

FédéGN

**Dégradation de billes biodégradable utilisée dans le cas de l'activité
d'extérieur "airsoft"**

Alexandre SCONDO

Rapport final

Aout 2009

Résumé

Le but de cette étude était l'observation de la biodégradabilité de billes plastiques consommables utilisées dans l'activité de plein air « airsoft ». Pour ce faire, des essais de dégradation en présence de boues activées ont été réalisés sur des échantillons fournis par la FédéGN.

Ces essais, d'une durée de 53 jours, n'ont montré une dégradation mesurable que pour l'un des échantillons testés. Les échantillons ont ensuite été soumis à un rayonnement lumineux. Dans ces conditions, aucune dégradation supplémentaire n'a été observée.

Des mesures de spectres infrarouges ont montrés pour 4 des échantillons la présence de polysaccharides, vraisemblablement issus de la biomasse, incorporés dans le polymère et stabilisés par ce dernier.

Au vu de la non-dégradation de la quasi-totalité des échantillons testés, il ne nous a pas été possible de différencier le comportement des échantillons testés au regard de leur dégradabilité.

Sommaire

Résumé.....	2
Objectifs	4
Matériel et Méthodes	5
Résultats.....	6
Commentaires	10
Annexes.....	11

Objectifs

Le contexte de cette étude est l'observation de la dégradation de billes en plastique "biodégradable" de 6 et 8 mm qui sont utilisées dans le cadre de l'activité en plein air "airsoft". Dans le cadre de cette activité, ces billes sont dispersées dans le milieu naturel qu'elles polluent visuellement et chimiquement. La Fédération Grandeur Nature, afin de promouvoir cette activité, a souhaité mener une étude comparative entre les différentes billes "biodégradables" disponibles sur le marché, le but étant de trouver les références présentant la pollution la plus faible possible.

Dans ce cadre, il a été décidé d'observer la dégradation des ces billes dans des boues activées: les processus de dégradation sont biologiques comme peuvent l'être ceux auxquels seront soumises ces billes une fois dispersées dans la nature, ces processus de dégradation sont simplement accélérés du fait de la concentration en bactéries et de leur sélection génétique. Le suivi de la dégradation se fera par pesée des billes.

Suite à cette étape, une analyse de la matière non dégradée par spectroscopie infrarouge permettra de mettre en évidence la composition de la matière persistant dans le sol.

Matériel et Méthodes

Les billes testées ont été fournies par la FédéGN. Le détail des différents échantillons est fourni dans le Tableau1.

Les boues activées utilisées ont été prélevées à la station d'épuration de Maxéville (54).

Le réacteur permettant la mise en contact des billes avec les boues activées est un réacteur cylindrique fermé en lexan de 25 cm de diamètre et 40 centimètre de haut, l'agitation est assurée par un barbotage d'air en fond de cuve. Les échantillons de billes sont séparés par du grillage de 3 mm qui permet de conserver une bonne circulation des boues.

Afin de vérifier la présence d'une couche externe protégeant les billes et limitant leur dégradation, une bille de chaque échantillon a été coupée en deux en utilisant un Dremel avec une lame de coupe. La masse des billes ainsi traitées ne peut être suivie, seul un suivi visuel sera réalisé.

Les billes sont mises en contact des boues à température ambiante avec apport d'air en fond de cuve et sans apport d'autres nutriments.

Résultats

Préparation des billes

La coupe des billes en deux afin d'observer une éventuelle couche externe protectrice n'a pas permis d'observer de différence significative entre les matières externes et internes.

3 types de comportement des plastiques utilisés pour les billes ont pu être observés :

- 1 – Le plastique se délite rapidement pour obtenir des morceaux de petite taille (EcoBB)
- 2 – Le plastique fond du fait de la chaleur provoquée par les frottements (quasi-totalité des échantillons)
- 3 – La bille résiste car sa dureté est supérieure à celle de l'outil de coupe (Bioval transparente)

Mesure des masses initiales

Les masses initiales des billes de chaque échantillon ont été mesurées et sont présentées dans le tableau 1. On peut remarquer que la dispersion de ces masses varie fortement d'un échantillon à l'autre, une forte dispersion initiale ne facilitant pas l'interprétation des résultats de dégradation.

	marque	ref	masse annoncée g	pesée initiale		erreur masse annoncée/moyenne	section par disque après blocage dans étai
				masse moyenne	coef. variation %		
1	dm diff	3033	0,3	0,299	1,67%	0,35%	fond /se déforme
2	dm diff	2540	0,25	0,249	2,09%	0,42%	fond /se déforme
3	dm diff	2050	0,2	0,199	1,55%	0,40%	fond /se déforme
4	biotech	0,25	0,25	0,262	0,44%	4,92%	fond /se déforme
5	biox	0,25	0,25	0,246	0,81%	1,54%	fond /se déforme
6	biox	0,2	0,2	0,196	1,22%	2,15%	fond /se déforme
7	phx	0,2	0,2	0,216	1,35%	7,81%	fond /se déforme
8	supergardebio	0,28	0,28	0,268	0,56%	4,35%	fond /se déforme
9	Bbmax	0,27	0,27	0,269	0,49%	0,45%	fond /se déforme
10	supergrade	0,25	0,25	0,242	1,23%	3,40%	fond /se déforme
11							fond /se déforme
12	begadi 1st	0,23	0,23	0,227	1,25%	1,23%	fond /se déforme
13	biotech	0,35	0,35	0,345	0,91%	1,34%	fond /se déforme
14	begadi 1st	0,18	0,18	0,187	1,15%	4,01%	fond /se déforme
15	bioval	0,25	0,25	0,243	1,16%	2,84%	fond /se déforme
16	Xtrem Prec	0,2	0,2	0,204	2,49%	2,00%	fond /se déforme
17	bioval	0,3	0,3	0,293	0,90%	2,33%	fond /se déforme
18	begadi 1st	0,25	0,25	0,257	0,89%	2,76%	fond /se déforme
19							fond /se déforme
20	1st target	0,28	0,28	0,281	2,16%	0,43%	fond /se déforme
21	SK	0,2	0,2	0,196	0,29%	1,82%	fond /se déforme
22	Hidd	0,2	0,2	0,204	0,73%	1,84%	fond /se déforme
23	Kyou	0,2	0,2	0,208	1,01%	4,24%	fond /se déforme
24	Hidd	0,25	0,25	0,254	0,59%	1,47%	fond /se déforme
25	Kyou	0,2	0,2	0,208	1,01%	4,24%	fond /se déforme
26	Kyou	0,23	0,23	0,228	0,92%	0,67%	fond /se déforme
27	CG	0,2	0,2	0,175	3,24%	12,27%	fond /se déforme
28	CG	0,24	0,24	0,236	2,42%	1,78%	fond /se déforme
29	SK	0,25	0,25	0,246	0,23%	1,42%	fond /se déforme
30	Impact	0,25	0,25	0,259	0,54%	3,44%	fond /se déforme
31	Excel	0,2	0,2	0,190	0,45%	4,93%	fond /se déforme
32	Xtrem	0,25	0,25	0,249	0,82%	0,57%	fond /se déforme
33	EcoBB	0,2	0,2	0,199	1,02%	0,50%	éclate lors du serrage
34	Green Devil	0,25	0,25	0,263	1,73%	5,23%	fond /se déforme
35	green devil	0,28	0,28	0,258	2,79%	7,75%	fond /se déforme
36							fond /se déforme
37	Biostar	0,25	0,25	0,253	3,24%	1,15%	fond /se déforme
38	Bioval	0,2	0,2	0,206	1,87%	3,20%	fond /se déforme
39	Bioval	0,23	0,23	0,230	3,36%	0,05%	fond /se déforme
40	Bioval	0,27	0,27	0,270	1,57%	0,03%	fond /se déforme
41	Target	0,16	0,16	0,166	2,79%	3,98%	fond /se déforme
42	Walther	0,15	0,15	0,140	3,42%	6,76%	fond /se déforme

Dégradation par boue activées

Seules les billes Eco BB (33) présentent une dégradation visible. L'évolution de leur masse est indiquée sur la figure 1. A la fin, elles produisent une poudre blanche qui ne permet plus de suivi de masse. Les autres billes soumises à ces conditions ne présentent pas de dégradation visible ni d'évolution de masse mesurable, voir Annexe 1, y compris celles qui ont été coupées en deux pour vérifier la présence d'une couche protectrice, ce qui tend à invalider la présence d'une couche externe protectrice.

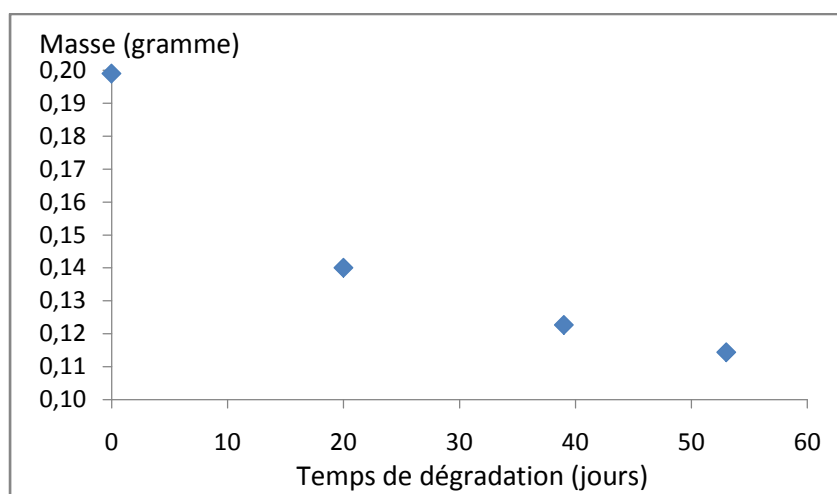


Figure 1 : Évolution de la masse de l'échantillon 33

Exposition à la lumière

Suite à leur exposition aux billes activées, les billes ont été exposées à la lumière solaire afin de vérifier la sensibilité des plastiques utilisés à cette dernière. Les résultats obtenus pour les 5 échantillons qui ont subis ce traitement sont présentés dans le tableau 2.

		masse initiale (g)	masse finale (g)	différence
4	biotech	0,262	0,26	0,33%
8	supergardebio	0,268	0,27	0,80%
25	Kyou	0,208	0,21	1,18%
28	CG	0,236	0,23	0,73%
29	SK	0,246	0,25	0,40%

Tableau 2 : Comparaison des masses avant / après exposition lumineuse

Il s'avère que la variation de masse observée est négligeable au regard de la dispersion initiale des masses des billes.

Spectre infrarouge

Après dégradation, les spectres infrarouges des billes ont été mesurés directement sans traitement préalable. La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et donne des renseignements sur les liaisons chimiques présentes dans la molécule.

Les échantillons ont été préparés par broyage de la totalité d'une bille, incorporation des particules dans du bromure de potassium et formation d'une pastille permettant la mesure du spectre IR. L'appareillage utilisé est un Brücker Spector 22.

Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons n° 4, 22, 25, 29, 33.

Dans le cas de l'échantillon 29, la mesure s'est avérée impossible, le composant de la bille se déformant comme un plastique n'a pas pu être réduit en poudre.

Les bandes significatives mesurées pour les échantillons 4, 22, 25, 33 sont disponibles dans le tableau 3, les spectres mesurés sont disponibles en Annexes 2. Les valeurs grisées sont caractéristiques d'un polysaccharide¹, qui est certainement issu de la biomasse. L'interprétation des autres bandes peu intenses correspondant à un agent plastifiant ne permet pas d'accéder à la nature de cet agent.

Echantillons			
4	22	25	33
3422	3448	3448	3423
3025		3026	
2922		2918	2918
		2850	
2365	2368	2236	2513
		2064	
	1673		1797
	1560		
		1490	
			1420
1189		1120	
1073		1081	1081

Tableau 3 : Pics significatifs mesurés en IR

¹ B.De Jéso, 2003

Commentaires

Au vu des différentes observations réalisées, il s'avère que seul un échantillon (33, EcoBB) s'est dégradé de façon significative, les autres échantillons montrant une plus grande stabilité dans les conditions des essais.

D'un point de vue biodégradabilité, réaliser un classement de ces échantillons est impossible, ces derniers présentant un comportement similaire en dehors de l'échantillon précédemment cité.

Une explication possible à cette stabilité des billes vient de leur caractère massif, avec un rayon de 3 à 4 mm, qui est comparé avec la faible épaisseur d'un sac plastique par exemple, limitant fortement l'influence des phénomènes surfaciques.

A noter que l'échantillon qui se dégrade a savoir (33, EcoBB), montre une faible résistance mécanique qui peut provoquer une attrition rapide même sous contraintes modérées, facilitant ainsi grandement les phénomènes d'échanges entre plastique et milieu extérieur par augmentation de la surface de contact, ce qui favorise la dégradation.

Les mesures infrarouges réalisées sur 4 des échantillons montrent la présence de polysaccharides dans le plastique constituant les billes. Ces produits, souvent issus de la biomasse, peuvent se dégrader avec le temps, menant à un morcellement du plastique constituant les billes. Cependant, dans le cas des échantillons testés, cette dégradation n'a pas été observable. La présence d'une couche externe protégeant la bille n'a pu être observée, l'hypothèse la plus plausible expliquant cette résistance à la dégradation est un effet stabilisant des autres composés présents dans la bille associé à la forme massive des billes qui ne favorise pas les transferts avec le milieu extérieur.

En conclusion, seul un des échantillons testés présente une dégradation mesurable, les autres ne montrant pas de toxicité particulière pour le milieu.

Annexes

Annexe 1

marque	ref	pesée initiale			erreur masse annoncée/moyenne	section par disque après blocage dans étai	pesée			après traitement lumineux
		masse annoncée g	masse moyenne g	coef. variation %			J+20	J+39	j+53	
dm diff	3033	0,3	0,299	1,67%	0,35%	fond /se déforme				
dm diff	2540	0,25	0,249	2,09%	0,42%	fond /se déforme				
dm diff	2050	0,2	0,199	1,55%	0,40%	fond /se déforme				
biotech	0,25	0,25	0,262	0,44%	4,92%	fond /se déforme				0,26
biox	0,25	0,25	0,246	0,81%	1,54%	fond /se déforme				
biox	0,2	0,2	0,196	1,22%	2,15%	fond /se déforme				
phx	0,2	0,2	0,216	1,35%	7,81%	fond /se déforme				
supergardebio	0,28	0,28	0,268	0,56%	4,35%	fond /se déforme				0,27
Bbmax	0,27	0,27	0,269	0,49%	0,45%	fond /se déforme				
supergrade	0,25	0,25	0,242	1,23%	3,40%	fond /se déforme				
						fond /se déforme				
begadi 1st	0,23	0,23	0,227	1,25%	1,23%	fond /se déforme				
biotech	0,35	0,35	0,345	0,91%	1,34%	fond /se déforme				
begadi 1st	0,18	0,18	0,187	1,15%	4,01%	fond /se déforme				
bioval	0,25	0,25	0,243	1,16%	2,84%	fond /se déforme				
Xtrem Prec	0,2	0,2	0,204	2,49%	2,00%	fond /se déforme				
bioval	0,3	0,3	0,293	0,90%	2,33%	fond /se déforme				
begadi 1st	0,25	0,25	0,257	0,89%	2,76%	fond /se déforme				
						fond /se déforme				
1st target	0,28	0,28	0,281	2,16%	0,43%	fond /se déforme				
SK	0,2	0,2	0,196	0,29%	1,82%	fond /se déforme				
Hidd	0,2	0,2	0,204	0,73%	1,84%	fond /se déforme				
Kyou	0,2	0,2	0,208	1,01%	4,24%	fond /se déforme				
Hidd	0,25	0,25	0,254	0,59%	1,47%	fond /se déforme				
Kyou	0,2	0,2	0,208	1,01%	4,24%	fond /se déforme				0,21

Annexe 1

marque	ref	pesée initiale			erreur masse annoncée/moyenne	section par disque après blocage dans étai	pesée			après traitement lumineux
		masse annoncée g	masse moyenne g	coef. variation %			J+20	J+39	j+53	
CG	0,2	0,2	0,175	3,24%	12,27%	fond /se déforme				0,23 0,25 impossible
CG	0,24	0,24	0,236	2,42%	1,78%	fond /se déforme				
SK	0,25	0,25	0,246	0,23%	1,42%	fond /se déforme				
Impact	0,25	0,25	0,259	0,54%	3,44%	fond /se déforme				
Excel	0,2	0,2	0,190	0,45%	4,93%	fond /se déforme				
Xtrem	0,25	0,25	0,249	0,82%	0,57%	fond /se déforme				
EcoBB	0,2	0,2	0,199	1,02%	0,50%	eclate lors du serrage	0,14	0,12	0,11	
Green Devil	0,25	0,25	0,263	1,73%	5,23%	fond /se déforme				
green devil	0,28	0,28	0,258	2,79%	7,75%	fond /se déforme				
Biostar	0,25	0,25	0,253	3,24%	1,15%	fond /se déforme				
Bioval	0,2	0,2	0,206	1,87%	3,20%	fond /se déforme				
Bioval	0,23	0,23	0,230	3,36%	0,05%	fond /se déforme				
Bioval	0,27	0,27	0,270	1,57%	0,03%	fond /se déforme				
Target	0,16	0,16	0,166	2,79%	3,98%	fond /se déforme				

