

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



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
LABORATOIRE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

THESE DE DOCTORAT
EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**ETUDE DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX
DE NOUVELLES FORMULATIONS A BASE DE
POLY CHLORURE DE VINYLE**

Réalisé par : LARDJANE NADIA

Soutenue le 28/04/2011

devant le Jury:

Président	Mr. KERBACHI Rabah	Professeur, ENP
Directeur	Mme. BELHANECHÉ Naima	Professeur, ENP
Examineurs	Mme. HARIK Djamilia	Professeur, ENP
	Mme. SERIER Aicha	Professeur, UMB, Boumerdes
	Mme MEDJDOUB BENSAAID Ferroudja	Maître de conférences A, UMMTO
	Mme SADOUDI ALI AHMED Djamilia	Maître de conférences A, UMMTO
Invité	Mr BELHOCINE Rachid	Ing. Chef de labo. Câblerie Gué de Constantine



DEDICACES

À mes très chers parents

À mes très chères sœurs

À mon très cher frère

À mes beaux-frères

À ma nièce et mes neveux

À ma belle sœur

À toute ma famille

À tous mes amis (es)

Mes louanges à ALLAH le tout puissant qui ma aidée à réaliser ce travail

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'environnement du département de Génie de l'environnement de L'École Nationale Polytechnique.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements à madame N. BELHANECHÉ, professeur à l'École Nationale Polytechnique, qui m'a guidée et orientée en prodiguant ses conseils précieux et ses encouragements. Je la remercie pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce travail. Elle a encadré mes recherches sans économiser son temps. Je la remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse et pour tout ce qu'elle m'a apporté durant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur R. KERBACHI, professeur à l'École Nationale Polytechnique, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à :

Madame D. HARIK, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, madame A. SERRIER, Professeur à l'Université M'hamed Bougara-Boumerdes, madame F. MEDJDOUB BENSAD Maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou et Madame D. SADOUDI ALI AHMED, Maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur R. BELHOCINE, chef de service au Laboratoire de chimie (société CABEL) de Gué de Constantine pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invité, ainsi que pour toute l'aide qu'il m'a fournie pendant la réalisation de ce travail. Je remercie également tout le personnel technique de la société CABEL.

Mes remerciements vont également à monsieur AYADI, responsable du laboratoire de chimie (TPIG ENPC El Harrach), pour m'avoir permis d'effectuer les essais de densité.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à madame Valérie Massardier, maître de Conférences à l'institut National des Sciences Appliquées (INSA) à Lyon (France) pour m'avoir accueillie en stage au Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à Monsieur Jean Pierre ALCOUFFE, Ingénieur d'études CNRS à l'Université Claude Bernard LYON I, pour l'analyse des échantillons par microscope électronique à balayage

Un énorme remerciement assez particulier est adressé à mon très cher père qui m'a beaucoup aidée dans l'essai d'enfouissement.

Je remercie vivement Rabiaa, responsable de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du laboratoire de chimie à Hasnaoua (UMMTO), pour m'avoir permis d'effectuer l'analyse des échantillons.

Je tiens à remercier aussi : Djamila, Louiza, Adiba, Ahmed, Malika, Fatiha, Noura, Nasséra, et Dalila pour leur contribution.

Que tous mes collègues et amis trouvent ici l'expression de ma profonde sympathie pour leur présence et leur soutien moral dans les moments difficiles.

. محتوى هذا البحث يتمثل في دراسة خصائص جديدة من مادة ال (PVC) الصلب و اللين ، وهذا باستعمال مليونين: دي ايزو نونيل فتلات و دي أوكثيل فتلات بالاضافة الى زيت عباد الشمس المؤاسد جسريرا, قمنا بعد ذلك بتجارب لاضهار مدى انتقال مكونات ال (PVC) الى وسط مائي و وسط حمضي في درجة حرارة 25 ° و 50 ° كما تم اخضاع مادة ال (PVC) الى عوامل طبيعية في التربة. تغيرات بنية البوليمير تتبعناها باستعمال و سائل التحليل الطيفية تحت الحمراء (IRTF) و و سائل اخرى. في الأخير تمت دراسة التحليل البيولوجي لزيت عباد الشمس المؤكسد والملينات بواسطة قياس كمية غاز ثاني أكسيد الكربون المنطلق النتائج المحصل عليها تثبت أن نوعية الملينات و زيت عباد الشمس المؤكسد جسريرا لها تأثير مباشر على خصائص مادة ال (PVC) و على التحليل البيولوجي .

كلمات مفاتيح: PVC, ملينات ، انتقال عناصر إضافية، زيت عباد الشمس المؤاسد جسريرا, التحليل البيولوجي

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude d'impacts de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC). Pour cela, des plaques rigides et plastifiées ont été réalisées, deux plastifiants ont été considérés : le di-octyle phtalate (DOP) et le di-iso nonyle adipate (DINA). L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été utilisée comme stabilisant thermique, l'huile de soja époxydée (HSE) a été utilisée à titre de comparaison.

Des essais de migration ont été réalisés dans deux milieux simulateurs des lixiviats de décharge et des eaux de pluie, à savoir, une solution d'acide acétique et l'eau distillée à 25 °C et 50°C en se basant sur l'évolution de la variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs, ainsi que sur la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Un essai d'enfouissement dans le sol a été également réalisé. Pour cela, des échantillons carrés ont été enfouis, pendant deux ans, à proximité d'une décharge, des prélèvements réguliers ont été effectués tous les trois mois. L'évolution des propriétés physiques (densité et température de transition vitreuse), thermiques (perte en poids), mécaniques (allongement à la rupture, contrainte à la rupture et dureté) et la distribution de masses moléculaire a été étudiée en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Une caractérisation par spectroscopie IRTF a été également effectuée. Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, il a été procédé à l'étude de la biodégradabilité de l'HTE et des deux plastifiants considérés (DOP et DINA) par l'essai de respirométrie en se basant sur la détermination de la production du CO₂ dégagé par l'activité microbienne pour dégrader la substance d'essai.

Les résultats ont montré que la nature du plastifiant et du stabilisant thermique influent sur les propriétés du PVC ainsi que sur les phénomènes de migration et de biodégradation.

Mots clés : PVC, Plastifiant, HTE, HSE, migration, décharge, biodégradation

Abstract

The aim of this work is the impact study of new formulations based on polyvinylchloride (PVC). For that purpose, rigid and plasticized sheets were realized, two plasticizers were considered: di-octyle phtalate (DOP) and di-iso nonyle adipate (DINA). Epoxidized sunflower oil (ESO) was used as a thermal stabilizer, epoxidized soy bean oil (ESBO) was used as a commercial stabilizer for comparison. Tests of migration were carried out in two simulators mediums, the acetic acid solution and distilled water at 25 °C and 50°C while being based on the phenomenon of mass variation and on the characterization by FTIR spectroscopy and atomic absorption spectrometry. The ageing of the PVC samples was investigated in a landfill soil for 24 months.

The structure modifications of the polymer were followed by spectroscopy FTIR. The variations of physical properties (density and glass transition temperature), and mechanical properties (tensile and shore D hardness) were considered. The variation of the mass of the samples, the molar mass distribution and the weight loss were followed as a function of time of soil burial. The morphological changes were followed by scanning electron microscopy (SEM). The study of the oil and plasticizers biodegradation in the soil was evaluated with respirometric test based on the determination of CO₂ production. The results showed that the nature of plasticizer and heat stabilizer affect the properties of PVC and the phenomenon of migration and biodegradation

Key words: PVC, Plasticizer, ESO, ESBO, migration, landfill, biodegradation

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés	13
Tableau 2.2 : Les formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PVC)	14
Tableau 2.3 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps.....	17
Tableau 2.4 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide acétique	19
Tableau 2.5 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'eau distillée	19
Tableau 2.6 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C et 50 °C	20
Tableau 2.7 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC.....	22
Tableau 2.8 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C	24
Tableau 2.9 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C	25
Tableau 2.10 : teneurs en métaux lourds dans le cas des formulations rigides après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C	26
Tableau 2.11 : teneurs des métaux lourds dans le cas des formulations rigide après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C	26
Tableau 2.12 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps.....	28
Tableau 2.13 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide acétique (I)	30
Tableau 2.14 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'eau distillée (II).	31
Tableau 2.15 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C	32

Tableau 2.16 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 50 °C	33
Tableau 2.17 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC.....	35
Tableau 2.18 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C	36
Tableau 2.19 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C	37
Tableau 2.20 : Teneurs en métaux lourds dans le cas des formulations plastifiées après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C	38
Tableau 2.21 : Teneurs en métaux lourds dans le cas des formulations plastifiées après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C	38
Tableau 3.1 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement dans le sol	44
Tableau 3.2: Evolution de la densité et de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol	44
Tableau 3.3: Variation de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture et de la dureté shore D en fonction du temps d'enfouissement du PVC rigide dans le sol	46
Tableau 3.4 : Résultats de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique.....	47
Tableau 3.5 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons de PVC rigide après enfouissement dans le sol	50
Tableau 3.6 : Variation de la stabilité thermique résiduelle en fonction du temps d'enfouissement du PVC rigide dans le sol	51
Tableau 3.7: Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol	53
Tableau 3.8 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol	57
Tableau 3.9 : Evolution de la densité et de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol	58
Tableau 3.10 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol	59

Tableau 3.11 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol	60
Tableau 3.12 : Evolution de la dureté shore D en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol	60
Tableau 3.13 : Résultats de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique.....	61
Table 3.14 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons de PVC plastifiés après enfouissement dans le sol	66
Tableau 3.15 : variation de la stabilité thermique en fonction du temps d'enfouissement dans le sol	67
Table 3.16 : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dan le sol	72
Tableau 4.1 : Eléments constituant le dispositif de déplacement du CO ₂	80
Tableau 4.2 : Caractéristiques du sol utilisé.....	82
Tableau 4.3 : Composition du sol utilisé	83
Tableau 4.4 : Analyse de la variance.....	88
Tableau 4.5 : Comparaisons de moyennes (FACTEUR 1 : Substrat).....	88
Tableau 4.6 : MOYENNES (INTER F1*2 = Substrat temps).....	88
Tableau 4.7 : Analyse des nutriments après 39 jours d'incubation.....	88

Liste des figures

Figure 2.1: Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.....	21
Figure 2.2 : Spectres infrarouges des formulations rigides contenant l'HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C	23
Figure 2.3: Spectres infrarouges des formulations rigides contenant l'HSE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50° C	24
Figure 2.4: Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.....	34
Figure 2.5: Spectres infrarouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C	36
Figure 3.1 : Thermogrammes des échantillons de PVC rigides stabilisés à l'huile de tournesol époxydée après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.	45
Figure 3.2 : Thermogrammes des échantillons de PVC rigides stabilisés à l'huile de tournesol soja époxydée après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois	45
Figure 3.3: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HTE après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois	48
Figure 3.4: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HSE après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois	49
Figure 3.5: Spectres infra rouges des formulations rigides après enfouissement dans le sol	52
Figure 3.6 : Aspect morphologique des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HTE après enfouissement dans le sol	54
Figure 3.7 : Aspect morphologique des échantillons de PVC stabilisé par l'HSE après	55

enfouissement dans le sol

Figure 3.8: Images MEB des échantillons de PVC rigides stabilisé par l'HTE après 21 56
mois d'enfouissement dans le sol

Figure 3.9: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des 63
échantillons de PVC contenant le DOP et l' HTE après enfouissement dans le sol

Figure 3.10: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des 64
échantillons de PVC contenant le DOP et l'HSE après enfouissement dans le sol

Figure 3.11: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des 65
échantillons de PVC contenant le DINA et l' HTE après enfouissement dans le sol

Figure 3.12: Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après 69
enfouissement dans le sol pendant différents temps

Figure 3.13: Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après 69
enfouissement dans le sol pendant différents temps

Figure 3.14 Spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après 70
enfouissement dans le sol pendant différents temps

Figure 3.15 : Aspect morphologique des échantillons de PVC contenant le DINA et l' 72
HTE après enfouissement dans le sol pendant différents temps

Figure 3.16 : Aspect morphologique des échantillons de PVC contenant le DOP et l' HSE 73
après enfouissement dans le sol pendant différents temps

Figure 3.17 : Aspect morphologique des échantillons de PVC contenant le DOP et l'HTE 74
après enfouissement dans le sol pendant différents temps

Figure 3.18: Images MEB des échantillons de PVC contenant le DOP et l'HTE après 21 75
mois d'enfouissement dans le sol

Figure 3.19 : Images MEB des échantillons de PVC contenant le DINA et l'HTE après 76
21 mois d'enfouissement dans le sol

Figure 4.1 : Dispositif de respirometrie.....	81
Figure 4.2 : Variation de la production quotidienne du CO ₂ en fonction du temps.....	84
Figure 4.3 : Variation de la quantité du CO ₂ cumulé en fonction du temps.....	84
Figure 4.4 : Variation du taux de biodégradation en fonction du temps.....	87
Figure 4.5 : Spectres infrarouges du sol seul et du sol enrichi par l’HTE après l’essai de respirometrie	90
Figure 4.6 : Spectres infrarouges du sol seul et du sol enrichi par le DINA après l’essai de respirometrie	90
Figure 4.7 : Spectres infrarouges du sol seul et du sol enrichi par le DOP après l’essai de respirometrie.	91

LISTE DES ABREVIATIONS

PVC : poly (chlorure de vinyle)

DEHP : di-ethylhexyle phtalate

DIDP : di-isodécyle phtalate

DINP : di-isononyle phtalate

DINA : di-isononyle adipate

HTE : huile de tournesol époxydée

DOP : di-octyle phtalate

HSE : huile de soja époxydée

SNC : système nerveux central

CVM : chlorure de vinyle monomère

CSTEE : comité scientifique sur la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement

Pb : plomb

HCl : chlorure d'hydrogène

NaOH : hydroxyde de sodium

THF : tetrahydrofuranne

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

SAA : spectrométrie d'absorption atomique

Cd : cadmium

Zn : zinc

Ca : calcium

DOA : di-octyle adipate

DSC : differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)

ATG: analyse thermogravimétrique

Mn : masse moléculaire moyenne en nombre

M_w : masse moléculaire moyenne en masse

T_g : température de transition vitreuse

SEC : Size exclusion chromatography (chromatographie d'exclusion stérique)

I : indice de polydispersité

W: perte en poids

T_{max}: température de perte en poids maximale

S_{max}: vitesse de perte en poids maximale

W_{total}: perte en poids totale

Ba(OH)₂ : hydroxyde de baryum

DEHA : di-ethylhexyle adipate

BEHA : bis 2-ethylhexyl adipate

CO₂ : dioxyde de carbone

NH₄⁺ : ion ammonium

Ppds : plus petites différences significatives

P : probabilité

DDL : degrés de liberté

CM : coefficient moyen

ET : Ecart type

SCE : somme des carrés des écarts

F : fonction théorique lue sur la table de SNEDECOR

SOMMAIRE

<i>Dédicace</i>	i
<i>Remerciements</i>	ii
<i>Résumés</i>	iv
<i>Liste des tableaux</i>	v
<i>Liste des figures</i>	viii
<i>Liste d'abréviations</i>	xi
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE 1 : LE POYCHLORURE DE VINYLE	
1.1. INTRODUCTION.....	05
1.2. PREPARATION.....	05
1.3. GELIFICATION.....	05
1.4. STABILISATION THERMIQUE DU PVC.....	06
1.5. ETUDE D'IMPACTS.....	08
1.5.1. <i>Effets sur la santé</i>	08
1.5.2. <i>Effets sur l'environnement</i>	10
CHAPITRE 2 : ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION DANS LES MILIEUX SIMULATEURS	
2.1. INTRODUCTION.....	12
2.2. PRODUITS UTILISES.....	12
2.2.1. <i>La résine de PVC</i>	12
2.2.2. <i>Les plastifiants</i>	12
2.2.3. <i>Les stabilisants thermiques et le lubrifiant</i>	13
2.3. FORMULATIONS REALISEES ET MODE DE PREPARATION.....	14
2.4. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE.....	15
2.4.1. <i>Essais de migration</i>	15
2.4.2. <i>Caractérisation spectroscopique</i>	15
2.4.3. <i>Analyse par spectrométrie d'absorption atomique</i>	15
2.5. RESULTATS ET DISCUSSION.....	16
2.5.1. <i>Etude des formulations rigides</i>	16
2.5.1.1. <i>Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse</i>	16

2.5.1.2. Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs.....	21
2.5.1.3. Application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs.....	25
2.5.2. Etude des formulations plastifiées.....	27
2.5.2.1. Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse.....	27
2.5.2.2. Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs.....	34
2.5.2.3. Application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs.....	37
2.6. CONCLUSION.....	39

**CHAPITRE 3 : ETUDE D'ENFOUISSEMENT DES FORMULATIONS
DANS LE SOL**

3.1. INTRODUCTION.....	40
3.2. ESSAI D'ENFOUISSEMENT.....	40
3.3. APPAREILLAGES ET MODES OPERATOIRES.....	40
3.3.1. Etude des propriétés physiques.....	40
3.3.1.1. Détermination de la masse volumique.....	40
3.3.1.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC).....	41
3.3.2. Caractérisation mécanique.....	41
3.3.2.1. Dureté shore D.....	41
3.3.2.2. Essai de traction.....	41
3.3.3. Caractérisation par spectroscopie IRTF.....	41
3.3.4. Etude des propriétés thermiques.....	41
3.3.4.1. Analyses Thermogravimétriques (ATG).....	41
3.3.4.2. Détermination de la stabilité thermique résiduelle.....	42
3.3.5. Caractérisation par Chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	42
3.3.6. Analyse par microscope électronique à balayage.....	42
3.4. RESULTATS ET DISCUSSION.....	43
3.4.1. Etude des formulations rigides.....	43
3.4.1.1. Variation de masse.....	43
3.4.1.2. Variation des propriétés physiques.....	44

3.4.1.3. Variation des propriétés mécaniques.....	46
3.4.1.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique.....	46
3.4.1.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	47
3.4.1.6. Stabilité thermique résiduelle.....	50
3.4.1.7. Caractérisation spectroscopique.....	51
3.4.1.8. Caractérisation morphologique.....	53
3.4.2. Etude des formulations plastifiées.....	57
3.4.2.1. Variation de masse.....	57
3.4.2.2. Variation des propriétés physiques.....	57
3.4.2.3. Variation des propriétés mécaniques.....	58
3.4.2.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique.....	61
3.4.2.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	62
3.4.2.6. Stabilité thermique résiduelle.....	67
3.4.2.7. Caractérisation spectroscopique.....	68
3.4.2.8. Caractérisation morphologique.....	71
3.5. CONCLUSION.....	76

Chapitre 4 : ETUDE DE LA BIODEGRADATION DE L'HTE ET DES PLASTIFIANTS

4.1. INTRODUCTION.....	78
4.2. ESSAI DE RESPIROMETRIE.....	78
4.2.1. Méthodes d'analyse.....	78
4.2.1.1. Humidité à la capacité au champ.....	78
4.2.1.2. Carbone organique total (C.O.T) d'un sol.....	78
4.2.1.3. Azote total (méthode de KJELDAHL).....	78
4.2.1.4. Phosphore assimilable (méthode Olsen).....	79
4.2.1.5. pH du sol.....	79
4.2.2. Principe de la respirométrie.....	79
4.2.2.1. Critères de validité.....	79
4.2.2.2. Dispositif d'incubation.....	80
4.2.2.3. Dispositif de déplacement du CO ₂	80
4.2.2.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	82
4.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	82

<i>4.3.1. Caractérisation du sol utilisé.....</i>	82
<i>4.3.2. Production quotidienne de CO₂</i>	83
<i>4.3.3. Production cumulée de CO₂.....</i>	83
<i>4.3.4. Taux de biodégradation.....</i>	85
<i>4.3.5. Exploitation des résultats par l'analyse de la variance.....</i>	87
<i>4.3.6. Analyse des nutriments.....</i>	89
<i>4.3.7. Analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge.....</i>	89
4.4. CONCLUSION.....	91
CONCLUSION GENERALE.....	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le poly chlorure de vinyle (PVC) est largement utilisé industriellement depuis plus d'un demi-siècle. Vingt-huit millions de tonnes de PVC sont produites annuellement dans le monde, soit un cinquième de la production mondiale des plastiques. Cette production est utilisée pour plus de cinquante pour cent dans le bâtiment, quinze pour cent dans le secteur de l'emballage et le reste dans les secteurs du textile et de l'ameublement [1].

Toute mise en œuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges, pigments,.... Dans cette étude, l'accent est mis sur les plastifiants et les stabilisants thermiques. Les plastifiants sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en œuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même [2]. Parmi les plastifiants les plus utilisés figurent les phtalates. En Europe occidentale, environ un million de tonnes de phtalates sont produites chaque année, dont approximativement 900.000 tonnes sont utilisées pour plastifier le PVC. En 1997, 93 % des plastifiants du PVC étaient des phtalates. Les plus couramment utilisés sont le phtalate de di-ethylhexyle (DEHP), le phtalate de di-isodécyle (DIDP) et le phtalate de di-isononyl (DINP) [3]. Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement. Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement. En outre, l'accumulation des phtalates dans l'organisme humain peut provoquer des effets néfastes sur la santé. Le DEHP affecte la fertilité des mâles et des femelles, et provoque des altérations testiculaires sévères (atrophie testiculaire avec possibilité d'absence complète de la spermatogenèse liée notamment à une atteinte des cellules de sertoli) [4, 5]. Une étude épidémiologique réalisée en Italie a mis en évidence un excès de cancers du poumon chez des sujets exposés à divers phtalates, dont le phtalate de bis (2-éthyl hexyle) [6]. Aussi, la tendance actuelle en Europe est de réduire l'utilisation des phtalates.

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire [7]. Les stabilisants à base de plomb ont été les plus largement utilisés jusqu'à présent. Environ 112.000 tonnes de ces stabilisants ont été utilisés en Europe en 1998, contenant environ 51.000 tonnes de métal de plomb et représentant 70 % de la consommation totale de

INTRODUCTION GENERALE

stabilisants [3]. La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés. Le plomb peut affecter la fécondation en agissant directement sur les gonades ou en perturbant la régulation hormonale de ces dernières par les facteurs hypothalamo-hypophysaires. Il s'accumule aussi dans les testicules d'animaux adultes entraînant une atrophie des cellules de Leydig, l'inhibition de la spermatogénèse et, au-delà, la dégénérescence testiculaire, la réduction de la teneur en ascorbate intracellulaire, et la non utilisation du cholestérol pour la synthèse de testostérone pourrait concourir à l'inhibition de la spermatogénèse. L'exposition pré ou post natale au plomb affecte la production d'œstrogènes et la fonction ovarienne chez les rongeurs. Chez la femelle adulte, le plomb affecte également la fonction de l'ovaire et celle de l'utérus, en perturbant l'implantation et le développement de l'embryon [8]. L'exposition professionnelle prolongée à de faibles concentrations de plomb cause des dommages au système nerveux central (SNC) ou aux fonctions cérébrales des travailleurs. Typiquement, les symptômes se produisent après une exposition faible ou modérée et ils comprennent la tendance à l'oubli, l'irritabilité, les maux de tête et la fatigue extrême. Des expositions répétées à des concentrations modérées ou élevées peuvent causer une encéphalopathie (une dégénérescence progressive de certaines régions du cerveau). Les symptômes précoces de l'encéphalopathie comprennent l'apathie, l'irritabilité, un raccourcissement du temps d'attention, des maux de tête, des tremblements musculaires, des pertes de mémoire et des hallucinations. Des symptômes plus graves se produisent pour des niveaux d'exposition très élevés et comprennent le délire, le manque de coordination, des convulsions, la paralysie, le coma et le décès [9]. Aussi, les nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail dont l'objectif est la préservation de l'environnement. De nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Elles visent la substitution de deux additifs très utilisés jusqu'à présent. Il s'agit des plastifiants phtalates, de plus en plus critiqués à cause de leurs effets toxiques potentiels, et des stabilisants à base de plomb. Les produits de substitution envisagés sont un plastifiant de la famille des adipates ou diisonyle adipate (DINA) et l'huile de tournesol époxydée (HTE)

comme stabilisant thermique. L'HTE est un nouveau produit mis au point dans le cadre des activités de recherches de notre laboratoire.

Benaniba [10-12] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de l'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation du PVC en présence et en absence de carboxylates métalliques (stéarates de Ba/Cd et de Ca/Zn). L'étude de l'alimentarité de l'HTE a été effectuée par Atek [13,14] ainsi qu'une étude de toxicité aigue qui a permis de montrer la non toxicité à court terme [15]. Enfin, Bourouis [16] a étudié la biodégradabilité de l'HTE.

Dans le cadre de ce travail, des formulations souples (40 % de plastifiant) et rigides (0 % de plastifiant) ont été réalisées. Deux plastifiants ont été considérés : le di-octyle phtalate (DOP) et le di-isononyle adipate (DINA). L'HTE a été utilisée comme stabilisant thermique, l'huile de soja époxydée (HSE) commerciale a été utilisée à titre de comparaison. L'étude est structurée en trois parties.

Dans la première partie de ce travail, des essais de migration ont été effectués dans deux milieux simulateurs, à savoir une solution d'acide acétique et l'eau distillée à titre de comparaison. La solution d'acide acétique correspond au lixiviat provenant des déchets domestiques tandis que l'eau distillée correspond aux eaux de pluies en contact avec les déchets [17]. Le phénomène de migration a été étudié à 25 °C et à 50 °C en se basant sur l'évolution de la variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs, ainsi que sur la caractérisation par spectroscopie IRTF et spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Dans la deuxième partie, un essai d'enfouissement dans le sol a été réalisé. Pour cela, des échantillons carrés ont été enfouis, pendant deux ans, à proximité d'une décharge dans la région de Tizi-Ouzou [18,19], des prélèvements réguliers ont été effectués tous les trois mois. L'évolution des propriétés physiques (densité), thermiques (perte en poids et température de transition vitreuse), mécaniques (allongement à la rupture, contrainte à la rupture et dureté) et la distribution des masses moléculaires a été étudiée en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Une caractérisation par spectroscopie IRTF a été également effectuée. Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB).

Enfin, dans la troisième partie, l'étude de la biodégradabilité de l'HTE et des deux plastifiants considérés (DOP et DINA) a été réalisée par l'essai de respirométrie en se basant

INTRODUCTION GENERALE

sur la détermination de la production du CO₂ dégagé par l'activité microbienne pour dégrader la substance d'essai.

Le présent travail comporte quatre chapitres. Le premier traite le polychlorure de vinyle. Les trois autres présentent la méthodologie expérimentale et les résultats obtenus relatifs aux essais de migration, à l'enfouissement dans le sol et à l'étude de la biodégradation de l'HTE et des plastifiants. Enfin, une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE
1

LE POLYCHLORURE
DE VINYLE

1.1. INTRODUCTION

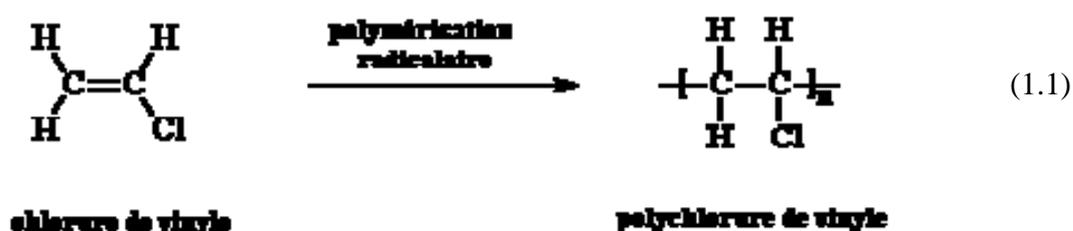
La production et l'utilisation en masse du PVC ont pris leur essor dans les années 1950 et 1960 tandis que la première production industrielle remonte aux années 1930. En 2004, le PVC représentait 14 % en tonnage de la production mondiale des matières plastiques. Il est la 3^{ème} matière plastique dans le monde. Hors emballages, cette consommation augmente en moyenne de 1 à 3% par an et se répartit en 2/3 d'applications rigides et 1/3 d'applications souples [20].

La production mondiale du PVC représente aujourd'hui plus de 20 millions de tonnes par an, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques. Le PVC est donc l'un des matériaux de synthèse les plus importants et le plus présent dans notre vie quotidienne pour l'ensemble de ses propriétés physiques et son coût relativement bas [21,22].

1.2. PREPARATION

Le polychlorure de vinyle est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore ; le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %) [23].

Le PVC est fabriqué par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère (CVM) [24] :



1.3. GELIFICATION

Quelle que soit la méthode de polymérisation, le PVC se présente comme une poudre blanche qui doit subir une gélification pour le rendre utilisable. On profite de cette gélification pour associer au PVC :

- Des stabilisants ;
- Des lubrifiants ;
- Des plastifiants.

1.4. STABILISATION THERMIQUE DU PVC

Le PVC est un polymère connu pour sa faible stabilité thermique [25, 26]. Ainsi, un départ d'acide chlorhydrique en chaîne est observé dès que le polymère est chauffé à 80 °C alors que sa température de mise en œuvre est, généralement, comprise entre 180 et 200 °C [27, 28]. Cette instabilité à la chaleur est due aux défauts de structure formés lors de sa polymérisation ; ces sites devenant, sous l'influence de la température, de l'oxygène de l'air et du rayonnement ultraviolet, le siège de réactions secondaires, et conduisent finalement à sa dégradation [29, 30].

La déshydrochloruration mène à la formation de structures conjuguées de type polyénique $(-CH=CH-)_n$ qui sont responsables de l'apparition d'une coloration indésirable allant du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [27, 28, 31].



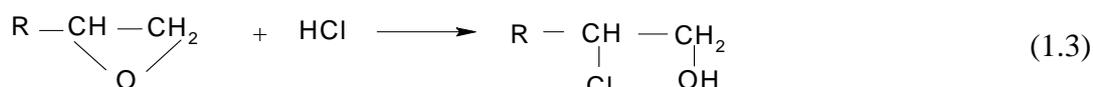
La faible stabilité thermique du PVC nécessite donc l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre, à titre d'exemple, en peut citer [32,33] :

- Les composés à base de plomb : sulfates, phosphites, stéarate de plomb.
- Les composés à base de calcium et zinc : stéarates, hydroxystéarates, béhénates, laurates de calcium, stéarates, laurates et octoates de zinc. Ils sont souvent associés à des costabilisants minéraux (magnésium et aluminium) et/ou organiques (polyols).
- Les composés organiques de l'étain : maléates, esters maléiques, esters thioglycoliques de mono/di-méthylétain, butylétain, octylétain. Les dérivés thioglycoliques confèrent la stabilité à la chaleur et les mercapto-étains la stabilité à la lumière.
- Les composés à base de cadmium (en mélange avec Ba, Pb,...) : stéarates, benzoates, octanoates, laurates de cadmium. Ils confèrent une résistance chimique et la stabilité dans le temps.
- Les composés époxy sont utilisés comme stabilisants thermiques. Ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le PVC et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible [34, 35].

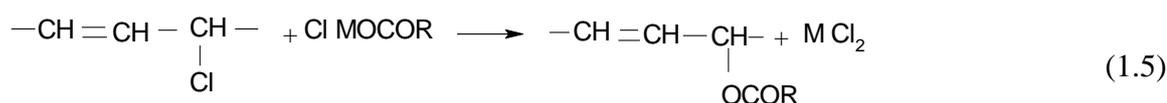
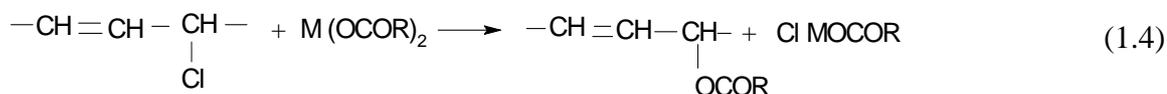
L'utilisation de stéarates de zinc et de calcium en combinaison avec l'huile de tournesol époxydée empêche la dégradation du PVC et limite le départ d'HCl [36, 37].

Dans notre étude, le système stabilisant utilisé est un système ternaire composé de stéarate de Zn , de stéarate de Ca et d'huile de tournesol époxydée (HTE) ainsi que l'huile de soja époxydée (HSE) à titre de comparaison.

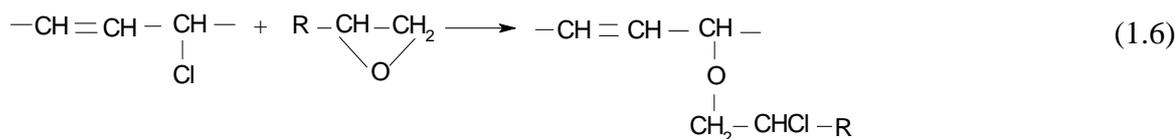
L'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC est le résultat de la réaction de l'HCl avec le groupe époxy (réaction I.3)



Les réactions de substitution des chlores allyliques instables du PVC par les groupes esters provenant des carboxylates métalliques (réactions 1.4 et 1.5) et les groupes éthers provenant de l'HTE (réaction 1.6) donnent une explication aux effets stabilisants observés lorsque l'HTE est utilisée en combinaison avec les carboxylates métalliques.



Avec : M= Zn ou Cd ;



Les effets combinés de ces deux réactions limitent le départ d'HCl en chaîne, ce qui provoque la formation de courtes séquences polyéniques [38].

1.5. ETUDE D'IMPACTS

Le PVC est au centre d'un débat controversé depuis plusieurs décennies. Un certain nombre d'avis scientifiques, techniques et économiques divergents ont été exprimés concernant ce polymère et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement [1, 39].

1.5.1. Effets sur la santé

La fabrication du PVC requiert l'emploi de nombreux additifs (plastifiants, stabilisants, lubrifiants.....) qui ont une faible compatibilité avec le polymère et qui ont tendance à diffuser hors de ce dernier et à se retrouver, dans le cas des emballages, dans les aliments [39 - 42]. De ce fait, la migration globale des additifs dans le cas des emballages destinés à être en contact avec les aliments est fixée à 10 mg/dm³ de matériau ou 60 mg/kg d'aliment emballé [43, 44].

Parmi ces additifs, on distingue les plastifiants. Des études ont montré que certains plastifiants phtalates, à force d'accumulation dans l'organisme, peuvent provoquer des problèmes hépatiques, des dommages aux reins (augmentation du poids) et au système reproductif [21, 45 - 47]. Pour le foie, la toxicité se manifeste principalement par une hypertrophie, changements histopathologiques et par des tumeurs (adénome carcinome dans les études à long terme) [48, 49]. En ce qui concerne le système de reproduction, plusieurs études ont montré que l'ingestion de DEHP pendant la gestation provoque des morts embryonnaires, des malformations de l'appareil reproducteur (atrophie de la prostate, de testicule et de l'épididyme) et des retards de croissance et de développement [50-53].

Le comité scientifique sur la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement (CSTEE) a évalué les risques liés à l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture en PVC souple. Des phtalates sont libérés lorsque ces jouets et articles sont sucés par les jeunes enfants. Dans ses avis, le comité scientifique a exprimé sa préoccupation quant aux risques liés à l'exposition d'enfants en bas âge à deux phtalates (DINP et DEHP) présents dans ces produits, en raison des effets néfastes possibles sur le foie, les reins et les testicules. La commission a adopté le 7 décembre 1999, une décision suivant la procédure d'urgence prévue par la directive 92 / 59 / CE afin d'interdire l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture [1, 40, 54].

D'autre part, de fortes concentrations de DEHP ont été détectées dans les poches à sang, et dans les tubes de PVC utilisés lors de l'hémodialyse [55,56].

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés. Selon la directive 67 / 548 / CEE du conseil concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, dans sa version modifiée, la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques et présentent un danger d'effets cumulés. Dans le corps humain, ce métal se trouve principalement sous forme de composés inorganiques : d'un coté dans le système respiratoire, sous forme d'aérosols contenant du plomb (absorption par les poumons) d'un autre coté par la nourriture et la boisson (absorption par l'intestin et par l'estomac). Encore aujourd'hui le plomb est une des causes les plus importantes d'empoisonnement pendant le travail [57].

Une partie du plomb incorporé dans le corps sera éliminée par l'urine, mais la plus grande partie est essentiellement stockée dans les os où il prend la place du calcium. De même, le plomb bloque les groupes thiol, libres des enzymes ; la conséquence est une maladie du sang qui se manifeste par de la fatigue, par une perte d'appétit et des coliques douloureuses, une blancheur de la peau et un affaiblissement des muscles [58, 59].

L'action toxique essentielle du plomb est la perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine entraînant une légère anémie et une augmentation de la plombémie. L'accumulation du plomb dans les os et dans les dents a incité à mesurer le plomb dentaire chez les enfants, en mettant à profil la chute des dents du lait. Cette analyse permet d'apprécier une exposition de longue durée.

Le plomb a un tropisme particulier pour la cellule nerveuse. Les dommages causés par le plomb ne dépendent pas seulement de la durée et de la sévérité de l'exposition mais surtout de l'âge auquel elle survient. Les enfants exposés au plomb seront les victimes de troubles neurologiques. Les symptômes sont vagues : fatigue, troubles du sommeil, douleurs abdominales, constipation et anémie. Le Pb affecte d'abord le développement et la croissance du tissu nerveux. Il altère ensuite les concentrations des substances indispensables à la neurotransmission [60].

1.5.2. Effets sur l'environnement

➤ *impacts sur l'air*

La résine du PVC est faite à partir du chlorure de vinyle monomère (CVM) sous forme gazeuse. En fait, le CVM est un gaz toxique. Toutefois, la production s'effectue en circuit fermé et des mesures draconiennes sont prises pour empêcher tout transfert dans l'écosystème [61, 62].

Le PVC pur est extrêmement fragile. Afin de le rendre assez flexible, un plastifiant est ajouté au polymère pur. Le plastifiant ne se vaporise pas à température ambiante, mais commence à migrer lentement hors de PVC peu après la fabrication. Il en résulte un PVC fortement vulnérable à la détérioration. Le chlorure d'hydrogène, un gaz corrosif et acide, est produit lors de la dégradation thermique du PVC. S'il n'est pas rapidement enlevé de la surface du plastique, la dégradation progresse trois fois plus rapidement qu'avant. L'acide corrode tous les métaux avec lesquels il entre en contact avant sa dispersion [40].

Pendant l'incinération du PVC et d'autres déchets, pratiquement la totalité du plomb et du cadmium utilisés comme stabilisants thermiques dans le PVC se trouvent dans les mâchefers et les cendres volantes des incinérateurs. Une dispersion de métaux lourds dans l'environnement, ne peut donc être exclue [1].

➤ *impacts sur l'eau*

Les matières plastiques sont très utilisées dans la vie quotidienne et la quantité de déchets produits augmente, de plus en plus, chaque année [19,63-65]. La migration des additifs contenus dans ces matériaux affecte le sol et les milieux aquatiques et peut causer des effets néfastes sur les organismes vivants [17]. Les phtalates à chaînes longues ont une faible biodégradabilité dans des conditions normales de traitement des eaux usées et ne sont que partiellement dégradés dans les installations courantes de traitement des lixiviats et des eaux usées dans lesquelles ils s'accumulent sur des solides en suspension [66 - 70].

Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement. Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement. On trouve les phtalates en fortes concentrations essentiellement dans les sédiments [71-73].

Le plomb dans le milieu aquatique s'accumule dans certains mollusques comme les huitres et il se concentre de plus en plus le long de la chaîne alimentaire [74,75]. Dans les maisons plus récentes, le plomb des soudures peut être lessivé pendant plusieurs années jusqu'à ce qu'une couche d'oxyde protectrice se forme dans les tuyaux. On risque de trouver du plomb surtout dans l'eau douce ou très acide ainsi que dans les maisons très anciennes ou qui viennent d'être construites [58].

Le cadmium est très utilisé en galvanoplastie, mais aussi pour les joints de canalisations. Le contact de l'eau d'alimentation avec des canalisations métalliques et plastiques (stéarate de cadmium) peut accroître l'apport du cadmium. La limite fixée dans le décret 89/3 en France comme dans la directive européenne 98/83 est de 5 µg/l [70].

Ces substances et autres, conduisent à un abaissement de la teneur en O₂ du milieu (en se dégradant), éventuellement à un phénomène de moussage et à long terme, à l'eutrophisation puis, la mort des poissons [69].

➤ *impacts sur le sol*

- *Effets sur les végétaux*

Le plomb parvient dans les plantes selon deux voies. D'une part, il est absorbé par les stomates des feuilles ; la plus grande partie du plomb qui est transportée à la surface des plantes sous forme de poussières ou en solution, est seulement adsorbée et peut même, après un certain temps, être enlevée par lavage. D'autre part, le plomb parvient dans les plantes à travers les racines et il empêche la synthèse de la chlorophylle. Mais le transfert des composés du plomb depuis le sol jusqu'aux plantes est extrêmement faible. Ce qui explique sa faible accumulation dans les plantes par rapport à la quantité de ce métal présent dans le sol [57].

➤ *Effets sur les organismes vivants*

La perturbation du biotope transforme la microbiocénose en faveur des espèces pathogènes qui peuvent engendrer des maladies humaines directement (fumées, lixiviats...) et indirectement par le biais des chaînes trophiques (par exemple le lait de vache ayant brouté l'herbe contaminée), alors que les espèces saprophytes, participant en qualité de décomposeurs et minéralisateurs intervenant dans les différents cycles biogéochimiques sont raréfiées voire exclues, limitant ainsi le phénomène de pédogénèse [71].

CHAPITRE 2

ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION DANS LES MILIEUX SIMULATEURS

2.1. INTRODUCTION

Le contact des déchets de PVC avec les lixiviats des décharges entraîne le phénomène de migration des additifs présents et la contamination des sols et des nappes phréatiques [76,77]. Le but de cette première partie de notre travail est d'étudier le comportement de nos nouvelles formulations au contact de milieux liquides simulant les lixiviats provenant des déchets domestiques et les eaux de pluie.

2.2. PRODUITS UTILISES

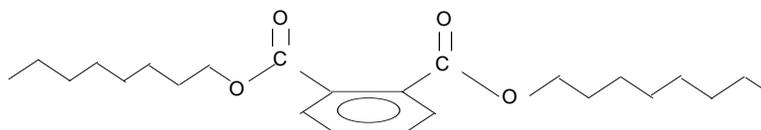
2.2.1. La résine de PVC

Shintech SE 1200 grade 1 est une résine de PVC produite par la société Américaine INC-USA, polymérisée en suspension, de masse volumique 0,509-0,520 g/cm³ et de valeur K-wert 71,1 [78]

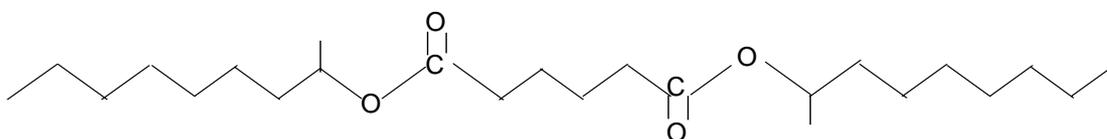
2.2.2. Les plastifiants

Les plastifiants utilisés dans la préparation des différentes formulations sont fournis par la société générale des plastifiants (Tunisie). Il s'agit du dioctyle phtalate (DOP) [79] et du diisononyl adipate (DINA) [80] de masses molaires respectives 390,6 g/mol et 398,6 g/mol.

Les formules chimiques des deux plastifiants utilisés sont les suivantes :



di- octyle phtalate (DOP)



di- isononyle adipate (DINA)

2.2.3. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant

Les stabilisants thermiques et le lubrifiant utilisés dans la préparation des différentes formulations sont regroupés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Stabilisants thermiques	Complexe calcium-zinc	/	Reapak BCV/3037	Italie	Poudre blanche
	Huile de tournesol époxydée	/	/	Préparée à l'école Nationale Polytechnique Algérie	Liquide jaune clair
	Huile de soja époxydée	/	/	Akdiniz Kimia (Turquie)	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$	Stéarine JOS	SO.G.I.S SPA (Italie)	Ecailles blanches

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4 % [11]. La formule chimique de l'HTE est la suivante [10] :

2.4. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

2.4.1. Essais de migration

Des éprouvettes de forme rectangulaire de 25 mm de longueur et de 10 mm de largeur ont été découpées dans chaque plaque et placées dans des tubes contenant chacun 20 ml de solution d'acide acétique (5000 ppm) ajustée à pH=5 avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce milieu simulateur a été proposé comme simulateur du lixiviat provenant des déchets domestiques [17]. Le même nombre d'échantillons est introduit dans des tubes contenant 20 ml d'eau distillée, à titre de comparaison et comme milieu simulateur des eaux de pluies au contact avec les déchets d'une décharge. L'essai est réalisé dans une étuve à 25 ± 2 °C et 50 ± 2 °C. La durée de chaque expérience est de 30 jours. Des prélèvements réguliers ont été effectués tous les cinq jours. Les éprouvettes ont été pesées avant et après immersion pour suivre la variation de masse. Pour cela, une balance de marque SARTORIUS a été utilisée. La précision est de 0,001 g.

2.4.2 Caractérisation spectroscopique

Les échantillons ont été préparés sous forme de films très fins. Pour cela, une masse de $0,15 \pm 0,05$ g d'échantillon a été dissoute dans le tétrahydrofurane (THF). La solution obtenue est étalée sur un verre de montre sous forme de film très fin et séchée à une température de 40 °C pendant 24h. Les films de PVC ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU, FTIR-8400 avec une résolution de 2 cm^{-1} .

2.4.3 Analyse par spectrométrie d'absorption atomique

Après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique et l'eau distillée les différents milieux simulateurs ont été analysés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), selon la norme NF V05-113-1972 [81]. L'étude a porté sur le Cd, le Zn et le Ca.

2.5. RESULTATS ET DISCUSSION

2.5.1. Etude des formulations rigides

2.5.1.1. Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact a été suivie en utilisant la formule suivante:

$$\zeta (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2.1)$$

où : m_t représente la masse de l'échantillon prélevé au temps t après essuyage.

m_0 représente la masse initiale de l'échantillon.

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que s'il ya augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration du liquide simulateur dans l'échantillon. La diminution de ce rapport est synonyme de la diminution de m_t , ce qui signifie le passage ou la migration d'une certaine quantité d'additifs de l'échantillon vers le milieu simulateur.

➤ *Effet des huiles époxydées*

Le tableau 2.3 représente l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 et 50 °C. Nous constatons, globalement, une légère augmentation au bout de 30 jours, ce qui signifie la pénétration des deux milieux simulateurs aqueux dans les éprouvettes en PVC. De plus, il peut être noté que la variation de masse est relativement plus importante dans le cas des formulations stabilisées par l'HSE en comparaison aux formulations stabilisées par l'HTE, d'une part, et qu'elle augmente avec la température, d'autre part.

Tableau 2.3 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps.

a) acide acétique, 25 °C

Temps (jours)	R(HTE)	R(HSE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0098	0,0192

b) eau distillée, 25 °C

Temps (jours)	R(HTE)	R(HSE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0053	0,0079

c) acide acétique, 50 °C

Temps (jours)	R(HTE)	R(HSE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0126	0,0500

d) eau distillée, 50 °C

Temps (jours)	R(HTE)	R(HSE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0108	0,0259

➤ *Effet de la température*

Les tableaux 2.4 et 2.5 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et 50 °C dans le cas des formulations rigides. Les variations de masse sont plus importantes à 50 °C qu'à 25 °C. Ceci est directement lié au fait que la température augmente la mobilité des molécules et favorise leur migration [13, 16, 75, 82, 83].

➤ *Effet de la nature du milieu simulateur*

Le tableau 2.6 représente l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et 50 °C dans le cas des formulations rigides. La variation de masse est relativement plus importante dans l'acide acétique que dans l'eau distillée, ce qui est dû d'une façon globale, à la plus grande polarité du premier milieu simulateur qui favorise sa pénétration dans les éprouvettes en PVC [16, 84].

D'autre part, d'après Mersiowsky, le phénomène de migration est important dans les milieux simulateurs acides [85].

Tableau 2.4 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide acétique.

Temps (jours)	R(HTE) 25°C	R(HTE) 50°C
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0098	0,0126

Temps (jours)	R (HSE) 25°C	R(HSE) 50°C
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0192	0,0500

Tableau 2.5 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'eau distillée.

Temps (jours)	R(HTE) 25°C	R(HTE) 50°C
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0053	0,0108

Temps (jours)	R(HSE) 25°C	R(HSE) 50°C
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0079	0,0259

Tableau 2.6 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C et 50 °C.

Temps (jours)	R(HTE) 25°C (I)	R (HTE) 25°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0098	0,0053

Temps (jours)	R (HSE) 25°C (I)	R (HSE) 25°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0192	0,0079

Temps (jours)	R (HTE) 50°C (I)	R (HTE) 50°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0126	0,0108

Temps (jours)	R (HSE) 50°C (I)	R (HSE) 50°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0500	0,0259

2.5.1.2. Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs

➤ Identification des additifs à partir des films de PVC

La figure 2.1 représente les spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs. Le tableau 2.7 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC. Les spectres des additifs sont donnés dans l'annexe A.1.

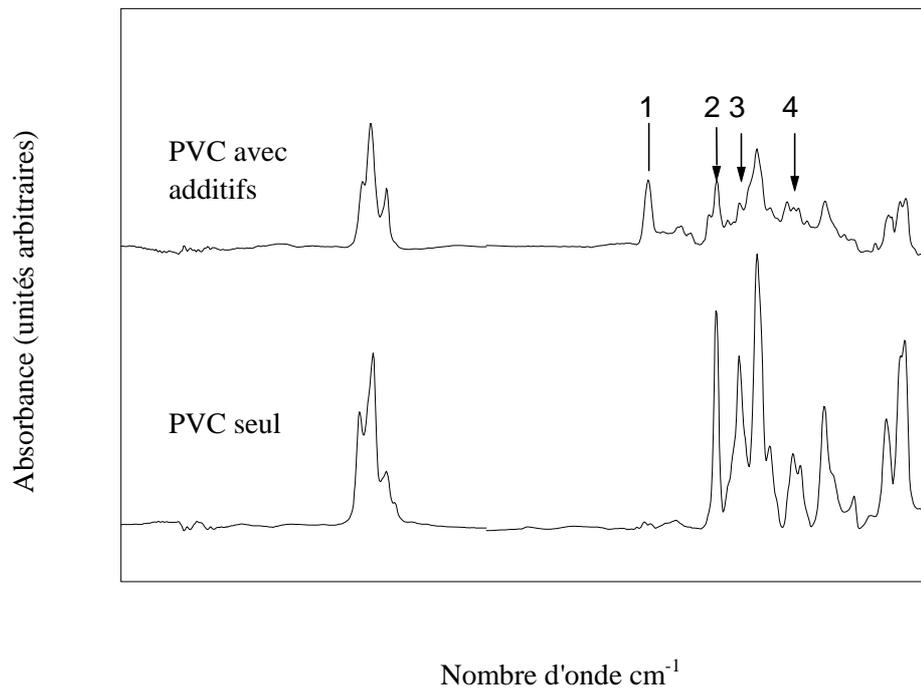


Figure 2.1: Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.

Tableau 2.7 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC [86-88].

n°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique	additifs
1	1739	C = O (ester)	HTE et HSE
2	1466	-CH ₂ (methyl, méthylène)	HTE, HSE, complexe de stéarate de Zn et Ca
3	1337	CO ₂ ⁻ (sels d'acide carboxylique	complexe de stéarate de Zn et Ca
4	1100	C -O-C	HTE et HSE

➤ *Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs*

L'étude des spectres IRTF des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans les différentes formulations. Afin de détecter les modifications subies par chaque bande, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants : A1739/ A1436, A1466/ A1436, A1337/ A1436, A1100/A1436. La bande à 1436 cm⁻¹ correspond à la liaison CH₂ du PVC et elle est prise comme bande de référence [89].

Les figures 2.2 et 2.3 représentent les spectres infrarouges des formulations rigides contenant, respectivement, l'HTE et l'HSE avant immersion et après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C. Les spectres correspondant à 25 °C sont donnés en annexe A.2. Les tableaux 2.8 et 2.9 représentent, respectivement, les rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique et l'eau distillée à 25 °C et à 50 °C.

Nous constatons, d'une façon globale, que tous les rapports d'absorbances ont diminué au bout de 30 jours de contact avec les deux milieux simulateurs, et cela, pour les deux formulations et les deux températures considérées. Ces résultats s'expliquent par le fait qu'il y a eu migration des additifs présents dans les formulations considérées (stéarate de Ca et Zn,

HTE et HSE). Ainsi, la pénétration des milieux simulateurs dans les éprouvettes en PVC favorise la migration des additifs.

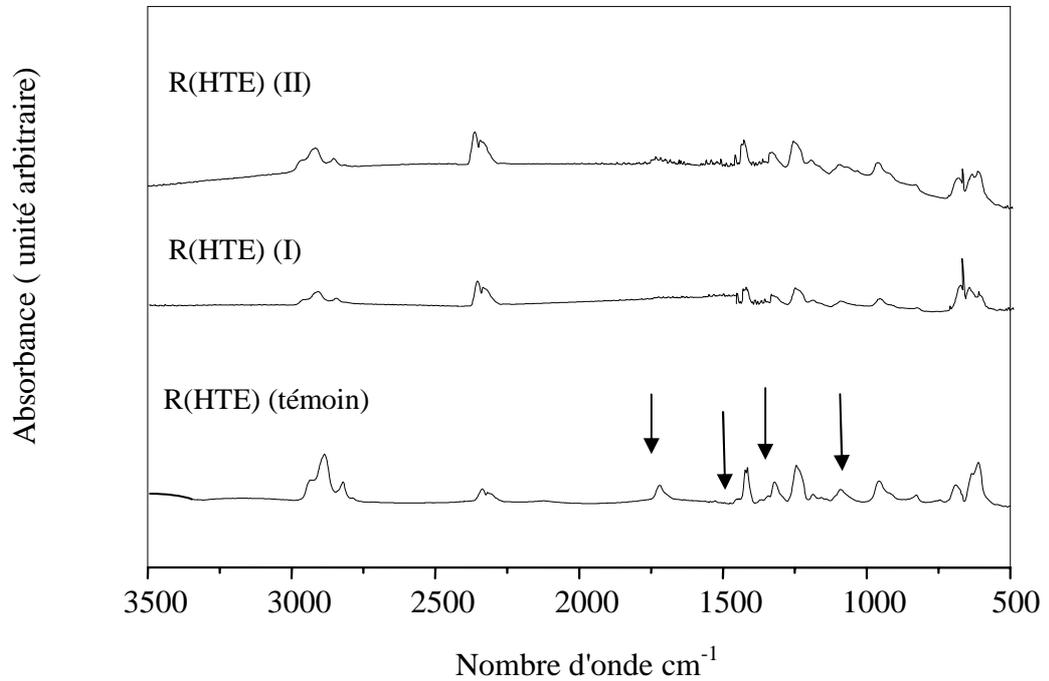


Figure 2.2 : Spectres infrarouges des formulations rigides contenant l’HTE après 30 jours d’immersion dans l’acide acétique (I) et l’eau distillée (II) à 50 °C

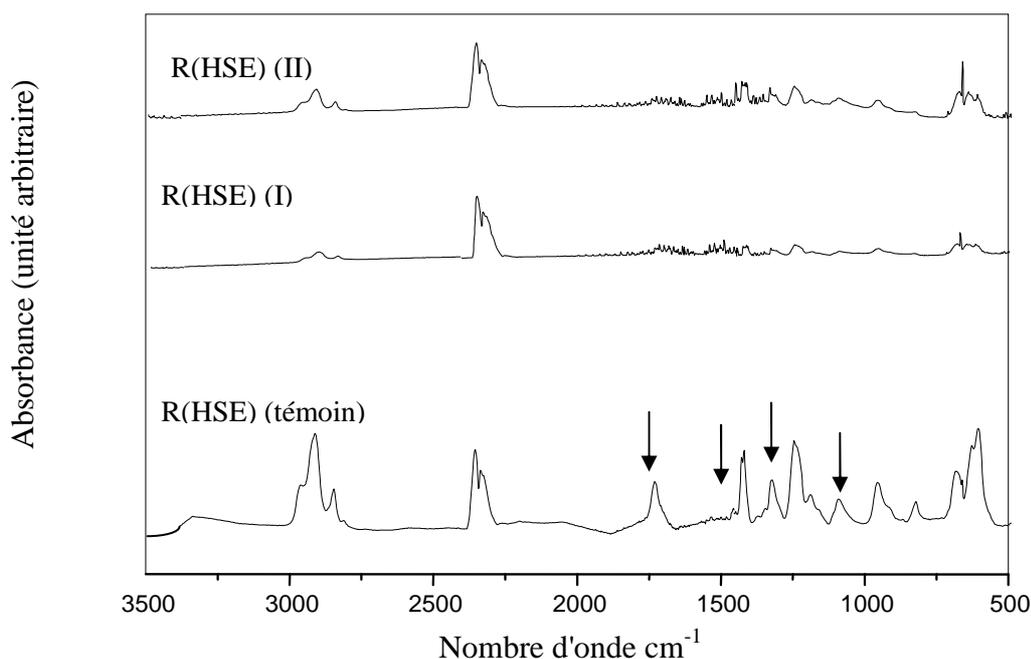


Figure 2.3: Spectres infrarouges des formulations rigides contenant l’HSE après 30 jours d’immersion dans l’acide acétique (I) et l’eau distillée (II) à 50° C.

Tableau 2.8 : Rapports d’absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d’immersion dans l’acide acétique (I) et l’eau distillée (II) à 25 °C.

	A1739/A1436		A1466/A1436		A1337/A1436		A1130/A1436	
	t = 0 jours	t = 30 jours						
R(HTE) (I)	0,096	0,057	0,088	0,045	0,182	0,051	0,102	0,030
R(HSE) (I)	0,059	0,053	0,071	0,055	0,111	0,053	0,101	0,042
R(HTE) (II)	0,096	0,093	0,088	0,086	0,182	0,086	0,102	0,065
R(HSE) (II)	0,059	0,059	0,071	0,054	0,111	0,055	0,101	0,038

Tableau 2.9 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C.

	A1739/A1436		A1460A1436		A1339/A1436		A1130/A1436	
	t = 0 jours	t = 30 jours						
R(HTE) (I)	0,096	0,060	0,088	0,049	0,182	0,049	0,102	0,027
R(HSE) (I)	0,059	0,059	0,071	0,111	0,111	0,100	0,101	0,080
R(HTE) (II)	0,096	0,092	0,088	0,05	0,182	0,118	0,102	0,093
R(HSE) (II)	0,059	0,053	0,071	0,049	0,111	0,048	0,101	0,035

2.5.1.3. Application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs

Afin de déterminer la migration des métaux lourds entrant dans la composition des différents additifs présents dans les formulations rigides, nous avons procédé à l'analyse des différents milieux simulateurs après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et 50 °C. Les résultats (tableaux 2.10 et 2.11) montrent que les teneurs en Ca et en Zn augmentent après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique et l'eau distillée pour les deux formulations et les deux températures considérées. La concentration de ces deux métaux est plus importante dans l'acide acétique que dans l'eau distillée, ceci est lié à la plus grande polarité du premier milieu simulateur qui favorise le phénomène de migration. Aussi, les teneurs en métaux mesurées à 50 °C sont supérieures à celles mesurées à 25 °C, ce qui confirme l'effet de la température sur la variation de masse et le phénomène de migration [90]. Quant au Cd, les teneurs sont inférieures à la limite de détection de l'appareil (0,01).

Tableau 2.10 : teneurs en métaux lourds dans le cas des formulations rigides après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

	[Cd] en mg/l		[Ca] en mg/l		[Zn] en mg/l	
	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours
R(HTE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	5,0	0,5	0,9
R(HSE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	33,0	0,5	4,9
R(HTE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	4,0	0,2	0,3
R(HSE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	3,0	0,2	0,4

Tableau 2.11 : teneurs des métaux lourds dans le cas des formulations rigide après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C.

	[Cd] en mg/l		[Ca] en mg/l		[Zn] en mg/l	
	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours
R(HTE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	34,0	0,5	9,9
R(HSE) (I)	< 0,01	<0,01	< 0,05	58,0	0,5	21,0
R(HTE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	2,0	0,2	2,1
R(HSE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	3,0	0,2	3,0

2.5.2. Etude des formulations plastifiées

2.5.2.1. Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse

➤ Effet de la nature du plastifiant

Le tableau 2.12 représente l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 °C et 50 °C. Nous remarquons que, pour un même taux de plastifiant, la variation de masse est relativement plus importante dans le cas du DINA, et cela, pour les deux milieux simulateurs et les deux températures considérées. Ce résultat s'explique par la plus grande polarité de ce plastifiant et son plus faible encombrement stérique par rapport au DOP, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Gächter et Müller [91] dans une étude menée sur la migration de trois plastifiants : DINP, DIDP et DINA. De plus, Monney et *al.*, [92] ont démontré que la migration des phtalates est plus importante par rapport à celle des phosphates, cette différence est directement liée aux poids moléculaires de ces deux plastifiants. D'autre part, dans leur étude sur la migration de deux plastifiants DOA et DOP dans l'huile d'olive, Kondili et *al.*, [93] ont observé que la migration du DOA est plus importante en comparaison à celle du DOP, ce résultat peut être expliqué par la différence de solubilité des deux plastifiants ainsi que par leur poids moléculaire.

Tableau 2.12 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps.

a) acide acétique, 25 °C

Temps (jours)	P (DOP, HTE)	P(DINA,HTE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0065	0,0208
30	0,0121	0,0096

b) eau distillée, 25 °C

Temps (jours)	P (DOP, HTE)	P (DINA,HTE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,0120	0,0166

c) acide acétique, 50 °C

Temps (jours)	P (DOP,HTE)	P(DINA, HTE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0126	0,0172
30	0,0131	0,0370

d) eau distillée, 50 °C

Temps (jours)	P (DOP,HTE)	P (DINA,HTE)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0128	0,0123
30	0,0170	0,0169

➤ *Effet de la température*

Les tableaux 2.13 et 2.14 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 °C et 50 °C dans le cas des formulations plastifiées par le DOP et le DINA. Les variations de masse sont plus importantes à 50 °C qu'à 25 °C. Ceci est directement lié au fait que la température augmente la mobilité des molécules et favorise leur migration [13, 16, 82, 83, 94].

➤ *Effet de la nature du milieu simulateur*

Les tableaux 2.15 et 2.16 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 25 °C et 50 °C dans le cas des formulations plastifiées par le DOP et le DINA. La variation de masse est légèrement plus importante dans l'acide acétique que dans l'eau distillée, ce qui est dû, d'une façon globale, à la plus grande polarité du premier milieu simulateur [13, 16, 84, 95].

Tableau 2.13 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'acide acétique (I).

Temps (jours)	P (DOP, HTE) 25°C (I)	P (DOP, HTE) 50°C (I)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0065	0,0126
30	0,0121	0,0131

Temps (jours)	P (DOP, HSE) 25°C (I)	P (DOP, HSE) 50°C (I)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0,0133
30	0,007	0,0138

Temps (jours)	P (DINA,HTE) 25°C (I)	P (DINA,HTE) 50°C (I)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0208	0,0172
30	0,0096	0,0370

Tableau 2.14 : Effet de la température sur le taux de variation de masse après immersion dans l'eau distillée (II).

Temps (jours)	P (DOP, HTE) 25°C (II)	P (DOP, HTE) 50°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0,0128
30	0,0120	0,0170

Temps (jours)	P (DOP, HSE) 25° C (II)	P (DOP, HSE) 50° C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0,0138
30	0,007	0,0138

Temps (jours)	P (DINA, HTE) 25°C (II)	P (DINA, HTE) 50°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0,0123
30	0,0166	0,0169

Tableau 2.15 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 25 °C.

Temps (jours)	P (DOP, HTE) 25°C (I)	P (DOP,HTE) 25°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0065	0
30	0,0121	0,0120

Temps (jours)	P (DOP, HSE) 25°C (I)	P (DOP,HSE) 25°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0	0
30	0,007	0,007

Temps (jours)	P(DINA , HTE) 25°C (I)	P(DINA, HTE) 25°C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0208	0
30	0,0096	0,0166

Tableau 2.16 : Effet de la nature du milieu simulateur : acide acétique (I) et eau distillée (II) sur le taux de variation de masse à 50 °C.

Temps (jours)	P (DOP, HTE) 50 °C (I)	P (DOP,HTE) 50 °C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0126	0,0128
30	0,0131	0,0170

Temps (jours)	P (DOP, HSE) 50°C (I)	P (DOP,HSE) 50 °C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0133	0,0138
30	0,0138	0,0138

Temps (jours)	P(DINA , HTE) 50 °C (I)	P(DINA, HTE) 50 °C (II)
0	0	0
5	0	0
10	0	0
15	0	0
20	0	0
25	0,0172	0,0123
30	0,0370	0,0169

2.5.2.2. Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des interactions PVC/milieux simulateurs

➤ *Identification des additifs à partir des films de PVC*

La figure 2.4 représente les spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs. Le tableau 2.17 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC. Les spectres des additifs sont donnés dans l'annexe A.1.

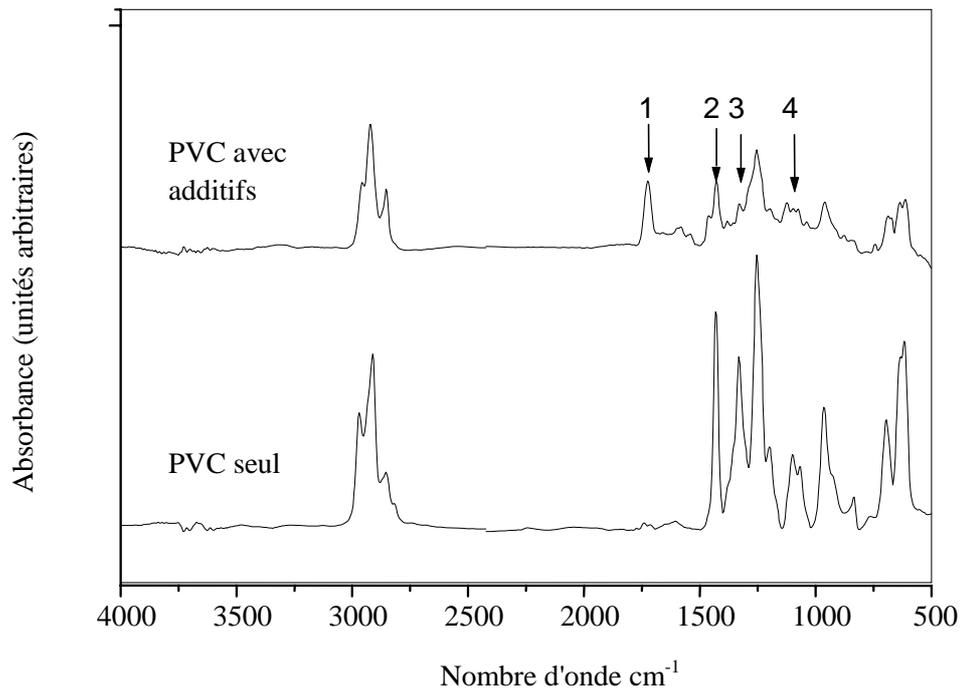


Figure 2.4: Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.

Tableau 2.17 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC.

n°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique	additifs
1	1726	C = O (ester)	DOP et DINA, HTE et HSE
2	1466	-CH ₂ (methyl, méthylène)	HTE, HSE, complexe de stéarate de Zn et Ca
3	1337	CO ₂ ⁻ (sels d'acide carboxilique)	complexe de stéarate de Zn et Ca
4	1130	C –O–C	HTE et HSE

➤ *Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs*

Afin de détecter les modifications subies par chaque bande, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants : A1726/ A1436, A1466/ A1436, A1337/ A1436 et A1130/A1436, La bande à 1436 cm⁻¹ correspond à la liaison CH₂ du PVC et elle est prise comme bande de référence [89].

La figure 2.5 (les autres figures sont représentées en annexe A.2) représente le spectre infrarouge de la formulation plastifiée au DINA et stabilisée avec l' HTE avant immersion et après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C. Les rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et à 50 °C sont illustrés dans les tableaux 2.18 et 2.19.

Nous remarquons, d'une façon globale, que tous les rapports d'absorbances ont diminué au bout de 30 jours de contact avec les deux milieux simulateurs, et cela, pour toutes les formulations et pour les deux températures considérées. Ces résultats confirment la migration des additifs présents dans les formulations considérées (DOP, DINA, stéarate de Ca et Zn, HTE et HSE).

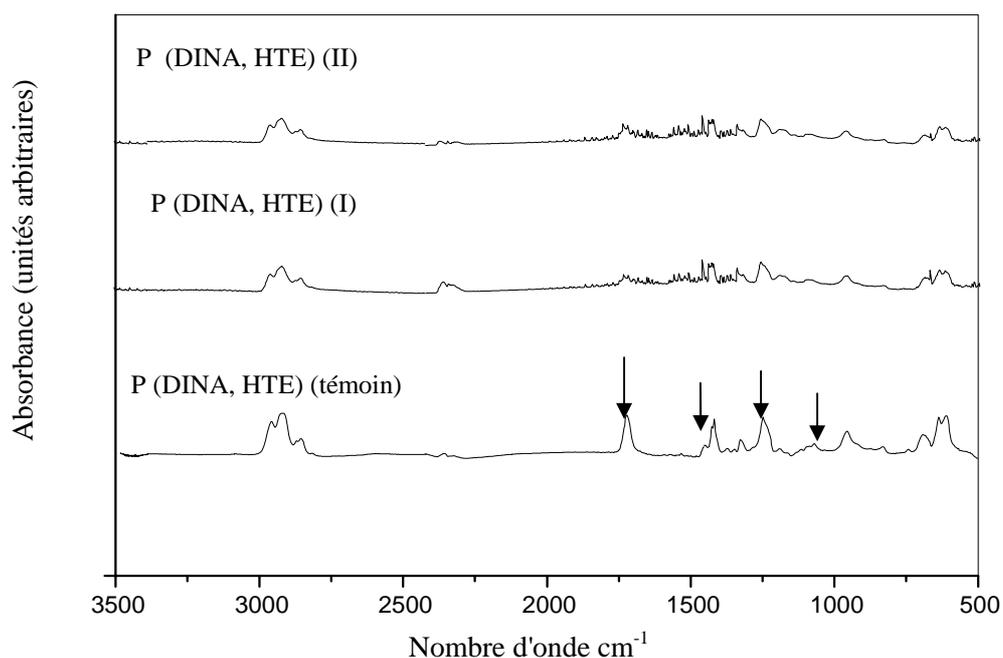


Figure 2.5: Spectres infrarouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C.

Tableau 2.18 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

	A1726/A1433		A1466A1433		A1337/A1433		A1130/A1433	
	t = 0 jours	t = 30 jours						
P (DOP, HTE) (I)	0,110	0,061	0,088	0,047	0,082	0,043	0,068	0,035
P (DOP, HSE) (I)	0,123	0,073	0,092	0,057	0,098	0,049	0,086	0,039
P (DINA, HTE) (I)	0,163	0,0781	0,136	0,0534	0,135	0,053	0,121	0,037
P (DOP, HTE) (II)	0,110	0,073	0,088	0,0558	0,082	0,0445	0,068	0,040
P (DOP, HSE) (II)	0,123	0,112	0,092	0,070	0,098	0,070	0,086	0,067
P (DINA, HTE) (II)	0,184	0,163	0,169	0,136	0,158	0,135	0,158	0,121

Tableau 2.19 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 °C.

	A1726/A1433		A1466/A1433		A1337/A1433		A1130/A1433	
	t = 0 jours	t = 30 jours						
P (DOP, HTE) (I)	0,110	0,108	0,088	0,084	0,082	0,077	0,068	0,071
P (DOP, HSE) (I)	0,123	0,061	0,092	0,044	0,098	0,041	0,086	0,040
P (DINA, HTE) (I)	0,163	0,065	0,136	0,055	0,135	0,048	0,121	0,035
P (DOP, HTE) (II)	0,110	0,109	0,088	0,065	0,082	0,064	0,068	0,063
P (DOP, HSE) (II)	0,123	0,104	0,092	0,077	0,065	0,068	0,086	0,098
P (DINA, HTE) (II)	0,163	0,069	0,136	0,052	0,135	0,048	0,121	0,036

2.5.2.3. Application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'étude des interactions PVC/ milieux simulateurs

Les concentrations en métaux des différents additifs entrant dans les formulations plastifiées après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et 50 °C sont représentées dans les tableaux 2.20 et 2.21 . Les résultats montrent que les teneurs en Ca et Zn augmentent après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) pour les deux formulations et les deux températures considérées, ce qui confirme l'influence de la température ainsi que la nature du milieu simulateur sur le phénomène de migration [90]. Quant au Cd, les concentrations sont demeurées en dessous de la limite de détection de l'appareil.

Tableau 2.20 : Teneurs en métaux lourds dans le cas des formulations plastifiées après 30 jours d’immersion dans l’acide acétique (I) et l’eau distillée (II) à 25 °C.

	[Cd] en mg/l		[Ca] en mg/l		[Zn] en mg/l	
	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours
P (DOP, HTE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	8	0,5	7
P (DOP, HSE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	3	0,5	1,9
P (DINA, HTE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	3	0,5	1,9
P (DOP, HTE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	8	0,2	7
P (DOP, HSE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	3	0,2	0,2
P (DINA, HTE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	4	0,2	0,2

Tableau 2.21 : Teneurs en métaux lourds dans le cas des formulations plastifiées après 30 jours d’immersion dans l’acide acétique (I) et l’eau distillée (II) à 50 °C.

	[Cd] en mg/l		[Ca] en mg/l		[Zn] en mg/l	
	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours	t = 0 jours	t = 30 jours
P (DOP, HTE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	34	0,5	9,4
P (DOP, HSE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	80	0,5	14
P (DINA, HTE) (I)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	48	0,5	4,2
P (DOP, HTE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	<0,05	0,2	1,3
P (DOP, HSE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	<0,05	0,2	1,3
P (DINA, HTE) (II)	< 0,01	< 0,01	< 0,05	2	0,2	1,3

2.6. CONCLUSION

Les essais de migration ont montré que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les simulateurs utilisés et que des facteurs tels que la température, la nature du plastifiant, la nature du milieu simulateur ainsi que la nature du stabilisant thermique ont une influence directe sur le phénomène de migration des différents additifs (DOP, DINA, stéarate de Ca et Zn, HTE et HSE). Ce phénomène a été mis en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

CHAPITRE 3

ETUDE D'ENFOUISSEMENT

DES FORMULATIONS

DANS LE SOL

3.1. INTRODUCTION

Le secteur de l'emballage et des plastiques de commodité est l'un des plus gros producteurs de déchets. En plus de la pollution visuelle, ces déchets peuvent interagir avec l'environnement et libérer une partie des additifs présents tels que les stabilisants à base de plomb et les plastifiants. Le plomb cause des dommages au système nerveux qui peuvent avoir des effets nuisibles sur le développement intellectuel et comportemental. Les phthalates qui sont les plastifiants les plus utilisés sont des substances persistantes et toxiques. Ils sont cancérigènes et provoquent certaines malformations génétiques [3, 4,50-53].

Actuellement, diverses solutions sont déjà mises en œuvre pour pallier aux problèmes causés par les déchets plastiques, avec, par exemple, le recyclage ou l'incinération; l'innovation la plus prometteuse reste cependant le développement de polymères et « biopolymères » biodégradables [96-99]. Ces nouveaux matériaux présentent en général l'avantage de se dégrader dans l'environnement. L'inconvénient demeure le prix de revient assez élevé. Dans ce travail, nous avons réalisé des nouvelles formulations rigides et plastifiées à base de PVC. Les échantillons préparés ont été enfouis dans le sol pendant deux ans afin d'étudier leur comportement.

3.2. ESSAI D'ENFOUISSEMENT

Des échantillons carrés de 10 cm de côté ont été enfouis dans le sol à une profondeur de 1 m pendant deux ans (Février 2007- Février 2009) [18,19]. Le site d'enfouissement est situé auprès d'une décharge à 60 Km de la wilaya de Tizi-ouzou. Des prélèvements ont été effectués tous les trois mois afin d'être caractérisés. Chaque échantillon a été pesé avant et après enfouissement à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS et de précision 0.001.

3.3. APPAREILLAGES ET MODES OPERATOIRES

3.3.1. *Etude des propriétés physiques*

3.3.1.1. *Détermination de la masse volumique*

La masse volumique du PVC a été mesurée selon la norme NFT 51-561 (1990) [100]. Pour cela, nous avons utilisé une balance graduée de marque LHOMARGY (France) permettant de faire successivement une pesée de l'échantillon dans l'air, puis dans l'eau.

3.3.1.2. Analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC)

Le calorimètre utilisé est un DSC (Q10). Pour déterminer la température de transition vitreuse de chaque échantillon après enfouissement dans le sol, nous avons utilisé le programme suivant : les creusets contenant environ 12 mg de matière sont chauffés à une vitesse de 20 °C/min jusqu'à 120 °C où ils sont stabilisés pendant 5min. Ils sont ensuite refroidis jusqu'à -30 °C à une vitesse de 20 °C/min, température à laquelle ils sont maintenus pendant 5 min. Pour finir, le creuset est porté à une température de 120 °C à une vitesse de 10 °C/min. La température de transition vitreuse est déterminée par la méthode des tangentes. Le premier passage sert à éliminer l'histoire thermique de l'échantillon [101].

3.3.2. Caractérisation mécanique

3.3.2.1 Dureté shore D

La dureté des échantillons de PVC a été mesurée à l'aide d'un duromètre type shore D, de marque Harterpruter selon la norme NFT 51-109 (juillet 1981) [102]. La valeur de la dureté est la moyenne obtenue en cinq points différents du même échantillon.

3.3.2.2. Essai de traction

Avant de procéder à l'essai de traction, des éprouvettes haltères ont été découpées dans chaque plaque, leurs largeurs et épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un micromètre afin de déterminer leur section. Les éprouvettes ont été testées à l'aide d'une machine de traction de marque Instron modèle 1185 selon la norme Française T51-034 (1981) [103]. La vitesse de déformation est de 100 mm/s. On mesure ainsi la contrainte à la rupture σ_r et l'allongement à la rupture ε_r . Les résultats représentent une moyenne obtenue sur cinq éprouvettes.

3.3.3. Caractérisation par spectroscopie IRTF

Les films à analyser ont été obtenus selon le même protocole utilisé pour les essais de migration à l'aide d'un appareil de marque NICOLET (500) avec une résolution de 2 cm⁻¹

3.3.4. Etude des propriétés thermiques

3.3.4.1. Analyses Thermogravimétriques (ATG)

L'appareil utilisé est le TGA (Q500) V6.7 Build 203 de la société Thermal Analysis Instruments. Les échantillons de PVC ont été soumis, à une rampe de température de 25 à 400°C à la vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'azote. Le logiciel TA Universal Analysis a

permis d'acquérir l'évolution de la masse et de sa dérivée par rapport à la température en fonction de la température au sein du four [101].

3.3.4.2. Détermination de la stabilité thermique résiduelle

La détermination de la stabilité thermique résiduelle a été effectuée selon la norme ISO 182-2 [104]. La méthode consiste à mettre un échantillon de 0,5 g de PVC avec du papier indicateur de pH dans un tube à essai fermé, l'ensemble est plongé dans un bain d'huile chauffé à 200 °C. L'apparition de la couleur rouge sur le papier pH indique le dégagement d'HCl issu de la dégradation thermique. On observe un changement de couleur de l'échantillon de PVC qui passe du blanc opaque au marron jusqu'au noircissement. Le temps nécessaire jusqu'à l'apparition de la couleur rouge est associé à la stabilité thermique déterminée par pH – métrie (pHs).

3.3.5. Caractérisation par Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les échantillons de PVC ont été dissous dans du THF à une concentration de 3 mg/l puis filtrés sur une membrane de porosité 0,4 µm. Ces solutions ont été ensuite injectées dans l'appareillage de chromatographie d'exclusion stérique constitué d'une pompe VISCOTEK VE 1121 et d'un injecteur automatique RHEODYNE 7265. Le dispositif comporte trois détecteurs :

- Spectrophotomètre Ultra- Violet VISCOTEK $190 < \lambda < 700$ nm ;
- Réfractomètre différentiel VISCOTEK VE 3580 ;
- Détecteur Dual T60 (viscosimètre + diffusion de la lumière à 90°). Le système est géré par le logiciel d'exploitation acquisition et calculs VISCOTEK TRI SEC. Les colonnes utilisées (trois colonnes en série Waters HR6E + une pré-colonne Waters) ont été précédemment étalonnée avec des échantillons standards de polystyrène de masse molaire connue. Le débit est fixé à 1 ml / min et le volume de la boucle d'injection est de 100 µl. Les masses moléculaire moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) ainsi que l'indice de polydispersité ($I = Mw/Mn$) sont mesurés.

3.3.6. Analyse par microscope électronique à balayage

Le Microscope Electronique à Balayage utilisé est un modèle S800 de Hitachi. Les échantillons ont été fracturés dans l'azote liquide puis collés sur des supports afin de les métalliser et de les observer. La métallisation se fait par sputtering, une fine couche d'un mélange Au/Pd de l'ordre de 10 nm a été déposée. L'observation des échantillons est effectuée à une tension d'accélération des électrons de 15 KV.

3.4. Résultats et discussion

3.4.1. Etude des formulations rigides

3.4.1.1. Variation de masse

L'évolution du taux de variation de masse des différents échantillons en fonction du temps d'enfouissement dans le sol a été suivie en utilisant la formule suivante:

$$\zeta (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

où : m_t représente la masse de l'échantillon prélevé au temps t après essuyage.

m_0 représente la masse initiale de l'échantillon.

L'augmentation de ce taux signifie un gain de masse tandis que sa diminution correspond à une perte de masse. Lors de la pesée de l'échantillon, il est nécessaire de le soumettre à un nettoyage parfait pour ne pas fausser la mesure de la masse. Or dans le cas d'un développement microbien à la surface de l'échantillon, il est parfois très difficile de s'assurer que la surface de celui – ci est totalement propre.

Le tableau 3.1 montre que le taux de variation de masse a légèrement augmenté à partir de la première année d'enfouissement. Cette augmentation est probablement due à une pénétration d'eau dans les éprouvettes suite aux précipitations importantes enregistrées dans la wilaya de Tizi Ouzou (850 mm/an) [105].

Tableau 3.1 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Temps (mois)	Taux de variation de masse (%)	
	R(HTE)	R(HSE)
0	0,0000	0,0000
3	0,0000	0,0000
6	0,0000	0,0000
9	0,0000	0,0000
12	0,0019	0,0015
15	0,0065	0,0017
18	0,0029	0,0034
21	0,0042	0,0040
24	0,0052	0,0057

3.4.1.2. Variation des propriétés physiques

Le tableau 3.2 illustre l'évolution de la densité et de la température de transition vitreuse des échantillons de PVC rigides en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Les thermogrammes sont donnés dans les figures 3.1 et 3.2. Les deux propriétés sont demeurées constantes au cours du temps.

Tableau 3.2: Evolution de la densité et de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol.

Temps (mois)	Densité (g/cm ³)		Température de transition vitreuse (°C)	
	R(HTE)	R(HSE)	R(HTE)	R(HSE)
0	1,32	1,33	69,26	68,11
6	1,33	1,34	69,54	68,15
12	1,32	1,33	69,57	68,31
15	1,31	1,33	69,32	68,27
21	1,34	1,33	69,79	68,27

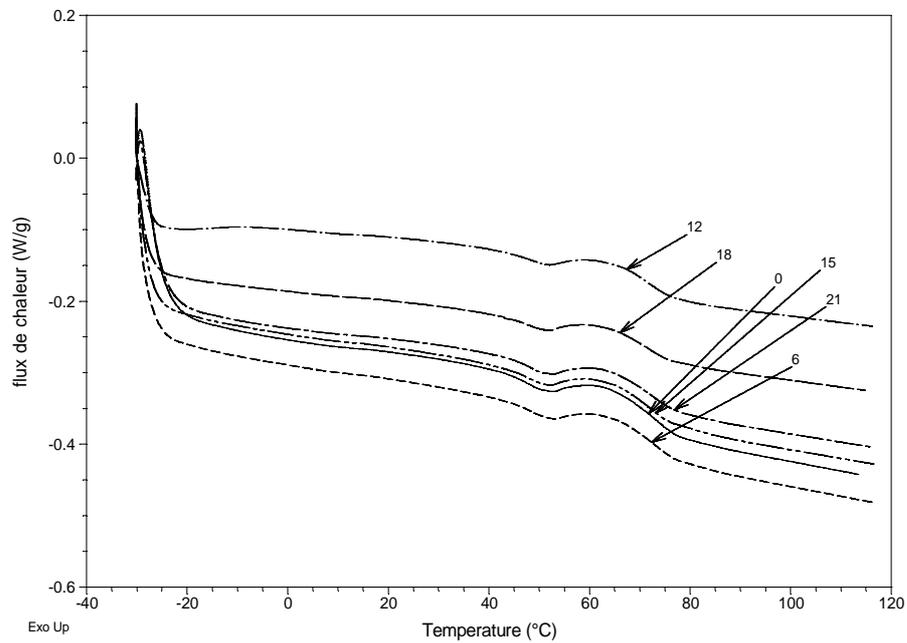


Figure 3.1 : Thermogrammes des échantillons de PVC rigides stabilisés à l'huile de tournesol époxydée après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.

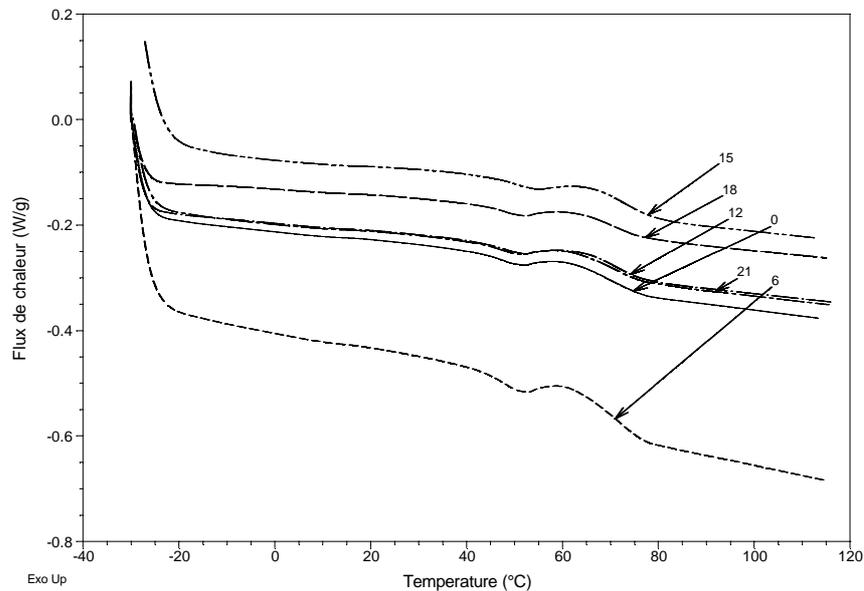


Figure 3.2 : Thermogrammes des échantillons de PVC rigides stabilisés à l'huile de soja époxydée après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.

3.4.1.3. Variation des propriétés mécaniques

Le tableau 3.3 illustre l'évolution de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture ainsi que de la dureté shore D en fonction du temps d'enfouissement du PVC rigide dans le sol. L'allongement à la rupture est demeuré constant tandis que la contrainte à la rupture a diminué en fonction du temps d'enfouissement. Contrairement à la contrainte à la rupture, la dureté shore D a augmenté. Toutefois, il est à noter que la dureté a diminué durant le quinzième mois d'enfouissement, cette diminution est liée probablement à l'absorption d'eau (850 mm/an) qui a conféré aux échantillons une légère plastification [22, 84, 106, 107]. Ces variations des propriétés mécaniques sont probablement dues à la perte des additifs selon différents mécanismes tels que la migration et la biodétérioration.

Turoti *et al.*, [108] *et* Hamza *et* Abdel-Hamid [109] ont attribué ce genre de variations à la quantité de stabilisant thermique qui influe sur le phénomène de dégradation du polymère.

Tableau 3.3: Variation de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture et de la dureté shore D en fonction du temps d'enfouissement du PVC rigide dans le sol.

Temps (mois)	Allongement à la rupture (%)		Contrainte à la rupture (Mpa)		Dureté Shore D	
	HTE	HSE	HTE	HSE	HTE	HSE
0	25 ± 0,00	25 ± 0,00	58,45 ± 0,20	61,08 ± 0,46	78 ± 0,0	78 ± 0,0
3	25 ± 0,25	25 ± 0,10	40,36 ± 0,00	42,24 ± 1,22	78 ± 0,3	79 ± 0,2
6	25 ± 0,95	25 ± 1,02	30,24 ± 0,90	34,54 ± 1,98	79 ± 0,2	79 ± 0,2
9	25 ± 1,15	25 ± 1,23	30,05 ± 0,15	34,00 ± 0,47	80 ± 0,1	82 ± 0,4
12	25 ± 1,20	25 ± 1,15	48,54 ± 2,26	47,35 ± 1,62	80 ± 0,2	82 ± 0,1
15	25 ± 1,33	25 ± 0,41	48,48 ± 0,78	47,55 ± 0,55	75 ± 0,3	78 ± 0,3
18	25 ± 0,41	25 ± 1,15	47,58 ± 1,56	43,76 ± 0,74	80 ± 0,1	80 ± 0,1
21	25 ± 1,40	25 ± 1,32	47,30 ± 0,45	41,26 ± 1,35	80 ± 0,4	80 ± 0,2
24	25 ± 0,53	25 ± 1,22	47,43 ± 0,37	40,00 ± 0,54	80 ± 0,5	80 ± 0,3

3.4.1.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Le tableau 3.4 illustre la variation de Mn, Mw et de l'indice de polydispersité (I_p) en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol. Il peut être constaté que cette grandeur a varié en fonction du temps. Cette variation est liée aux différents phénomènes complexes (dégradation et/ ou biodégradation) qui ont eu lieu dans la matrice du polymère pour les différents échantillons [110-113]. Selon Bonhomme *et al.*, [114], la variation du poids moléculaire est associée au phénomène de réticulation due au manque d'oxygène, nous

rappelons que dans notre cas, l'essai d'enfouissement a été effectué à une profondeur de 01 mètre.

Tableau 3.4 : Résultats de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique.

Formulations	Temps (mois)	M _n	M _w	I _p =M _w / M _n
R(HTE)	00	68462	174326	2,5
	06	41610	141926	3,4
	12	61826	149902	2,4
	15	48406	131622	2,7
	21	74476	156728	2,1
R(HSE)	00	51273	131206	2,5
	06	50360	141149	2,8
	12	61993	151095	2,4
	15	62975	155694	2,4
	21	29727	107147	3,6

3.4.1.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les figures 3.3 et 3.4 illustrent les thermogrammes des échantillons rigides après enfouissement dans le sol. Selon les courbes dérivées, nous constatons que la dégradation thermique est un processus en trois étapes. Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau 3.5. Nous remarquons que les courbes ont la même allure. En effet, la perte de masse débute à 240 °C et s'accélère dans la plage de température 285-363 °C quand la perte est aux environs de 62 %. Le premier stade correspond à la deshydrochloruration du polymère qui conduit au dégagement de l'acide chlorhydrique (HCl) et donne lieu à la formation de polyenes conjugués. Le deuxième stade de la dégradation thermique correspond à l'oxydation des polyenes et la formation de composés de plus faible masse moléculaire. Le troisième stade, correspond à l'oxydation qui mène à la production d'autres composés volatils [115-119]. Dans le deuxième stade de la dégradation thermique, la valeur du pourcentage de perte de masse, la température et la vitesse correspondante sont plus élevées par rapport au premier stade. D'autre part, pour le premier stade, nous avons constaté que la perte de masse, la température maximale et la vitesse de perte de masse des échantillons contenant l'HSE sont supérieures à ceux des échantillons contenant L'HTE. Ces résultats permettent de dire que les formulations à base de l'HTE sont plus stables thermiquement par rapport aux formulations contenant l'HSE [120].

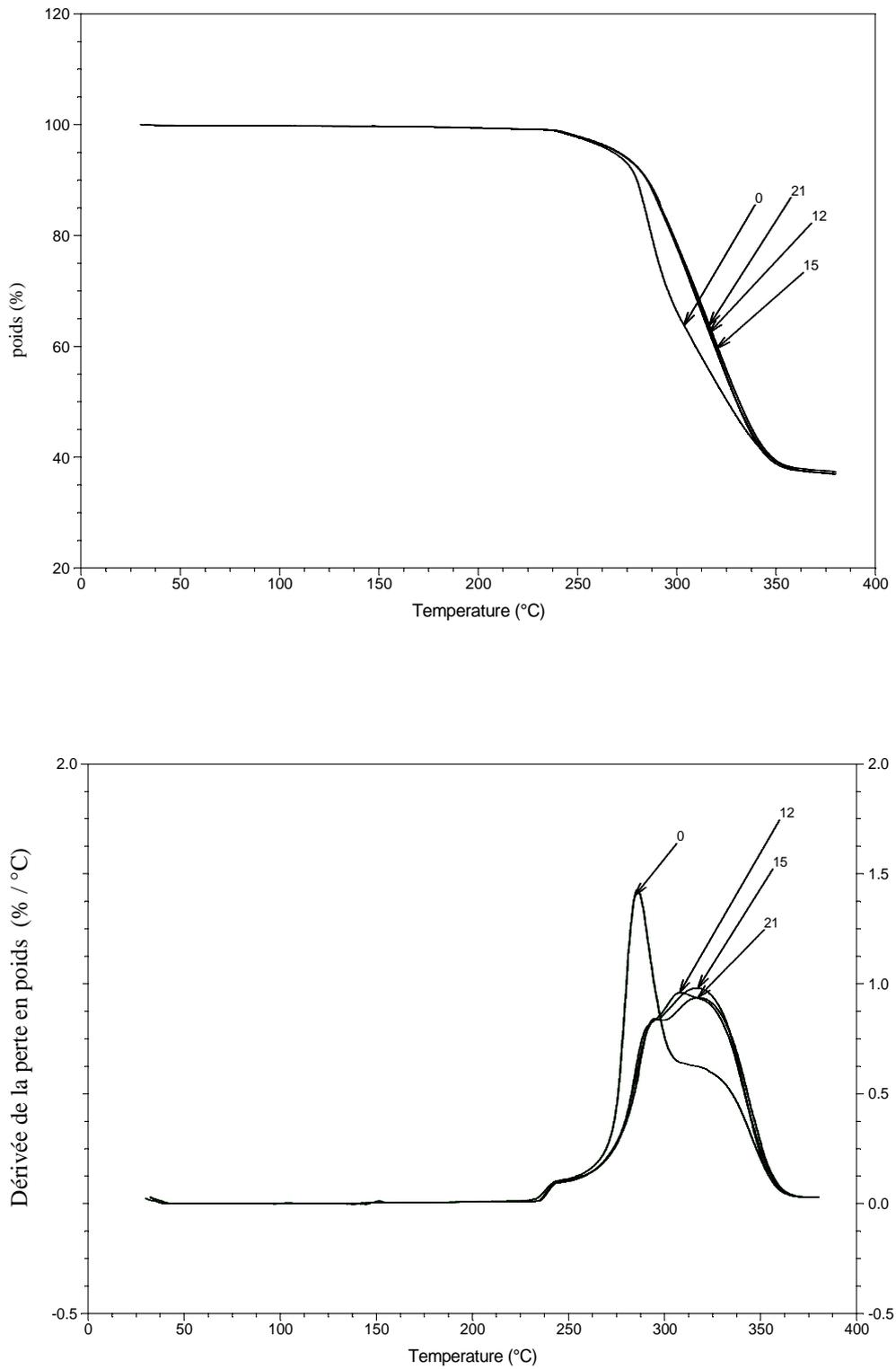


Figure 3.3: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HTE après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.

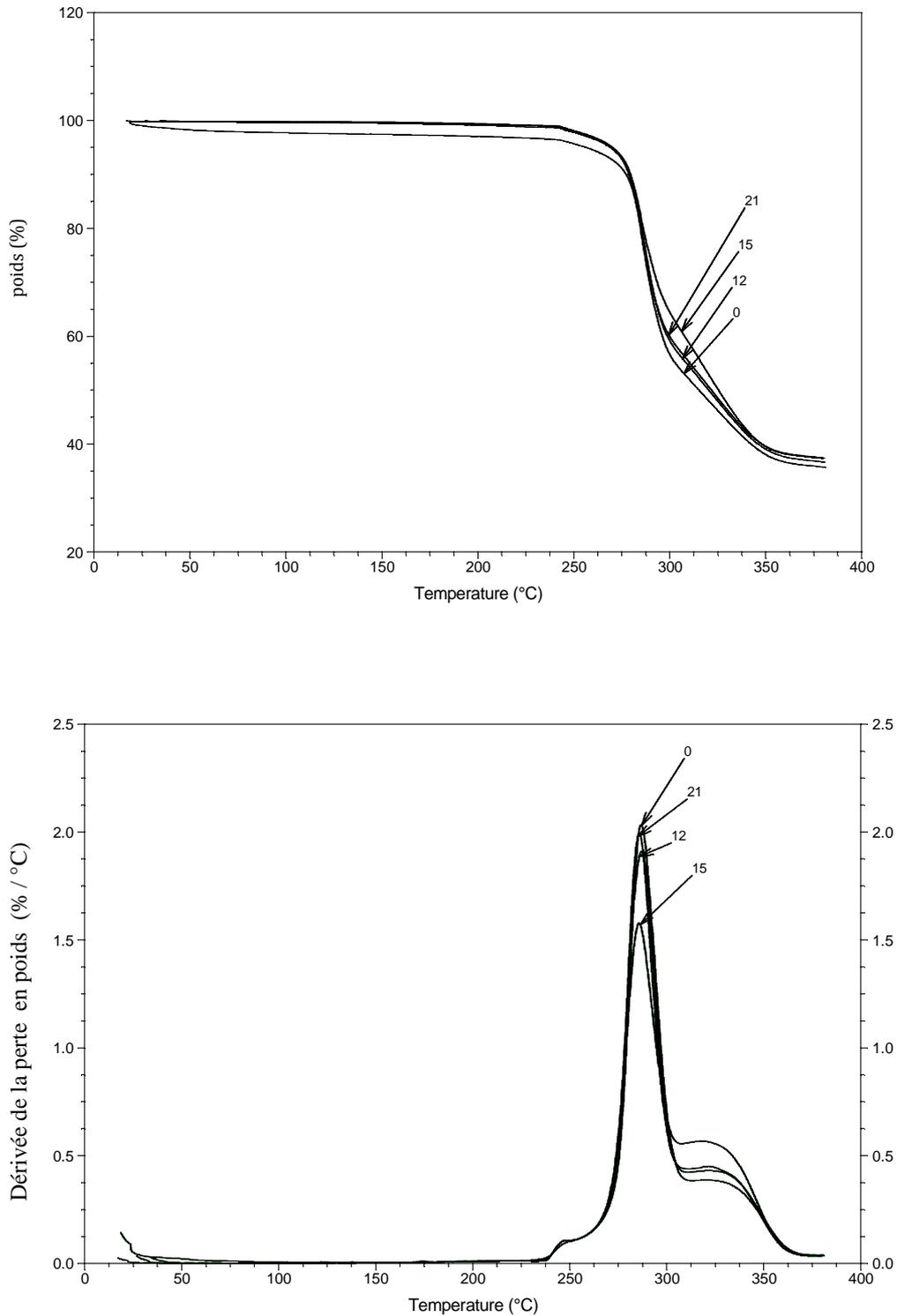


Figure 3.4: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HSE après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.

Tableau 3.5 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons de PVC rigide après enfouissement dans le sol

	Stade 1			Stade 2			Stade 3			Wtotal
R(HTE)	W ₁	T _{max}	S _{max}	W ₂	T _{max}	S _{max}	W ₃	T _{max}	S _{max}	
Temps (mois)										
00	1,46	242,13	1,00	17,80	285,52	14,74	62,15	365,23	0,35	81,41
12	1,11	240,11	0,98	29,46	307,72	9,62	62,54	365,74	0,38	93,11
15	1,19	241,12	0,99	36,46	315,79	9,89	62,54	363,21	0,41	100,00
21	1,04	240,11	0,97	36,74	316,80	9,45	62,37	363,21	0,49	100,00
R(HSE)										
Temps (mois)										
00	3,94	246,16	0,96	23,21	286,02	21,70	63,46	361,70	0,68	90,61
12	1,72	245,15	1,11	23,99	287,03	20,21	62,68	364,73	0,50	88,39
15	1,26	244,15	1,15	18,39	285,01	17,02	62,15	366,24	0,42	81,80
21	1,43	244,65	1,12	20,18	285,01	21,36	61,94	364,22	0,51	83,55

W: perte en poids (%); T_{max}: température de perte en poids maximale (°C); S_{max}: vitesse de perte en poids maximale (%/min); W_{total}: perte en poids totale pour les stades 1, 2 et 3 (%).

3.4.1.6. Stabilité thermique résiduelle

La stabilité thermique résiduelle est évaluée en se basant sur le temps au bout duquel le papier pH change de couleur, ce qui est une indication du dégagement de l'acide chlorhydrique (HCl) et représente le début de la dégradation thermique du PVC. Pendant la préparation des formulations, une certaine quantité de stabilisants thermiques est consommée suite aux réactions chimiques qui ont lieu avec l'HCl libéré par le PVC, d'une part, ainsi qu'avec les atomes de chlore labiles du polymère, d'autre part. De ce fait, la détermination de la stabilité thermique résiduelle renseigne sur la quantité de stabilisant thermique encore actif dans l'échantillon prélevé et qui n'aura pas été biodégradée pendant l'enfouissement dans le sol. Le tableau 3.6 montre que la stabilité thermique résiduelle a diminué. Cette variation est due aux phénomènes de dégradation et de biodégradation des différents stabilisants [121]. De

plus, d'après le tableau 3.6 nous constatons que la stabilité thermique résiduelle la plus petite a été obtenue dans le cas de la formulation contenant l'HTE.

Tableau 3.6: Variation de la stabilité thermique résiduelle en fonction du temps d'enfouissement du PVC rigide dans le sol

Temps (mois)	Stabilité thermique résiduelle (min)	
	R(HTE)	R(HSE)
00	10,00	11 ,21
12	7 ,25	9 ,37
24	5 ,04	8 ,29

3.4.1.7. Caractérisation spectroscopique

Après enfouissement dans le sol, les échantillons de PVC ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres (figure 3.5) montrent l'apparition de deux nouvelles bandes dont les maxima d'absorption se situent à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} . Ces dernières seraient dues à des structures de type $X = Y = Z$, (X, Y, Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S) [86, 122, 123]. Ces bandes seraient liées aux métabolites de biodégradation des additifs [88, 113, 124].

Afin de voir les modifications subies par chaque échantillon, nous avons procédé au calcul des rapports des absorbances des différents additifs (tableau 3.7) en prenant comme référence la bande CH_2 du PVC à 1436 cm^{-1} [89]. Globalement, les résultats montrent que les rapports d'absorbances varient en fonction du temps d'enfouissement dans le sol, cette variation serait due aux métabolites de biodégradation mis en évidence par l'apparition des nouvelles bandes localisées à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} . Mersiowsky et *al.*, [125] ont montré que la migration des plastifiants est causée par les microorganismes et non pas par le lessivage.

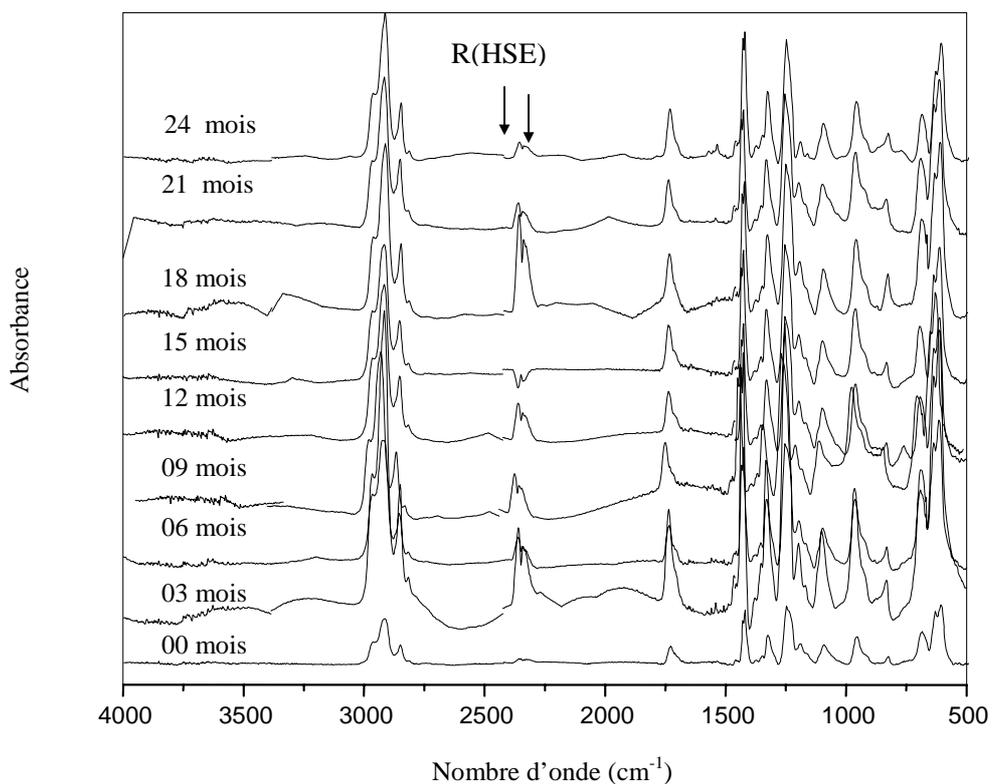
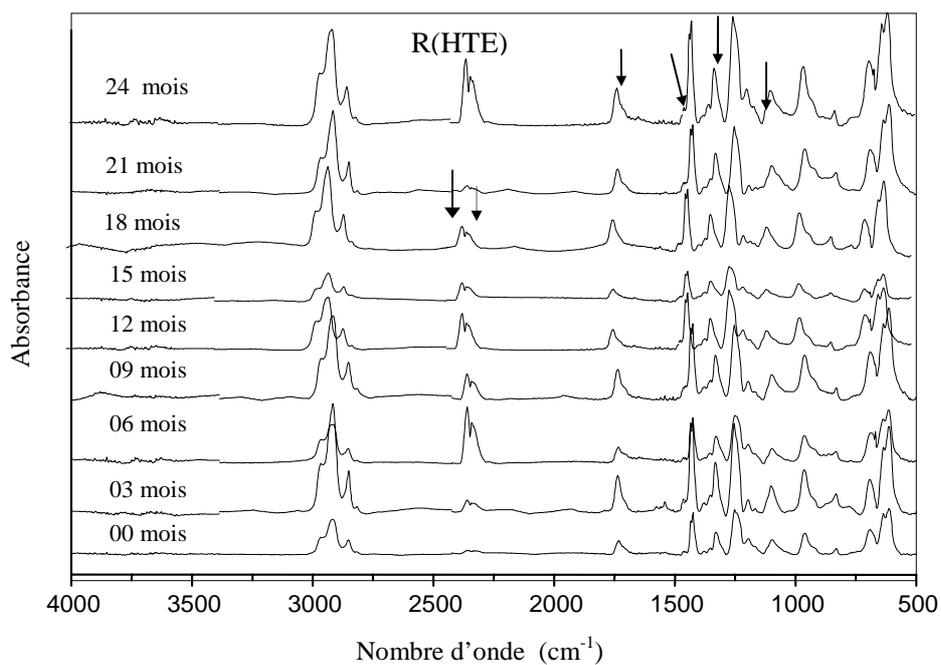


Figure 3.5: Spectres infra rouges des formulations rigides après enfouissement dans le sol.

Tableau 3.7: Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps d'enfouissement du PVC dan le sol

R(HTE)	00 mois	03 mois	06 mois	09 mois	12 mois	15 mois	18 mois	21 mois	24 mois
1739/1436	0,414	0,362	0,313	0,391	0,351	0,408	0,300	0,344	0,0811
1466/1436	0,126	0,933	0,008	0,145	0,083	0,240	0,042	1,327	0,0776
1337/1436	0,513	0,533	0,570	0,586	0,515	0,576	0,491	0,591	0,0876
1100/1436	0,273	0,283	0,279	0,423	0,308	0,293	0,292	0,343	0,0779
R(HSE)	00 mois	03 mois	06 mois	09 mois	12 mois	15 mois	18 mois	21 mois	21 mois
1739/1436	0,377	0,338	0,298	0,475	0,300	0,369	0,345	0,037	0,0873
1466/1436	0,123	0,078	0,917	0,152	0,080	0,108	0,158	0,141	0,0823
1337/1436	0,576	0,568	0,556	0,515	0,527	0,543	0,487	0,552	0,0884
1100/1436	0,268	0,265	0,313	0,319	0,248	0,345	0,352	0,393	0,0782

3.4.1.8. Caractérisation morphologique

a) Observation visuelle

L'observation visuelle (figures 3.6 et 3.7) des échantillons de PVC rigides stabilisés par l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée après enfouissement dans le sol a montré qu'il n'y a pas eu de modifications morphologiques dans le cas des deux formulations considérées. Ce résultat mène à dire que le processus de biodégradation des échantillons de PVC rigide se produit lentement.

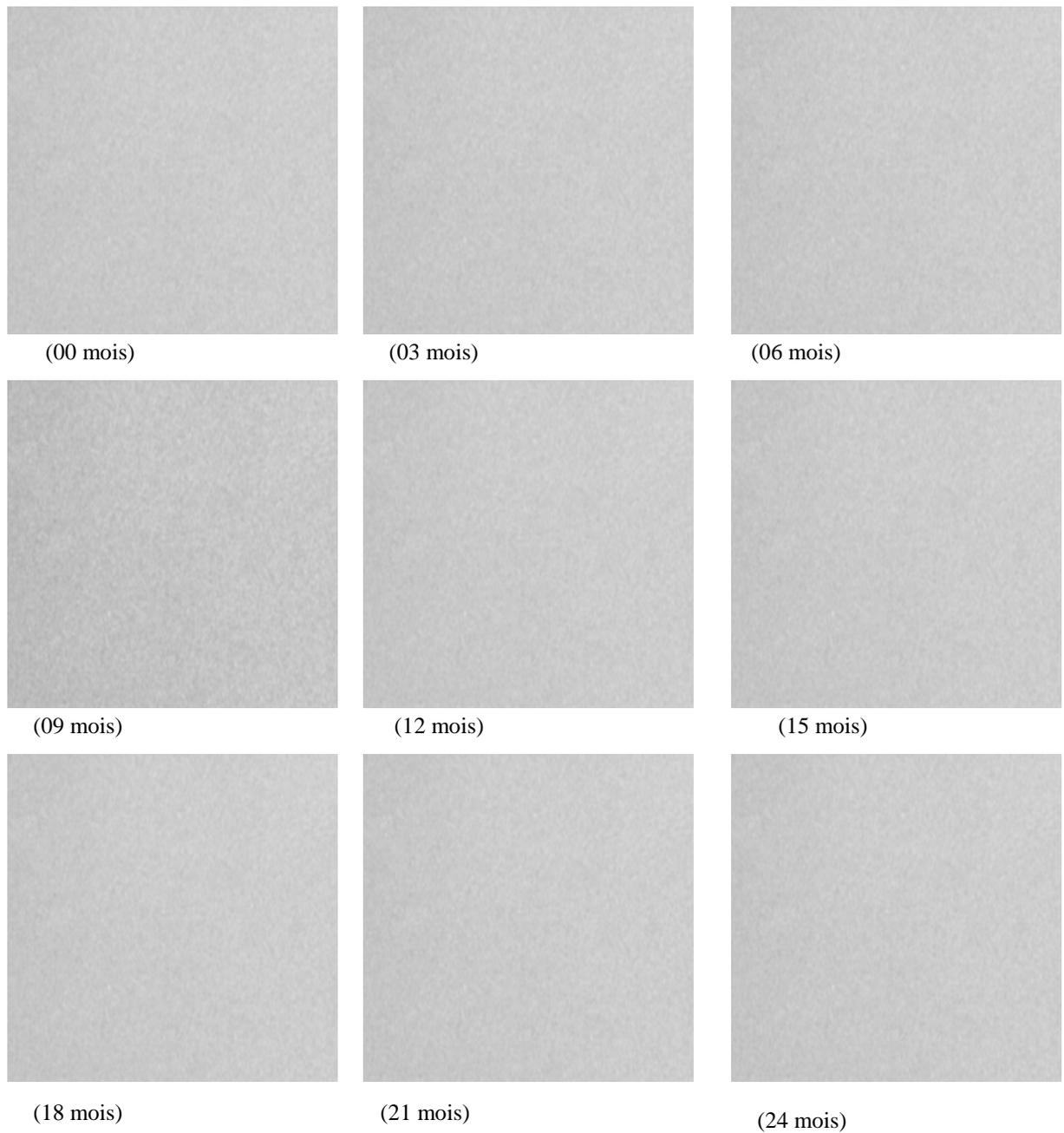


Figure 3.6 : Aspect morphologique des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'HTE après enfouissement dans le sol.

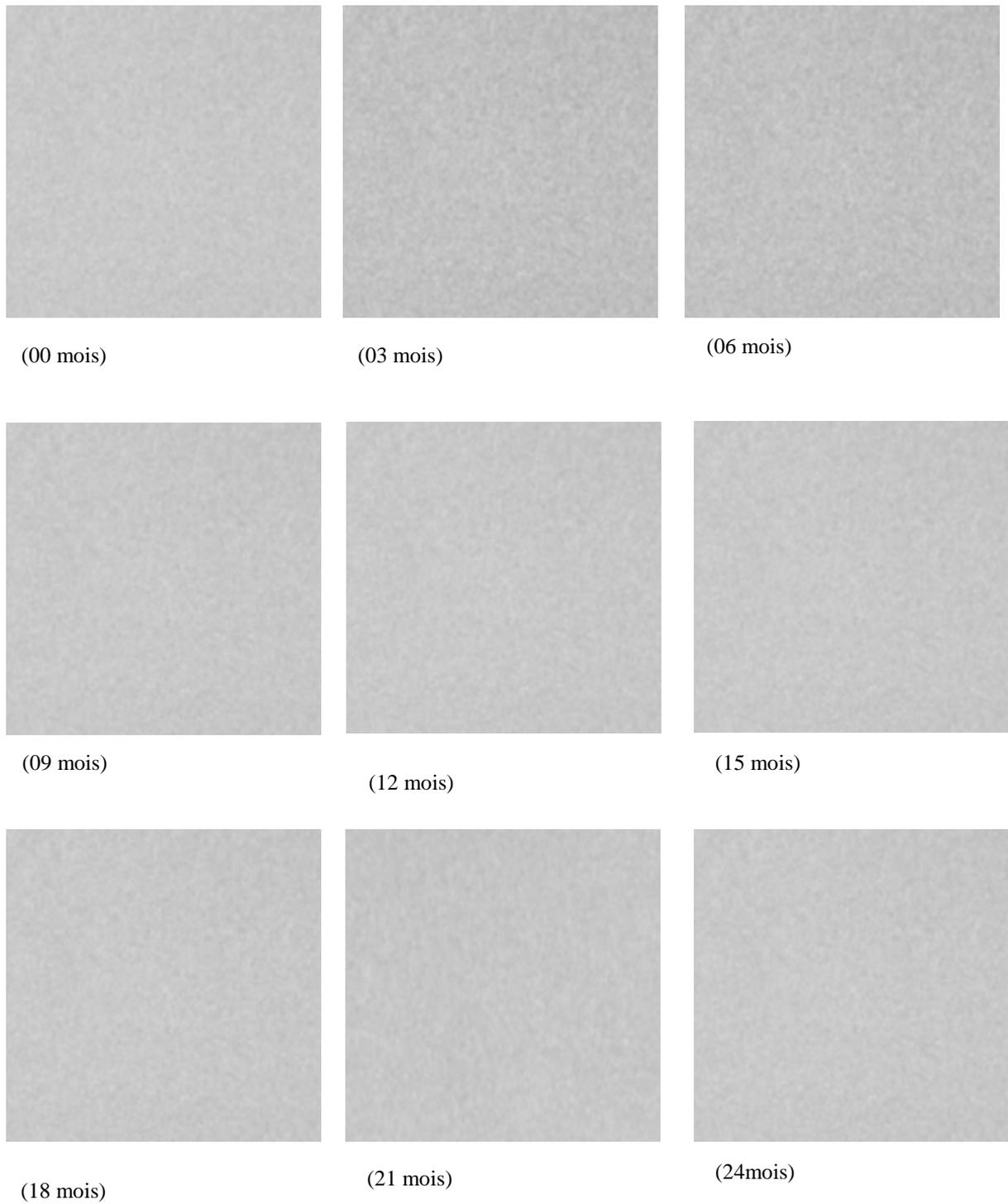


Figure 3.7 : Aspect morphologique des échantillons de PVC stabilisé par l'HSE après enfouissement dans le sol.

b) Analyse au microscope électronique à balayage

L'analyse des échantillons de PVC rigide stabilisé par l'huile de tournesol époxydée (HTE) après 21 mois d'enfouissement dans le sol (figure 3.8) montre l'apparition de pores, ce qui confirme la migration et la biodégradation des additifs [126].

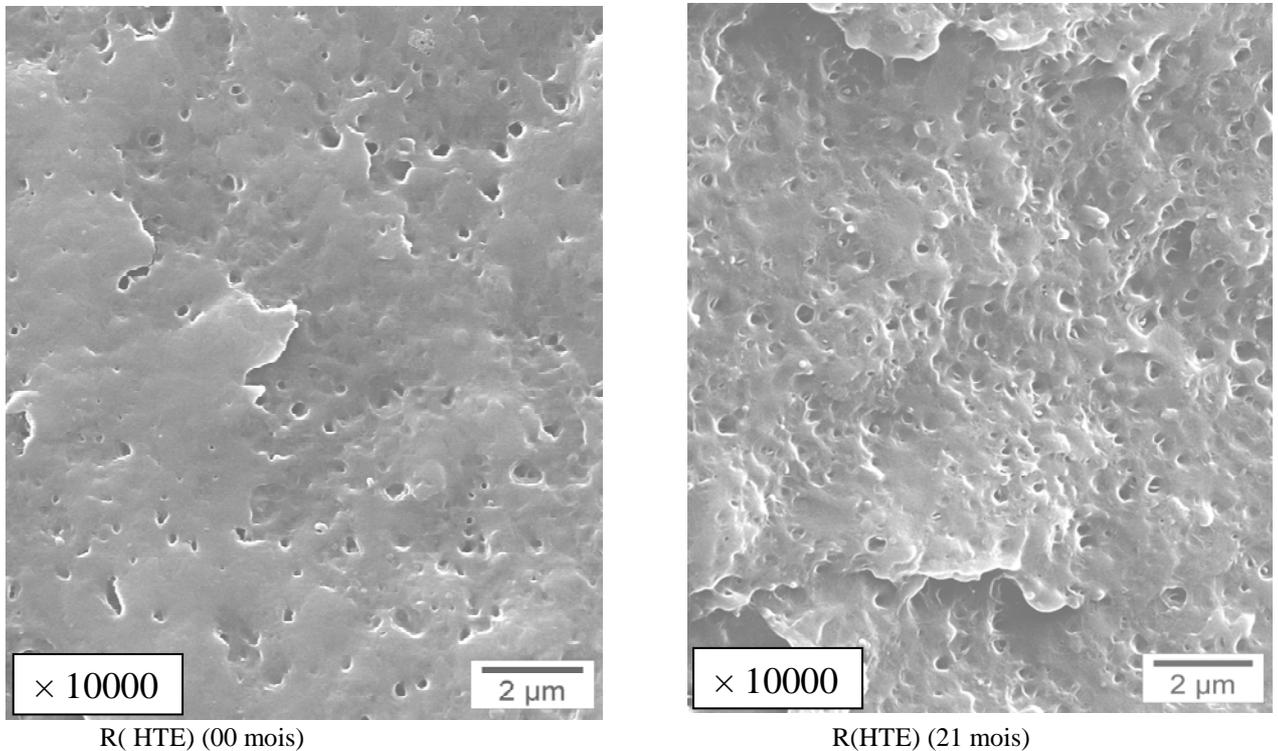


Figure 3.8: Images MEB des échantillons de PVC rigides stabilisé par l'HTE après 21 mois d'enfouissement dans le sol.

3.4.2. Etude des formulations plastifiées

3.4.2.1. Variation de masse

Le tableau 3.8 montre que globalement la variation de masse est négative, ce qui correspond à une perte de masse. Cette dernière est relativement plus importante dans le cas des formulations plastifiées par le DINA. Par ailleurs, la perte de masse semble aussi plus importante dans le cas des formulations stabilisées à l'HTE en comparaison à celle stabilisées à l'HSE. Toutefois, des fluctuations sont observées, dans le cas des trois formulations considérées, en fonction du temps. Elles pourraient être liées à l'absorption d'eau par les éprouvettes suite aux fortes précipitations qui avaient eu lieu dans la région (850 mm/ans) [105]

Tableau 3.8 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol.

Temps (mois)	Variation de masse (%)		
	P (DOP, HTE)	P (DOP, HSE)	P (DINA, HTE)
0	0	0	0
3	-0,0046	-0,0026	-0,0318
6	-0,0077	-0,0108	-0,1159
9	-0,0094	-0,0132	-0,0967
12	-0,0077	-0,0130	-0,0934
15	0,0214	-0,0075	-0,0934
18	-0,0481	-0,0134	-0,1288
21	-0,0196	-0,0137	-0,1000
24	-0,0156	-0,0164	-0,0688

3.4.2.2. Variation des propriétés physiques

L'évolution de la densité et de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol est récapitulée dans le tableau 3.9. Il peut être noté que la densité est demeurée pratiquement constante. En ce qui concerne la température de transition vitreuse (Tg), il peut être noté que, globalement, cette dernière a augmenté progressivement pour les trois formulations considérées. Cette augmentation met en évidence la perte du plastifiant [125, 127-129]. D'autre part, les plus grandes valeurs de Tg ont été

enregistrées pour les échantillons plastifiés par le DINA, ce qui laisse supposer que la dégradation et/ou la biodégradation du DINA est plus importante par rapport au DOP.

Les différentes valeurs de Tg enregistrées sont en accord avec celles trouvées par Dominghaus et *al.*, [130]. En effet, la température de transition vitreuse est comprise entre 60°C et 80°C dans le cas de PVC rigide et varie entre 10°C et 40 °C pour le PVC plastifié par le DINA dans les conditions de la mise en décharges [130]

Tableau 3.9 : Evolution de la densité et de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol

Temps (mois)	Densité			Température de transition vitreuse (°C)		
	P (DOP, HTE)	P(DOP ,HSE)	P(DINA,HTE)	P(DOP,HTE)	P(DOP ,HSE)	P(DINA,HTE)
0	1,23	1,20	1,20	9,94	10,12	9,89
6	1,23	1,22	1,21	9,95	10,01	10,00
12	1,23	1,22	1,25	9,83	10,01	19,25
15	1,21	1,22	1,15	9,61	9,86	17,45
18	1,24	1,22	1,25	9,80	11,8	17,40
21	1,22	1,23	1,23	9,98	14,83	17,43
24	1,23	1,24	1,25	9,98	14,95	18,52

3.4.2.3. Variation des propriétés mécaniques

Les tableaux 3.10, 3.11 et 3.12 illustrent respectivement l'évolution de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture ainsi que de la dureté shore D en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

L'allongement à la rupture a diminué en fonction du temps d'enfouissement pour tous les échantillons. Cette diminution est due à la perte du plastifiant qui entraîne une diminution de la souplesse. D'après Bikiaris et *al.*, [131], la diminution de l'allongement à la rupture est directement liée à l'action des microorganismes sur le polymère.

L'allongement à la rupture a augmenté durant la période allant du douzième au quinzième mois d'enfouissement, cette augmentation est provoquée par l'absorption d'eau (850 mm/an) qui a conféré aux échantillons une légère plastification [105, 106, 107,132]. De plus, il peut être noté que l'allongement à la rupture des échantillons plastifiés par le DINA est supérieur à celui des échantillons plastifiés par le DOP. Ce comportement peut être

expliqué par la différence de viscosité des deux plastifiants. En effet, le DINA présente une viscosité plus faible que celle du DOP, donc il peut s'insérer plus facilement entre les chaînes du polymère et réduire les interactions inter chaînes [133-135].

En outre, il peut être constaté, que les allongements à la rupture des échantillons contenant le DOP et l'HTE, sont plus importants par rapport à ceux des échantillons contenant le DOP et l'HSE. Ce résultat laisse supposer, que l'effet plastifiant de l'huile de tournesol époxydée est relativement supérieur à celui de l'huile de soja époxydée.

Contrairement à l'allongement à la rupture, la contrainte à la rupture a augmenté en fonction du temps d'enfouissement durant les neufs premiers mois pour tous les échantillons, Cela peut être expliqué par la perte du plastifiant. De ce fait, l'effort nécessaire jusqu'à la rupture augmente, ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Real et *al.*, [136] lors de l'essai du vieillissement naturel du PVC à Lisbonne pour une durée de 03 ans.

Par ailleurs, la contrainte à la rupture a diminué pour les temps correspondant au douzième et au quinzième mois d'enfouissement, cette diminution pourrait être attribuée à l'absorption d'eau.

En ce qui concerne la dureté shore D, le tableau 3.12 montre que la dureté évolue de la même façon que la contrainte à la rupture, ce qui confirme qu'il y'a eu perte du plastifiant au cours du temps.

Tableau 3.10 : Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

Temps (mois)	Allongement à la rupture (%)		
	P (DOP, HTE)	P (DOP, HSE)	P (DINA, HTE)
0	358,33 ± 1,33	325 ± 0,22	358,33 ± 1,33
3	325 ± 0,25	325 ± 0,38	325 ± 0,57
6	316,66 ± 2,33	300 ± 1,25	325 ± 0,48
9	275 ± 0,28	300 ± 1,48	250 ± 1,08
12	325 ± 1,38	325 ± 0,28	325 ± 1,62
15	329 ± 0,5	325 ± 0,56	325 ± 0,85
18	291 ± 1,4	260 ± 1,38	300 ± 0,30
21	284 ± 1,22	250 ± 1,74	300 ± 0,22
24	284 ± 1,45	250 ± 0,85	300 ± 1.3

Tableau 3.11 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

Temps (mois)	Contrainte à la rupture (MPa)		
	P (DOP, HTE)	P (DOP, HSE)	P (DINA, HTE)
0	20,33 ± 0	19,02 ± 1,40	19,2 ± 0,70
3	20,83 ± 0,16	20,4 ± 0,20	20,3 ± 0,20
6	20 ± 0,00	21,02 ± 0,38	20,58 ± 1,15
9	26,13 ± 0,00	27,5 ± 1,8	26,47 ± 0,84
12	22,79 ± 0,80	25,47 ± 0,60	24,50 ± 0,49
15	19,00 ± 0,29	21,1 ± 0,60	23,8 ± 0,86
18	21,48 ± 0,88	22,00 ± 1,64	25 ± 0,40
21	22,38 ± 1,47	22,00 ± 1,33	25,13 ± 0,58
24	22,53 ± 0,18	23,14 ± 0,34	25,24 ± 0,60

Tableau 3.12 : Evolution de la dureté shore D en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

Temps (mois)	Dureté shore D		
	P (DOP, HTE)	P (DOP, HSE)	P (DINA, HTE)
0	40 ± 0,0	40 ± 0,0	42 ± 0,0
3	40 ± 0,3	40 ± 0,2	42 ± 0,2
6	40 ± 0,4	40 ± 0,2	45 ± 0,3
9	49 ± 0,2	50 ± 0,1	53 ± 0,4
12	49 ± 0,1	50 ± 0,5	53 ± 0,3
15	45 ± 0,3	45 ± 0,1	47 ± 0,2
18	54 ± 0,4	48 ± 0,3	64 ± 0,3
21	54 ± 0,2	53 ± 0,2	64 ± 0,5
24	54 ± 0,5	53 ± 0,4	64 ± 0,3

3.4.2.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

Le tableau 3.13 représente la variation de M_n , M_w et de l'indice de polydispersité (I_p) en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol. Les résultats montrent que cette grandeur varie en fonction du temps. Cette variation est liée aux différents phénomènes complexes (dégradation et/ ou biodégradation) qui ont eu lieu dans la matrice du polymère pour les différents échantillons. En effet, dans le cas d'une attaque enzymatique, le mode d'attaque des enzymes aura une influence importante sur les résultats obtenus par SEC [110-112]. Grossman et al., [137] ont confirmé que la modification du poids moléculaire est directement liée au phénomène de biodégradation et à l'action des enzymes sur le PVC.

Tableau 3.13 : Résultats de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique.

Formulations	Temps (mois)	M_n	M_w	$I_p = M_w / M_n$
P (DOP, HTE)	00	78716	165964	2,1
	06	52183	141517	2,7
	12	63971	153517	2,4
	15	51109	224091	4,3
	21	77145	162130	2,1
P (DOP, HSE)	00	60375	144612	2,3
	06	47856	134404	2,8
	12	70368	150170	2,1
	15	64359	154869	2,4
	21	67362	143238	2,1
P (DINA, HTE)	00	61173	156470	2,5
	06	50555	140955	2,7
	12	64097	151168	2,3
	15	56926	143475	2,5
	21	77064	162744	2,1

3.4.2.5. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes des différents échantillons plastifiés après enfouissement dans le sol sont représentés dans les figures 3.9, 3.10 et 3.11. Les courbes dérivées montrent que la dégradation thermique passe par trois étapes, Les différents résultats sont regroupés dans le tableau (3.14). La perte de masse débute à 200 °C pour les échantillons plastifiés par le DOP et à 215 °C pour les échantillons plastifiés par le DINA, La perte de masse s'accélère dans la plage de température de 295-366 °C quand la perte est aux environs de 70 %, Cette phase est attribuée à la perte du plastifiant et au dégagement de l'acide chlorhydrique qui donne lieu à la formation des polyènes. Ces derniers entraînent la modification des propriétés physiques, électriques et mécaniques du polymère [120, 138,139]. Le deuxième stade correspond, à l'oxydation des polyenes [140-142], Le troisième stade, correspond à l'oxydation qui mène à la production des produits volatils [143]. En analysant les différents thermogrammes, on peut dire que la perte en masse enregistrée dans le deuxième stade est plus importante dans le cas des échantillons plastifiés par le DOP en comparaison aux échantillons plastifiés par le DINA. Ce résultat mène à dire que les formulations à base de DINA et d'HTE sont plus stables par rapport aux formulations à base de DOP et d'HTE et à celles à base de DOP et d'HSE.

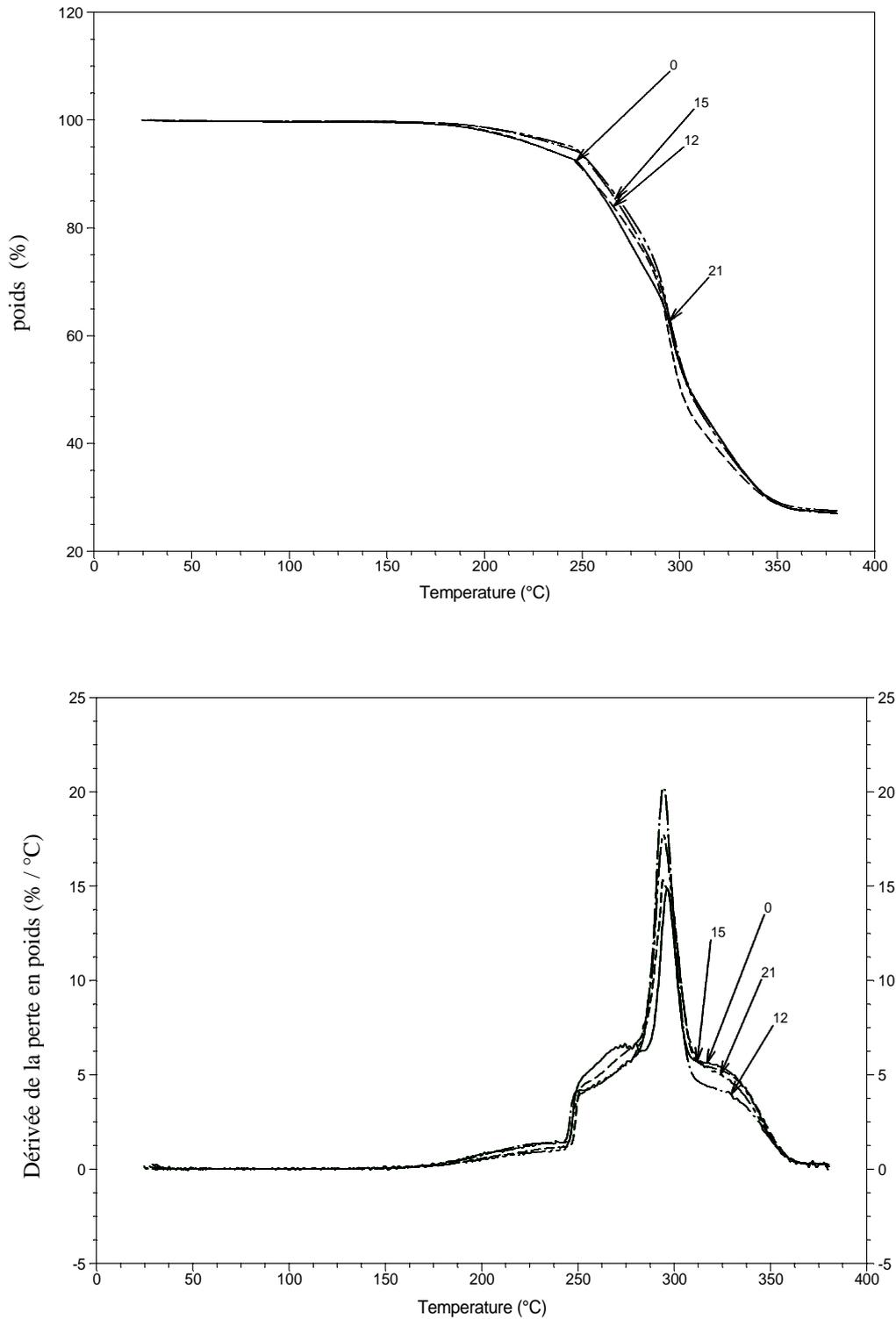


Figure 3.9: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC contenant le DOP et l' HTE après enfouissement dans le sol.

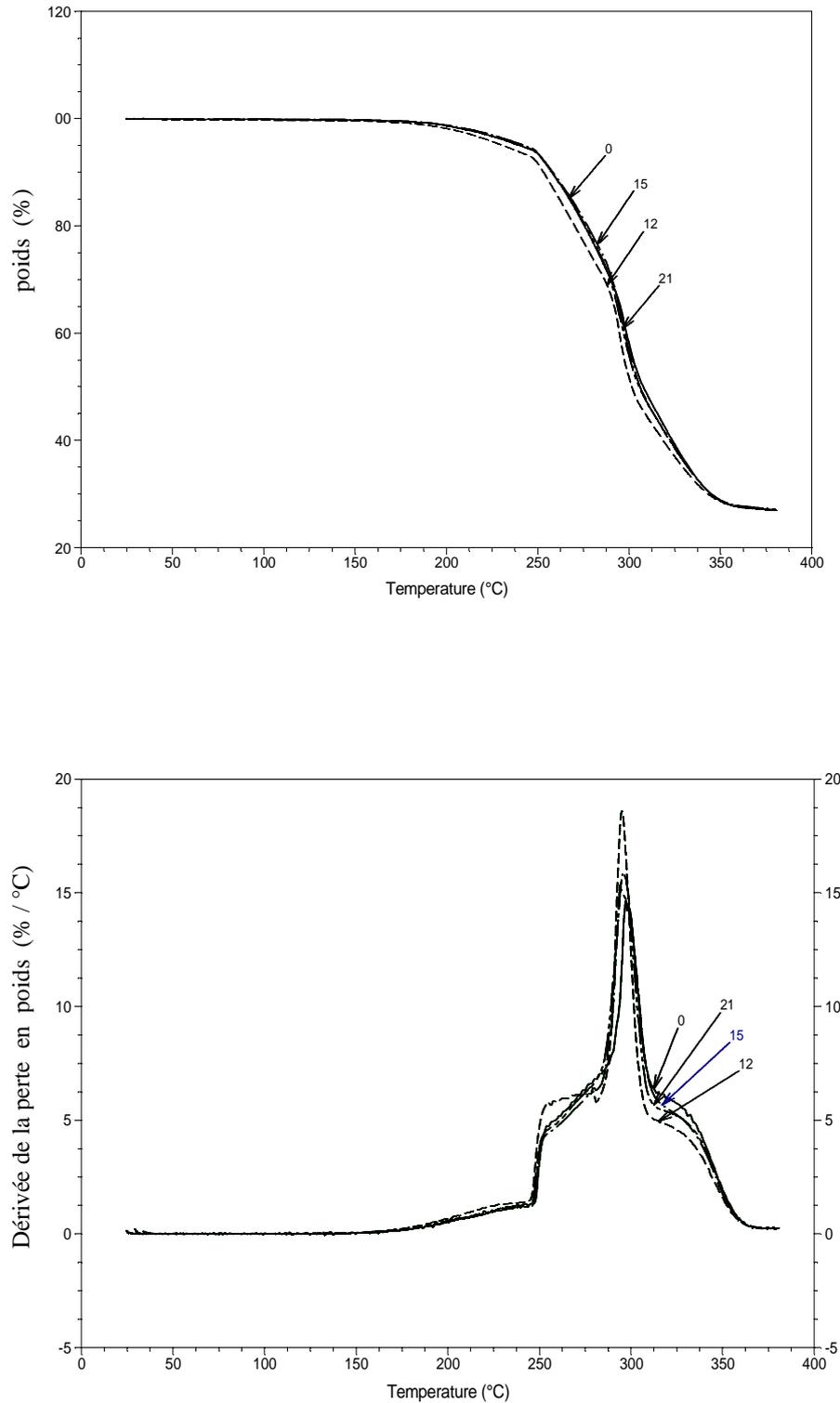


Figure 3.10: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC contenant le DOP et l'HSE après enfouissement dans le sol.

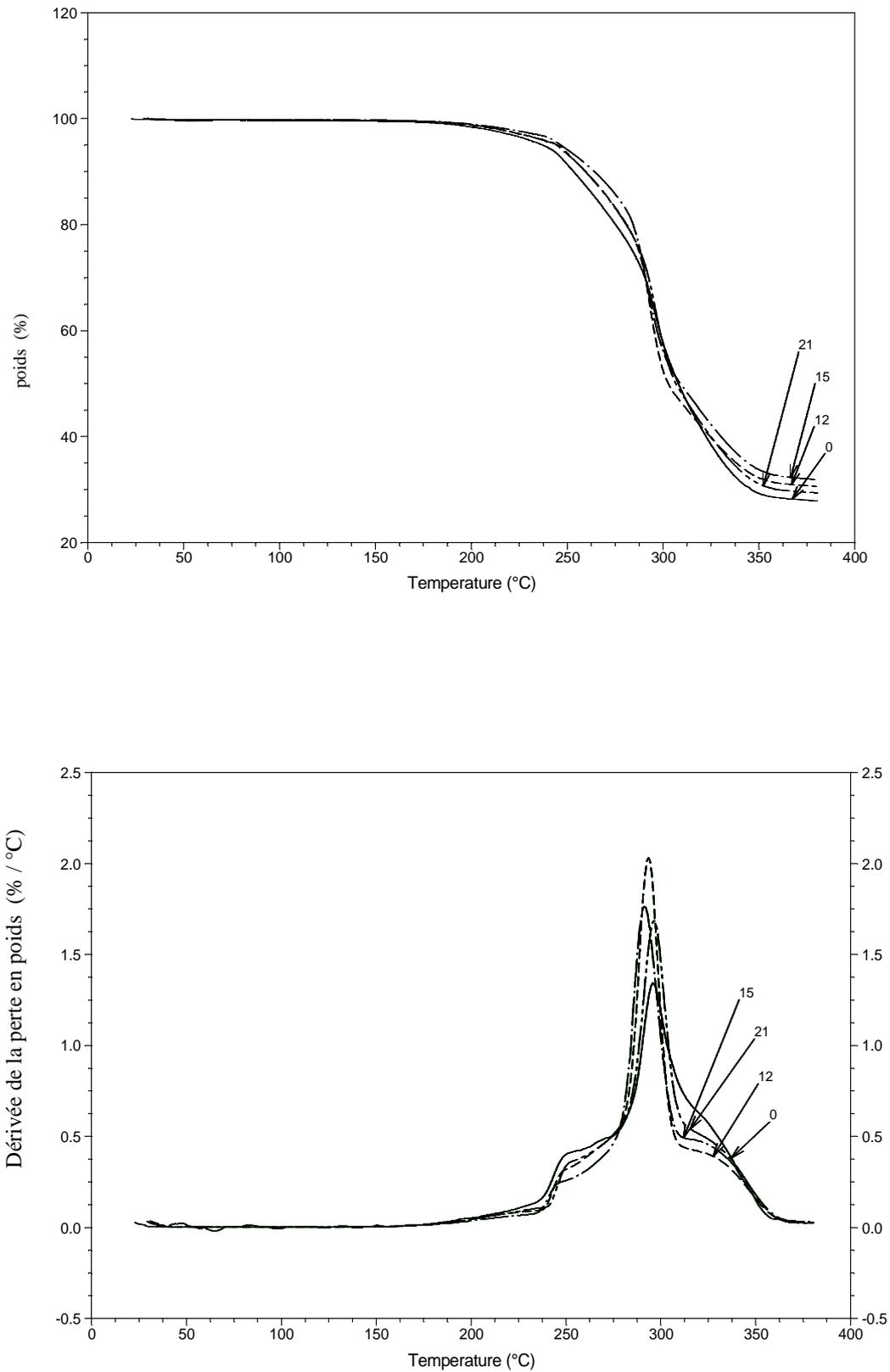


Figure 3.11: Courbes de perte en poids et courbes dérivées de perte en poids des échantillons de PVC contenant le DIN et l' HTE après enfouissement dans le sol.

Table 3.14 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des échantillons de PVC plastifiés après enfouissement dans le sol.

P (DOP, HTE)	Stade 1			Stade 2			Stade 3			Wtotal
	W ₁	T _{max}	S _{max}	W ₂	T _{max}	S _{max}	W ₃	T _{max}	S _{max}	
Temps (mois)										
00	2,09	200,76	0,82	40,28	296,11	14,85	72,51	369,27	0,19	114
12	1,91	200,25	0,74	39,42	294,09	20,22	72,46	366,24	0,32	113
15	0,78	200,38	0,53	33,82	308,98	26,62	72,5	367,2	0,25	107
21	1,36	200,25	0,54	36,95	294,60	17,65	72,14	367,25	0,34	110
P (DOP, HSE)										
Temps (mois)										
00	1,628	204,79	0,68	37,36	296,62	14,51	72,73	366,69	0,27	111
12	2,14	203,78	0,77	40,15	294,60	18,53	72,31	363,21	0,38	114
15	1,43	203,78	0,59	37,89	296,11	15,82	72,46	367,25	0,29	111
21	1,59	203,28	0,63	35,37	293,59	15,06	72,63	366,75	0,33	109
P (DINA, HTE)										
Temps (mois)										
00	2,62	215,89	0,87	35,97	295,10	14,13	71,70	364,22	0,37	110
12	1,59	206,81	0,57	34,61	292,58	22,69	69,01	365,74	0,31	105
15	1,27	205,30	0,43	27,89	289,55	19,16	67,67	365,74	0,38	96
21	1,44	205,30	0,53	37,50	296,62	18,12	70,26	366,24	0,29	109

W: perte en poids (%); T_{max}: température de perte en poids maximale (°C); S_{max}: vitesse de perte en poids maximale (%/min); W_{total}: perte en poids totale pour les stades 1, 2 et 3 (%).

3.4.2.6. Stabilité thermique résiduelle

Le tableau 3.15 représente les stabilités thermiques résiduelles des échantillons plastifiés avec le DOP et le DINA. Nous constatons que la stabilité thermique résiduelle a varié en fonction du temps d'enfouissement dans le cas de toutes les formulations considérées. La stabilité thermique des échantillons plastifiés par le DOP est relativement plus importante par rapport aux échantillons plastifiés par le DINA. Cette différence peut être expliquée par la quantité de stabilisants thermiques encore actifs dans l'échantillon. En effet, pendant la préparation des plaques, une certaine quantité de stabilisants est consommée suite à des réactions chimiques avec l'HCl libéré par le PVC et se retrouve transformée en une forme inactive ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $-CHCl-CHOH-$). De ce fait, la détermination de la stabilité thermique résiduelle renseigne sur la quantité de stabilisant thermique encore actif dans l'échantillon de PVC. Il est connu que le plastifiant permet une meilleure homogénéisation des constituants de la formulation et, par conséquent, une meilleure efficacité du système stabilisant [3, 7, 22]. Ainsi, les résultats obtenus montrent qu'à cause de sa structure linéaire et de sa faible viscosité, c'est le DINA qui a permis la meilleure homogénéisation des constituants de la formulation et la meilleure efficacité du système stabilisant, d'où la plus petite quantité de stabilisants thermiques actifs et la plus faible stabilité thermique résiduelle. En revanche, le DOP présente un encombrement stérique lié à la présence de noyau aromatique dans sa structure, d'où une homogénéisation moins efficace des constituants de la formulation, une moindre efficacité du système stabilisant et une plus grande quantité de stabilisants thermiques encore actifs, ce qui s'est traduit par l'augmentation de la stabilité thermique résiduelle observée. De plus, il peut être noté que la stabilité thermique résiduelle a diminué dans le cas de toutes les formulations considérées ce qui laisse supposer que les phénomènes de dégradation et/ou de biodégradation des stabilisants thermiques ont eu lieu.

Tableau 3.15 : variation de la stabilité thermique en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Temps (mois)	Stabilité thermique résiduelle (min)		
	P (DOP, HTE)	P (DOP, HSE)	P (DINA, HTE)
00	7,00	8,30	5,59
12	6,52	7,25	5,37
24	6,44	7,01	5,07

3.4.2.7. Caractérisation spectroscopique

Les figures 3.12, 3.13 et 3.14 représentent les spectres infrarouges des échantillons de PVC après enfouissement dans le sol. Les modifications suivantes peuvent être notées :

- ✓ l'apparition de deux nouvelles bandes dont les maxima d'absorption se situent à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} . Ces dernières seraient dues à des structures de type $X = Y = Z$ (X, Y, Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S). Ces bandes seraient liées à la biodégradation des plastifiants [13,111] et à l'hydrolyse enzymatique [144].
- ✓ La disparition de la bande localisée à 1130 cm^{-1} relative à l'HTE, après 06 mois d'enfouissement dans le sol pour les échantillons contenant le DINA et l'HTE, ce qui laisse supposer que l'HTE se biodégrade mieux en présence du DINA.

Afin de voir les modifications subies par chaque échantillon, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs (tableau 3.16) en prenant comme référence la bande CH_2 du PVC à 1436 cm^{-1} . L'analyse de l'évolution de ces bandes en fonction du temps permet de voir (tableau 3.16) que les rapports d'absorbances ont varié dans le cas de toutes les formulations. Ces variations pourraient être liées aux produits de biodégradation des additifs présents [111].

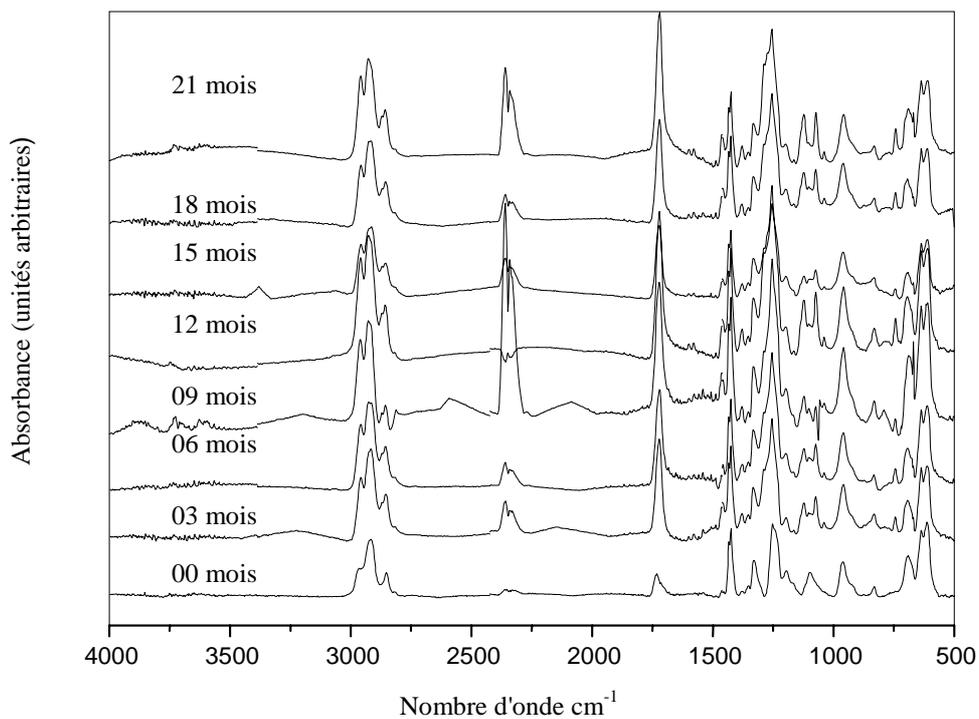


Figure 3.12: Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après enfouissement dans le sol pendant différents temps.

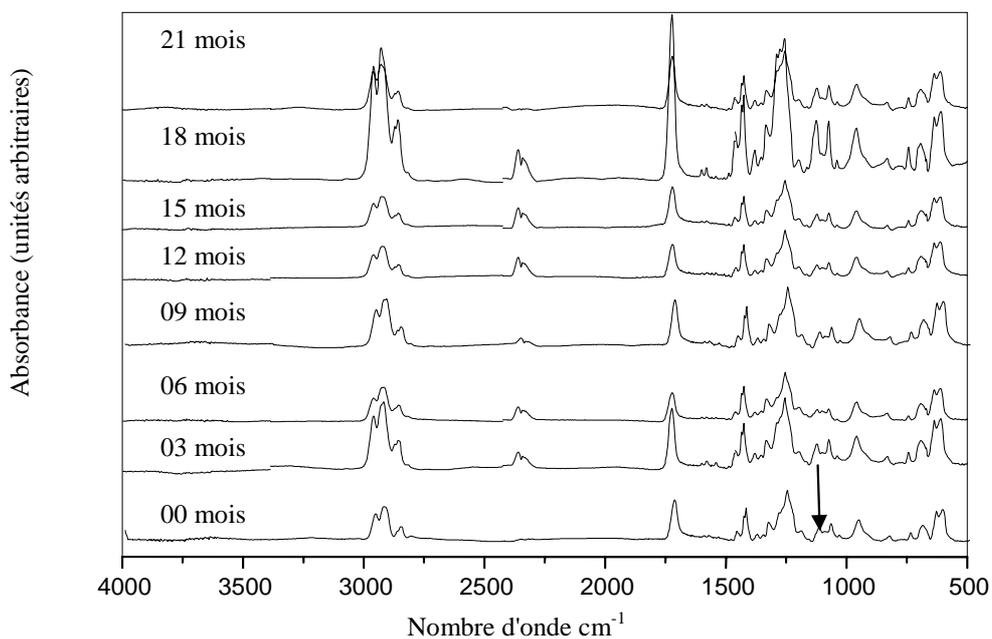


Figure 3.13: Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après enfouissement dans le sol pendant différents temps.

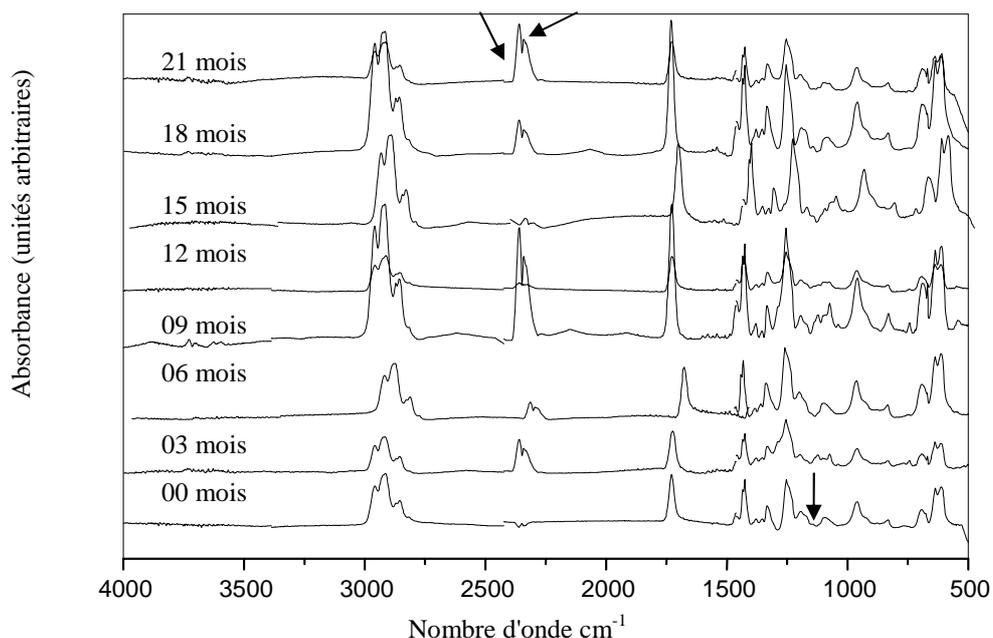


Figure 3.14 Spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après enfouissement dans le sol pendant différents temps.

Table 3.16: Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

DOP +	00	03	06	09	12	15	18	21	24
HSE	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois
1726/1436	1,231	1,515	0,769	1,224	1,0501	1,269	2,494	1,621	0,133
1466/1436	0,177	0,2607	0,213	0,198	0,212	0,274	0,52	0,270	0,097
1337/1436	0,4937	0,535	0,544	0,485	0,516	0,501	0,603	0,527	0,087
1130/1436	0,263	0,432	0,223	0,372	0,313	0,379	0,704	0,553	0,087
DOP +	00	03	06	09	12	15	18	21	24
HTE	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois
1726/1436	1,130	1,194	1,175	1,045	1,477	1,209	1,408	2,229	0,152
1466/1436	0,1786	0,2896	0,1371	0,2635	0,259	0,181	0,299	0,272	0,098
1337/1436	0,505	0,467	0,523	0,367	0,462	0,508	0,397	0,471	0,094
1130/1436	0,176	0,272	0,302	0,0987	0,503	0,1781	0,445	0,609	0,086
DINA +	00	03	06	09	12	15	18	21	24
HTE	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois	mois
1726/1436	1,375	1,263	0,911	1,564	1,154	1,062	1,593	1	0,118
1466/1436	0,197	0,230	0,193	0,284	0,153	0,161	0,313	0,222	0,089
1337/1436	0,547	0,494	0,596	0,238	0,344	0,381	0,472	0,541	0,084
1130/1436	0,388	0,313	-	-	-	-	-	-	-

3.4.2.8. Caractérisation morphologique

a) Observation visuelle des différents échantillons :

L'examen des photos des échantillons après enfouissement à différents temps permet de faire les observations suivantes (figures 3.15, 3.16 et 3.17) :

- l'apparition de quelques taches isolées dans le cas des échantillons contenant le DOP (figures 3.16 et 3.17) ;
- une modification considérable de l'aspect pour les échantillons contenant le DINA et l'huile de tournesol époxydée (figure 3.15) accompagnée d'un changement de couleur (taches marrons et noires) qui montre que la dégradation passe par une colonisation de la surface du matériau par les microorganismes et les champignons. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Zhao et *al.*, [145] qui ont montré que les adipates sont facilement biodégradables par *Aspergillus versicolor* et que la biodégradation commence à partir de la surface du polymère.

Selon Müller [146], la biodégradation des plastiques est un processus hétérogène du à la faible solubilité dans l'eau. Les microorganismes sont incapables d'assimiler directement les additifs, et dans ce cas, les processus biochimiques prennent place. Les microorganismes secrètent des enzymes intracellulaires et extracellulaires qui jouent un rôle important dans le processus de biodégradation du matériau.

D'après Massardier et *al.*, [147] et Iovino et *al.*, [148], le processus de biodégradation est lié à la nature du polymère. En effet les polymères amorphes tels que le PVC et le PLA sont plus susceptibles d'être attaqués par les micro-organismes par rapport aux polymères cristallins.

Les modifications considérables de l'aspect morphologiques des échantillons contenant le DINA laisse supposer que ce dernier est plus susceptible d'être attaqué par les microorganismes en comparaison au DOP.

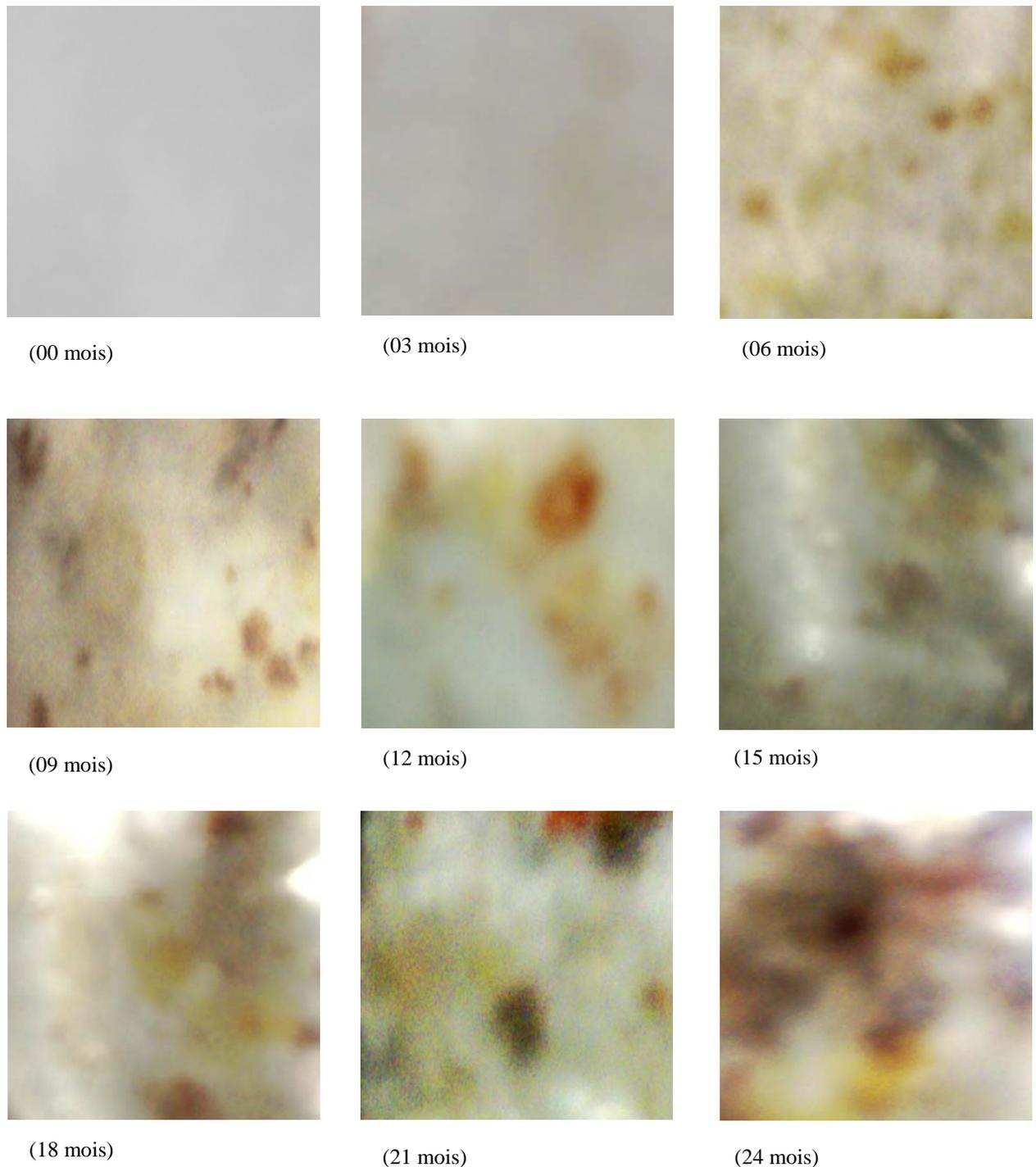


Figure 3.15 : Aspect morphologique des échantillons de PVC contenant le DIN et l' HTE après enfouissement dans le sol pendant différents temps.

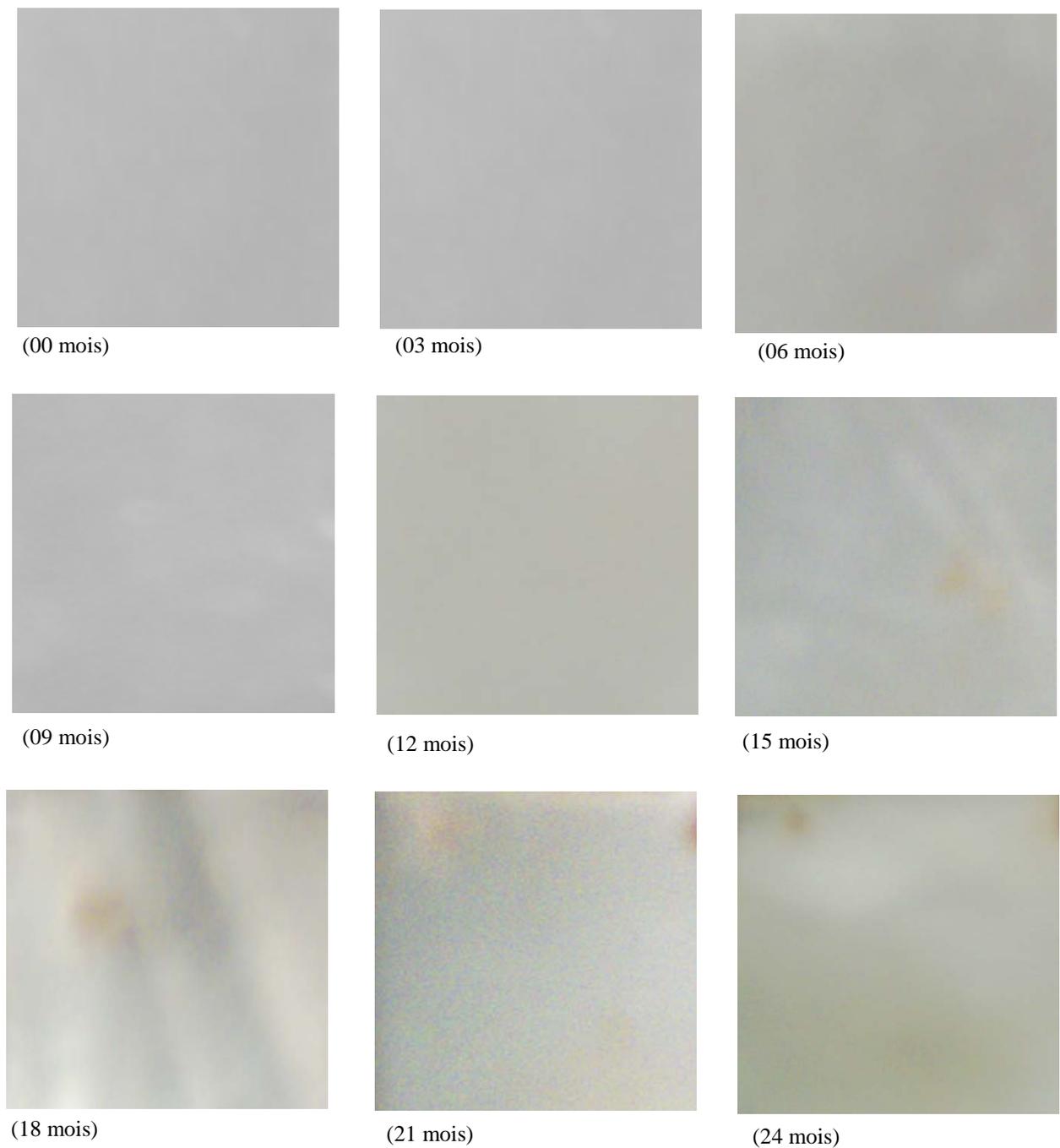


Figure 3.16 : Aspect morphologique des échantillons de PVC contenant le DOP et l' HSE après enfouissement dans le sol pendant différents temps.

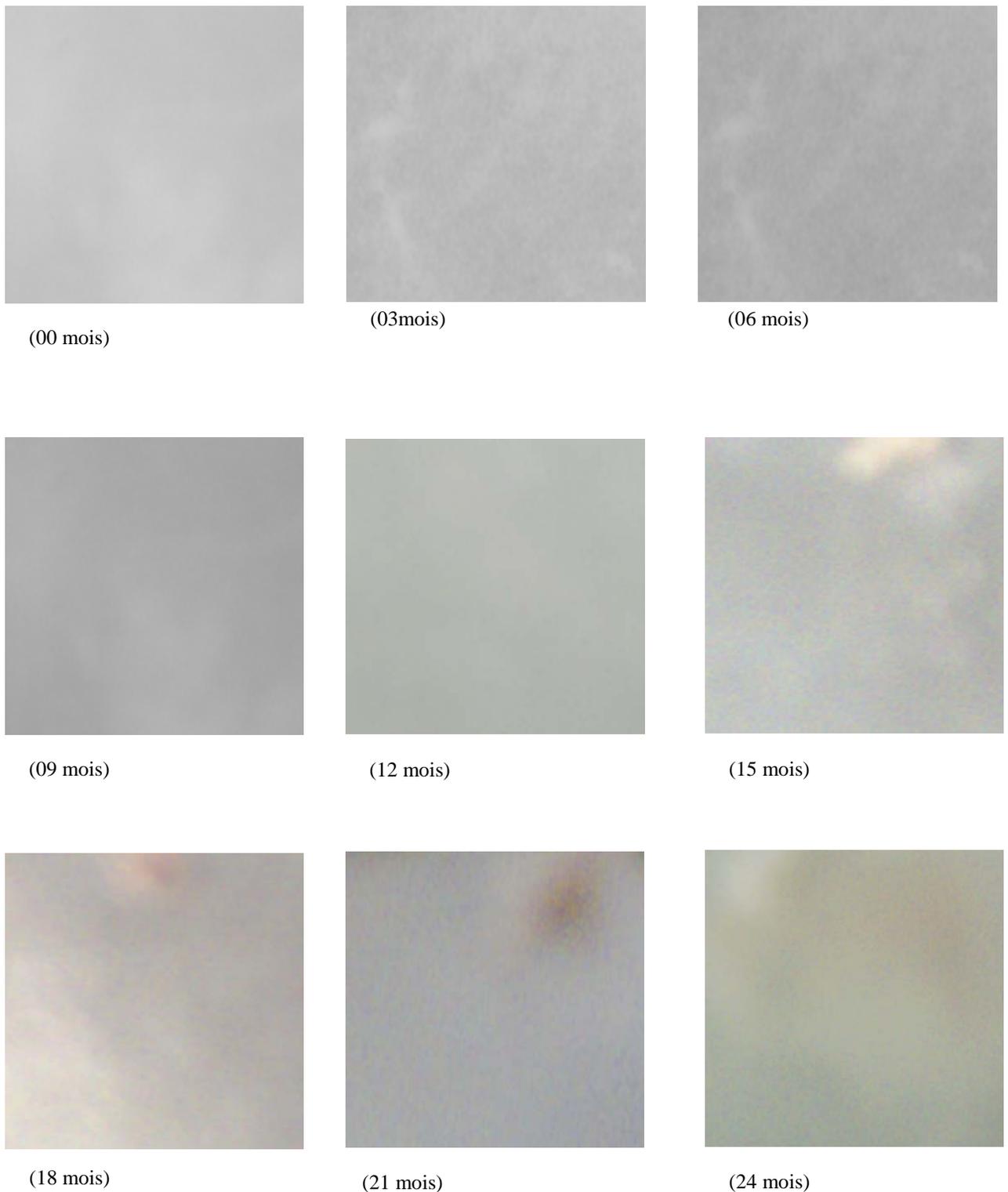


Figure 3.17 : Aspect morphologique des échantillons de PVC contenant le DOP et l'HTE après enfouissement dans le sol pendant différents temps.

b) Analyse au microscope électronique à balayage

L'analyse des échantillons prélevés après 21 mois d'enfouissement dans le sol par le microscope électronique à balayage (figures 3.18 et 3.19) a permis de constater l'apparition de vides dans le cas des échantillons contenant le DINA et l'HTE (figure 3.19), ce qui n'est pas le cas pour les échantillons contenant le DOP et l'HTE (figure 3.18). Ces analyses permettent de confirmer que la biodégradation des échantillons contenant le DINA est plus importante en comparaison à celle des échantillons contenant le DOP.

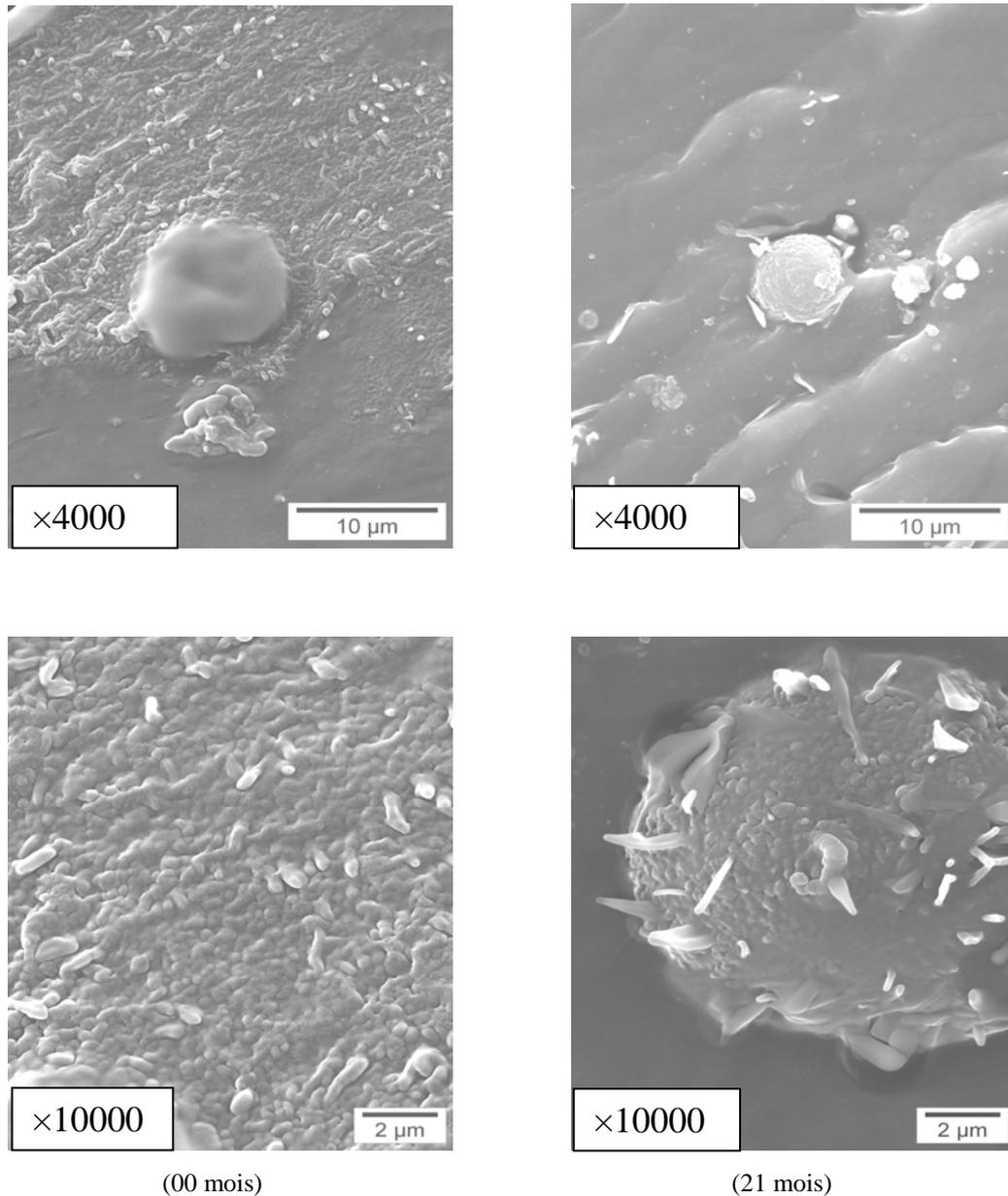


Figure 3.18: Images MEB des échantillons de PVC contenant le DOP et l'HTE après 21 mois d'enfouissement dans le sol

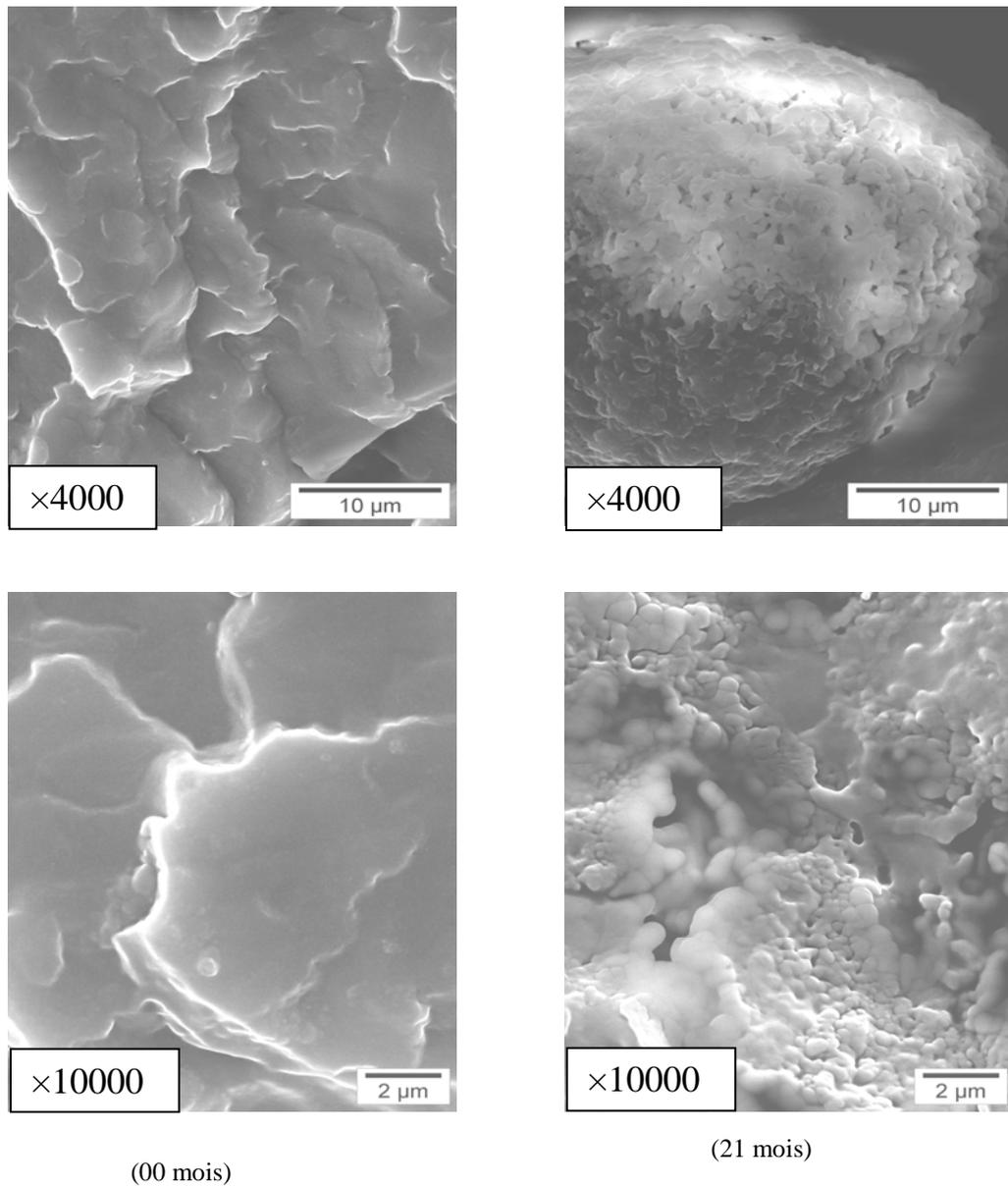


Figure 3.19 : Images MEB des échantillons de PVC contenant le DIN et l'HTE après 21 mois d'enfouissement dans le sol.

3.5. CONCLUSION

L'étude de l'enfouissement des formulations dans le sol auprès d'une décharge et à une profondeur de 01 mètre, a permis de tirer les constatations suivantes :

- Une modification des propriétés physiques dans le cas des formulations plastifiées ;
- Une modification de l'indice de polydispersité dans le cas des formulations rigides et plastifiées mis en évidence par chromatographie d'exclusion stérique ;
- Une modification considérable des propriétés mécaniques dans le cas des formulations plastifiées en comparaison avec les formulations rigides ;

- les formulations à base de DINA et d'HTE sont plus stables par rapport aux autres formulations. Ce résultat a été mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique (ATG) ;
- les rapports d'absorbances des bandes caractéristiques des additifs ont varié en fonction du temps d'enfouissement du PVC dans le sol. De plus, deux nouvelles bandes localisées à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} relatives aux métabolites de biodégradation des additifs ont été mises en évidence ;
- une modification morphologique des échantillons rigides et plastifiés a été observée par microscope électronique à balayage qui confirme le phénomène de biodégradation.

Cette partie de notre étude a bien montré que la nouvelle formulation à base d'HTE et de DINA a présenté un bon comportement dans l'environnement. Il reste à étudier la biodégradabilité des additifs. C'est l'objet de la troisième partie de ce travail.

CHAPITRE 4

ETUDE DE LA BIODEGRADATION DE L'HTE ET DES PLASTIFIANTS

4.1. INTRODUCTION

Cette troisième partie de notre travail a été réalisée afin de mettre en évidence et de confirmer la biodégradation de certains additifs entrant dans la composition des nouvelles formulations à base de poly chlorure de vinyle étudiées par l'essai de respirométrie.

4.2. ESSAI DE RESPIROMETRIE

Le test respirométrique est la méthodologie choisie pour mettre en place l'étude de la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée et des deux plastifiants appartenant respectivement à la famille des phtalates (DOP) et la famille des adipates (DINA).

Dans les expérimentations sur le sol en laboratoire, on utilise généralement un sol « naturel » qui contient du sable, du limon et de l'argile, et de la matière organique. Le sol utilisé dans notre étude a été prélevé auprès d'une décharge située à 60 km de la wilaya de Tizi Ouzou. Avant de déterminer les différentes propriétés du sol, l'échantillon global a été tamisé avec un tamis de 2 mm, afin d'éviter tout problème d'hétérogénéité. Dans notre cas, le sol a un rapport C/N= 36,81 qui est compris entre 10/1 et 40/1 et qui répond donc au critère de validité [149].

4.2.1. Méthodes d'analyse

4.2.1.1. Humidité à la capacité au champ

L'échantillon du sol a été humidifié pendant 24 heures par ascension capillaire puis placé sur un support soumis à une pression atmosphérique pour le drainage. Par la suite, l'humidité pondérale est mesurée après séchage à 105 °C pendant 48 heures [150].

4.2.1.2. Carbone organique total (C.O.T) d'un sol

Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sel de Mohr [150]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.2.

4.2.1.3. Azote total (méthode de KJELDAHL)

Le dosage de l'azote par la méthode de **KJELDAHL** permet de déterminer la teneur en composés non oxydés de l'azote : azote organique et azote ammoniacal. Après minéralisation de l'azote organique (réduction en ion NH_4^+), on déplace l'ammoniac par la soude concentrée.

On l'entraîne alors par distillation pour le recueillir dans une solution d'acide borique. On mesure la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mener et maintenir la solution borique à son pH initial. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.3.

4.2.1.4. Phosphore assimilable (méthode Olsen)

Dans cette méthode, L'extraction d'acide phosphorique est faite avec une solution 0,5 N de bichromate de sodium ajusté à pH=8,5. Le dosage est basé sur la formation et la réduction d'un complexe de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique.

Dans un milieu contenant le complexe phospho-molybdique et en présence d'acide ascorbique, la chaleur provoque le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates [150]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.4.

4.2.1.5. pH du sol

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau (noté pH H₂O) rend compte de la concentration en ions H₃O⁺ à l'état dissocié dans le liquide surnageant. Ces ions sont en équilibre avec ceux présents à l'état non dissocié, retenus sur le complexe argilo-humique. Le pH est d'autant plus bas que le complexe adsorbant (ou argilo-humique) est plus riche en ions H₃O⁺échangeables [151]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.1

4.2.2. Principe de la respirométrie

4.2.2.1. Critères de validité

Pour la biodégradation dans le sol, il existe des critères de validité tels que [152] :

- Le dégagement du CO₂ par le sol blanc, c'est-à-dire du sol seul, doit être inférieur à 20 % de la valeur moyenne du CO₂ dégagé par les autres échantillons.
- Le rapport C/N doit être compris entre 10/1 et 40/1.
- La température : il est important de se trouver dans les conditions habituelles propices au développement des microorganismes présents dans le sol. Pour cela, on se place à température constante comprise entre 25 et 28 °C. Dans notre cas, la température est fixée à 28°C.

- Concentration de substrat dans le sol : la quantité de substrat à tester doit être suffisante pour que le dégagement du CO₂ ne soit pas masqué par celui du sol. En pratique, une masse supérieure à 0,5 mg d'échantillon par gramme de sol est utilisée.
- L'aération du milieu est nécessaire puisqu'on veut se trouver en milieu aérobie. Elle se fait grâce à un air dépourvu de CO₂.

Les sources de carbone apportées au sol sont soumises à la biodégradation. Quelles que soient ses voies ou ses intermédiaires métaboliques, la biodégradation a pour terme ultime la production du CO₂, c'est-à-dire la minéralisation de la matière organique.

Le dégagement du CO₂ lors de la minéralisation d'un substrat organique permet d'estimer l'activité métabolique globale de la micro-population (bactéries, champignons) d'un sol.

L'activité des micro-organismes s'accompagne d'une consommation d'oxygène et d'une production concomitante de CO₂ [152].

4.2.2.2. Dispositif d'incubation

Dans des erlenmeyers de 250 ml, on introduit 50 g de sol préalablement tamisé à une taille ≤ 2 mm, enrichi ou non en substrat organique (01 %). L'incubation est menée pendant 28 à 40 jours, à une température de 28 °C.

Dans notre cas, l'étude est réalisée selon le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Eléments constituant le dispositif de déplacement du CO₂

Echantillon d'étude	vide	Sol blanc (témoin)	Sol+HTE	Sol + DOP	Sol + DINA
Nombre de répétitions (erlenmeyers)	02	03	03	03	03

4.2.2.3. Dispositif de déplacement du CO₂

Le dispositif de déplacement de CO₂ employé est inspiré de celui conçu par GRUCKERT *et al.* (1969) cité par ANDREUX (1978) [153]. Il est donné dans la figure 4.1 Le dispositif comporte une pompe à air (à faible débit), reliée à un premier erlenmeyer d'un litre contenant une solution de baryte (hydroxyde de baryum Ba(OH)₂), cet erlenmeyer est relié à un second contenant de la soude (1N).

La baryte et la soude servent à capter le CO₂ de l'air, cet air privé de CO₂ traverse ensuite un erlenmeyer contenant de l'eau qui assure l'humidification de l'atmosphère dans les erlenmeyers d'incubation. Un erlenmeyer (vide) est placé entre celui assurant l'humidification et la rampe de distribution de l'air, afin d'éviter des remontées d'eau dans la rampe. Chaque erlenmeyer d'incubation est relié à un erlenmeyer de 100 ml contenant 50 ml d'une solution de soude 0,5 N servant à capter le CO₂ dégagé par l'activité microbienne et déplacé par l'air. L'excès de soude est dosé volumétriquement par l'acide sulfurique (01 N).

Le taux de biodégradation est calculé en se basant sur la formule suivante :

$$\% \text{ de biodégradation de substrat} = \frac{\text{CO}_2 (\text{sol} + \text{substrat}) - \text{CO}_2 (\text{sol})}{\text{CO}_2 \text{ th}} \times 100 \quad (4.1)$$

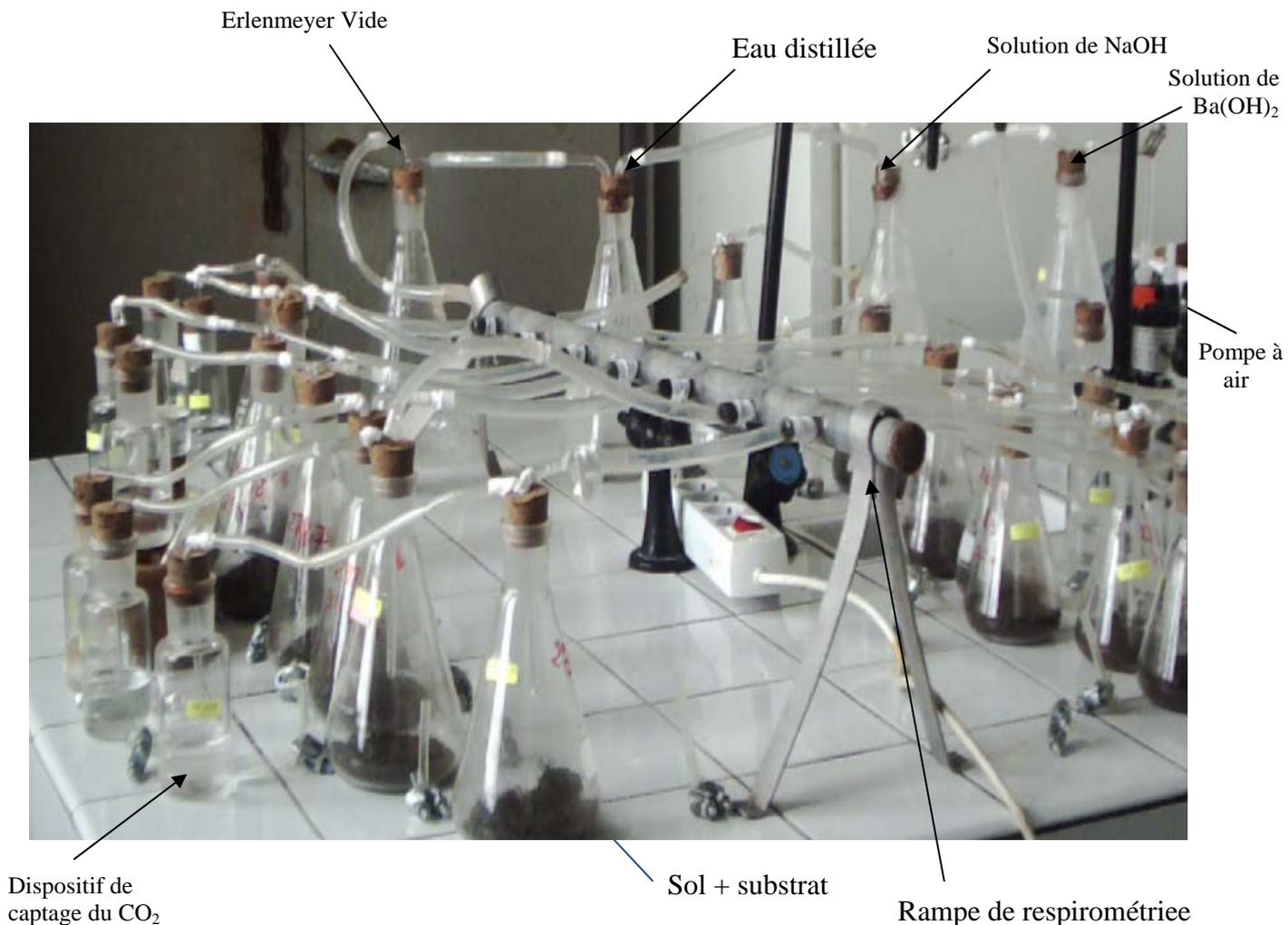


Figure 4.1 : Dispositif de respirometrie.

CO_2 (sol+substrat) : est la quantité cumulée de CO_2 libérée par le mélange sol- substrat en mg par récipient ;

CO_2 (sol) : est la quantité moyenne de CO_2 libéré par le sol blanc en mg par récipient ;

CO_2 th : est la teneur théorique de CO_2 susceptible d'être produit par le matériau d'essai (substrat) en mg par récipient. Elle est calculée par la formule [152];

$$CO_2 \text{ th} = M_{TOT} \times C_{TOT} \times \frac{44}{12} \quad (4.2)$$

où:

M_{TOT} : est la masse de matières sèches totales du matériau d'essai introduit dans les récipients de compostage au début de l'essai en grammes ;

C_{TOT} : est la teneur relative en carbone organique total des matières sèches totales contenues dans le matériau d'essai, en grammes par gramme ;

44 et 12 sont les masses moléculaires et atomiques relatives au dioxyde de carbone et au carbone, respectivement.

4.2.2.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'extraction au soxhlet a été effectuée sur les échantillons de sol avec et sans substrat pendant 7 h en utilisant le chloroforme comme solvant [154]. Les échantillons ainsi préparés ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU, FTIR-8400 avec une résolution de 2 cm^{-1} .

4.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.3.1. Caractérisation du sol utilisé

Les tableaux 4.2 et 4.3 regroupent, respectivement, les différentes caractéristiques et la composition du sol utilisé

Tableau 4.2: Caractéristiques du sol utilisé

Profondeur (cm)	(20 à 25) cm
pH eau	6,85
Carbone organique (%)	1,73
Azote total (%)	0,047
Le rapport carbone /azote (C/N)	36,808
Phosphore assimilable : P_2O_5 (ppm)	43,15

Tableau 4.3 : Composition du sol utilisé

Composé	Pourcentage (%)
Argile	6,63
Limon fin	5,25
Limon grossier	10,60
Sable fin	35,70
Sable grossier	41,82

4.3.2. Production quotidienne de CO₂

Les courbes de production journalière de CO₂ obtenues après incubation sont représentées sur la figure 4.2. Les tableaux correspondants sont donnés en annexe B.1.5

Les différents résultats montrent que dans les sols contenant l'HTE, le DOP et le DINA l'activité respirométrique se déroule selon deux phases : Une première phase dans laquelle on observe un dégagement du CO₂ et qui correspond à la dégradation des substances les plus labiles; cette phase s'étale jusqu'au douzième jour. La plus grande quantité de CO₂ produite a été enregistrée durant les deux premiers jours et le douzième jour pour les trois substrats considérés. A partir du douzième jour, la phase de décroissance de l'activité biologique commence, du fait de la diminution des composés facilement métabolisables. La minéralisation continue, mais lentement et se caractérise par un faible dégagement du CO₂ lié à la biodégradation des substances les plus résistantes. D'une façon globale, il peut être noté que la quantité de CO₂ quotidienne produite dans le sol enrichi par le DINA est plus importante que celles du sol enrichi par le DOP et l'HTE. Ce résultat nous laisse dire que le DINA est plus susceptible d'être attaqué par les microorganismes en comparaison avec le DOP et l'HTE.

4.3.3. Production cumulée de CO₂

Le dégagement cumulé de carbone, sous forme de CO₂, par unité d'incubation en fonction du temps, est représenté dans la figure 4.3. Les tableaux sont donnés en annexe B.1.5.

Les résultats montrent que la quantité de CO₂ cumulé est beaucoup plus élevée dans le cas du sol enrichi par le DINA en comparaison avec les échantillons de sols enrichis par le DOP et l'HTE. Le DINA est donc le substrat le plus biodégradable.

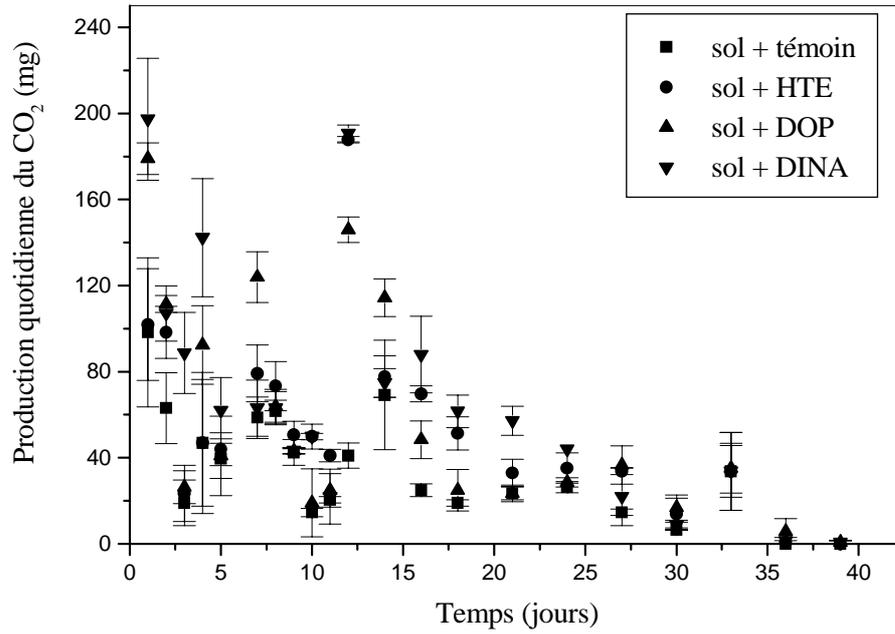


Figure 4.2 : Variation de la production quotidienne du CO₂ en fonction du temps.

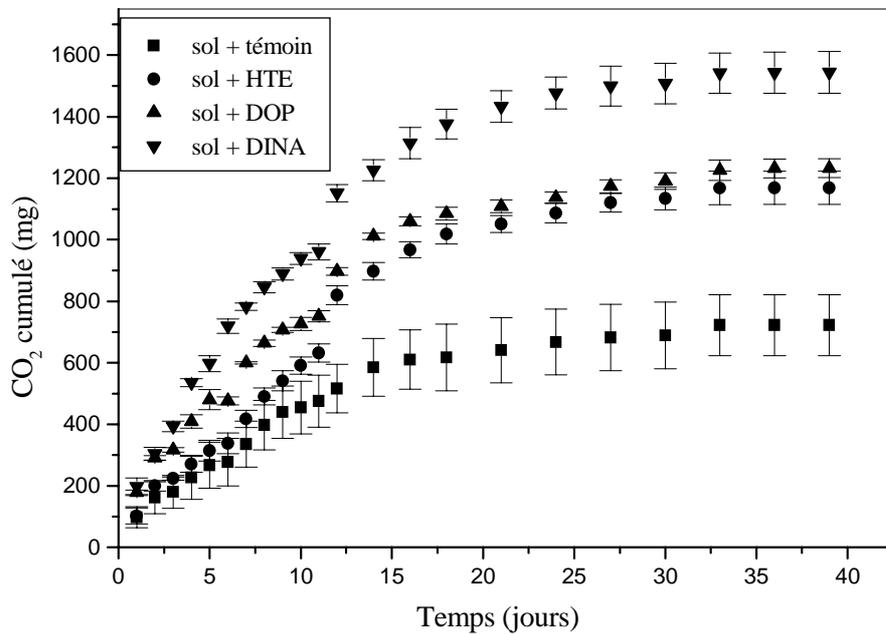


Figure 4.3 : Variation de la quantité du CO₂ cumulé en fonction du temps.

4.3.4. Taux de biodégradation

Le taux de biodégradation est calculé selon la formule 4.1.

La figure 4.4 représente l'évolution du taux de biodégradation en fonction du temps. Les différents tableaux sont donnés en annexe B.1.5 Pour le sol enrichi par l'HTE, la cinétique de biodégradation passe par trois phases :

- La phase de latence qui s'étale jusqu'au cinquième jour. C'est la phase d'adaptation des microorganismes.
- La phase de dégradation : de cinquième jour jusqu'au dix huitième jour ;
- La phase stationnaire après le dix huitième jour.

En ce qui concerne le sol enrichi par le DINA, la cinétique de biodégradation passe par les phases suivantes :

- phase de dégradation : du premier jour jusqu'au sixième jour ;
- Phase stationnaire : du sixième jour jusqu'au neuvième jour ;
- phase de dégradation : du neuvième jour jusqu'au vingtième jour ;
- phase stationnaire : du vingtième jour jusqu'au trente-neuvième jour.

Pour le sol enrichi par le DOP, la cinétique de biodégradation passe par les mêmes phases que celle du sol enrichi par le DINA :

- phase de dégradation : du premier jour jusqu'au septième jour ;
- Phase stationnaire : du septième jour jusqu'au neuvième jour ;
- phase de dégradation : du neuvième jour jusqu'au vingt-septième jour ;
- phase stationnaire : du vingt-septième jour jusqu'au trente-neuvième jour.

Les résultats obtenus montrent qu'après le trente-neuvième jour d'incubation, le taux de biodégradation du sol enrichi par le DINA est supérieur à celui des sols enrichis par l'HTE et par le DOP. En effet, la minéralisation du DINA est de l'ordre de 61,99 %, celle du DOP est égale à 37,71 % et le taux de biodégradation de l'HTE est de l'ordre de 31,33 %. La différence dans le taux de biodégradation est liée à la structure des substrats. En effet, le DINA possède une structure linéaire, en revanche le DOP possède un noyau aromatique donc il est plus résistant. Dans des essais de biodégradation en batch de deux plastifiants (DEHP et DEHA), il a été démontré que les estérases mènent à la formation du 2-éthylhexanol comme produit d'hydrolyse, ce dernier est oxydé par déshydrogénase pour produire un aldéhyde (2-éthylhexanal) qui est converti par la suite en acide 2-éthylhexanoïque. Les métabolites de biodégradation sont les mêmes dans le cas des deux plastifiants, cependant, leur concentration

est beaucoup plus importante dans le cas du plastifiant adipate (DEHA) qui est facilement hydrolysable par les bactéries contrairement au DEHP qui a une grande résistance à l'hydrolyse enzymatique due à sa faible solubilité, à son caractère hydrophobe et à son encombrement stérique [155-157].

D'autre part, nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Jackson et *al.*, [158] lors d'une expérience portant sur l'attaque du DOP et du bis 2-ethylhexyl adipate (BEHA) par *Rhodococcus rhodochrou*. En effet, la moitié de la concentration du DOP se trouvait dans la solution à la fin de l'expérience tandis que le BEHA a été totalement assimilé par la bactérie.

Plusieurs études ont été effectuées sur la biodégradation des esters phtaliques par les bactéries, les champignons et les algues [159-161]. D'après Zeng et *al.*, [162, 163] les esters phtaliques sont métabolisés par *Pseudomonas capacia* et *Pseudomonas testosteroni*, gram négatif pour former le 4,5-dihydroxyphtalate. *Pseudomonas fluorescences* FS1, ont une grande capacité pour dégrader les esters phtaliques en monoesters. La dégradation enzymatique donne lieu à la formation de l'acide phtalique, de l'acide benzoïque, du phénol et enfin du CO₂ et H₂O sous des conditions aérobies.

Selon Webb et *al.*, [164] la biodégradation dépend de l'affinité entre les microorganismes et le plastifiant. D'après Murad [165] le processus de biodégradation des phtalates est important en milieu alcalin.

En ce qui concerne la biodégradation de l'HTE, Campanella et Baltanas [166] et Nakasaki et *al.*, [167] ont prouvé que le processus de biodégradation des groupements epoxy est accéléré en milieu acide. Selon Guo-liang [168], la nature de la microflore totale existant dans le milieu a une influence directe sur la biodégradation des huiles. Il a ainsi démontré que *Pseudomonas aeruginosa* est la bactérie qui dégrade le mieux les huiles.

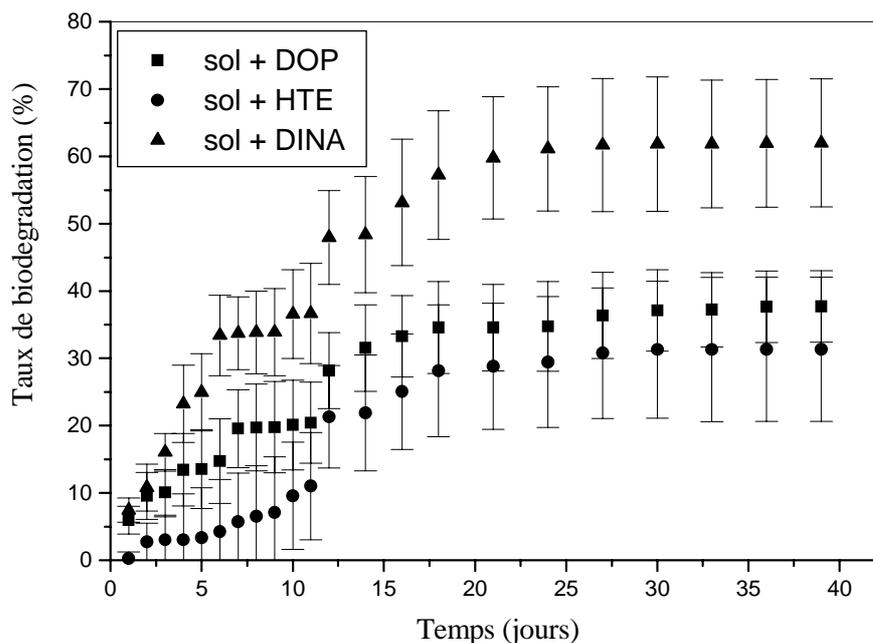


Figure 4.4: Variation du taux de biodégradation en fonction du temps.

4.3.5. Exploitation des résultats par l'analyse de la variance

Pour mettre en évidence l'existence ou non de différences significatives dans le cas des différents échantillons, nous avons utilisé l'analyse de la variance basée sur le test de NEWMAN et KEULS. Il est basé essentiellement sur les plus petites différences significatives (ppds) entre les moyennes obtenues. Cette analyse est réalisée par un logiciel statistique (STAT-BOX).

Au seuil $\alpha = 0,05$, si la probabilité calculée (P) est [169] :

- $P > 0,05$ → les variables montrent une différence non significative ;
- $0,01 < P \leq 0,05$ → les variables montrent une différence significative ;
- $0,001 < P \leq 0,01$ → les variables montrent une différence hautement significative ;
- $P \leq 0,001$ → les variables montrent une différence très hautement significative.

L'analyse statistique (tableau 4.3) a permis de montrer que les résultats de biodégradation des différents substrats sont significatifs. Le test a classé les substrats testés selon l'ordre de biodégradation suivant : DINA > DOP > HTE et montre ainsi que le DINA est le substrat le plus biodégradable (tableaux 4.4 et 4.5).

Tableau 4.4 : Analyse de la variance.

	S.C.E	DDL	C.M.	TEST F	PROBA	E.T.
VAR.TOTALE	119682	263	455,065			
VAR.FACTEUR 1	60909,03	3	20303,01	169,161	0	
VAR.FACTEUR 2	26394,05	21	1256,859	10,472	0	
VAR.INTER F1*2	11254,98	63	178,65	1,488	0,02274	
VAR.RESIDUELLE 1	21123,91	176	120,022			10,955

Tableau 4.5 : Comparaisons de moyennes (FACTEUR 1 : Substrat).

F1	LIBELLES	MOYENNES	GROUPES HOMOGENES			
4,0	DINA	42,152	A			
3,0	DOP	24,994		B		
2,0	HTE	16,698			C	
1,0	blanc	0				D

Tableau 4.6 : MOYENNES (INTER F1*2 = Substrat temps).

	1 (blanc)	2 (HTE)	3 (DOP)	4 (DINA)
1 (j1)	0	0,257	5,968	7,444
2 (j2)	0	2,729	9,548	10,795
3 (j3)	0	3,038	10,091	16,055
4 (j4)	0	3,038	13,454	23,252
5 (j5)	0	3,347	13,552	24,946
6 (j6)	0	4,274	14,734	33,383
7 (j7)	0	5,716	19,563	33,715
8 (j8)	0	6,54	19,725	33,826
9 (j9)	0	7,106	19,78	33,892
10 (j10)	0	9,578	20,105	36,549
11 (j11)	0	11,02	20,43	36,66
12 (j12)	0	21,319	28,188	47,954
13 (j14)	0	21,916	31,53	48,375
14 (j16)	0	25,057	33,266	53,136
15 (j18)	0	28,147	34,568	57,232
16 (j21)	0	28,816	34,568	59,779
17 (j24)	0	29,434	34,731	61,108
18 (j27)	0	30,773	36,358	61,661
19 (j30)	0	31,286	37,118	61,827
20 (j33)	0	31,288	37,226	61,827
21 (j36)	0	31,339	37,66	61,938
22 (j39)	0	31,339	37,714	61,993

4.3.6. Analyse des nutriments

Les résultats de l'analyse des nutriments contenus dans les différents échantillons après 39 jours d'incubation sont donnés dans le tableau 4.7. Nous remarquons une importante assimilation dans le cas de tous les échantillons. Ce phénomène peut être expliqué par l'importance de ces composés pour permettre à la cellule de synthétiser les enzymes nécessaires pour métaboliser le substrat.

Tableau 4.7 : Analyse des nutriments après 39 jours d'incubation.

	N(%)		C (%)		P (ppm)	
	t = 0 jours	t = 39 jours	t = 0 jours	t = 39 jours	t = 0 jours	t = 39 jours
Sol témoin	0,047	0,003	1,73	0,93	43,15	21,05
Sol + DOP	/	0,004	/	0,97	/	21,07
Sol + DINA	/	0,018	/	1,084	/	23,95
Sol + HTE	/	0,009	/	1,092	/	22,84

4.3.7. Analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge

Les figures 4.5, 4.6 et 4.7 présentent les spectres infrarouges des différents échantillons à la fin du test de biodégradation. Les résultats montrent la disparition de toutes les bandes relatives au DINA en comparaison au DOP et à l'HTE et l'apparition de deux nouvelles bandes localisées à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} dans le cas des trois substrats considérés. Ces bandes sont liées aux métabolites de biodégradation, leur intensité est plus importante dans le cas du DOP et l'HTE par rapport au DINA ce qui confirme que ce dernier, est le substrat le plus susceptible d'être attaqué par les microorganismes.

L'apparition des deux nouvelles bandes situées à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} confirme nos hypothèses relatives à la biodégradation des additifs, pour l'étude d'enfouissement des formulations dans le sol.

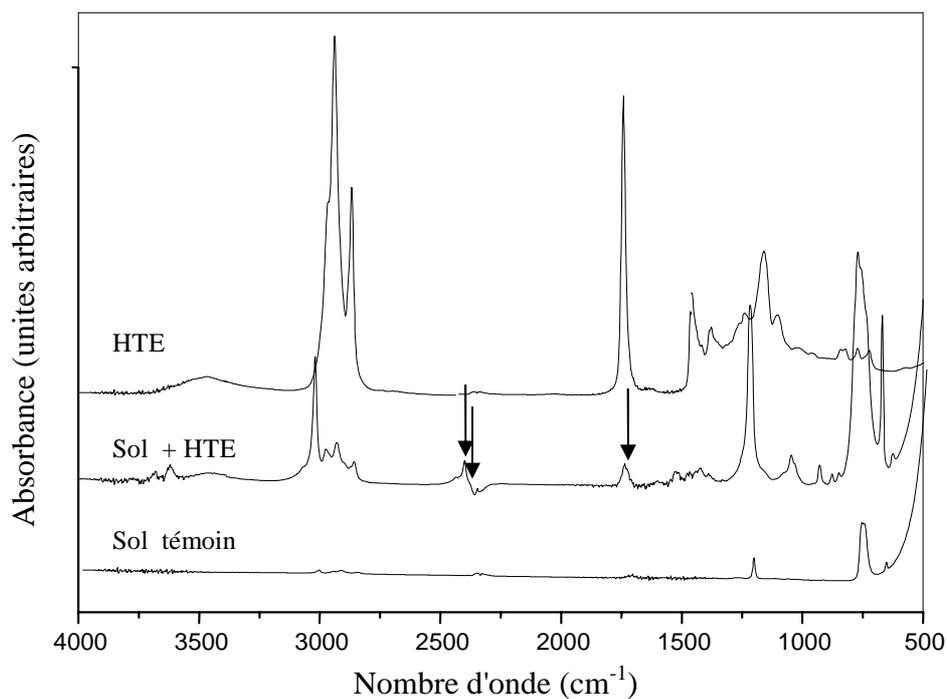


Figure 4.5 : Spectres infrarouges du sol seul et du sol enrichi par l'HTE après l'essai de respirométrie.

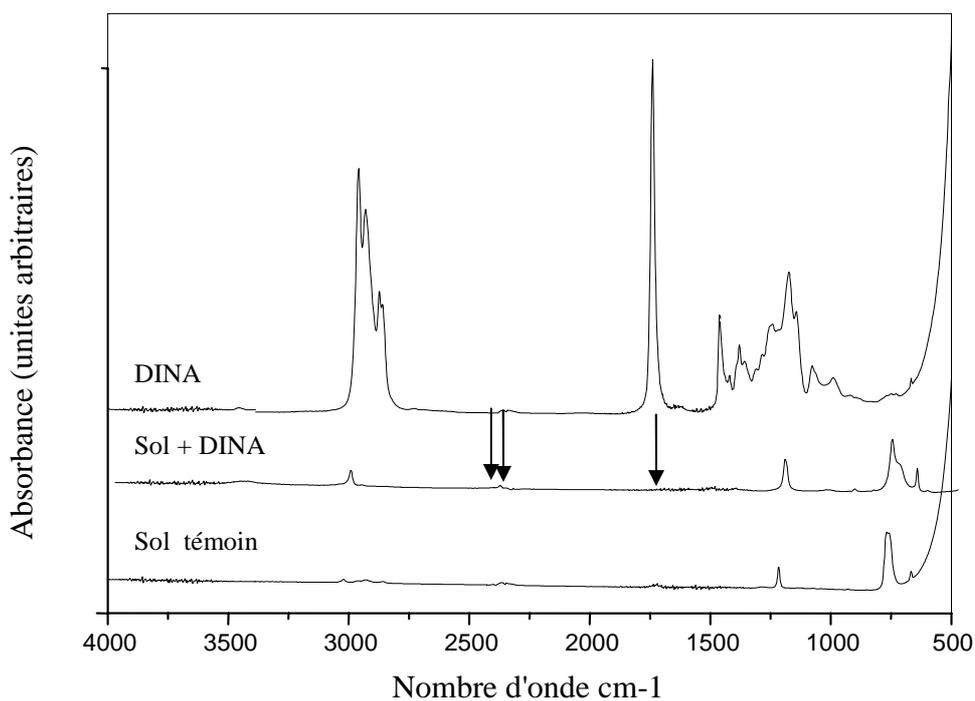


Figure 4.6 : Spectres infrarouges du sol seul et du sol enrichi par le DIN A après l'essai de respirométrie.

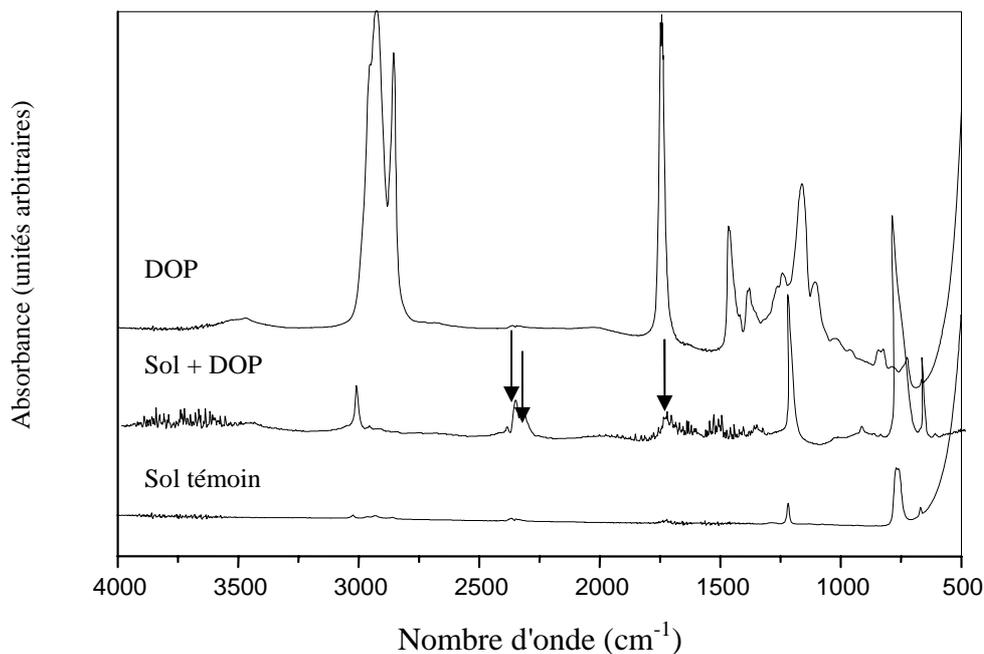


Figure 4.7 : Spectres infrarouges du sol seul et du sol enrichi par le DOP après l'essai de respirométrie.

4.4. CONCLUSION

L'évaluation de la capacité de la microflore totale du sol, à utiliser l'huile de tournesol époxydée (HTE) et les deux plastifiants appartenant respectivement à la famille des phtalates (DOP) et la famille des adipates (DINA) comme source de carbone, a été mise en évidence par le test respirométrique. Les différents résultats ont montré que le taux de biodégradation de DINA est de l'ordre de 61,99 %, celui du DOP est égal à 37,71 % et celui de l'HTE est de l'ordre de 31,33 %. Cette différence montre que la structure du substrat utilisé a une influence réelle sur le taux de biodégradation.

L'analyse statistique a permis de montrer que les résultats de biodégradation des différents substrats sont significatifs et a confirmé que le DINA est le substrat le plus biodégradable.

La caractérisation des différents échantillons après 39 jours d'incubation par la spectroscopie infrarouge a montré la disparition de toutes les bandes relatives au DINA en comparaison au DOP et à l'HTE et l'apparition de deux nouvelles bandes localisées à 2368 cm^{-1} et 2341 cm^{-1} , relatives aux métabolites de biodégradation. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans l'étude d'enfouissement des formulations dans le sol.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ont été réalisées et étudiées. Deux plastifiants ont été considérés : le di-octyle phtalate (DOP) et le di-iso nonyle adipate (DINA).

Les essais de migration dans l'acide acétique et l'eau distillée ont permis de tirer les constatations suivantes :

- L'étude de l'influence des huiles époxydées a montré que la variation de masse est plus importante dans le cas des formulations stabilisées par l'HSE en comparaison aux formulations stabilisées par l'HTE, Ce qui laisse supposer que la migration des additifs est plus importante dans le cas des formulations à base d'HSE.
- L'étude de l'influence de la nature du plastifiant a permis de noter que, pour un même taux de plastifiant, la variation de masse est relativement plus importante dans le cas du DINA et cela pour les deux milieux simulateurs et les deux températures considérés. Ce résultat s'explique par la plus grande polarité de ce plastifiant et son plus faible encombrement stérique par rapport au DOP.
- Les rapports d'absorbances calculés à partir des spectres infrarouges ont diminué en fonction du temps de vieillissement pour les deux types de plastifiant ainsi que pour les échantillons rigides stabilisés par l'HTE et l'HSE. Cette diminution est due à la migration des additifs (stéarates de Zn et de Ca, HTE, et plastifiant) qui est favorisée par la pénétration des milieux liquides (eau distillée et acide acétique).
- L'analyse des différents milieux simulateurs après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C et 50 °C a montré que les teneurs en Ca et en Zn augmentent après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) pour toutes les formulations considérées.

L'étude d'enfouissement des nouvelles formulations dans le sol a permis d'obtenir les résultats suivants :

CONCLUSION GENERALE

- Une augmentation de la masse volumique qui est due à l'augmentation de la rigidité provoquée par la perte de plastifiant. La masse volumique est demeurée constante dans le cas des formulations rigides.
- Une augmentation de la température de transition vitreuse dans le cas des formulations plastifiées, cette augmentation est due à la perte de plastifiant.
- Une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la contrainte à la rupture ainsi qu'une augmentation de la dureté shore D liées à la perte du plastifiant.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que les formulations à base de l'HTE sont plus stables thermiquement par rapport aux formulations contenant l'HSE. De plus, il peut être noté que les formulations à base de DINA et d'HTE sont plus stables par rapport aux formulations à base de DOP et d'HTE et les formulations à base de DOP et d'HSE.
- La migration de certains additifs (stéarates de Ca et de Zn et HTE) dans le sol a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge.
- La variation des rapports d'absorbances accompagnée de l'apparition de deux nouvelles bandes à 2341 et 2368 cm^{-1} qui semblent liées à la biodétérioration du plastifiant a été observée.
- La disparition de la bande localisée à 1130 relative à l'HTE, après 06 mois d'enfouissement dans le sol pour les échantillons plastifiés par le DINA et l'HTE, ce qui laisse supposer que l'HTE se dégrade mieux en présence du DINA.
- L'examen des photos des échantillons après enfouissement à différents temps a permis d'observer une modification considérable de l'aspect pour les échantillons contenant le DINA et l'huile de tournesol époxydée accompagnée d'un changement de couleur (taches marrons et noires) qui montre que la dégradation passe par une colonisation de la surface du matériau par les microorganismes et les champignons. Aucune modification morphologique n'a été observée dans le cas des échantillons rigides. L'analyse des différents échantillons par le microscope électronique à balayage a permis de confirmer qu'il y a eu biodégradation des échantillons plastifiés par le DINA et l'HTE.

CONCLUSION GENERALE

L'essai de respirométrie à permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le dégagement cumulé de carbone sous forme de CO₂ pour les échantillons de sol enrichis en DINA est plus élevé que celui du sol témoin et du sol enrichi en HTE et DOP.
- L'analyse statistique basée sur le test de NEWMAN et KEULS a permis de montrer que les résultats de biodégradation des différents substrats sont significatifs et que le DINA est le substrat le plus biodégradable

Ainsi, et par rapport aux objectifs visés par ce travail, nous pouvons conclure que le PVC stabilisé à l'HTE a présenté un bon comportement en présence du DINA. Cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les simulateurs utilisés pour les lixiviats de décharges et les eaux de pluie, et que des facteurs tels que la nature du plastifiant, la nature de stabilisant thermique et la température ont une réelle influence.

Aussi, on peut conclure que les formulations réalisées à base de DINA et d'HTE offrent des perspectives intéressantes.

Enfin, pour approfondir le présent travail nous suggérons :

- de faire une étude approfondie sur la toxicité du DINA en combinaison avec l'HTE ;
- d'effectuer la sélection des microorganismes et champignons responsables de la biodégradation des additifs rentrant dans les différentes formulations ;
- d'identifier les métabolites issus de la biodégradation des additifs étudiés.

Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **V. HRUSKA, P. GUESNET, J.J. COUCHOUD** <<Poly (chlorure de vinyle) ou PVC>>, Techniques de l'Ingénieur, [AM 3 325] ,2 : pp 1-13 (2002).
- [2] **G.M.VINHAS, R.M. SOUTO- MAIOR, Y. M.B de AIMEIDA, B.B. NETO**, << Radiolitic dégradation of poly (vinyl chloride) systems >>, Polym. Degr. & Stab, 86: pp 431-436 (2004).
- [3] **LIVRE VERT**, << Problèmes environnementaux du PVC >>, Commission des communautés européennes COM 469 (2000).
- [4] **I. GRAY, I. ROWLAND, P. FOSTER, S. GANGOLLI**, <<Species differences in the testicular toxicity of phthalate esters>>, Toxicol. Lett 11: pp 141-147 (2000).
- [5] **A. M. CALAFAT, J. W. BROCK, M. J. SILVA, L. E. GRAY, J. A. REIDY, D. B. BARR, L. NEEDHAM**, << Urinary and amniotic fluid levels of phthalate monoesters in rats after the oral administration of di(2-ethylhexyl) phthalate and di-*n*-butyl phthalate>>, Toxicol, 5: pp 22-30 (2006).
- [6] **M. FALCY, A. HESBERT, D. JARGOT, J.C. PROTOIS, M. REYNIER, O. SCHNEIDER**, << Phtalate de bis(2-éthylhexyle)>>, Fiche toxicologique n°161, édition Paris (2000).
- [7] **G. SCOTT**, <<Polymer Degradation and Stabilization>>, Elsev. Appl. Sci. Publ, London, 512 p (1990).
- [8] **GROUPE SCIENTIFIQUE SUR L'EAU**, <<Fiche Plomb>> Institut National de Santé Publique du Québec, (2003)
- [9] **J. ZAYED, M. PANISSET, D. MERGLER**, << système nerveux>>, In Environnement et Santé Publique, Fondaments Pratiques, pp 699-712 (2003).
- [10] **M.T. BENANIBA**, << Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle>>, Thèse de doctorat d'état, université de Sétif (2003).
- [11] **M.T. BENANIBA, N. BELHANECHÉ.BENSEMRA, G. GELBARD**, << Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Polym. Degr. & Stab, 74 : pp 501-505 (2001).
- [12] **M.T.BENANIBA, N. BELHANECHÉ.BENSEMRA, G.GELBARD**, << Stabilization of PVC by epoxydized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates>>, Polym. Degr. & Stab, 82 : pp 245-249 (2003).
- [13] **D. ATEK**, << étude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée >>, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (2010).
- [14] **D. ATEK, N. BELHANECHÉ. BENSEMRA**, << FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride)>>, Eur. Polym. J, 41: pp 707-714 (2005).
- [15] **D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, M. TURKI** <<Migration of epoxidized sunflower oil and dioctyl phthalate from rigid and plasticized poly (vinyl chloride)>>, Int. J. Polym. Mat, 59: pp 342-352 (2010).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [16] **D. BOUROUIS**, << Etude des impacts environnementaux de l'huile de tournesol époxydée>>, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2007).
- [17] **N. HAIDER, S. KARLSSON**, << Migration and release profile of chimassorb 944 from low-density polyéthylène film (LDPE) in simulated landfills >>, Polym. Degr. & Stab, 64 : pp 321-328 (1999).
- [18] **I. UKHARTSEVA, V. A. BELYI**, << Degradation processes of active polymer packaging materials >>, Meeting of the Polymer Processing Society, p 503, Antalya (Turquie) (2002).
- [19] **I. MERSIOWSKY**, << Long term fate of PVC products and their additives in landfills >>, Prog. Polym. Sci, 27 : pp 2227-2277 (2002).
- [20] **P. Macquart** << Informer la fenêtre PVC impact sur la santé et l'environnement>>, Communication pour l'UF PVC Composites (2006).
- [21] **S.M. SHIN, H. JON, Y.H. KIM, A. OKUWAKI** << Plasticizer leaching from flexible PVC in low temperature caustic solution >>, Polym. Degr. & Stab, 78 : pp 511-517 (2002).
- [22] **Y.R. SHASHOUA**, << Effect of indoor climate on the rate and degradation mechanism of plasticized poly (vinyl chloride), Polym. Degr. & Stab, 81: pp 29-39 (2003).
- [23] **D. AUSSEUR**, << Polychlorure de vinyle >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp 1-14 (2002).
- [24] **F. STEPHEN**, <<The making of a synthetic century, harpercollins>> , New York (1996) capturé par memo web <http://www.sfc.fr/données/mater/plast/texplst.htm>
- [25] **D. BRAUN**, << Thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt West Germany, 685 p (1983).
- [26] **W. H.STARNESJR**, <<Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Prog. Polym. Sci, 2: pp 2137-2170 (2003).
- [27] **T. KAMO, Y. KONDO, Y. KODERA, Y. SATO, S.KUSHIYAMA**, << Effects of solvant on degradation of poly (vinyl bchloride) >>, Polym. Degr. & Stab., 81: pp 187-196 (2003).
- [28] **H. UTSCHICK, M. RITZ, H. J. MALLON, M. ARNOLD, W. LUDWING, A. KETTRUP, G. MATTUSCHEK, J. CYRYS**, << Investigation on the thermal degradation of post chlorinated poly vinyl chloride>>, Thermochemica Acta, 234: pp 139-151 (1994).
- [29] **M. BENSELAMA**, << Modification chimique du polychlorure de vinyle >>, Thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (1994).
- [30] **R. BACALOGLU, M. FISCH**, <<Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). I. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinyl chloride). Polym. Degr. & Stab, 45: pp 301-313 (1994).
- [31] **T. KELEN**, << Polymer degradation >>, Van Nostrand Reinhold Company INC New York, 87p (1983).
- [32] **G. SCOTT**, << Developpments in polymer stabilisation >>, Elsev. Appl. Sci. Publ. LTD, New York, 211p (1983).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [33] **L. CARETTE**, << Stabilisants >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3232, pp 1-2, (1992).
- [34] **A. NORBERT, J. PLATZER**, << Stabilization of polymers and stabilizers process >>, Meet. Ame. chem. Soci, Washington (1968).
- [35] **N. GRAISSIE**, << Developments in polymer degradation >>, Elsev. Appl. Sci. Publ. LTD, London, 364 p (1982).
- [36] **S.ULTAN**, << Influence of additional thermal stabilizers on the processing of postconsumer poly (vinyl chloride) bottles >>, J. Appl. Polym. Sci, 90: pp 3994-3999 (2003).
- [37] **N.BELHANECHÉ.BENSEMRA, M. T. BENANIBA, G.GELBARD**, << Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride)>>, Int. Conf. Polym. Mod, Degr. & Stab, n°1, palermo (italy) (2000).
- [38] **M.T.BENANIBA , N. BELHANECHÉ . BENSEMRA**, << Application de l'huile de tournesol époxydée à la stabilisation de polychlorure de vinyle >>, Alg. J. Tech, série A, 15 : pp 79-84 (2002).
- [39] **T. ROTH, J. AEBISCHER, V. DUDLER, A. KUCHEN, H. ZIMMERSANN**, << Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p. méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène >>, Mitt. Lebe. Hyg, 91: pp 131-145 (2000).
- [40] **Y.R. SHASHOUA**, << Corps de Barbie obtient collant pendant que le phtalate dibutylique émigre >>, Département de conservation, le musée national du Danemark (2004).
- [41] **F. DE CHAMPS**, << Plastique au contact de l'eau, des aliments et pour la santé >>, Techniques de l'ingénieur, AM 384, pp 1-18 (1999).
- [42] **W.H. STARNES**, << Mechanistic aspects of the degradation and stabilisation of poly (vinyl chloride) >>, Bell laboratories, Murray Hill, New Jerzey, USA, 578 p (1983).
- [43] **J. L. FUGIT, J. L. TAVERDET, P. MAZELLIER**, << Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC >>, Ann. Fals. Exp. chim, 93 : pp 301-312 (2000).
- [44] **J.L. AUDIC, D. REYX, j.C. BROSE, F. P. EPAILLARD**, << Nouvelle approche pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base de PVC >>, Ann. Fals. Exp. Chim, 93: pp 201-214 (2000).
- [45] **Y.T. SHEIEH, T.T. HUSIAO, T. LUNG, H.S. YANG**, << Supercritical CO₂ extraction of phtalate plastisizers from PVC >>, J. Appl. Polym. Sci, 90: pp 4032-4037 (2003).
- [46] **U. S. ISHIAKU , A. SAHARUM , H ISMAIL , Z. A. MOHD .ISHAK**, << The effect of an epoxydized plastisizer on the thermo oxidative ageing of poly (vinyl chloride), epoxydized natural rubber thermoplastic elastomers >>, Polym. Int, 45: pp 83-91 (1997).
- [47] **S. HOLLANDE, J.L. LAURENT**, << Study of discoloring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films >> , Polym. Degr. & Stab, n° 55 , pp 141-145 (1997).
- [48] **R. MCKEE, M. EL HAWARI, M. STOLTZ, F. PALLAS, A. ET LINGTON**, << Absorption, disposition and metabolism of di isononyl phthalate (DINP)>>, In F -344, J . Appl. Toxicol. 22: pp 293-302 (2002).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [49] R. MCKEE, J. BUTALA, R. DAVID, G. GANS, << Ntp center of the evaluation of risks to human reproduction reports on phthalate addressing the gaps>>, *Reprod. Toxicol*, 18: pp 1-22 (2004).
- [50] H. MIKURYA, I. KEMOTO, I. TANAKA, << A urinary metabolites contributing to testicular damage induced by butylbenzyle phthalate>>. *Jik. Med. j*, 35: pp 403-409 (1995)
- [51] T. GRAY, S. GANGOLLI, << Aspects of the testicular toxicity of phthalats esters>>, *Environ. Health. persperct*, 65: pp 229-235 (1986).
- [52] T. WAMS, << Diethylhexyl phthalate as an environmental contaminant>>, *Sci. Tot. Environ*, 66: pp 1-16 (1987).
- [53] P. MIKULA, Z. SVOBODOVÁ, M.I. SMUTNÁ, <<Phthalates: Toxicology and Food Safety – a Review>>, *Czech. J. Food Sci*, 23: pp 217–223 (2005).
- [54] M.L. MARÍN, J. LÓPEZ, A. SÁNCHEZ, J. VILAPLANA, A. JIMÉNEZ1, << Analysis of Potentially Toxic Phthalate Plasticizers Used in Toy Manufacturing>>, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 60: pp 68-73 (1998).
- [55]: CH. Y CHEN, A. GHULE, W. CHEN, CH. CH .WANG , Y.CHIANG, CH. Y LING, <<Rapid identification of phthalates in blood bags and food packaging using TOF-SIMS>> *Appl. Surf. Sci*, 231: pp 447-451 (2004).
- [56] Y. HAISHINA, R MATSUDA, Y. HAYASHI, C. HASEGAWA, Y. TAKESHI, T. YATOSHIE, <<Risk assessment of di(2-ethylhexyl)phthalate released from PVC blood circuits during hemodialysis and pump-oxygenation therapy>>, *Int. J. pharm*, 274: , pp. 119-129 (2004).
- [57] A. VIALA, A. BOTTA, <<Toxicologie>>, Lavoisier, Pour la voie d'exposition, Paris, 1122p (2005).
- [58] C. BLIEFERT, R. PERRAUD, << chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets>> Edit. De Boeck. 477 p (2004).
- [59] T. STMONS, G. POCOCK <<Lead enters bovine adrenal medullary cells through calcium channels>> .*J. Neuro. Chem*, 48: pp 383-389 (1987).
- [60] S. DEOUX <<l'écologie c'est la santé>>, éd. Frison-Roche, Paris, 539 p (1993).
- [61] M. A. JACOBS, E. S. AMIN, N.O. FISHER, <<Persistence of vinyl chloride in ground water at the Woodlawn landfill Superfund site, northeastern Maryland, USA>>, *Environ. Geol*, 52: pp 1253-1260 (2007).
- [62] GROUPE DECEUNINCK, << Protection de l'environnement >>, France, Avril (1999).
- [63] E. IKADA, << Electron mictostructure microscope observation of biodegradation of polymer degradation of polymer >>, *J. Env. Polym. Deg*, 17: pp 197-201 (1999).
- [64] M. ROGESTEDT, << Microstructures et dégradation thermique du PVC avec la stabilité thermique améliorée >>, Programme universitaire supérieur en technologie des polymères, Ecole de génie chimique, département de technologie des polymères, Paris (1994).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [65] **A. MARCILA, S. GARCIA, J. C. GARCIA, QUESADA**, << Study of the migration of PVC Plasticizers >>, J. Anal. Appl. Pyro, 71: pp 457-463 (2004).
- [66] **C. DUVAL**, <<les matières plastiques et l'environnement>>, Edit. DUNOD, Paris, 310 p (2004).
- [67] **J. EJLERTSSON, U. MEYERSON, B. SVENSSON**, <<Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions>>, Biod, 7: pp 345-52 (1996).
- [68] **S. JONSSON, J .O. EJLERTSSON, A. LEDIN, I. MERSIOWSKY, B.H. SVENSSON**, <<Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills>>, Watt. Res, 37: pp 609-617 (2003).
- [69] **F. POHLAND**, <<Fundamental principles, management strategies for landfill codisposal practices. In: Christensen TH, Cossu R, Stegman R, editors. Third International Landfill>>, Sym. Imo, Gra. Gal, 2: pp 1145-60 (1991).
- [70] **DIRECTIVE 98/83/CE**, << relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel des Communautés Européennes, L330 : pp 32-54, (1998).
- [71] **H. PARKMAN, M. REMBERGER**, <<Phthalates in Swedish sediments, Stockholm>>, Swedish Environmental Research Institute, p 23 (1995).
- [72] **K. FURTMANN**, << Phthalates in surface water – a method for routine trace ethylhexyl phthalat (DEHP)>, Korre. Abwa, 43: pp 578-585 (1996).
- [73] **R. RITSEMA, W. COFINO, P. FRINTROP, U. BRINKMAN**, << trace level analysis of phthalate esters in surface water and suspended particular matter by means of GC- ECD and GC – MSD>>, Chemosphere,18: pp 2161-2175 (1989).
- [74] **C. DESACHY**, << les déchets : sensibilisation à une gestion écologique>>, Edit. TEC &DOC, Paris, 70 p (2001).
- [75] **D. GAUJOUS**, << la pollution des milieux aquatiques>>, aide-mémoire. Edit. TEC & DOC, Paris, 220 p (1995).
- [76] **R. VILAGINES**, <<eau, environnement et sante publique>>. Edit. TEC & DOC, Paris, 198 p (2005).
- [77] **F.L. MAYER, D. L.STALLING, J.L. JOHNSON**, « Phthalate esters as environmental contaminants». Nature, 238 : pp 411- 413 (1972).
- [78] **FICHE TECHNIQUE**, << Shintech PVC resin grade SE1200>>, USA 2002.
- [79] **FICHE TECHNIQUE**, << Plastimed DOP>>, Tunisie (2003).
- [80] **THECHNICAL LEAFLET**, << Plastomoll DINA>>, M 5913 Tunisie (1988).
- [81] **NORME FRANÇAISE NF V05-113**, << Fruits,vegetables and derived products. mineralization of organic substances by incineration>> (1972).
- [82] **C. ZEDDAM, N. BELHANECHÉ- BENSEMRA**, << Kinetics study of the specific migration of an organotin heat stabilizer from rigid poly (vinyl chloride) into food simulants by FTIR spectroscopy>>, Int. J. of Poly. Mat, 59: pp 318-329 (2010).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [83] **M.L. CHEN, J.S. CHEN, C.L. TANG, I.F. MIO**, << The exposure of Taiwanese to phthalate- an evidence of intensive use of plastic materials>>, Environ. int, 34: pp 79-85 (2008).
- [84] **D. MESSADI, A. GHEID**, << Etude des transferts de matière entre un plastifiant dispersé dans un disque de PVC et des liquides alimentaires >>, Eur. Polym. J, 30 : pp 167-173 (1994).
- [85] **I. MERSIOWSKY**, <<Fate of PVC Polymer, Plasticizers, and Stabilizers in Landfilled Waste>>, J. Vinyl. Add. Technol, 8: pp 36-44 (2002).
- [86] **G. SOCRATES**, <<Infrared Characteristic Group Frequencies>>; Wiley: New York, 108 p (2001).
- [87] **N. GALLOUZE, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, V. VERNEY, S. COMMEREUC**, << Effect of ozone on the natural weathering of plasticized PVC>>, J. Vinyl. Add. Technol, (in press)
- [88] **N. LARDJANE, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, <<Migration of Additives in Simulated Landfills and Soil Burial Degradation of Plasticized PVC>>, J. Appl. Polym. Sci, 111: pp 525–531 (2009).
- [89] **S. KRIMM, V.L. FOLT, J.J. SHIPMAN, A.R. BERENS**, << Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs>>, J. Polym. Sci: Part A, Vol 1 (1963).
- [90] **M.O. BOUSSOUM, D. ATEK, N. BELHANECHÉ- BENSEMRA**, << Interactions between poly (vinyl chloride) stabilised with epoxidized sunflower oil and food simulants>>, Polym. Degr. & Stab, 91: pp 579-584 (2006).
- [91] **R.GÄCHTER, H. MÜLLER**, <<Taschenbuch der Kunstst-off – Additive>> (Handbook of Plastics Additives;in German), 3rd ed. Carl. Hanser .Verlag. Munich. ISBN, 5: pp 430-446 (1990).
- [92] **L.MONNEY, M. JAMOIS-TASSERIE, C. DUBOIS, P. LALLE, F. VILLA, C. RENAUD**, <<Plasticiser migration and structural changes in an aged poly (vinyl chloride) coating>>, Polym. Degr. & Stab, 72: pp 459 - 468 (2001).
- [93] **E. KONDILI, P.G. DEMERTIS, M.G. KONTOMINUS**, <<Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from polyvinylchloride film into olive oil>>, Food Cheme, 36: pp 1-10 (1990).
- [94] **J. H. KIM, S.H. KIM, C.H. LEE, J.W. NAH, A.H. HAHN** <<DEHP migration behaviour from excessively plasticized PVC sheets>> Bull. Kareau. Chem. Soc, 24: pp 345-349 (2003).
- [95] **R. W. THOMAS, T.D. STARK, H. CHOI**, << Low temperature air channel testing of thermally bonded PVC geomembrane seams>>, Geosynt. Int. J, 10: pp 56-69 (2003).
- [96] **M. GÁSPÁR, Z. BENKO, G. DOGOSSY, K. RÉCZEY, T. CZIGÁNY**, <<Reducing water absorption in compostable starch-based plastics>>, Polym. Degr. & Stab, 90: pp 563-569 (2005).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [97] **S. KARNNET, P. POTIYARAJ, V. PIMPAN**, << Preparation and properties of biodegradable stearic acid-modified gelatin films>>, Polym. Degr. & Stab, 90: pp 106-110 (2005).
- [98] **J. GARTSHORE, G.D. COOPER, J.A. NICELL**, << Biodegradation of plasticizers by *Rhodotorula rubra*>>, Environ. Toxicol. chem, 22: pp 1244-1251 (2003).
- [99] **R.M.D. SOARES, A.M.F. LIMA, R.V.B. OLIVEIRA, A.T.N. PIRES, V. SOLDI**, <<Thermal degradation of biodegradable edible films based on xanthan and starches from different sources>>, Polym. Degr. & Stab, 90: pp 449-454 (2005).
- [100] **NORME FRANÇAISE NFT 51-561**, << Plastique : détermination de la masse volumique en fonction de la température. Méthode par immersion (1990).
- [101] **V. MANO, M.I. FELISBERTI, MARCO-A. DE PAOLI**, << Influence of FeCl₃ on the mechanical, thermal and dynamic mechanical behaviour of PVC>>, Macromolecules, 30: pp 3026- 3030 (1997).
- [102] **NORME FRANÇAISE (T51-109)**, << Plastiques : détermination de la dureté shore A ou D (1981).
- [103] **NORME FRANÇAISE (T51-034)**, << Plastiques : détermination des caractéristiques en traction>> (1981).
- [104] **NORME INTERNATIONALE ISO 182-2** << Plastiques : détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées>>, Partie 2 méthode au pH, Genève (Suisse) (1990).
- [105] **O.N.M**, <<Relevés météorologiques de l'année 2008>>, Office National de Météorologie, Tizi-Ouzou, 1p (2008).
- [106] **S. KABDI, N. BELHANECHÉ- BENSEMRA**, << Compatibilization of regenerated low density polyethylene/ poly (vinyl chloride) blends>>, J. Appl. polym. Sci, 110: pp 1750-1755 (2008).
- [107] **R.L. PIMENTEL, G.J. LUC, R. A. PREIRA**, << Artificial simulated and natural weathering of poly (vinyl chloride) for outdoor applications : the influence of water in the changes of properties>>, Polym. Degr. & Stab, 88: pp 357-362 (2005).
- [108] **M.TUROI, J.Y.OLAYEMI, J.B. ADENIYI**, <<The photooxidative degradation of poly (vinyl chloride) : 2. The stabilising action of dibutyltin maleate and trisnitro (1,3-dihydroxyl-2-hydroxylmethyl-2-nitropropane) on PVC from ultraviolet light radiation>>, Polym. Degr. & Stab, 61: pp 297-302 (1998).
- [109] **S. S. HAMZA, M. ABDEL-HAMID**, <<The effect of thermal ageing and type of stabilizer on creep characteristics of poly (vinyl chloride)>>, Polym. Degr. & Stab, 62: pp 171-174(1998).
- [110] **S. GRIMA**, << Biodégradation de matériaux polymères a usage Agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de Dégradation et impact environnemental >>, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2002).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [111] **R.GATTIN, C. POULET, A. COPINET, Y. COUTURIER**, <<comparison of mineralization of starch in liquid, inert solid and compost media according to ASTM and CEN norms for the composting of packaging materials>>, *Biotech. lett*, 22: pp 1471-1475 (2001).
- [112] **R.W. LENZ**, << Biodegradable polymers>>, *Adv. in Polym. Sci*, 107: pp 107 -140 (1993).
- [113] **N. LARDJANE, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, V. MASSARDIER** <<Soil burial degradation of new bio-based additives: I/ rigid poly (vinyl chloride) films>>, *J. Vinyl. Add. Technol*, (in press)
- [114] **S. BONHOMME, A. CUER, A-M. DELORT, J. LEMAIRE, M. SANCELME, G. SCOTT**, << Environmental biodegradation of polyethylene>>, *Polym. Degr. & Stab*, 81 : pp 441- 452 (2003).
- [115] **K. AOUACHRIA, V. MASSARDIER, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, << Thermo-oxidative dehydrochlorination of rigid and plasticized poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) *Polym. Degr. & Stab*, 91: pp 504 -511(2006).
- [116] **H. DJIDJELLI, T. SADOON, D. BENACHOUR**, <<Effect of plasticizer nature and content on the PVC stability and dielectric properties>>, *J. Appl. Polym. Sci*, 78: pp 685-691 (2000).
- [117] **B. LI**, << A study of thermal degradation and decomposition of rigid poly (vinyl chloride) with metal oxides using thermogravimetry and cone calorimetry>>, *Polym. Degr. & Stab*, 68: pp 197-204 (2000).
- [118] **T. PEPRNICEK, A. KALEDOVA, E. PAVLOVA, J. SIMONIK, J. DUCHET, J.F. GERARD**, <<poly (vinyl Chloride) - paste/clay nanocomposites: Investigating of thermal and morphological characteristics>>, *Polym. Degr. & Stab*, 91: pp 3322-3329, (2006).
- [119] **F. GONG, M. FENG, CH. ZHAO, SH. ZHANG, MI. YANG**, << Thermal properties of poly (vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites>>, *Polym. Degr. & Stab*, 84: pp 289-294 (2004).
- [120] **Z. P. XU , S. K. SAHA , P. S. BRATERMAN , N. D'SOUZA** , <<The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly(vinyl chloride)>>, *Polym. Degr. & Stab*, 91: pp 3237-3244 (2006).
- [121] **M.W. SABAA, N.A. MOHAMED, KH.D. KHALIL, A.A. YASSIN**, << Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) II. Benzal thiobarbituric acid and some of its derivatives>>, *Polym. Degr. & Stab*, 70: pp 121-133 (2000).
- [122] **I. MERSIOWSKY**, << Long term fate of PVC products and their additives in landfills >>, *Prog. Polym. Sci*, 27: pp 2227-2277 (2002).
- [123] **B.CHANG, C. S.VLIAO, S. YUAN**, << Photocatalytic Degradation of Diethyl Phthalate (DEP) in Water Using TiO₂>>, *Chemosphere*, 58: p1601 (2005).
- [124] **W. T. ROBERTS, P. M. DAVIDSON**, <<Growth Characteristics of Selected Fungi on Polyvinyl Chloride Film>>, *Appl. Environ. Microbiol*, 51: pp 673-676 (1986).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [125] **I. MERSIOWSKY, M. WELLER, J. EJLERTSSON** <<Fate of Plasticised PVC products under landfill conditions: A Laboratory-Scale Landfill Simulation Reactor Study>>, *Wat. Res.*, 13: pp 3063-3070 (2001).
- [126] **L. MONNEY, M. JAMOIS-TASSERIE, C. DUBOIS, P. LALLET, F. VILLA, C. RENAUD** <<Plasticiser migration and structural changes in an aged poly(vinyl chloride) coating>>, *Polym. Degr. & Stab.*, 72: pp 459-468 (2001).
- [127] **N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, M.T. BENANIBA, N. LARDJANE, N. GALLOUZE, W. CHELLIL, G. GELBARD**, <<epoxidized sunflower oil as novel organic thermal stabilizer for poly (vinyl chloride)>>, *Polym. Degr. & Stab.*, Nova Science publisher, INC, New York, pp 1-27 (2007).
- [128] **V. MANO, M. I. FELISBERTI, M-A. DE PAOLI**, << Influence of FeCl₃ on the mechanical, thermal and dynamic mechanical behaviour of PVC>>, *Macromolecules*, 30: pp 3026- 3030 (1997).
- [129] **Q. WANG, B. K.STORM**, <<Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chloride) tubes>>, *Polym. Testi*, 24: pp 290-300 (2005)
- [130] **H. DOMININGHAUS, D. KUNSTSTOFFE, I. EIGENSCHAFTEN**, <<Plastics and their Properties; in German>>, 5th Ed. Springer, Berlin, 264 p (1998).
- [131] **D. BIKIARIS, E. PAVLIDOU, J. PRINOS, J. ABURTO, I. ALRIC, E. BORREDONB, C. PANAYIOTOU**, <<Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE>>, *Polym. Degr. & Stab.*, 60: pp 437 - 447 (1998).
- [132] **L. J. GONZALEZ-ORTIZ, M. ARELLANO, C. F. JASSO, E. MENDIZABAL, M. J. SANCHEZ-PENA**, <<Thermal stability of plasticized poly(vinyl chloride) compounds stabilized with pre-heated mixtures of calcium and/or zinc stearates>>, *Polym. Degr. & Stab.*, 90: pp154-161(2005).
- [133] **A. MARCILA, S. GARCIA, J.C. GARCIA QUESADA**, << Study of the migration of PVC Plasticizers >>, *J. Analy. Appl pyro.*, 71: pp 457-463 (2004).
- [134] **J.C.HUANG, R.DEANIN**, << Concentration dependency of interaction parameter between PVC and plasticizers using inverse gaz chromatography >>, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91: pp 146-156 (2004).
- [135] **H. DJIDJELLI, T. SADOON, D. BENACHOUR, N. ZOUZOU, J. J. MARTINEZ VEGA**, << Effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés thermomécaniques du poly chlorure de vinyle plastifié>> *Revu. Com. Mat. Ava*, 10 : pp 141-158 (2000).
- [136] **L. P. REAL, A. P. ROCHA, J.L GARDETTE**, <<Artificial accelerated weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: the evolution of the mechanical and molecular properties>>, *Polym. Degr. & Stab.*, 82: pp 235–243 (2003).
- [137] **R.F. GROSSMAN, J.E. SCHLERCHER, L. DDALESSIO**, <<Consideration affecting landfill biodegradability of PVC>>, *J. Vinyl. Add. Technol* : pp 133-135 (2007).
- [138] **N. A. MOHAMED, W.M. AL-MAGRIBI**, <<N-(Substituted phenyl)itaconimides as organic stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) against thermal degradation>>, *Polym. Degr. & Stab.*, 78: pp 149-165 (2002).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [139] **N.S. VRANDEČIĆ, B. ANDRIČIĆ, I. KLARIĆ, T. KOVAČIĆ**, <<Kinetics of isothermal thermooxidative degradation of poly (vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends>>, *Polym. Degr. & Stab*, 90: pp 455- 460 (2005).
- [140] **K. AOUACHRIA, V. MASSARDIER, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, << Isothermal and Dynamic Thermogravimetric Degradation of Rigid and Plasticized Poly (Vinyl Chloride)/ Poly (Methyl Methacrylate) Blends>>, *Int. j. polym. Mat*, 58: pp 336-346 (2009).
- [141] **M. BENES, V. PLACEK, G. MATUSHEK, A. KETTRUP, K. GYO'RYOVA, V. BALEK**, <<Characterization of PVC cable insulation materials and products obtained after removal of additives>>, *J. Appl. Polym. Sci*, 99: pp 788–795 (2006).
- [142] **M. ROGESTEDT**, << Microstructures et dégradation thermique du PVC avec la stabilité thermique améliorée >>, Programme universitaire supérieur en technologie des polymères, Ecole de génie chimique département de technologie des polymères, Paris (1994).
- [143] **G. MATUSCHEK, N. MILANOV, N. KETTRUP**, << Thermoanalytical investigations for the recycling of PVC>>, *Thermo. Acta*, 361: pp 77-84 (2000).
- [144] **Z. SAADI**, << Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères>>, Thèse de doctorat, Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, CNRS, France (2008).
- [145] **J.H ZHAO, X. Q WANG, J. ZENG, G. YANG, F. H SHI, Q. YAN**, <<Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by *Aspergillus versicolor*>>, *Polym. Degr. & Stab*, 90: pp 173-179 (2005).
- [146] **R.J. MÜLLER**, <<Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing>>, *Biopolymers Online*, 12: pp 365-372 (2005).
- [147] **V. MASSARDIER-NAGEOTTE, C. PESTRE, T. CRUARD-PRADET, R. BAYARD**, <<Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization>>, *Polym. Degr. & Stab*, 91: pp 620-627 (2006).
- [148] **R. IOVINO, R. ZULLO, M. A. RAO, L. CASSAR, L. GIANFREDA**, <<Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions>>, *Polym. Degr. & Stab*, 93: pp 147-157 (2008).
- [149] **NORME INTERNATIONALE, ISO/CD 17556**, <<Détermination of ultime aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or amount of carbon dioxide released>> (1999).
- [150] **S. FRONTIER, D. PICHODVIALE**, << Ecosystèmes : structure, fonctionnement, évolution >>, édition DUNOND, Paris, 631p (1998).
- [151] **F. HAESSELER**, <<Caractérisation analytique, microbiologique et écotoxicologique de terres polluées d'anciennes usines à gaz>>, thèse de doctorat, Paris (1999).
- [152] **NORME INTERNATIONALE ISO 14855**, <<Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage : Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré>> (1999).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [153] **F. ANDREUX**, <<Etude des étapes initiales de la stabilisation physico-chimique et biologique d'acides humiques modèles>>, Thèse de doctorat, Université Nancy I (1978).
- [154] **L. FANTONI, C. SIMONEAU**, <<European survey of contamination of homogenized baby food by epoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets>>, *Food Add& Cont*, 11: PP 1087-1096 (2003).
- [155] **S. NALLI, D. GOOPER, J.A. NICELLI**, << Metabolites from the biodegradation of di-ester- plasticizers by *Rhodococcus rhodochrous*>> *Sci. The. Tot. Environ*, 366: pp 286-294 (2006).
- [156] **S. NALLI, D. GOOPER, J.A. NICELLI**, << Biodegradation of plasticizers by *Rhodococcus rhodochrous*>>, *Biodegradation*, 13: pp 343-352 (2002).
- [157] **S. NALLI, D. GOOPER, J.A. NICELLI** << Interaction of metabolites with *Rhodococcus rhodochrous* during of the biodegradation of di-ester plasticizers>>, *Chemosphere*, 65: pp 1510-1517 (2006).
- [158] **M. JACKSON, D. LABEDA, L. BECKER**, << Isolation for bacteria and fungi for the hydrolysis of phthalates and their phthalate esters >> *J. IND. Microbiol* 16: pp 301-304 (1996).
- [159] **K. SIVAMURTHY, B. GPUJAR**, <<Bacterial degradation of dimethylterephthalate>>, *J. Ferment. Bioeng*, 68: pp 375-377 (1989).
- [160] **C. JUNESON, OP. WARD, A.SINGH**, << Biodegradation of bis (2-ethylhexyl)-phthalate in a soil slurry-sequencing batch reactor>>, *Process. Biochem*, 37: pp 305-313 (2001).
- [161] **C. JUNESON, OP. WARD, A. SINGH**, <<Biodegradation of dimethyl phthalate with high removal rates in a packed-bed reactor>>, *World. J. Microbiol. Biotechnol*, 18: pp 7-10 (2002)
- [162] **F. ZENG, K. CUI, J. FU, G. SHENG, HF. YANG**, << Biodegradability of di(2-ethylhexyl) phthalate by *Pseudomonas fluorescens* FS1>>, *Water. Air. Soil. Pollut*, 140: pp 297-305 (2002).
- [163] **F. ZENG, K. CUI, X. LI, J FU, G. SHENG**, << Biodegradation kinetics of phthalate esters by *Pseudomonas fluorescences* FS1>>, *Process. Biochem*, 39: pp 1125-1129 (2004).
- [164] **J. S. WEBB, C.H. VAN DER MEI, M. NIXON, I. M. EASTWOOD, M. GREENHALGH, S. J. READ, G. D. ROBSON, P. S. HANDLEY**, <<Plasticizers increase adhesion of the detriogenic fungus *Aureobasidium pullulans* to polyvinyl chloride>>, *Appl. Environ. Microbiol*, 65: pp 3575-3581 (1999).
- [165] **S. MURAD, F. HASAN, A. ALI SHAH, A. HAMEED, S. AHMED**, << isolation of phthalic acid degrading *Pseudomonas* sp. p1 from soil>>, *Pak. J. Bot*, 39: pp 1833-1841 (2007).
- [166] **A. CAMPANELLA, M.A. BALTANAS**, << Degradation of oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid- liquid system: reactivity with solvated acetic and peracetic acids >>, *Lat. Amer. Appl. Res*, 35: pp 211-216 (2005).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [167] **K. NAKASAKI, A. OHTAKI, H. TAKANO**, << Biodegradable plastic reduces ammonia emission during composting>>, Polym. Degr. & Stab, 70: pp 185-188 (2000).
- [168] **Z. GUO-LIANG, W. YUE-TING, Q. XIN-PING, M. QIN**, <<Biodegradation of crude oil by *Pseudomonas aeruginosa* in the presence of rhamnolipids>>, J. Zhe .Univ .Sci: 6B: pp 725-730 (2005).
- [169] **P. DAGNELIE**, <<Statistique théorique et appliquée>>, Tome 1. Ed. GEMBLoux, A.S.B.L. Belgique, 492 p (1992).

Annexes

A.1. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DU PVC ET DES ADDITIFS PAR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

A.1.1. Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure A.1 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau A.1 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature.

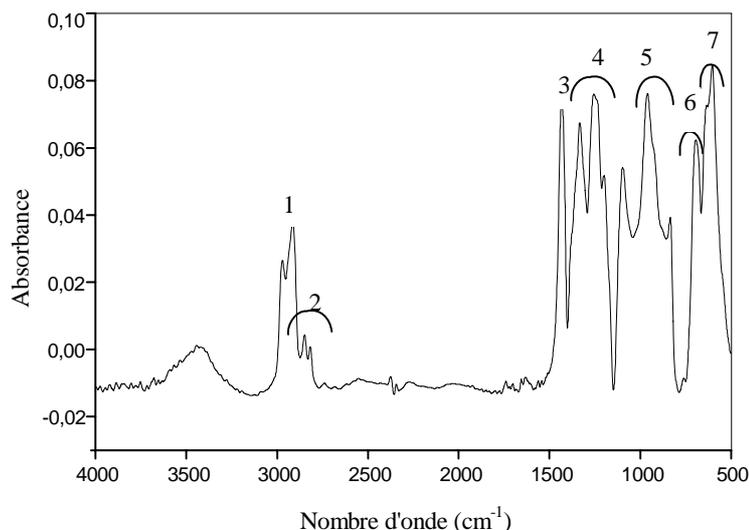


Figure A.1 : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle PVC.

Tableau A.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation des - CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH ₂
3	1430	Déformation des CH ₂
4	1350 - 1297	Déformation des CH ₂
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	970 - 830	Déformation des CH ₂
7	770 - 540	Elongation des C - Cl

A.1.2. Le complexe du zinc et du calcium

La figure A.2 représente le spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau A.2.

. **Tableau A.2:** Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement caractéristique
1	3640,71	Elongation de (O-H)
2	2916,5	CH (méthyle, méthylène)
3	2847,93	O-CH ₂
4	1538,01	Vibration de déformation de COO (ester)
5	1414,87	Vibration de déformation de (C - O ; O-H)
6	874,06	(CH ₂) _n , n > 3

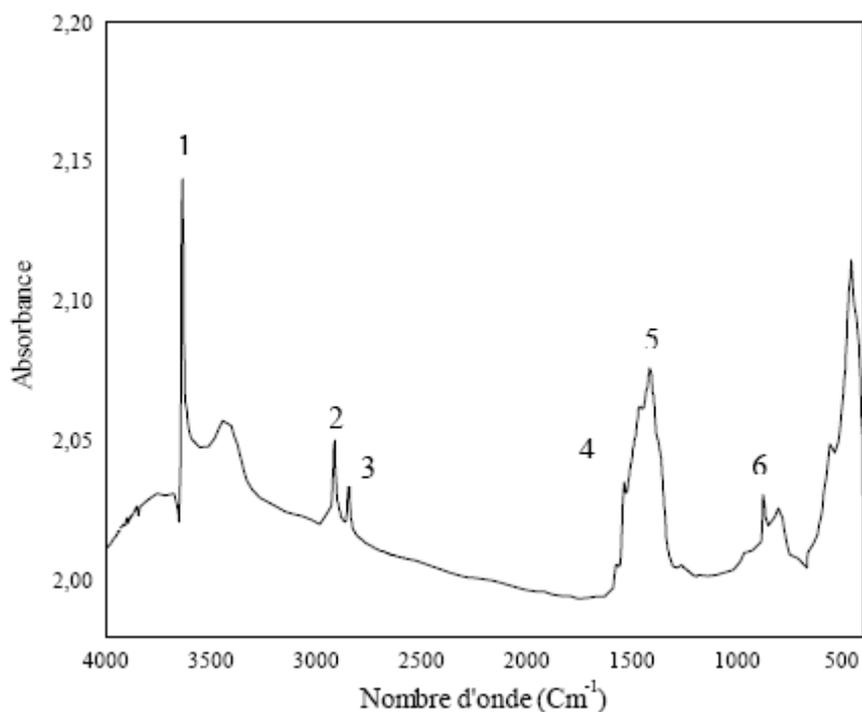


Figure A.2 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn.

A.1.3 L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure A.3 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau A.3.

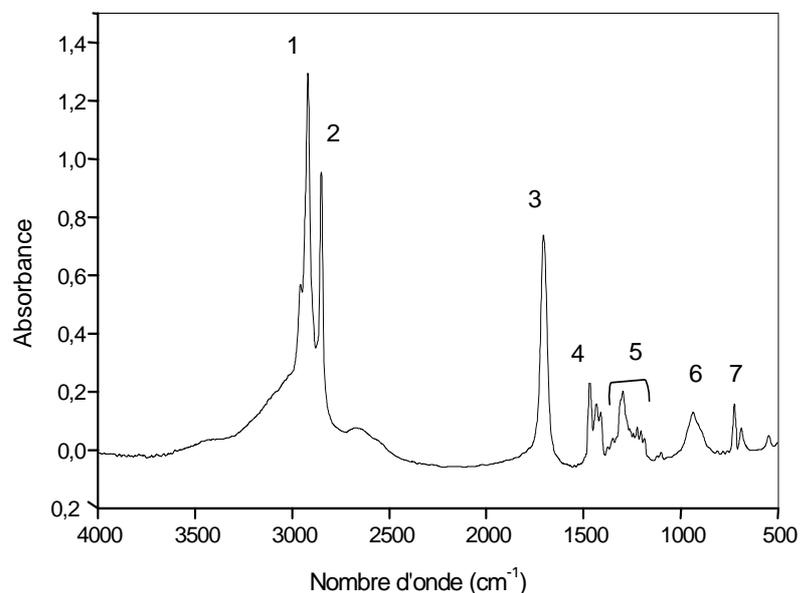


Figure A.3 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau A.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [93].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2956	OH
2	2919	C – H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C – O , O – H
5	1434	CH ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O – H
7	724	(CH ₂) _n , n > 3

A.1.4. L'huile de tournesol époxydée

Le spectre infrarouge représenté sur la figure A.4 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée (HTE) utilisée dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau A.4.

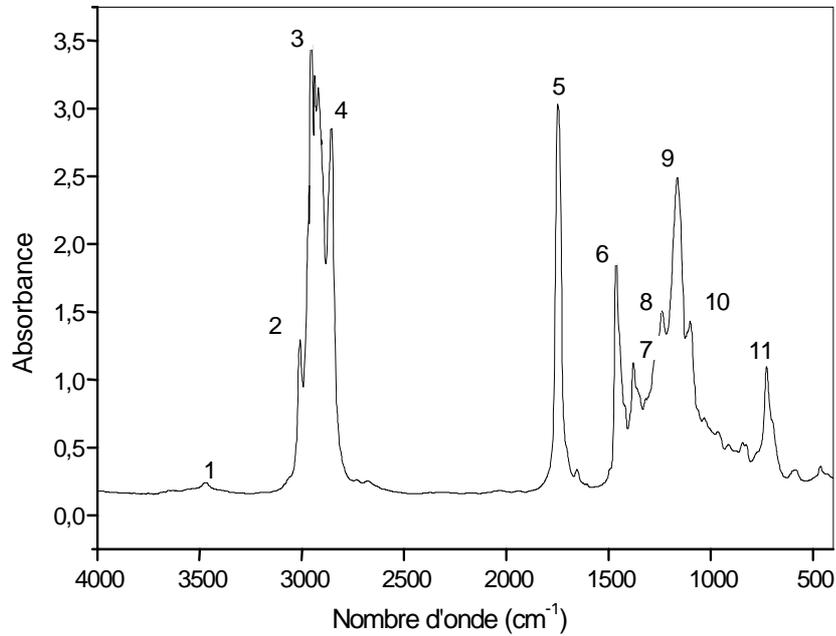
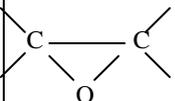


Figure A.4 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau A.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1747	C = O (ester)
6	1460	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	- CH ₃ (méthyle)
8	1238	-C - O (époxyde), - CH ₂ -
9	1163	- C - O (ester), - CH ₂ -
10	1101	- C - O
11	726	 , (CH ₂) _n , - HC = CH - (Cis).

A.1.5. Les plastifiants

Les figures A.5 et A.6 représentent, respectivement, les spectres infrarouges du DOP et du DINA et les tableaux A.5 et A.6 regroupent leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature

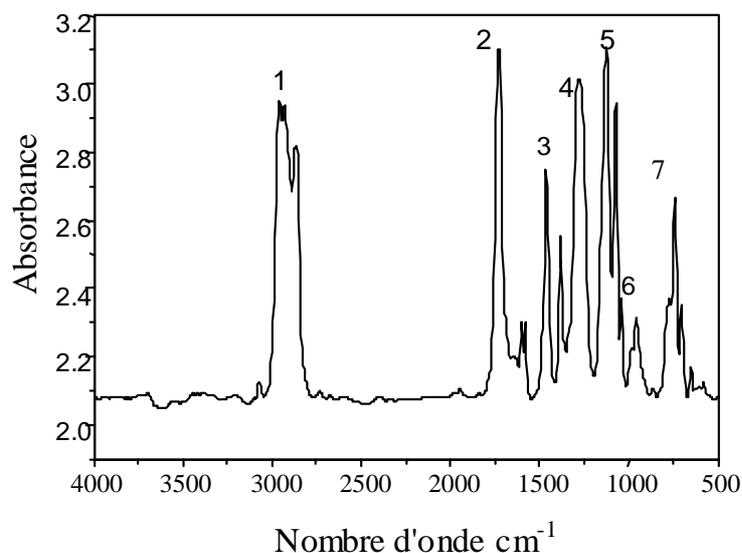


Figure A.5: Spectre infrarouge de di- octyl phtalate (DOP).

Tableau A.5 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2937 – 2863	Elongation de C-H
2	1722	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH ₃ , CH ₂)
4	1271	Elongation –C-O
5	1121	Elongation –C-O
6	960	Déformation –CH=CH-
7	742	Déformation (CH ₂) _n , n > 4

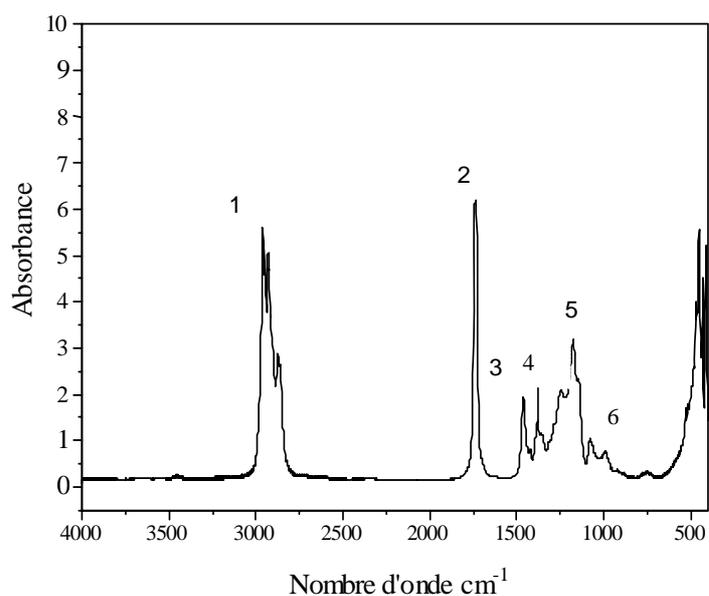


Figure A.6 : Spectre infrarouge de di- iso nonyle adipate (DINA).

Tableau A.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyle adipate (DINA).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2937 – 2863	Elongation de C-H
2	1722	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation –C-H (CH ₃ , CH ₂)
4	1379	-CH ₃ (méthylène)
5	1172	-C-O (ester), -CH ₂ -
6	989	Déformation des CH ₂

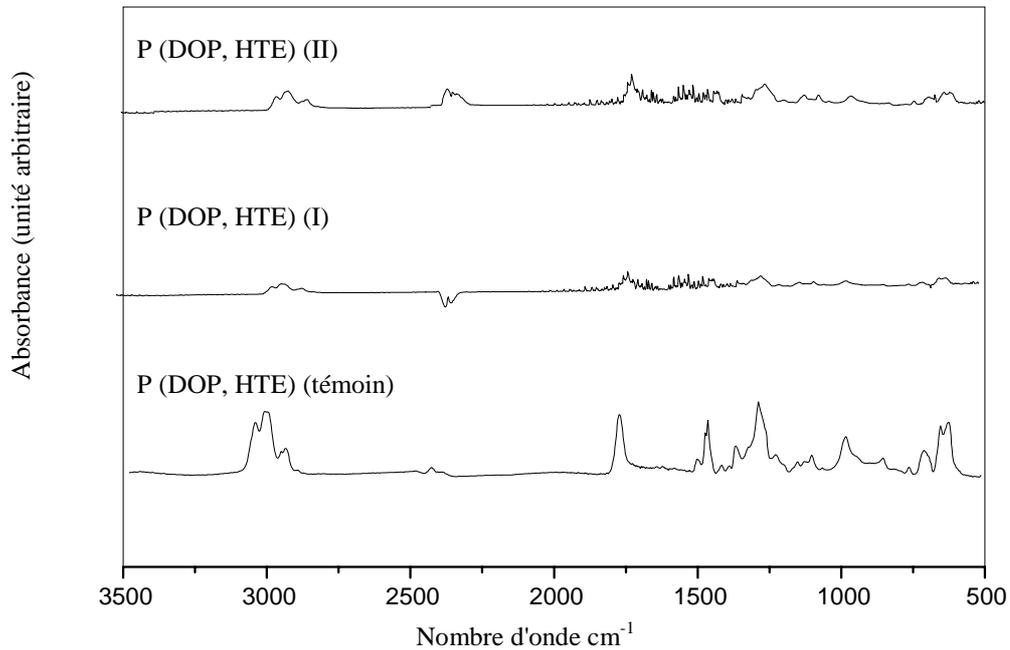
A.2. ESSAIS DE MIGRATION**A.2.1 Caractérisation spectroscopique**

Figure A.7 : Spectres infrarouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25° C.

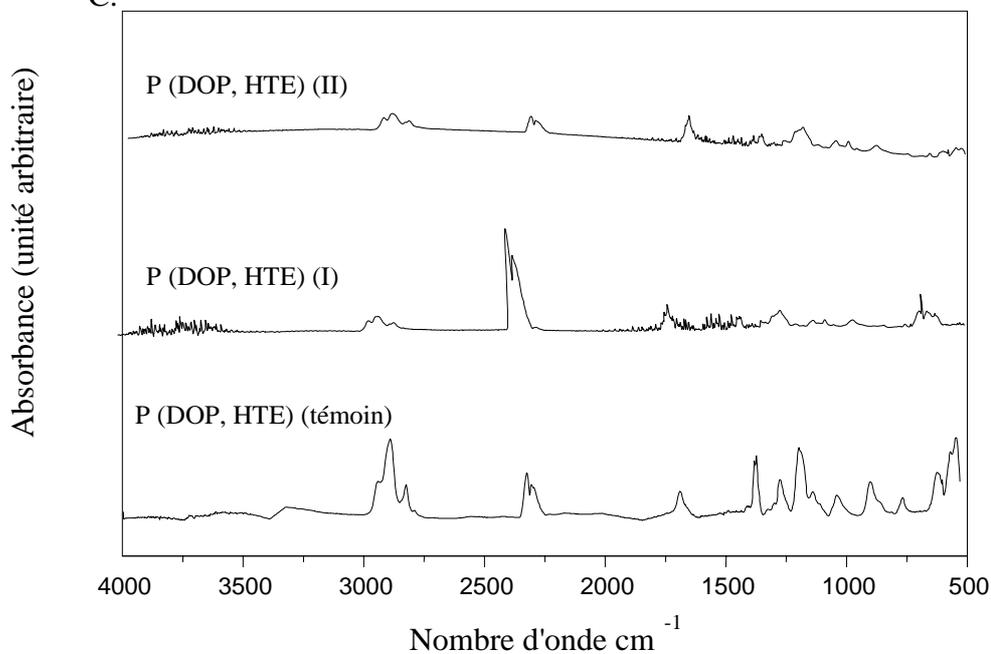


Figure A.8 : Spectres infrarouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50° C.

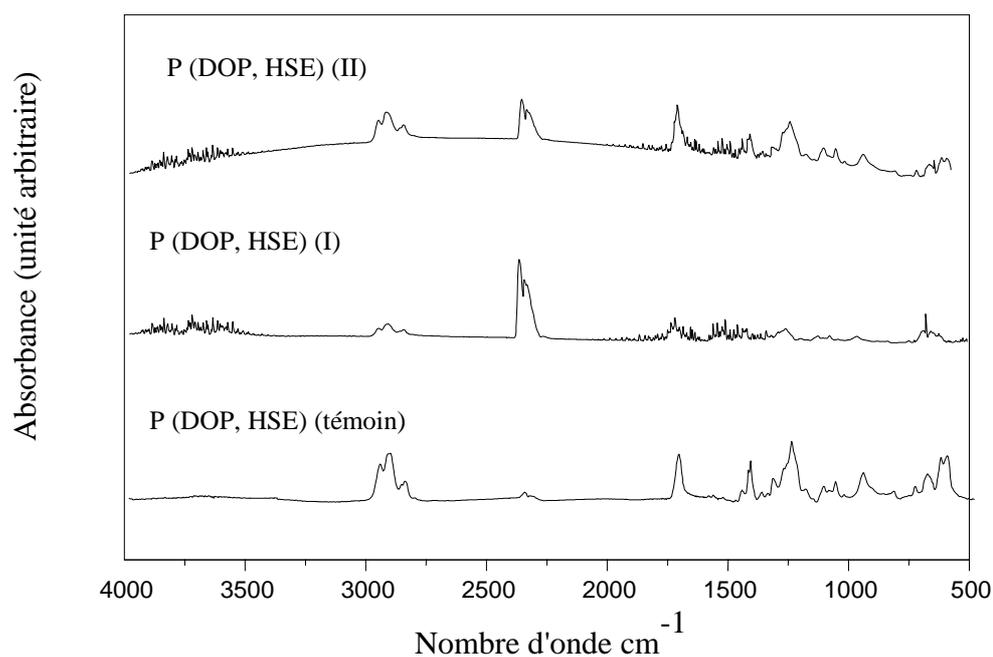


Figure A.9 : Spectres infrarouges des formulations contenant le DOP et l'HSE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25° C.

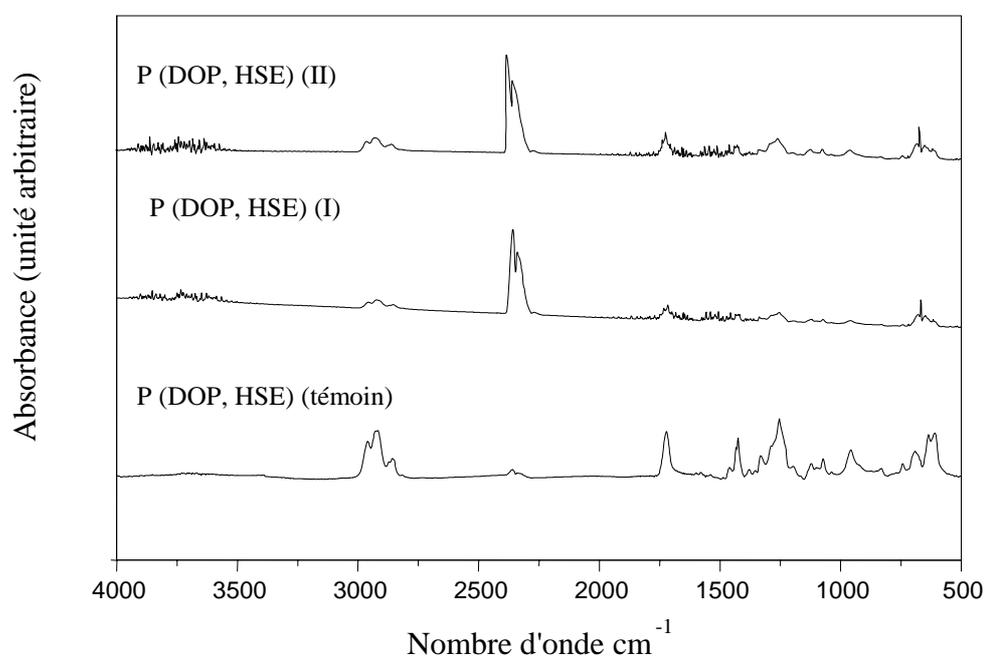


Figure A.10: Spectres infrarouges des formulations contenant le DOP et l'HSE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 50 ° C.

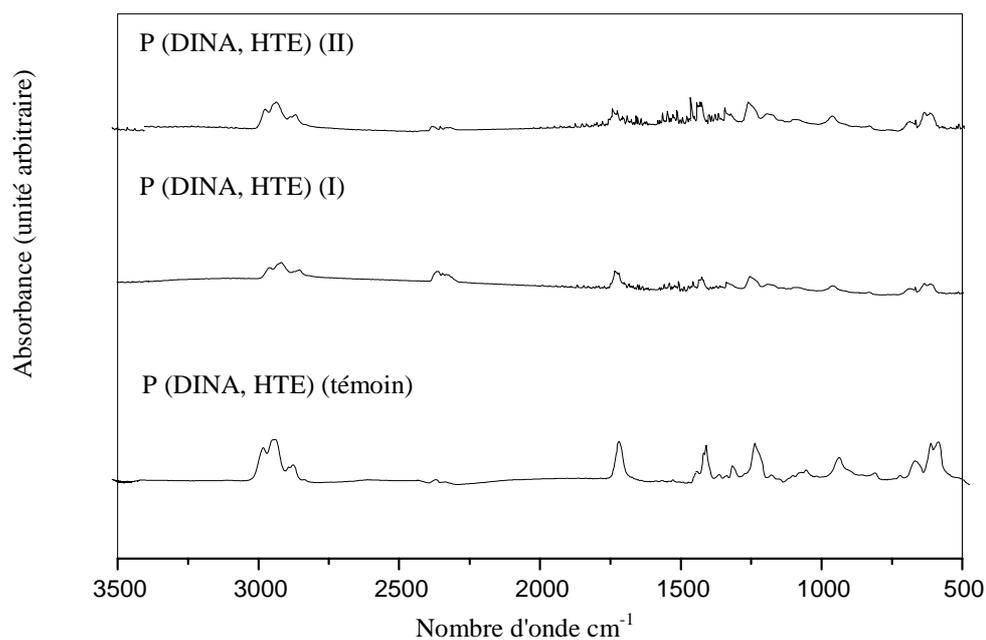


Figure A.11 : Spectres infrarouges des formulations contenant le DINA et l'HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25° C.

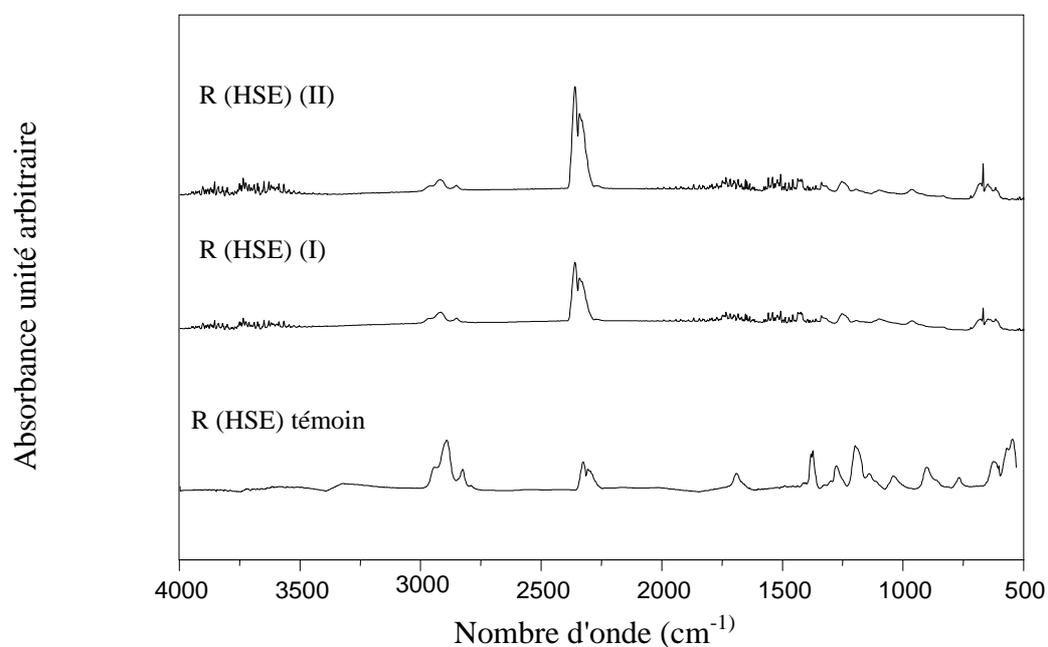


Figure A.12: Spectres infrarouges des formulations rigides contenant l'HSE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

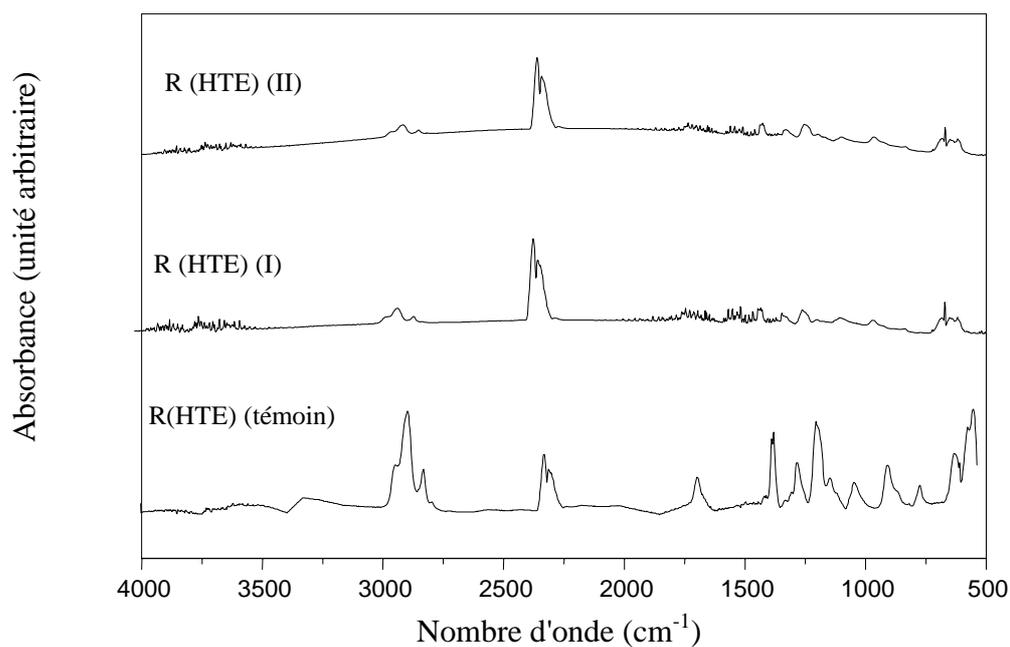


Figure A.13: Spectres infrarouges des formulations rigides contenant l'HTE après 30 jours d'immersion dans l'acide acétique (I) et l'eau distillée (II) à 25 °C.

A.3. ESSAI D'ENFOUISSEMENT

A.3.1. ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

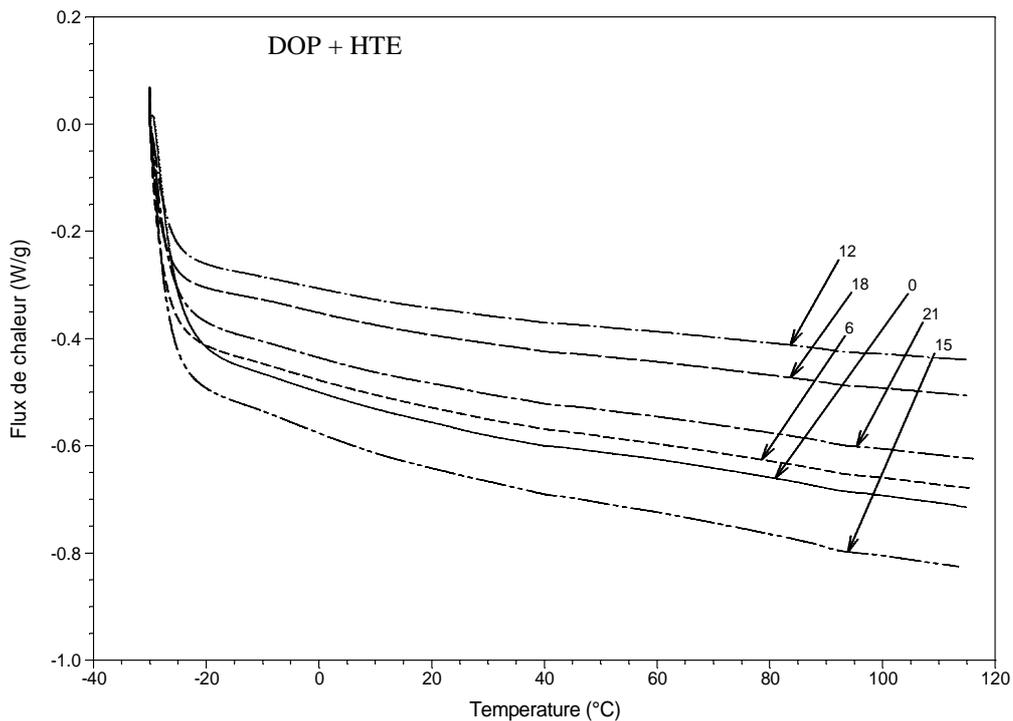
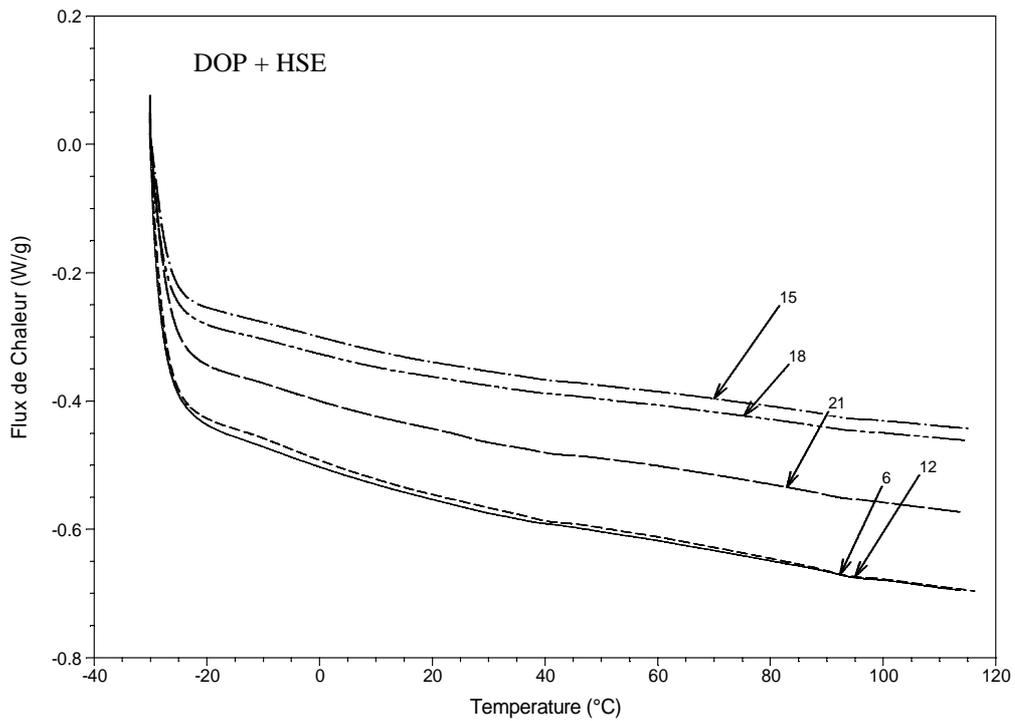


Figure A.14 : Thermogrammes des échantillons de PVC plastifiés par le DOP après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.

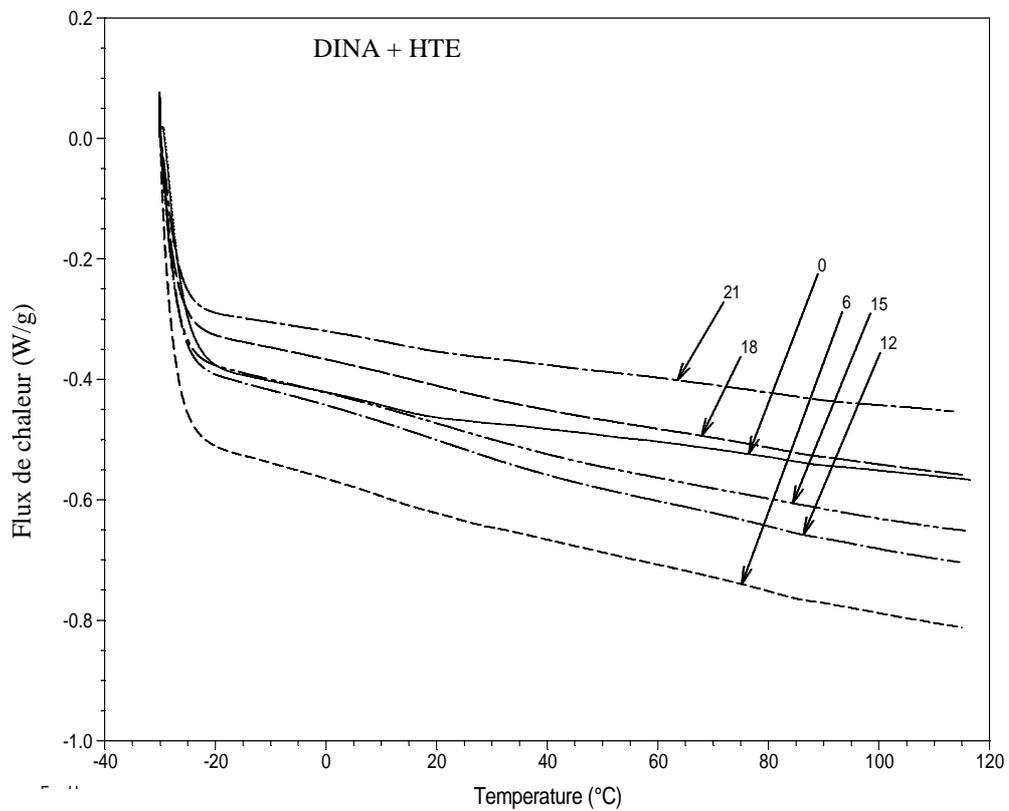


Figure A.15 : Thermogrammes des échantillons de PVC plastifiés par le DINA après enfouissement dans le sol pendant différentes périodes en mois.

B.1. Les analyses du sol

B.1.1. Détermination du pH

Dans un bécher, poser 20 gr du Sol finement broyé, préalablement séchée, ajouter 50 ml d'eau distillée. Agiter durant 10 minutes puis laisser reposer 15 minutes. Mesurer le pH de la suspension.

B.1.2. Détermination du COT

On pèse précisément 1 g du Sol sec, que l'on place dans le ballon. On ajoute 15ml d'acide sulfurique concentré et 10 ml de solution de bichromate de potassium. On chauffe ensuite le ballon à reflux de façon à obtenir une douce ébullition durant 5 minutes à compter de la première goutte de condensation. On laisse refroidir puis on transvase le contenu du ballon dans une fiole jaugée de 200 ml. Prélever ensuite 20 ml de cette suspension et les verser dans un erlenmeyer de 250 ml. Ajouter ensuite dans l'erlenmeyer :

- 200 ml d'eau distillée.

Une pincée de fluorure de sodium, qui a pour fonction de former avec les ions Fe^{3+} un complexe FeF_6^{3-} assez stable pour soustraire ces ions à d'autres complexant. Sous forme de $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ ils oxyderaient la diphénylamine en donnant une coloration bleue persistant après la réduction du bichromate.

- 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine.

Titrer ensuite le bichromate en excès par la solution de sel de MOHR ; au cours du titrage, la solution passe par les couleurs suivantes : brune, noirâtre, violette, bleue puis verte au moment du virage.

Les réactions qui se déroulent sont les suivantes :

- ✓ Soit la réaction d'oxydation :



On titre ensuite en retour le bichromate par le sel de MOHR :



$$C\% = \frac{(N' - N) \times 0,615}{P}$$

Où: N'est le volume de sel de Mohr pour doser la solution témoin en ml ;

N est le volume de sel de Mohr pour doser l'échantillon.

B.1.3. Détermination de l'azote total

La plus grande partie de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique. Pour le dosage on emploie la méthode de Kjeldahl où on transforme l'azote des composés organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentré (qui agit comme oxydant et détruit les matières organiques) à ébullition.

Le carbone et l'hydrogène se dégagent à l'état de gaz carbonique et d'eau. L'azote transformé en ammoniacque est fixé par l'acide sulfurique à l'état de sulfate d'ammonium:



On déplace ensuite l'ammoniacque par addition de soude :



Ensuite l'ammoniacque est distillé et recueilli dans une solution de H₂SO₄ (0,1N).

Le dosage de l'azote total se fait en deux étapes :

Minéralisation :

- Introduire 1g de terre fine dans un matras de **Kjeldahl** ;
- Ajouter 20ml d'eau distillée, agiter légèrement ;
- Laisser reposer 30 minutes ;
- Ajouter une pincée de catalyseur (10g de K₂SO₄, 1g de CuSO₄·5H₂O, 0,1g de sélénium) ;
- Porter à la rampe d'attaque, chauffer d'abord doucement jusqu'à ce que l'eau soit évaporée ;
- Augmenter la chaleur et laisser bouillir ;
- Continuer le chauffage 1 heure après la décoloration ;

- Laisser refroidir et enlever les fioles quand il n'y plus de dégagement de vapeur ;
- Ajouter l'eau distillée pour tout rassembler au fond de la fiole ;
- Laisser refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 100ml et compléter jusqu'à 100ml par l'eau distillée.

Distillation et dosage

- Pipeter 10ml de l'acide borique à 2% et ajouter 3 gouttes d'indicateur coloré dans un erlen de 150ml ;
- Plonger le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation dans la solution contenue dans l'erlen ;
- Bien agiter la solution de terre et prélever 20ml de la solution mère ;
- Passer les 20ml dans le matras de Kjeldahl ; Ajouter 20ml de soude (1N) ;
- Commencer à chauffer et distiller jusqu'à ce que 20ml de distillat soient recueillis ;
- Faire le dosage de NH₃ par titrage de l'acide sulfurique (0,1N) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose.

$$N\% = 0,0014 (X - Y) \times (V / v) \times (100 / P)$$

Où : X est le volume en ml d'acide sulfurique pour le dosage de l'échantillon ;

Y est le volume en ml d'acide sulfurique pour le dosage de témoin ;

P est le poids de l'échantillon (1g) ;

V est le volume de la fiole jaugée (100ml) ;

v est le volume prélevé de la fiole (20ml).

B.1.4. Détermination du phosphore assimilable

Le dosage de phosphore assimilable se fait aussi en trois étapes :

❖ Extraction :

- Peser 5 g du Sol fin, ajouter 10 ml de NaHCO₃ (0,5N) ;
- Ajouter une pincée de charbon actif jusqu'à l'obtention d'une solution claire ;
- Agiter, puis filtrer et récupérer le filtrat.

❖ Complexation et réduction

- Prélever 5ml du filtrat ;
- Ajouter 3ml du réactif (CSM), il faut laisser le CO₂ se dégager ;
- Ajouter 15ml d'eau distillée ;
- Ajouter 2ml d'acide ascorbique, puis chauffer au bain Marie (à 80°C durant 5minutes), jusqu'au développement d'une couleur bleue.

❖ Dosage par colorimétrie

Passer au colorimètre pour effectuer une lecture de la densité optique ;

$$\mathbf{P_2O_5 \text{ ppm} = (X / 1000) \times (U / v) \times (V / P) \times 1000}$$

X est la concentration obtenue en fonction du coefficient de lecture C,

tel que
$$C = \frac{\Sigma \text{lectures}}{\Sigma \text{Concentrations}}$$

U est le volume colorimétrique (25ml);

V est le volume de la prise d'essai (5ml);

V est le volume de la solution d'extraction (100ml);

P est le poids de la prise d'essai de terre (5g).

B.1.5. Analyse du sol après essai de respirométrie**B.1.5.1. Traitement sol (témoin)**

Temps (jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)	Taux de biodégradation (%)
1	98,12	98,12	/
2	62,92	161,04	/
3	18,92	179,96	/
4	46,90	226,86	/
5	39,6	266,46	/
6	10,12	276,58	/
7	58,52	335,1	/
8	61,6	396,7	/
9	42,24	438,94	/
10	14,52	453,46	/
11	20,24	473,7	/
12	40,92	514,62	/
14	69,08	583,7	/
16	24,64	608,34	/
18	18,92	627,26	/
21	23,32	650,58	/
24	26,4	676,98	/
27	14,52	691,50	/
30	6,6	698,10	/
33	33,44	731,54	/
36	0	731,54	/
39	0	731,54	/

B.1.5.2. Traitement sol enrichi en HTE

Temps (jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)	Taux de biodégradation (%)
1	101,64	101,64	0,257
2	98,12	199,76	2,729
3	23,32	223,08	3,038
4	46,90	269,98	3,038
5	44	313,98	3,347
6	23,32	337,3	4,274
7	79,2	416,5	5,716
8	73,04	489,54	6,54
9	50,6	540,14	7,106
10	49,72	589,86	9,578
11	40,92	630,78	11,02
12	187,44	818,22	21,319
14	77,44	895,66	21,916
16	69,52	965,18	25,057
18	51,04	1016,22	28,147
21	33	1049,32	28,816
24	35,2	1084,52	29,434
27	33,44	1117,96	30,773
30	13,64	1131,96	31,286
33	33,44	1165,4	31,288
36	0,704	1166,4	31,339
39	0	1166,4	31,339

B.1.5.3. Traitement sol enrichi en DOP

Temps (jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)	Taux de biodégradation (%)
1	178,64	178,64	5,968
2	111,32	289,96	9,548
3	8,8	298,76	10,091
4	92,4	391,16	13,454
5	40,92	432,08	13,552
6	25,96	458,04	14,734
7	123,64	581,68	19,563
8	63,8	645,48	19,725
9	43,12	688,6	19,78
10	18,92	707,52	20,105
11	24,64	732,16	20,43
12	145,64	877,8	28,188
14	114,4	992,2	31,53
16	48,4	1040,6	33,266
18	24,64	1065,24	34,568
21	23,32	1088,56	34,568
24	28,6	1117,16	34,731
27	36,52	1153,68	36,358
30	16,72	1170,4	37,118
33	35,2	1205,6	37,226
36	5,72	1211,32	37,66
39	0,704	1212,024	37,714

B.1.5.4. Traitement sol enrichi en DINA

Temps (jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)	Taux de biodégradation (%)
1	197,12	197,12	7,444
2	106,92	304,04	10,795
3	88,44	392,48	16,055
4	142,12	534,6	23,252
5	62,04	596,64	24,946
6	121,88	718,52	33,383
7	62,92	781,44	33,715
8	62,92	844,36	33,826
9	43,12	887,48	33,892
10	49,72	937,2	36,549
11	22	959,2	36,66
12	190,52	1149,72	47,954
14	76,12	1225,84	48,375
16	88	1313,84	53,136
18	61,6	1375,44	57,232
21	57,2	1432,64	59,779
24	44	1476,64	61,108
27	22	1498,64	61,661
30	8,8	1507,44	61,827
33	33,44	1540,88	61,827
36	1,32	1542,20	61,938
39	0,704	1542,904	61,993