la chaîne des ligands organiques de carboxylate (laurate, palmitate et stéarate) des ions de cobalt, pour cela des films de PEBD contenant 0,05 à 0,2 % en poids de chaque type de carboxylate de cobalt sont préparés et soumis à des radiations UV ; l'évolution du vieillissement a été suivi par spectroscopie FT-IR, variation du poids moléculaire et tests mécaniques [38,47]. L'étude a montré une augmentation du degré d'oxydation avec l'augmentation de la longueur de la chaîne des carboxylate et de la concentration du cobalt ; le plus haut degré d'oxydation a été obtenu avec les stéarates de cobalt suivi par les palmitates et laurates. Donc l'efficacité des complexes de cobalt dans la vitesse et l'évolution de la photo-oxydation du PEBD est reliée à la longueur de la chaîne des carboxylates, cette efficacité peut être attribuée à la stabilité thermique des stéarates aussi bien qu'à la meilleure miscibilité des plus longs groupes carboxylates avec la matrice du PEBD.

Pour le cas des stéarates de manganèse, il a été démontré une rapide et assez importante chute du poids moléculaire du PEBD lorsqu'il est soumis à un vieillissement thermique, les mêmes films exposés initialement aux radiations UV puis à un prétraitement thermique aucune évolution significative de l'oxydation n'a été observée sous l'effet du prétraitement thermique.

Ce comportement peut être attribué à la désactivation des stéarates de Mn par les radiations UV [91]. Alors que les ions Fe^{3+} sont très actifs au cours du processus de la photo-oxydation du PEBD, ils sont la source de radicaux libres nécessaires aux réactions radicalaire en chaîne qui exige la présence de radiations UV [94].

La décomposition des chaînes polymériques du PEBD contenant des pro-oxydants se termine généralement par la formation de groupes carboxyliques, esters, cétones ou alcools et des doubles liaisons peuvent aussi apparaître, de telle dégradation abiotique du polyéthylène est essentielle pour une éventuelle biodégradation en présence de microorganismes [48,53, 48, 93].

Cétones aromatiques

Les cétones aromatiques telles que la benzophénone et ses dérivés, représentent des photoinitiateurs actifs pour certains polymères.

Roy et al. [95,96], ont étudié le rôle du benzyl comme photo pro-oxydant pour les films PEBD en combinaison avec les stéarates de cobalt et exposés à la lumière du soleil et au vieillissement artificiel (photo et thermo-oxydation). Après 1000 h de vieillissement thermique à l'air et à 70°C, la présence du benzyl seule dans les films de PEBD n'a induit aucune augmentation appréciable de l'oxydation déterminée par indice carbonyle, une très faible oxydation de ces mêmes films soumis au vieillissement photochimique et naturel a été observée, alors que les mêmes films en présence des stéarates de cobalt et d'un mélange stéarates de cobalt / benzyl ont subi une importante oxydation et fragmentation sous l'effet d'un traitement thermique et photochimique.

Ces composés sont beaucoup plus inefficaces que les complexes de métaux de transition ce qui a limité leur succès commercial [97].

I.3.3. Dégradation biotique du polyéthylène

Le mécanisme de la biodégradation du polyéthylène peut être étudié selon trois (3) différentes perspectives :

- Colonisation du polymère par les microorganismes,
- Voies réactives chimique / biochimique
- L'impact de la structure macromoléculaire du polymère sur l'usage des microorganismes.

Le polyéthylène est une molécule hydrophobe, de haut poids moléculaire et par conséquent il est communément admis que la colonisation de la surface du PE par un biofilm est l'étape initiale de la biodégradation du polymère [98].

Après exposition de films de PEBD à différents environnements biotiques, un biofilm formé de colonies de différents microorganismes a été détecté à la surface de ces films [98-101]. Des études sur l'adhésion (envahissement) des microorganismes à la surface du film de PE ont montré que la principale limitation du processus de colonisation est la haute hydrophobicité relative du polymère contrairement à la surface régulièrement hydrophile de la majorité des microorganismes [98,102,103]. Il a été proposé que des souches avec des

surfaces plus hydrophobes puissent jouer un rôle important dans l'initiation de la colonisation du polymère; une autre adaptation métabolique qui peut aussi être importante dans le processus de la colonisation du polymère est la production de surfactant; molécule qui pourrait faciliter le processus d'attachement (adhésion) des microorganismes sur une surface hydrophobe [103,104].

Théoriquement, le polyéthylène peut être utilisé comme une source de carbone ; toute fois son haut poids moléculaire limite les réactions enzymatiques et son utilisation comme substrat.

En terme de processus chimique/biochimique de la biodégradation du polyéthylène, il peut être démontré qu'ils existent deux réactions clefs, la première est la réduction de son poids moléculaire et la seconde son oxydation. La réduction du poids moléculaire est nécessaire pour deux raisons ; les systèmes enzymatiques présents dans les microorganismes ne sont capables d'attaquer que les molécules d'un certain poids moléculaire, généralement entre 10 et 50 carbones malgré qu'il y a eu un rapport sur une activité enzymatique jusqu'à 2000 carbones et de faciliter le transport des molécules à travers la membrane cellulaire [105].

Une fois que la taille des molécules est réduite, une oxydation est nécessaire pour transformer le polyéthylène en acide carboxylique qui peut être métabolisé via l'oxydation β et le cycle de Krebs (Figure I.5) [106].

L'oxydation et la réduction du poids moléculaire pendant le processus de biodégradation sont le résultat d'un effet synergique entre les facteurs abiotiques (thermo-oxydation et photo-oxydation) et biotique [53,63,107]. Le facteur biotique est déterminé par les groupes d'enzymes capables de dégrader les molécules du polyéthylène oxydées ou réduites. Néanmoins, il ya très peu de travaux sur les enzymes impliquées dans ces processus.

La décomposition des macromolécules du polyéthylène peut se produire par l'action des enzymes, Santo et al. [106], par incubation du PE avec les enzymes laccase ont remarqué que le poids moléculaire du polyéthylène est réduit et que son indice carbonyle a augmenté. Ces deux paramètres sont supposés indiquer que les deux réactions, scission et oxydation ont eu lieu par l'effet de cette même enzyme [105,106].

I.3.3.1. Effet de l'activité microbienne (des microorganismes) sur le polyéthylène

Une fois que les microorganismes sont fixés à la surface du polymère, ils commencent à croître en l'utilisant comme source de carbone. Dans la dégradation primaire, la rupture de la chaîne principale induit la formation de fragments de bas poids moléculaire (oligomères), dimères ou monomères. Cette dégradation est due aux enzymes solubles extracellulaires secrétées par les microorganismes. Ces fragments seront par la suite utilisés par les microbes comme source de carbone et d'énergie. Dans la majorité des études, des champignons isolés ont été utilisés plus que les bactéries pour étudier la biodégradation du PEBD ; car ces organismes produisent des enzymes dégradantes [36] et des polymères extracellulaires tels que les polysaccharides qui peuvent aider à la colonisation de la surface du PE [108]. Comme exemple, on peut citer le *phanerochaete chrysosporium* [109], *aspergillus niger* [110] et d'autres souches d'*aspergillus genus* y compris *aspergillus terreus*, *aspergillus fumigatus* [111] et *flavus* [112, 113].

Les microorganismes capables de coloniser le polyéthylène ont divers effets sur ses propriétés ; sept différentes caractéristiques sont généralement suivies pour l'étude de l'évolution de la biodégradation du PE : groupes fonctionnels à la surface, hydrophobicité/hydrophilie, cristallinité, état de surface, propriétés mécaniques et distribution du poids moléculaire.

1. Groupes fonctionnels en surface

La présence et la nature des groupes fonctionnels à la surface du polyéthylène soumis à une biodégradation sont souvent étudiées par spectroscopie FT-IR. Par analyse des spectres FT-IR, selon le mécanisme et le processus de la biodégradation ; les groupes fonctionnels suivis sont: acides ($1700-1715\text{ cm}^{-1}$), esters (1733 cm^{-1}), vinyles (1650 cm^{-1}) et double liaison (908 cm^{-1}).

Des études ont montré que les changements des ces groupes sont communs à toute activité biologique détectée à la surface d'un substrat [62,63,98,100,101,110].

Il est généralement admis qu'en présence de microorganismes à la surface du PEBD, la concentration de ces groupes fonctionnels à la surface doit diminuer, ceci se traduit par la diminution de l'indice carbonyles [(63,98,110,112] et l'augmentation du nombre de doubles liaisons [7,100,114] toutefois, ces résultats ne sont pas toujours vrais, ils existent des travaux qui indiquent qu'après incubation en présence de microorganismes, il y a eu plutôt

augmentation en groupes carbonyles [101,102,114], ou une réduction du nombre de doubles liaisons [116,117, 118].

La dégradation du polyéthylène est un processus complexe qui diffère selon les microorganismes et les colonies, ce qui est certainement vrai, est que son incubation avec les microorganismes génère des changements dans la concentration des groupes fonctionnels à la surface du polyéthylène à cause de leur consommation ou production. Dans des milieux microbiens complexes, dans lesquels les facteurs abiotiques peuvent aussi affecter la structure chimique du polymère, le net effet observé (accumulation ou consommation des groupes fonctionnels) doit dépendre de la vitesse d'oxydation et de la biodégradation qui elle-même dépend de la nature des microorganismes présents.

Les groupes oxydés sont plus faciles à dégrader par les microorganismes d'où l'importance de l'étude de la chimie de surface du polyéthylène [60], ces groupes facilitent aussi l'attachement microbien en augmentant l'hydrophilie de la surface du polyéthylène [103].

2. Hydrophobicité/hydrophilie

Hydrophobicité/hydrophilie d'une surface dépend de la nature, concentration et exposition des groupes fonctionnels présents à la surface du matériau. Pour la dégradation du polyéthylène deux phénomènes peuvent être observés et qui dépendent de la relation entre l'oxydation et la consommation de groupes fonctionnels par des microorganismes. Si la vitesse d'oxydation due aux facteurs abiotiques tels que la lumière UV et l'activité enzymatique est plus élevée que la vitesse de consommation des groupes fonctionnels une augmentation en caractère hydrophile doit être observée. Inversement, si la vitesse de consommation des groupes fonctionnels est plus élevée que celle de l'oxydation il y aura une augmentation d'hydrophobicité. L'hydrophobicité est une importante propriété de surface utilisée pour l'étude de la biodégradation, la relation entre hydrophobicité de la surface et celle des microorganismes doit déterminer l'évolution de la colonisation du polymère. En général, les surfaces plus hydrophiles sont plus facilement envahies par les microorganismes [119]. Hydrophobicité est déterminée par l'angle de contact de la surface, la surface la plus hydrophile donne l'angle de contact le plus petit avec l'eau [118,120].

3. Cristallinité

Les molécules du PEBD sont moins compactes et moins cristallines à cause de la présence de branches en sur la chaîne. Il a été prouvé expérimentalement que les régions amorphes sont les plus facilement accessibles par les microorganismes, donc elles sont les premières à être consommées par ces derniers et par conséquent il y a augmentation du pourcentage de cristallinité [60,106,108,118]. À ce jour, il n'y a pas suffisamment de recherches pour déterminer de façon définitive ce qui se passe après la consommation des régions amorphes. Toute fois, il a été proposé qu'une fois les régions amorphes sont épuisées, les microorganismes progresseront vers la consommation des petits cristaux ce qui entraînera une augmentation du taux des plus larges cristaux [60,118].

4. Distribution de la masse moléculaire

Une des principales limitations de la biodégradation du polyéthylène est son haut poids moléculaire. Un des effets observé après attaque microbienne est l'augmentation de la distribution du poids moléculaire moyen, résultant de la consommation des chaînes de faibles poids moléculaire [106,114,116]. D'autres auteurs n'ont observé qu'un faible changement dans la distribution du poids moléculaire [62,107]. D'autres, ont conclut que le principal facteur affectant le poids moléculaire est l'effet des facteurs abiotiques tels que l'irradiation UV plus que l'attaque par les microorganismes [107]. Deux différentes approches ont été utilisées pour la détermination de la distribution du poids moléculaire, la plus utilisée est la technique de chromatographie d'exclusion stérique à haute température [14,60,62,116, 117,107]. L'autre possibilité est l'utilisation des mesures rhéologiques correspondant indirectement à la distribution du poids moléculaire.

5. Topographie de la surface

La colonisation de la surface du polyéthylène par les microorganismes génère généralement des changements de la topographie de la surface.

Le développement de micro-colonies des différents microorganismes présents à la surface du polyéthylène [62,103,106,121-123], aussi bien que la pénétration des structures hyphes [115] sont les caractéristiques communes après attaque microbienne.

Ils existent suffisamment de résultats qui montrent que certains dommages superficiels peuvent être observés après exposition de la surface du PEBD à la biodégradation [100,124,

125]. Ces dommages sous forme d'alvéoles (creux) et érosions sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) et/ou par microscopie à force atomique (AFM), ceci suggère que les souches fongiques sont capables d'adhérer à la surface du PEBD et causer son altération. Bonhomme et al. [62] par analyse (MEB, AFM) de la surface du PEBD confirment que les microorganismes fongiques s'accumulent à la surface du PE et après leurs élimination, la surface devient trouée et érodée. La surface du polymère après attaque biologique devient physiquement fragile et se désintègre sous faible pression. Otake et al. et Paul Das et al [126, 127] ont observé des changements tels que blanchissement et la présence de petits trou à la surface dégradée des films de PE après enfouissement dans le sol pendant 32 ans.

6. Propriétés mécaniques

Les résultats de la plus part des travaux sur la biodégradation des films fins de PEBD, indiquent une détérioration des propriétés mécaniques principalement la contrainte à la rupture.

L'oxydation induit des changements de cristallinité et de la masse moléculaire moyenne ce qui cause une modification des propriétés mécaniques. La biodégradation des films de polyéthylène enfouis dans le sol conduit aussi à des changements significatifs dans leurs propriétés mécaniques (perte de 98% de l'élongation à la rupture) causées par les modifications biochimiques du PE [100,118].

7. Consommation du polymère

La consommation du polymère par les microorganismes constitue une évidence de son assimilation, la lenteur de ce processus peut la rendre très difficile à détecter. Néanmoins, plusieurs travaux ont rapporté une réduction du poids de l'échantillon déterminée par des mesures gravimétriques [103,114,117,118,123], ou par évolution du CO₂ [92,100,123]. Entre ces deux techniques utilisées pour estimer la consommation du polyéthylène par les microorganismes, l'évolution du CO₂ est celle qui fournit le plus de précision. Cette technique peut confirmer que le polyéthylène est utilisé par les microorganismes comme seule source de carbone et qu'il est finalement converti en CO₂ durant la respiration et peut toute fois être utilisé comme une mesure indirecte du taux de polyéthylène qui a été utilisé par les microorganismes.

La possibilité de suivre continuellement l'évolution du CO₂, permet non seulement la mesure de la consommation du polymère mais aussi la mesure de la vitesse de dégradation. Plusieurs auteurs ont confirmé l'efficacité de cette méthode pour vérifier l'habilité de quelques souches à dégrader le polyéthylène de très bas poids moléculaire [105].

1.3.4. Revue bibliographique sur l'oxo-biodégradation du polyéthylène

La biodégradabilité des films de polyéthylène est étudiée selon deux différentes approches :

- milieux complexes (sol, compost et boue) avec un mélange complexe de microorganismes
- milieu minéral contrôlé avec de pures souches microbiennes.

En milieu complexe la biodégradabilité du PE contenant des pro-oxydants peut être évaluée par une approche conventionnelle, qui évalue le pourcentage de minéralisation basé sur la formation de CO₂. Ces études sont majoritairement faites par le groupe Chiellini [72, 128,129] et Jakubowicz [41,130]; généralement, la population microbienne n'est pas identifiée sauf dans les récents travaux de Jakubowicz et al. en 2011 [130] et Ammala et al. [71]. La plus part des travaux utilisent les bactéries du genre *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Streptomyces* et les champignons comme *Phanerochaete*, *Penicillium*, *Aspergillus* [94,131].

Pour les incubations avec des souches pures, certains chercheurs évaluent la biodégradabilité des films de PE oxydé en visualisant les microorganismes par microscopie ou en mesurant le changement de cristallinité du matériau [59,62,98]. Eubeler et al. [42] ont souligné que cet accroissement microbien ne peut pas être considéré comme une évidence d'une biodégradation car beaucoup de microorganismes vivent dans le biofilm mais la surface n'est pas toujours biodégradée ; par conséquent la mesure du CO₂ libéré quand l'échantillon est incubé en sol ou compost est la vraie mesure de dégradabilité et qu'il est inacceptable que le plastique finira par se biodégrader sans mentionner l'environnement, le temps et la vitesse de biodégradation. Donc les études basées sur l'évolution du dioxyde de carbone donnent des indications beaucoup plus précises sur la biodégradabilité que celles basées sur les mesures de perte de poids ou des images montrant la surface du polymère qui a été colonisée par les bactéries ou les champignons [132].

Feuilloley et al. (2005) [133] ont étudié la biodégradation d'un PE oxo-biodégradable par dix différentes méthodes standards (ASTM, ISO et EN). Pour cette étude, trois matériaux à base de PE ont été testés: Mater –Bi (amidon/ polymère biodégradable de source pétrochimique), Ecoflex (un polymère synthétique compostable) et Actimais (oxo-dégradable polyéthylène PE/ pro-oxydant) ; l'un des tests utilisé, ASTM 5988-96 (ASTM, 1996), mesure le taux de CO₂ libéré lors de l'enfouissement de l'échantillon dans un sol réel ; le PE oxo-dégradable a atteint un maximum de biodégradation de 15 % après 200 jours d'incubation d'une durée totale de 350 jours, donc le plateau est atteint avant 6 mois. Dans les huit tests des neuf restants, la biodégradation du PE oxo-biodégradable varie de négative à 1,8%. L'exception est dans le test en sol agricole où l'échantillon est enfoui pendant 330 jours. Avec ce test, la biodégradation apparente est de 90% ; toutefois, dans ce test le suivi est fait visuellement, les auteurs n'éliminent pas la possibilité de présence d'une quantité significative de micro-fragments de PE/pro-oxydant dans le sol après le test. Ils citent aussi l'évidence de molécules réticulées entre les chaînes du PE dégradé, ce qui conduit aux fragments qui peuvent persister dans le sol.

Une autre étude, Rojas et Greene (2007) [134], ont mesuré la biodégradation d'un PE oxo-dégradable par le taux de conversion du matériau en dioxyde de carbone selon la norme ASTM D5338 (ASTM 2003). Le PE oxo-dégradable a atteint 2,2 % de biodégradation après 45 jours par rapport au 1,7% du blanc qui ne contient que du compost. Chiellini et al. (2003, 2006, 2007) [44, 128, 129] ont mesuré la biodégradation du PE dégradé convertie en CO₂.

Avant de soumettre les films de polyéthylène oxo-dégradable à une biodégradation dans du sol et du compost mature mélangé à la perlite, ils les ont exposés à un vieillissement accéléré sous UV et à un traitement thermique (50-70°C). Les résultats obtenus ont indiqué que l'évolution du CO₂ à partir du PEBD commercial a commencé après une large période d'induction, qui a dépassé 150 jours, après 567 jours le plus haut taux atteint était de 59%. Les produits oxydés formés durant l'étape d'oxydation abiotique (thermo-oxydation) du PEBD, sont extraits par de l'acétone avant d'être soumis à des tests respirométriques en milieu liquide avec des microbes présents dans des eaux de rivière. Une biodégradation entre 40-50% est observée. Alors que celle du film non extractible est de 10%, ce résultat indique que seules les fractions de faible poids moléculaire du polymère dégradé qui se sont biodégradées.

Avec la dernière étude, avec un polyéthylène oxo-dégradable qui a subi un prétraitement thermique à 55°C, 60-70% de biodégradation est atteinte après 800 jours d'enfouissement dans du sol [44,128,129].

Les travaux d'Ojeda et al. (2009) [135], sur la biodégradation des films de polyéthylène commerciaux contenant du stéarate de cobalt, ont révélé l'existence d'un biofilm à la surface du PEBD après une année de vieillissement naturel, alors que la surface des films sans pro-oxydant est restée intacte. L'évolution du CO₂ des films vieillis est mesurée pour une période de 3 mois. A 58°C, l'évolution du taux de biodégradation est de 12,4% alors qu'à 25°C il est de 5,4%. En absence de pro-oxydant et après 12 mois d'exposition il a atteint seulement 2,1%. Dans des conditions similaires sans aucun prétraitement, le polyéthylène oxo-dégradable a donné 2,9% de conversion [135].

Fontanella et al. (2010) [107], ont estimé la biodégradabilité de trois différents films de polyéthylène (PEBD, PEHD et PEBDL) contenant différents pro-oxydants (Fe et Mn). Les films ont initialement subi une dégradation oxydative avant d'être soumis à des tests de biodégradation en compost et en sol. Le CO₂ libéré après 317 jours d'incubation dans du compost est de 16% et 24% pour PEBD et PEBDL respectivement, la plus faible valeur est obtenue avec les films de PEHD. Leur incubation dans le sol a donné un taux plus faible par rapport au compost [107].

Husarova et al. (2010a) ont étudié la biodégradation du PEBD contenant du carbonate de calcium comme pro-oxydant. Ils ont trouvé que le PEBD contenant du pro-oxydant se biodégrada (taux de minéralisation) de 16% en 80 jours, tandis que les échantillons ne contenant aucun pro-oxydant étaient minéralisés à 7% en 13 mois d'enfouissement dans le sol et 23% en compost [135].

Abrusci et al. (2013) ont étudié la biodégradation en milieu liquide utilisant un mélange de trois bactéries (*Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis* et *Bacillus cereus*) des films de PEBD/pro-oxydants (Co, Fe et Mn), ayant subi une thermo et photo-dégradation, ils ont obtenu entre 9,0 – 59,2 % de minéralisation après 90 jours de biodégradation selon l'ordre PEBD/Co > PEBD/Mn > PEBD/Fe [92].

Conclusion

1. Le polyéthylène est un polymère bio-inerte en raison de sa morphologie structurale.
2. Les produits d'oxydation du PE peuvent être biodégradables.
3. La biodégradation du PE se fait en deux étapes: (a) l'oxydation abiotique (b) dégradation biotique. L'oxydation initiale peut être considérée comme le facteur clef du processus de dégradation globale.
4. La biodégradation du PE est une réaction de synergie entre l'oxydation abiotique et biodégradation microbienne.
5. L'oxydation abiotique est influencée par divers facteurs environnementaux comme la température, la lumière UV, l'oxygène, l'humidité.
6. Plusieurs espèces de micro-organismes capables de consommer des fragments de polymère PE de faible poids moléculaire, ont été identifiées.
7. La biodégradation de PE peut être induite en ajoutant soit un ou un mélange de pro-oxydants, qui pourront augmenter le taux d'oxydation abiotique, ou un polymère naturel tel que l'amidon, qui facilitera la croissance microbienne.

Références

- [1]: Calmon-Decriaud, A., Bellon, V., Silvestre, F., Standard Methods for Testing Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials. Review and Perspectives, *Advances in Polymer Science*, 1998, 135: 208-226.
- [2]: Karlsson, S., Albertsson, A.C., *Techniques and Mechanisms of Polymer Degradation*, Degradable Polymers, Edited by Gerald Scott and Dan Gilead, 1995, London.
- [3]: Gu, J.D., Yang, S., Welton, R., Eberiel, E., McCarthy, S.P., Gross, R.A., Effects of Environmental Parameters on the Degradability of Polymer Films in Laboratory-scale Composting Reactors, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1994, 2: 129–135.
- [4]: Brandl, H., Aeberli, B., Bachofen, R., Schwegler, I., Muller, H.M., Biirger, H.M., Hoffmann, T., Lengweiler, V.D., Seebach, D., Biodegradation of Cyclic and Substituted Linear Oligomers of Poly (3hydroxybutyrate), *Canadian Journal of Microbiol*, 1995, 41: 180- 186.
- [5]: Bhattacharya. M., Reis, R.L., Corrello,V., Boesel, L., *Material Properties of Biodegradable Polymers*, *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*, 2005, 336–356.
- [6]: ASTM 2004, *Standards and Methods Employed for Testing by EPI to Test Degradable Plastics*, 2004.
- [7]: Lenz, R.W., *Biodegradable Polymers*, *Advances in Polymer Science*, 1993, 107: 1-40.
- [8]: David C., Kesel D.E., Lefebvre, F., Weiland, M., *The Biodegradation of Polymers: Recent Results*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 1994, 216 (1): 21-35.
- [9]: Chandra, R., Rustgi, R., *Biodegradable Polymers*, *Progress in Polymer Science*, 1998, 23(7): 1273-1335.
- [10]: Mohanty, A.K., Misra, M., Hinrichsen, G., *Biofibers, Biodegradable Polymers and Biocomposites: an overview*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 276 (1), 1-24.
- [11] Wang, X.L., Yang, K.K., Wang, Y.Z., *Properties of Starch Blend with Biodegradable Polymers*, *Journal of Macromolaire Science, Polymer Review C*, 2003, 43: 385- 409.
- [12]: Bewa, H., *Biodégradabilité et Matériaux Polymères Biodégradables*, ADEME, 2005.
- [13]: Ranjith, J., Harding, I., Bowater, I., Lonergan, G., *Biodegradability of a Selected Range of Polymers and Polymer Blends and Standard Methods for Assessment of Biodegradation*, *Journal of Polymer and the Environment*, 2012, 13(3): 231-251.

-
- [14]: Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Solaro, R., Biodegradation of Poly(vinylalcohol) Based Materials, *Progress in Polymer Science*, 2003, 28:963-1014.
- [15]: Davis, G., Song, J.H., Biodegradable Packaging Based on Raw Materials from Crops and their Impact on Waste Management. *Ind Crops Prod*, 2006, 23: 147-161.
- [16]: Avérous L., Pollet, E., Biodegradable Polymers, (eds.), *Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology*, Chapter 2, 2012, 13-44, London.
- [17]: Smith, R., Biodegradable polymers for industrial applications, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2005, London, England.
- [18]: Rabetafika, H.N., Paquot, M., Dubois, P., Les Polymères Issus du Végétal: Matériaux à Propriétés spécifiques pour des Applications Ciblées en Industrie Plastique, *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 2006, 10(3), 185-196.
- [19]: Feuilleux, P., Cesar, G., Benguigui, L., Grohens, Y., Pillin, I., Bewa, H., Lefaux, S., Jamal, M., Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes, *Journal of Polymers and the Environment*, 2005, 13(4), 349-55.
- [20]: Kasirajan, S., Ngouajio, M., Polyethylene and Biodegradable Mulches for Agricultural Applications: a review, *Agronomy for Sustainable Development*, 2012, 32, 501-529.
- [21]: Kim, D.Y., Rhee, Y.H., Biodegradation of Microbial and Synthetic Polyesters by Fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 61(4): 300-308.
- [22]: Mecking, S., Nature or Petrochemistry? Biologically Degradable Materials, *Angewandte Chemie International Edition*. 2004, 43, 1078-1085.
- [23]: Bahattacharya, S.N., Gupta, R.K., Musa, R., *Polymeric Nanocomposites, Theory and Practice*, Hanser Gardner, Ohio, USA, 2007.
- [24]: Södergard, A., Stolt, M., Properties of Lactic Acid Based Polymers and their Correlation with Composition. *Progress Polymer Science*, 2002, 27:1123-1163.
- [25]: Albertsson, A.C., Varma, I. K., *Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications*, *Advances in Polymer Science*, 2002, 157:1-40.
- [26]: Fiedrich, J., Zalar, P., Mohorcic, M., Klun, U., Krzan, A., Ability of Fungi to Degrade Synthetic Polymer Nylon-6, *Chemosphere*, 2007, 67: 2089- 2095.
- [27]: Varma, I.K., Albertsson, A.C., Rajkhowa, R., Srivastava, R.K., Enzyme catalyzed synthesis of polyesters, *Progress in Polymer Science*, 2005, 30 (10), 949-981.

-
- [28]: Hoffmann, J., Řezníčková, I., Kozáková, J., Růžicka, J., Precnerová, L., Assessing Biodegradability of Plastics Based on Poly(vinyl alcohol) and Protein Wastes, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79 (3) : 511-519.
- [29]: Shima, M., Biodegradation of Plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, 2001, 12(3): 242-247.
- [30]: Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S., Singh, S.P., Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview, *Macromolecular Journal*, 2007, 7, 255-277.
- [31]: Psomiadou, E., Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C.G., Ogawa, H., Kawasaki, N., Biodegradable Films Made from Low Density Polyethylene (LDPE), Wheat Starch and Soluble Starch for Food Packaging Applications. Part 2. Carbohydrate Polymers, 1997, 33(4): 227-242.
- [32]: Clarinval, A.M., Montfort Windels, F., Les Polymères Biodégradables. Centre de recherche collective des secteurs (CRIF), 2003.
- [33]: Chen, Y.W., Jia, Z., Schaper, A., Kristiansen, M., Smith P., Wombacher, R., Wendorff, J. H., Greiner, A., Hydrolytic and Enzymatic Degradation of Liquid-crystalline Aromatic/Aliphatic Copolyesters. *Biomacromolecules*, 2004, 5(11): 11-16.
- [34]: Olewnik, E., Czerwinski, W., Nowaczyk, J., Hydrolytic Degradation of Copolymers based on L-Lactic Acid and Bis-2-hydroxyethyl Terephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(1): 24-31.
- [35]: Briassouli, D., Dejean, C., Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part I. Biodegradation in Soil, *Journal of Polymer Environment*, 2010, 18: 384-400.
- [36]: Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., Biological Degradation of Plastics: A Comprehensive Review', *Biotechnology Advances*, 2008, 26, (3): 246-265.
- [37]: Jin, C., Christensen, P.A., Egerton, T.A., Lawson, E.J., White, J.R., Rapid Measurement of Polymer Photo-degradation by FTIR Spectroscopy of Evolved Carbon Dioxide, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 1086- 1096.
- [38]: Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Choudhary, V., Effect of Cobalt Carboxylates on the Photo-oxidative Degradation of Low-Density Polyethylene. Part-I, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, (9): 1980-1988.
- [39]: Wiles, D.M., Scott, G., Polyolefins with Controlled Environmental Degradability, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7): 1581-92.

-
- [40]: Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petiunakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(8): 1015-1049.
- [41]: Jakubowicz, I., Evaluation of Degradability of Biodegradable Polyethylene (PE), *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80 (1): 39-43.
- [42]: Eubeler, J.P., Bernhard, M., Knepper, T.P., Environmental Biodegradation of synthetic Polymers. II Biodegradation of Different Polymer Groups, *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29, 84 -100.
- [43]: Nowak, B., Pajak, J., Labuzek, S., Rymarz, G., Talik, E., Biodegradation of Poly(ethylene terephthalate) Modified with Polyester “Bionolle” by *Penicillium Funiculosum*, *Polymery*, 2011, 56, 35- 44.
- [44]: Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Baciú, R., Oxo-biodegradable Carbon backbone Polymers - Oxidative degradation of Polyethylene under Accelerated Test Conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(11), 2739-2747.
- [45]: Eyenga, I., Focke, W.W., Prinsloo, L.C., Tolmay, A.T., Photodegradation: a Solution for the Shopping “Visual Pollution” Problem?, *Macromolecular Symposia*, 2002, 178, 139-52.
- [46]: Konduri, M.K.R., Koteswarareddy, G., Rohini, Kumar, D., Venkata Reddy, B., Lakshmi Narasu, M., Effect of Pro-oxidants on Biodegradation of Polyethylene (LDPE) by Indigenous Fungal Isolate, *Aspergillus Oryzae*, *Applied Polymer Science*, 2011, 120(6): 3536-3545.
- [47]: Roy, P.K., Surekha, P., Raman, R., Rajagopal, C., Investigating the Role of Metal Oxidation State on the Degradation Behaviour of LDPE, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(7): 1033-1039.
- [48]: Abrusci, C., Pablos, J.L., Corrales, T., Lopez-Marin, J., Marin, L., Biodegradation of Photo-degraded Mulching Films Based on Polyethylene and Stearates of Calcium and Iron as Pro-oxidant Additives, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2011, 65(3): 451–459.
- [49]: Muthikumar, T., Aravinthan, A., Mukesh, D., Effect of Environment on the Degradation of Starch and Pro-oxidant Blended Polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, 1988-1993.
- [50]: Focke, W.W., Mashele, R., Nhlapo, N.S.J., Stabilization of Low-Density Polyethylene Films Containing Metal Stearates as Photodegradants, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2011, 17(1): 21-27.

-
- [51]: Gorghiu, L.M., Jipa, S., Zaharescu, T., Setnescu, R., Mihalcea, I., The Effect of Metals on Thermal Degradation of Polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84 (1): 7-11.
- [52]: Gisha, E.L., Pillai, C.K.S., Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, *Polymer Environment*, 2011, 19: 637-676.
- [53]: Koutny, M., Sancelme, M., Dabin, C., Pichon, N., Delort, A-M., Lemaire, J., Acquired Biodegradability of Polyethylene Containing Pro-oxidant Additives, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7): 1495-1503.
- [54]: Wiles, D.M., Scott, G., Polyolefins with Controlled Environmental Degradability, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (7): 1581-92.
- [55]: Scott, G., Wiles, D.M., Programmed-life Plastics from Polyolefins: a New Look at Sustainability, *Biomacromolecules*, 2001, 2(3): 615-622.
- [56]: Singh, B. Sharma, N., Mechanistic Implications of Plastic Degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93 (3): 561-584.
- [57]: Corti, A., Muniyasam, S., Vitali, M., Imam, S. H., Chiellini, E., Oxidation and Biodegradation of Polyethylene Films Containing Pro-oxidant Additives: Synergistic Effects of Sunlight Exposure, Thermal Aging and Fungal Biodegradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95 (6): 1106-1114.
- [58]: Scott, G., Photo-biodegradable Plastics: Their Role in the Protection of the Environment, *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 29(1): 135-154.
- [59]: Arnaud, R., Dabin P., Lemaire, J. Al Malaika, S., Chohan, M., Coker, M., Scott, G., Fauve, A., Maaroufi, A., Photooxidation and Biodegradation of Commercial Photodegradable Polyethylenes, *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 46(2): 211-224.
- [60]: Albertsson, A.C., Barenstedt, C., Karlsson, S., Lindberg, T., Degradation Product Pattern and Morphology Changes as Means to Differentiate Abiotically and Biotically Aged Degradable Polyethylene, *Polymer*, 1995, 36(16): 3075-3083.
- [61]: Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Choudhary, V., Effect of Cobalt Carboxylates on the Photo-oxidative Degradation of Low-Density Polyethylene. Part-I, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(9), 1980-1988.
- [62]: Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A. M., Lemaire, J., Sancelme, M., Scott, G., Environmental Biodegradation of Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(3): 441-452.

-
- [63]: Albertsson, A.C., Andersson, S.O., Karlsson, S., The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 1987, 18(1): 73-87.
- [64]: Kyrikou, I., Briassoulis, D., Biodegradation of Agricultural Plastic Films: a Critical Review, *Polymer Environment*, 2007, 15(2): 125-150.
- [65]: Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Petersen, H., Evaluation of the Rate of Abiotic Degradation of Biodegradable Polyethylene in Various Environments, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7):1556–62.
- [66]: Hsu, Y.C., Weir, M.P., Truss, R.W., Garvey, C.J., Nicholson, T.M., Halley, P.J., A Fundamental Study on Photo-oxidative Degradation of Linear Low Density Polyethylene Films at Embrittlement, *Polymer*, 2012, 53: 2385-2393.
- [67]: Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L., Thermal Degradation and Stability of Starch under Different Processing conditions, *Starch*, 2013, 65(1-2): 48–60.
- [68]: Peterson, J.D., Vyazovkin, S., Wight, C.A., Kinetics of the Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Polypropylene, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2001, 202 (6): 775-784.
- [69]: Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S.N., Choudhary, V., Thermal Degradation Studies of LDPE Containing Cobalt Stearate as Pro-oxidant, *Express Polymer Letter*, 2007, 1(4): 208-216.
- [70]: Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H., An Overview of Degradable and Biodegradable Polyolefins, *Progress in Polymer Science*, 2011, 36, (8): 981-1098.
- [71]: Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Oxo-biodegradable Full Carbon Backbone Polymers Biodegradation Behaviour of Thermally Oxidized Polyethylene in an Aqueous Medium, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(7): 1378-1383.
- [72]: Siegenthaler, K.O., Kunkel, A., Skupin, G., Yamamoto, M., Ecoflex and Ecovio: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics, *Advances in Polymer Science*, 2012, 245: 91-136.
- [73]: Arkatkar, A., Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Bhaduri, S., Veera Uppara, P., Doble, M., Approches to Enhance the Biodegradation of Polyolefins, *The Open Environmental Engineering Journal*, 2009, 2, 68-80.
- [74]: Raj, P., Doble, M., Biodegradation of Polymer, *Indian Journal of Biotechnology*, 2005, 4: 186-193.

-
- [75]: Scott, G., Green Polymers, Polymer Degradation and Stability, 2000, 68:1-7.
- [76]: Iring, M., Tüdös, F., Thermal Oxidation of Polyethylene and Polypropylene: Effects of Chemical Structure and Reaction Conditions on the Oxidation Process, Progress in Polymer Science, 1990, 15, 217-262.
- [77]: Wiles, D.M., Scott, G., Polyolefins with Controlled Environmental Degradability, Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(7), 1581-1592.
- [78]: Roy, P.K., Hakkarainen, M., Albertsson, A.C., Exploring the Biodegradation Potentiel of Polyethylene Through Simple Chemical Test Method, Polymer Environment, 2014, 22: 69-77.
- [79]: Hakkarainen, M., Albertsson, A.C., Karlsson, S., Starch-filled and Starch Based LDPE to Oxygen in Water and Air, Applied Polymer Science, 1997, 66: 959-967.
- [80]: Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J.L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B., Therias, S., Photo- and Thermal-Oxidation of Polyethylene: Comparison of Mechanisms and Influence of Unsaturation Content, Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11): 2383-2390.
- [81]: Gugumus, F., Thermooxidative Degradation of Polyolefins in the Solid State: Part1. Experimental Kinetics of Functional Group Formation, Polymer Degradation and Stability, 1996, 52, 1431-1441.
- [82]: Gugumus F. Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 3. Heterogeneous oxidation model, Polymer Degradation and Stability, 1996, 52: 159-170.
- [83]: Scott. G., Wiles, D.M., Programmed-life Plastics from Polyolefins: a New Look at Sustainability, Biomacromolecules, 2001, 2, 615-622.
- [84]: Xingxun, L., Chengcheng, G., Parveen, S., Long, Y., Zhen, T., Accelerating the Degradation of Polyolefins Through Additives and Blending, Applied Polymer Science, 2014, 131, 1-15.
- [85]: Andrady A.L., Pegram, J.E., Sear, N.D., Wavelength Sensitivity of Enhanced Photodegradable Polyethylenes, ECO, and LDPE/MX, Applied Polymer Science, 1996, 62:1457-1463.
- [86]: Pal, J., Singh, H., Ghosh, A.K., Modification of LLDPE Using Esterified Styrene Maleic Anhydride Copolymer: Study of its Properties and Environmental Degradability, Applied Polymer Science, 2004, 92: 102-108.
- [87]: Hakkarainen, M., Albertsson, A.C., Environmental Degradation of Polyethylene, Advanced Polymer Science, 2004, 169: 177-199.

-
- [88]: Al-Malaika, S., Coker, M., Scott, G., Mechanism of Antioxidant Action: Nature of Transformation Products of Dithiophosphates – part 1. Their Role as Antioxidant in Polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, 1988, 22: 147-159.
- [89]: Al-Malaika, S., Scott, G., Mechanisms of Antioxidant Action: the Effect of the Thermal Processing on the Antioxidant Activity of Sulphur Compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 1983, 5: 415-424.
- [90]: Scott, G., Gilead, D., Time-controlled Stabilisation of Polymers, *Developments in polymer stabilization*, Applied Science, 1982, 71-106.
- [91]: Abrusci, C., Pablos, J.L., Marín, I., Espi, E., Corrales, J., Comparative Effect of Metal Stearates as Pro-oxidant Additives on Bacterial Biodegradation of Thermal and Photodegraded Low Density Polyethylene Mulching Films, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2013, 83, 25-32.
- [92]: Pablos, J.L., Abrusci, C., Marín, I., López-Marín, J., Catalina, F., Espí, E., Corrales, T., Photodegradation of Polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca stearates as Pro-oxidant Additives, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 95: 2057-2064.
- [93]: Koutny, M., Lemaire, J., Delort, A-M., Biodegradation of Polyethylene Films with Pro-oxidant Additives, *Chemosphere*, 2006, 64(8): 1243-1252.
- [94]: Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Raman, R., Choudhary, V., Study on the Degradation of Low-Density Polyethylene in the Presence of Cobalt Stearate and Benzyl, *Applied Polymer Science*, 2006, 99, 236-243.
- [95]: Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S.N., Choudhary, V., Effect of Benzyl and Cobalt Stearate on the Aging of Low-Density Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90, 577-585.
- [96]: Roy, P.K., Hakkarainen, M., Varma, I.K., Albertsson, A.K., Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality, *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(10): 4217-4227.
- [97]: Gilan, I., Hadar, Y., Sivan, A., Colonization Biofilm Formation and Biodegradation of Polyethylene by a Strain of *Rhodococcus Ruber*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 65: 97-104.
- [98]: Satlewal, A., Soni, R., Zaidi, M., Shouche, Y., Goel, R., Comparative Biodegradation of HDPE and LDPE Using an Indigenously Developed Microbial Consortium, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2008, 18(3), 477-482.

-
- [99]: Nowak, B., Pająk, J., Drozd-Bratkowicz, M., Rymarz, G., Microorganisms Participating in the Biodegradation of Modified Polyethylene Films in Different Soils under Laboratory Conditions, International Biodeterioration and Biodegradation, 2011, 65(6), 757-767.
- [100]: Balasubramanian, V., Natarajan, K., Hemambika, B., Ramesh, N., Sumathi, C., Kottaimuthu, R., Rajesh Kannan, V., High-Density Polyethylene (HDPE)- Degrading Potential Bacteria from Marine Ecosystem of Gulf of Mannar, India, Letters in Applied Microbiology, 2010, 51(2), 205-211.
- [101]: Chatterjee, S., Roy, B., Roy, D., Banerjee, R., Enzyme-Mediated Biodegradation of Heat Treated Commercial Polyethylene by Staphylococcal Species, Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2), 195-200.
- [102]: Tribedi, P., Sil, A.K., Low-Density Polyethylene Degradation by *Pseudomonas* sp. AKS2 Biofilm, Environmental Science and Pollution Research International, 2013, 20(6), 4146-4153.
- [103]: Karlsson, S., Ljungquist, O., Albertsson, A., Biodegradation of Polyethylene and the Influence of Surfactants, Polymer Degradation and Stability, 1988, 21(3), 237-250.
- [104]: Yoon, M.G., Jeon, J.H., Kim, M.N., Biodegradation of Polyethylene by a Soil Bacterium and AlkB Cloned Recombinant Cell, Bioremediation and Biodegradation, 2012, 3(4), 1-8.
- [105]: Santo, M., Weitsman, R., Sivan, A., The Role of the Copper-binding Enzyme-laccase in the Biodegradation of Polyethylene by the Actinomycete *Rhodococcus Ruber*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2013, 84, 204-210.
- [106]: Fontanella, S., Bonhomme, S., Koutny, M., Husarova, L., Brusson, J.M., Courdavault, J.P., Pitteri, S., Samuel, G., Pichon, G., Lemaire, J., Delort, A.M., Comparison of the Biodegradability of Various Polyethylene Films Containing Pro-oxidant Additives, Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(6), 1011-1021.
- [107]: Volke-Sepúlveda, T., Saucedo-Castañeda, G., Gutiérrez-Rojas, M., Manzur, A., Favela-Torres, E., Thermally Treated Low Density Polyethylene Biodegradation by *Penicillium Pinophilum* and *Aspergillus Niger*, Applied Polymer Science, 2002, 83 (2): 305–314.
- [108]: Orhan, Y., Büyükgüngör, H., Enhancement of Biodegradability of Disposable Polyethylene in Controlled Biological Soil, International Biodeterioration and Biodegradation, 2000, 45(1-2): 49-55.
- [109]: Manzur, A., Limón-González, M., Favela-Torres, E., Biodegradation of Physico-chemically Treated LDPE by a Consortium of Filamentous Fungi, Applied Polymer Science, 2004, 92 (1): 265-271.

-
- [110]: Zahra, S., Abbas, S.S., Mahsa, M.T., Mohsen, N., Biodegradation of Low-Density Polyethylene (LDPE) by Isolated Fungi in Solid Waste Medium, *Waste Management*, 2010, 30 (3): 396-401.
- [111]: El-Shafei, H.A., Abd El-Nasser, N.H., Kansoh, A.L., Ali, A.M., Biodegradation of Disposable Polyethylene by Fungi and *Streptomyces* Species, *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 62 (2): 361-365.
- [112]: Merina, P.D., Microbial Deterioration of Low Density Polyethylene by *Aspergillus* and *Fusarium sp*, *International Journal of ChemTech Research*, 2014, 6(1): 299-305.
- [113]: Hadad, D., Geresh, S., Sivan, A., Biodegradation of Polyethylene by the Thermophilic Bacterium *Brevibacillus Borstelensis*, *Applied Microbiology*, 2005, 98(5): 1093-1100.
- [114]: Volke-Sepulveda, T., Saucedo-Castañeda, G., Gutierrez-Rojas, M., Manzur, A., Favela-Torres, E., Thermally Treated Low Density Polyethylene Biodegradation by *Penicillium Pinophilum* and *Aspergillus Niger*, *Applied Polymer Science*, 2002, 83(2): 305-314.
- [115]: Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., Tani, Y., Degradation of Polyethylene by a Fungus, *Penicillium Simplicissimum* YK, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 72(2): 323-327.
- [116]: Artham, T., Sudhakar, M., Venkatesan, R., Madhavan Nair, C., Murty, K., Doble, M., Biofouling and Stability of Synthetic Polymers in Sea Water, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2009, 63(7): 884-890.
- [117]: Sudhakar, M., Doble, M., Murthy, P.S., Venkatesan, R., Marine Microbe mediated Biodegradation of Low- and High-Density Polyethylenes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2008, 61(3): 203-213.
- [118]: Wang, R., Neoh, K.G., Shi, Z., Kang, E.T., Tambyah, P.A., Chiong, E., Inhibition of *Escherichia Coli* and *Proteus Mirabilis* Adhesion and Biofilm Formation on Medical Grade Silicone Surface, *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(2): 336-345.
- [119]: Roy, P.K., Titus, S., Surekha, P., Tulsi, E., Deshmukh, C., Rajagopal, C., Degradation of Abiotically Aged LDPE Films Containing Pro-oxidant by Bacterial Consortium, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(10): 1917-1922.
- [120]: Orr, I.G., Hadar, y., Sivan, A., Colonization, Biofilm Formation and Biodegradation of Polyethylene by a Strain of *Rhodococcus Ruber*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 65 (1): 97-104.
- [121]: Sivan, A., Szanto, M., Pavlov, V., Biofilm Development of the Polyethylene Degrading Bacterium *Rhodococcus Ruber*, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2006, 72(2): 346-352.

-
- [122]: Pramila, R., Ramesh, K., Biodegradation of Low Density Polyethylene (LDPE) by Fungi Isolated from Marine Water –a SEM analysis, *African Journal of Microbiology Research*, 2011, 5(28): 5013-5018.
- [123]: Watanabe, T., Ohtake, Y., Asabe, H., Murakami, N., Furukawa M., Biodegradability and Degrading Microbes of Low-Density Polyethylene, *Applied Polymer Science*, 2009, 111 (1): 551-559.
- [124]: Mumtaz, T., Khan, M.R., Hassan, M.A., Study of Environmental Biodegradation of LDPE Films in Soil Using Optical and Scanning Electron Microscopy, *Micron*, 2010, 41(5): 430-438.
- [125]: Otake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., Murakami, N., Ono, K., Biodegradation of Low Density Polyethylene, Polystyrene, Poly(vinyl Chloride), and Urea Formaldehyde Resin Buried under Soil for over 32 Years, *Applied Polymer Science*, 1995, 56(13): 1789-1796.
- [126]: Paul Das, M., Kumar, S., An Approach to Low Density Polyethylene Biodegradation by *Bacillus Amyloliquefaciens*, *Biotechnology*, 2015, 5(1): 81-86.
- [127]: Chiellini, E., Corti, A., Swift, G., Biodegradation of Thermally-Oxidized, Fragmented Low Density Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(2): 341-351.
- [128]: Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Billingham, N.C., Microbial Biomass Yield and Turnover in Soil Biodegradation Tests: Carbon Substrate Effect, *Polymer Environment*, 2007, 15:169-178.
- [129]: Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Arthurson, V., Kinetics of Abiotic and Biotic Degradability of Low-Density Polyethylene Containing Prodegradant Additives and its Effect on the Growth of Microbial Communities, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5): 919- 928.
- [130]: Koutny, M., Delort, A.M., Methods in Study of Biodegradation of Water in Soluble Polymer Materials, In: *Environmental Biodegradation Research Focus*. New York: Nova Publishers; 2008, 239-257.
- [131]: Thomas, N.L., Clarke, J., Mclauchlin, A.R., Patrick, S.G., Oxo-degradable Plastics: Degradation, Environmental Impact Recycling, Waste and Ressource Management, 2012, 165: 133-140.
- [132]: Feuilloley, P., Guy, C., Benguigui, L., Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes, *Polymer and the Environment*, 2005, 13(4): 349-355.
- [133]: Rojas, E., Greene, J., Performance Evaluation of Environmentally Degradable Plastic Packaging and Disposal Food Service Ware, Integrated Waste Management Board, State of California, USA, Final Report, 2007, 1-70.

[134]: Ojeda, T., Dalmolin, E., Dalmolin, E., Forte., M. C., Rodrigo, J.S.J., Bento, F.M., Camargo, F.A.O., Abiotic and Biotic Degradation of Oxo-biodegradable Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 965-970.

[135]: Husarova, L., Machovsky, M., Gerych, P., Houser, J., Koutny, M., Aerobic Biodegradation of Calcium Carbonate Filled Polyethylene Film Containing Pro-oxidant Additives, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(9):1794-1799.

Partie

expérimentale

CHAPITRE II

Stratégie du travail,

matériels et

Méthodes

Ce chapitre décrit les matériaux, les équipements et les méthodologies utilisés dans diverses expériences au cours de ces travaux de thèse.

Ce chapitre comprend également des détails sur les techniques utilisées dans la préparation de l'échantillon, l'oxydation abiotique des films préparés (photo-oxydation, thermo-oxydation et vieillissement naturel) et l'oxydation biotique (biodégradation fongique, biodégradation en milieu liquide et biodégradation en milieu solide).

Aussi une description des méthodes utilisées dans la caractérisation des échantillons PEBD/pro-oxydant oxo-dégradés est fournie.

Ces éléments sont décrits dans l'ordre suivant:

II.1. Matériels

II.1.1. Le polyéthylène basse densité

Le PE est l'un des matériaux thermoplastiques commerciaux les plus largement utilisés ; il occupe environ 60% du marché des polyoléfinés. C'est un matériau semi-cristallin dont la structure est composée de trois régions principales: une région cristalline ordonnée, une région amorphe désordonnée et une région interfaciale. Le PE peut être classé en trois catégories principales selon l'architecture de sa chaîne principale et tous les trois sont largement utilisés dans la préparation des films commerciaux.

Ils sont nommés polyéthylène haute densité (PEHD), polyéthylène basse densité (PEBD) et Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL). Les excellentes propriétés et la facilité de traitement et de mise en œuvre du PE en fait de lui l'un des matériaux thermoplastiques les plus étudiés, le PEBD a des applications générales telles que les sacs emballage et films agricoles.

Le polyéthylène utilisé dans ce travail est un PEBD MN1200, obtenu par polymérisation radicalaire à haute pression dans un procédé autoclave (Total Petrochemicals, Belgique).

Ses principales propriétés physiques sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II. 1. Principales caractéristiques du PEBD

Caractéristiques	Valeurs
Densité	0,918
indice de fluidité	22 g/10 min
Point de fusion	106 °C
Température Vicat	85 °C
Module d'élasticité	160 MPa

II.1.2. L'antioxydant

Pour augmenter la stabilité des films de PEBD un antioxydant a été utilisé. Cet antioxydant est 2,6-Di-tert-butyl-4-méthylphenol, il est fourni par Merck KGaA Germany.

II.1.3. Les pro-oxydants

Les pro-oxydants sont des complexes d'ions de métaux de transition qui catalysent l'oxydation du PE, en augmentant la vitesse de formation de radicaux libres, conduisant ainsi à la réduction du poids moléculaire du polymère, ce qui facilitera par conséquent sa biodégradation.

Les pro-oxydants utilisés dans ce travail pour la préparation des films oxo-biodégradables sont les stéarates de cobalt, de fer et leurs mélanges.

- Stéarate de cobalt : $(C_{18}H_{35}O_2)_2Co$ avec 9-10% Co, masse molaire de 625, 89 g/mol (Alfa Aesar Germa.)
- Stéarates de Fer: $C_{54}H_{105}FeO_6$, masse molaire de 906 g/mol (MP Biomedicals USA).

II.1.4. Préparation des films oxo-biodégradables PEBD/Antioxydant/ Pro-oxydants

Les mélanges PEBD/Antioxydant/Pro-oxydants ont été préparés en faisant varier le taux de chaque pro-oxydant comme le montre le tableau II.2 ci-dessous.

Tableau II. 2. Composition des films oxo-dégradables PEBD/Antioxydant/Pro-oxydants

Code	Composition des films
F1	LDPE/Antioxydant1%
F2	LDPE/Antioxydant 1% / 1,5% Fe /0,5% Co
F3	LDPE/Antioxydant 1% / 1,0 % Fe /1,0 % Co
F4	LDPE/Antioxydant 1% / 0,5% Fe /1,5% Co
F5	LDPE/Antioxydant 1% /2 % Co
F6	LDPE/Antioxydant 1% / 2% Fe

Les films ont été préparés à l'échelle du laboratoire, en mélangeant d'abord physiquement le polyéthylène, l'antioxydant et les poudres pro-oxydantes, puis ce mélange est malaxé dans un mélangeur interne modèle Haake Rheomix 600 QC à 150 °C initialement à une vitesse du rotor de 100 trs/ min pendant 10 min et enfin à 150 trs/min pendant 5 min. Des films PE contenant 1% d'antioxydant et (0-2%) de stéarates de métal ont été obtenus par procédé moulage par compression à 150 °C et 150 bars, pendant 2 min en utilisant une presse hydraulique Agila PE20 et finalement refroidi à température ambiante avec de l'eau (trappe) L'épaisseur finale des films est comprise entre 90 et 100 μm .

II.2. Les micro-organismes

Sur la base de nos recherches bibliographiques, trois souches fongiques ont été choisies : *Aspergillus niger*, *penicillium* et *fusarium*.

Les microorganismes utilisés dans cette étude ont été fournis par le laboratoire de microbiologie (UFAS).

II.2.1. Les champignons

a. *Aspergillus niger*

Aspergillus niger est fréquemment rencontré dans les céréales, les fruits et les légumes moisiss, le fourrage, les produits laitiers... Ce champignon est utilisé dans l'industrie alimentaire pour la production d'enzymes alimentaires (amylases, cellulase, lactases, pectinases,...) et d'acides organiques (citrique et gluconique).

Les *Aspergillus* ont une croissance rapide. Poudreux ou duveteux, leur couleur varie du blanc au noir en passant par le brun et le vert. Les spores se forment dans des têtes aspergillaires et sont de couleur noire. De classe 1, l'*Aspergillus niger* est peu pathogène mais peut provoquer certaines affections telles que l'aspergillose (formation d'un bouchon mycélien entraînant bourdonnement et surdité).

b. *Penicillium*

Le nom *Penicillium* est donné à un genre de champignons imparfaits (Deutéromycètes) qui comprend environ 300 espèces. Les *Penicillium* sont très répandus dans l'environnement, ce sont des contaminants alimentaires fréquents, mais certaines espèces sont utilisées par l'industrie. Ce champignon est un agent de biodétérioration du sol, mais on le rencontre aussi dans le compost.

c. *Fusarium*

Le nom *Fusarium* est donné à un genre de champignons imparfaits (Deuteromycètes), qui comprend plus de 100 espèces. Le genre *Fusarium* tire son nom du latin *fusus* car ses spores sont en forme de fuseau. Sur milieux usuels le thalle des *Fusarium* donne un mycélium plus ou moins aérien. De couleur rarement blanche ou crème, il peut être ochracé ou plus souvent de coloration vive : rose, rouge ou violet. On trouve des *Fusarium* dans toutes les régions du

monde, des zones tropicales ou tempérées aux régions arctiques ou désertiques. La plupart des espèces de *Fusarium* sont capables de se développer comme saprophytes et sont communs dans les sols, ils peuvent y persister pendant plusieurs années grâce à la formation de chlamydospores ou par le développement d'hyphes sur des résidus organiques.

II.3. Méthodes

II.3.1. Analyse élémentaire avant dégradation

L'analyse élémentaire des polymères permet de déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, oxygène, azote et métaux. Dans nos travaux uniquement les teneurs en carbone et en hydrogène qui ont été déterminés. Elle est effectuée au service de microanalyses du Spectropole – Campus Scientifique de Saint Jérôme ; université d'Aix Marseille. Les mesures sont réalisées directement à partir d'un échantillon de polymère, sans traitement préalable, par la méthode de combustion. Les analyses ont été réalisées sur un analyseur élémentaire Flash EA 1112 séries Thermo Finnigan piloté par le logiciel Eager 300. Les mesures sont réalisées deux fois sur chaque échantillon ; une troisième mesure est faite si les deux premières donnent des résultats très différents.

II.3.2. Analyses chimiques et physico-chimiques

Certaines techniques permettent de suivre une ou plusieurs caractéristiques intrinsèques d'un matériau comme la température de transition vitreuse, de fusion et le taux de cristallinité ou encore de mettre en évidence l'apparition de produits de dégradation spécifiques, de rendre compte d'une altération de la structure chimique, de la morphologie ou encore des propriétés mécaniques du matériau. Le regroupement de telles informations s'avère intéressant pour identifier et comprendre le type de mécanismes mis en jeu lors du processus de dégradation et de déterminer le degré de cette dégradation.

II.3.2.1. Caractérisation structurale

a. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée dans la caractérisation des groupes fonctionnels chimiques présents dans la chaîne du polymère pendant sa dégradation [1].

L'analyse infrarouge d'un polymère donne un spectre de pics caractéristiques du type de liaison du système étudié. Par conséquent, si une de ces liaisons est rompue ou une autre est

formée sous l'effet des conditions du milieu de dégradation ou à cause d'une attaque microbienne, le spectre infrarouge du polymère sera modifié.

Des spectres en IR à transformé de Fourier (IR-TF) ont été enregistrés à l'aide d'un appareil à IR Affinity-1- Shimadzu. L'analyse des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel IRsolution et effectuée dans la zone de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, à une résolution de 2 cm^{-1} et 45 scans. Les spectres obtenus sont exprimés en nombre d'ondes (cm^{-1}) en fonction de l'absorbance (% A).

Les spectres IR-TF ont été utilisés pour analyser les changements dans les quantités de groupes chimiques particulièrement les groupes carbonyle et hydroxyle, au cours de l'oxydation abiotique et biotique des échantillons de PEBD.

En oxydation abiotique, trois régions principales du spectre IR sont considérées [2], et elles sont dues à:

1. Elongation de la liaison O-H ($3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$): Dans la région hydroxyle, la bande large se situe à 3400 cm^{-1} est composée de vibration d'élongation O-H des hydroperoxydes et des alcools, avec une très faible contribution des groupes OH des acides carboxyliques.
2. Région Vinyles ($1641\text{ cm}^{-1}\text{--}910\text{ cm}^{-1}$)
3. Région carbonyle C = O, ($1800\text{ cm}^{-1}\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$): Le domaine des vibrations C = O est plus important du fait que l'oxydation conduit à l'apparition d'une large bande avec plusieurs pics condensés avec des maximum entre 1700 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} .

La région carbonyle est composée d'acides carboxyliques ($\approx 1710\text{ cm}^{-1}$), de cétones ($\approx 1718\text{ cm}^{-1}$), aldéhydes/ esters ($\approx 1733\text{ cm}^{-1}$) et lactones ($\approx 1780\text{ cm}^{-1}$) [3].

L'indice carbonyle (IC) a été calculé comme le rapport de la densité optique de la bande d'absorption comprise entre 1700 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} (pic carbonyle) et la densité optique de la bande d'absorption à 1463 cm^{-1} (pic méthylène CH_2), il a été utilisé pour exprimer la quantité de composés carbonylés formés au cours des processus de l'oxo-biodégradation ainsi que l'évolution de cette dernière en fonction du temps [4,5].

b. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet d'observer la topographie d'une surface à l'échelle atomique d'échantillons conducteurs ou isolants dans un vaste domaine (surface de

matériaux solides de toute nature, dépôts chimiques, matériaux biologiques, semi-conducteurs, polymères,...). L'analyse par AFM se fait sur une surface point par point, grâce à un balayage par une sonde. Cette dernière est constituée d'une pointe très fine, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Ce type de microscopie fonctionne en mesurant l'interaction attractive ou répulsive entre les atomes constituant la pointe nanométrique et les atomes surfaciques d'un échantillon. Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent une déviation du levier.

L'analyse de la déviation du levier, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon (figure II.1). Elle permet par exemple d'accéder à une image en 3D de la surface avec calcul des paramètres de rugosité [6,7].

Les mesures ont été réalisées en mode contact avec une vitesse de balayage de 1HZ sur un appareil de Type: MFP 3D classique (asylum Research on Oxford Instruments Company)

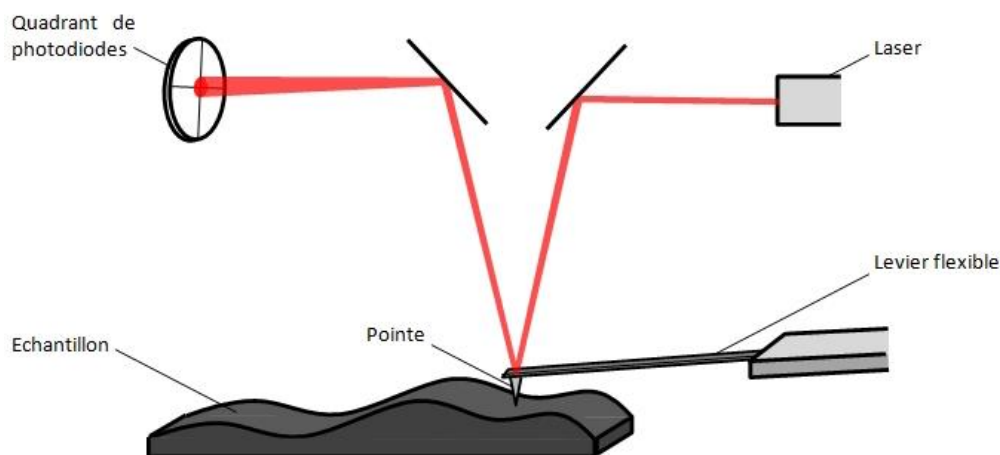


Figure II. 1. Les principaux éléments d'un microscope à force atomique (AFM)

c. Angle de contact et énergie de surface

L'angle de contact (θ) est une indication de l'hydrophobicité ou de la mouillabilité de la surface d'un matériau, plus l'angle de contact est élevé et plus l'hydrophobicité est élevée.

Le mouillage est l'action de déposer un liquide sur une surface solide. La théorie du mouillage se décompose en plusieurs parties : d'une part l'aspect du liquide à la surface du

solide et d'autre part le comportement de celui-ci lorsque la surface est mobile. L'angle de contact entre deux milieux (tel qu'un liquide et un solide) s'appelle l'angle de mouillage. Il est régi par les différentes interactions moléculaires entre milieux distincts, liquide, solide ou gaz. Ces interactions apparaissent à l'échelle macroscopique via la tension superficielle. Généralement, lorsqu'un contact est établi entre un liquide et une surface solide, il se crée un angle de raccordement (de contact) du premier sur le second ; cette angle vari de 0° à 180° . Pour un mouillage parfait, l'angle de contact devient nul ce qui induit une énergie d'adhésion maximale.

Un goniomètre mesure les deux angles de contact (droit et gauche) que forme une goutte d'eau sur une surface choisie. On l'utilise pour classer les surfaces de nos échantillons selon leur nature.

La mouillabilité d'une surface est déterminée à partir de l'angle de contact θ mesuré au point triple, c'est à dire au point là où se rencontrent l'air, le liquide et le solide [6] figure II.2 :

- Angle nul : Le liquide est parfaitement mouillant pour la surface : superhydrophile
- Angle $< 90^\circ$: Le liquide mouille imparfaitement la surface : surface hydrophile.
- Angle entre 90° et 150° : Le liquide est imparfaitement non mouillant : surface hydrophobe.
- Angle $> 150^\circ$: Le liquide est parfaitement non mouillant: surface superhydrophobe.

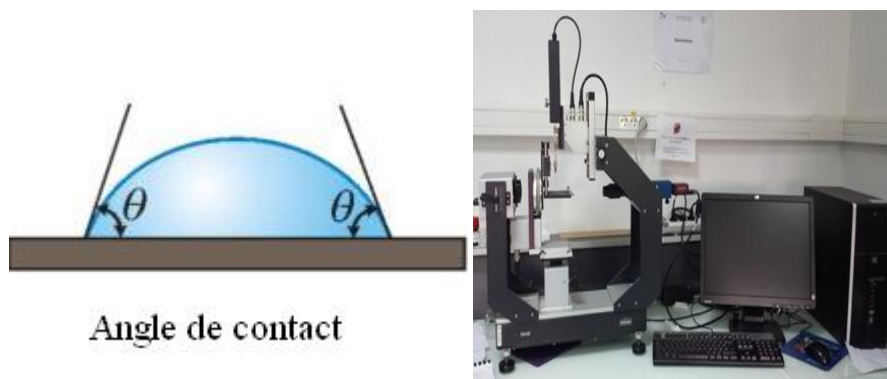


Figure II. 2. Schéma de principe de la mesure de l'angle de contact

Wenzel est le premier chercheur qui a découvert l'effet de la rugosité de la surface sur l'angle de contact. Son modèle admet qu'une goutte posée sur une surface rugueuse épousera la rugosité du matériau. Le liquide pénètre dans les microstructures. L'état de Wenzel représente le cas d'une goutte de fluide ayant une facilité d'adaptation à la morphologie de la

surface. Il en résulte une forte adhérence. La goutte aura donc tendance à s'attacher à la structure de la surface. D'après wenzel la rugosité supérieure à 1 elle a pour effet de rendre une surface hydrophobe plus hydrophobe et une surface hydrophile plus hydrophile.

Le travail d'adhésion du liquide sur le solide $W_{adhé}$ est le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide ; il est relié à l'angle de contact θ par la relation de Young Dupré [8]:

$$W_{adhé} = \gamma_L (\cos\theta + 1)$$

Où : γ_L est la tension de surface du liquide.

θ est l'angle de contact

L'angle de contact des films avant et après oxydation abiotique a été mesuré à température ambiante à l'aide d'un goniomètre Gon 0076 iometer Data Physics Instruments (DSA GmbH, Allemagne). De l'eau distillée de qualité Millipore a été utilisée comme liquide de mouillage ($\gamma_L = 72,8 \text{ mJ/m}^2$). Le volume de la goutte a été maintenu à 5 μl dans tous les cas en utilisant une micro-seringue. Les mesures ont été répétées 5 fois avec différentes éprouvettes du même échantillon.

II.3.2.2. Caractérisation thermique

La caractérisation thermique est l'une des analyses importantes pour les matériaux polymères afin de déterminer leur application. Dans cette étude, l'analyse thermique a été effectuée en utilisant l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TGA).

a. L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est utilisée pour mesurer le flux de chaleur associé aux transitions dans les matériaux tels que les polymères, en fonction du temps et de la température. La technique d'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) (ou Differential Scanning Calorimetry (DSC)) est couramment utilisée dans le cas de matériaux polymères semi-cristallins. Elle permet d'identifier les différentes transformations comme, par exemple, la fusion, la cristallisation, la transition vitreuse ou encore d'autres perturbations.

Le principe est le suivant. L'échantillon à analyser est placé dans un creuset en aluminium dans un premier four, alors qu'un autre creuset est laissé vide dans le deuxième four, servant ainsi de référence. Les deux fours, supposés identiques, sont chauffés selon une rampe de température constante. Lorsqu'un phénomène de transition thermique survient dans

l'échantillon, celui-ci ne peut plus suivre la rampe de température et une différence de température est détectée entre les deux fours. L'appareil apporte alors la quantité de chaleur nécessaire pour maintenir les 2 fours à la même température.

Les flux de chaleur des systèmes {creuset vide} et {creuset + échantillon} sont enregistrés. La différence entre ces deux signaux renseigne sur le flux de chaleur absorbé ou généré par l'échantillon lors de ses changements d'états (transition vitreuse, fusion...). On peut alors en déduire la capacité calorifique de l'échantillon. Un polymère semi-cristallin est constitué de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline, c'est pourquoi le pic enregistré au moment de la fusion n'est pas un pic étroit, mais un pic large s'étendant sur un domaine de plusieurs dizaines de degrés. La température de fusion correspond au sommet de ce pic. L'aire sous le pic (obtenue par intégration) correspond à l'énergie nécessaire pour la fusion, c'est l'enthalpie de fusion ΔH_f . En divisant cette valeur par l'enthalpie de fusion du même matériau 100 % cristallin ΔH_f , on obtient le taux de cristallinité χ_c de notre échantillon :

$$\% \text{ Cristallinité } (\chi_c) = \frac{\Delta H_f \text{ (observé)}}{\Delta H_f \text{ (100\% cristallin e)}} \times 100$$

Avec $\Delta H_f(100\% \text{ cristallin}) = 285 \text{ J/g}$ [9]

L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC) est largement utilisée pour caractériser les polymères semi-cristallins, en utilisant la température de fusion et principalement la cristallinité, qui est l'un des paramètres physiques les plus importants qui reflètent la morphologie du matériau et qui a un effet sur ses propriétés [9,10].

Les mesures DSC ont été réalisées avec un DSC 204 F1 Phoenix équipé d'un logiciel NETZSCH - TA4-5. Un total de 5-6 mg d'échantillons a été pesé dans des creusets en aluminium standard. Pour déterminer la température de fusion et le taux de cristallinité du PEBD avec et sans pro-oxydant le protocole suivant est utilisé : les creusets sont chauffés à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 180°C, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 3min. Ils sont ensuite refroidis jusqu'à 20°C à 10°C/min. Pour finir, le creuset est porté à 180°C à 10°C/min et enfin refroidi à température ambiante. Le premier passage sert à éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. Les cycles chauffage/ refroidissement ont été réalisés sous atmosphère inerte d'azote (débit de gaz 35 ml / min).

b. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique ou thermogravimétrie (ATG) est principalement utilisée pour analyser la stabilité thermique et la pureté des échantillons des polymères. Elle est basée sur le changement continu de la masse en fonction de la température et /ou du temps, en raison de la volatilisation de sous-produits de la dégradation à haute température [11]. Dans cette étude, l'ATG a été réalisée pour mesurer la stabilité thermique des films oxo-dégradables PEBD/pro-oxydants avant et après le processus de l'oxo-dégradation.

Un échantillon est placé sur le bras d'une microbalance d'enregistrement, placé dans un four. La température du four varie en fonction d'un profil température / temps. L'analyseur thermo gravimétrique est connecté à un ordinateur via un instrument d'analyse thermique.

L'analyse gravimétrique thermique implique trois étapes, qui sont:

- le chauffage de l'échantillon,
- mesurer la température,
- mesure du poids de l'échantillon.

L'équipement est programmé pour faire varier progressivement la température d'une valeur initiale à une valeur finale. Il mesure les changements de poids des échantillons résultant des réactions chimiques, de décomposition, de l'oxydation....

ATG a été réalisée sur une balance thermique modèle 209 F3 Tarse, NETZSCH, (Allemagne). Opérant en atmosphère inerte d'azote (débit de gaz 20 ml / min). Une masse d'échantillon d'environ 5 à 10 mg était placée dans un creuset en alumine suspendue et chauffé à une vitesse constante de 10 ° C min⁻¹ de 25°C à 600°C. Afin d'étudier l'effet des pro-oxydants sur l'oxo-dégradation du PEBD le même protocole suivi en atmosphère inerte est appliqué mais en atmosphère oxygénée.

II.3.2.3. Mesure gravimétrique (perte de poids)

L'effet des micro-organismes sur les films PEBD avec et sans pro-oxydants a été aussi évalué par gravimétrie.

Les films ont été pesés avec une précision de 0,001 mg avant chaque test de biodégradation (milieu liquide et solide) ; en fin des deux tests le poids des films a été prélevé après les avoir lavés deux fois à l'eau distillée et séchés dans une étuve à 45 °C pendant 4 heures.

La perte de poids est calculée selon l'équation [10] :

$$P(\%) = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100$$

$P(\%)$: Perte de poids en pourcentage

P_i : Poids de l'échantillon avant biodégradation

P_f : Poids de l'échantillon après biodégradation

II.3.3. Oxo-biodégradation

Dans ce travail l'oxo-biodégradation a été menée en deux étapes qui sont :

- Oxydation abiotique, à savoir vieillissement accéléré (photo-oxydation, thermo-oxydation) et vieillissement naturel.
- Oxydation biotique (envahissement microbien en milieu gélosé, biodégradation en milieu solide et biodégradation en milieu liquide).

Ces deux étapes de dégradation seront décrites en détail dans les prochaines sections. Bien que le PE soit une polyoléfine bio-inerte, il peut être biodégradable après le stade d'oxydation abiotique.

II.3.3.1. Oxydation abiotique

a. Photo-oxydation

La dégradation oxydative des échantillons polymères varie avec les conditions climatiques de l'endroit où elle va être réalisée et de la formulation du produit. Toutes les polyoléfines finiront par subir une dégradation dans l'environnement mais à un rythme très lent [12].

Dans ce travail, un appareil de laboratoire appelé météoromètre accéléré a été utilisé pour étudier la photo-oxydation. Cet équipement fournit des informations sur le comportement du matériau dans une courte durée pendant les essais d'exposition artificielle, par opposition aux essais d'exposition à long terme, conditions environnementales. L'altération artificielle est obtenue par une exposition continue des échantillons à la lumière et à des températures élevées.

Dans cette étude, la photo-oxydation des échantillons de PEBD et PEBD/pro-oxydants a été étudiée à l'aide d'un appareil aux intempéries accélérées QUV ; des essais d'altération accélérée avec des lampes A 340 ont été effectués. Ces lampes émettent à 340 nm, et

reproduisent correctement le rayonnement solaire entre 365 nm et 295 nm, permettant une bonne corrélation avec le vieillissement naturel. Un cycle à sec a été utilisé avec une température fixée à 60° C.



Figure II. 3. Photographie de l'appareil de vieillissement accéléré QUV600

b. Thermo-oxydation

Les oxydations thermiques des échantillons d'essai ont été effectuées à différentes températures 60 °C et 70 °C dans une étuve à circulation d'air, les échantillons (environ 3 cm de diamètre) ont été placés dans des boîtes de pétri en verre.

Afin de pouvoir suivre la cinétique de la thermo-oxydation, les échantillons ont été analysés à des intervalles réguliers de temps du vieillissement thermique, en utilisant spectroscopie IR-TF.

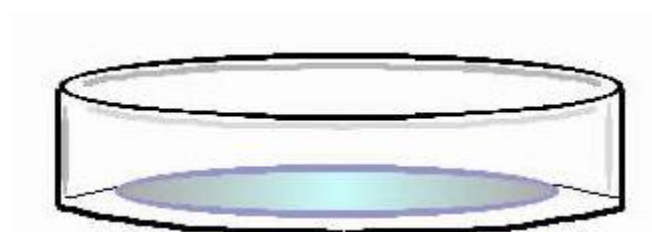


Figure II. 4. Schéma de boîte de Pétri en verre utilisée pour le vieillissement thermique en étuve

c. Vieillissement naturel

Les essais de vieillissement naturel ont été réalisés conformément à la norme standard ASTM D5272-08 imposée pour les essais de vieillissement naturel des plastiques photodégradables [13]. Pour cela, chaque échantillon (disque d'environ 3 cm de diamètre) a été déposé sur un support en bois et exposé avec un angle d'inclinaison de 30 ° dans le sens sud-ouest aux conditions extérieures.

Pendant le temps d'exposition, les températures minimales et maximales ont varié entre 20°C et 38°C. L'exposition a duré 6 mois, du 21 mars au 21 septembre 2016.

A intervalles de temps réguliers (1 mois), les échantillons ont été analysés par IR-TF spectroscopie IR, en prenant des spectres des différentes régions de chaque film d'essai.



Figure II. 5. Dispositif utilisé pour l'exposition des échantillons de PEBD aux conditions naturelles

II. 3.3.2. Oxydation biotique

a. Envahissement microbien

Les polyoléfines telles que le PE sont généralement considérées comme relativement bio-inertes. Cependant, il est maintenant plus ou moins confirmé que les produits d'oxydation du PE peuvent être assimilés par des microorganismes naturels.

Un nombre important d'espèces de micro-organismes peut être trouvé dans le sol, les eaux usées et les composts.

Les films de polymères de chaque formulation préparée sont exposés à une suspension de plusieurs souches fongiques en présence d'un milieu nutritif incomplet (exempt de source de carbone). La croissance fongique ne peut alors s'établir qu'au détriment du polymère ; en effet, si le polymère ne constitue pas un nutriment alors les champignons ne peuvent développer leur mycélium.

Le milieu d'incubation contient :

- les films de polymères fragmentés (vieillis)
- la suspension fongique
- un milieu gélosé contenant 20 g d'agar pour 1 litre de solution de sels minéraux pour champignons.

Solution de sels minéraux pour les champignons

Pour 1 litre, sont mélangés :

NaNO ₃	2,0 g
KH ₂ PO ₄	0,7 g
K ₂ HPO ₄	0,3 g
MgSO ₄ , 7 H ₂ O	0,5 g
KCl	0,5 g
FeSO ₄ , 7 H ₂ O	0,01 g
Eau	1000 ml

Le pH de la solution est ajusté entre 6,0 et 6,5 avec une solution de NaOH 0,01 mol/l.

Les films de polymères ont été stérilisés sous lampe UV à 254 nm pendant 4 heures, avant de les déposer dans les boîtes de Pétri et d'étaler la suspension fongique.

Le milieu gélosé stérilisé en autoclave pendant 20 min à 120 °C est coulé dans des boîtes de Pétri stériles. Les films de polymère stériles sont ensuite déposés sur la surface gélosée avant l'ajout de la solution de suspension fongique. L'ensemble (milieu Agar – polymères – suspension fongique) est maintenu à 28°C pendant au moins 4 semaines.

Les résultats obtenus avec les échantillons exposés à l'attaque biologique sont comparés à ceux obtenus avec des boîtes stériles conservées dans des conditions identiques sans polymères. Pour ce test, nous avons procédé à une estimation visuelle de l'attaque biologique ; celui-ci tiendra lieu de première étape dans l'estimation de la résistance du plastique. Une photographie, et des micrographes constituent une aide utile pour conserver une trace de l'envahissement microbien après 28 jours de contact des films avec les micro-organismes (champignons).

b. Tests respirométriques

De nombreuses normes concernant les tests de biodégradation ont été définies par les différents organismes de réglementation actuels. Ces tests normalisés reposent sur la mesure de la respiration des micro-organismes dégradant le matériau testé. Plus précisément, le pourcentage de biodégradation du matériau testé est déterminé à partir du taux d'O₂ consommé ou de CO₂ dégagé. Ce taux mesuré est ensuite rapporté à la quantité théorique maximale d'oxygène ou de dioxyde de carbone qui aurait pu être consommée ou produite par les micro-organismes connaissant la teneur en carbone initiale du matériau.

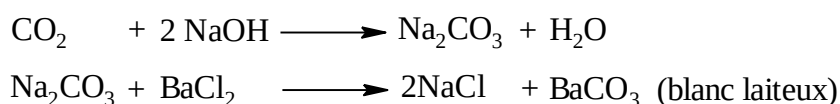
1) Test ASTM en milieu réel

La norme ASTM modifiée consiste à laisser en contact le matériau à étudier avec une quantité déterminée de sol (ou de compost) dans une enceinte hermétiquement fermée et présentant un taux d'humidité constant. Une aération périodique du milieu est assurée.

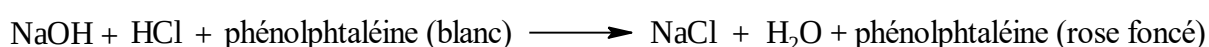
Le but de ce test est l'estimation du degré de biodégradation aérobie d'un composé organique et sa vitesse lors d'une incubation à température donnée [15] ; dans le cas de notre étude à température ambiante. Pour cela des bocaux de 1 litre sont utilisés (bocaux de stérilisations ménagères "Le Parfait") avec des joints d'étanchéité neufs.

Un mélange constitué de 25 g de terre sèche (20g de terre agricole mélangée à 5g de fumier de cheval) et un équivalent de 50 mg de carbone de l'échantillon à tester est réalisé ; l'opération est répétée 3 fois.

Le CO₂ dégagé, résultant de la respiration des microorganismes utilisant le composé carboné comme nutriment, est dosé à intervalles réguliers. Le CO₂ dégagé réagit sur une solution de NaOH de titre connu (0,2 N). Le Na₂CO₃ formé est précipité dans un excès de BaCl₂ la chimie mise en jeu dans ce dosage peut être représentée par les équations suivantes :



L'hydroxyde de sodium non consommé est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique de titre connu (0,1 ml) ; la phénolphtaléine est l'indicateur coloré utilisé.



➤ Préparation des échantillons à tester en respirométrie

Elle consiste à prélever un poids très précis d'échantillon à tester, tel qu'il représentera environ 2% de la masse de terre sèche, ici environ 50 mg de carbone. Il est donc nécessaire au préalable de déterminer la teneur en carbone **C (%)** des échantillons à tester.

La teneur en carbone de tous nos échantillons a été déterminée par analyse élémentaire, les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 3. Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons PEBD/pro-oxydants

Film	C (%)
F1	85,575
F3	85,465
F5	85,215
F6	85,390

➤ Préparation des échantillons

Un échantillon (ni trop humide, ni trop sec) est prélevé d'un profil de labour (0 cm à 15 cm), caractéristique de la région de sétif où est réalisé le test. L'échantillon est immédiatement passé au tamis de 4 mm pour en retirer les particules de trop gros diamètre.

La fraction récupérée est laissée sécher à la température du laboratoire durant 8 à 15 jours au moins et le poids est vérifié de temps à autre. La période de séchage pourra être considérée comme terminée lorsqu'un poids constant sera atteint.

Cet échantillon séché est passé au tamis de 2 mm pour ne garder que de la terre fine.

Sur cet échantillon de terre fine et sèche :

1. Une part est prélevée pour déterminer la teneur en matière organique; cette teneur est exprimée en % du poids de terre sèche, cette teneur est déterminée par calcination d'un poids très précis de terre sèche et fine à 500°C pendant 5 heures, la teneur en carbone obtenue est de **0,058% < 2%**.
2. Une part est prélevée **Pi (g)** (environ 300 g) avec précision. Puis en mélangeant continuellement à la main, de l'eau déminéralisée y est ajoutée à la burette par petites touches jusqu'à ce qu'on atteigne la capacité de rétention Va (ml). Cette capacité de rétention s'apprécie assez facilement: l'échantillon pressé dans la main ne suinte pas et reste bien entier lorsqu'on relâche la pression. On détermine enfin la quantité d'eau à ajouter en ml/g de terre sèche pour atteindre la capacité de rétention: soit **Q_a** cette quantité.

$$Q_a (ml / g) = \frac{V_a (ml)}{P_i (g)}$$

Cette quantité **Q_a** (ml/g), nous servira à humidifier le sol pendant toute la durée du test.

3. En comptant 2 répétitions par test + 2 tests qui ne contiendront que de la terre ; sans le PEBD (blanc) on préparera les flacons à prélèvement nécessaires.

➤ Préparation des mélanges

Chacun des flacons identifiés est constitué de multicouche formées de terre sèche, échantillons à tester et perlite ; ces trois derniers y sont arrangés comme suit :

1. une couche de 15 g de perlite mouillée avec 15 ml d'eau distillée
2. sol (terre/fumier de cheval) 25 g mélangé à 10 g de perlite, au milieu de cette couche on déposera l'échantillon à tester, on s'assure d'un parfait contact entre la terre et l'échantillon. Cette couche est surmontée d'une
3. autre couche de 15 g de perlite mouillée avec 15 ml d'eau distillée

La perlite est utilisée pour assurer une bonne humidité du milieu et minimiser le bruit de fond surtout lorsque le taux de CO₂ dégagé est faible.

Le mélange terre/ fumier de cheval est utilisé comme source d'inoculum (milieu très riche en micro-organisme).

La quantité d'eau nécessaire pour amener la terre à sa capacité de rétention est ajoutée délicatement, en la répartissant le mieux possible en surface, et en prenant **Q_a (ml/g)** comme valeur de base de calcul.

Dans chaque bocal, on déposera 1 flacon contenant exactement 20 ml de solution de NaOH 0,20 M.

En outre, on préparera 3 bocaux contenant uniquement le mélange terre/fumier + perlite entre les deux couches de perlite avec un flacon de solution de NaOH 0,20 M ; ces bocaux serviront pour le test à blanc (témoin sol).

L'ensemble des réacteurs tests et témoins, hermétiquement fermés, seront immédiatement placés en chambre obscure à température ambiante [14].

A chaque stade d'incubation, les flacons contenant les solutions de NaOH sont, dans un temps aussi court que possible (3 à 5 jours), retirés des réacteurs, fermés hermétiquement au moyen de leurs capes à vis. Les réacteurs (bocaux) sont alors laissés ouverts durant 5 min à 10 min afin de renouveler l'air.

Les flacons de NaOH préalablement retirés sont remplacés par des flacons de NaOH neufs et les réacteurs immédiatement refermés, remis à incuber.

L'un après l'autre, au fur et à mesure des titrages, les flacons retirés sont débouchés. En agitant régulièrement et doucement durant tout le processus, on ajoute rapidement 5 ml de la solution de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (apparition d'un précipité blanc), quelques gouttes de la solution de phénolphthaléine (virage de la solution vers le rose foncé) et pour le dosage de l'excès de soude, on titre par du HCl 0,10 M jusqu'à virage du rose au blanc ($\text{pH} \approx 9,00$). On relève le volume d'HCl 0,10 M utilisé : **V_{HCl} (ml)**. Ce volume permet de déterminer la quantité de CO_2 dégagé.

Les titrages sont effectués sur les échantillons, mais également sur les témoins blancs.

Il est nécessaire de réajuster de temps à autre le niveau d'eau des flacons de sol et sol + échantillon.

L'expression de la quantité de CO_2 dégagé par rapport à la quantité théorique susceptible d'être dégagée par l'échantillon en cas de biodégradation totale, donne le pourcentage de biodégradation du matériau.

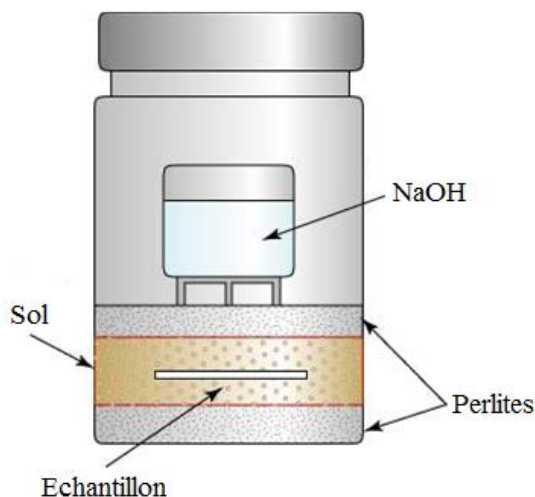


Figure II. 6. Bocal le parfait schématique (droite) et réel (gauche) mis en place pour réaliser des tests de biodégradation en enfouissement

Test ASTM en milieu aqueux

L'évaluation de la biodégradabilité des échantillons a été effectuée aussi en milieu aqueux, par le test respirométrique. Pour cela, des Erlenmeyer de 250 ml, contenant 100 ml de solution de sels minéraux ayant la composition par litre d'eau distillée: KH_2PO_4 85 mg, K_2HPO_4 218 mg, Na_2HPO_4 334 mg, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10 mg, NH_4NO_3 10 mg, CaCl_2 36 mg, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 23 mg et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,3 mg, pH 7,4 sont préparés.

Chaque flacon était équipé d'un bouchon en caoutchouc relié à un autre erlenmeyer de capacité 50 ml contenant 20 ml d'une solution aqueuse de NaOH 0,2 N servant de piège pour le CO_2 dégagé, résultant de la respiration des microorganismes utilisant le composé carboné comme nutriment.

L'inoculum microbien a été préparé en cultivant 1 ml de suspension de sol agricole (1 g/10 ml de solution de NaCl à 0,9 %). Des échantillons à tester introduits dans la solution minérale sont l'unique source de carbone et d'énergie.

Des erlens témoins ont été préparés selon la même procédure précédente, mais sans substrat (polymère). Toutes les expériences ont été effectuées en duplicata. Les flacons sont mis à incuber à 30 °C et sous agitation orbitale (120 rpm) pendant quatre mois.

Le même procédé d'évaluation du taux de biodégradation suivi pendant le test ASTM en milieu réel a été appliqué en milieu liquide.

Suivant les quantités de matériau introduit, la quantité de CO₂ maximale à libérer peut être calculée comme suit :

$$Q_{TCO_2} = \frac{E_T C_T}{100} 3,664$$

Où Q_{TCO_2} est la quantité totale de CO₂ libérable (en mg), E_T la masse de l'échantillon (en mg), C_T la teneur en carbone de l'échantillon, déterminée par analyse élémentaire (tableau II.1) et 3,664 correspond au rapport $M_{CO_2}/M_C = 44/12$.

Ainsi, le taux de biodégradation du PEBD s'exprime en faisant le rapport entre la quantité de CO₂ libérée par le PEBD (CO_2 échantillon – CO_2 témoin) et la quantité de CO₂ théorique libérable.

Le taux de biodégradation est calculé à partir des taux de CO₂ dégagés selon l'équation:

$$(\%) \text{ Biodegradation} = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{Th CO_2} \times 100$$

Références

- [1]: Xingxun, L., Chengcheng, G., Parveen, S., Long, Y., Zhen, T., Accelerating the Degradation of Polyolefins Through Additives and Blending, *Applied Polymer Science*, 2014, 131, 1-15.
- [2]: Hamid, H.S., Amin, M.B., Maadhah, A.G., Handbook of polymer degradation, (eds) Maecel dekker Inc, 1992, New York.
- [3]: Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., Degradation Profile of Polyethylene after Artificial Accelerated Weathering, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 385-397.
- [4]: Liu, X., Yu, L., Xie, F., Petinakis, E., Sangwan, P., Shen, S., Ammala, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130, 2282.
- [5]: Yu, L., Liu, X., Xie, F., Petinakis, E., Bateman, S., Sangwan, S., Ammala, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 128, 59.
- [6]: Bouleau, M., Propriétés de Mouillage des Surfaces Chimiquement Hétérogènes, thèse, université de Cergy Pontoise, 2007.
- [7]: Corti A., Sudhakar M., Chiellini E., Assessment of the Whole Environmental Degradation of Oxo-biodegradable Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Films Designed for Mulching Applications, *Journal of Polymer Environment*, 2012, 20: 1007-1018.
- [8]: Balasubramanian, S., Maruthamuthu, S., Alika, K., Palanisamy, N., Muralidharan, V.S., Influence of Thermal Oxidation on Surface and Thermo-mechanical Properties of Polyethylene, *Polymer Research*, 2011, 18: 2175-2184.
- [9]: Khabbaz, F., Albertsson, A.C., Karlsson, S., Chemical and Morphological Changes of Environmentally Degradable Polyethylene Films Exposed to Thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63(1): 127- 138.
- [10]: Gao, C., Ma, H., Liu, X., Yu, L., Chen, L., Liu, H., Effects of Thermal Treatment on the Microstructure and Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) Fibers *Polymer Engineering Science*, 2013, 53(5): 976- 981.
- [11]: Liu, X., Wang, Y., Yu, L., Tong, Z., Chen, L., Thermal Degradation and Stability of Starch under Different Processing Conditions, *Starch*, 2013; 65(1-2): 48- 60.
- [12]: Smith, R., Biodegradable Polymers for Industrial Applications, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2005, England.
- [13]: ASTM D5272 - 08 Standard Practice for Outdoor Exposure Testing of Photodegradable Plastics, Book of Standards, 2013, vol.08.03
- [14]: Chiellini, E., Corti, A., Swift, G., Biodegradation of Thermally-Oxidized, Fragmented Low Density Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(2): 341-351.

Résultats

et

discussion

CHAPITRE III

Dégradation abiotique du polyéthylène Oxo- biodégradable

Ce chapitre décrit l'étude de l'oxydation abiotique du polyéthylène basse densité pro-oxydé. Comme mentionné dans le premier chapitre, l'oxydation est un processus en deux étapes impliquant une oxydation abiotique (dégradation oxydative) suivie par la biodégradation des échantillons oxydés.

Il a été démontré que la biodégradation des fragments du PE oxydés, se produit beaucoup plus rapidement par rapport à la dégradation oxydative, qui est également connue sous le nom de peroxydation.

A cause de la présence d'antioxydants et d'autres stabilisants dans le PE, la dégradation oxydative du polymère devient très lente. L'oxydation abiotique des films du PE non pro-oxydé (pur) est initiée par la présence d'impuretés telles que les groupes carbonyles et hydroperoxydes qui ont été générés par la thermo-oxydation du matériau durant sa mise en œuvre. Le travail expérimental lié au processus d'oxydation abiotique du PEBD est expliqué au chapitre II.

L'objectif principal de ce travail est d'améliorer l'oxo-biodégradation du PEBD en utilisant la bonne sélection et concentration de pro-oxydants.

En présence de radiation UV, de température et d'oxygène, les échantillons de PE subissent une oxydation abiotique et se décomposent en fragments hydrophiles de faible poids moléculaire facilement assimilables par des micro-organismes. Ces fragments de faible poids moléculaire peuvent être caractérisés par spectroscopie IR-TF, DSC, ATG, AFM et angle de contact. Les échantillons oxo-dégradés seront soumis à une éventuelle biodégradation.

Ce chapitre est présenté en deux principales sections:

1 -Vieillissement accéléré à savoir photo et thermo-oxydation des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/Pro-oxydants.

2 -Vieillissement naturel des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/Pro-oxydants

III.1. Vieillessement accéléré des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants

III.1.1. Caractérisation structurale des films PEBD et PEBD/ Pro-oxydants oxydés

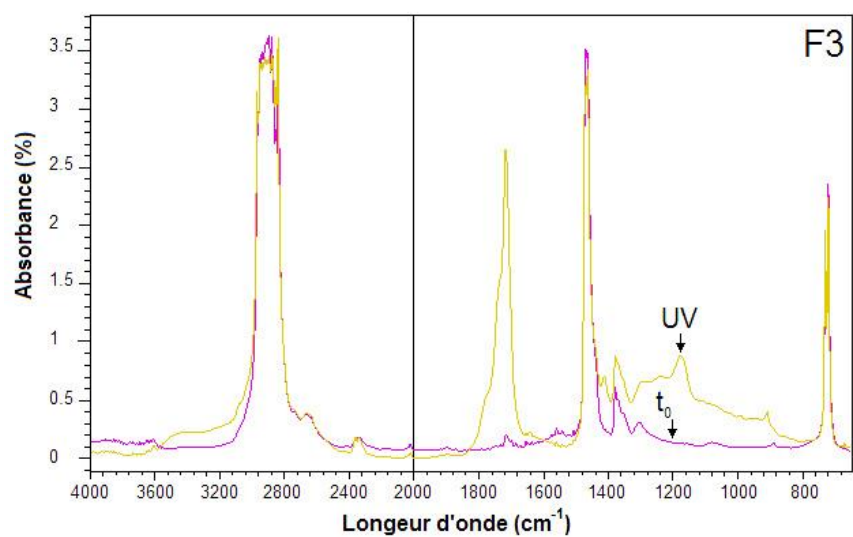
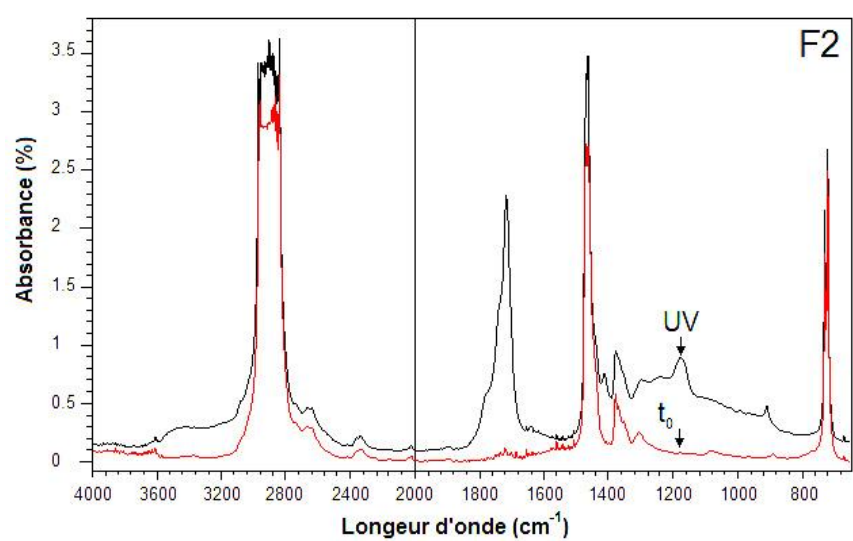
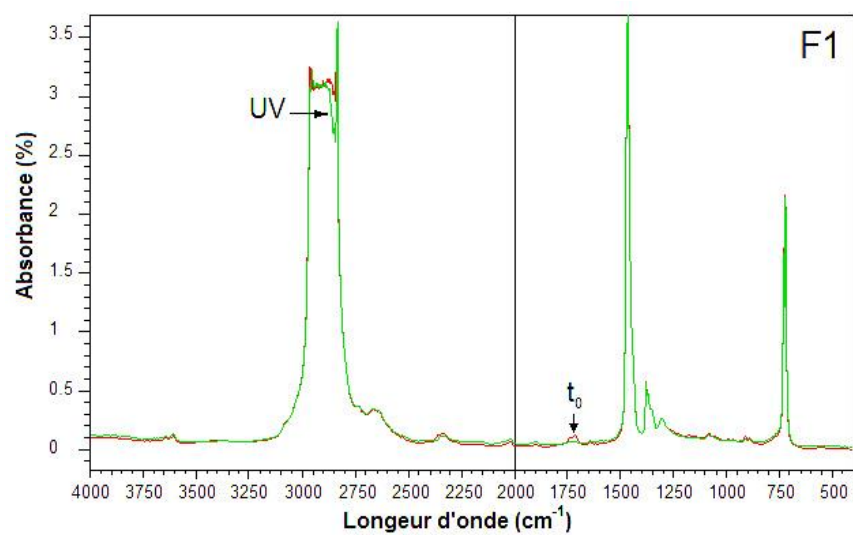
III.1.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IR-TF)

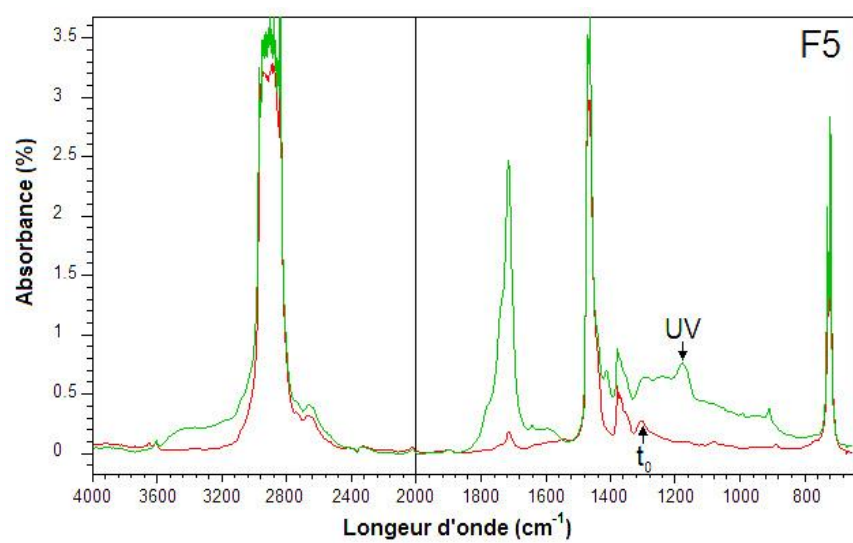
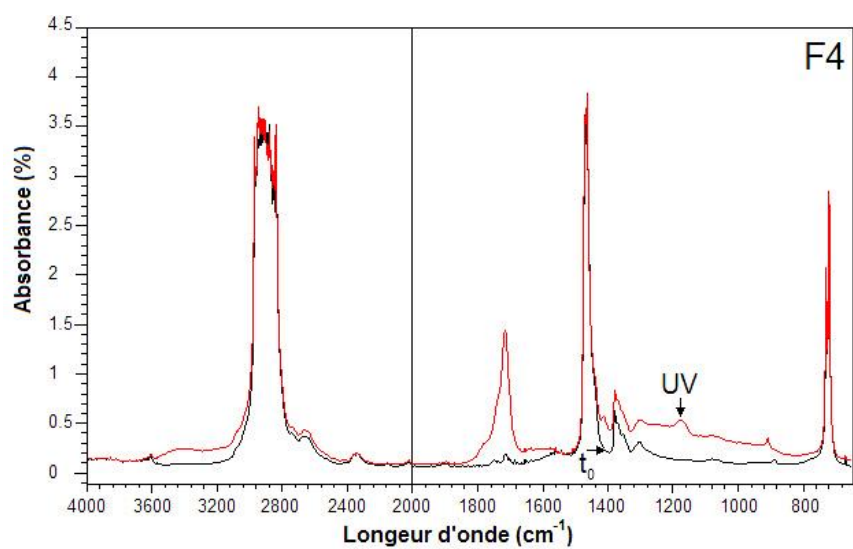
a. Photo-oxydation

Au cours de la photo-oxydation, les macromolécules de polymère se dégradent, conduisant à la formation de radicaux alkyles. Ces radicaux alkyles instables se combinent ensuite avec l'oxygène pour former des hydroperoxydes, qui peuvent se décomposer à leur tour pour produire des radicaux alkoxy. Ces radicaux alkoxy peuvent soit arracher un hydrogène du squelette carboné du polymère soit subir une scission β . À la fin de ces étapes de propagations, la matrice du polymère est dégradée menant principalement à la formation d'un mélange de groupes carbonyles et hydroxyles [1].

La figure III.1. présente les spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants, avant et après photo-oxydation (0 et 51 heures d'irradiation). Le PEBD pur (sans pro-oxydants **F1**) est resté pratiquement stable à la photo-oxydation, même après une exposition prolongée aux UV ; on ne remarque qu'un très faible pic aux alentours de 1716 cm^{-1} . Les changements les plus apparents (significatifs) des différents spectres IR sont obtenus uniquement avec les films PEBD contenant des pro-oxydants (**F2–F6**), leurs spectres sont similaires, seules les intensités des bandes d'absorption qui diffèrent. Les principales modifications sont observées dans les régions carbonyles ($1800 - 1700\text{ cm}^{-1}$) et amorphes ($1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$, C-O).

Un large pic observé autour de 3420 cm^{-1} est dû aux groupes hydroxyles liés (alcools, hydroperoxydes et acides carboxyliques). L'intensité de cette bande reste toute fois très faible, confirmant que les concentrations stationnaires en hydroperoxydes sont plutôt faibles dans les conditions de la photo-oxydation.





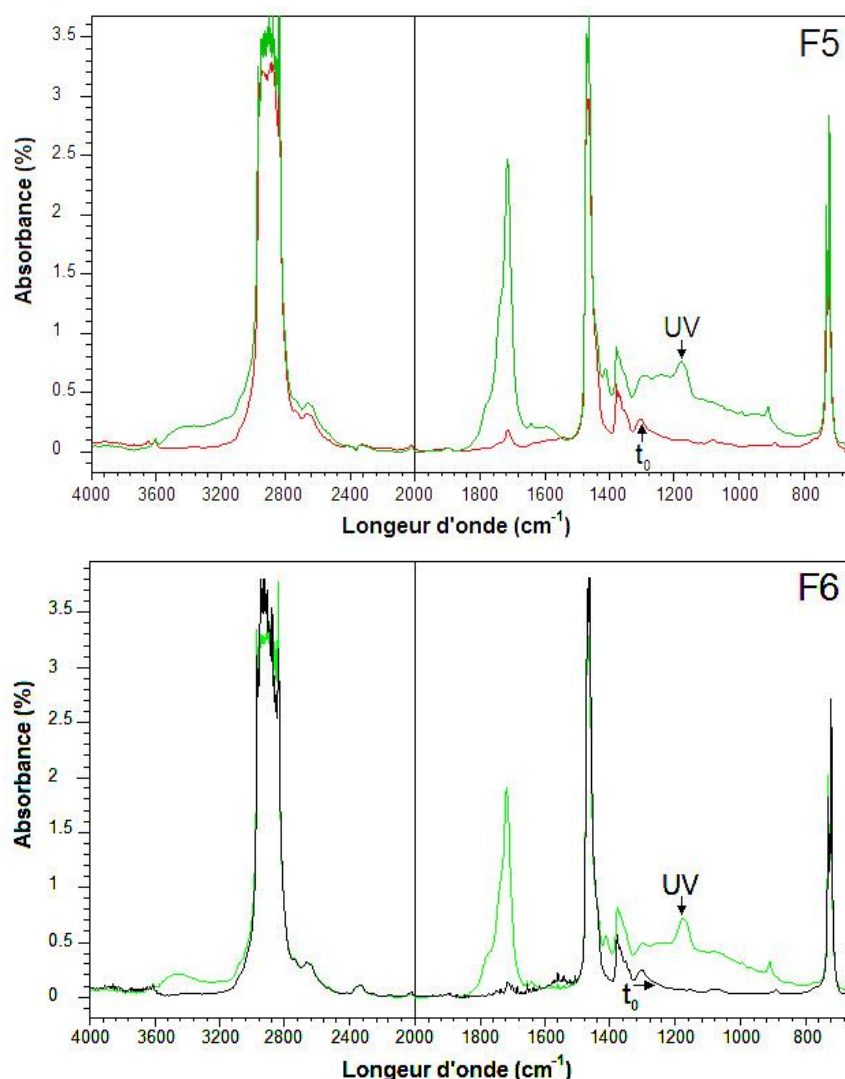


Figure III. 1. Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants avant (t_0) et après photo-oxydation (UV)

On peut aussi remarquer une très faible augmentation de l'intensité de la bande vers 910 cm^{-1} , qui pourra être attribuée à la formation de nouvelles insaturations vinyliques. Aucune modification n'est observée dans l'intensité du groupe vinylidène à 888 cm^{-1} . Les cétones réagissent photo-chimiquement par des réactions Norrish de type I ou II.

La photolyse des cétones par le procédé de Norrish II entraîne la formation d'insaturations de type vinylique avec une bande d'adsorption caractéristique apparaissant vers 909 cm^{-1} et produit une cétone en extrémité de chaîne, qui réagit également par une réaction de Norrish II et forme une insaturation vinylique et de l'acétone.

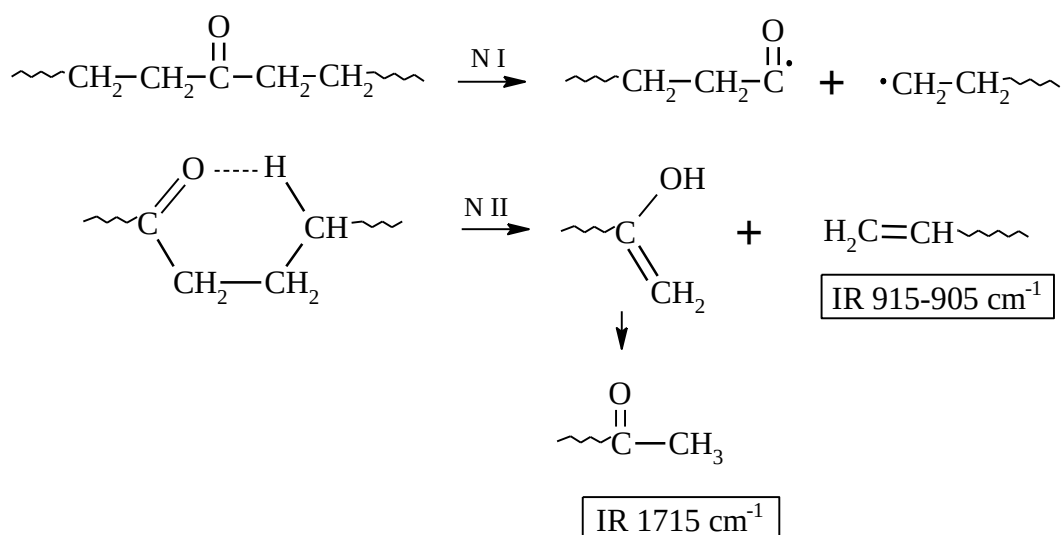


Figure III. 2. Réaction de dégradation Norrish de type I et II [5]

La bande d'absorption la plus intense est observée autour de 1715 cm^{-1} , elle est due à la formation des groupes carbonyles (C=O), la forme de ce pic est assez large avec présence d'épaulements (figure. III.3), suggérant l'existence de plusieurs autres produits d'oxydation de la même famille du carbonyle (C=O).

Le premier pic vers 1715 cm^{-1} peut être attribué aux groupes cétones ou à l'acide carboxylique, le second pic vers 1733 cm^{-1} peut être dû aux vibrations d'élongation des esters et/ou aldéhydes alors que le faible épaulement vers 1780 cm^{-1} pourra correspondre aux groupes γ lactones.

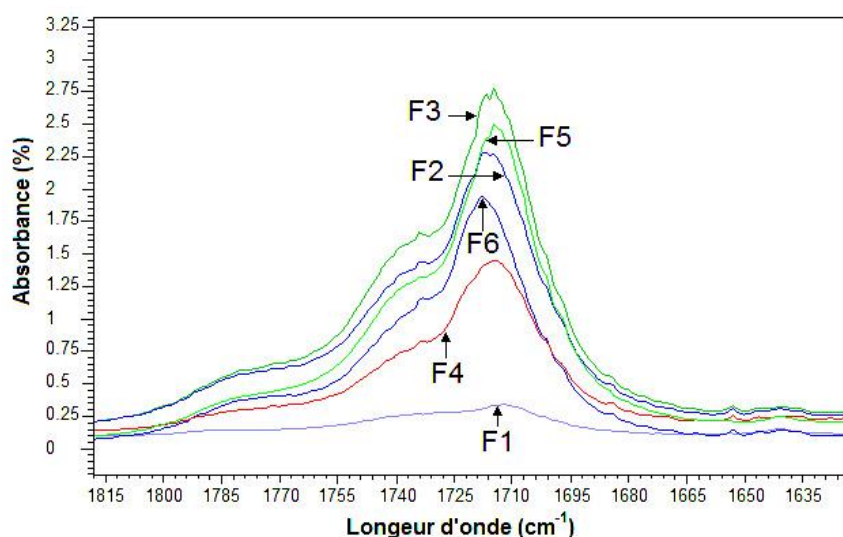


Figure III. 3. Domaine carbonyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après photo-oxydation

Le maximum d'absorption dans la région carbonyle (1715 cm^{-1}) peut être assigné aux acides carboxyliques et cétones qui sont considérés comme les produits les plus abondants de l'oxydation des échantillons suivis par les esters [2].

Comme cela est fréquemment rapporté dans la littérature, la modification du spectre indique que les cétones ($\approx 1714\text{ cm}^{-1}$) sont formées dans les étapes initiales du vieillissement alors que les acides carboxyliques ($\approx 1700\text{ cm}^{-1}$), les esters et/ou aldéhydes ($\approx 1733\text{ cm}^{-1}$) et les lactones ($\approx 1780\text{ cm}^{-1}$) se forment dans les processus secondaires.

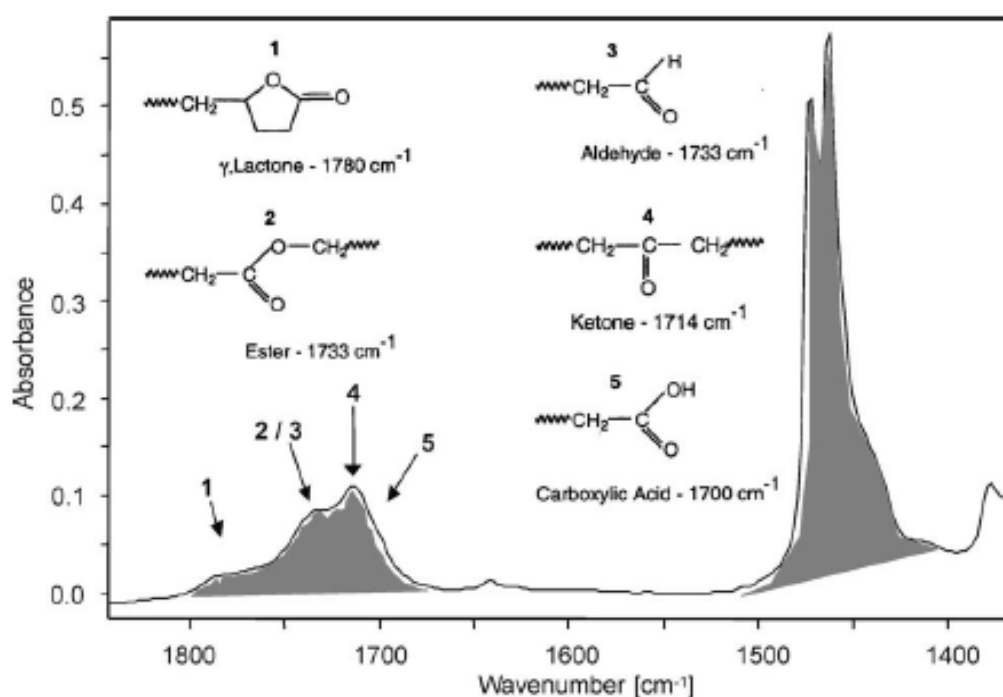


Figure III. 4. Spectre IR-TF du PEBD photo-oxydé présentant la formation des bandes de vibration d'élongation des différents groupes fonctionnels formés par processus d'oxydation des polymères [3]

Le déplacement et l'augmentation en intensité des pics de la région amorphe vers 1177 cm^{-1} (vibration d'élongation $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$) et un autre vers 1377 cm^{-1} (vibration de déformation CH_3), montrés par la figure III.5, peuvent être une indication de l'augmentation des fractions oxydées suite aux réactions de coupures des chaînes du PEBD pro-oxydé sous l'effet de l'irradiation UV suite à l'évolution de la dégradation [4].

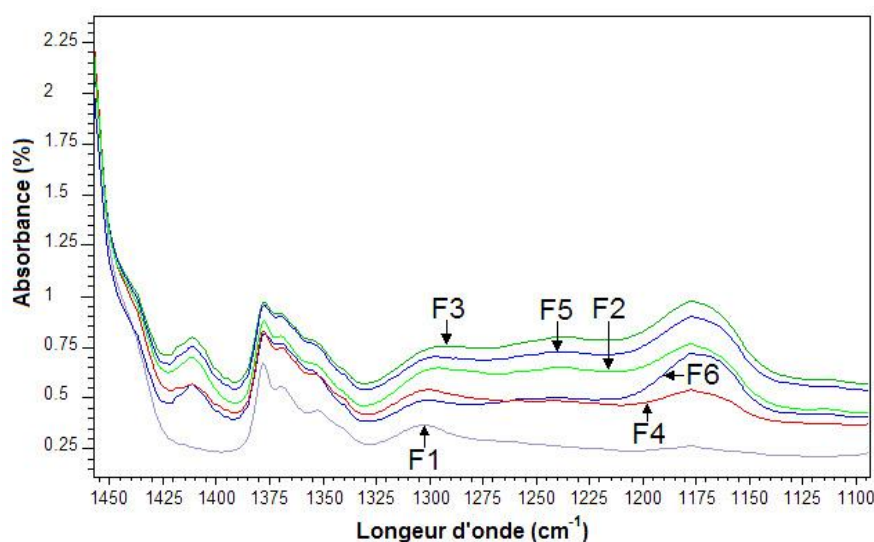


Figure III. 5 *Domaine vinyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après 51 heures de photo-oxydation*

La formation d'acides carboxyliques, d'esters et de lactones provient des diverses réactions impliquant à la fois les aldéhydes et les radicaux cétoniques formés par les réactions de Norrish type I. Les changements structuraux les plus significatifs sont obtenus par les films PEBD contenant les stéarates de cobalts (**F5**) et ceux avec un mélange de 1% Co et 1% Fe (**F3**) comme illustré par la figure III.6; ces deux formulations ont montré des bandes d'absorption dans l'intervale de longueur d'onde $1700 - 1800\text{ cm}^{-1}$ les plus intenses, de forme et d'intensité très proches, on peut remarquer aussi, que le spectre du film **F3** présente deux pics d'absorption vers 1715 cm^{-1} (acide carboxylique) et 1719 cm^{-1} (cétone).

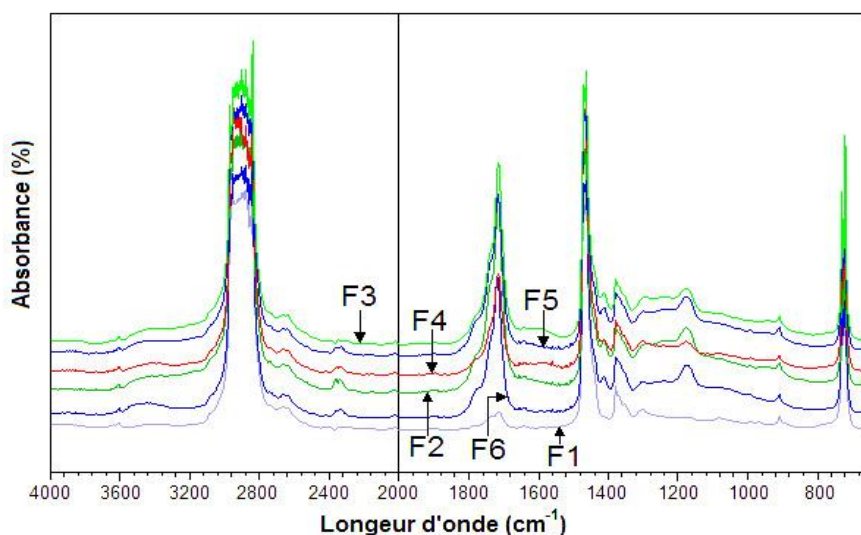


Figure III. 6. *Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/Pro-oxydants après 51 heures de photo-oxydation*

La présence en même temps des deux bandes caractéristiques des cétones et des acides carboxyliques confirme que l'oxydation des films **F3** et **F5** est plus avancée que celle des autres films. La forte augmentation de l'absorption dans la région carbonyle ($1700-1800\text{ cm}^{-1}$), la modification de la région hydroxyle ($3200-3600\text{ cm}^{-1}$) et l'apparition de nouveaux pics dans la zone amorphe ou vinyle (1300 cm^{-1}) montrent clairement que le PEBD a été très affecté par la photo-oxydation due à l'ajout des pro-oxydants dans le mélange PEBD/antioxydant. Le mélange des stéarates de cobalt et de fer à concentration égale a donné une meilleure sensibilité aux radiations UV par rapport aux autres mélanges et surtout par rapport à ceux contenant uniquement les stéarates de fer qui sont considérés comme des photoinitiateurs.

L'oxydation des films PEBD/pro-oxydants conduit à l'accumulation de groupes carbonyles comme produits majoritairement présents dans le polyéthylène oxydé. La vitesse de dégradation peut donc être aussi suivie par l'évolution de l'indice carbonyle (IC).

La figure III.7 montre l'évolution de l'indice carbonyle (IC), en fonction du temps de photo-oxydation (0-51 heures) des films PEBD avec et sans pro-oxydants. L'évolution de la vitesse de photo-oxydation est similaire pour tous les films contenant du pro-oxydant. On remarque une négligeable augmentation de l'indice carbonyle (IC) du PE pure et ceci après une période d'induction qui a dépassé 50 jours d'exposition aux rayonnements UV, par rapport à une augmentation assez significative des valeurs de IC obtenues pour les films contenant les pro-oxydants, montrant ainsi l'effet catalytique de ces derniers au sein de la matrice du PE.

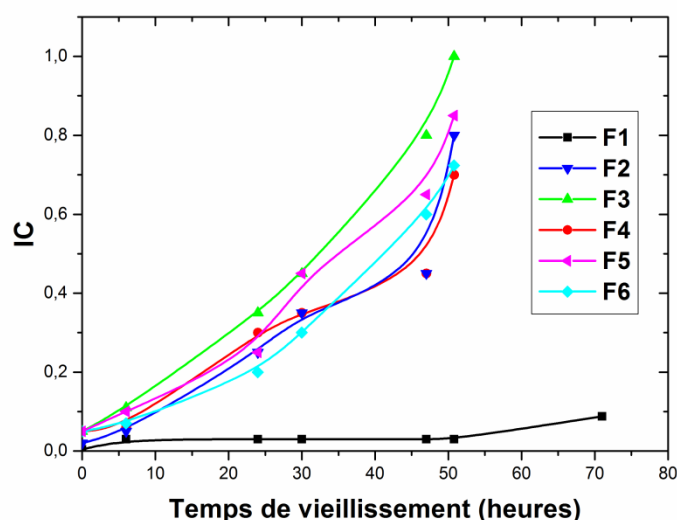


Figure III. 7. Evolution de l'indice carbonyle en fonction du temps de photo-oxydation des films PEBD et PEBD/Pro-oxydants

Après une faible période d'induction (2 à 4 jours) correspondant probablement au temps de consommation de l'antioxydant, la vitesse de photo-oxydation de tous les films pro-oxydés augmente rapidement. Cette vitesse de dégradation photochimique, est beaucoup plus élevée par rapport à celle du PEBD sans pro-oxydant, ce dernier est resté pratiquement résistant à l'irradiation UV même après une exposition prolongée aux UV.

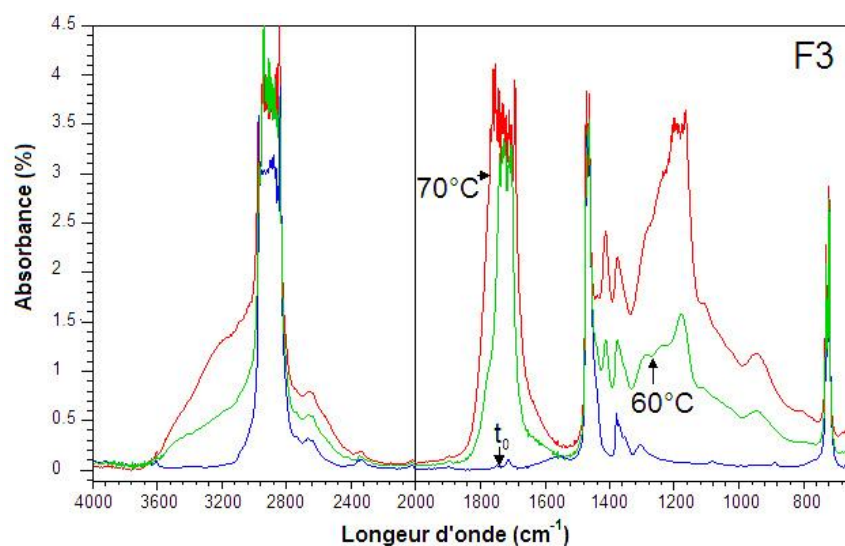
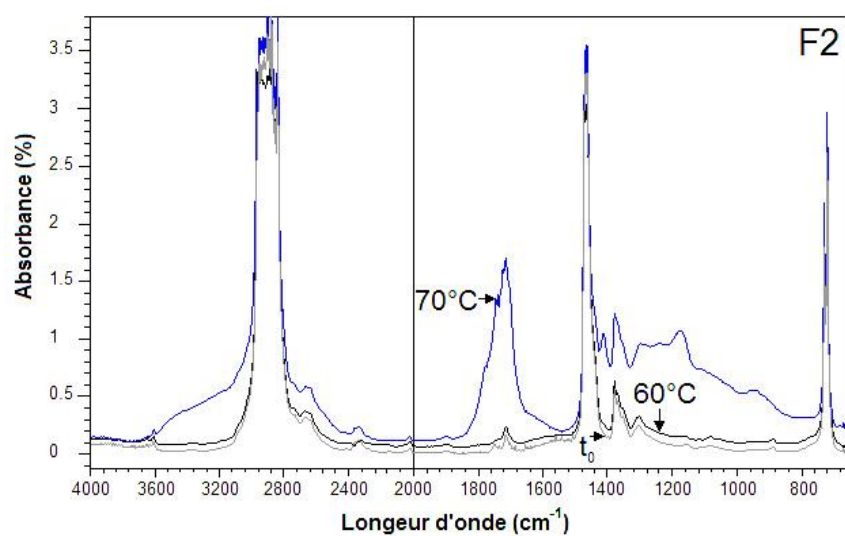
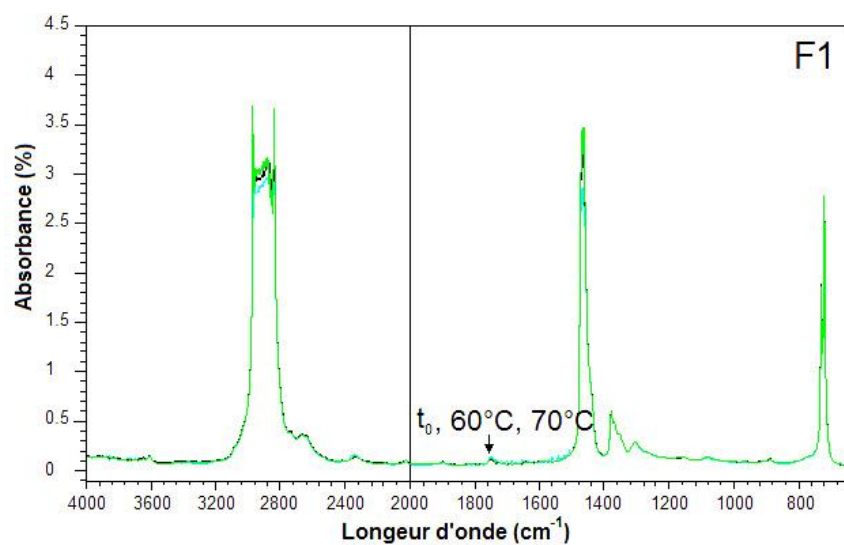
Les films **F3** (PEBD / 1% Co / 1% Fe) ont montré plus de sensibilité à l'oxydation en comparaison avec les autres échantillons, ce qui pourra être une indication de l'effet synergique des mélanges de différents pro-oxydants.

b. Thermo-oxydation

Le mécanisme de la dégradation thermo-oxydative du PE catalysée par les stéarates des métaux est décrit par de nombreux chercheurs scientifiques, comme étant un mécanisme radicalaire (radicaux libres) des hydroperoxydes formés par la réaction du polymère avec l'oxygène. L'activité catalytique du métal permet la décomposition de ces peroxydes et la formation d'intermédiaires réactifs. L'oxydation du PE conduit à l'accumulation de groupes carbonyles.

Les résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IR-TF) de tous les films PEBD et PEBD/pro-oxydants, avant et après thermo-oxydation aux températures 60 °C et 70 °C sont illustrés par la figure III.8. Comme on peut le remarquer à partir de cette figure, le vieillissement thermique du polyéthylène en absence de pro-oxydants (**F1**) n'a conduit à aucun changement du spectre IR-TF. Toute fois, tous les autres films contenant de faibles quantités de pro-oxydants sont beaucoup moins résistants à l'oxydation thermique.

Comme en photo-oxydation, la thermo-oxydation des films PEBD/pro-oxydants a généré la formation de différents groupes fonctionnels, qui absorbent principalement dans les régions carbonyle (1700 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}), amorphe (1100 cm^{-1} - 1400 cm^{-1}) et hydroxyle (3200 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}).



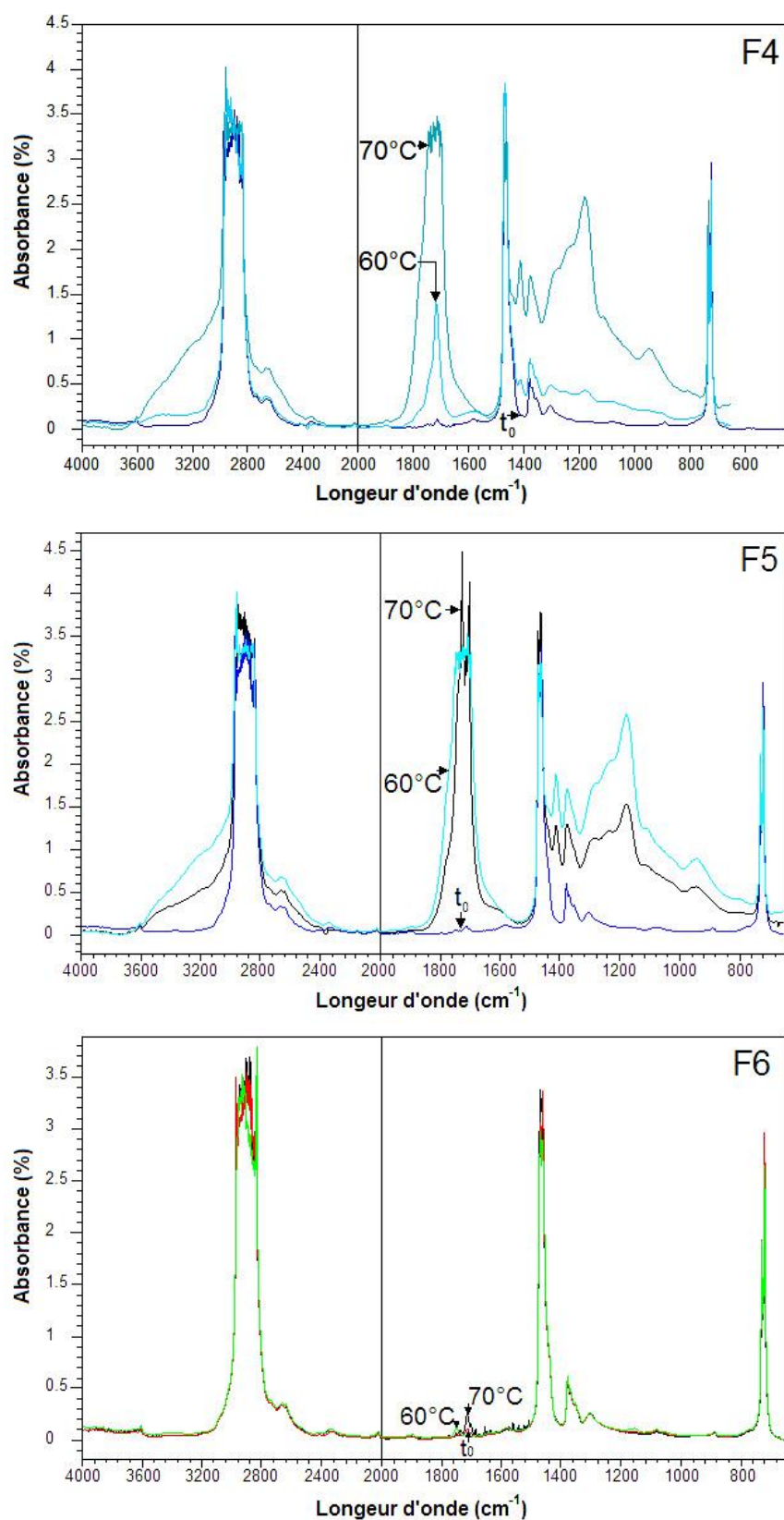


Figure III. 8. Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants avant et après thermo-oxydation à 60°C et 70°C

La thermo-oxydation à 70 °C est beaucoup plus rapide que celle à 60 °C, les stéarates de Fer, et les mélanges de ces derniers avec un très faible pourcentage en stéarates de cobalt

n'ont aucun effet sur la vitesse de thermo-oxydation du PE à faible température (60 °C) ; alors que l'oxydation à 70 °C a provoqué la décomposition de tous les échantillons PEBD/pro-oxydants, ceci est confirmé par l'apparition sur les spectres IR des films PEBD/Co et PEBD/Co/ Fe, de nouveaux pics correspondants à différents groupes fonctionnels.

Comme dans le cas de la photo-oxydation, la bande carbonyle présente plusieurs autres pics correspondants aux aldéhydes et/ou esters ($\approx 1734 \text{ cm}^{-1}$), groupes d'acides carboxyliques ($\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 1715 \text{ cm}^{-1}$) et lactones ou peracides ($\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$) [5]; tous ces groupes fonctionnels ont la fonction carbonyle $>\text{C}=\text{O}$ en commun et sont beaucoup plus apparents à 70 °C qu'à 60 °C figure III.9.

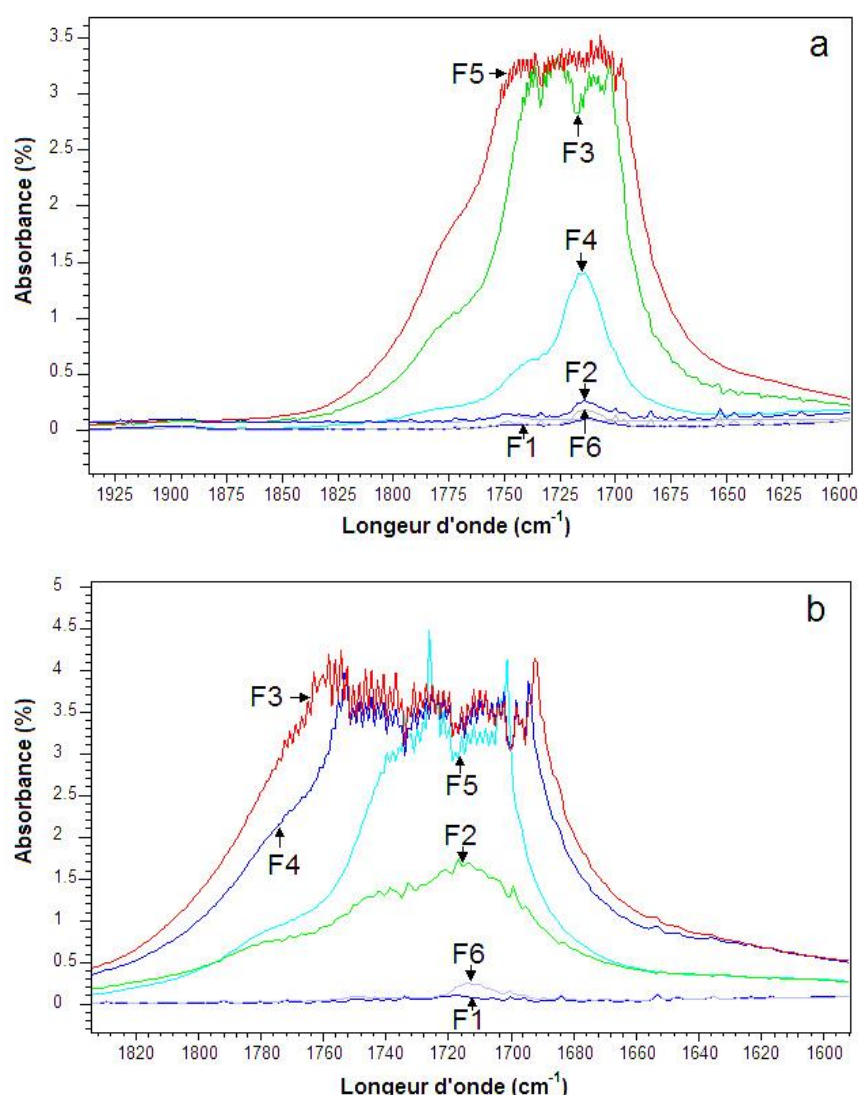


Figure III. 9. Domaine carbonyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après thermo-oxydation : **a)** 60 °C; **b)** 70°C

La thermo-oxydation (60 °C et 70 °C) de tous les films PEBD/pro-oxydants a mené à une intense augmentation en absorbance sur tout le domaine carbonyle, se situant entre 1700 cm^{-1}

et 1800 cm^{-1} ; les bandes d'absorption vers 1710 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} caractéristiques des acides carboxyliques, cétones et esters respectivement sont de forme et d'intensité similaires, leur présence et leur fortes intensités principalement après oxydation à 70°C , est une confirmation d'une importante oxydation thermique des films PEBD contenant des stéarates de cobalt et des mélanges de stéarates de cobalt et de fer jusqu'à leur fragilisation. Une autre bande d'absorption vers 1773 cm^{-1} (γ Lactone) mais de plus faible intensité est également présente.

Les échantillons de PEBD (**F1**) et PEBD / Fe (**F6**) n'ont montré aucune sensibilité à la thermo-oxydation et ceci aux deux températures (60°C et 70°C).

L'observation de la région du spectre IR entre 3100 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} attribuable aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles révèle un élargissement et une apparente augmentation en absorbance sous l'effet de la température, et principalement la température de 70°C . La forme de ce pic suggère la formation de plus d'un type de groupes OH. L'apparition d'une intense bande vers 1710 cm^{-1} en même temps que celle entre 3100 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} pourra confirmer que le OH de l'acide carboxylique est le groupe fonctionnel qui a le plus contribué à l'accroissement des pics de cette région (région hydroxyle).

La figure III.10 montre des changements considérables dans la région vinyle, entre 1120 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} . Les bandes vers 1177 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} assignées aux différentes vibrations d'élongation C-O-C des groupes esters sont plus intenses à la température de 70°C qu'à la température 60°C . La présence et l'accroissement de l'intensité de ces deux pics indiquent la formation et l'augmentation de la concentration des groupes esters dans les films en fonction de la température ; ces deux pics ne sont pas présents dans les spectres des films **F1** et **F6** et ceci aux deux températures.

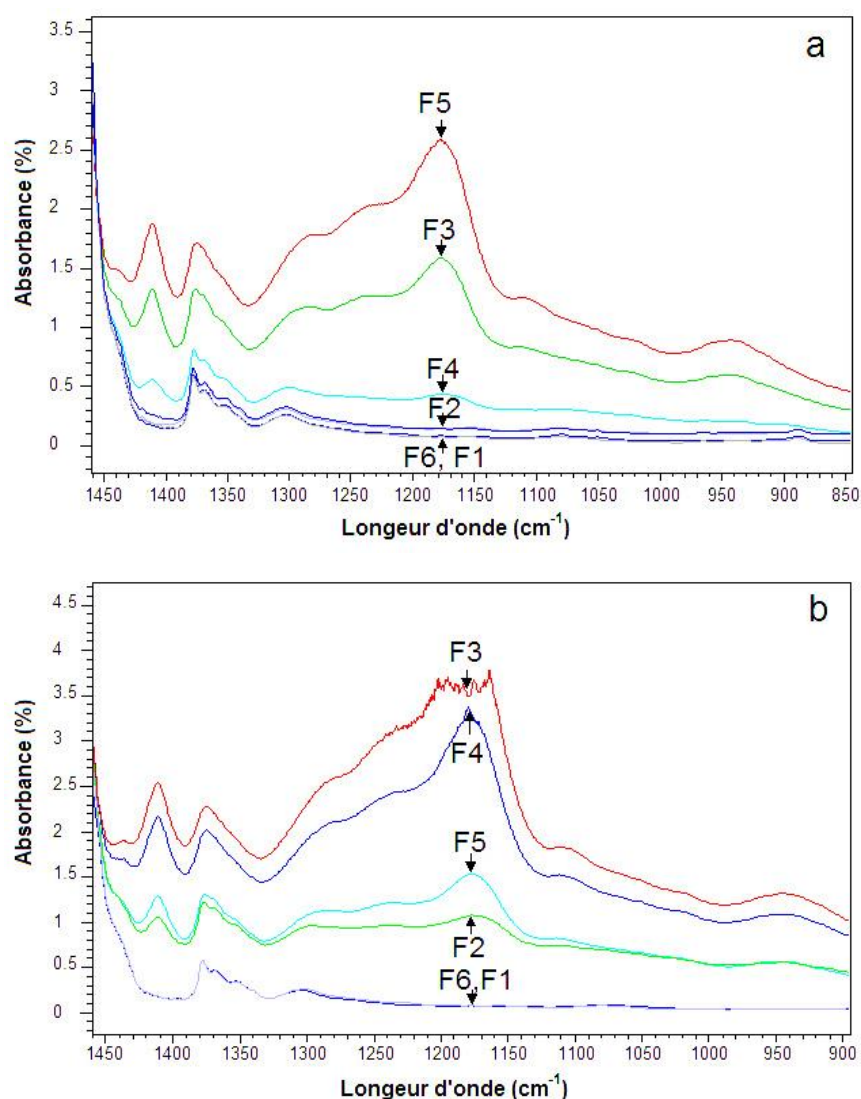


Figure III. 10. *Domaine vinyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après thermo-oxydation : a) 60 °C; b) 70°C*

Comme c'est évident à partir de la figure III.11(a), le polyéthylène sans et en présence des stéarates de fer (**F1** et **F6**) est très résistant à l'oxydation thermique. L'échantillon à 1,5% en stéarate de Fe et 0,5% Co ne s'est oxydé qu'à la température de 70 °C ; le nombre et la concentration en produit d'oxydation les plus élevés ont été obtenus par le mélange en stéarate de cobalt et de fer à concentration égale (**F3**) et les films PEBD/ 2% stéarates de cobalt (**F5**), ils se sont oxydés presque avec la même vitesse et le même degré d'oxydation.

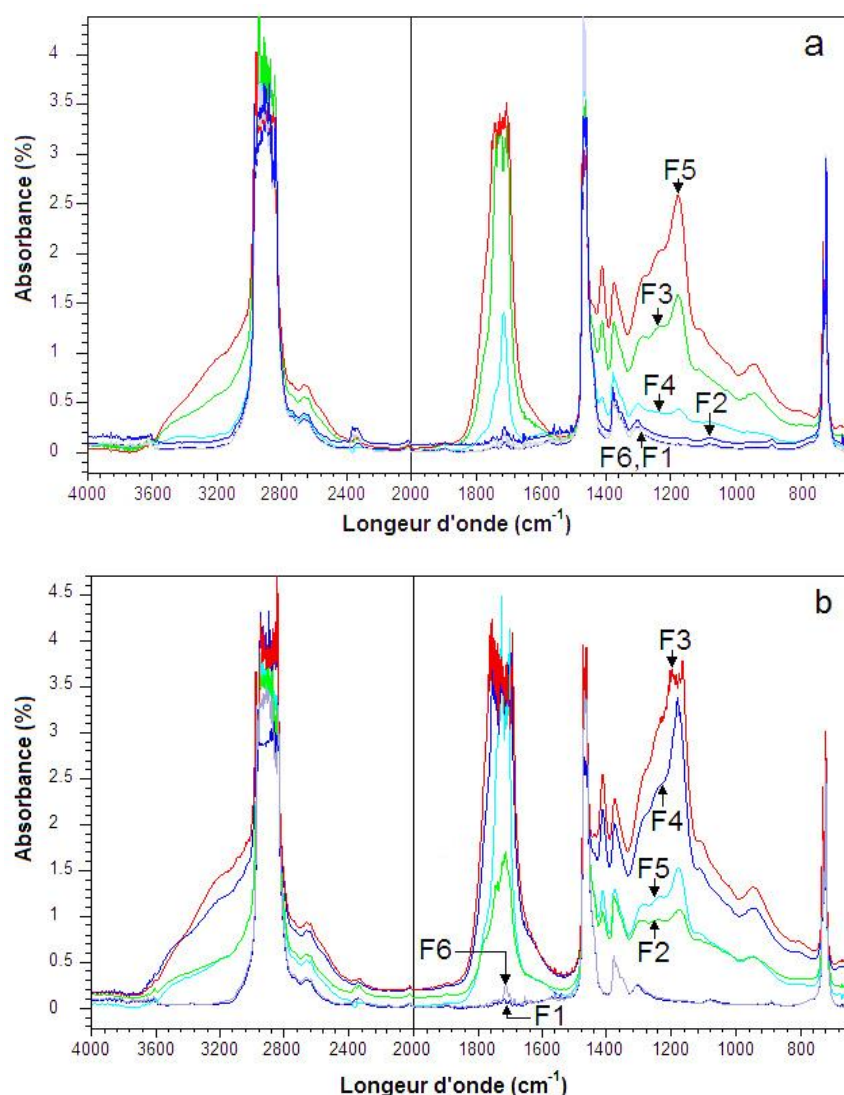


Figure III. 11. Spectres IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après thermo-oxydation à: a) 60°C; b) 70°C

La dégradation résultant du vieillissement thermo-oxydatif des différents films de PEBD et PEBD/pro-oxydants a été quantifiée par l'indice carbonyle (IC). Les variations de l'indice carbonyle en fonction du temps de thermo-oxydation à 60 °C et 70 °C sont représentées par la figure III.12.

En examinant la figure III.12, le PEBD seul (absence de pro-oxydants) n'a montré aucune évolution de l'indice carbonyle durant tout le temps de vieillissement à 60 °C et même à 70 °C, alors qu'une importante augmentation des IC des films avec pro-oxydants a été observée, cette augmentation est beaucoup plus significative à 70 °C qu'à 60 °C. La période d'induction des films PEBD/pro-oxydants à 60 °C est presque égale à deux fois celle obtenue à 70 °C ; les films **F3** et **F5** ont presque la même vitesse d'oxydation et une période d'induction quasi-similaire, ce qui peut être le résultat d'un effet synergique entre les stéarates de cobalt et de

fer. La vitesse de la thermo-oxydation des films **F3** et **F5** est suivie de celle du film **F4**, ceci nous permet donc de conclure, que la vitesse de la thermo-oxydation augmente avec l'augmentation de la concentration en stéarates de cobalt.

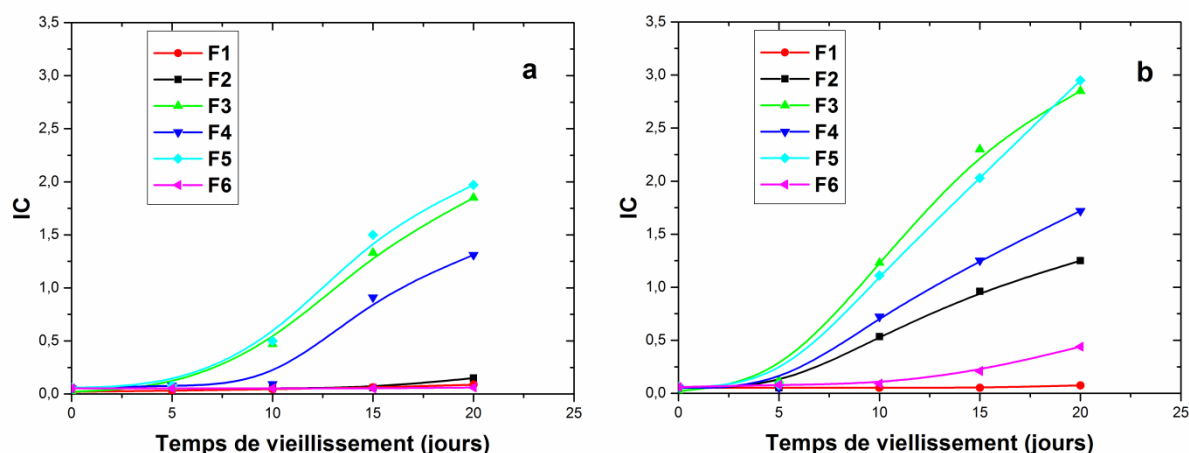


Figure III. 12. Evolution de l'indice carbonyle en fonction du temps de thermo-oxydation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants: a) à 60 °C; b) à 70 °C

III.1.1.2. Angle de contact

La mesure de l'angle de contact θ entre une goutte d'eau pure et une surface plane et propre permet de déterminer l'hydrophobicité de surface du matériau. Plus l'angle de contact est élevé, plus le matériau a un caractère hydrophobe.

Les résultats obtenus sur les six (06) échantillons testés avant et après vieillissement accéléré (photo-oxydation et thermo-oxydation), sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III. 1. Effet du vieillissement accéléré (thermo-oxydation et photo-oxydation) sur l'angle de contact (θ°) des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants

Formulation	Initiale	Thermooxydation (j)		Photooxydation (h)
		60°C	70°C	
	0	20	20	51
F1	102,00	102,00	101,40	100,19
F2	102,30	100,7	88,30	86,00
F3	103,30	86,3	82,90	85,40
F4	102,16	86,71	84,48	88,65
F5	102,05	89,60	81,98	86,41
F6	102,60	101,60	101,40	87,03

Le vieillissement modifie la propriété de mouillabilité de la surface du PEBD et PEBD/pro-oxydants.

La diminution de l'angle de contact (tableau III.1) indique que la surface du polymère est devenue hydrophile, l'angle de contact varie beaucoup plus avec la thermo-oxydation qu'avec

la photo-oxydation. La thermo-oxydation à 60 °C a relativement faiblement agit sur l'angle de contact en comparaisant avec les valeurs obtenues après oxydation thermique à 70 °C et cela pour tous les films PEDB/pro-oxydants.

La variation de l'angle de contact du PEBD en absence de pro-oxydants soumis à la thermo-oxydation (60 °C et 70 °C) et à la photo-oxydation est presque négligeable par rapport à celle de l'angle de contact des films contenant une combinaison de pro-oxydants, ce qui confirme que les stéarates de fer, de cobalt ainsi que leur mélange jouent un rôle important dans l'accélération du vieillissement abiotique.

L'effet du pro-oxydant sur la diminution de l'angle de contact augmente avec l'augmentation de la concentration en stéarates de cobalt et un effet synergique peut être aussi remarqué avec les films à concentration égale en cobalt et fer (**F3**: 1% Co /1% Fe).

En observant les valeurs de l'angle de contact et éventuellement celles du travail d'adhésion (tableau III.1 et III.2) des films de PE pro-oxydé, on remarque que les stéarates de cobalt accélèrent les deux types de vieillissement, à savoir la thermo et photo-oxydation; le même effet est obtenu avec les échantillons de PE composés d'un mélange équimolaire en stéarates de fer et de cobalt.

Tableau III. 2. Effet du vieillissement accéléré (photo-oxydation et thermo-oxydation) sur le travail d'adhésion (Wadh) des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants

Film	Initial	Thermooxydation (j)		Photooxydation (h)
	Wadh ₀ (mJ/m ²)	Wadh ₆₀ (mJ/m ²)	Wadh ₇₀ (mJ/m ²)	Wadh ₅₁ (mJ/m ²)
	0	20	20	51
F1	57,66	57,66	58,41	59,92
F2	57,29	59,28	74,95	77,88
F3	56,05	77,50	81,80	78,64
F4	57,29	76,97	79,77	74,52
F5	57,46	73,30	82,95	77,36
F6	56,92	58,16	58,42	76,57

La variation des valeurs de l'angle de contact et celles du travail d'adhésion, montre que le prétraitement thermique à 70 °C est le processus qui a le plus modifié la surface des films du PEBD contenant des additifs pro-dégradants, de nature hydrophobe en nature hydrophile par rapport aux prétraitements thermique à 60 °C et photochimique.

L'absorption de radiations UV et /ou de la chaleur par les molécules des additifs pro-oxydants conduit à la formation de radicaux libres, ces derniers se combinent avec l'oxygène de l'air pour former des groupements polaires, tels que –OH, C=O, COOH et COO⁻, le long

de la chaîne principale du polymère. Ceci conduit à une coupure aléatoire le long de la chaîne ou en extrémité de la chaîne du PEBD, ce qui altère la nature hydrophobe de la surface [6]. Ce phénomène est relativement lent avec le PEBD en absence de pro-oxydants et plus rapide en leur présence et plus significatif en oxydation thermique à 70 °C.

Après vieillissement accéléré (photo-oxydation et thermo-oxydation), l'énergie de surface augmente en fonction du type et de la concentration en pro-oxydant (Tableau III.2).

La rugosité de surface est l'un des facteurs qui ont le plus d'effet sur l'angle de contact. D'après la théorie de Wenzel, une diminution de la rugosité entraînera une augmentation de l'angle de contact.

L'augmentation du travail d'adhésion (W_{adh}) de tous les échantillons vieillis est une indication de la modification de la surface des films de polyéthylène par les groupements chimiques, d'hydrophobe en hydrophile. Ceci n'est obtenu qu'avec le PE pro-oxydé, montrant ainsi l'effet des pro-oxydants et de la photo et thermo-oxydation sur la surface des films de PEBD. Il est bien connu à partir de la littérature que la surface du polymère de faible angle de contact donc d'une mouillabilité élevée est plus favorable pour une attaque microbienne qu'une surface hydrophobe. La nature hydrophile permet aux microorganismes tels que bactéries et champignons de pénétrer à l'intérieur de la matrice du polymère en utilisant de l'eau comme milieu ; donc d'après les résultats obtenus, les films de PE avec additifs pro-dégradants seront favorables pour une biodégradation.

III.1.1.3. Caractérisation par microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) permet de visualiser la surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique. Le matériau est scanné par une pointe de dimension atomique et l'analyseur mesure les forces d'interaction entre la pointe et la surface en regard. Nous avons étudié l'évolution de la surface du PE avec la composition en pro-oxydant et le type de vieillissement au quel les films de PEBD ont été soumis (thermo-oxydation à 70°C et photo-oxydation : UV).

Les observations AFM en mode contact de la surface du PEBD et PEBD/pro-oxydants, initialement (avant vieillissement, non vieillis : NV) peuvent quelques fois présenter des aspérités qui sont probablement dues aux défauts du polymère comme par exemple une surface inégale. Les images AFM obtenues de tous les films PE avec et sans pro-oxydants

après 51 heures de photo-oxydation (UV) et 20 jours de thermo-oxydation à 70°C (70°C), ont fait apparaître des modifications à l'échelle nanométrique figure III.13.

Les variations de la topographie des échantillons de PEBD non additivé (**F1**) après vieillissement ne sont pas significatives par rapport à celles des films de PE avec pro-oxydants (**F3**, **F5**, **F6**) ; toute fois les images obtenues après thermo et photo-oxydation se révèlent légèrement striées de traces rectilignes (structure en réseau). Ces traces traduisent un déplacement de la matière sur la surface du substrat sous le contact de la pointe AFM, ce qui pourra être une indication des modifications physiques de la surface du PEBD, telle qu'une diminution de la cohésion par diminution du poids moléculaire moyen des chaînes du polymère. Nous pouvons également observer dans le cas de la thermo-oxydation, la formation d'un faible nombre de cônes de très petite taille qui pourra démontrer une faible augmentation de la rugosité de la surface du film de PE (**F1**). Donc le vieillissement accéléré n'a modifié que très faiblement la rugosité de la surface du PEBD en absence d'additifs pro-dégradants.

Dans le cas des films de PEBD contenant les stéarates de cobalt (**F5**), de fer (**F6**) et leur mélange (**F3**), deux modifications apparaissent (figure III.13), selon le type d'oxydation et la composition des films : une structure majoritairement en forme de réseau d'une part et la formation de nodules relativement importante d'autre part.

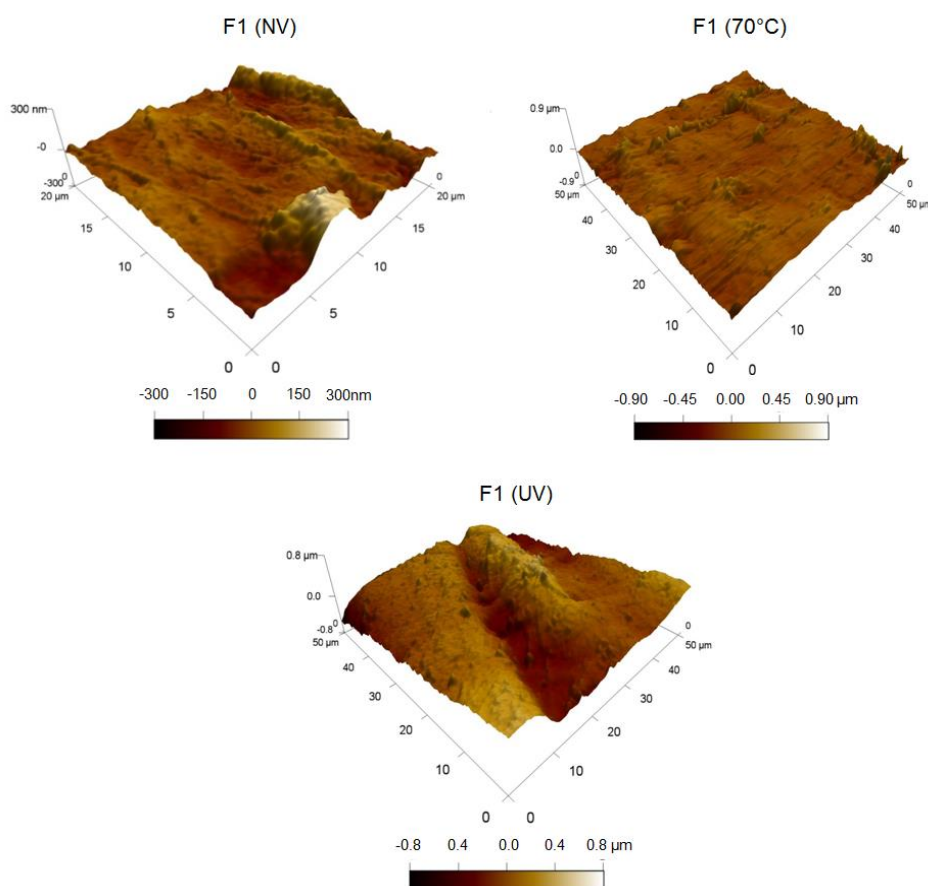
Les nodules apparaissent surtout après 20 jours de thermo-oxydation à 70°C ; leur concentration augmente avec l'augmentation du pourcentage de cobalt dans le PE, les images AFM des films **F5** (2% cobalt) révèlent une concentration en nodule de forme et taille différentes beaucoup plus importante que celle obtenue avec les images des films **F3** (1% Co/1% Fe) ; cette modification de la surface progresse en profondeur jusqu'à formation de trous. Des modifications moins significatives de la surface de ces deux films ont également été observées après photo-oxydation (UV) ; la surface du film **F3** présente une structuration en réseau avec développement de fissures et des pics de faible taille ; ceci confirme l'effet thermo et photo catalytique des stéarates de cobalt et la synergie des stéarates de cobalt et de fer.

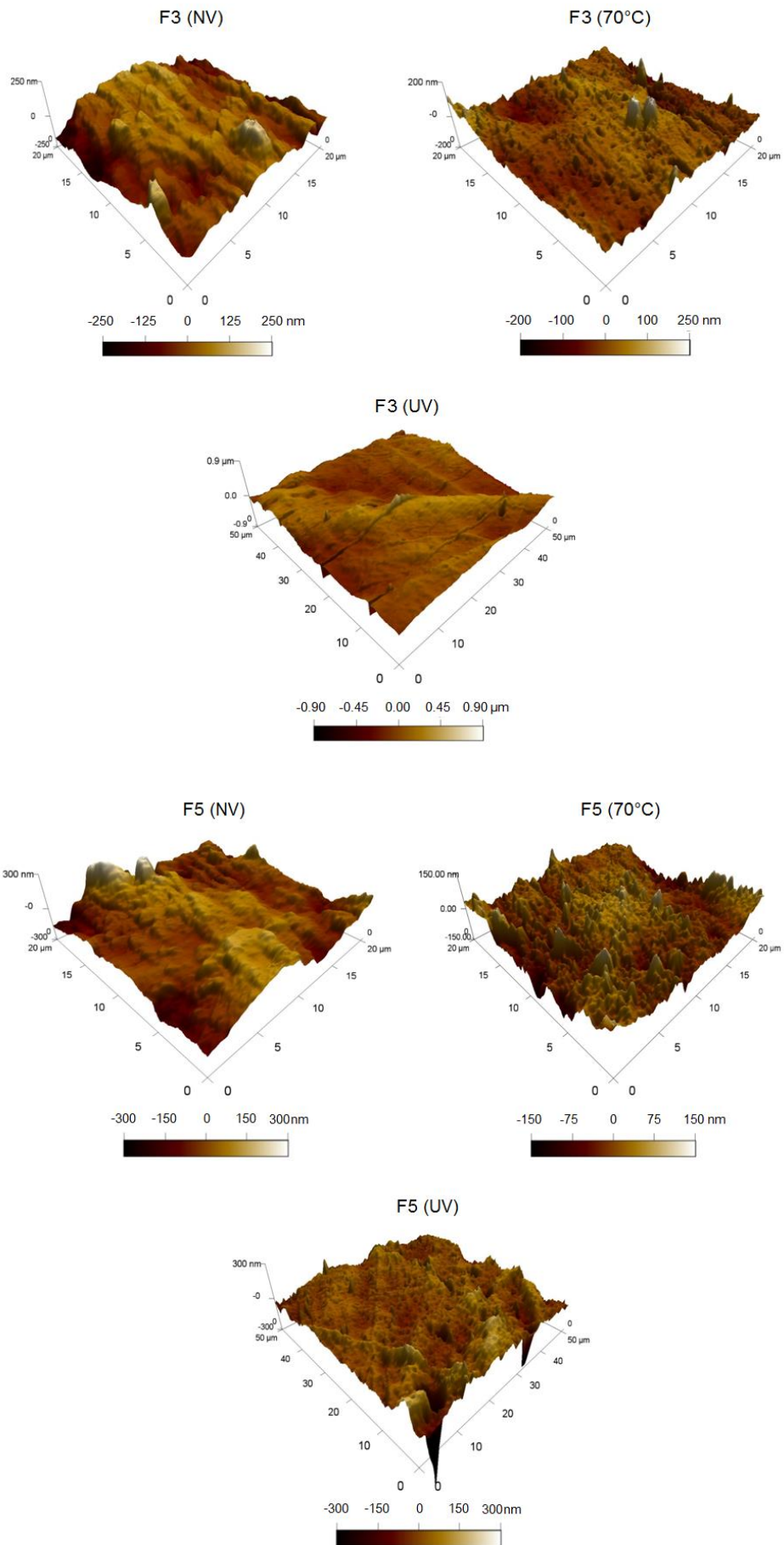
Après thermo-oxydation à 70°C des échantillons de PEBD ne contenant que 2% de stéarates de fer (**F6**), leur surface n'est que faiblement modifiée par rapport aux films **F3** et **F5**, contrairement à la photo-oxydation qui a créé une surface plus ou moins concentrée en nodule démontrant ainsi l'effet photo catalytique des stéarates de fer.

Les nodules apparaissent principalement dans le cas de la thermo-oxydation. Leur présence sur une surface d'un polymère après vieillissement, en présence d'oxygène a été constatée par différents auteurs. Ils sont généralement, attribués à des fragments de faible poids moléculaire fortement oxydés [7]. Leur augmentation est liée à l'augmentation de la rugosité de la surface.

La formation de nodules sur des polymères a été également constaté après irradiation par lampe UV [8, 9]. Par conséquent nous pouvons supposer que l'apparition de ces nodules est liée à la présence en surface de polymère d'une couche fortement oxydée composée d'oligomères dont la cohésion avec le cœur du polymère est faible.

L'autre type de rugosité induit par le vieillissement du PEBD, la forme d'une structure en réseau, elle peut être attribuée aux coupures de chaînes, résultat d'une attaque préférentielle des zones amorphes [10].





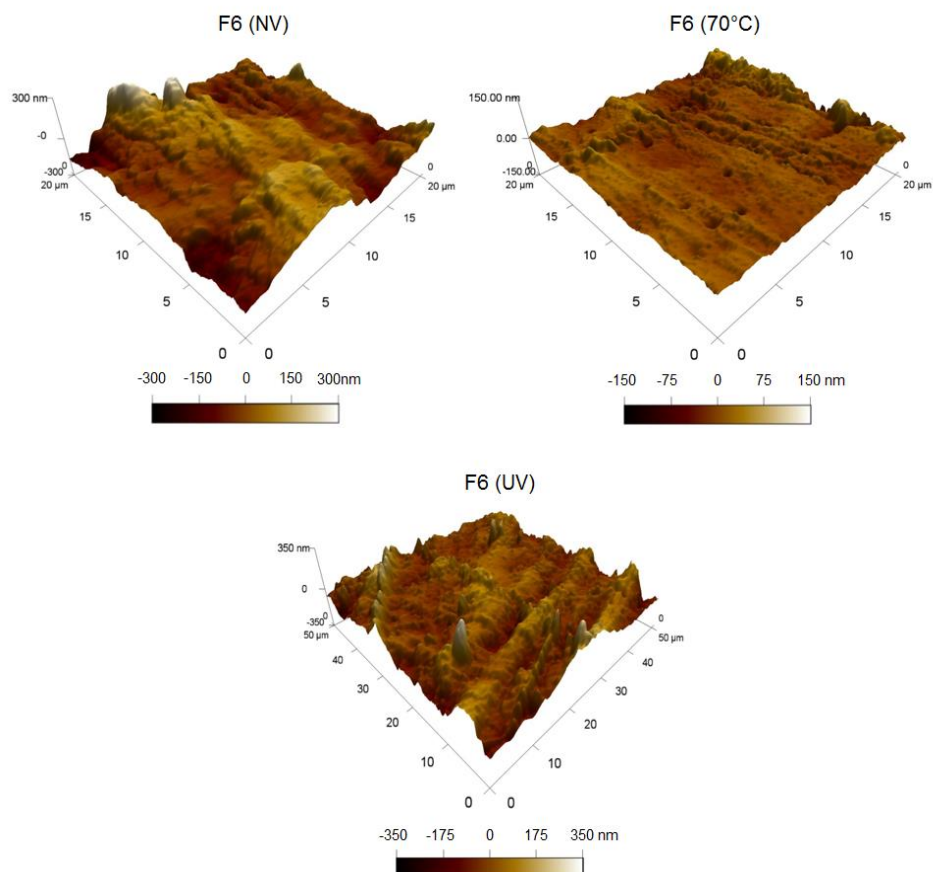


Figure III. 13. Micrographies AFM de la topographie de surface du PEBD et PEBD/pro-oxydants avant (NV), après vieillissement thermique à 70°C et après vieillissement photochimique (UV)

III.1.2. Caractérisation thermique des films PEBD et PEBD/pro-oxydants oxydés

III.1.2.1. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par DSC

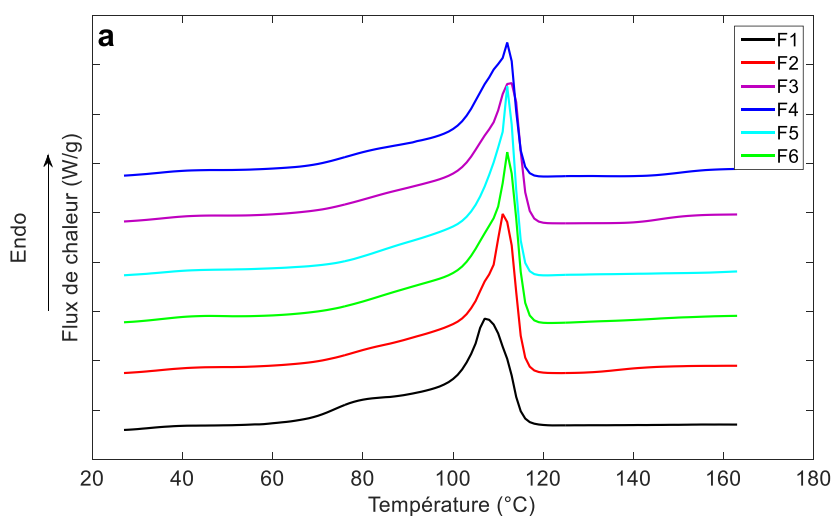
L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) (ou Differential Scanning Calorimetry DSC), dont le principe est détaillé au Chapitre II, a été utilisée dans nos travaux, principalement pour déterminer le taux de cristallinité (χ_c) des différents films de PE et d'étudier la variation de la cristallinité en fonction de la concentration en pro-oxydants et du type de vieillissement. Cette technique permet également de mesurer la température de fusion T_f . Cette mesure est une bonne indication du mécanisme de rupture de chaînes, car en effet les chaînes plus courtes possèdent une meilleure mobilité facilitant ainsi leur réarrangement et conduisant au phénomène de cristallisation secondaire.

Les thermogrammes de PE (PEBD et PEBD/pro-oxydants) après 51 heures d'exposition à la lumière UV et après 20 jours de thermo-oxydation à 60 °C et 70 °C sont présentés dans la Figure III.14.

Une transition endothermique due au phénomène de fusion autour de 110 °C est observée pour le PEBD sans additif pro-dégradant, cette transition reste presque inaltérée par les deux processus d'oxydation thermique (60°C et 70°C), toute fois, sa photo-oxydation a provoqué le déplacement de cette transition vers les basses températures figure III.14(a). Dans la littérature, de nombreux auteurs interprètent le fait que le point de fusion des polyoléfines diminue durant la photo-oxydation ; exceptionnellement par le mécanisme suivant :

Même si les phénomènes de scission de chaînes qui se produisent au cours de ce processus se produisent principalement dans la région amorphe laissant intacte les régions cristallines, ils peuvent également se produire aux interfaces lamellaires de la structure des polyoléfines. Il est suggéré que les interfaces lamellaires sont les sites de réaction d'oxydation, à cause de leurs configurations qui peuvent réduire l'énergie d'activation nécessaire pour ce processus ; l'oxydation des zones lamellaires augmente l'énergie libre de surface des cristaux, ce qui entraîne une diminution de la température de fusion [11].

Les pics endothermiques de fusion des films de PE contenant les pro-oxydants présentent un très faible épaulement, ceci peut être attribué au changement de la taille des cristallites, ou à la formation de nouveaux cristallites par les macromolécules de bas poids moléculaires résultants des phénomènes de coupures de chaînes et/ ou de recristallisation [12].



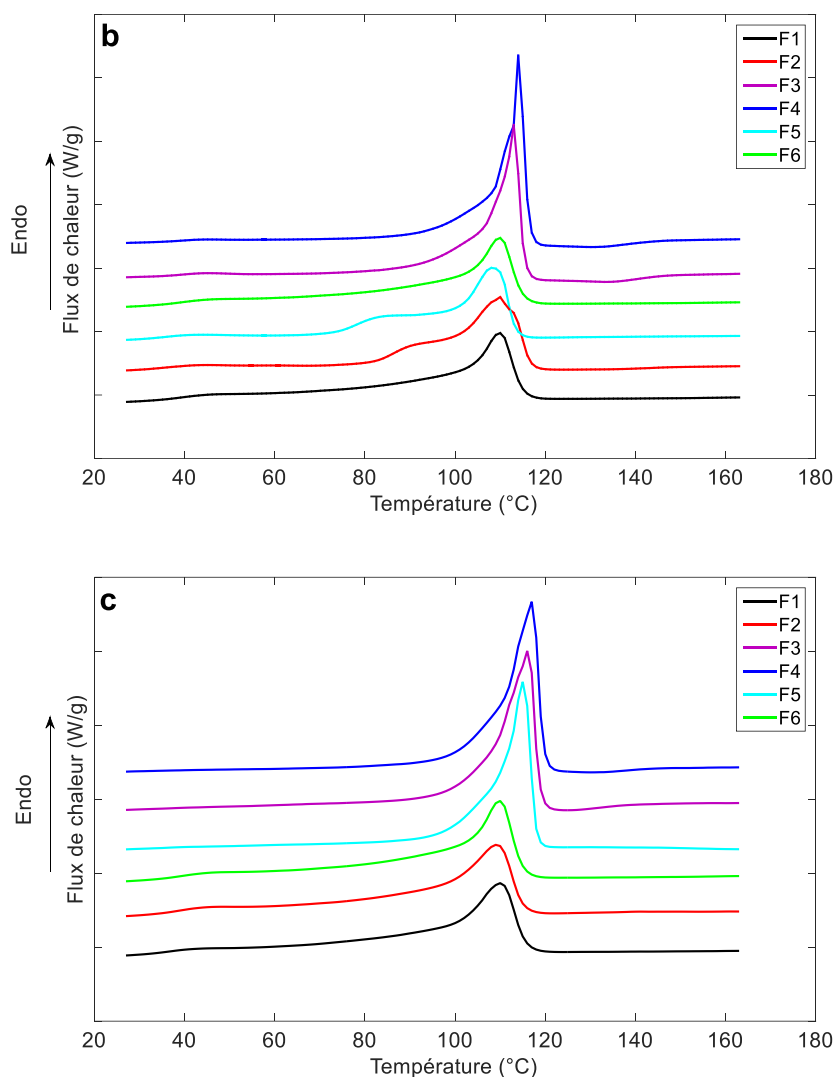


Figure III. 14. Évolution de la température de fusion des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après: **a)** photo-oxydation; **b)** thermo-oxydation à 60°C; **c)** thermo-oxydation à 70°C

L'effet de la température (60°C et 70°C) et des radiations UV sur tous les échantillons de PEBD oxo-dégradables s'est manifesté par une augmentation de la température maximale de fusion (T_f), qui était initialement aux environs de 110°C, cette augmentation est beaucoup plus prononcée dans le cas de la thermo-oxydation à 70°C par rapport aux deux autres cas (oxydation thermique à 60°C et photo-oxydation). Les pics endothermiques montrés par les films thermo-oxydés à 70°C sont plus hauts et plus large que ceux des films thermo-oxydés à 60°C ; ceci peut être due la scission de chaîne qui se fait préférentiellement au niveau de l'atome de carbone tertiaire, ce qui réduit les ramifications de chaines et augmente le point de fusion.

Les données de caractérisation thermique obtenues à partir des analyses DSC sont répertoriées dans le tableau III.3.

Tableau III. 3. Variations de la température de fusion et du taux de cristallinité des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants avant et après thermo et photo-oxydation, obtenues par analyse DSC

Film	Initial		Thermooxydation (Jour)				Photooxydation (h)	
			60°C		70°C			
	T _f (°C)	χ (%)	T _f (°C)	χ (%)	T _f (°C)	χ (%)	T _f (°C)	χ (%)
F1	109,9	36,50	110,1	36,84	110,2	37,02	107,3	36,84
F2	109,3	38,88	108,4	38,70	111,2	38,88	111,3	42,42
F3	108,8	37,16	113,2	38,56	116,4	43,61	113,0	41,10
F4	109,5	36,68	110,6	39,72	114,9	44,50	112,1	39,82
F5	109,1	36,00	113,6	38,11	117,2	48,00	112,0	46,20
F6	109,5	37,33	109,7	38,92	110,1	38,96	112,2	43,61

D'après les valeurs du tableau III.3, on constate tout d'abord que la cristallinité du PE pur n'a pratiquement pas changé sous l'effet des radiations UV et de la température. Cette cristallinité est beaucoup moins élevée que celle des films de PE pro-oxydé, la cristallinité des films de PEBD contenant un mélange de pro-oxydants a augmenté après photo et thermo-oxydation du polymère, cette augmentation varie selon le type et le mélange de pro-oxydants présent dans l'échantillon et aussi selon le type de dégradation auquel il a été soumis.

Le fait que la cristallinité des films de polyéthylène oxo-dégradables augmente à cause du processus de scission de chaîne menant à la recristallisation, confirme que l'ajout de pro-oxydant améliore la génération de fragments de faible poids moléculaire au cours du vieillissement accéléré.

Les pro-oxydants utilisés et leurs mélanges ont donc montré un effet sur la vitesse de la photo-oxydation et de la thermo-oxydation surtout à 70 °C. En effet, dans la phase amorphe les chaînes de PE plus courtes, voient leur longueur diminuer, les rendant plus mobiles et vont donc pouvoir se réarranger et intégrer la phase cristalline plus facilement, favorisant ainsi le phénomène de cristallisation secondaire, illustré ici par l'augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement. Ce phénomène, est appelé chimi-cristallisation [12]. La formation de nouvelles liaisons polaires intermoléculaires entre groupes carbonyle et hydroxyle pourra également conduire à une augmentation de la cristallinité.

L'augmentation de la cristallinité peut aussi contribuer à la fragilisation et la fragmentation des films de PE aussi bien que d'autres facteurs tels que la réduction du poids moléculaire et /ou réticulation des chaînes du polyéthylène.

Les résultats de l'analyse thermique par DSC nous permettent de conclure que :
L'effet des mélanges de pro-oxydants sur la température de fusion et le degré de cristallinité suit l'ordre :

Pour la thermo-oxydation à 70°C : **F5 (2% Co) > F4 ≈ F3 > F6 > F2 > F1**

Photo-oxydation: **F5 (2% Co) > F6 > F3 ≈ F2 > F4 > F1**

Les compositions qui ont un effet significatif sur les deux processus de vieillissement en même temps, sont le cobalt seul à une concentration de 2% (**F5**) et le mélange à 1% Co / 1% Fe (**F3**).

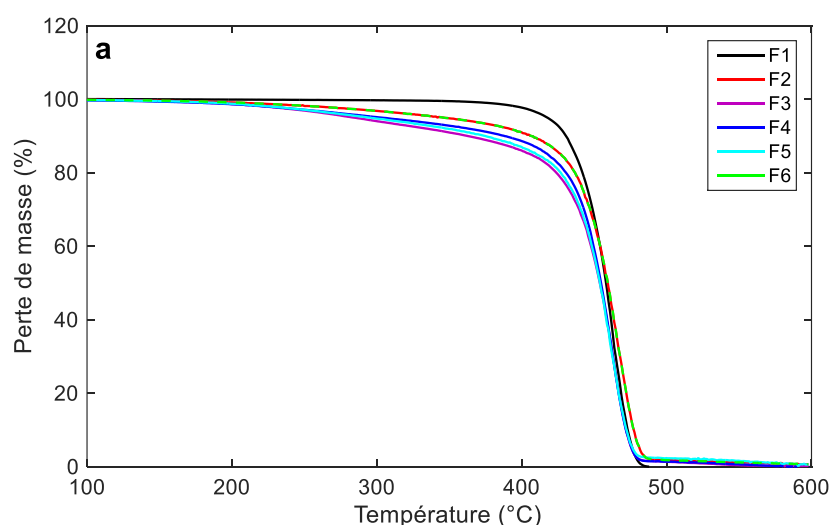
III.1.2.2. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est la technique thermique la plus utilisée pour la mesure des changements de masse d'un matériau et sa stabilité en fonction du temps ou de la température sous une atmosphère contrôlée.

Dans notre étude, le but de l'analyse thermogravimétrique est de déterminer l'effet d'oxydation abiotique ainsi que l'effet de l'addition de pro-oxydants (stéarates de cobalt et de fer) et leurs mélanges sur la stabilité thermique du PEBD/antioxydant.

La figure III.15, illustre les courbes de la décomposition thermique (TG) en atmosphère inerte (N₂), pour le PEBD et les mélanges PEBD/ pro-oxydants soumis à une thermo-oxydation (60°C et 70°C) et à une photo-oxydation.

La décomposition des films PEBD sans additifs pro-dégradants, photo et thermo-oxydés sous atmosphère inerte a eu lieu en une seule étape dans un intervalle de température relativement long.



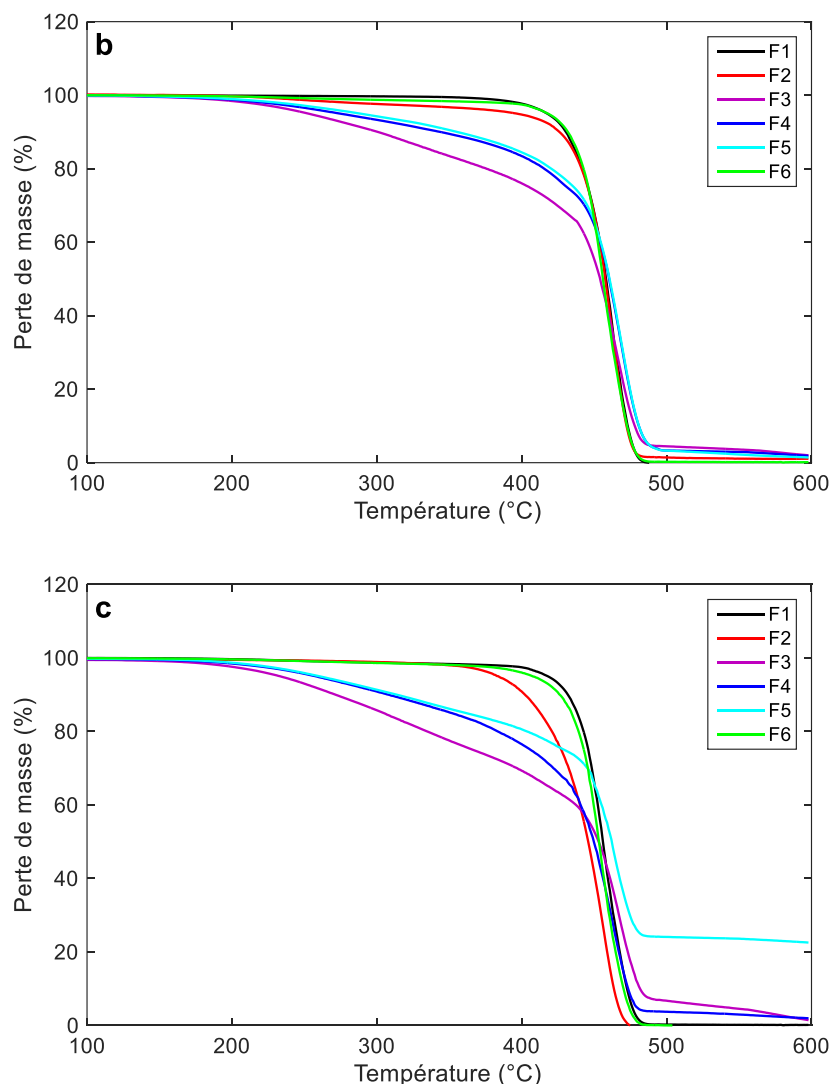


Figure III. 15. Thermogrammes ATG du PEBD et PEBD/pro-oxydants en atmosphère inerte (N_2): **a)** photo-oxydés; **b)** thermo-oxydés à 60°C; **c)** à 70°C

Toutes les courbes (**F1**) possèdent un plateau, où aucun changement dans la masse n'est observé, cette stabilité thermique est suivie d'une chute initialement très lente de la masse des échantillons dans un intervalle de température très court; ce processus se produit pour tous les échantillons PEBD (après vieillissement abiotique) aux alentours de 400°C, ce qui indique le début de leur dégradation thermique. Au delà de 400°C cette chute en masse devient très rapide et la quantité de PEBD est réduite, ceci est dû à sa décomposition en produits gazeux [13].

Il est aussi clair, à partir de la même figure, que l'évolution de la tenue thermique de tous les échantillons PEBD vieillis contenant des pro-oxydants et leurs mélanges, est similaire; contrairement au PEBD seul, on note que leur dégradation thermique se fait en deux étapes.

Une première étape correspondant à une perte de masse relativement lente dans un intervalle de température entre 200°C et 400°C, selon la composition des échantillons et le type de dégradation et après une certaine température on remarque une chute de masse très rapide et en fin de décomposition du matériau, un très faible pourcentage de résidu est observé.

D'après la littérature, en atmosphère inerte (N_2), la coupure aléatoire de chaînes a été reportée comme étant l'étape primaire de la dégradation du polyéthylène, elle est toutefois accompagnée par un processus de ramification des chaînes du polymère par un mécanisme radicalaire ; à partir de la figure III.16, il peut être conclu que la perte de masse en une seule étape du PEBD seul est le résultat d'un processus d'une scission de chaîne et celui d'une ramification qui se produisent simultanément durant sa dégradation.

Les températures caractéristiques des différents films PEBD en absence et en présence d'additifs pro-dégradants avant et après photo-oxydation et thermo-oxydation à 60°C et 70°C, obtenues à partir des thermogrammes ATG : les températures correspondants à 5% et 50% de perte de masse T_5 et T_{50} respectivement, température de fin de dégradation T_{END} et la température correspondant au maximum de perte de masse T_{max} ainsi que le pourcentage de résidu sont résumés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6.

En observant les résultats des trois tableaux III.4, III.5 et III.6, on peut remarquer que les échantillons de PEBD en présence de pro-oxydants avant et après vieillissement abiotique (thermo-oxydation à 60 °C et 70 °C et photo-oxydation) se décomposent à une température beaucoup plus basse que celle du PEBD pur. La température de décomposition initiale du PEBD (T_5) est aux environs de 400 °C alors que celle des films PEBD/pro-oxydants se situe entre 200 °C et 300 °C, elle dépend de la composition en additif pro-dégradant et le type de vieillissement auquel ces échantillons ont été soumis; ce qui indique que les films pro-oxydés se dégradent plus rapidement que le PEBD pur, ce déplacement de la température du début de dégradation vers les plus basses températures peut être attribué à la forte concentration en fragments de plus bas poids moléculaire (produits oxydés) générés par les différents films au cours des différents prétraitements abiotique (thermo-oxydation et photo-oxydation) sous l'effet catalytique des pro-oxydants. Ceci confirme l'efficacité des pro-oxydants dans l'amélioration du vieillissement du polyéthylène.

Tableau III. 4. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte (N₂) avant et après thermo-oxydation à 60°C

Film	Temps de Vieillessement (jours)	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	417,5	458,2	475,0	598,6	-0,06
	20	417,4	458,3	475,2	598,6	-0,04
F2	0	411,6	453,3	472,1	598,6	0,06
	20	396,1	460,6	481,9	598,6	1,42
F3	0	411,4	453,7	474,2	598,6	0,05
	20	274,2	460,4	484,2	598,6	1,84
F4	0	411,0	454,2	473,0	598,5	-0,01
	20	252,5	454,2	479,2	598,6	2,00
F5	0	416,3	453,3	470,2	598,6	0,13
	20	288,2	457,6	474,6	598,6	1,07
F6	0	418,0	456,1	473,8	598,6	0,16
	20	418,0	456,1	473,8	598,6	0,16

Tableau III. 5. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte (N₂) avant et après thermo-oxydation à 70°C

Film	Temps de Vieillessement (jours)	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	417,5	458,2	475,0	598,6	-0,06
	20	417,4	458,3	475,2	598,6	-0,04
F2	0	411,6	453,3	472,1	598,6	0,06
	20	260,5	462,3	476,9	598,6	5,09
F3	0	411,4	453,7	474,2	598,6	0,05
	20	231,3	450,4	479,8	598,6	4,78
F4	0	411,0	454,2	473,0	598,5	-0,01
	20	250,8	449,8	479,3	598,6	1,95
F5	0	416,3	453,3	470,2	598,6	0,13
	20	241,4	444,4	471,3	598,6	0,51
F6	0	418,0	456,1	473,8	598,6	0,16
	20	418,0	456,1	473,8	598,6	0,16

Tableau III. 6. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte (N₂) avant et après photo-oxydation

Film	Temps de vieillissement [Heure]	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	417,5	458,2	475,0	598,6	-0,06
	51	384,0	445,9	468,2	598,6	-0,57
F2	0	411,6	453,3	472,1	598,6	0,06
	51	345,6	457,0	474,8	598,6	0,22
F3	0	411,4	453,7	474,2	598,6	0,05
	51	294,0	454,0	474,4	598,6	0,58
F4	0	411,0	454,2	473,0	598,5	-0,01
	51	301,9	454,7	474,2	598,6	-0,01
F5	0	416,3	453,3	470,2	598,6	0,13
	51	283,3	453,9	475,1	598,6	0,22
F6	0	418,0	456,1	473,8	598,6	0,16
	51	337,1	459,2	478,9	598,6	0,67

Il a été également constaté que T_{onset} se déplace vers les plus basses températures avec l'augmentation de la concentration en stéarate de cobalt, ces températures sont de 231,3 °C, 250,4 °C et 241,4 °C pour les échantillons les plus concentrés en cobalt soient **F3**, **F4** et **F5** respectivement, après 20 jours de thermo-oxydation à 70°C et elles sont de 294 °C, 301,9 °C et 283,3 °C après 51 heures de photo-oxydation, ceci a entraîné par conséquent l'augmentation du ΔT ($T_{\text{END}} - T_5$), ceci indique aussi que la dégradation nécessite des périodes de temps relativement plus longues.

Une augmentation du pourcentage de résidu a été également observé, l'échantillon **F3** avait un résidu de 0,05% avant vieillissement, après thermo et photo-oxydation il est de 4,78 et 0,58% respectivement, le même phénomène a été constaté avec les films **F4** et **F5**. Ceci correspond à une augmentation de la production de charbon (produits carbonisés) durant le processus de décomposition thermique. Ces résultats suggèrent que l'addition de pro-oxydant induit certains changements de la structure du PE durant la préparation des films à l'état fondu et/ou prétraitement abiotique, dans les deux processus il y a présence d'oxygène, ce qui modifie leur mécanisme de pyrolyse [14].

Il est évident, d'après les résultats obtenus que les échantillons les plus concentrés en fragments de bas poids moléculaires (**F3**, **F4** et **F5**) c'est-à-dire ceux qui ont subi une importante dégradation durant les prétraitements, sont les premiers qui commenceront à perdre du poids ; dès le début de l'expérience aux environ de 200 °C et par conséquent ceux sont ces films qui sont les moins stables thermiquement.

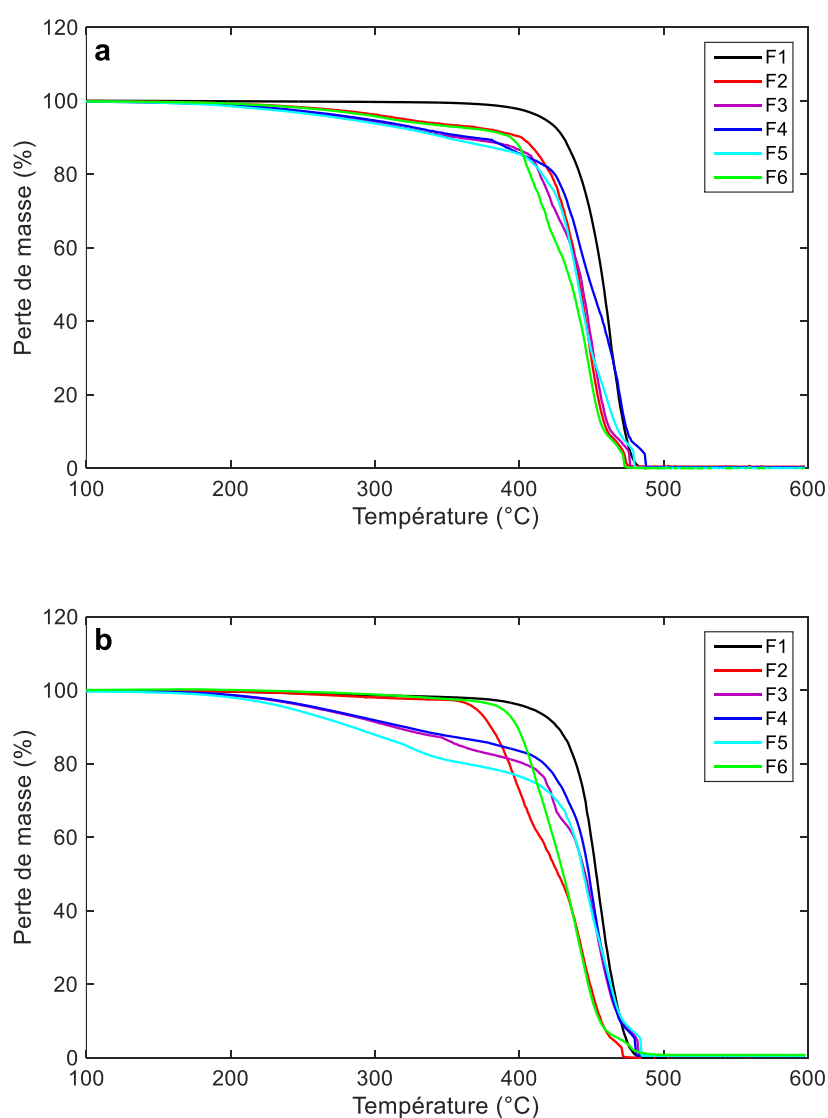
Pour confirmer l'effet catalytique des stéarates de cobalt, de fer et de leurs mélanges, la même expérience a été refaite sur les mêmes échantillons mais en atmosphère oxygénée.

Les courbes ATG obtenues des six films PEBD et PEBD/pro-oxydants exposés à une thermo-oxydation à 60 °C et 70 °C et à une photo-oxydation sont représentés par la figure III.16.

Il est clairement montré par la figure III.16, que la décomposition thermique de tous les échantillons en présence et en absence de pro-oxydants se produit comme en atmosphère inerte ; en une seule étape pour le PEBD pur, toutes les courbes présentent un plateau relativement long où aucune réduction de masse n'est observée, après une certaine température dépendant du type de dégradation, on remarque une rapide perte de masse et en fin de décomposition un très faible résidu est obtenu. Alors que les échantillons de PE

mélangé aux pro-oxydants, se décomposent en deux étapes. Dans la première étape, la chute de masse se fait avec une faible vitesse à partir de 200°C, suivie d'une seconde étape où on observe une brusque chute de masse. La stabilité thermique des films PEBD est plus élevée que celle des films PEBD pro-oxydés. Il est bien connu que la dégradation du polyéthylène dans l'air se produit par réaction avec l'oxygène, ce qui entraîne une dégradation exothermique vers 400°C [15] ; cela conduit à un processus de dégradation non stationnaire, qui ne montre aucun changement de température.

Pour les films thermo-oxydés, plus leur concentration en stéarates de cobalt est élevée et plus leur stabilité thermique est faible [15].



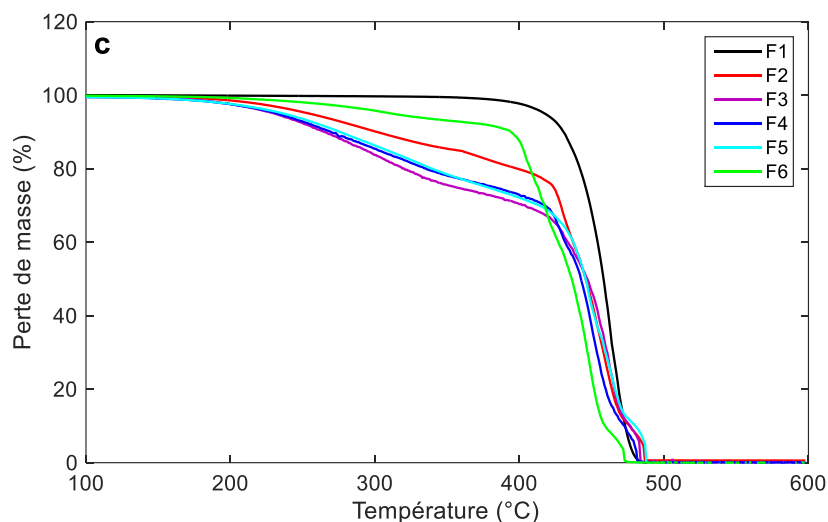


Figure III. 16. Thermogrammes ATG du PEBD et PEBD/pro-oxydants en atmosphère oxygénée (O₂): **a)** photo-oxydés; **b)** thermo-oxydés à 60°C; **c)** thermo-oxydés à 70°C

Les tableaux III.7, III.8 et III.9 illustrent les températures caractéristiques et le pourcentage de résidu à la température maximale de décomposition calculés à partir des courbes d'analyse thermogravimétrique ATG et de dérivé thermogravimétrique DTG.

La température correspondant à 5% de perte de masse de tous les films contenant des additifs pro-dégradants avant et après vieillissement est beaucoup plus faible par rapport à celle du PEBD pur, les films de PEBD et PEBD contenant des stéarates de fer sont très résistants à la décomposition thermique en comparaison avec les films PE avec stéarates de cobalt et mélange de stéarates de cobalt et de fer, ces derniers ont une stabilité thermique très faible, principalement ceux qui ont subi un vieillissement thermo-oxydatif, ce qui indique que leur degré de dégradation est plus élevé et par conséquent leur concentration en produits d'oxydation tels que les alcools, les cétones, les alcanes et les alcènes est plus forte ; tous ces composés ont une faible température de décomposition. La plus faible stabilité thermique a été donnée par les échantillons **F5**, **F3** et **F4** avant et après vieillissement.

Tableau III. 7. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère oxygénée avant et après thermo-oxydation à 60°C

Film	Temps de Vieillessement (jours)	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	407,1	453,4	470,7	598,6	-0,09
	20	407,4	453,3	470,2	598,6	-0,10
F2	0	390,5	425,8	449,9	598,6	-0,21
	20	387,7	430,4	458,7	598,6	0,76
F3	0	379,4	426,1	455,3	598,6	0,42
	20	260,5	445,5	466,8	598,6	0,56
F4	0	372,0	419,4	446,9	598,5	0,16
	20	241,5	444,4	469,6	598,6	0,51
F5	0	394,5	435,7	453,9	598,6	0,37
	20	262,8	448,2	467,7	598,6	0,55
F6	0	369,5	426,6	458,8	598,6	-0,09
	20	369,5	426,6	458,8	598,6	-0,04

Tableau III. 8. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère oxygénée avant et après thermo-oxydation à 70°C

Film	Temps de Vieillessement (jours)	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	407,1	453,4	470,7	598,6	-0,09
	20	407,4	453,3	470,2	598,6	-0,10
F2	0	390,5	425,8	449,9	598,6	-0,21
	20	254,3	445,8	483,2	598,6	0,59
F3	0	379,4	426,1	455,3	598,6	0,42
	20	230,5	446,5	470,1	598,6	0,12
F4	0	372,0	419,4	446,9	598,5	0,16
	20	232,5	442,5	462,3	598,6	0,06
F5	0	394,5	435,7	453,9	598,6	0,37
	20	236,6	445,8	454,9	598,6	-0,27
F6	0	369,5	426,6	458,8	598,6	-0,09
	20	369,5	426,6	458,8	598,6	-0,04

Tableau III. 9. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère oxygénée avant et après photo-oxydation

Films	Temps de vieillissement (Heures)	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	407,1	453,4	470,7	598,6	-0,09
	51	353,0	429,7	452,8	598,6	-0,04
F2	0	390,5	425,8	449,9	598,6	-0,21
	51	320,7	441,9	460,8	598,6	0,41
F3	0	379,4	426,1	455,3	598,6	0,42
	51	287,1	443,3	461,7	598,6	0,17
F4	0	372,0	419,4	446,9	598,5	0,16
	51	294,0	449,5	479,5	598,6	0,26
F5	0	394,5	435,7	453,9	598,6	0,37
	51	280,6	440,8	467,3	598,6	0,09
F6	0	369,5	426,6	458,8	598,6	-0,09
	51	311,3	436,4	462,4	598,6	-0,05

En comparant les résultats de l'analyse ATG en atmosphère inerte et celle en présence d'air, on constate que la dégradation se produit à des températures plus basses en air qu'en azote, l'ajout de pro-oxydants dans la matrice du PE conduit à l'abaissement des températures caractéristiques des films PEBD/pro-oxydants et par conséquent leur stabilité thermique diminue, ces résultats confirment l'efficacité des additifs pro-dégradants dans l'amélioration de la vitesse de dégradation.

On remarque aussi une très faible augmentation du résidu ceci peut être attribué à la formation d'oxydes polymériques en fin de décomposition.

III.2. Vieillessement naturel des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants

Les cinq échantillons de PEBD/antioxydant contenant des additifs pro-dégradants (cobalt, fer et mélange cobalt et fer à différentes compositions) ainsi que l'échantillon pur de PEBD/antioxydant préparés, ont été exposés au vieillissement naturel pendant 6 mois (20 mars au 21 septembre) jusqu'à leur fragilisation et changement de couleur.

Afin de connaître le comportement de ces échantillons en environnement naturel et d'essayer d'étudier leur oxydation et l'effet de l'ajout d'additifs pro-dégradants sur la vitesse d'oxydation ; tous ces films naturellement vieillis ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses.

III.2.1. Caractérisation structurale

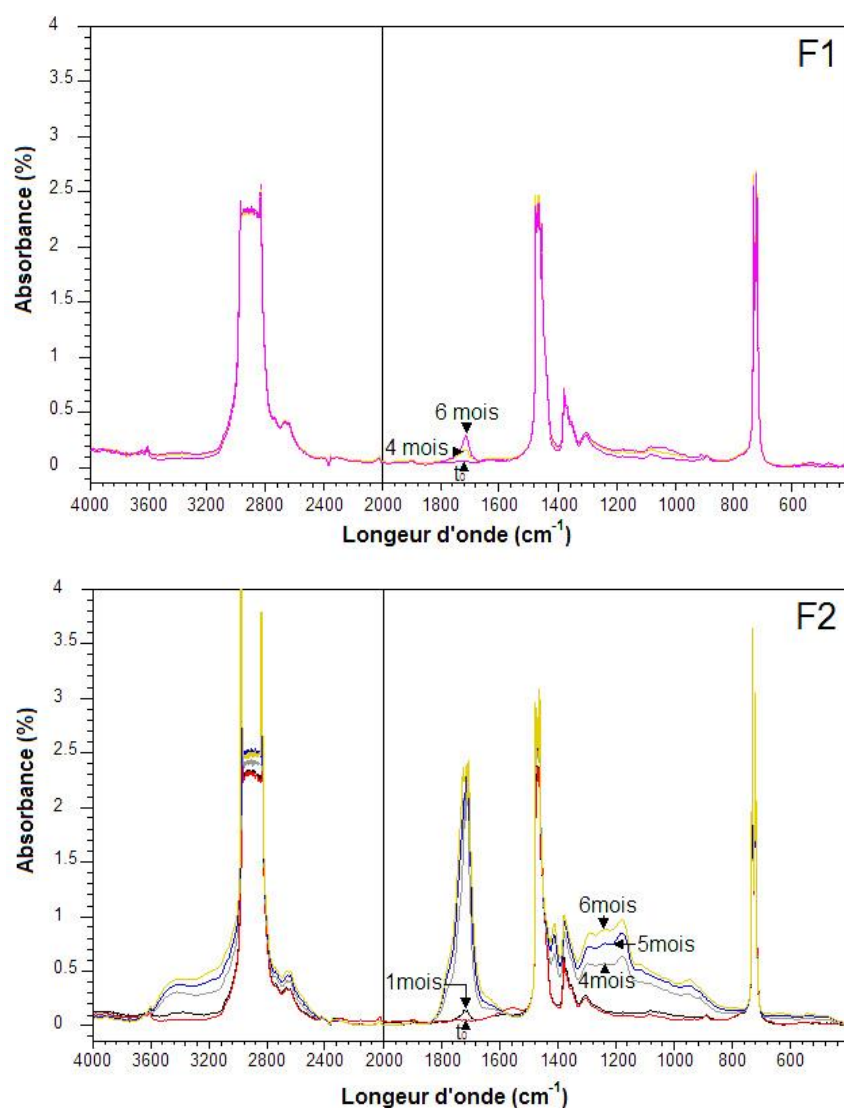
III.2.1.1. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IR-TF)

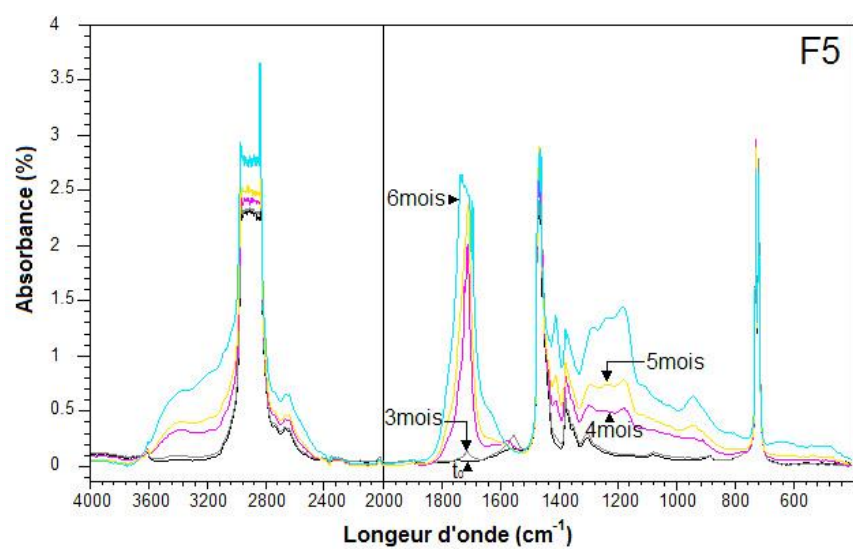
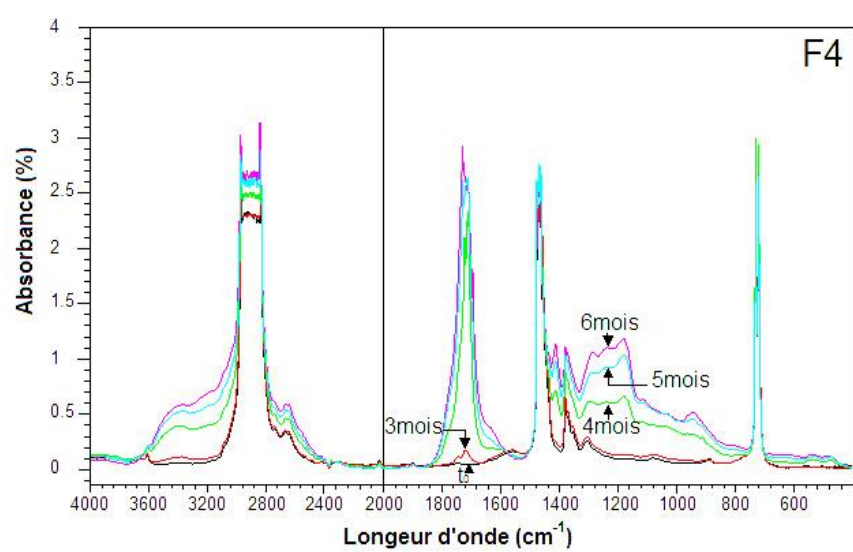
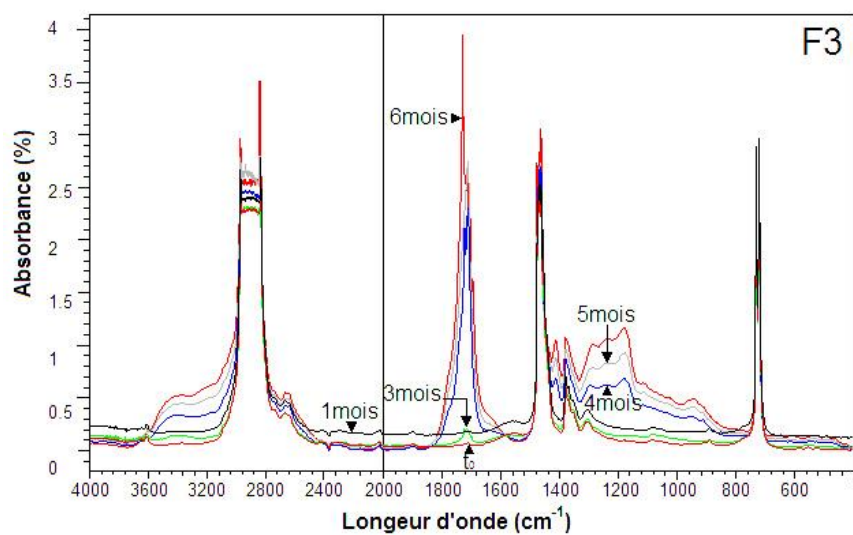
La spectroscopie infrarouge est la première technique que nous avons utilisée. Cette technique d'analyse qui est l'une des plus employées dans l'étude du vieillissement des polymères permet d'obtenir des informations chimiques sur le matériau, dans notre cas nous sommes intéressés à l'étude des produits de dégradation dans les régions carbonyles et vinyliques [15,16]. L'étude de l'évolution des produits de dégradation de type vinyle ou carbonyle donne une bonne indication quant à l'avancement du vieillissement des polymères. En particulier certains travaux ont montré que la quantité de carbonyle peut être directement corrélée avec le degré de dégradation du polyéthylène [15, 17].

Les spectres IR des différents films PEBD/antioxydant et PEBD/ antioxydant/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement sont représentés par la figure III.17, des changements

apparents sont observés sur tous les spectres en fonction du temps de vieillissement, impliquant la formation de nombreux nouveaux pics résultant de l'oxydation du PE.

Après six mois de vieillissement naturel, une importante augmentation de l'absorption des pics de la région carbonyle et de la région vinyle des spectres des films contenant des additifs pro-dégradants, en comparaison avec ceux des films de PE pur est observée. On remarque également, un élargissement du pic vers 3400 cm^{-1} dû à la présence de groupe hydroxyle (OH) intermoléculaire sur la chaîne du PEBD (fig. III.17) ; indiquant ainsi un haut degré d'oxydation des films avec pro-oxydants et l'effet de ces derniers sur l'oxydation du PE. Différents travaux ont montré que la dégradation environnementale du PEBD peut être améliorée par l'utilisation de pro-oxydants [18-20].





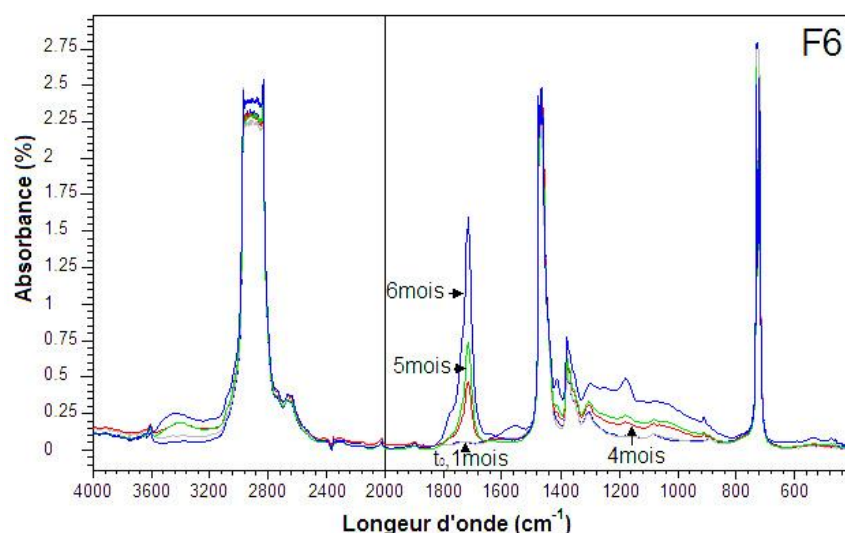
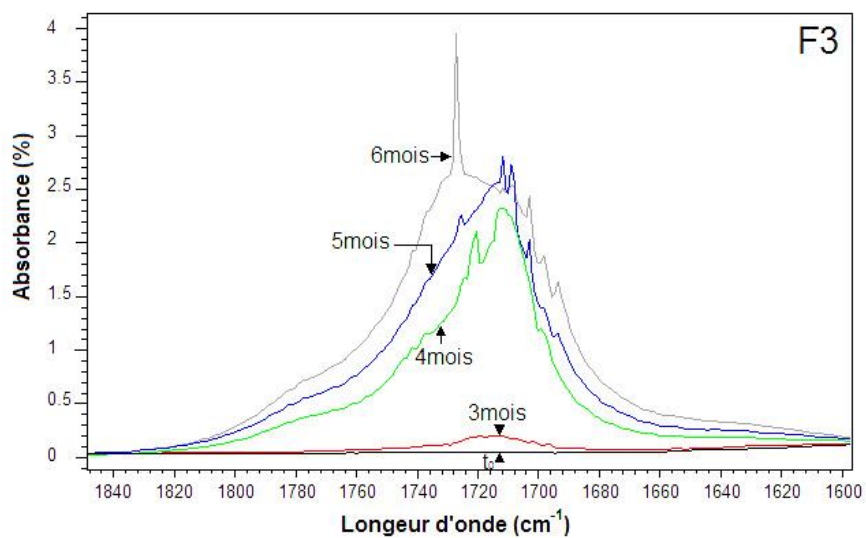
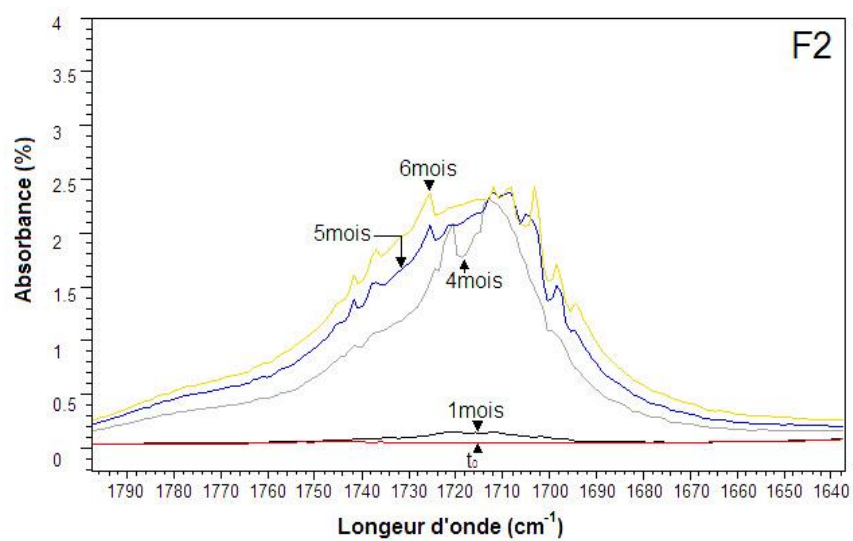
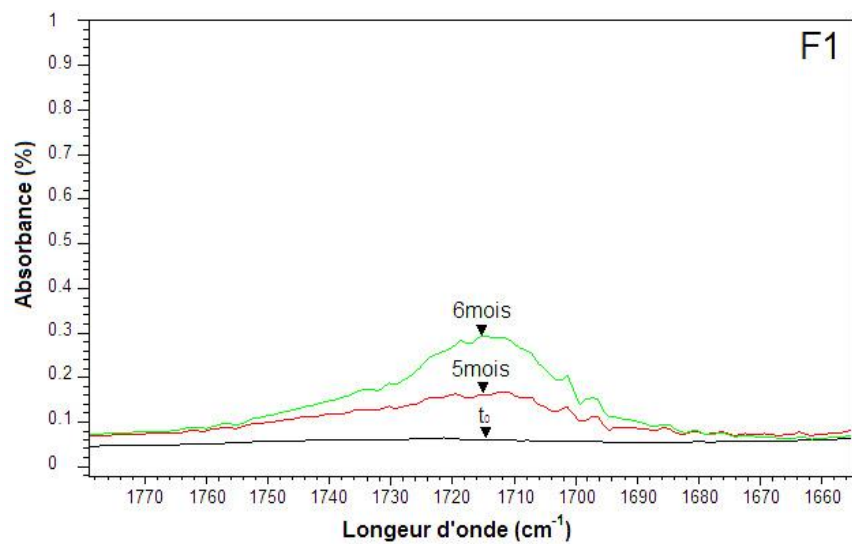


Figure III. 17. Spectres IR-TF des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel

Les pics vers 1710 , 1720 , 1740 , 1780 cm^{-1} , correspondants à la région carbonyle (acide, cétone, ester et lactones) et vers 1415 et 1170 cm^{-1} à la région vinyle (insaturation, vibration des liaisons C-O-C,...) sont les principaux pics pouvant décrire l'oxydation naturelle du PE.

Les plus significatifs changements des spectres IR-TF en fonction du temps de vieillissement naturel sont enregistrés dans la région carbonyle, comme illustrés par la figure III.18. En examinant cette région entre 1800 et 1680 cm^{-1} de tous les spectres, on constate que tous les pics de cette région possèdent la même forme avec des épaulements et qu'ils évoluent tous d'une façon similaire avec le temps d'oxydation; confirmant ainsi la formation de nombreux et différents produits oxygénés comme résumé par le schéma de la figure I.9.

Le maximum d'absorption peut être assigné aux acides carboxyliques (1700 cm^{-1} - 1710 cm^{-1}) et cétones (1715 cm^{-1} - 1720 cm^{-1}) comme étant les majeurs produits de dégradation suivis par les esters (1720 cm^{-1} - 1740 cm^{-1}) [16,18].



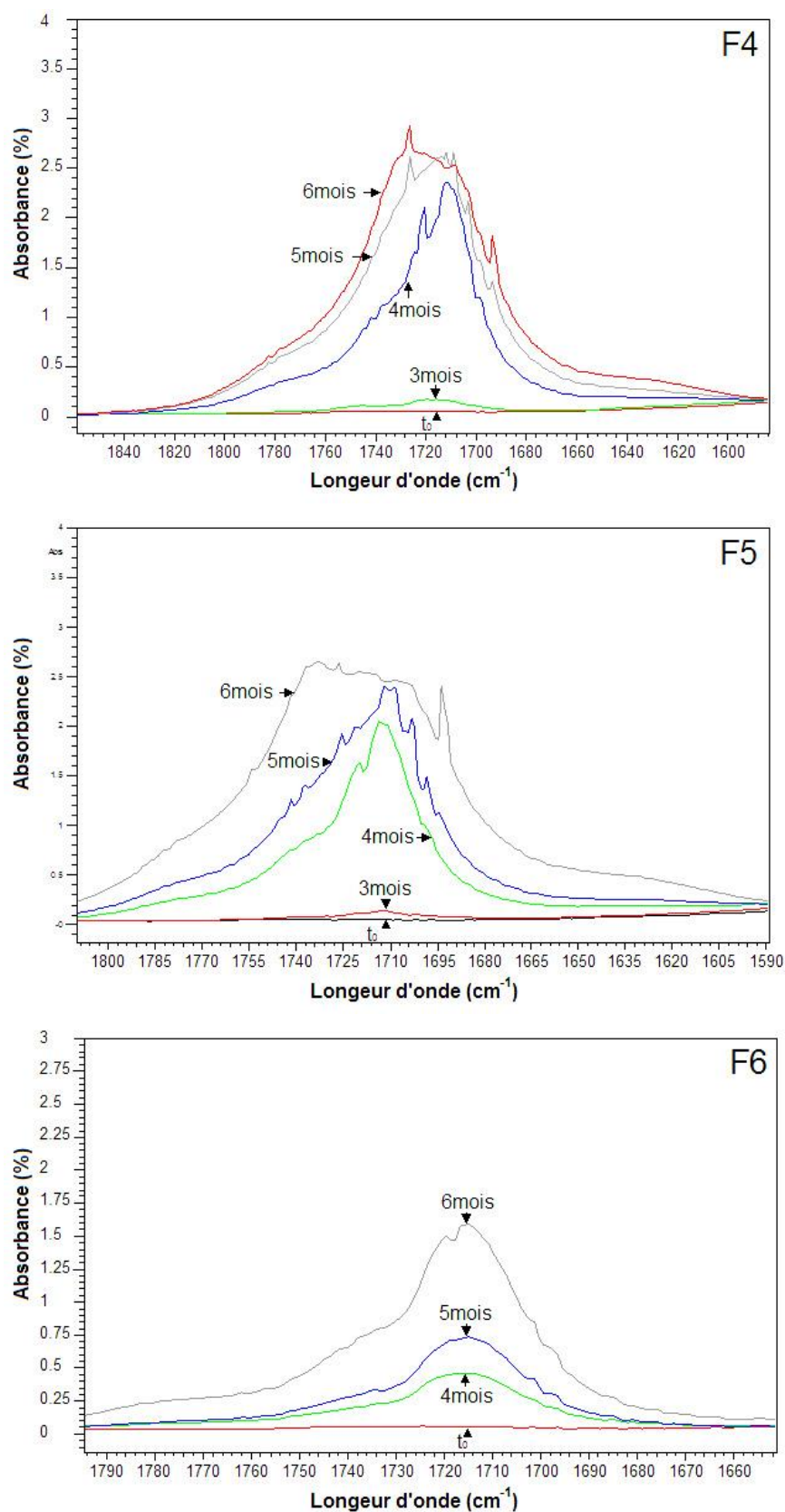
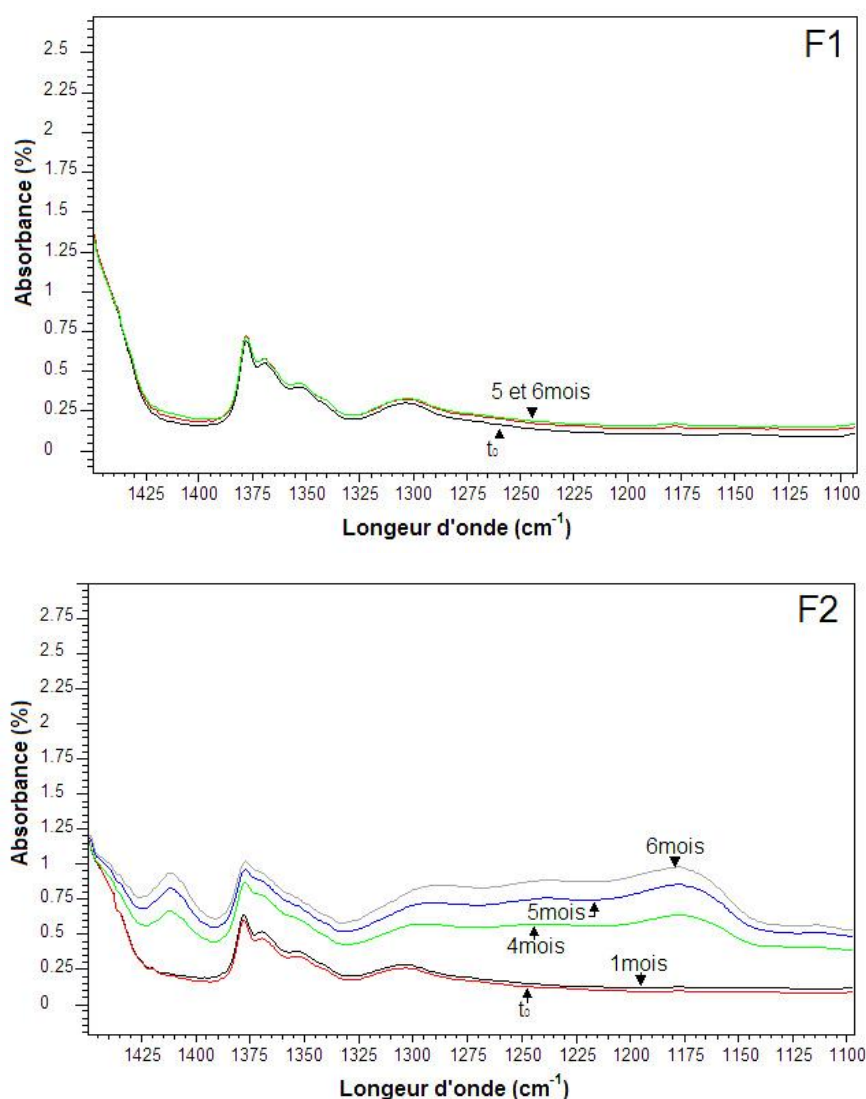
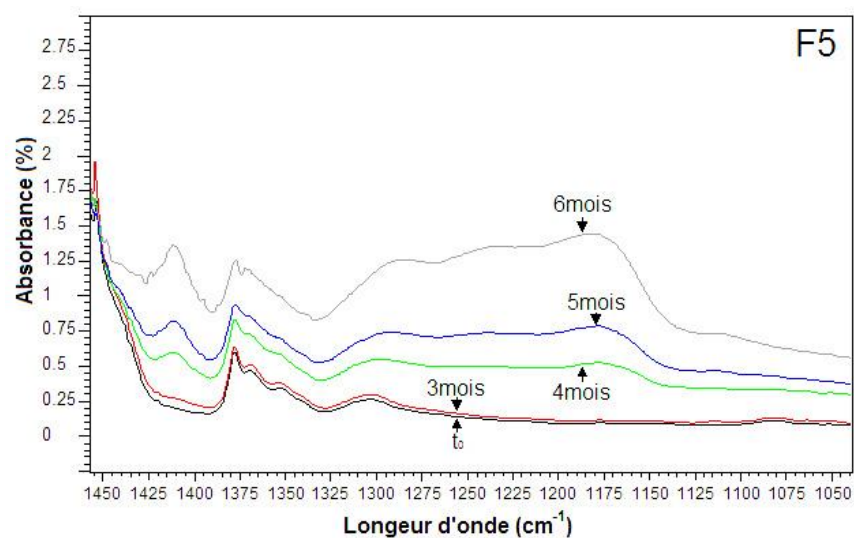
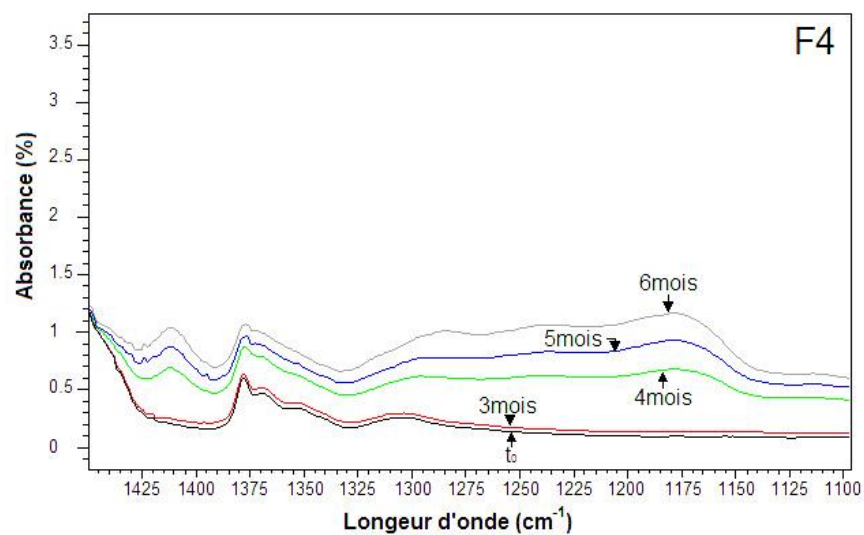
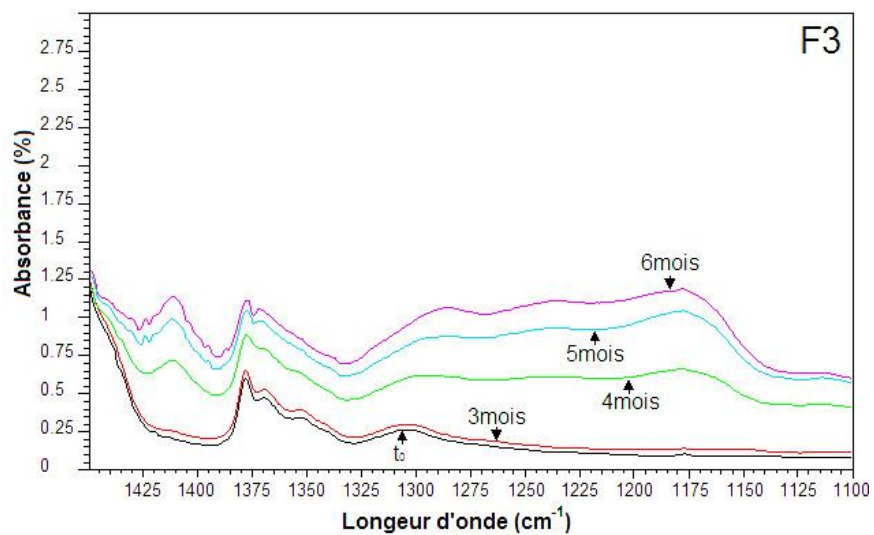


Figure III. 18. *Domaine carbonyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel*

En plus de l'apparition de nouveaux pics dans la région des carbonyles, on remarque aussi des changements relativement importants dans la région vinyle entre 1100 cm^{-1} et 1425 cm^{-1} (figure III.19).

L'absorbance des bandes vers 1177 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} assignées aux différentes vibrations d'élongation des liaisons C-O-C des groupes esters ; la présence et l'accroissement de l'intensité de ces deux pics indique la formation et l'augmentation de la concentration des groupes esters dans les films en fonction du temps de vieillissement naturel; plus la concentration en cobalt est forte et plus ces deux pics sont intenses. Ces deux derniers pics sont inexistant dans les spectres correspondants aux films sans pro-oxydants (**F1**). On constate aussi l'existence d'une absorbance vers 1425 cm^{-1} qui indique la présence de groupe méthylène α adjacent au carbonyle, ester ou cétone et une autre vers 910 qui pourra être attribuée à la formation de nouvelles insaturations vinyliques ($\text{CH}_2 = \text{CH}^{\sim}$) [21].





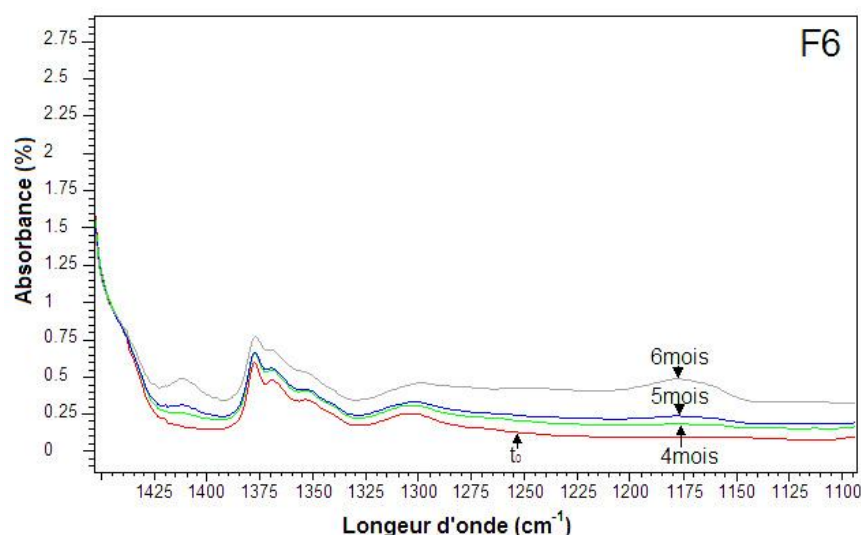


Figure III. 19. *Domaine vinyle du spectre IR-TF des films PEBD et PEBD/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel*

L'exposition des polyoléfines à l'oxygène, particulièrement aux hautes températures ou en présence de la lumière du soleil conduit à leur oxydation, d'après la figure III.20, les films **F3** (1% Co / 1% Fe) sont les plus sensibles à l'oxydation naturelle suivis des films **F4**, on peut aussi remarquer que les films contenant un mélange de stéarates de cobalt et de fer sont plus oxydés que ceux contenant un seul type de pro-oxydant à la fois (**F5** et **F6**).

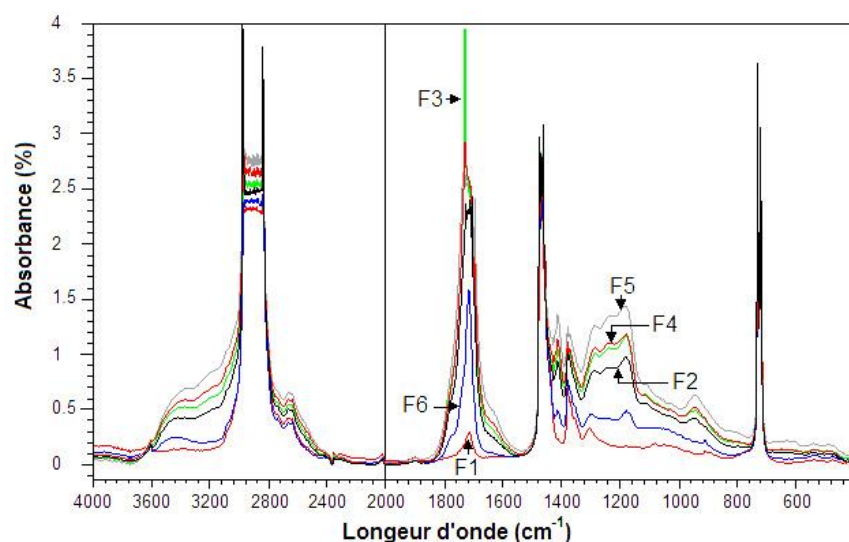


Figure III. 20. *Spectre IR-TF des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/pro-oxydants après 6 mois de vieillissement naturel*

La formation de groupes carbonyles dépend des différents facteurs environnementaux et de la présence d'additifs dans les polyoléfines. La figure III.21, montre l'évolution de l'indice carbonyle (IC) en fonction du temps de vieillissement naturel du PEBD et PEBD/pro-oxydants. L'indice carbonyle des films PEBD avec additifs pro-dégradants est beaucoup plus

élevé comparé à celui des films PEBD qui reste très faible jusqu'à 3 mois d'exposition à l'environnement naturel, à partir de ce temps, une très faible augmentation est constatée, ceci pourra être une indication d'une très faible oxydation du PEBD en absence de pro-oxydants.

L'évolution de l'indice carbonyle mesuré à différents temps durant les 6 mois d'exposition au vieillissement naturel des films PEBD/pro-oxydants augmente rapidement après un temps d'induction variant entre 10 jours et 1 mois, selon le type des pro-oxydants et leurs mélanges présents dans la matrice du PE, cette période correspond probablement au temps de consommation de l'antioxydant.

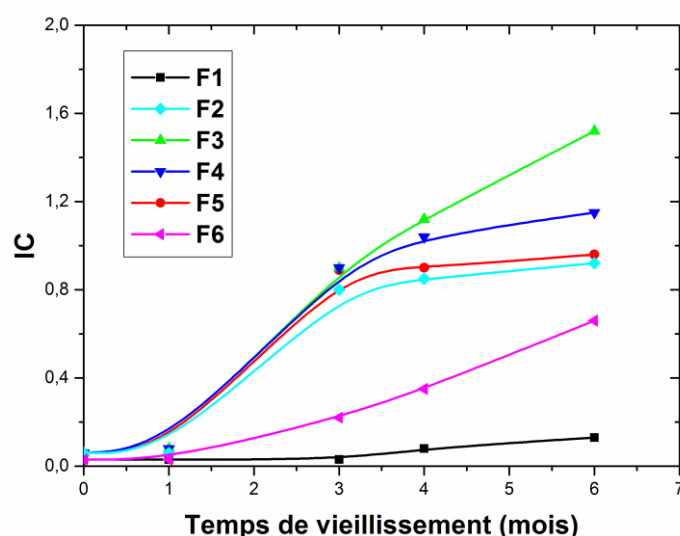


Figure III. 21. Evolution de l'indice carbonyle des films PEBD/antioxydant et PEBD/antioxydant/pro-oxydants en fonction du temps de vieillissement naturel

La vitesse initiale de l'augmentation du IC des films PEBD contenant les stéarates de cobalt et les différents mélanges de stéarates de cobalt, et de fer (**F5**, **F2**, **F3** et **F4**) est quasiment identique durant les deux premiers mois du vieillissement; au delà de cette période, la vitesse de l'évolution du IC des films **F5**, **F2** et **F4** augmente légèrement alors qu'elle reste élevée pour le PEBD mélangé à 1% Co et 1% Fe (**F3**). L'indice carbonyle du film PEBD/stéarates de fer évolue avec une faible vitesse, indiquant un faible effet catalytique des stéarates de fer pour l'oxydation naturelle par rapport à celui du cobalt et celui du mélange à concentration égale Co/Fe. L'évolution du IC la plus significative est donnée par les films PE à concentration égale en pro-oxydants (**F3**); ceci peut être dû à un effet synergique des pro-oxydants (Co et Fe) sous l'action des paramètres environnementaux tels que les UV, la température, l'oxygène, l'humidité...(facteurs abiotiques).

Au-delà des six mois de vieillissement naturel un changement de couleur et fragilisation des films exposés à l'environnement ont été observés.

III.2.1.2. Angle de contact

L'angle de contact est une indication de l'hydrophobicité ou de la mouillabilité de la surface, plus l'angle de contact est élevé et plus l'hydrophobicité est élevée.

L'effet de l'exposition des échantillons à l'environnement naturel durant une période de six mois, sur l'hydrophobicité de leurs surfaces est montrée par les résultats de la variation de l'angle de contact des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants avant et après vieillissement, illustré par le tableau III.10.

Tableau III. 10. *Variation de l'angle de contact θ° des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants avant et après vieillissement naturel*

Film	θ Initial (°)	θ Vieillissement naturel (°)
F1	102,00	92,72
F2	102,30	80,67
F3	103,30	79,24
F4	102,16	78,41
F5	102,05	76,87
F6	102,60	84,08

La diminution de l'angle de contact (tableau III.10) indique que la surface du polymère est devenue hydrophile, le vieillissement naturel a donc induit un effet significatif sur l'angle de contact de tous les films PEBD/pro-oxydants.

La variation de l'angle de contact du PEBD en absence de pro-oxydants soumis à l'environnement naturel est très faible, ce qui confirme l'effet des stéarates de fer, de cobalt ainsi que leur mélange sur le vieillissement abiotique.

En examinant les valeurs de l'angle de contact et éventuellement celles du travail d'adhésion (tableau III.10 et III.11) des films de PE pro-oxydés, on remarque que l'effet des pro-oxydants sur la diminution de l'angle de contact augmente avec l'augmentation de la concentration en stéarates de cobalt et un effet synergique peut être aussi remarqué avec les films contenant un mélange de pro-oxydants principalement les films **F3** et **F4** (valeurs de l'angle de contact et mouillabilité très proches).

Les stéarates de cobalt ainsi que les mélanges stéarates Co et Fe pourront donc accélérer d'une façon presque similaire la dégradation en environnement naturel du PEBD.

Tableau III. 11. Effet du vieillissement naturel sur le travail d'adhésion des films PEBD et PEBD/pro-oxydants avant (W_{adh0}) et après 6 mois de vieillissement naturel (W_{adhVN}).

Film	W_{adh0} (mJ/m ²)	W_{adhVN} (mJ/m ²)
	0	6 mois
F1	57,66	59,34
F2	57,29	84,60
F3	56,05	86,39
F4	57,29	87,42
F5	57,46	89,33
F6	56,92	80,30

Sous l'effet du rayonnement solaire et /ou de la chaleur en présence d'oxygène de l'air et des autres facteurs environnementaux tels que l'humidité ; les molécules des additifs pro-oxydants initient la formation de radicaux libres, ces derniers se combinent avec l'oxygène de l'air pour former des groupements polaires, tels que $-OH$, $C=O$, $COOH$ et COO^- , le long de la chaîne polymérique. Ceci provoquera une coupure aléatoire le long de la chaîne ou en extrémité de la chaîne du PEBD, ce qui altère la nature hydrophobe de la surface [22]. Ce processus est relativement lent avec le PEBD en absence de pro-oxydant et plus rapide en leur présence, le même phénomène est observé en oxydation accélérée.

Après vieillissement, l'énergie de surface (Tableau III.11) augmente en fonction du type de pro-oxydant et de sa concentration dans la matrice du PE. L'augmentation du travail d'adhésion (W_{adh}) de tous les échantillons vieillis est une indication de la modification de la surface des films de polyéthylène par les groupements chimiques d'hydrophobe en hydrophile avec une mouillabilité élevée, ceci n'est obtenu qu'avec le PE additivé confirmant encore l'effet des pro-oxydants sur la surface des films de PEBD.

La nature hydrophile permet aux microorganismes tels que les bactéries et les champignons de pénétrer à l'intérieur de la matrice du polymère en utilisant de l'eau comme milieu. D'après les résultats obtenus, les films avec additifs pro-dégradants pourront donner une meilleure biodégradabilité par rapport aux films de PE pur.

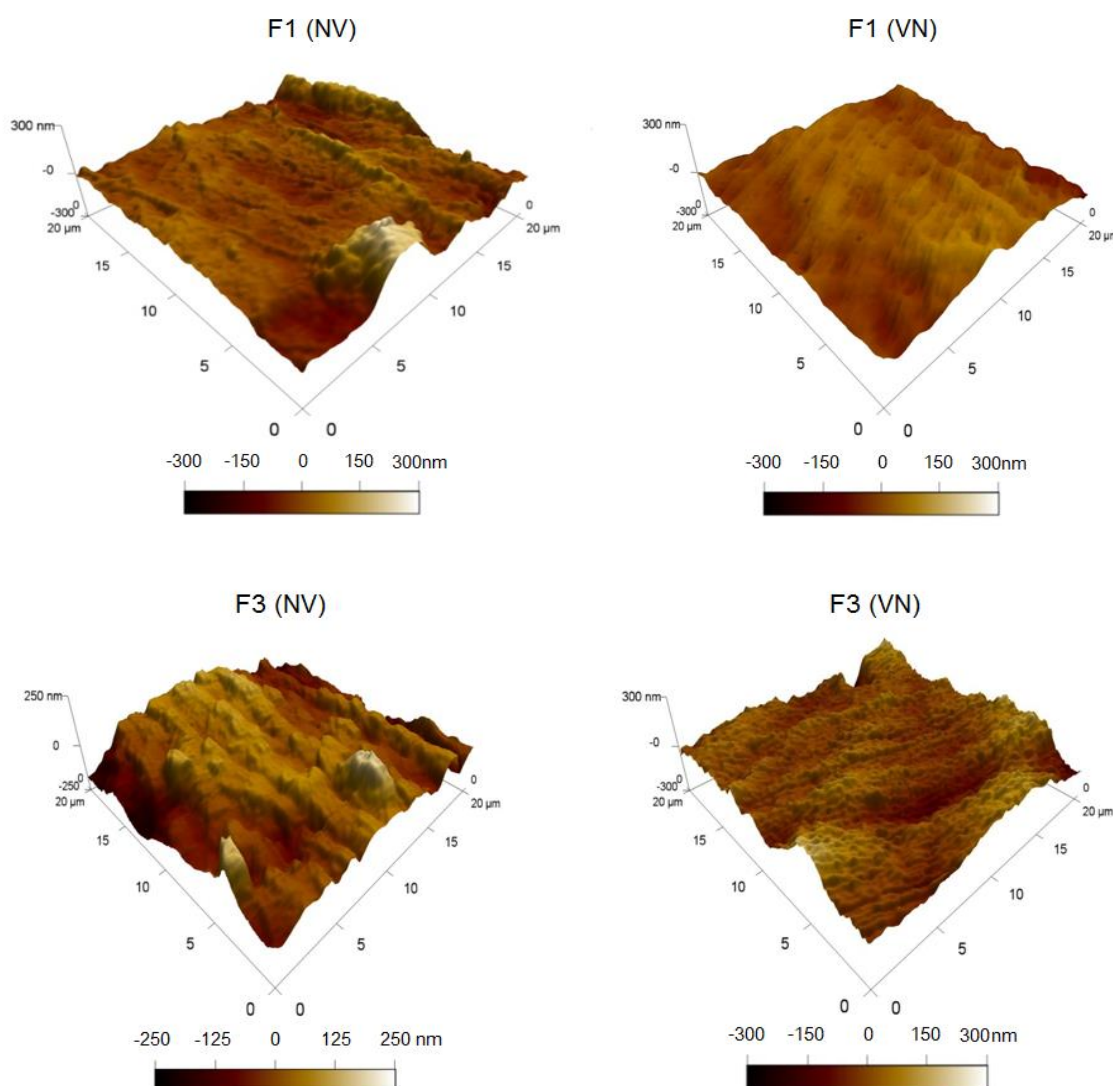
III.2.1.3.Caractérisation par microscopie à force atomique

La figure III.22 présente des images AFM qui montrent la différence entre les états de surface des films de PEBD et PEBD/pro-oxydants avant et après 6 mois de vieillissement naturels (exposition aux conditions environnementales). Ces images révèlent un effet

significatif des conditions environnementales sur l'état de surface des films de PEBD/pro-oxydants en comparaison avec celle des films de PEBD sans pro-oxydants, montrant ainsi l'effet positif de la présence de pro-oxydant dans les films de PE sur l'évolution de l'oxydation.

L'analyse AFM des échantillons de PE contenant des pro-oxydants a montré dans ces conditions de vieillissement, l'apparition de rugosités de petites dimensions, ces rugosités sont plus importantes dans le cas du matériau **F3** suivi des matériaux **F5** et **F6** avec apparition de quelques nodules de très faible taille. Nous pouvons supposer que ces nodules sont composés de fragments de chaînes polymères oxydées.

D'après les images AFM des figures III.13 et III.22, La surface des films de PEBD contenant des pro-oxydants est beaucoup plus affectée par les conditions accélérées (température et lumière) que par les conditions environnementales.



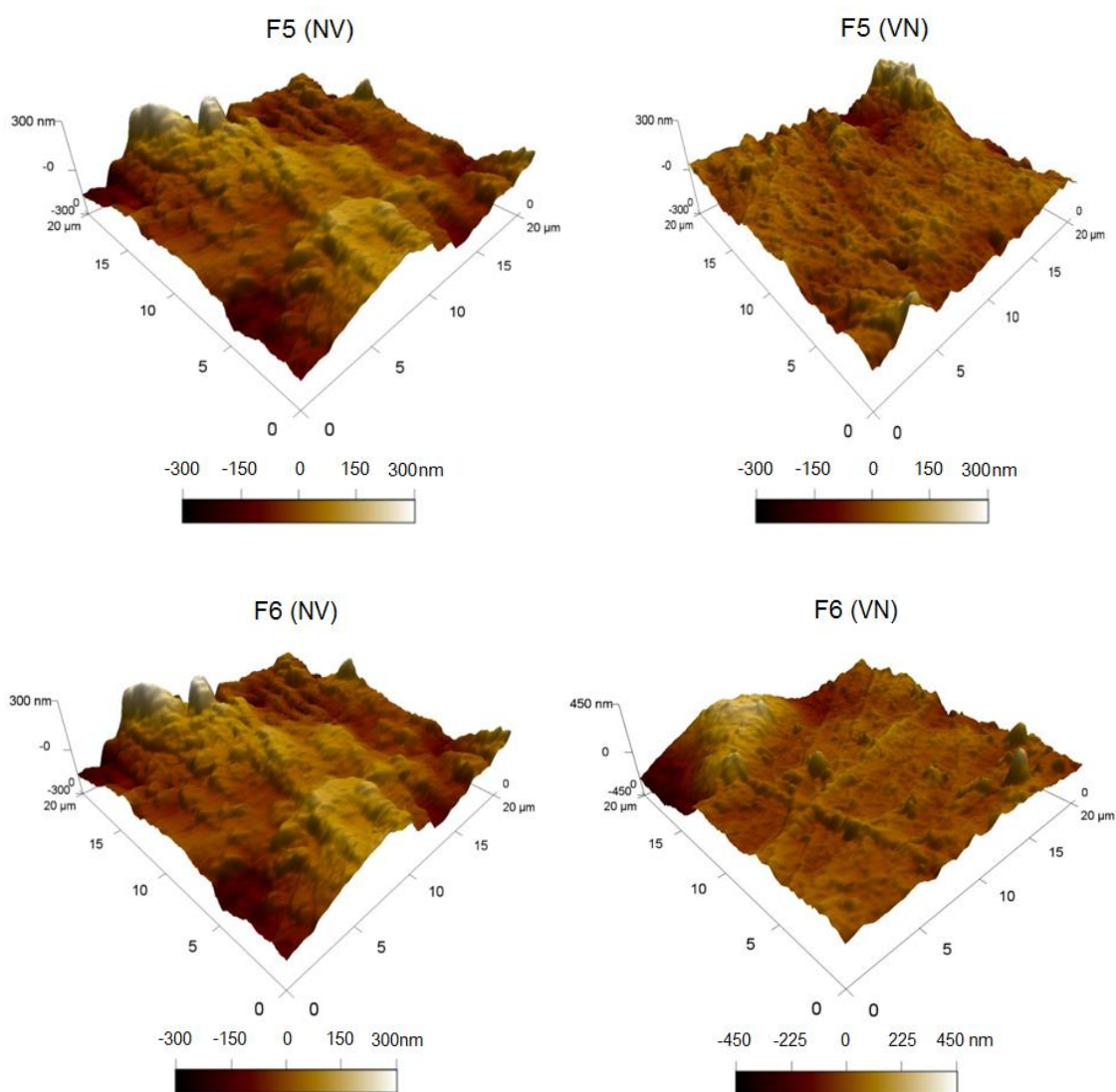


Figure III. 22. Micrographies en AFM de la topographie de la surface du PEBD et PEBD/pro-oxydants avant vieillissement naturel (NV) et après (VN)

III.2.2. Caractérisation thermique

Les films de polyéthylène avant et après dégradation naturelle, purs et avec pro-oxydants, sont étudiés par analyse thermique.

III.2.2.1. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par DSC

Une autre technique d'analyse complémentaire choisie pour mieux comprendre le comportement du polyéthylène basse densité avec ou sans additifs pro-dégradants exposés à l'environnement naturel est l'analyse enthalpique différentielle (AED).

Cette technique nous permet d'obtenir des informations sur la physique des échantillons et en particulier le taux de cristallinité ($\% \chi_c$) et la température de fusion (T_f). Elle nous

informera sur l'effet du vieillissement naturel sur ces deux caractéristiques très importantes du PE.

Les thermogrammes DSC de tous les films de PE après 6 mois de vieillissement naturel sont présentés par la Figure III.23. Ces thermogrammes montrent des transitions endothermiques dues au phénomène de fusion avec un unique pic dont le maximum se situe entre 107 °C et 113 °C selon la composition des films de PE et un faible épaulement apparaît sur les thermogrammes des films **F1** et **F6**, ceci peut être attribué à la formation de nouveaux cristallites par les macromolécules de faibles poids moléculaire générées par les scissions de chaînes durant le vieillissement naturel, ce phénomène est généralement appelé chimi-cristallisation [22].

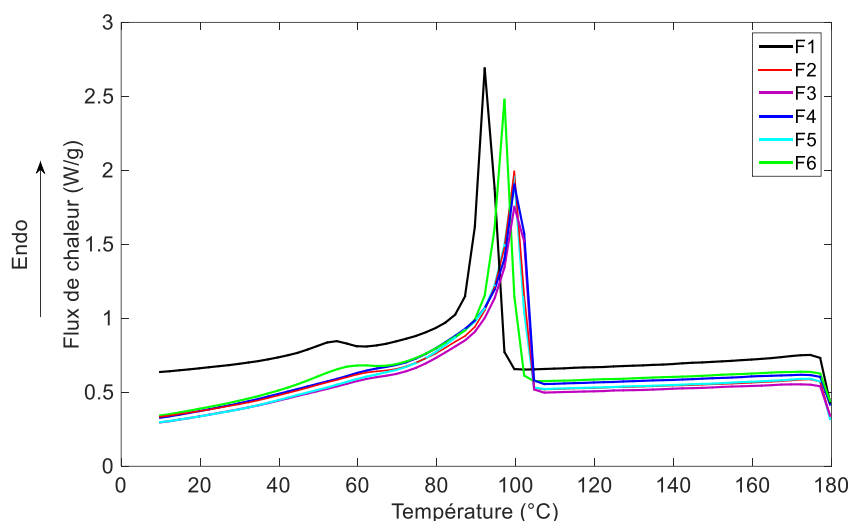


Figure III. 23. Thermogrammes DSC des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après 6 mois de vieillissement naturel

Les résultats de cette analyse thermique par DSC sont représentés par le tableau III.12. Une transition endothermique due au phénomène de fusion autour de 110 °C est observé pour le PEBD non vieilli et sans additif pro-dégradant. L'exposition de ces films à l'environnement naturel a provoqué le déplacement de cette transition vers les basses températures (107 °C). Cet abaissement de la température de fusion, indique l'endommagement des régions cristallines résultant de l'augmentation des défauts cristallins se produisant au cours de la dégradation oxydative, tels que les groupes oxygénés, les sites de ramification et les extrémités de chaînes, ce qui donne des cristallites de plus faible taille avec plus d'imperfections [11, 23].

Toute fois son taux de cristallinité a augmenté ; le même phénomène a été observé sous l'effet de la photo-oxydation.

Tableau III. 12. Variation de la température de fusion et du taux de cristallinité des films PEBD et PEBD/ pro-oxydants avant et après vieillissement naturel, obtenus par analyse DSC

Film	Initial		Vieillissement naturel	
	T _m (°C)	χ (%)	T _m (°C)	χ (%)
F1	109,9	36,50	107,7	45,89
F2	109,3	38,88	111,7	48,42
F3	108,8	37,16	110,8	49,23
F4	109,5	36,68	111,0	61,08
F5	109,1	36,00	112,1	58,28
F6	109,5	37,33	109,5	58,28

En examinant les résultats de la variation de la température de fusion et de la cristallinité des films PEBD avec pro-oxydants avant et après dégradation naturelle, illustrés par le tableau III.12, on constate une faible augmentation de la température de fusion de tous les films contenant des stéarates de cobalt et des mélanges de stéarates de cobalt et de fer, alors que celle des films de PE contenant uniquement les stéarates de fer n'a pas été affecté par le vieillissement naturel. Le taux de la cristallinité de tous les films de PE contenant les additifs pro-dégradants a augmenté significativement, cette augmentation est beaucoup plus prononcée dans le cas des films plus concentrés en cobalt qu'en fer (F4) ; toute fois la plus faible cristallinité est donnée par les films PEBD purs, ceci indique qu'ils sont les plus faiblement dégradés. L'augmentation du taux de cristallinité est le résultat de la diminution de la taille des molécules ce qui permet l'augmentation de la mobilité des chaînes permettant leur réarrangement et augmentant ainsi le taux de cristallinité [11].

III.1.2.1. Caractérisation des films PEBD et PEBD/pro-oxydants par ATG

L'analyse thermogravimétrique (ou ATG) est une méthode basée sur la perte de masse des échantillons en fonction de la température de décomposition. Elle donne accès à la température de début de dégradation ce qui permet également de déterminer la stabilité thermique des échantillons testés.

Elle est également, une méthode simple pour tester l'efficacité des additifs pro-dégradants, comme dans notre cas les stéarates de cobalt, de fer et leurs mélanges, dans l'augmentation de la vitesse de dégradation naturelle et éventuellement l'amélioration du taux de biodégradabilité des échantillons PEBD/ antioxydant.

D'après la figure III.24, on constate que l'allure générale de toutes les courbes ATG obtenues est similaire, démontrant un processus de dégradation en deux étapes, une première

étape qui correspond à une décomposition lente se produisant à une température qui se situe entre 200°C et 450°C selon la composition des films testés ; cette première étape est suivie d'une seconde étape pendant laquelle la perte de masse se fait avec une vitesse très élevée jusqu'à une dégradation complète au-delà de 500°C.

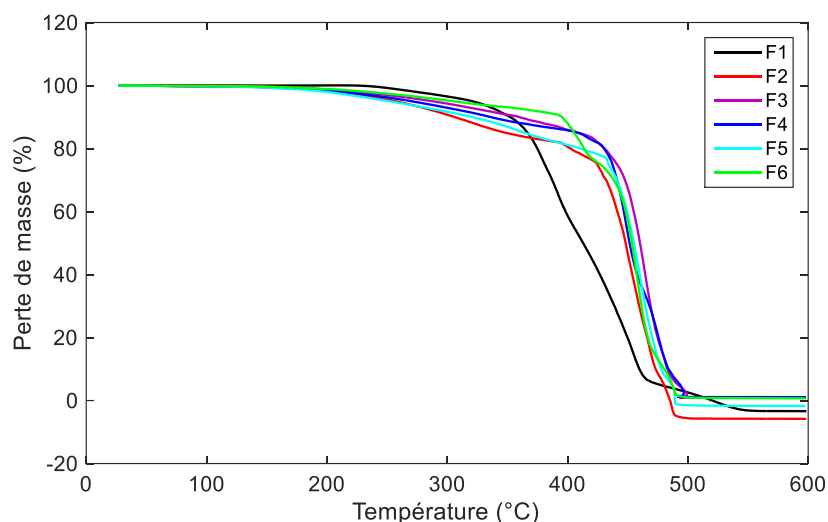


Figure III. 24. Thermogrammes ATG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants après 6 mois de vieillissement naturel

Les données de l'analyse thermogravimétrique, température du début de dégradation correspondant à 5% de perte de masse (T_5), celle correspondant à 50% de perte de masse (T_{50}), celle de fin de dégradation (T_{END}), celle du maximum de dégradation (T_{max}) et enfin le % de résidu en poids du PEBD et des mélanges PEBD/pro-oxydants, avant (0) et après 6 mois de vieillissement naturel sont résumées dans le tableau III.13.

L'exposition des échantillons de PEBD avec et sans additifs pro-dégradants à l'environnement naturel, a considérablement diminué la température du début de dégradation (T_5), en comparaison aux films non exposés ; donc les facteurs environnementaux ont un effet sur la tenue thermique du polyéthylène.

Le PE sans pro-oxydant a montré une stabilité thermique plus importante par rapport au PE pro-oxydé, donc les films de PE contenant les pro-oxydants se sont dégradés plus rapidement que ceux sans additifs, ce qui pourra constituer encore une indication de l'efficacité des pro-oxydants dans l'augmentation de la vitesse de dégradation abiotique du PEBD.

Tableau III. 13. Résultats de l'analyse TG/DTG des films PEBD et PEBD/pro-oxydants sous atmosphère inerte avant et après vieillissement naturel

Film	Temps de Vieillessement (mois)	T ₅ [°C]	T ₅₀ [°C]	T _{END} [°C]	T _{MAX} [°C]	Résidu (% poids)
F1	0	417,5	458,2	475,0	598,6	-0,06
	6	321,0	412,9	466,1	598,6	-3,38
F2	0	411,6	453,3	472,1	598,6	0,06
	6	287,8	448,2	490,8	598,6	0,86
F3	0	411,4	453,7	474,2	598,6	0,05
	6	257,8	460,2	481,3	598,6	-5,84
F4	0	411,0	454,2	473,0	598,5	-0,01
	6	270,7	451,6	491,1	598,6	1,07
F5	0	416,3	453,3	470,2	598,6	0,13
	6	252,0	455,1	457,6	598,6	-1,74
F6	0	418,0	456,1	473,8	598,6	0,16
	6	304,9	453,5	473,4	598,6	0,69

La température du début de dégradation des films PEBD/ Fe (**F6**) est plus élevée que celles des films PEBD/Co (**F5**) et PEBD/Co/Fe (**F2**, **F3** et **F4**), la différence de la température du début de dégradation des différents films varie entre 20°C et 50°C, cette différence indique que le vieillissement naturel du PE dépend du type de pro-oxydant et de leurs mélanges. Dans tous les cas, la stabilité thermique diminue, cette diminution est plus apparente dans le cas du PE contenant uniquement les stéarates de cobalt (**F5**), qui est très proche de celle du PEBD/1% Co/ 1% Fe (**F3**). Plus la concentration en cobalt dans les mélanges PEBD/antioxydant/pro-oxydants est élevée et plus le déplacement de ces températures vers les basses températures après dégradation naturelle est important (tableau III.13). Ceci confirme la capacité des stéarates de cobalt à catalyser le processus de dégradation du polyéthylène en se comportant comme photo et thermo initiateur en même temps.

Durant la mise en œuvre du polyéthylène en présence des stéarates de cobalt, certains composés intermédiaires peuvent être formés, qui pendant le vieillissement se décomposeront en premier et seront rapidement dégradés lors de la dégradation thermique au cours de l'analyse ATG.

Une augmentation de la masse du résidu a été également observée ; principalement dans le cas du PEBD contenant 1% Co et 1% Fe, ceci peut être attribué à la formation d'oxyde polymériques. Durant le processus de pyrolyse (carbonisation), la structure du polyéthylène se décompose en petites molécules intermédiaires qui peuvent réagirent et produire de courtes chaînes d'hydrocarbure liquides et gazeuses ; seulement, les très petites chaînes qui s'évaporent, quittent le creuset en premier et la balance enregistre la perte de poids [17, 15].

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre l'importance de l'ajout de pro-oxydant au polyéthylène basse densité dans l'amélioration de la vitesse et du degré de vieillissement abiotique à savoir la dégradation accélérée et naturelle, et l'effet de ce vieillissement sur les propriétés physico-chimique du polyéthylène.

La combinaison des différents résultats montre que la dégradation dépend des conditions de vieillissement et de la composition des films de polyéthylène/antioxydant en pro-oxydants. En effet, les cinétiques de dégradation sont différentes.

Les différents résultats obtenus sont par conséquent cohérents et démontrent que :

- Les trois types de dégradation du PEBD/antioxydant (photo-oxydation, thermo-oxydation et vieillissement naturel) en présence de pro-oxydants, impliquent des réactions de coupures de chaînes, de réticulation, de ramifications et de recristallisation
- Lors de la dégradation photo-oxydative, le phénomène principal mis en jeu est une réaction de surface entraînant une dégradation plus ou moins lente, quelle que soit la concentration des échantillons de PEBD en stéarates de cobalt et/ou de fer, toute fois les mélanges de pro-oxydants qui ont montré le plus d'effet sur le vieillissement sont les 2% Co et 1%Co/1%Fe.
- La thermo-oxydation à 70°C est plus rapide et plus significative que la dégradation en environnement naturel qui elle-même est plus rapide que la photo-oxydation (vieillissement accéléré).
- Les pro-oxydants utilisés améliorent d'une façon très importante la vitesse de dégradation
- Les stéarates de cobalt ont montré un effet catalytique très apparent dans les trois cas de vieillissement par rapport aux stéarates de fer qui ne sont efficaces qu'en photo-oxydation ou faiblement efficace en vieillissement naturel, toutefois mélangés au cobalt à différents pourcentages, leur effet augmente mais à différents degrés.
- Les films PEBD/antioxydant/1%Co/1%Fe se dégradent aussi rapidement et d'une façon aussi importante que ceux ne contenant que 2% de cobalt ; donc parmi les différents mélanges de pro-oxydants testés, le mélange le plus efficace dans l'amélioration de la vitesse et du degré de dégradation abiotique (accélérée et naturelle) du PEBD/antioxydant est celui à concentration équimolaire en additifs pro-dégradant (Co et Fe).

Références

- [1]: Qin, H., Zhao, C., Zhang, S., Chen, G., Yang, M., Photo-oxidative Degradation of Polyethylene/Montmorillonite Nanocomposite, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81: 497-500.
- [2]: Chiellini, E., D'antone, Baciú, R., Oxo-biodegradable Carbon Backbone Polymers- Oxidative Degradation of Polyethylene Under Accelerated Test Conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 2006a, 91: 2739-2747.
- [3]: Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., Degradation Profile of Polyethylene after Artificial Accelerated Weathering, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 385-397.
- [4]: Abrusci, C., Pablos, J.L., Marin, I., Epsi, E., Corrales, T., Catalina, F., Photodegradation and Biodegradation by Bacteria of Mulching Films Based on Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer: Effect of Pro-oxydant Additives, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126: 1664-1675.
- [5]: Gomes, L.B., Klein, J.M., Brandalis, R.N., Zeni, Mara., Zopas, B.C., Grisa, A.M.C., Study of Oxo-biodegradable Polyethylene Degradation in Simulated Soil, *Materials Research*, 2014, 17: 121-126.
- [6]: Albertsson, A.C., Andersson, S.O., Karlsson, S., The Mechanism of Biodegradation of Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 1987, 18(1): 73-87.
- [7]: Balasubramanian, S., Maruthamutu, S., Alik K., Palanisamy, N.V., Ragunathan, R., Influence of Thermal Oxidation on Surface and Thermo-Mechanical Properties of Polyethylene, *Journal of Polymer Research*, 2011, 18: 2175- 2184.
- [8] : Kim, B.K., Kim, K.S., Park, C.E., Improvement of Wettability and Reduction of Aging Effect by Plasma Treatment of Low-Density Polyethylene with Argon and Oxygen Mixtures, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2002, 16, 509-521.
- [9]: Nie, H.Y., Walzak, M.J., McIntyre, N.S., Atomic Force Study of UV/Ozone Treated Polypropylene Film, *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Edition Mittal, K. L, 2000, Vol. 2, 377-392.
- [10]: Teare, D.O.H., Ton, C., Bradley, R.H., Surface Characterization and Ageing of Ultraviolet-Ozone-Treated Polymers Using Atomic Force Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, 2000, 29(4) : 276-283.
- [11]: Novák, I., Popelka, A., Chodák, I., Sedláčik, J., Study of Adhesion and Surface Properties of Modified Polypropylene, Edition INTECH, 2012, 1-38.
- [12] : Kyrikou, I., Briassoulis, D., Hiskakis, M., Babou, E., Analysis of Photo-chemical Degradation Behaviour of Polyethylene Mulching Film with Pro-oxidants, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96: 2237-2252.
- [13]: Roy, P.K., Minna, H., Albertsson, A.C., Exploring the Biodegradation Potential of Polyethylene Through a Simple Chemical Test Method, *Journal of Polymer and the environment*, 2014, 22: 69-77.

-
- [14]: Craig, I.H., White J.R., Shyichuk A.V., Syrotynska, I., Photo-induced Scission and Crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE, *Polymer Engineering and Science*, 2005, 45(4): 579-587.
- [15]: Sunilkumar, M., Francis, T., Thachil, E.T., Sujith, A., Low Density Polyethylene-Chitosan Composites: A Study Based on Biodegradation, *Chemical Engineering Journal*, 2012, 204-206: 114-124.
- [16]: Martelli, S.M., Fernandes, E.G., Chiellini, E., Thermal Analysis of Soil-buried Oxo-biodegradable Polyethylene Based Blend, *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2009, 97: 853-858.
- [17]: Roy, P.K., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S.N., Choudhary, V., Thermal Degradation Studies of LDPE Containing Cobalt Stearate as Pro-oxidant, *Express Polymer Letter*, 2007, 1(4):208-216.
- [18]: Khabbaz, F., Albertsson, A.C., Rapid Test Methods for Analysing Degradable Polyolefins with Pro-oxidant System, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 2309-2316.
- [19]: Corti, A., Muniyasam, S., Vitali, M., Imam, S.H., Chiellini, E., Oxidation and Biodegradation of Polyethylene Films Containing Pro-oxidant Additives: Synergistic Effects of Sunlight Exposure, Thermal Aging and Fungal Biodegradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95 (6): 1106-1114.
- [20]: Abrusci, C., Pablos, J.L., Marin, I., Espi, E., Corrales, J., Comparative Effect of Metal Stearates as Pro-oxidant Additives on Bacterial Biodegradation of Thermal and Photodegraded Low Density Polyethylene Mulching Films, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2013, 83, 25-32.
- [21]: Pablos, J.L., Abrusci, C., Marín, I., López-Marín, J., Catalina, F., Espí, E., Corrales, T., Photodegradation of Polyethylenes: Comparative Effect of Fe and Ca-stearates as Pro-oxidant Additives, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 95: 2057-2064.
- [22]: Rajakumar K., Sarasvathy, A., Thamarai, C., Chitra, R., Vijayakumar, C.T., Effect of Iron Carboxylates on the Photodegradability of Polypropylene II. Artificial Weathering Studies, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123, 2968-2976.
- [23]: Ojeda, T., Freitas, A., Birck, K., Dalmolin, E., Forte, M.M.C., Rodrigo, J.S.J, Bento. F.M., Camargo, F.A.O, Degradability of Linear Polyolefins Under Natural Weathering, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96: 703-907.

CHAPITRE IV

Dégradation biotique

(biodégradation) du

PEBD/pro-oxydants;

Après dégradation

abiotique

La stratégie principale pour faciliter la désintégration et la dégradation abiotique en présence de pro-oxydants conduit généralement à la formation de macromolécules fonctionnelles, qui peuvent se couper sous un effet thermique et/ou photochimique à plusieurs reprises en fragments oxygénés de bas poids moléculaire. Ces fragments peuvent contenir des acides carboxyliques aliphatiques, des alcools, des aldéhydes, des esters et des cétones, qui peuvent favoriser la croissance microbienne et être absorbés à leur tour, par les micro-organismes.

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité peuvent être réalisées in vitro au laboratoire. Elles consistent à mettre le matériau en présence de micro-organismes ou inoculum et d'évaluer la libération de CO₂ ou la consommation de O₂ en mode aérobie ou le dégagement de méthane en mode anaérobie. Les méthodes d'essais in situ consistent à enfouir le matériau à analyser pendant un temps donné en sol ou en compost. Le taux de biodégradation est alors mesuré par consommation de l'oxygène (O₂), test de Sapromat, ou libération de dioxyde de carbone (CO₂), test de Sturm.

Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire, de bonne reproductibilité des résultats et de possibilité d'obtenir un résultat proche du terrain, nous avons choisi d'utiliser un test de respirométrie. Il existe à l'heure actuelle, de nombreuses méthodes respirométriques certaines utilisant des respiromètres, des bioréacteurs, des biomètres. Cependant, le laboratoire ne possédant pas le matériel requis, nous avons utilisé une méthode plus simple et moins coûteuse qui est une adaptation de la norme ASTM D5988-96 [1]. Suite à l'évaluation de l'oxydation abiotique du PEBD pro-oxydé, une autre étape à étudier à propos du devenir environnemental ultime de ces matériaux est l'estimation de la biodégradabilité dans différentes conditions :

- Evaluation du pouvoir dégradant des champignons sur les substrats, des tests exploratoires sur gélose, en boîte de Pétri, ont été menés. Ces tests normalisés sont faciles à mettre en œuvre et rapides. Les résultats obtenus selon cette méthode ne sont cependant pas concluants et ne permettent qu'un examen visuel, mais le paramètre des changements visuels peut être utilisé comme première indication de toute attaque microbienne.
- Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime en milieu aqueux des produits d'oxydation par dosage du dioxyde de carbone libéré (Sturm modifié selon la NF EN ISO 14852).

-
- Evaluation de la biodégradabilité aérobie dans le sol des produits d'oxydation par dosage du dioxyde de carbone libéré (ASTM modifié).

La mesure du dioxyde de carbone dégagé au cours d'un test peut s'accompagner d'analyses complémentaires comme l'analyse de l'état de surface par microscopie à force atomique (AFM), perte de poids et la spectrométrie infrarouge (IR-TF).

IV.1. L'envahissement fongique en boîte de Pétri

L'attaque microbienne commence généralement par la colonisation de la surface du polymère par les microorganismes.

En milieu pauvre (sans glucose) et à 30°C, l'examen visuel effectué au bout de 28 jours sur les fragments de polymères (**F1**, **F3**, **F5** et **F6**) obtenus après oxydation abiotique, exposés à une suspension de spores de champignons (figure IV.1), montre un développement fongique plus ou moins faible visible à l'œil nu. L'envahissement microbien est principalement concentré autour des films et des fissures résultants du traitement abiotique et moindre à l'intérieur des fissures ce qui suggère la migration des nutriments de bas poids moléculaire à la surface du polymère. L'envahissement est plus prononcé dans le cas des matériaux **F3** et **F5**.

La croissance des champignons à la surface des films a été également observée par microscope optique (figure IV.1), cette méthode apporte l'avantage d'un examen immédiat et rapide de la surface du film de PE.

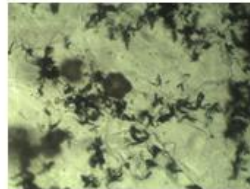
L'adhérence était dispersée, non uniforme, indiquant que la région amorphe du polymère était plus susceptible à l'adhésion microbienne et à la dégradation. Les champignons ont montré leur capacité à former un biofilm à la surface du PEBD oxydé ; le *penicillium* et l'*aspergillus Niger* sont plus actifs que le *fusarium*.

F1

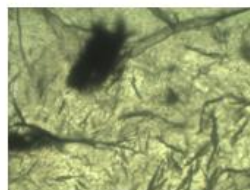
Sans champignon →



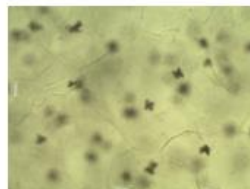
Penicillium →



Aspergillus niger →



Fusarium →

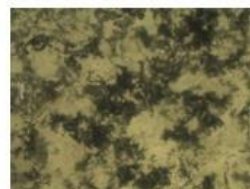


F3

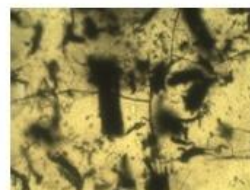
Sans champignon →



Penicillium →



Aspergillus niger →



Fusarium →



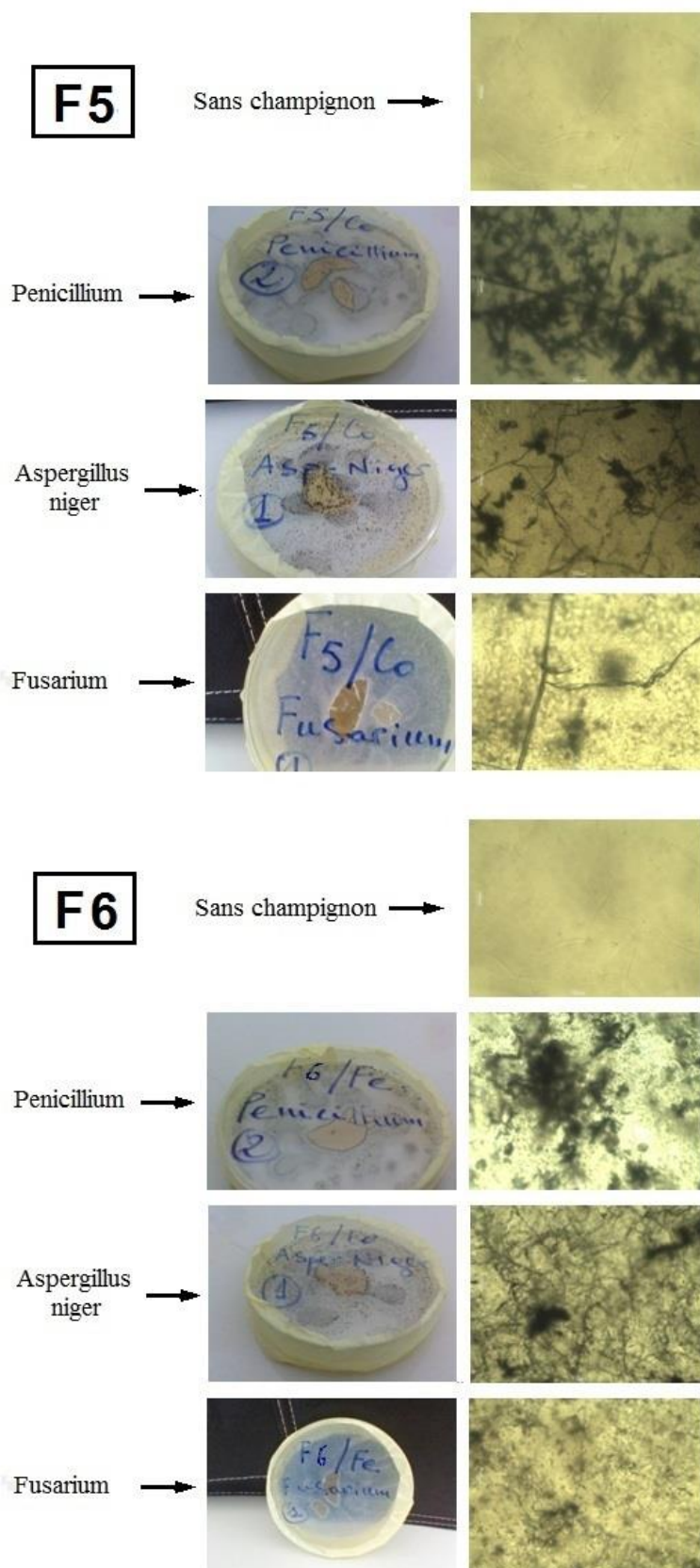


Figure IV. 1. Photographies montrant la croissance fongique sur les fragments de PEBD et de PEBD/pro-oxydants dans un milieu pauvre (sans glucose) à 30°C : observations visuelles (gauche) et au microscope optique (droite)

IV.2. Tests respirométriques

Parmi les tests possibles en laboratoire, nous avons retenu le test Stürm modifié et le test ASTM modifié (American Society for Testing and Materials).

La détermination de la teneur en carbone du matériau à tester s'impose afin de calculer le pourcentage théorique maximal de carbone organique pouvant être libéré sous forme de CO₂ (ThCO₂). Les teneurs en carbone des différents matériaux soumis à des tests respirométriques sont présentés dans le chapitre II, tableau II.3.

IV.2.1. Test Stürm modifié

Les matériaux sont testés selon les conditions expérimentales définies par la norme internationale ISO 14852 (Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux films en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré).

Les échantillons sont métabolisés par les microorganismes d'une suspension d'un mélange sol agricole cultivé /fumier de cheval sous forme de CO₂, de biomasse et/ou de produits résiduels. Le taux de minéralisation des films testés est déterminé par la quantité de CO₂ dégagée par la dégradation microbienne, et cumulée pendant toute la durée du test.

Les résultats moyennés sur deux essais reproductibles, sont ceux obtenus au cours des 120 jours d'incubation ; ils sont représentés sur la figure IV.2. Comme c'est évident à partir de la figure IV.2, la minéralisation du film **F3** démarre pratiquement instantanément, dès les premiers jours de test sans aucune phase de latence apparente; pour atteindre 12% de conversion en CO₂ au bout de 8 jours d'incubation dans le milieu liquide. Ceci peut être lié à la consommation de composés de bas poids moléculaire (chaînes courtes) résultants de l'oxydation abiotique, immédiatement disponibles, éventuellement extraits dans le milieu aqueux et facilement bioassimilables par les microorganismes présents dans le milieu minéral [2,3].

A partir de cette période, la phase de biodégradation dure 90 jours pour un taux maximal atteint de 34 %. Au delà de 90 jours, une phase de ralentissement de la biodégradation du matériau est observée et un taux de minéralisation de 36% est atteint après 120 jours de test.

La phase de ralentissement, 10 jour à 30 jours, pourrait correspondre au temps nécessaire à la décomposition des chaînes de PEBD, décomposition (oxydation) préalable à la bioassimilation, avant reprise d'une minéralisation plus importante [4].

Cependant, la biodégradation des échantillons **F1**, **F5** et **F6** a débuté avec la même vitesse, qui est considérablement plus faible que celle du film **F3** et une période de latence d'environ 5 jours. Comme pour le film **F3**, la biodégradation des matériaux **F5** et **F6** dure 90 jours avec une phase de ralentissement de dégagement de CO₂ et un taux maximal d'environ 40% ; au delà de 90 jours de test, la biodégradation devient plus lente (ralenti) et à 120 jours d'incubation dans le milieu liquide un pourcentage final de conversion des matériaux **F5** et **F6** en CO₂ de 43% et 45% respectivement est obtenu. Alors que pour le PEBD/antioxydant (**F1**) après une phase de latence, la biodégradation continue avec une faible vitesse sans aucune phase de ralentissement et avec une minéralisation finale à 120 jours d'incubation de 12% contre, 36% pour le **F3**, 43% pour le **F5** et 45% pour le **F6** [5].

En conséquence, la dégradation du PEBD résulte des chaînes oxygénées ayant des molécules plus petites et plus hydrophiles comme dans le cas du PE contenant du pro-oxydant, qui présentent une biodégradabilité beaucoup plus élevée que celle du polymère sans pro-oxydant ce qui confirme le rôle des pro-oxydants dans l'amélioration de la biodégradabilité des films de PEBD.

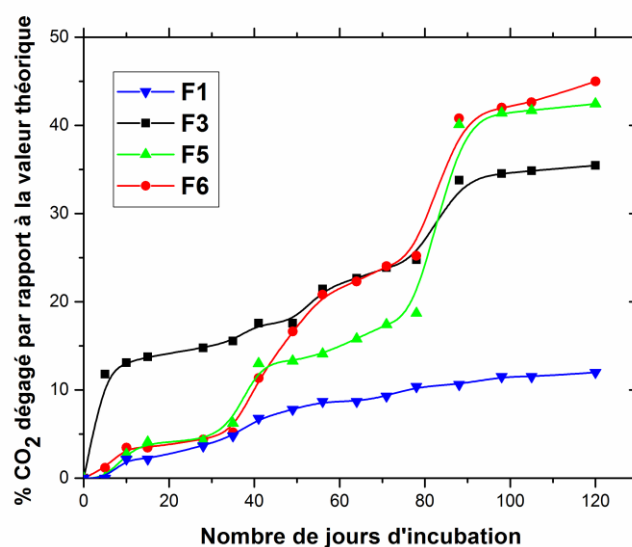


Figure IV. 2. Graphe montrant le % CO₂ dégagé par rapport à la valeur théorique des matériaux PEBD et PEBD/pro-oxydant: incubation en milieu aqueux (test respirométrique)

Les minéralisations les plus importantes sont observées avec les matériaux contenant les pro-oxydants, stéarates de cobalt, de fer et le mélange des deux à concentration égale ; donc des films les plus abiotiquement oxydés, ce qui pourrait être une indication de l'effet synergique entre l'oxydation abiotique et dégradation biotique.

A la fin de l'essai, tous les matériaux analysés ont été retirés des cultures aqueuses, soigneusement lavés et observés au microscope optique et caractérisés par une analyse gravimétrique (variation de poids), une spectroscopie FT-IR et microscopie à force atomique AFM.

IV.2.1.1. Microscopie optique

L'examen au microscope optique après 120 jours d'incubation des matériaux **F1**, **F3**, **F5** et **F6** en milieu pauvre (sans glucose), inoculé par une suspension de sol/ fumier de cheval à 30 °C et sous agitation à 120 rpm, figure IV.3, montre la formation de cavités à la surface des films **F3** et **F5**, suggérant la pénétration des microorganismes à travers la matrice du polymère durant le processus de biodégradation. La présence de larges et petites cavités à la surface peut aussi être dû à l'absence d'une distribution uniforme de courtes branches, ou produits dégradables dans la matrice du polymère, qui sont les préférables nutriments des microorganismes.

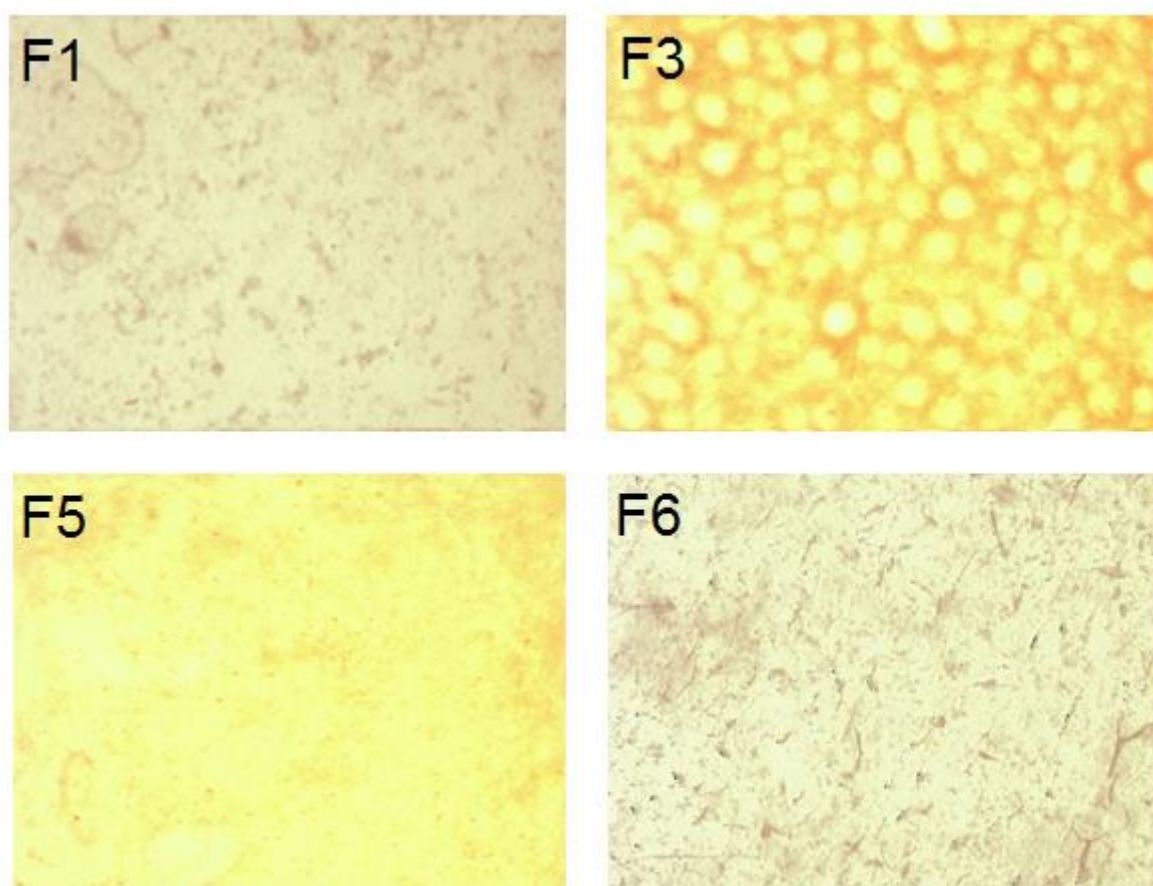


Figure IV. 3. Observation par microscopie optique des fragments de PEBD et PEBD/pro-oxydants après 120 jours d'incubation en milieu liquide à 30°C

Une croissance microscopique de microorganismes est observée à la surface des films **F1** et **F6**, cette croissance est plus importante dans le cas du film **F6** (PE pro-oxydé) par rapport au film **F1** (PE sans pro-oxydant). Ceci peut être attribué à la présence de plus de produits d'oxydation à la surface du PE/ pro-oxydant (**F6**) et à la facilité de leur consommation par les microorganismes comme source d'énergie et de carbone, en comparaison avec ceux présents à la surface du PE sans pro-oxydants (**F1**).

IV.2.1.2 Analyse gravimétrique

Un moyen simple et rapide pour mesurer la biodégradation des polymères est la détermination de la perte de poids. Les microorganismes qui se développent à la surface du polymère conduisent à une perte de poids à cause de la consommation du polymère. La perte de poids est proportionnelle à la surface car la biodégradation est généralement initiée à la surface du polymère.

Après biodégradation dans des cultures aqueuses, des échantillons oxydés (**F1**, **F3**, **F5** et **F6**), une diminution significative du poids des échantillons a été enregistrée (Tableau IV.1), cette diminution suit l'ordre **F5** > **F3** > **F6** > **F1** ; démontrant ainsi que lors du test, la population microbienne assimilait de manière préférentielle les fractions oxydées des échantillons du polyéthylène.

Tableau IV. 1. Perte de poids des échantillons de PEBD et PEBD/ pro-oxydants oxydés, soumis au test de biodégradation en milieu aqueux

Matériau	Poids initial (mg)	Poids final (mg)	Perte de poids (%)
F1	61,25	50,40	17,71
F3	59,00	37,20	36,95
F5	61,10	37,00	39,44
F6	61,80	44,60	27,83

IV.2.1. 3 Caractérisation par IR-TF

La présence du bio-film et la confirmation d'une activité microbienne à la surface des films de PE peuvent être indépendamment montrée par l'apparition et la disparition de bandes dans la région des protéines vers 1655 cm^{-1} avec les bandes se trouvant à proximité sur la droite vers 1636 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} et 1523 cm^{-1} en association avec un large pic vers 3400 cm^{-1} et dans la région des polysaccharides entre 1160 et 998 cm^{-1} des spectres IR-TF [6]. Les protéines et les polysaccharides sont les métabolites usuels produits par les microorganismes, constituants majeurs des biofilms. La figure IV.4 montre les spectres IR-TF des matériaux

PEBD (**F1**) et PEBD/pro-oxydants (**F3**, **F5**, **F6**), avant (a) et après 120 jours de biodégradation en milieu aqueux (b) ; test respirométrique.

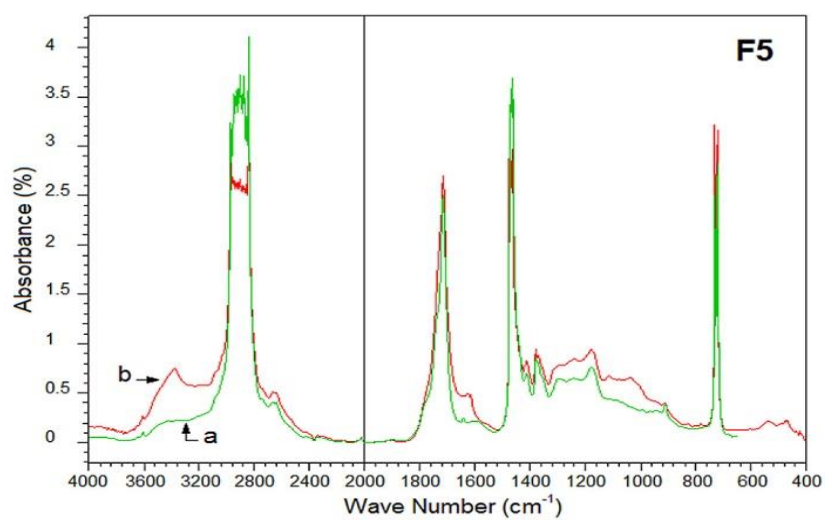
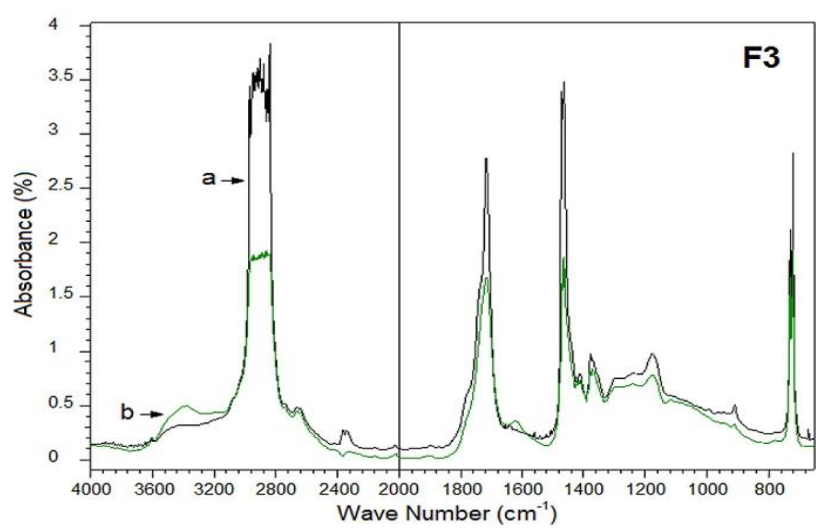
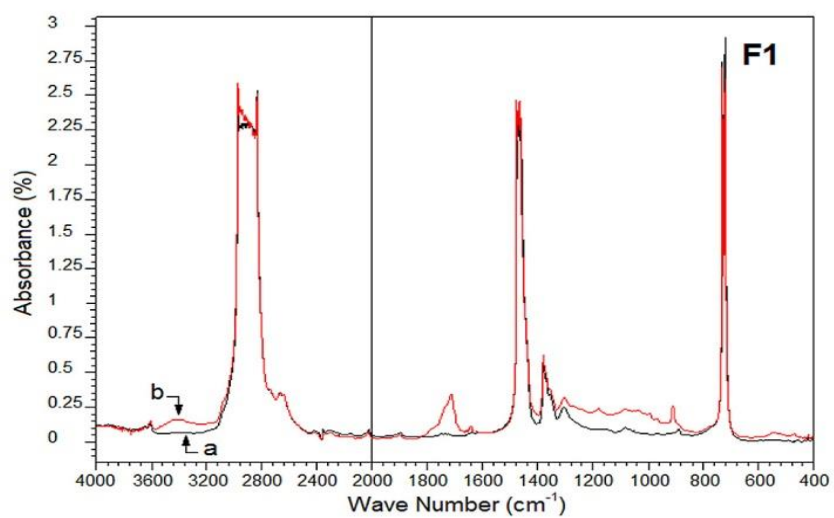
La superposition des spectres met en évidence la formation d'une nouvelle et large bande dans la région 3000-3600 cm^{-1} , plus précisément autour de 3400 cm^{-1} et une bande d'absorption vers 1653 cm^{-1} , ces pics peuvent être assignés aux protéines; ainsi qu'une augmentation de l'intensité des larges bandes vers 1160 et 998 cm^{-1} indiquant la présence de polysaccharides [6,7]. Ceci est observé avec tous les films incubés pendant 120 jours en milieu liquide.

Une augmentation de l'intensité du pic carbonyle ($\nu_{\text{C=O}}$) est également remarquée pour les films **F1**, **F5** et **F6**, cela pourrait être due à la formation de fragments de chaîne de PE libres durant l'oxydation abiotique et quant ils sont par la suite exposés aux microorganismes, s'oxyderont davantage, induisant la formation de groupements carbonyles [8]. L'augmentation de la concentration en groupement carbonyle montre que les microorganismes sont capables d'attaquer ou d'oxyder les structures du PE en produisant des fonctions carbonyles [9].

En ce qui concerne le matériau **F3**, en plus de la formation d'un pic vers 1600 cm^{-1} , l'augmentation de l'absorbance du pic à 3400 cm^{-1} attribué aux protéines, le spectre IR révèle également une diminution de l'intensité du pic vers 1260 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) ainsi que celle du pic carbonyle.

Selon la littérature [10], la diminution de la bande d'absorption située à 1260 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) correspondrait à l'hydrolyse de la liaison ester. L'apparition vers 1600 cm^{-1} d'une nouvelle bande d'absorption pourrait aussi correspondre aux extrémités de chaînes d'acide carboxylique engendrées par une hydrolyse enzymatique. La formation d'ions carboxylate en extrémités des chaînes serait due aux micro-organismes consommant les oligomères de surface ; quant à la diminution de l'intensité du pic carbonyle, elle pourrait être le résultat d'une consommation des fonctions carbonyles par les microorganismes.

Puisque les protéines et les polysaccharides sont les principaux composants dans la structure cellulaire des microorganismes, majeurs constituants du biofilm, on peut voir clairement sur la figure IV.4 que l'activité microbienne sur les matériaux **F3** et **F5** préalablement oxydés (prétraitement abiotique) est plus grande que celle sur les matériaux **F6** et **F1**.



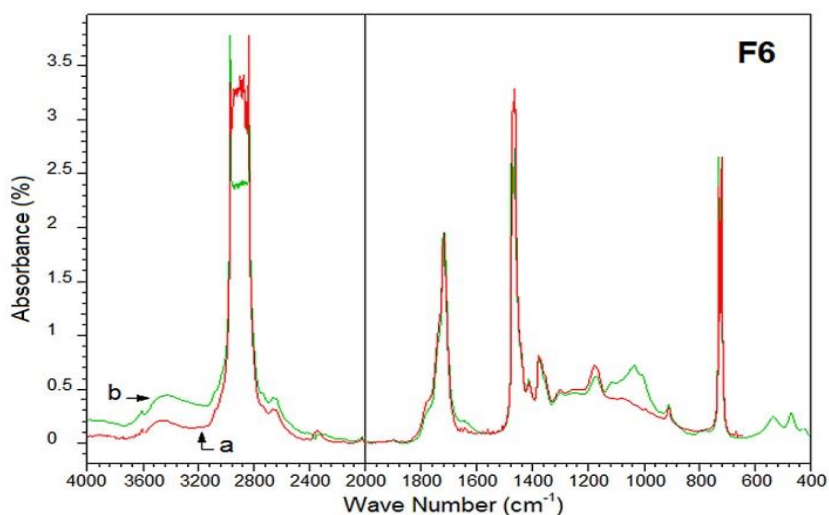


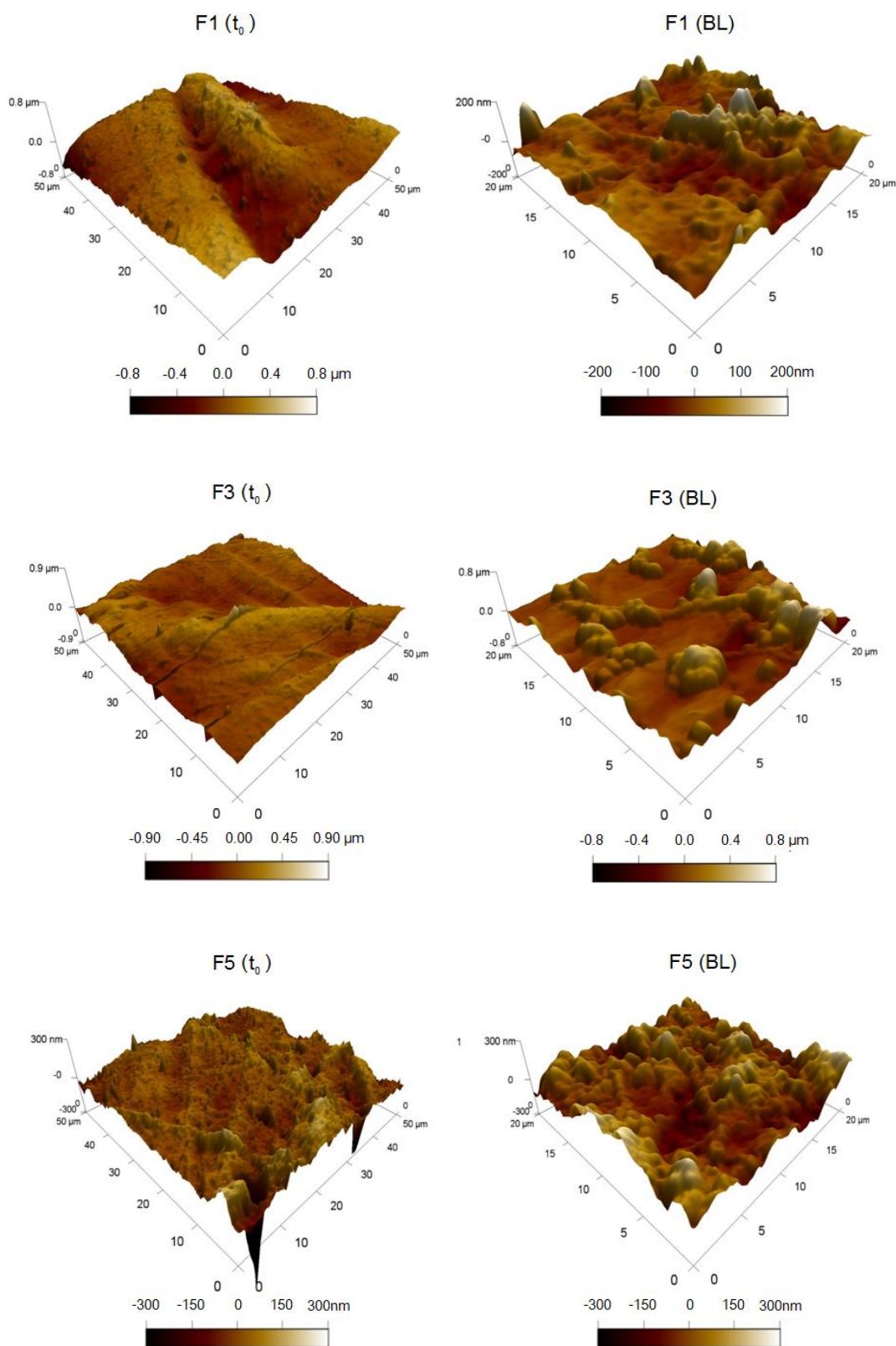
Figure IV. 4. Comparaison des spectres IR-TF du PEBD et PEBD/pro-oxydants: **a)** avant et **b)** après 120 jours d'incubation en milieu liquide

IV.2.1.4 Caractérisation par microscopie à force atomique

Après une période d'incubation de 120 jours dans le milieu aqueux, les fragments des matériaux de PEBD (**F1**, **F3**, **F5** et **F6**) ont été retirés du milieu, lavés deux fois à l'eau distillée, séchés pour éliminer toute trace de microorganismes de leur surface et observés par microscopie à force atomique. La détérioration de la surface des échantillons est estimée en se basant sur la formation de nodule, creux et cavités observés à la surface des films de PE après incubation.

La figure IV.5 met en évidence une modification de la topographie de la surface de tous les films PE soumis à une biodégradation en milieu aqueux, dans le cas du film de PEBD sans pro-oxydant (**F1**), sa surface présente des parties lisses et des parties où il ya eu formation d'un certain nombre de cônes de taille plus ou moins importante par rapport à sa surface initiale, tandis que les images AFM des matériaux de PEBD/pro-oxydants (**F3**, **F5** et **F6**), révèlent des modifications de leur surface plus importantes que celles des films **F1**, la surface du film **F3** est plus lisse que rugueuse (semi-rugueuse) avec formation d'un faible nombre de nodules de forte taille, après biodégradation sa rugosité a diminué ; une surface lisse est une surface exempte de fonctions oxygénées, leur absence peut être liée à leur consommation par les microorganismes présents dans le milieu aqueux ; l'apparition de nodules est liée à la présence en surface du polymère d'une couche fortement oxydée composée d'oligomères dont la cohésion avec le cœur du polymère est faible.

Les matériaux **F5** et **F6** présentent des surfaces plus rugueuses, plus concentrées en nodules et cavités ; la surface du film **F5** montre plus de cavités et qui sont plus profondes que celles du film **F6**.



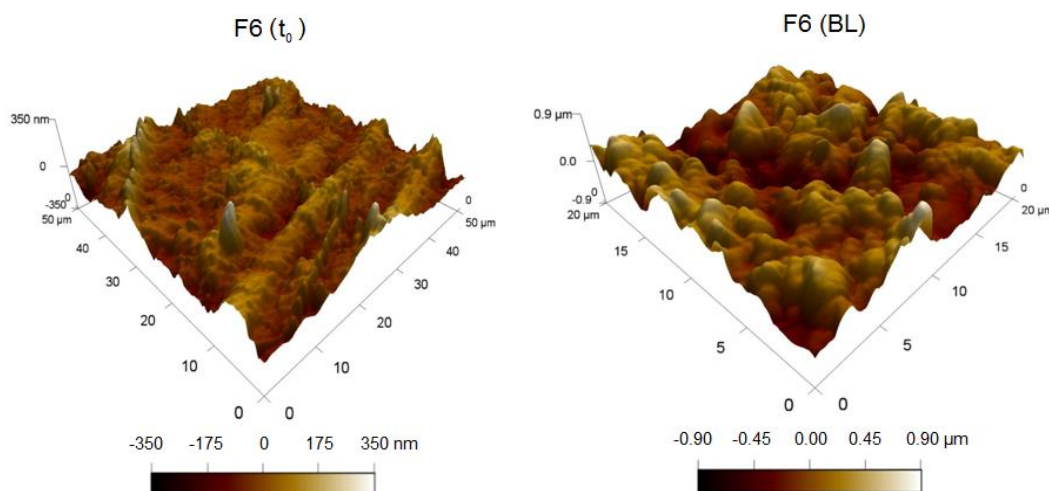


Figure IV. 5. Micrographies AFM de la topographie de la surface des matériaux de PE avant (t_0) et après biodégradation en milieu liquide (BL)

Les parties rugueuses hydrophiles formées par les groupes fonctionnels qui ont été créés par oxydation, facilitent la fixation des micro-organismes (ou de ses produits extracellulaires) sur le PEBD. Cela se traduit par la dégradation des surfaces les plus rugueuses, d'où des surfaces plus lisses. Il était déjà connu que plus la surface disponible pour l'activité microbienne est importante et plus la biodégradation est importante.

IV.2.1. 5 Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les observations enregistrées ont été confirmées par une analyse ATG, réalisée sur les échantillons avant et après le processus de biodégradation dans le milieu aqueux. Conformément à la température correspondant à 5% de perte de poids (T_{onset}) des quatre échantillons avant et après biodégradation tableau IV.2, il a été observé que la stabilité thermique des échantillons PEBD et PEBD/pro-oxydants augmentait après 120 jours d'incubation dans les cultures aqueuses.

Selon les valeurs de ΔT ($T_{\text{onset finale}} - T_{\text{onset Initiale}}$) la stabilité thermique est plus élevée dans le cas des matériaux PEBD contenant des pro-oxydants en comparaison avec celle du PEBD pur ; les matériaux **F5** et **F3** sont plus stables thermiquement que le matériau **F6**.

Tableau IV. 2. *Température correspondant à 5% de perte de poids, avant (T_{onset} Initiale) et après 120 jours d'incubation dans le milieu aqueux (T_{onset} Finale)*

Film	T_{onset} Initiale	T_{onset} finale	ΔT (°C)
F1	384,0	387,4279	003,4279
F3	294,0	441,6418	147,6418
F5	283,3	436,1506	147,1494
F6	337,1	419,5658	082,4658

Durant la pré-oxydation, le principal mécanisme réactionnel est la scission de chaînes induisant la formation de courtes chaînes contenant des groupes fonctionnels oxygénés et des doubles liaisons ; ces nouveaux fragments de chaîne de bas poids moléculaire, sont responsables de la diminution de la stabilité thermique. Comme ces chaînes sont les mieux assimilées par les micro-organismes présents dans le milieu d'incubation, les matériaux présenteront alors de faibles quantités de fractions moins stables et par conséquent donneront des températures de début de décomposition plus élevées, une autre possibilité pourrait impliquer la formation de ramifications qui peuvent elles aussi augmenter la stabilité thermique.

IV.2.2. Test ASTM modifié en milieu réel

L'environnement sol peut être considéré comme l'un des endroits naturels les plus probables de rejet des matières plastiques, comme le cas des plastiques agricoles, où ils peuvent subir un processus de dégradation et de biodégradation ultimes. Par conséquent, des tests de biodégradation en sol ont été effectués afin d'établir le taux et la vitesse de minéralisation des matériaux PEBD/pro-oxydants.

A cet égard, des tests respirométriques d'enfouissement en sol ont été mis en place pour évaluer la biodégradation potentielle du polyéthylène (échantillons PEBD/pro-oxydants) préalablement exposés à des tests de dégradation abiotique, selon la norme ASTM D5988-96.

Cette étude a été conduite sur une terre agricole cultivée, de $pH \approx 7,0$ et possédant un pourcentage de **0,058%** de carbone (dosé par calcination). Cette terre est tamisée (diamètre de maille de 2 mm) afin d'en ôter les plantes, pierres et autres matériaux inertes et mélangée à du fumier de cheval avant utilisation. Le PEBD et PEBD/pro-oxydants sont alors incorporés, sous forme de fragments de film.

Les résultats obtenus au cours des 120 jours d'incubation dans le sol sont consignés dans la figure IV.6.

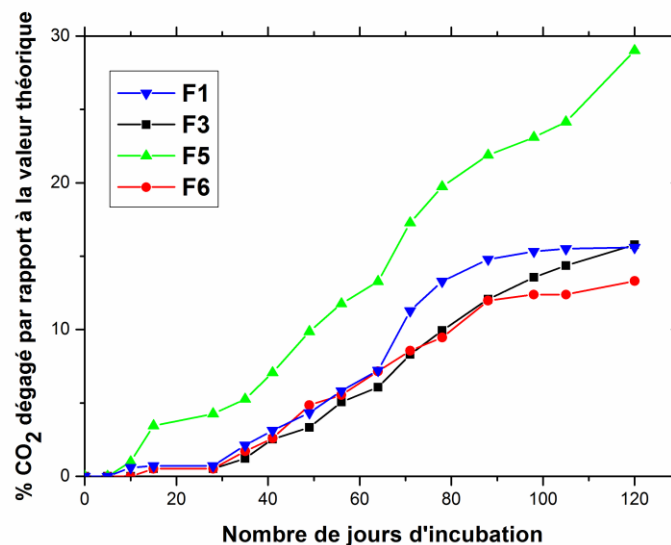


Figure IV. 6. *Graph montrant le % CO₂ dégagé par rapport à la valeur théorique des matériaux PEBD et PEBD/pro-oxydants: incubation en milieu solide (tests respirométriques)*

Du début de l'essai jusqu'à 28 jours d'incubation dans le sol à température ambiante, aucune libération de CO₂ n'est observée, pour les trois matériaux **F1**, **F3** et **F6**, cette période correspond à une phase de latence pour les trois échantillons. Ce temps de latence, déjà observé dans la littérature, peut être dû à une adaptation des microorganismes au milieu de culture, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'ils synthétisent les enzymes adaptées au substrat (PE et PE/pro-oxydants).

Au delà de 28 jours et dans ces conditions expérimentales, la phase de biodégradation pour le film **F3** dure 90 jours pour atteindre un taux de minéralisation maximal de 16%. La production de CO₂ se poursuit faiblement; le plateau n'est toujours pas atteint.

La phase de conversion en CO₂ dure 90 jours (plateau) pour le film **F6** et 65 jours pour le PEBD sans pro-oxydant **F1** (plateau) avec une minéralisation finale à 120 jours de 13,32 % et 15,60 % respectivement.

Pour le matériau **F5** la minéralisation démarre pratiquement après une courte phase de latence de 10 jours, la figure IV.6 présente un ralentissement du dégagement de CO₂ entre le quinzième et vingt huitième jours, une phase de dégradation rapide, atteignant environ 20 % en 70 jours ; le taux final de libération de CO₂ atteint au cours des 120 jours d'incubation dans le sol est de 29 %.

La vitesse de minéralisation suit l'ordre : **F5 > F3 > F1 > F6**

IV.2.2.1. Microscopie optique

La biodégradation ultime du polymère se traduit par sa conversion en CO₂ et H₂O, qui sont les produits finaux de la minéralisation. Ce processus ne peut pas être accompli sans micro-organismes. Lorsque les micro-organismes consomment et assimilent les produits de dégradation au cours du processus de biodégradation, ils conduisent à la formation de biofilm sur la surface de l'échantillon polymère. Par conséquent, la présence de biofilm sur la surface du film de polymère est une bonne preuve de la progression de la biodégradation mais pas une preuve de son assimilation par les micro-organismes. Dans cette étude, la microscopie optique a été utilisée pour montrer la présence de biofilm sur les échantillons du polyéthylène oxo-biodégradable.

L'examen au microscope optique après 120 jours d'incubation en milieu solide (sol/ fumier de cheval) des matériaux **F1**, **F3**, **F5** et **F6** oxydés, figure IV.7, on peut voir que la croissance du biofilm sur l'échantillon (**F1**) est minime alors qu'une quantité de microorganismes significative est visible sur l'échantillon **F5** et **F3**, ce qui montre que les films **F5** et **F3** offrent un environnement plus favorable à la croissance et à la survie des microorganismes. Les fragments de plus bas poids moléculaire produits au stade abiotique agissent comme une source de nutriments ; de plus, les groupes fonctionnels de ces produits à poids moléculaire plus bas tels que l'acide carboxylique et les alcools sont hydrophiles, ce qui fait de la surface du polymère un environnement favorable aux activités des micro-organismes [11]. Les matériaux **F1** et **F6** présentent une surface beaucoup moins concentrée en microorganismes, ceci peut être due à leur faible oxydation par rapport aux deux premiers matériaux (**F5** et **F3**).

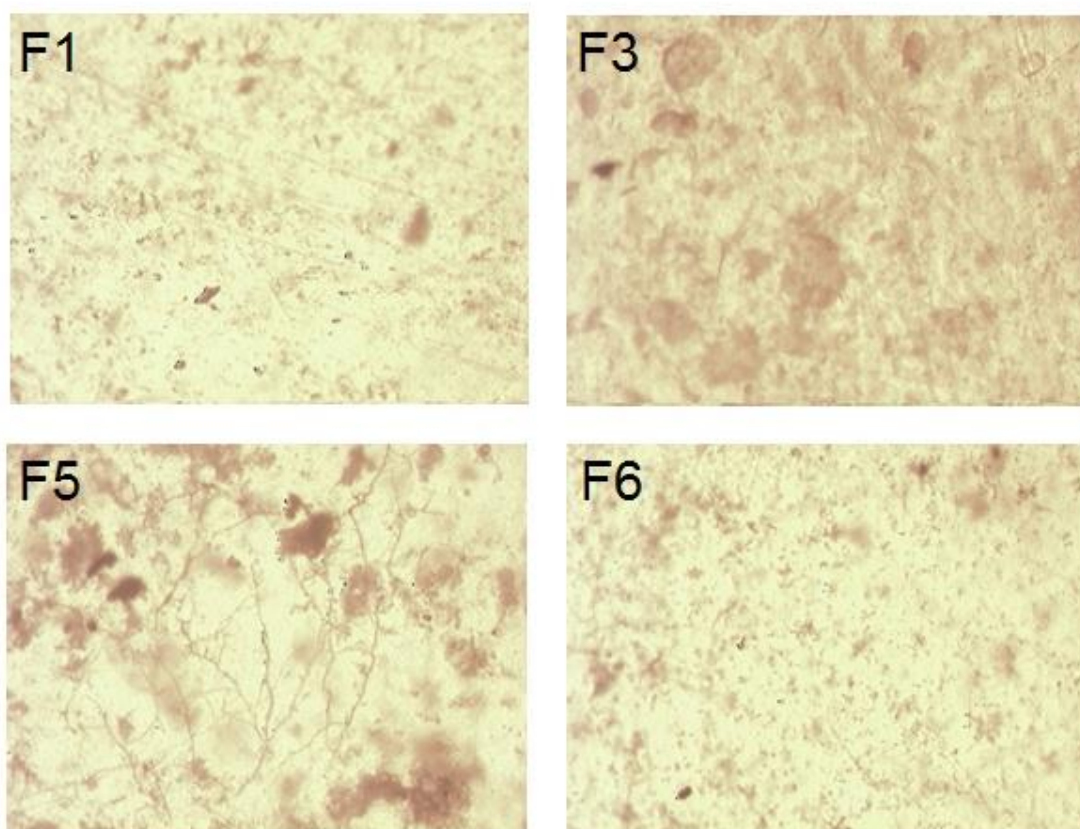


Figure IV. 7. Observation par microscopie optique des fragments de PEBD et PEBD/pro-oxydants après 120 jours d'incubation en milieu solide

IV.2.2.2. Analyse gravimétrique

Après enfouissement dans le sol, des échantillons oxydés (**F1**, **F3**, **F5** et **F6**), une diminution significative du poids des échantillons a été enregistrée (Tableau IV.3), cette diminution est plus prononcée dans le cas du matériau **F3** suivi du **F5** ; démontrant ainsi que lors du test, la population microbienne assimilait de manière préférentielle les fractions les plus oxydées des échantillons du polyéthylène.

Les plus faibles pertes de poids enregistrées sont celles des échantillons **F1** et **F6**

Tableau IV. 3. Perte de poids des échantillons de PEBD et PEBD/ pro-oxydants oxydés, soumis au test de biodégradation en milieu solide

Matériau	Poids initial (mg)	Poids final (mg)	Perte de poids (%)
F1	60,10	56,40	06,15
F3	61,45	36,40	40,76
F5	60,75	49,20	19,01
F6	60,15	55,50	07,73

IV.2.2. 3. Caractérisation par IR-TF

Il est bien connu que les produits de faible poids moléculaire formés au cours de la dégradation abiotique du polyéthylène sont consommés par les micro-organismes pendant le stade microbien de la dégradation. La biodégradation des groupes de faible masse moléculaire peut être suivie en soumettant les échantillons biodégradés à l'analyse IR-TF.

Les effets de l'enfouissement dans le sol sur des échantillons de polyéthylène oxo-biodégradable sont discutés en utilisant des spectres IR-TF.

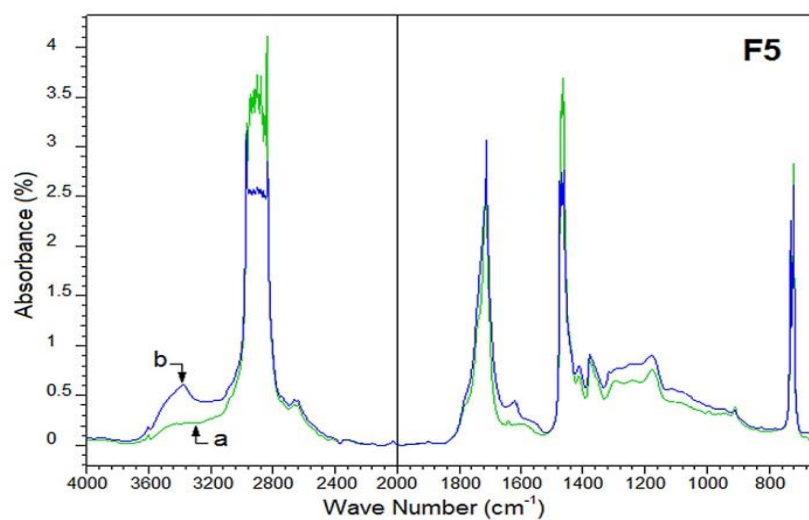
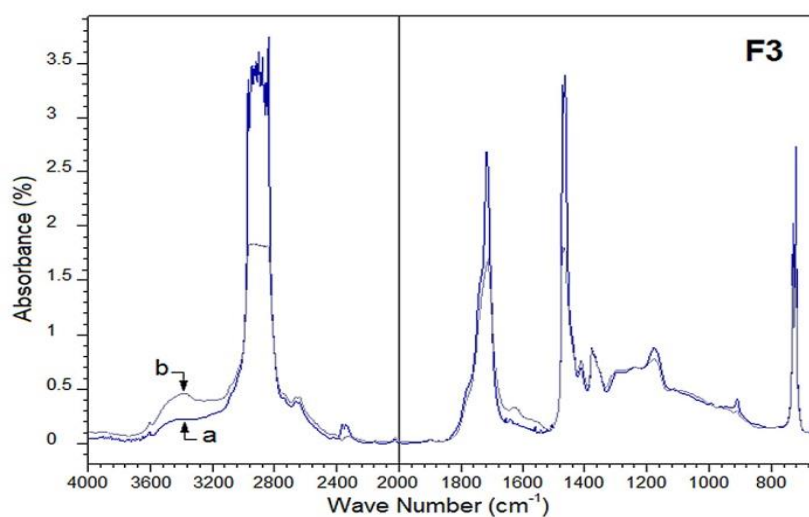
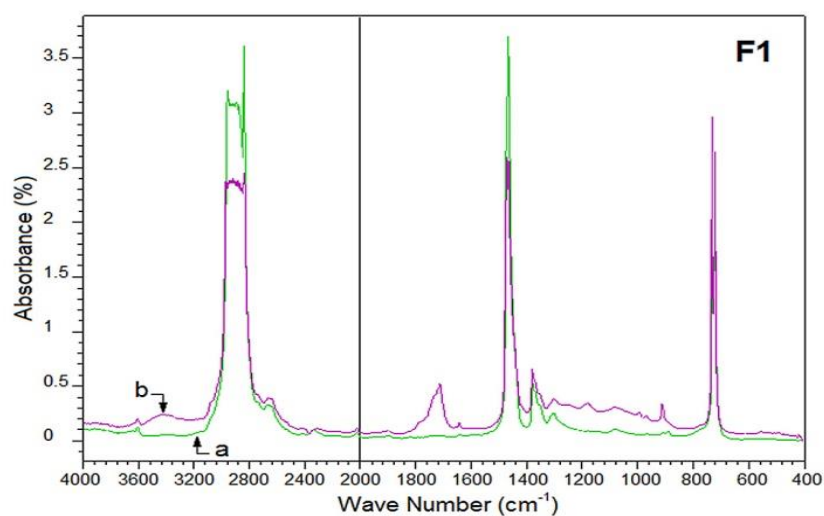
Les changements dans les spectres IR-TF des échantillons PEBD et PEBD/pro-oxydants après oxydation et biodégradation dans le sol sont présentés dans Figure IV.8.

Les spectres des échantillons biodégradés (b) se différencient de ceux des échantillons non biodégradés (a), indiquant que certains changements sont survenus dans les molécules de polymère au cours de l'enfouissement, tous les pics pour les échantillons biodégradés sont plus élevés que ceux pour les échantillons oxydés, ce qui indique que les échantillons de PEBD ont subi un niveau de dégradation plus élevé pendant l'enfouissement dans le sol.

Le pic de spectre entre 1000 et 1160 cm^{-1} indique la présence de biofilm sur les échantillons de film de polymère ; pic correspond à des polysaccharides. Les polysaccharides sont les métabolites communs produits par les micro-organismes [12]. La présence de pics faibles à environ 1265 cm^{-1} pourrait être attribuée à la présence d'acides carboxyliques, ce qui indique le début des premières étapes du processus de biodégradation.

De plus, il existe une différence significative dans la quantité de groupes hydroxyle formés (montrés par les pics dans l'intervalle 3200-3600 cm^{-1}) entre ceux pour les échantillons PE avant et après biodégradation, la formation de cette nouvelle et large bande dans la région 3000-3600 cm^{-1} , plus précisément autour de 3400 cm^{-1} et le développement d'une bande d'absorption vers 1653 cm^{-1} , indiquant la présence de protéines. En plus des changements dans les pics, il y a aussi augmentation dans les absorbances des pics des groupes carbonyles pour le cas des matériaux **F1**, **F5** et **F6** qui suggèrent une consommation possible de certains produits de dégradation et la production d'autres produits pendant le temps d'incubation. Contrairement, au film **F3** pour lequel l'intensité du pic carbonyle a diminué, ceci pourrait être le résultat d'une consommation des fonctions carbonyles par les microorganismes. Puisque les protéines et les polysaccharides sont les majors constituants du biofilm, on peut voir clairement sur la figure IV.8 que l'activité microbienne sur les matériaux **F3** et **F5**

préalablement oxydés (prétraitement abiotique) est plus grande que celle sur les matériaux **F6** et **F1**.



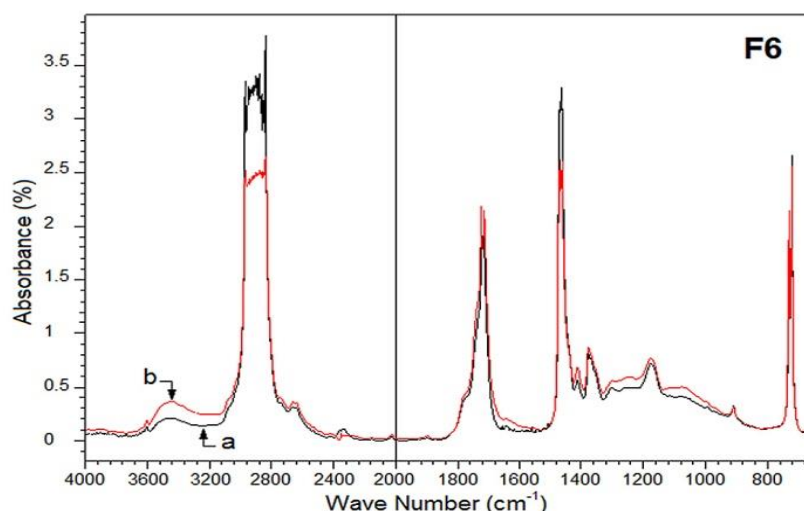


Figure IV. 8. Comparaison des spectres IR-TF du PEBD et PEBD/pro-oxydants:
a) avant et **b)** après 120 jours d'incubation en sol

Il a été montré que les alcanes les plus longs se biodégradent selon un mécanisme qui consiste en une oxydation β intercellulaire sous l'action des micro-organismes [13,14]. Il a été suggéré un mécanisme possible de biodégradation du PE par les microorganismes [7]. Selon ce mécanisme, si une molécule (1) est encore plus longue qu'elle ne pourrait traverser la paroi cellulaire (2); les enzymes extracellulaires solubles (3); ou des enzymes associées à la paroi cellulaire (4); peuvent l'aider à s'oxyder davantage. Ces enzymes peuvent produire des radicaux (5); ou aider à mobiliser les fragments PE insolubles à l'aide de biosurfactants présents sur la paroi cellulaire (6); et les faire passer à travers la paroi cellulaire (7). Par la suite, ils peuvent être transformés par des enzymes (8) dans la membrane cytoplasmique (9); et / ou dans l'espace périplasmique (10). Enfin, ils seront assimilés par voie d'oxydation bêta (11).

En conclusion, les microorganismes non seulement assimilent les produits de dégradation abiotique, mais ils aident également à l'oxydation du polyéthylène en produisant des enzymes extracellulaires et divers peroxydes qui peuvent aider à la coupure de molécules de carbone à longue chaîne comme le polyéthylène.

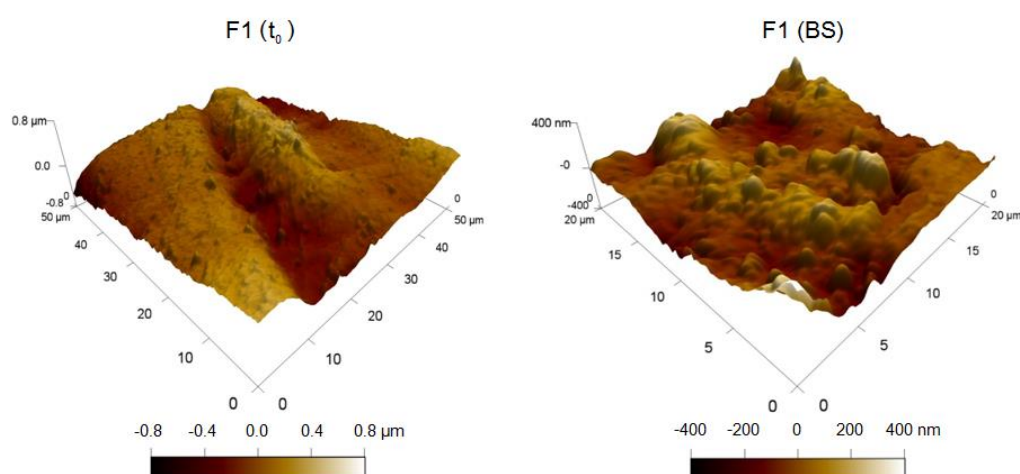
Ces résultats suggèrent donc, que la dégradation oxydative de ces matériaux une fois commencée par un traitement abiotique, continue quand ils sont confinés dans un environnement microbiologique actif, même à température ambiante et en l'absence d'irradiation lumineuse.

IV.2.2.4. Caractérisation par microscopie à force atomique

Après une période de 120 jours d'enfouissement dans le sol, les fragments des matériaux de PEBD (**F1**, **F3**, **F5** et **F6**) ont été retirés du milieu, lavés deux fois à l'eau distillée, séchés pour éliminer toute trace de microorganismes et de débris de sol de leur surface avant d'être observés par microscopie à force atomique. La détérioration de la surface des échantillons est estimée en se basant sur la formation de nodules, trous et cavités développés à la surface des films de PE sous l'effet de la biodégradation dans le sol.

La figure IV.9 révèle une modification de la topographie de la surface de tous les films PE soumis à une biodégradation en milieu solide. La surface du film de PEBD sans pro-oxydants (**F1**) passe d'une topographie en structure réseau avant biodégradation à une topographie faiblement rugueuse ; il apparaît un développement assez important par rapport à la surface initiale d'un certain nombre de nodules de taille variable, concentrés en un seul endroit et il ya formation de cavités très peu profondes.

Tandis que, sur les images AFM des matériaux de PEBD/pro-oxydants (**F3**, **F5** et **F6**), les modifications de leurs surfaces sont plus significatives que celles des films **F1**, la surface de l'échantillon **F3** initialement formée de cavités peu profondes et un faible développement uniforme de nodules de taille variable, après biodégradation sa rugosité a diminué ; le matériau **F5** présente une surface significativement rugueuse, plus concentrée en cônes (pics), cavités et trous d'une importante profondeur. La surface de l'échantillon **F6** après 120 jours d'enfouissement en sol s'est transformée en surface beaucoup plus lisse.



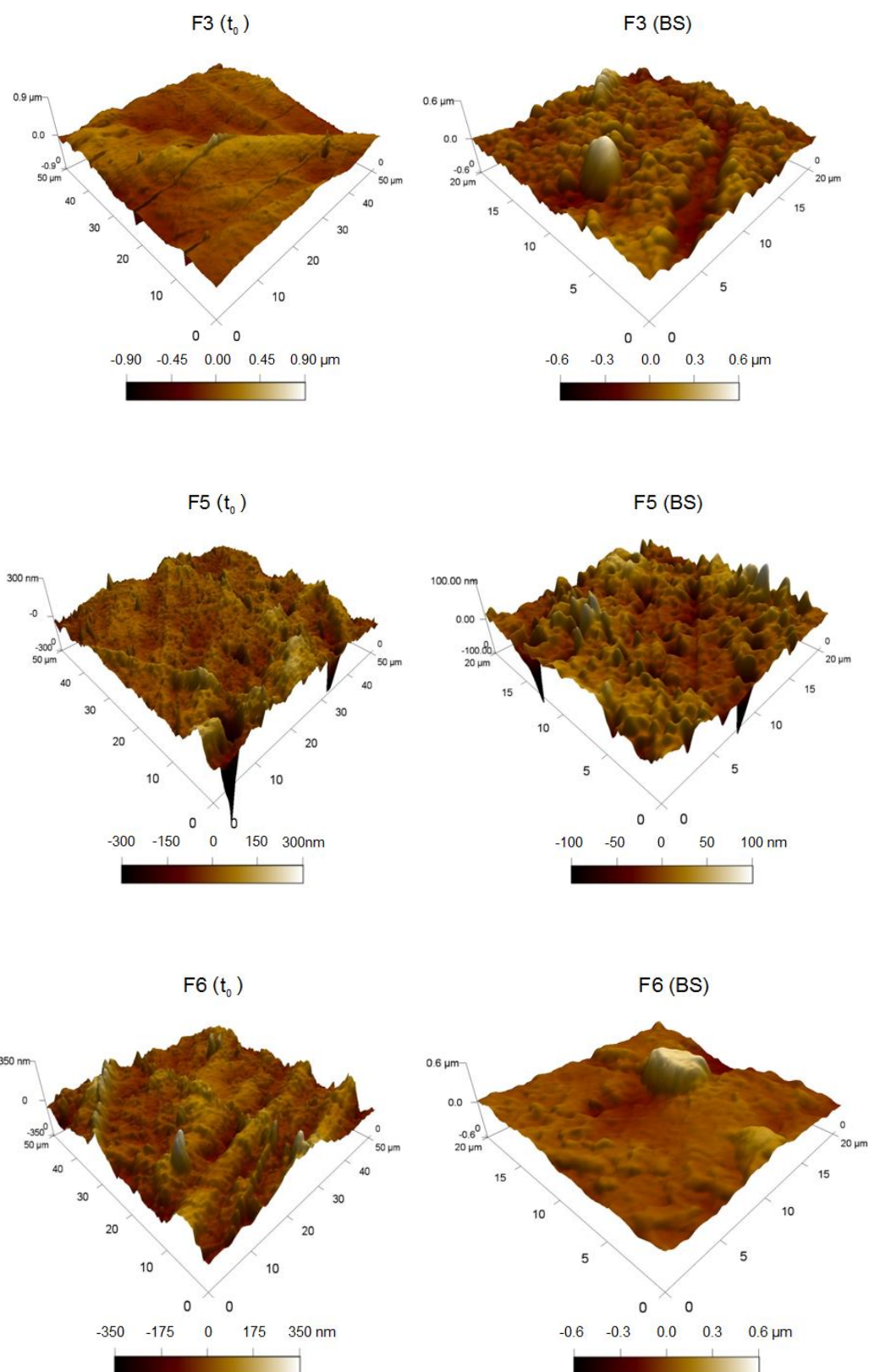


Figure IV. 9. Micrographies AFM de la topographie de la surface des matériaux de PE avant (t_0) et après 120 jours de biodégradation en milieu solide (BS)

La modification de la surface de rugueuse à lisse est le résultat de la consommation par les microorganismes des groupes fonctionnels créés par oxydation abiotique. L'apparition de nodules est liée à la présence en surface du polymère d'une couche fortement oxydée composée d'oligomères dont la cohésion avec le cœur du polymère est faible.

IV.2.2. 5. Caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse ATG des matériaux de PE oxo-biodégradables (PEBD/pro-oxydants) a été utilisée pour étudier leur stabilité thermique une fois retirés du sol après 4 mois d'enfouissement, toutes les températures de décomposition étaient significativement plus élevées par rapport aux valeurs correspondantes enregistrées avant l'essai de biodégradation. Les températures de début de dégradation thermique (T_{onset}) correspondant à 5% de perte de masse ont considérablement augmenté après 120 jours d'incubation dans le sol, par conséquent la stabilité thermique correspondante a augmenté ; ceci est probablement dû à l'assimilation de fractions de PEBD dégradées par des microorganismes du sol.

Tableau IV. 4. Température correspondant à 5% de perte de poids, avant (T_{onset} Initiale) et après 120 jours d'incubation dans le milieu solide (T_{onset} Finale)

Film	T_{onset} Initiale (°C)	T_{onset} finale (°C)	ΔT (°C)
F1	384,0	401,1263	17,1263
F3	294,0	456,3894	162,3894
F5	283,3	446,8227	163,5227
F6	337,1	446,4619	109,3619

Conformément aux valeurs de ΔT (T_{onset} finale - T_{onset} Initiale), les matériaux **F3** et **F5** sont les plus stables thermiquement, suivi du matériau **F6**.

Conclusion

Les essais de biodégradation sont normalement employés pour prévoir le comportement d'un matériau s'il se trouvait dans un milieu naturel. Par conséquent, chaque méthode de test doit présenter certaines similitudes avec les conditions environnementales.

Toutefois, les tests en milieu aqueux ne sont pas employés pour simuler différents environnements naturels comme les rivières ou les eaux usées de station d'épuration de traitement des eaux mais en premier lieu d'évaluer la biodégradation d'un matériau polymère en système aqueux afin d'avoir une information préliminaire sur le potentiel de dégradabilité d'un matériau plastique donné. Des tests normalisés complémentaires en sol ou compost (ISO 14855, 1999) en présence de micro-organismes naturels ayant une plus grande capacité de dégradation sont nécessaires.

La tendance à la biodégradation des échantillons de PEBD et PEBD/pro-oxydants abiotiquement traités a été vérifiée en premier lieu en milieu aqueux inoculé avec une suspension d'un mélange sol/fumier de cheval et en second lieu en milieu solide (sol/fumier de cheval) visant à établir le taux de minéralisation et l'évolution de l'oxydation et de la dégradation de ce polymère par des microorganismes naturels.

Ces tests de biodégradation nous ont permis de mettre en évidence les éléments suivants :

En milieu aqueux, nous avons pu constater que les minéralisations les plus importantes sont celles des matériaux contenant les pro-oxydants ; en comparant la dégradation des trois matériaux de PEBD/pro-oxydants **F3**, **F5** et **F6** nous constatons que le film **F3** se dégrade plus facilement que les films **F5** et **F6**.

Le plus faible taux et vitesse de minéralisation sont donnés par les films de PEBD sans pro-oxydants. Donc les films les plus abiotiquement oxydés sont les plus rapidement métabolisés par les micro-organismes en CO₂.

En milieu solide la biodégradation est plus complexe qu'en milieu liquide, tous les films avec ou sans pro-oxydants à l'exception du film **F5** (PEBD/ 2% Co) avaient pratiquement une même phase de latence, la plus courte phase de minéralisation est celle du PEBD sans pro-oxydants **F1** suivie de celle du film **F6** (PEBD/ 2%Fe) ; jusqu'à 120 jours de conversion en CO₂ la phase plateau n'est pas atteinte pour les films **F3** et **F5**.

De forts taux de biodégradation sont obtenus avec les deux polymères **F5** et **F3**, ce qui confirme que le prétraitement abiotique améliore la cinétique et le taux de minéralisation.

La biodégradation en milieu liquide est accélérée par rapport au test en milieu solide. Ceci peut s'expliquer par l'homogénéisation continue (par agitation) du milieu de culture en système aqueux contrairement au système solide où les micro-organismes doivent se trouver à proximité des substrats qui demeurent statiques dans le sol.

Avant et après biodégradation, les polymères et les résidus ont été caractérisés par IR-TF, ATG et AFM. Ces trois techniques ont permis de confirmer que la biodégradation est dans un premier temps, un processus d'érosion en surface, sous l'action des micro-organismes.

Références

- [1]: Shalini, R., Sasikumar, C., Biodegradation of Low Density Polythene Materials Using Microbial Consortium-An Overview, *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Sciences*, 2015, 4(4): 507-514.
- [2]: Corti, A., Muniyasam, S., Vitali, M., Imam, S.H., Chiellini, E., Oxidation and Biodegradation of Polyethylene Films Containing Pro-oxidant Additives: Synergistic Effects of Sunlight Exposure, Thermal Aging and Fungal Biodegradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95 (6): 1106-1114.
- [3]: Jakubowicz, I., Evaluation of Degradability of Biodegradable Polyethylene (PE), *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80 (1): 39-43.
- [4]: Yashchuk, O., Portillo, F.S., Hermida, E.B., Degradation of Polyethylene Film Samples Containing Oxo-biodegradable additives, *Procedia Materials Science*, 2012, 1: 439-445.
- [5]: Abrusci, C., Pablos, J.L., Marin, I., Espi, E., Corrales, J., Comparative Effect of Metal Stearates as Pro-oxidant Additives on Bacterial Biodegradation of Thermal- and Photodegraded Low Density Polyethylene Mulching Films, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2013, 83, 25-32.
- [6]: Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A. M., Lemaire, J., Sancelme, M., Scott, G., Environmental Biodegradation of Polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(3): 441-452.
- [7]: Koutny, M., Sancelme, M., Dabin, C., Pichon, N., Delort, A.M., Lemaire, J., Acquired Biodegradability of Polyethylene Containing Pro-oxidant Additives, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7): 1495-1503.
- [8]: Sudhakar, M., Doble, M., Murthy, P.S., Venkatesan, R., Marine Microbemediated Biodegradation of Low and High-Density Polyethylenes, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2008, 61(3): 203-213.
- [9]: Hyun, J.J., Mal, N.K., Isolation of a Thermophilic Bacterium Capable of Low-Molecular-Weight Polyethylene Degradation, *Biodegradation*, 2013, 24: 89-98.
- [10]: Khabbaz, F., S. Karlsson, and A.C. Albertsson, Py-GC/MS an Effective Technique to Characterizing of Degradation Mechanism of Poly(L-lactide) in the Different Environment, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(13): 2369-2378.
- [11]: Jakubowicz, I., Yarahmadi, N., Petersen, H., Evaluation of the Rate of Abiotic Degradation of Biodegradable Polyethylene in Various Environments, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(7): 1556-62.
- [12]: Linos, A., Reichelt, R., Keller, U., Steinbuchel, A., A Gram-negative Bacterium, Identified as *Pseudomonas Aeruginosa* AL98, is a Potent Degradator of Natural Rubber and Synthetic cis-1,4-Polyisoprene, *FEMS Microbiology Letters*, 2000, 182(1): 155-161.

[13]: Kawai, F., Watanabe, M., Shibata, M., Yokoyama, S., Sudate, Y., Experimental Analysis and Numerical Simulation for Biodegradability of Polyethylene, Polymer Degradation and Stability, 2002, 76, 129-135.

[14]: Kawai, F., Watanabe, M., Shibata, M., Yokoyama, S., Sudate, Y., Hayashi, S., Comparative Study on Biodegradability of Polyethylene Wax by Bacteria and Fungi', Polymer Degradation and Stability, 86, 105-114.

CONCLUSION

GENERALE

Trois types de vieillissements ont été réalisés sur des mélanges à base de polyéthylène basse densité afin de reproduire, dans des conditions accélérées, diverses conditions réelles de vieillissement et de les comparer entre eux. Ces vieillissements correspondent à un vieillissement thermique, un vieillissement photochimique (conditions accélérées) et un vieillissement naturel (conditions réelles).

Le but de ces vieillissements est d'évaluer le rôle de faibles quantités de pro-oxydants, des stéarates à base de cobalt, à base de fer ainsi que leurs mélanges, dans l'initiation et l'accélération de la dégradation abiotique du polyéthylène et l'amélioration de la vitesse et du taux d'une éventuelle biodégradation.

L'évaluation de l'évolution et de la vitesse d'oxydation des polyoléfines contenant des pro-oxydants, représentent en effet, un outil puissant pour prédire leur biodégradation ultime potentielle. Plusieurs études ont donc été menées dans le but d'étudier les mécanismes d'oxydation photo et thermochimique des polyoléfines contenant des additifs pro-oxydants.

Néanmoins, la plupart de ces études ont été réalisées dans des conditions de laboratoire strictement contrôlées, ainsi que dans des conditions sévères qui ne peuvent être considérées comme représentatives de l'environnement naturel.

L'oxydation en termes de taux et de vitesse a été jugée en fonction des paramètres abiotiques suivants:

- 1) Type et quantité et mélange de pro-oxydants,
- 2) Température à laquelle les échantillons ont été exposés,
- 3) les radiations UV,
- 4) Exposition à l'environnement naturel.

Conformément aux travaux réalisés, les conclusions générales suivantes peuvent être tirées :

Pour toutes les conditions de vieillissement, la dégradation est accélérée, par simple ajout de catalyseur d'oxydation (pro-dégradants) et ce de façon significative par 2% de Co ainsi que par le mélange 1% Co/ 1% Fe.

En ce qui concerne les vieillissements thermiques (à 60°C et à 70°C), les résultats montrent que l'oxydation des mélanges **F5** et **F3** et par conséquent, la formation de nombreux et différents produits d'oxydation, augmentent rapidement par rapport aux autres formulations.

Par ailleurs, la dégradation de ces matériaux se produit dès 60 °C. Cette oxydation a induit d'importants changements de leurs surfaces, qui se sont traduit par une diminution de l'angle de contact, ce qui a changé leur nature d'hydrophobe à hydrophile.

La caractérisation thermique de ces films (**F5** et **F3**) après vieillissement thermique, a également montré une augmentation significative de leur cristallinité et une diminution considérable de leur stabilité thermique ; la cristallinité des films **F3** après thermo-oxydation à 60°C a augmenté de presque 2% et celle de **F5** de 2,11 %, tandis qu'après thermo-oxydation à 70°C, cette cristallinité a augmenté de 7% et 12 % respectivement. La température initiale de décomposition thermique (T_5) des films **F3** et **F5** sous atmosphère inerte et après thermo-oxydation à 60 °C a diminué de 137 °C et 128°C respectivement alors que sous l'effet de la thermo-oxydation à 70°C cette température a diminué de 180 °C et 175 °C respectivement. Alors qu'en atmosphère oxygénée, l'effet du pro-oxydant a bien été confirmé, par la diminution considérable de la température du début de décomposition (T_5), des échantillons **F3** et **F5** avant vieillissement, elle a baissé de 36 °C et 22 °C respectivement ; après oxydation thermique de ces même films à 60 °C cette diminution était de 118,9 °C et 131,7 °C et de 148,9 °C et 157,9 °C après oxydation thermique à 70°C.

Par ailleurs, ces dégradations restent faibles, pour les matériaux **F2**, **F4**, **F6** et plus faible encore pour le PEBD pur et principalement à la température de 60°C.

Le photo-vieillissement accéléré (UV, 60°C), réalisé dans une chambre SEPAP, permet de compléter les résultats obtenus en étuve, afin de se rapprocher des conditions de vieillissement en extérieur. Dans ces conditions, deux contraintes sont combinées : la température et la radiation (UV).

En ce qui concerne le vieillissement UV du PEBD sans pro-oxydants, aucune oxydation n'a été observée, le matériau est resté résistant même à des temps d'exposition très prolongés. Sa nature hydrophobe, sa surface lisse, sa cristallinité ainsi que sa haute stabilité thermique n'ont pas été altérées par les radiations UV.

En revanche, dans le cas des mélanges à base de PEBD, antioxydant et pro-oxydants, l'impact du photo-vieillissement sur leurs propriétés physicochimiques est très apparent ; la vitesse d'oxydation est considérablement élevée par rapport à celle du PEBD pur ; en comparant cette vitesse d'oxydation et la concentration en produits carbonyles des différentes

formulations, on remarque que cet effet est plus significatif dans le cas des mélanges **F3** (1%Co/1%Fe), **F5** (2% Co), **F2** (0,5 Co/ 1,5Fe) et **F6** (2% Fe).

Les résultats obtenus avec les échantillons **F3**, **F5** et **F6** montrent une modification de la surface de lisse à rugueuse, et de leur nature d'hydrophobe à hydrophile.

Leur cristallinité ainsi que leur stabilité thermique ont également été affectées par le vieillissement UV, l'importance de cet effet varie en fonction de la composition en pro-oxydants des échantillons, le taux de cristallinité a augmenté et ce de façon plus significative pour les matériaux **F3**, **F5** et **F6**, l'augmentation est de 4%, 10% et 6% respectivement ; toute fois leur stabilité thermique déterminée sous atmosphère inerte d'une part et sous atmosphère oxygénée d'une autre part, a fortement diminué et principalement pour les trois mélanges (**F3**, **F5** et **F6**). La température du début de décomposition (T_5) sous N_2 , a baissé de 117,4 °C, 133 °C et 80,4°C et de 92,3°C, 113,9°C et 58,2 °C sous O_2 respectivement.

Les films PEBD/antioxydant/ pro-oxydants, qui ont montré moins de résistance à l'oxydation photochimique sont le **F5** suivi par le **F3**.

Le vieillissement dans les conditions réelles (vieillissement naturel), comme dans le cas des deux vieillissements précédents réalisés dans les conditions accélérées (température et radiation UV), n'a induit qu'un très faible changement de la surface du PEBD pur sans toutefois modifier sa nature hydrophobe, donc il est resté très résistant à l'effet des paramètres environnementaux, contrairement aux matériaux contenant les pro-oxydants et leurs mélanges (PEBD/antioxydant/pro-oxydants), ces matériaux ont subi une rapide oxydation après une période d'induction qui a varié entre 15 jours et 20 jours dépendant de la compositions en pro-oxydants, cette période correspond probablement au temps de consommation de l'antioxydant, au delà de trois mois de vieillissement naturel, l'oxydation des films **F2**, **F4** et **F5** est ralentie jusqu'à atteindre un plateau ; seul le matériau **F3** qui continu à s'oxyder avec presque la même vitesse initiale d'oxydation. La plus faible vitesse d'oxydation naturelle est montrée par le film **F6** (PEBD/ Fe), cette vitesse augmente progressivement avec le temps de vieillissement.

La caractérisation thermique de tous les échantillons PEBD/pro-oxydants après exposition à l'environnement naturel, a montré une augmentation considérable du taux de cristallinité et une diminution de la stabilité thermique au cours du vieillissement, cette diminution est plus apparente dans le cas du PE contenant uniquement les stéarates de cobalt (**F5**), qui est très

proche de celle du PEBD/1%Co/1% Fe (**F3**) suivie de **F4**. La température du début de dégradation (**T**₅) des films **F3**, **F4** et **F5** a baissé de 154 °C, 140 °C et 164 °C respectivement.

Suite à l'évaluation de l'oxydation abiotique du PEBD "Oxo-dégradable", une autre étape à étudier pour envisager le devenir environnemental ultime de ces matériaux est l'estimation de sa biodégradation dans différentes conditions. Des tests respirométriques (ASTM et ASTM « modifié »), en milieu liquide pauvre et en sol, ont donc été menés.

En milieu liquide pauvre avec le PEBD et PEBD/pro-oxydants (sans autre source de carbone que le polymère), inoculé par une suspension de sol/fumier de cheval, les taux de dégradation les plus importants sont observés avec les matériaux contenant les pro-oxydants, stéarates de cobalt, de fer et leurs mélanges à concentrations égales ; donc les films les plus abiotiquement oxydés, ce qui pourrait être une indication de l'effet synergique entre l'oxydation abiotique et la dégradation biotique ; plus élevé est le IC et plus rapide est la biodégradation. A 120 jours d'incubation dans le milieu liquide le pourcentage final de conversion des matériaux **F5**, **F6** et **F3** en CO₂ était de 43%, 45%, 36% contre 12% montré pour le PEBD sans pro-oxydants (**F1**), confirmant ainsi le rôle des pro-oxydants dans l'amélioration de la biodégradation.

Au cours des tests respirométriques d'enfouissement en sol réel, on a également vérifié le potentiel de biodégradabilité ultime du PEBD et PEBD/pro-oxydants précédemment exposés à des tests de dégradation abiotique. Les résultats révèlent clairement pour tous les films avec ou sans pro-oxydants des cinétiques de minéralisation beaucoup moins rapide que celles en milieu liquide, des temps de latence identiques pour les matériaux **F1**, **F3** et **F6** pour finir, des plateaux de biodégradation atteints pour **F1** et **F6** identiques, toutefois la cinétique de conversion en CO₂ la plus rapide, est observée avec les films **F5** suivie de celle du film **F3** avec lesquels aucun plateau de biodégradation n'est atteint après 120 jours d'enfouissement.

En conclusion, l'effet du pro-oxydant sur l'oxo-dégradation du PEBD est significatif, mais faible lors du vieillissement thermique à 60°C et beaucoup plus prononcé en vieillissement naturel qu'en vieillissement thermique à 70°C et photochimique. L'effet des stéarates de cobalt et des mélanges Co/Fe à concentration élevée en Co est plus important que celui des stéarates de Fer seul ou mélangé à un faible pourcentage de cobalt ; les mélanges maîtres en dégradation abiotique ainsi que biotique sont le PEBD/antioxydant/2%Co (**F5**), et PEBD/antioxydant/1%Co /1% Fe (**F3**).

Il serait donc indispensable de compléter ces travaux en étudiant, dans un premier temps la biodégradation durant un temps d'incubation d'au moins 6 mois dans un milieu solide réel, des matériaux **F5** et **F3** exposés précédemment à un environnement naturel.

Dans un second temps, extraire et caractériser les produits issus de la biodégradation, ces derniers peuvent constituer une pollution par accumulation dans les eaux et les sols.

Il est important que le matériau et ses résidus de dégradation ne soient pas toxiques pour la faune et la flore ; c'est la raison pour laquelle des tests d'écotoxicité terrestre et sur extraits aqueux soient réalisés.