



Département De Génie De L'Environnement

P
r
o
j
e
t

d
e

F
i
n

D
,
é
t
u
d
e

Présenté par:
MEDKOUR Yacine
pour l'obtention du diplôme D'Ingénieur D'Etat en Génie de L'Environnement

Etude de la Biodégradation des Huiles de Tournesol et de Soja Epoxydées



Soutenu Publiquement le 24 Juin 2008 devant le jury suivant:

Président:	M.Nakib	Chargé de cours	ENP
Rapporteurs:	N.Lardjane	Maitre assistante	Université de TiZi ouzo
	N.Belhaneche	Professeur	ENP
Examineurs:	A.Mazighi	Chargée de cours	ENP
	Y.Kerchiche	Chargée de cours	université de Médéa

Promotion juin 2008

ENP, 10, Avenue Hacén Badi, El-Harach, Alger.

Dédicaces

*Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon père qui
m'ont toujours soutenu, qu'ils trouvent à travers ce mémoire
l'expression de tout mon respect et ma gratitude. Que Dieu
les protège et leur prête longue vie.*

*Un grand merci pour mes frères (Abd.Elhalim et sa femme
Chahra, Mustapha, Ayoub, El-Hachmi, Aissa) et ma sœur
(Naima),*

A ma grande famille.

Ainsi qu'à mes amis et camarades d'études.



Remerciements

*Louanges à ALLAH le tout puissant, de nous à avoir ouvert les portes
du savoir.*

Ce travail a été effectué au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) du département de Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) sous la direction du Pr. **N.Belhaneche**.

Je remercie vivement mes deux promotrices, madame N.Belhaneche, professeur à l'ENP, et mademoiselle **N.Lardjane**, pour m'avoir suivi et soutenu dans la réalisation de ce travail. Je leur exprime ma gratitude pour leur disponibilité, leurs précieux conseils et pour le soutien qu'elles m'ont apporté tout au long de la préparation de ce mémoire.

Ma reconnaissance va à l'égard de **M. Nakib**, chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens également à remercier mes amis et camarades de promotion (A.Hassiba, D.Seifeddine, T.Thanina, M.Hamza, L.Wassila, I.Ahmed Raouf, B.Kahina, H.Hocine, M.Karim), ainsi Abd.El-Rahman, et Leila pour leur sincère amitié et leur précieux soutien.

A mes amis de la cité universitaire Bouraoui Amar El-Harach.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin, à l'élaboration de ce modeste travail (Mouloud, Mahfoud, Hamida, M.O.Boussoum, Nacira, Hichem). Que tous les enseignants ayant contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

yacina



Liste des tableaux

Tableau I.1 : comparaison des diverses méthodes de polymérisation.....	05
Tableau I.2 : structure chimique des stabilisants au plomb.....	08
Tableau I.3 : caractéristiques de polymère en poudre.....	11
Tableau I.4 : caractéristiques physiques.....	11
Tableau I.5 : caractéristiques mécaniques.....	11
Tableau I.6: Industrie du PVC: entreprises, production, emploi.....	12
Tableau III.1: classification pour le spectre de pH.....	28
Tableau III.2: classification granulométrique des éléments des sols.....	30
Tableau IV.1 : Eléments constituant le dispositif de déplacement du CO ₂	39
Tableau V.1 : Caractéristiques de sol utilisé.....	44
Tableau V.2 : Composition de sol utilisé	44
Tableau V.3 : Résultats du dosage des éléments nutritifs.....	49
Tableau V.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée.....	50

Liste des figures et des schémas



Liste des figures et des schémas

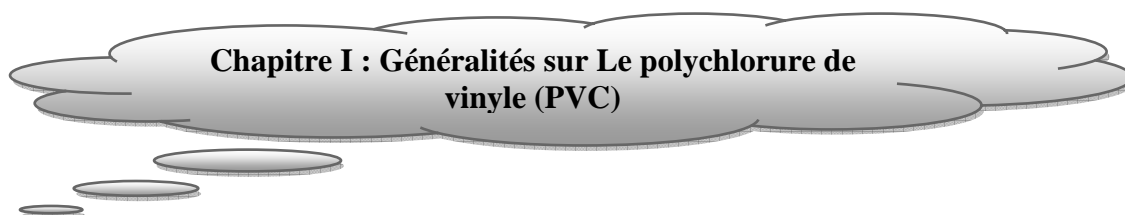
Figure I.1 : Fabrication de PVC à partir de pétrole et sel de table.....	06
Figure I.A : Segmentation des applications du PVC.....	13
Figure II.1: Étapes clés du processus de biodégradation.....	15
Figure II.2 : Dispositif du dégagement de CO ₂	19
Figure II.3 : Evolution simultanée substrat-biomasse bactérienne en fonction du temps dans les eau.....	22
Figure III.1 : rétention des cations par les micelles du complexe argilo-humique.....	27
Schéma IV.1 : Formule chimique de l'HTE.....	36
Schéma IV.2 : Formule chimique de l'HSE.....	36
Figure IV-1 : Schéma du dispositif d'incubation	38
Figure IV-2 : Dispositif de déplacement de CO ₂	39
Figure IV-3 : Schéma de dispositif de captage du CO ₂	39
Figure IV-4 : schéma de l'extracteur de SOXHLET	41
Figure IV-5 : Schéma de dilution.....	42
Figure IV-6 : Schéma général du protocole de dénombrement	43
Figure IV-7.a : boîte de pétri avant incubation.....	43
Figure IV-7.b : boîte de pétri après incubation.....	43
Figure V-1 : la production quotidienne du CO ₂	45
Figure V-2 : la production cumulée du CO ₂	46

Liste des figures et des schémas

Figure V-3 : pourcentage de biodégradabilité du CO ₂	47
Figure V-4 : La biomasse microbienne du Sol T ₀ , Sol + HTE, sol + HSE après 31 jours d'incubatio.....	48
Figure V-5 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).....	49
Figure V.6: Superposition des Spectre IR (Sol, HTE, HSE).....	50

Sommaire

Introduction Générale.....	01
----------------------------	----



I.1. Historique.....	03
I.2. Le polychlorure de vinyle (PVC).....	03
I.2.1. Monomère	03
I.2.2. Qu'est ce qui un polymère... ?.....	03
I.2.3. Technique de polymérisation.....	04
I.3. Composition et fabrication : pétrole et sel de table.....	05
I.4. Stabilisation du PVC	06
a) Stabilisants à base de plomb.....	08
b) Stabilisants purement organiques	09
c) Stabilisants divers	09
I.5. Mécanisme d'action de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC	10
I.6. Mode d'action de l'HSE sur la dégradation thermique du PVC	10
I.7. Propriétés du PVC	10
I.7.1. Polymère en poudre	10
I.7.2. PVC rigide	11
I.7.2.1. Caractéristiques physiques	11
I.7.2.2. Caractéristiques mécaniques	11
I.7.2.3. Caractéristiques chimiques	12
I.7.3. PVC souple	12
I.8. Applications du PVC	12

Sommaire



Chapitre II : Généralités sur la biodégradabilité

II.1.Introduction.....	14
II.2.Définition de La biodégradation.....	14
II.3.Les processus de la biodégradation.....	15
II.4.Les microorganismes.....	16
II.5.Principaux paramètres influençant la biodégradation.....	16
II.5.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation.....	16
II.5.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation.....	17
II.5.3. La biodégradation en présence et en absence d'oxygène.....	17
II.5.3.1. En présence d'oxygène.....	17
II.5.3.2. En l'absence d'oxygène.....	18
II.5.4. Métabolisme microbien.....	18
II.5.5. Types respiratoires des bactéries.....	19
II.5.6. Les tests d'étude de la biodégradabilité des Polymères.....	19
II.5.6.1. Les tests de laboratoire.....	19
II.5.6.2. Les tests de terrain.....	20
II.5.7. Les normes.....	20
II.5.8. La courbe de croissance microbienne.....	21
II.5.8.1. La phase de latence.....	21
II.5.8.2. La phase de départ.....	21
II.5.8.3. La phase logarithmique ou exponentielle de croissance.....	22
II.5.8.4. La phase de ralentissement ou de déclin.....	22
II.5.8.5. La phase stationnaire.....	22
II.5.8.6. La phase de décroissance.....	22
II.5.9. Compostage.....	23
II.5.9.1. Objectifs et principe.....	23
II.5.9.2. Aspects microbiologiques.....	23

Sommaire



Chapitre III : Généralités sur le sol

III.1. Introduction.....	25
III.2. Définition.....	25
III.3. Formation des sols (pédogenèse).....	25
III.4. Constituants du sol.....	25
III.5. Qualité des sols.....	26
III.6. Propriétés du sol.....	26
III.6.1. Les propriétés chimiques des sols.....	27
III.6.1.1. La capacité d'échange.....	27
III.6.1.2. Le pH des sols.....	27
III.6.1.2.1. Mesure du pH.....	28
III.6.1.2.2. Mesure du pH sur les suspensions du sol.....	28
III.6.1.3. Éléments minéraux.....	29
III.6.1.3.1. Le phosphore.....	29
III.6.1.3.2. L'azote.....	29
A. Forme de l'azote minéral.....	29
B. Micro-organismes fixateurs d'azote.....	29
III.6.1.4. Matière organique des sols.....	29
III.6.2. Les propriétés physiques des sols.....	30
III.6.2.1. Texture des sols.....	30
III.6.2.2. Structure des sols.....	31
III.6.3. Les caractéristiques biologiques du sol.....	31
III.6.3.1. Rôle des êtres vivants dans les sols.....	31
III.6.3.2. Action des bactéries.....	31
III.6.3.3. Les facteurs climatiques de variation de l'activité microbienne du sol.....	32
❖ Facteurs climatiques	32
❖ Influence de la saison.....	32
III.7. La biodégradation dans les sols.....	32
III.8. Contamination du sol.....	33
III.9. Décontamination du sol.....	33
III.10. Conclusion.....	34

Sommaire



Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale

IV.1.	Introduction.....	35
IV.2.	Produits utilisés.....	35
❖	Substances d'essai (substrat organique).....	35
❖	Le sol.....	36
IV.3.	Méthodes d'analyse.....	36
IV.3.1.	Humidité à la capacité au champ.....	36
IV.3.2.	Carbone organique totale (C.O.T) d'un sol.....	37
IV.3.3.	Azote total (méthodes de KJELDAHL).....	37
IV.3.4.	Phosphore assimilable (méthode Olsen).....	37
IV.3.5.	pH du sol.....	37
IV.4.	Test de Respirométrie.....	37
IV.4.1.	Critères de validité.....	37
IV.4.2.	Principe de la Respirométrie.....	38
IV.4.3.	Dispositif d'incubation.....	38
IV.4.4.	Dispositif de déplacement du CO ₂	39
IV.5.	Extraction au SOXHLET.....	41
IV.6.	Biomasse microbienne.....	42
❖	Dilution et ensemencement.....	42
❖	Incubation.....	42
❖	Lecture ou dénombrement.....	42

Sommaire



Chapitre V : Résultats Obtenus et Discussion

V.1. Caractérisation du sol utilisé.....	44
V.1.1. pH du sol.....	44
V.1.2. Caractéristiques du sol utilisé.....	44
V.1.3. Composition du sol utilisé.....	44
V.2. Résultats du test de Respirométrie.....	45
V.2.1. Production quotidienne de CO₂	45
V.2.2. Production cumulée deCO₂.....	46
V.2.3. Le taux de biodégradation.....	47
V.3. Résultats de la biomasse microbienne.....	48
V.4. Résultats du dosage des éléments nutritifs.....	49
V.5. Application de la spectroscopie infra rouge.....	49
Conclusion Générale.....	51
Références Bibliographiques	
Annexes	

Introduction Générale

Introduction générale

Aujourd'hui, l'environnement dans lequel évolue l'être humain est caractérisé par une forte industrialisation qui s'est accompagnée par un développement de pollution dans ses différentes formes : pollution de l'air, de l'eau et du sol.

De par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique a augmenté intensivement ces dernières années. Néanmoins, la grande stabilité physico-chimique des plastiques synthétiques pose un réel problème d'élimination en fin de vie. Aujourd'hui, ces matières représentent un pourcentage important du volume des déchets solides en raison de leur faible densité par rapport aux métaux ou au verre. Il existe plusieurs voies pour diminuer les déchets dus aux matières plastiques. D'abord l'incinération, mais cela produit l'émission importante du CO₂ et certains matériaux comme le polychlorure de vinyle (PVC) peuvent conduire au dégagement de gaz toxiques, ensuite le recyclage mais il n'est malheureusement pas possible de recycler indéfiniment car les propriétés mécaniques diminuent à chaque recyclage. De plus, il y a des difficultés de collecte, de tri et de recombinaison à cause des sources de plastiques très variées. Enfin l'enfouissement mais ce n'est pas une solution efficace car les plastiques issus de la pétrochimique ne sont pas biodégradables, et peuvent interagir avec le milieu au contact en relarguant les additifs qu'ils contiennent.

L'une des matières plastiques les plus utilisées dans le monde est le PVC qui fait depuis de nombreuses années l'objet de suspicions et soulève de nombreuses interrogations qui constituent des thèmes de recherche très vastes.

Le PVC est une substance dure à l'état brut à laquelle on ajoute des produits chimiques potentiellement dangereux pour en modifier la composition. Par exemple, les plastifiants phtalates servent à le rendre souple. On peut aussi ajouter des dérivés de métaux lourds, comme le plomb et le cadmium, pour rendre le PVC rigide encore plus durable. Ces additifs peuvent tous se libérer du PVC au cours de son utilisation ou simplement lors du processus de vieillissement, le plomb est libéré sous forme d'une fine poussière qui s'accumule à la surface du produit. Les enfants peuvent facilement avaler ou respirer cette poussière qui n'est pas biodégradable et qui se mêle à celle de la maison.

Le plomb cause des dommages au système nerveux qui peuvent avoir des effets nuisibles sur le développement intellectuel et comportemental. Quant au cadmium, on sait qu'il cause le cancer, selon certains tests sur les animaux, des dommages au rein. Il peut aussi affecter le développement du cerveau [01].

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.

Introduction générale

Par ailleurs sous l'effet de la chaleur, le PVC a tendance à libérer de l'acide chlorhydrique qui est néfaste aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation. La faible stabilité thermique du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants lors de la mise en œuvre tels que les stabilisants à base de plomb, les organoétains, les métaux mixtes [01]. Il est à noter que ces stabilisants sont non renouvelables, toxiques et polluants pour l'environnement.

De ce fait, les recherches tendent à développer d'autres stabilisants issus de ressources renouvelables, non ou peu toxiques plus efficaces et biodégradables.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de ces orientations dont l'objectif est la préservation de l'environnement. L'huile de tournesol époxydée (HTE) est un nouvel additif mis au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie du programme national de recherche portant sur la valorisation des matières premières qui vise à obtenir un nouveau stabilisant thermique du PVC, efficace, non toxique à partir d'une matière première renouvelable (l'huile de tournesol). Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques, d'une façon générale, et à celle des emballages entrant en contact avec les denrées alimentaires, en particulier.

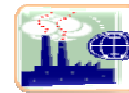
Benaniba[02,04] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de l'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation du PVC en présence et en absence de carboxylates métalliques (stéarates de Ba/Cd et de Ca/Zn). L'étude de l'alimentarité de l'HTE a été effectuée par Atek [05], dans le cas du PVC rigide, et Boussoum [06], dans le cas du PVC souple. Une étude de toxicité aiguë de l'HTE a été effectuée et a permis de montrer la non toxicité à court terme. Par la suite, Gallouze [07] a étudié l'influence de polluants atmosphériques tels que l'ozone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote sur le vieillissement du PVC stabilisé à l'HTE et Chouiref [08] a étudié la biodégradabilité de cette dernière. Dans la présente étude la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée est comparée à celle de l'huile de soja époxydée (HSE) qui est un stabilisant thermique commercial équivalent largement utilisé dans les applications alimentaires du PVC.

Pour cela, on a procédé à la détermination de la production du CO₂ dégagé par les micro-organismes au cours de la dégradation des substrats (substance d'essai L'HTE et l'HSE). Le présent mémoire se divise en cinq chapitres :

- Le premier chapitre traite des généralités sur le PVC.
- Le deuxième chapitre présente des généralités sur la biodégradation.
- Le troisième chapitre présente des généralités sur le sol.
- Le quatrième chapitre décrit la méthodologie expérimentale.
- Le cinquième chapitre regroupe les résultats obtenus et leur discussion.

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.

Chapitre I: Généralités sur Le polychlorure de vinyle (PVC)



Chapitre I : Généralités sur le Polychlorure de vinyle(PVC)

I.1.Historique :

L'existence du chlorure de vinyle monomère (CVM) a été connue dès 1838, période à laquelle on a supposé qu'il fut obtenu par synthèse pour la première fois par le chimiste français [9,10]. La propriété de ce monomère de se polymériser n'était pas connue à cet époque, bien que REGNAULT ait rapporté qu'une substance blanche s'était formée lorsqu'il mettait le monomère dans un tube bien bouché et qu'il l'exposait à la lumière du soleil [9]. En 1872, l'allemand BAUMAN précise l'action des radiations lumineuses sur le chlorure de vinyle [11].

En 1912, le chimiste russe I.OSTROMISLENSKY rapporta que la lumière catalysait la polymérisation des halogénures de vinyle pour donner naissance à des produits résineux [9].

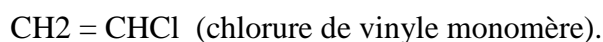
En 1913, les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste allemand F.KLATTE [12]. De 1927 à 1933, de nombreux brevets sur la polymérisation du PVC furent déposés par les sociétés « Carbide and Carbon chemical corp » et « Dupont et I.G.Farben ». Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires ou non [12].

En 2004, le matériau PVC représentait 14 % en tonnage de la production mondiale des matériaux plastiques. Il est la 3^{ème} matière plastique dans le monde [13].

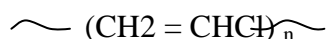
I.2.L e polychlorure de vinyle :

I.3.1. Monomère:

Le monomère est une petite molécule qui est utilisée pour la fabrication d'un polymère [6].

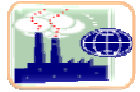


Le chlorure de vinyle est caractérisé par le motif chimique [2]:



I.3.2. Qu'est ce qu'un polymère... ?

Un polymère est une molécule géante formée par l'assemblage de **motifs structuraux** identiques correspondant à la petite molécule (**monomère**) utilisé par leur synthèse [14].



Le PVC est fabriqué à base de deux matières naturelles : le pétrole et le sel (figure I.1). Le pétrole apporte le carbone et l'hydrogène nécessaires (43 %), tandis que le sel fournit du chlore (57 %) [11].

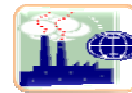
I.3.3. Techniques de polymérisation :

Les propriétés physiques d'un polymère fabriqué dans un réacteur de polymérisation sont fonction de la conception et des conditions opératoires du réacteur [1].

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion et en phase gazeuse. Le tableau I.1 rassemble quelques éléments de comparaison des diverses méthodes de polymérisation.

Dans le cas de la polymérisation du polychlorure de vinyle on s'intéresse aux techniques de polymérisations suivantes [14]:

- ✓ En suspension (méthode principale).
- ✓ En masse et en émulsion (des méthodes secondaires).

**Tableau I.1 : comparaison des diverses méthodes de polymérisation**

Méthode	Avantages	Inconvénients
Polymérisation en masse	Polymère contenant un minimum d'impuretés résiduelles.	Difficulté de contrôle des échanges de chaleur. Difficulté de contrôle du degré de polymérisation et distribution large des masses molaires moyennes pour les fortes conversions.
Polymérisation en solution	Contrôle aisé du dégagement thermique. Pureté du polymère.	Difficulté pour débarrasser totalement le polymère du solvant résiduel. Equipement complexe et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. Réaction relativement lente.
Polymérisation en suspension	Contrôle aisé du dégagement thermique. Séparation aisée du polymère.	Contrôle critique de l'agitation. Réaction relativement lente. Contamination du polymère.
Polymérisation en émulsion	Polymérisation rapide, conduisant à des polymères de degré de polymérisation élevé. Contrôle aisé du dégagement thermique. Souplesse du procédé en copolymérisation.	Contamination du polymère par l'émulsifiant et l'agent de coagulation, d'où une coloration variable du polymère et une limitation des domaines d'application.

I.3.Composition et fabrication : pétrole et sel de table.

La résine «brute»de PVC ne peut pas être exploitée sans l'adjonction de certains additifs qui vont permettre la transformation de la matière plastique en produit fini. Ces additifs sont différents en fonction des emplois recherchés pour le produit final : il s'agit de stabilisants, de lubrifiants et de pigments. Pour chacun de ces additifs, l'utilisation répond à une réglementation très stricte et fait l'objet d'une étroite surveillance dans toutes les étapes de la fabrication [13].

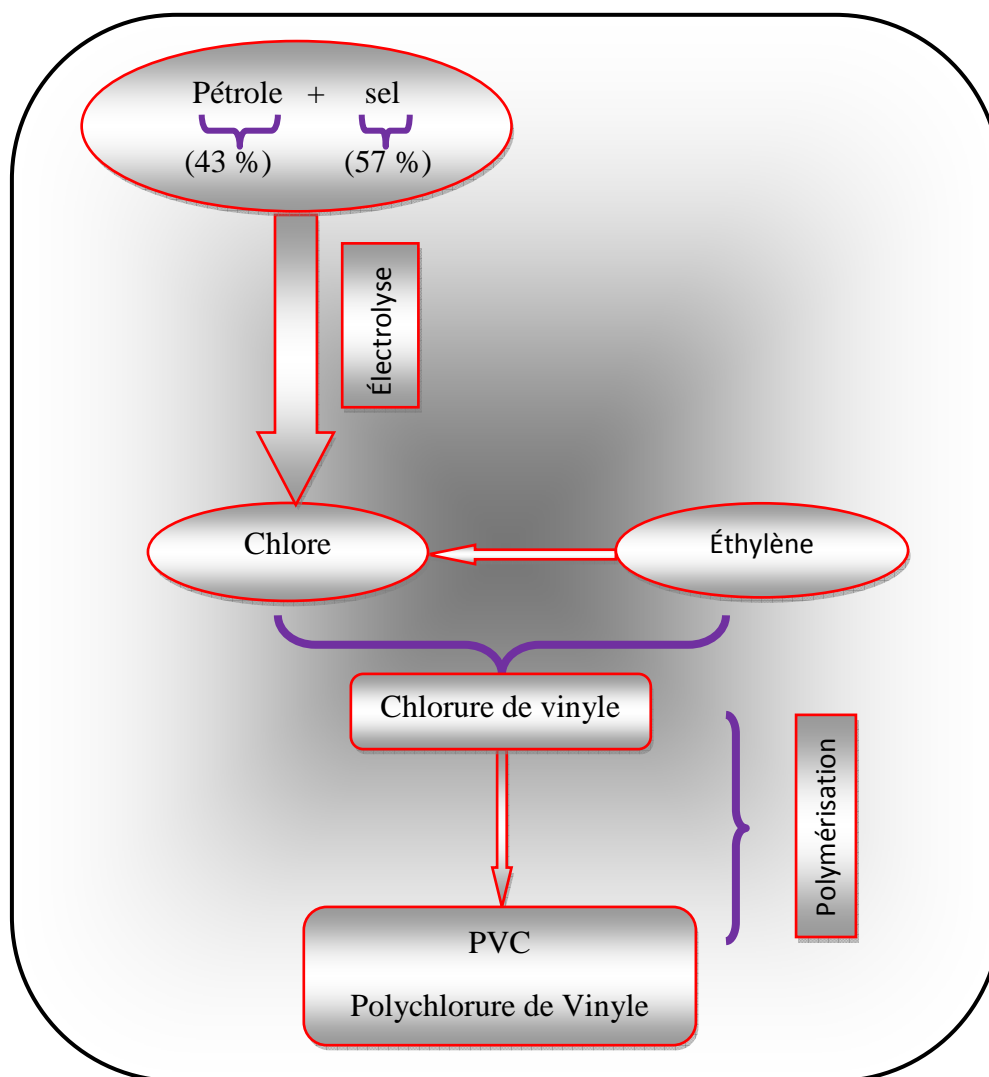
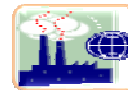
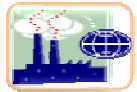


Figure I.1 : Fabrication de PVC à partir du pétrole et du sel de table [11].

I.4.Stabilisation du PVC :

Sous l'effet d'une source thermique, le chlore labile va partir sous forme d'acide chlorhydrique (HCl) et laisser place à une double liaison. Ce départ d'HCl peut être observé dès que le polymère est chauffé à 80 °C, alors que sa température de transformation est généralement comprise entre 180 °C et 200 °C. Ce chlore, maintenant en position allylique est particulièrement instable et va conduire rapidement à l'élimination d'une autre molécule d'HCl et à la formation d'une double liaison conjuguée. Le phénomène va se poursuivre de façon autoaccélérée conduisant à la formation de longs polyènes conjugués responsables de la forte coloration du PVC pendant sa dégradation. A partir de 5 doubles liaisons conjuguées, le PVC jaunit, puis rapidement, devient marron et noir.



Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1 %, il y a perte des propriétés mécaniques du matériau [1]. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation [12]. La faible stabilité thermique du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants thermique lors de la mise en œuvre.

La complexité du mécanisme de dégradation du PVC amène à imaginer un stabilisant qui aurait des fonctions multiples, par exemple :

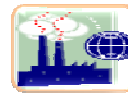
- Le blocage des chlores labiles (empêcher la formation de HCl et de double liaison et globalement ralentir la deshydrochloruration) ;
- l'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la deshydrochloruration ;
- le blocage si possible des polyènes conjugués et la diminution de la coloration du PVC ;
- le blocage des radicaux responsables de l'oxydation du polymère.

Le choix du stabilisant va se faire sur la base de certaines considérations techniques de performance, de comportement, mais aussi de critères économiques comme :

- les performances propres ;
- les compatibilités avec la mise en œuvre (stabilités intrinsèques aux températures et cisaillements mécaniques utilisés pendant la transformation) ;
- la faible volatilité ;
- la compatibilité avec les autres additifs ;
- la compatibilité avec l'application finale (transparence, couleur, odeur) ;
- la compatibilité d'usage (par exemple la non-toxicité, agréé par les législations gouvernantes) ;
- la tenue à long terme (résistance à la migration, résistance à la chaleur ou à l'ultra-violet) ;
- le rapport cout/performance.

Il existe aujourd'hui sur le marché trois grandes familles principales de stabilisants du PVC [15]:

- les stabilisants à base de plomb ;
- les organoétains ;
- les métaux mixtes (savons métalliques).



Parmi les stabilisants les plus largement utilisés on peut citer : a, b et c.

d) Stabilisants à base de plomb :

Les stabilisants au plomb sont certainement les plus anciens et toujours les plus utilisés. Ils sont généralement sous forme solide et souvent composés d'un mélange de plusieurs structures présentées dans le tableau I.2.

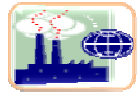
Tableau I.2 : structure chimique des stabilisants au plomb [15].

Nom	Structure chimique	Concentration en plomb(%)
Sulfate tribasique	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	83,6
Phosphite dibasique	$2\text{PbO} \cdot \text{PbPO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	83,7
Phthalae dibasique	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$	76,0
Stéarate dibasique	$2\text{PbO} \cdot (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Pb}$	51
Stéarate neutre	$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Pb}$	27,0
Carbonate dibasique	$2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$	80,2

Le plomb bivalent a un effet complexant très marqué qui lui permet de substituer très efficacement le chlore labile. Les systèmes les plus courants sont sur basés, ce qui leur permet de neutraliser rapidement le HCl libre qui se dégage. Il est important de mentionner que les stabilisants au plomb sont la plupart du temps disponibles sur le marché sous forme de mélanges pré-faits (one-pack) contenant non seulement les dérivés du plomb (mélange de sels de plomb) mais aussi les lubrifiants. Les applications sont essentiellement dans le bâtiment (tubes, profilés, fenêtres, ...).

Les principaux avantages des stabilisants au plomb sont les suivants :

- excellente efficacité dans un domaine très large de conditions de transformation (grande stabilité thermique intrinsèque) ;
- coût/performance relativement faible ;
- caractère très lubrifiant permettant de formuler le PVC de façon plus simple ;



- grande résistivité électrique, ce qui rend les stabilisants au plomb indispensables dans les applications de gaine électrique ;

- effet pigmentaire important permettant une bonne tenue du PVC aux UV.

Les principaux inconvénients sont les suivants :

- ils ne peuvent pas être utilisés dans les applications transparentes (opacifiant) et alimentaire (toxicité aiguë) ;
- ils sont souvent pulvérulents, ce qui peut poser des problèmes de manutention ;
- les dérivés du plomb subissent depuis des années une très forte pression environnementale qui amènera leur bannissement progressif en Europe dans les prochaines décennies [15].

e) Stabilisants purement organiques :

Les systèmes de stabilisation purement organiques (sans métaux) ont toujours été d'actualité au niveau de la recherche, mais très peu ont vraiment vu le jour commercialement. Durant les vingt dernières années les pressions environnementales contre l'utilisation de métaux lourds (par exemple, cadmium ou plomb) dans le PVC se sont vues grandissantes en Europe mais ce n'est que vers la fin des années 1990 que des fabricants de stabilisants ont commencé à commercialiser des systèmes purement organiques aussi appelés stabilisants non métalliques. Ces systèmes de stabilisants sont utilisés dans des modes de transformation peu agressifs ou pour des applications peu exigeantes comme par exemple l'extrusion de tubes d'évacuation d'eau. Pour obtenir des performances satisfaisantes, Les systèmes organiques sont souvent des mélanges de plusieurs costabilisants, de lubrifiants et dans certains cas activés quand même par des quantités catalytiques de métaux. Les stabilisants primaires sont basés sur des structures à caractère nucléophilie fort capable de substituer les chlores labiles [15].

f) Stabilisants divers :

Sels de strontium.

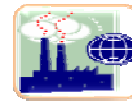
Sels de magnésium.

Sels de potassium.

Huile de soja époxydée.

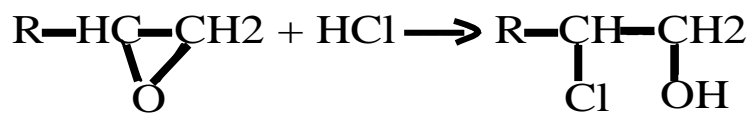
Huile de ricin époxydée (en action synergique avec les Ba/Ca/Zn) [10].

Dans notre étude on s'intéresse à l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée.



I.5.Mécanisme d'action de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC :

L'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HTE avec le groupe époxy (réaction I.1) ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique [2,3].



Réaction I.1

Les réactions de substitution des chlores allyliques instables du PVC par les groupes esters provenant des carboxylates métalliques et les groupes éthers provenant de l'HTE fournissent une explication aux effets stabilisants de l'HTE utilisée en combinaison avec les carboxylates métalliques. Les effets combinés de ces deux réactions limitent le départ d'HCl en chaîne, ce qui provoque la formation de courtes séquences polyèniques [4].

I.6.Mode d'action de l'HSE sur la dégradation thermique du PVC :

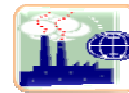
Les dérivés époxydés les plus utilisés aujourd'hui sont certainement les huiles de soja ou de lin époxydés. Ils sont introduits parfois directement dans la formulation du PVC comme costabilisants ou alors utilisés comme diluants des stabilisants organoétains. On les retrouve en plus larges quantités (10 à 15 % en masse) en combinaison avec les phthalates pour des applications de PVC plastifié (films) ou plastisol. Leur mode d'action est principalement de réagir avec le HCl libre et donc d'améliorer la stabilité à long terme. Ce sont d'excellents costabilisants des métaux mixtes car sous l'effet catalytique du zinc, la fonction époxydée peut se substituer au chlore labile [15].

I.7.Propriétés du PVC :

I.7.1. Polymère en poudre :

Le PVC en poudre est caractérisé essentiellement par son poids moléculaire, correspondant au degré de polymérisation. La majorité des PVC commercialisés ont une masse moléculaire moyenne en poids de 60 000 à 150 000 et une masse moléculaire en nombre de 30 000 [10].

L'autre caractéristique du polymère en poudre est sa masse volumétrique apparente (gr/cm³)

**Tableau I.3 :** caractéristiques du PVC en poudre [10].

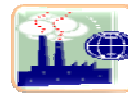
Type de PVC	Indice de viscosité (ISO-R-174)	Masse volumique (g/cm ³)
Masse	70 à 140	0,50 à 0,60
Suspension	95 à 130	0,80
Emulsion	120 à 180	0,30 à 0,40

I.7.2. PVC rigide :**I.7.2.1. Caractéristiques physiques.****Tableau I.4 :** caractéristiques physiques [10].

Poids spécifique	1,30 à 1,40
Ramollissement	75°C
Chaleur spécifique	0,3 à 0,5
Combustibilité	Se ramollit, charbonne, et s'éteint après disparition de la flamme

I.7.2.2. Caractéristiques mécaniques.**Tableau I.5 :** caractéristiques mécaniques [10].

Résistance en traction	5,50 à 6,00 kgf/mm ²
Module d'élasticité en traction	280 à 300 kgf/mm ²
Résistance à la compression	7,00 à 8,00 kgf/mm ²
Résistance à la flexion	10,00 à 12,00 kgf/mm ²
Résistance au choc (barreau lisse)	>150 kgf/mm ²
Résistance au choc (barreau entaillé)	>10 kgf/mm ²



I.7.2.3. Caractéristiques chimiques :

Résiste parfaitement aux produits ci-après [10].

- Acide sulfurique jusqu'à 90 % à 40°C, sulfureux à 40°C, chlorhydrique à 30 % à 60°C, nitrique jusqu'à 60%, phosphorique à 60°C, acide acétique jusqu'à 85% à 60°C, formique, oxalique, acides gras jusqu'à 60°C.
- Eau de mer, eaux résiduaires, eau oxygénée à 20% à 50°C et à 30% à 20°C, eau de javel jusqu'à 40°C.
- Bases (soude, potasse) diluées et concentrées à plus de 40 % jusqu'à 60°C.
- Sels (dilués ou concentrés) de : Al, Co, Cu, k, Mg, Na, NH₄, Ni, Pb, Sn, Zn à 40°C, bains de galvanoplastie.
- Alcools éthylique, toutes concentrations, à 50°C.
- Aldéhydes, à 50°C.
- Bains photographiques, à 50°C.

I.7.3. PVC souple :

Les caractéristiques du PVC plastifié dépendant de la nature et du pourcentage de plastifiant utilisé [10].

I.8.Applications du PVC :

Tableau I.6: Industrie du PVC: entreprises, production, emploi [16].

Produits	Entreprises	Production (tonnes)	Emplois
PVC total	21199	7900000	530000
Produits souples	10321	3700000	260000
Produits rigides	10878	4200000	270000

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus divers. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus strictes en matière de santé publique, d'emballage de produits alimentaires ou de transport d'eau potable [12].

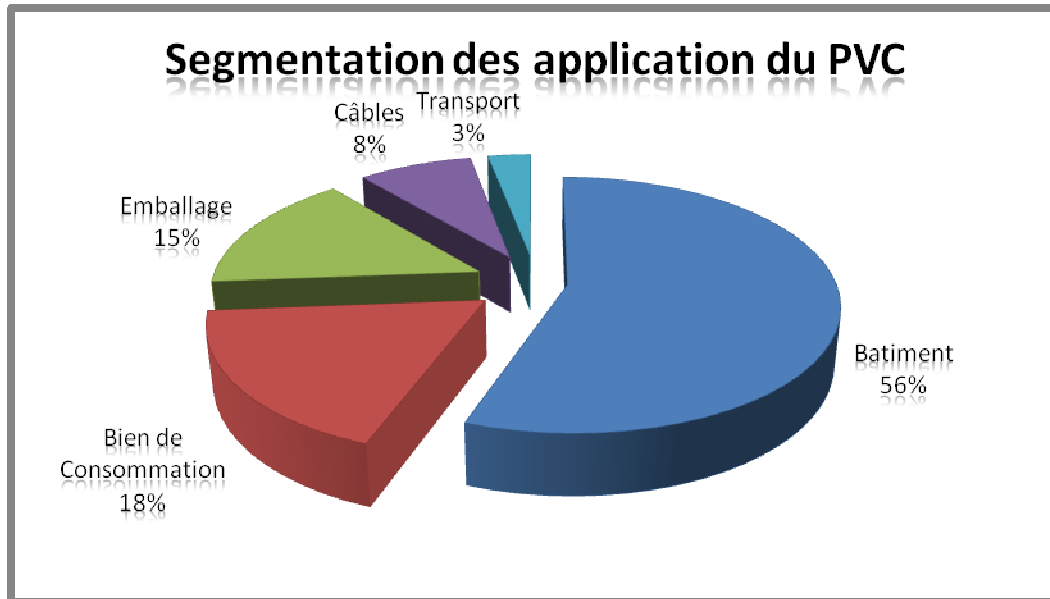
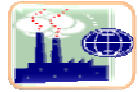


Figure I.A : Segmentation des applications du PVC [16].

Parmi les nombreuses applications, on peut citer [16] :

- **Bâtiment** : tubes rigides et raccords, revêtement des sols et murs, volets roulants.
- **Plasticulture** : films, réserves d'eau, tubes pour irrigation et drainage.
- **Applications médicales** : matériel de transfusion et perfusion, tables de radiologie imperméables aux rayons X.

Chapitre II : Généralités sur La biodégradation



Chapitre II : Généralités sur la biodégradation

II.1.Introduction :

Les concepts de biodégradation et de biodégradabilité sont anciens et se sont appliqués d'abord à certains produits chimiques en raison de leur impact sur l'environnement. Ces produits bénéficient depuis longtemps d'un cadre réglementaire au niveau mondial, s'appuyant sur des méthodes de mesure reconnues. Ainsi on dénombre actuellement une vingtaine de normes (européennes et internationales - ISO) concernant la biodégradabilité des matériaux, selon le milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et selon le matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical) [17].

Le principe général des traitements biologiques est d'exploiter certaines activités microbiennes en les stimulant de manière contrôlée afin soit de réduire les nuisances potentielles des déchets (odeurs, risques sanitaires, caractère polluant au sens large du terme), soit de les valoriser sous forme énergétique ou sous forme matière. De ce fait, les procédés biologiques sont en pratique généralement utilisés pour le traitement de déchets essentiellement organiques présentant un caractère biodégradable [18].

II.2.Définition de La biodégradation :

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

Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est généralement accompagnée d'une fragmentation.

D'une manière générale, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement et la définition suivante semble faire l'unanimité : un matériau est dit 'biodégradable' s'il est dégradé par des micro organismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO_2 et/ou de CH_4 et éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement.

Il découle de cette définition que la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO_2 et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse [17].

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



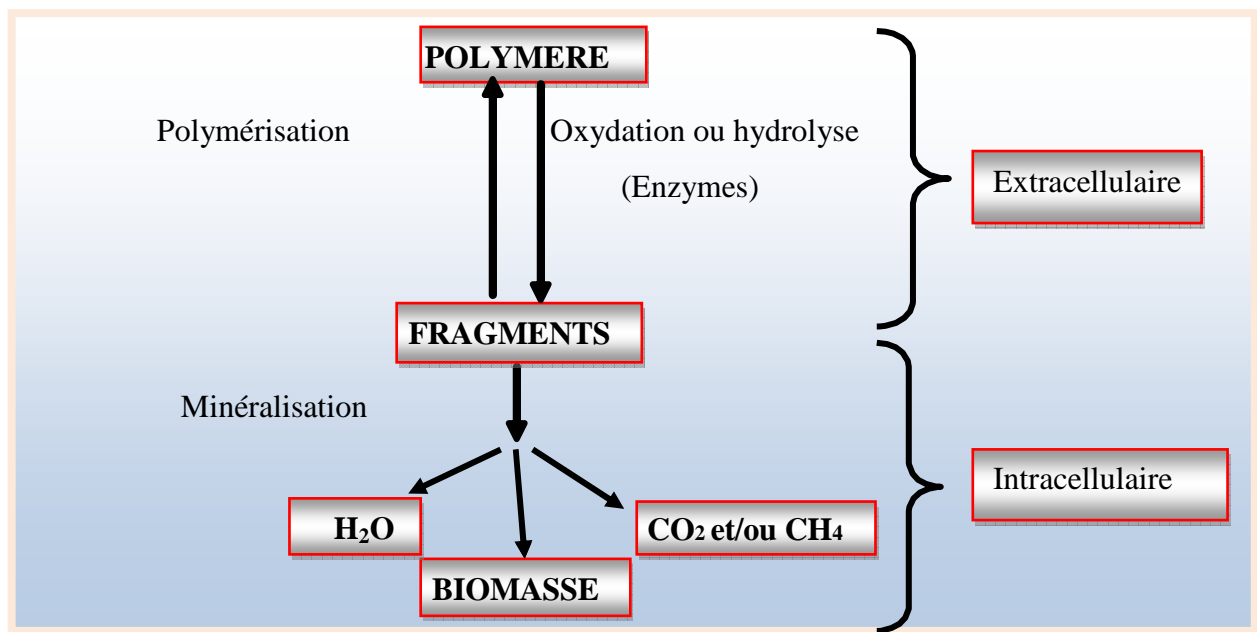
II.3. Les processus de la biodégradation :

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes et font intervenir une suite de phénomènes qui sont les suivants [17]:

➤ Une première phase correspondant à une détérioration du produit, appelée désintégration. Elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV, ou thermique comme la phase pasteurisation en compostage). Les micro-organismes ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes, racines, voire rongeurs) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de bio fragmentation. Cette première phase est très utile car elle a pour résultat le morcellement du matériau qui, ainsi, sera plus facilement accessible aux micro-organismes (augmentation de la surface de contact)

➤ Une deuxième phase correspondant à la biodégradation proprement dite. Il s'agit ici de l'attaque du matériau par les micro-organismes qui vont, grâce à leurs enzymes le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production du CO_2 et/ou CH_4 et d'eau. Cette deuxième phase est souvent concomitante à la première. La biodégradabilité peut être partielle ou totale d'où le concept de "plastique biodégradable environnementalement acceptable" introduit par certains auteurs. Lorsque la biodégradation est partielle, les résidus ou sous-produits doivent être non toxiques pour l'homme et l'environnement.

Ces deux étapes sont représentées en figure II-1.



Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



Figure II.1: Les deux étapes clés du processus de biodégradation [17].

II.4. Les microorganismes :

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

- Les procaryotes qui n'ont pas de noyau. Ils comprennent les eubactéries et archéobactéries
- Les eucaryotes dont l'ADN est contenu dans un noyau délimité par une double membrane.

Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires et les champignons.

Les champignons et les bactéries ont évolué durant des millions d'années et ont développé la capacité à dégrader toutes sortes de composés chimiques après une période d'adaptation [17].

II.5. Principaux paramètres influençant la biodégradation :

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories.

II.5.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation :

Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé.

Trois éléments rentrent en ligne de compte :

- (i) la température qui favorise l'activité microbienne, on peut classer les bactéries, selon leurs comportements à l'égard de la température comme suit [17];
 - bactéries mésophiles : de 15-20 °C à 40-43 °C. Ces bactéries ont un développement optimal à une température comprise entre 30 et 37 °C.
 - bactéries psychrophiles : de -15 °C à +20 °C. Le développement de ces bactéries est optimal à une température de + 10 °C.
 - bactéries thermophiles : de plus de 25 °C à plus de 50 °C. La température optimale pour la croissance de ces bactéries est supérieure à 45 °C [19].
- (ii) la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer [17].



- (iii) le pH, les bactéries se développent dans des milieux de culture dont le pH est en général compris entre 6,5 et 7,5 [19].

Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature.

D'autres paramètres peuvent aussi influencer la biodégradation qui sont : le rapport C/N/P et l'oxygène [17].

II.5.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation :

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi certains substrats sont davantage biodégradables par compostage que dans le sol. D'une manière générale, dans tous les milieux, la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le substrats considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du substrats. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène « d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophilie, porosité) [17].

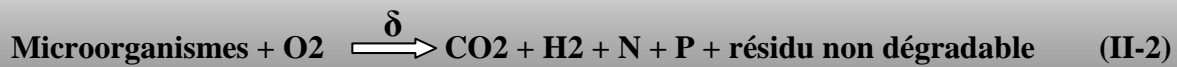
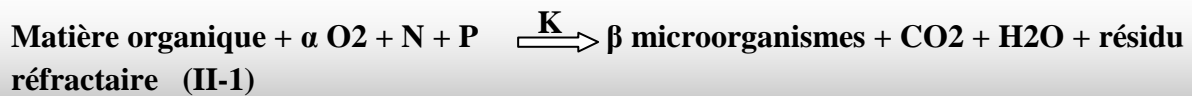
II.5.3. La biodégradation en présence et en absence d'oxygène :

La biodégradation peut s'effectuer par deux voies

- En absence de l'oxygène
- En présence de l'oxygène

II.5.3.1. En présence d'oxygène :

Toute substance organique dégradable est en partie oxydée en CO₂ et en H₂O pour obtenir l'énergie nécessaire aux biosynthèses, en partie transformée en métabolites ou en constituants normaux des cellules. Cette métabolisation, se fait par deux réactions schématisées de la manière suivante [20]:



Avec β : fraction de substrat converti en cellules microbiennes ;

α : fraction du substrat oxydé ;

δ : fraction de biomasse oxydée par jour ;

K : coefficient d'élimination du substrat.

Une part du substrat, va donc servir à la synthèse de la biomasse et le reste aux besoins énergétiques de croissance et de maintenance cellulaire des microorganismes.

Le taux de conversion de la matière organique en biomasse est variable selon la biodégradabilité et la quantité d'oxygène disponible [20].

II.5.3.2. En l'absence d'oxygène :

Toute substance organique dégradée, est en partie, dégradée en CH_4 , CO_2 et H_2O pour obtenir, selon un processus de fermentation, l'énergie nécessaire aux biosynthèses ; en partie transformée en métabolites et en constituants normaux des cellules [20].

II.5.4. Métabolisme microbien :

Les micro-organismes sont capables d'effectuer une grande diversité de réactions biochimiques qui se traduisant par la production de biomasse, c'est à dire de corps cellulaires, et par la dégradation, la transformation ou la production de substances organiques ou minérales. En biotechnologie, il est courant d'employer le terme «fermentation» pour définir la plupart des cultures et réactions microbiennes.

Le catabolisme est l'ensemble des réactions qui permettent la récupération d'énergie biologiquement utilisable et la production de métabolisme de base à partir des substrats organiques ou des réserves cellulaires. Cette dégradation est plus ou moins complète et donne lieu à la formation de métabolites qui sont des «déchets» du catabolisme [21].

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



II.5.5. Types respiratoires des bactéries :

On distingue quatre types respiratoires chez les bactéries, par rapport à leurs besoins en oxygène [19]:

- Premier type : les bactéries aérobies strictes.
Elles requièrent de l'oxygène libre pour leur développement.
Exemples : bacillus, pseudomonas...
- Deuxième type : les bactéries anaérobies strictes.
Elles ne peuvent croître qu'en l'absence d'oxygène libre
- Troisième type : les bactéries aéroanaérobies ou anaérobies facultatives.
Elles peuvent se développer en l'absence ou en présence d'oxygène libre.
- Quatrième type : les bactéries microaérophiles.
Elles exigent une faible tension d'oxygène dans le milieu pour leur développement [21].

II.5.6. Tests d'étude de la biodégradabilité des substances organiques :

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées et difficiles à mettre en œuvre. Elles peuvent être effectuées selon deux catégories de tests :

- Tests in vitro basés sur une mesure de la production de CO_2 et/ou de CH_4 , de la consommation d'oxygène ou des tests enzymatiques.
- Tests in situ dans les sols et les composts. Dans les sols, les conditions sont souvent connues mais non maîtrisées. Dans les stations de compostage, les conditions peuvent être maîtrisées sommairement (température, aération, humidité, granulométrie ...)

II.5.6.1. Les tests de laboratoire :

Les tests de laboratoire les plus utilisés sont ceux basés sur des techniques de respirométrie aérobie et de dégagement de CO_2 . Le principe consiste à exposer le matériau à une source de micro-organismes ou inoculum (généralement surnageant de boues activées de station d'épuration). Certaines de ces méthodes sont normalisées (5 normes ASTM, une JIS, une CEN



Figure II.2. Dispositif du dégagement de CO_2

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



et 3 OCDE). D'autres sont en cours de normalisation, comme par exemple sur sol. En définitive, c'est le test de la mesure du dégagement de CO_2 que le CEN a retenu en priorité pour ses normes, avec celui de la mesure de la consommation en oxygène et du dégagement en CH_4 .

II.5.6.2. Les tests de terrain :

Dans les tests in situ dans les sols et les composts, les échantillons sont enfouis selon un protocole précis. Après un temps d'exposition déterminé, les changements visuels et massiques sont notés pour chaque échantillon. Ces tests sont en cours d'amélioration en vue d'une normalisation ultérieure.

Très peu de travaux existent mettant en évidence une corrélation entre les tests de laboratoire et les expositions dans les conditions réelles. Seuls ceux du CEMAGREF ont montré que les index (taux de dégradation) in vitro et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont significatifs pour prédire le devenir d'un matériau dans son environnement, à condition d'y ajouter au moins une des caractéristiques du climat, du sol (granulométrie du sol) et la durée de l'exposition [17].

II.5.7. Les normes :

Il n'existe pas de normes sur la définition de la biodégradabilité. Toutefois, comme évoqué ci-dessus, il existe des normes pour mesurer la biodégradation et aussi des textes fixant le vocabulaire. En ce qui concerne les matériaux solides, la seule norme qui fait référence actuellement est la norme harmonisée européenne 13432 (NF EN 13432 en France) relative à l'une des exigences de la Directive 94/62/CE "emballages et déchets d'emballage" à savoir la valorisation par compostage et biodégradation. Cette norme ne tient pas compte des déchets d'emballage qui peuvent se trouver dans l'environnement par des moyens incontrôlés (déchets sauvages). Elle arrête 4 critères d'acceptation :

✓ Composition :

La norme établit un taux maximal de solides volatils, de métaux lourds et de fluor acceptables dans le matériau initial.

✓ Biodégradabilité :

Le seuil acceptable de biodégradabilité est d'au moins 90% au total, ou 90% de la dégradation maximale d'une substance de référence.

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



✓ **Désintégration :**

C'est l'aptitude du produit à se fragmenter sous l'effet du compostage. Le seuil de refus est de 10% de la masse initiale au-dessus du tamis de 2 mm.

✓ **Qualité du compost final et écotoxicité :**

Elle ne doit pas être modifiée par les matériaux d'emballage ajoutés au compost et ne doit pas être dangereuse pour l'environnement. La norme impose de réaliser des tests écotoxicologiques sur le compost final et exige une performance supérieure à 90% de celle du compost témoin correspondant [17].

II.5.8. La courbe de croissance microbienne :

Disposant de techniques d'évaluation qualitative et quantitative d'une population microbienne, il est maintenant possible de suivre et d'étudier le phénomène de croissance.

Pour cela, on réalise une culture de type classique, dans laquelle, après ensemencement la croissance se poursuit jusqu'à l'épuisement du milieu, les conditions extérieures de température, en particulier, étant maintenues constantes et favorables au développement du micro-organisme étudié [22].

Les principales phases de croissance microbienne sont représentées dans la Figure II-3

II.5.8.1. La phase de latence

Elle suit immédiatement l'ensemencement du microbe dans le milieu de culture. Il s'agit d'une période d'adaptation au cours de laquelle la cellule synthétise en particulier les enzymes qui lui sont nécessaires pour métaboliser le substrat présent [22].

II.5.8.2. La phase de départ

Lorsque la phase d'adaptation précédente est terminée, on assiste au démarrage de la croissance proprement dite : la reproduction cellulaire commence.

La concentration cellulaire, ou concentration en biomasse : X , augmente, lentement tout d'abord puis vite. La vitesse de reproduction augmente, ainsi que la vitesse spécifique de croissance [22].

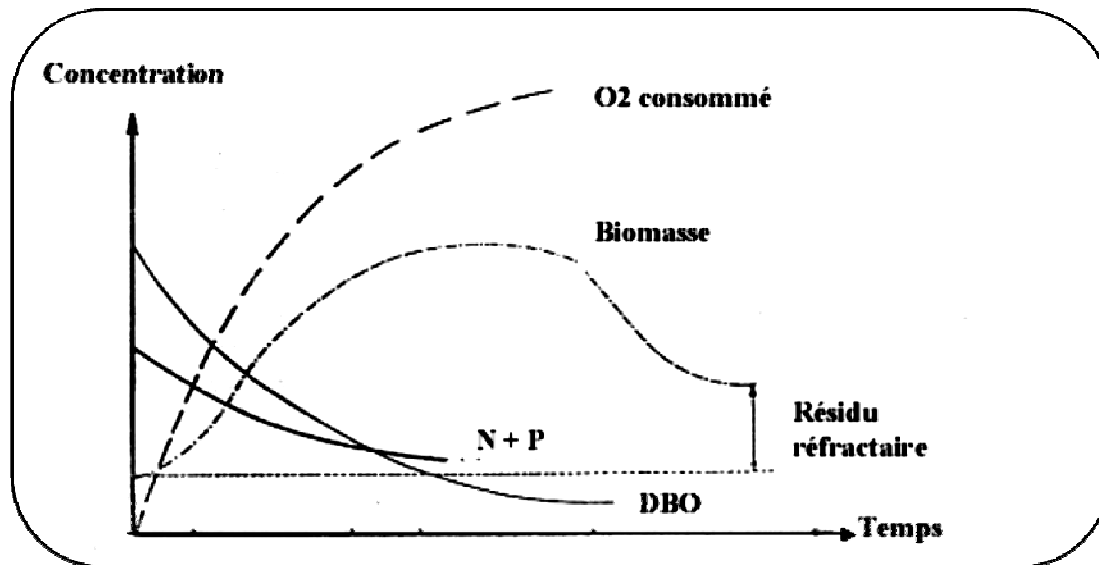


Figure II-3 : Evolution simultanée substrat-biomasse bactérienne en fonction du temps dans les eaux [34].

II.5.8.3. La phase logarithmique ou exponentielle de croissance

Lorsque la vitesse de reproduction cellulaire atteint son maximum, c'est la phase logarithmique ou exponentielle qui commence et qui dure tant que la vitesse de reproduction est constante. Elle peut être évaluée simplement par le temps de doublement de la population microbienne (temps de génération) [22].

II.5.8.4. La phase de ralentissement ou de déclin

Il arrive un moment où la courbe tracée en coordonnées ordinaires présente un point d'inflexion. Cela correspond d'un point de vue biochimique à l'épuisement du milieu de culture du fait de la disparition de un ou plusieurs composés nécessaires à la croissance et dans beaucoup de cas l'accumulation de produits inhibiteurs résultant du métabolisme microbien. X continue d'augmenter après le point d'inflexion [22].

II.5.8.5. La phase stationnaire

X atteint son niveau maximal : X_f . L'augmentation de la concentration cellulaire s'arrête. Les cellules conservent une activité métabolique, leur structure biochimique subit des modifications [22].

II.5.8.6. La phase de décroissance

Le nombre des cellules viables diminue alors du fait de la mortalité dont le taux augmente progressivement et parallèlement la concentration en biomasse décroît par suite de l'autolyse sous l'action des enzymes des cellules elles-mêmes [22].

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



II.5.9. Compostage :

II.5.9.1. Objectifs et principe :

Le compostage est un traitement biologique de déchets organiques permettant de poursuivre un ou plusieurs des objectifs suivants :

- ✓ stabilisation du déchet pour réduire les pollutions ou nuisances associées à son évolution biologique ;
- ✓ réduction de la masse du déchet ;
- ✓ production d'un compost valorisable comme amendement organique des sols.

La mise en œuvre du compostage comporte généralement deux étapes biologiques, auxquelles s'ajoutent des prétraitements et post-traitements éventuellement nécessaires (broyage, mélange avec d'autres produits, tri, etc.) [18].

La première étape biologique, dite de fermentation chaude, répond aux deux premiers objectifs de stabilisation du déchet et de réduction de sa masse. Sa dénomination est en fait un abus de langage puisque le terme « fermentation » désigne en toute rigueur un processus microbiologique anaérobie. Au cours de cette étape, la matière organique la plus facilement biodégradable du déchet est oxydée par des micro-organismes aérobies qui consomment de l'oxygène et libèrent de la chaleur. On assiste donc, si le déchet est suffisamment biodégradable et aéré, et que les pertes thermiques sont réduites, à une élévation de la température qui peut atteindre 80 °C. La durée de cette première étape varie de quelques jours à quelques semaines en fonction de la nature du déchet, des conditions opératoires (aération, etc.) [18].

La seconde étape du traitement, celle-ci ne s'accompagne que d'une faible dégradation de matière et, de ce fait, les besoins en oxygène sont faibles (moins de 0,1 m³ d'air par minute et par tonne de matière sèche) et l'échauffement limité. La température en cours de maturation est donc de l'ordre de 20 à 30 °C [18].

II.5.9.2. Aspects microbiologiques :

Le compostage se caractérise par la grande diversité des micro-organismes impliqués, constitués à la fois de bactéries (dont des actinomycètes) aérobies strictes et facultatives et de champignons (notamment des moisissures). Dans l'immense majorité des cas pour les déchets de biomasse, les micro-organismes nécessaires à la biodégradation sont déjà présents dans le déchet lui-même et il n'est donc pas nécessaire d'envisager une inoculation par des micro-organismes



exogènes. Cependant, pour accélérer le démarrage de la biodégradation en réduisant le temps de latence éventuellement nécessaire à l'adaptation des micro-organismes aux conditions opératoires du traitement, il peut être utile d'incorporer au déchet à traiter une certaine quantité (souvent 10 % de la masse entrante) de compost mûr ou de matière organique ayant déjà subi la première étape de fermentation chaude. Contrairement au cas de la digestion anaérobie, la connaissance des aspects microbiologiques ou biochimiques du traitement ne sont pas indispensable à une bonne maîtrise du compostage. La plupart des micro-organismes impliqués sont en effet robustes et ne s'organisent pas en une chaîne trophique relativement fragile comme c'est le cas en anaérobiose [18].

Chapitre III : Généralités sur Le sol



Chapitre III : Généralités sur le sol

III.7. Introduction :

Le sol est un produit d'interface entre la lithosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et les êtres vivants. Il occupe une place majeure dans la biosphère puisqu'il représente sur les continents un milieu vivant très actif et sert de support direct à d'autres êtres vivants et à l'activité humaine [23].

Il faut environ 100 000 ans pour former un sol rouge méditerranéen sur un mètre d'épaisseur. C'est donc une ressource non renouvelable à l'échelle humaine [24].

Les sols constituent des formations géologiques naturelles qui se sont développés sous des conditions très diverses, tant en ce qui concerne le climat que le matériau d'origine c'est-à-dire la roche mère. D'autre part, ces formations ne sont pas statiques, mais elles évoluent d'une façon constante, à cette évolution participent des mécanismes physiques, chimiques, et biologiques [23].

Les principaux constituants des sols sont : l'air et l'eau, les particules minérales, et la matière organique vivante ou morte. La matière organique provient de la lente décomposition des déchets végétaux et animaux [23].

III.8. Définition :

Le sol est un assemblage dynamique complexe de phases solide, liquide et gazeuse, acquis au cours de son évolution (sous l'influence de variables géologique, biologique, climatiques et hydrologiques) [23]. Les sols sont généralement bien aérés et présentent des zones anaérobies limitées à des microniches. L'existence de conditions anaérobies généralisées découle de faibles possibilités de transfert d'O₂ et/ou d'activités microbiennes respiratoires élevées [24].

III.9. Formation des sols (pédogenèse) :

Elle résulte de l'action des facteurs écologiques abiotiques et biotiques sur les couches supérieures de la lithosphère. La formation des sols commence par la fragmentation de la roche mère suivie d'une seconde étape marquée par la corrosion des minéraux présents. Celle-ci résulte de processus complexes : oxydation, réduction, hydratation, hydrolyse,...etc [25].

III.10. Constituants du sol :

Le sol est un système complexe constitué de quatre phases : phase aqueuse, phase gazeuse, phase solide organique et une phase solide inorganique.

La phase liquide forme la solution du sol. Elle provient à la fois, de la pluie, des apports par



l'homme et de la composition de la roche et des matières organiques. Les constituants gazeux contenus dans les cavités du sol peuvent provenir de l'air extérieur, de la vie des organismes, ou de la décomposition des matières organiques. La présence des constituants organiques dans le sol dépend de leurs propriétés (solubilité, volatilité...) qui varient dans de larges proportions dans ces phases. La taille des pores et les propriétés de l'eau et de l'air dans ces pores sont des facteurs qui affectent la mobilité des contaminants en surface ou en profondeur dans un sol spécifique. La matière inorganique est constituée principalement d'éléments minéraux (sable, schiste,...) et particulièrement de l'argile qui se trouve dans la plupart des sols. La partie solide (minérale) ionisée joue un rôle important dans l'immobilisation des constituants organiques dans le sol [26].

III.11. Qualité des sols :

La connaissance des paramètres physico-chimiques et des méthodes d'échantillonnage des sols fait partie de l'ensemble des informations dont doivent disposer tous ceux qui sont amenés à évaluer la qualité des sols.

Dans ce contexte, les données résultant des essais réalisés pour mesurer ces paramètres doivent être acceptées par tous les partenaires concernés : pouvoirs publics, industriels, laboratoires, agriculteurs, ... Il en découle la nécessité de la mise au point de méthodes d'analyses qui permettent à tous ceux qui sont chargés d'effectuer les expérimentations et de prendre des décisions, de disposer de références communes sur la base desquelles ils peuvent reconnaître mutuellement les résultats et les comparer.

C'est pour répondre à ce besoin qu'AFNOR conduit, avec l'aide des spécialistes, des travaux ayant pour objet la normalisation de méthodes de référence pour l'analyse des sols. Par ailleurs un besoin de normalisation sur les sols pollués et l'évaluation des sites se fait actuellement de plus en plus pressant tant au niveau français qu'au niveau international [27].

III.12. Propriétés du sol :

Nous présentons quelques aspects importants concernant les propriétés des sols qui sont nécessaires à la compréhension des autres chapitres et qui font des sols un véritable réacteur physico-chimique et un milieu tampon.



III.6.2. Les propriétés chimiques des sols :

Les principales propriétés chimiques du sol sont la capacité d'échange et le pH.

III.12.1.1. La capacité d'échange :

La dégradation des matières organiques mortes du sol donne ce qu'on appelle "des composés humiques", ces composés sont chargés négativement. Ces charges négatives sont non équilibrées, trouvent des charges argileuses qui sont aussi négatives, elles se lient par l'intermédiaire des cations : Al^{3+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , sous formes de micelles, ou complexes argilo-humique.

Donc, la capacité d'échange du sol est définie comme le pouvoir que possède le complexe argilo-humique de fixer énergiquement à la surface des ions minéraux provenant de la solution du sol.

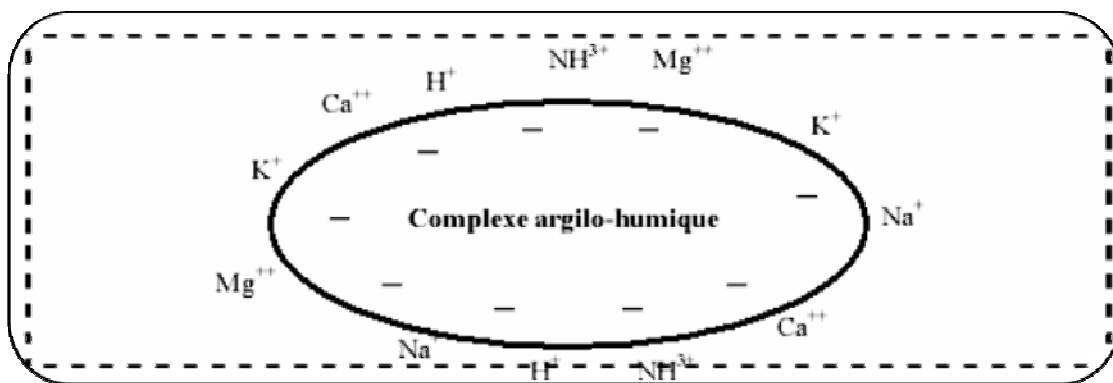


Figure III.1 : rétention des cations par les micelles du complexe argilo-humique [25].

La quantité de cations adsorbés sur la surface des complexes argilo-humiques par unité de masse de sol, dans les conditions de neutralité chimique, est presque constante et indépendante de l'espèce de cation, elle est en général connue sous le nom de capacité d'échange cationique. Cette dernière varie d'un sol à un autre, d'une valeur nulle jusqu'à 0,60 meq/gr [35].

III.12.1.2. Le pH des sols :

Selon la nature du pH de l'eau interstitielle, on distingue des sols acide ($\text{pH} < 7$), neutre ($\text{pH} = 7$), basiques ($\text{pH} > 7$). Le pH des sols dépend du CO_2 , de la concentration et de la proportion relative des sels minéraux, et aussi des molécules organiques dissoutes dans cette eau de rétention.

Le degré d'acidité ou l'alcalinité d'un sol dépend de la teneur relative en calcium et en gaz carbonique.



Le pH est aussi abaissé par les acides organiques libres produits par la biodégradation microbienne.

Un facteur essentiel qui contrôle le pH des sols tient en l'existence d'une fraction colloïdale régulant les échanges d'ions, cette fraction est constituée par des micelles, édifices composites résultant de l'association de particules argileuses et de composés humiques insolubles produits par la dégradation des matières organiques mortes qui est le complexe argilo-humique des sols [25].

III.6.1.2.2. Mesure du pH :

Dans la gamme des mesures disponibles pour caractériser un sol à un instant donné, la détermination du pH (potentiel de l'ion H^+) est sans doute la plus synthétique et l'une des plus utilisées.

Il faut aussi garder à l'esprit que ce que l'on appelle « pH d'un sol » ne représente que le pH d'une solution en équilibre avec le sol. Du point de vue pédologique, la mesure du pH d'un échantillon de sol est une appréciation globale. Le référentiel pédologique (INRA, 1995) propose la classification suivante pour le spectre du pH :

Tableau III.1: classification pour le spectre de pH.

pH	Inférieur à 3,5	Hyper-acide
	Entre 3,5 et 5,0	Très acide
	Entre 5,0 et 6,5	Acide
	Entre 6,5 et 7,5	Neutre
	Entre 7,5 et 8,7	Basique
	Supérieur à 8,7	Très basique

Au plan agronomique, le pH est d'abord un indicateur de l'état de fertilité d'une terre ; il renseigne sur sa dégradation chimique éventuelle [23].

III.6.1.2.3. Mesure du pH sur les suspensions du sol :

Les spécifications sont variables pour le rapport sol/solution, en raison de la diversité du matériau. En France, la norme expérimentale AFNOR X-31-103 (1988) préconise le rapport 1/(2,5) (sol/eau). La norme internationale NF ISO 10390 (1994) préconise un rapport 1/5 [23].



III.12.1.3. Éléments minéraux :

III.6.3.3.1. Le phosphore :

Il représente un élément indispensable pour tous les êtres vivants, il est présent dans les sols à l'état de phosphates, d'acide phosphorique lié aux micelles du complexe absorbant argilo-humique [25].

Le phosphore est un élément majeur relativement peu abondant de la pédosphère, mais il joue un rôle fondamental en agronomie et en biogéochimie. Il existe dans tous les organismes vivants. Il est capable de se lier à C, N, O, Al, Fe, Ca. Il participe aux processus fondamentaux de transferts d'énergie [23].

III.6.3.3.2. L'azote :

L'azote sous forme nitrique représente un élément minéral dont la disponibilité est la plus importante pour le développement des autotrophes. Le cycle de l'azote dans les écosystèmes terrestres est très complexe [25].

C. Forme de l'azote minéral :

✓ Ammonium, nitrites et nitrates :

La dégradation de la matière organique azotée aboutit aux sels ammoniacaux qui s'oxydent en nitrates et nitrites, sous l'influence des bactéries nitrifiantes. Dans les sols, les sels ammoniacaux sont en partie libres, mais sont le plus souvent adsorbés sur le complexe organo-minéral et ne sont pas directement extractibles à l'eau, contrairement aux nitrates qui sont très solubles [23].

D. Micro-organismes fixateurs d'azote :

Une forme de symbiose très répandue tient en l'association d'un organisme unicellulaire avec une plante supérieure ou un animal. La symbiose de certaines phanérogames avec des micro-organismes fixateurs d'azote est un phénomène bien connu qui présente une importance considérable dans le fonctionnement des écosystèmes terrestres ou aquatiques [25].

III.12.1.4. Matière organique des sols :

La matière organique joue un rôle prépondérant dans la pédogenèse et modifie de manière drastique les propriétés physiques, chimiques et biologiques du sol (structure, plasticité, couleur...).



Les processus fondamentaux d'évolution mettent en jeu des phénomènes de minéralisation et d'immobilisation, notamment du carbone et de l'azote. La minéralisation permet la transformation des résidus organiques en composés minéraux utilisables par la flore et les micro-organismes. L'immobilisation représente la transformation de la matière organique en composés de poids moléculaire élevé plus stables, en composés organo-minéraux et la fixation dans les espaces interfoliaires des argiles [23].

III.6.4. Les propriétés physiques des sols :

Les principaux facteurs édaphiques sont constitués par la texture et la structure des sols. Leur hydrométrie, leur teneur en élément minéraux [25].

III.6.2.3. Texture des sols :

Tous les sols comportent deux fractions distinctes, l'une minérale, l'autre organique, intimement mélangées en un complexe organo-minéral. La texture dépend de la nature des fragments de roche mère ou de minéraux provenant de sa décomposition.

Il existe plusieurs classifications granulométriques des éléments constitutifs des roches meubles, des sédiments, et des sols [25].

Tableau III.2: Classification Granulométrique des Éléments des Sols.

Élément	Classification Géologique et Hydrologique	Classification Pédologique (écologique)
Cailloux	> 16 mm	> 20 mm
Graviers	2 à 16 mm	2 à 20 mm
Sables <ul style="list-style-type: none"> grossiers moyens fins 	0,5 à 2 mm 0,25 à 0,5 mm 0,06 à 0,25 mm	0,5 à 2 mm 50 μ à 0,5 mm 20 μ à 50 μ
limons	2 à 60 μ	2 à 20 μ
Argiles	< 2 μ	< 2 μ

La texture des sols présente une grande importance agronomique car elle joue un rôle déterminant dans la fertilité, donc pour la productivité des cultures et de façon plus générale pour l'ensemble de celle de tous les écosystèmes terrestres car c'est d'elle que dépend pour une grande part la circulation de l'eau dans les sols [25].



III.6.2.4. Structure des sols :

L'architecture des sols dépend de l'état des particules qui les constituent. Le sol est formé d'éléments solides parmi lesquels se répartissent de l'air et de l'eau, la partie solide du sol est composée d'éléments de taille variée allant de fragments grossiers aux particules très fines dites colloïdales [25].

III.6.5. Les caractéristiques biologiques du sol :

Les sols contiennent en général un large éventail de micro-organismes (algues, protozoaires, champignons, levures et bactéries) qui vont réaliser la biodégradation des composés organiques. Les agents les plus actifs sont les bactéries et de plus ces dernières sont les moins limitées par les conditions d'aération. Cependant, pour réaliser la métabolisation, il faut que le nombre de bactéries soit supérieur à 1000 colonies/g de sol. La détermination des caractéristiques biologiques du sol, repose sur [26]:

- ✓ un isolement et un dénombrement des souches autochtones du sol ;
- ✓ Une identification des souches isolées à partir de l'observation macroscopique des colonies, et l'observation microscopique après coloration gram.

III.6.3.4. Rôle des êtres vivants dans les sols :

Les êtres vivants jouent le rôle essentiel à la fois dans la formation du sol et dans son fonctionnement. On peut dire que grâce à la quantité et à la diversité des êtres vivants présents, le sol va constituer un véritable réacteur biologique. L'un des processus principaux concerne évidemment la dégradation de la matière organique et les grands cycles qui en dépendent directement comme celui du carbone et de l'azote [28].

III.6.3.5. Action des bactéries :

les microorganismes, et plus spécialement les bactéries, sont responsables d'un certain nombre de réactions biochimiques essentielles à la surface du globe et en particulier de la plupart des réactions d'oxydo-réduction qui leur apportent d'ailleurs souvent l'énergie qui leur est nécessaire. La première de ces réactions correspond à l'oxydation des composés carbonés qui conduit à la minéralisation de la matière organique et en phase finale à la formation de CO₂. Les caractéristiques physiques (température, eau, oxygène) déterminent la variabilité du fonctionnement biologique au cours de l'année et au sein des profils des horizons [28].



III.6.3.6. Les facteurs climatiques de variation de l'activité microbienne du sol :

- ❖ **Facteurs climatiques** : l'humidité et la température du sol sont des facteurs dominants de l'activité microbienne [36].
- ❖ **Influence de la saison** : l'humidité et la température sont deux facteurs essentiels dont la combinaison oriente l'intensité saisonnière de l'activité microbienne [36].

III.11. La biodégradation dans les sols :

Très peu d'expérimentations ont été consacrées à la biodégradation dans les sols. Elle est en effet beaucoup plus complexe que dans une usine de compostage où les paramètres environnementaux de température et de moisissure sont relativement maîtrisés. Les sols, pour leur part, présentent des caractéristiques très variées qui rendent la mise en place de protocoles d'évaluation particulièrement délicate.

Pour parvenir à l'élaboration de ces protocoles, de nombreux problèmes doivent être résolus. Il faut [29]:

- déterminer les conditions d'utilisation d'un produit. Celui-ci doit être à la fois suffisamment résistant pour permettre une utilisation le temps nécessaire, et suffisamment dégradable pour pouvoir se désintégrer dans le sol sans changement de conditions chimiques et physiques.
- tenir compte, dans les tests de normalisation, des caractéristiques des sols qui peuvent varier considérablement, de même que les paramètres environnementaux. L'idéal serait de trouver un sol représentatif, s'il en existe, afin d'étudier l'importance des paramètres environnementaux.
- prendre en considération l'histoire du matériau : un film exposé au soleil peut avoir subi une photodégradation qui influe sur la biodégradation.



III.12. Contamination du sol :

Le déversement de produits toxiques tels que certains produits à base de boue peut entraîner un changement des propriétés physico-chimiques du sol tel qu'une augmentation de son alcalinité par la simple présence d'ions sodium échangeable. Ce changement survenu au sein même du sol sera tel qu'il n'assurera plus son rôle de milieu de croissance pour les végétaux [30].

III.13. Décontamination du sol :

Les contaminations des sols par des matières organiques résultant d'accidents ou de négligences, ont des conséquences importantes sur l'environnement.

Si la décision de décontamination est effectivement prise, quelle technique ou méthode de dépollution faudra-t-il choisir ?

Selon P. Lecomte, on distingue cinq groupes de méthodes [30] :

- ✓ Les méthodes physiques par évacuation de la pollution, où le principe de la méthode consiste à extraire par voie physique la pollution du milieu où elle se trouve ; elles s'adressent aussi bien aux milieux contaminés solides (sols) que liquides.
- ✓ Les méthodes physiques par piégeage de la pollution, où, à l'inverse du groupe qui précède, on immobilise physiquement la pollution sur place, soit en la confinant, soit en la stabilisant. L'objectif général commun à toutes méthodes par piégeage, consiste à bloquer une pollution à l'endroit où elle s'est répandue dans le milieu naturel ; et à empêcher qu'elle ne s'étende davantage.
- ✓ Les méthodes chimiques ou électrochimiques qui feront appel à un principe réactionnel (action d'un solvant, d'un acide,...) pour enlever ou transformer la contamination. Cette technique consiste à provoquer la réaction (oxydation, réduction, déchloration,...) des polluants avec certains réactifs qui génèrent des composés moins toxiques.
- ✓ Les méthodes thermiques, où le principe sera de porter le matériel pollué à haute température pour le détruire, l'extraire ou au contraire l'immobiliser. Entre autres : les techniques d'incinération, la désorption thermique, la pyrolyse,...
- ✓ Les méthodes biologiques qui s'appuieront sur l'aptitude des microorganismes (bactéries, champignons, végétaux supérieurs) à effectuer une grande diversité de réactions biochimiques qui se traduisent par la production de biomasse, c'est-à-dire de corps cellulaires, et par la dégradation des polluants, et donc suppression de la cause de pollution.



Indépendamment de la technologie utilisée, on peut concevoir trois modes de fonctionnement des opérations de dépollution, qui seront appelés « principes d'application du traitement ».

III.14. Conclusion :

Les caractéristiques (physiques, chimiques et biologiques) du sol ont une influence importante sur la biodégradation et le taux de biodégradation des substances polluantes (textiles, emballages, plastiques, lubrifiants, détergents, médicales...).

Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale



Chapitre IV : Méthodologie Expérimentale

IV.1. Introduction :

Les études concernant la biodégradation en sol naturel ou en compost sont bien décrites dans la littérature [37].

La méthode d'essai permet de déterminer la biodégradabilité ultime et la désintégration d'un matériau d'essai dans des conditions optimales du point de vue de l'oxygène présent, de la température et de l'humidité, pendant une durée d'essai [31]. Le test **respirométrique** est la méthodologie choisie pour mettre en place une étude comparative de la biodégradabilité entre l'huile de tournesol époxydée (**HTE**) et de l'huile de soja époxydée (**HSE**). Le test utilisé a pour but, l'étude comparative de la biodégradabilité des deux huiles époxydées.

L'influence de ces substrats sur la **biomasse bactérienne** est analysée par un dénombrement de la flore totale sur milieu solide. Une analyse IFTR des échantillons après essai de Respirométrie a été éventuellement effectuée.

IV.2. Produits utilisés :

❖ Substances d'essai (substrats organiques) :

✓ Huile de tournesol époxydée (HTE) :

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 (résine cationique comme catalyseur) échangeuse d'ion Amberlite IR 120 le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,2 % [3].

✓ Huile de soja époxydée (HSE) : c'est un produit commercial fabriqué par la société Akdniz Kinga (Turquie). Son taux d'oxygène oxyrane est de 6 %.

Les formules semi-développées de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de soja époxydée sont respectivement les suivantes :

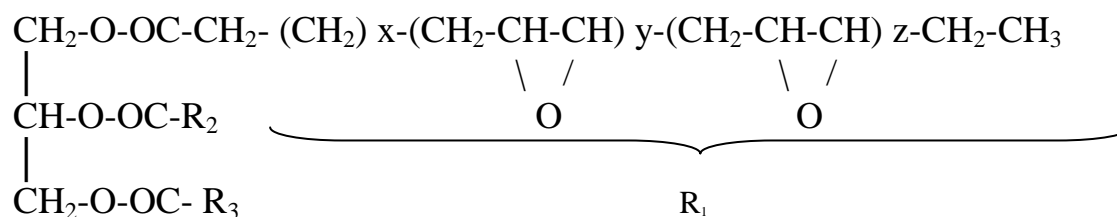


Schéma IV.1. Formule chimique de l'HTE.

R_2 et R_3 sont des chaines d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différentes de R_1 du point de vue du nombre de groupements époxy présents.

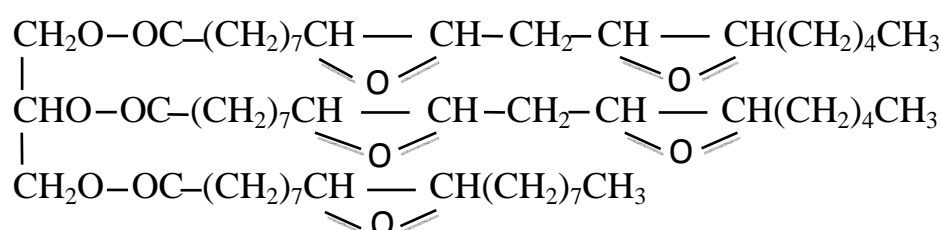


Schéma IV.2. Formule chimique de l'HSE.

❖ **Le sol :**

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**. Ce sol est tamisé avant utilisation. Les particules doivent avoir une taille inférieure à 2 mm.

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

Dans notre cas, le sol a un rapport C/N= 36.81 qui répond au critère de validité qui est compris entre 10/1 et 40/1.

IV.3. Méthodes d'analyse :

IV.3.1.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 [32].



IV.3.2. Carbone organique totale (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** [32]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.2.

IV.3.3. Azote total (méthodes 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 [32]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.3.

IV.3.4. Phosphore assimilable (méthode Olsen) :

L'extraction d'acide phosphorique, dans cette méthode, 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 provoque, par la chaleur, le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates [32]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.4.

IV.3.5. pH du sol :

La mesure du pH d'une suspension de sol dans l'eau (noté pH H_2O) rend compte de la concentration en ions H_3O^+ 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 H_3O^+ échangeables [32]. Le mode opératoire est décrit en annexe B.1.1

IV.4. Test de Respirométrie :

IV.4.1. Critères de validité :

Pour la biodégradation en sol, il existe des critères de validité tels que :

- Le dégagement du CO_2 par le sol blanc, c'est-à-dire du sol seul, doit être inférieur à 20 % de la valeur moyenne du CO_2 dégagé par les autres échantillons.

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.



- 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 de CO₂ ne soit pas masqué par celui du sol. En pratique, une masse supérieure à 0,5 mg d'échantillon par gramme du 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 [33].

IV.4.2.Principe de la Respirométrie :

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 de 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, champignon) d'un sol. Sa mesure constitue le meilleur test de l'intensité des processus oxydatifs et par la même, de la vie dans le sol.

L'activité des micro- organismes s'accompagne d'une consommation d'oxygène et d'une production concomitante de CO₂ [20].

IV.4.3.Dispositif d'incubation :

Dans des erlenmeyers de 250 ml, on introduit 50 g du 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 IV.1.



Figure IV-1 Schéma du dispositif d'incubation

Tableau IV.1. Eléments constituant le dispositif de déplacement du CO₂

Echantillon d'étude	vide	Sol blanc (témoin)	Sol+HTE	Sol +HSE
Nombre de répétition (erlenmeyers)	02	03	03	03

IV.4.4. 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) [38]. Il est donné dans la figure IV.2.

Le dispositif est composé de :

Une pompe d'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 du 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 (voire le dispositif de déplacement du CO₂ dans la **figure : IV-2**).

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).



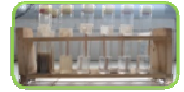
Figure IV-3 Schéma de dispositif de captage du CO₂

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

$$\% \text{ de biodégradation de substrat} = \frac{\text{CO}_2\text{sol} + \text{substrat} - \text{CO}_2\text{sol}}{\text{CO}_2\text{th}} \times 100 \quad (\text{IV.1})$$



Figure IV-2 : Dispositif de déplacement de CO₂



Où

CO₂ sol+substrat : est la quantité cumulée de CO₂ libérée par le mélange sol- substrat en mg par récipient ;

CO₂ sol : est la quantité moyenne de CO₂ libéré par le sol blanc en mg par récipient ;

CO₂th : est la teneur théorique de CO₂ susceptible d'être produit par le matériau d'essai (substrat) en mg par récipient. Elle est calculé par la formule [31];

$$\text{CO}_2 \text{ th} = M_{\text{TOT}} \times C_{\text{TOT}} \times \frac{44}{12} \quad (\text{IV.2})$$

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 moléculaire et atomique relatives du dioxyde de carbone et du carbone, respectivement [31].



IV.5. Extraction au SOXHLET :

Le dispositif d'extraction est représenté sur la figure IV.5.

On distingue trois parties dans le montage :

- ✓ Le ballon qui contient le solvant (la quantité de solvant est 5 à 10 fois la quantité de l'échantillon solide à extraire).
- ✓ L'extracteur de SOXHLET : assure le meilleur contact possible entre le solvant et le solide placé dans la cartouche.
- ✓ Un réfrigérant à eau.

Le solide (sol avec ou sans substrat) à extraire est placé dans une cartouche (cartouche d'extraction). Le solvant (chloroforme), contenu dans le ballon, est porté à ébullition par un chauffe-ballon, ce qui le transfère dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée d'extraction est fixée à 7 heures

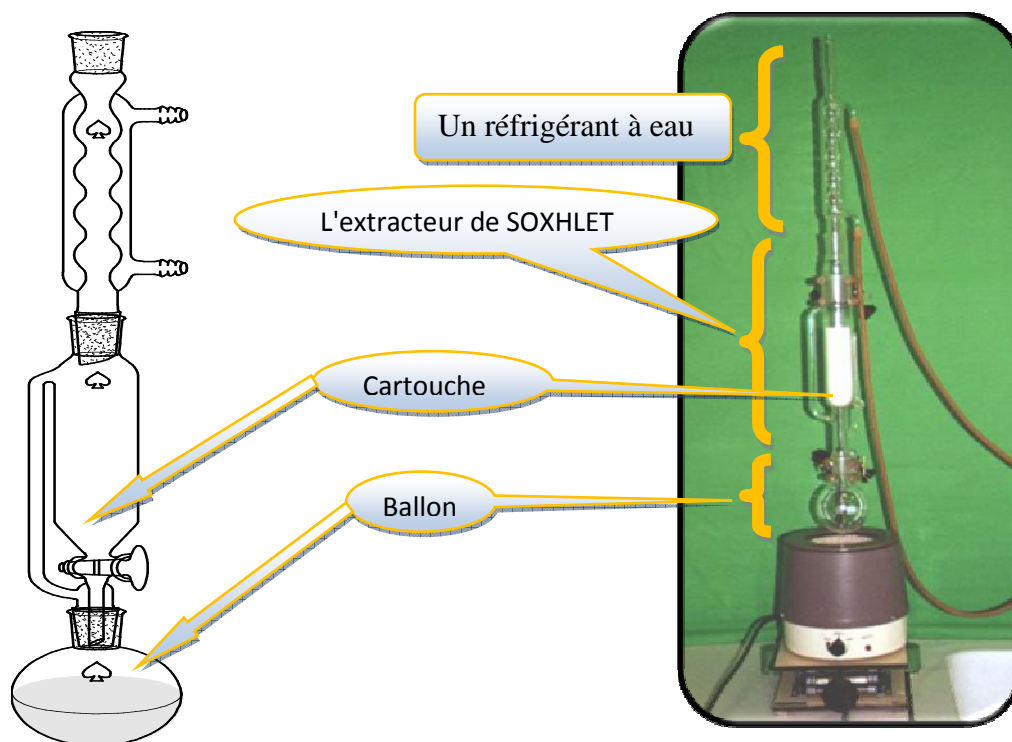


Figure IV-4 : schéma de l'extracteur de SOXHLET

L'extrait est analysé par : Infra rouge (IR).



IV.6. Biomasse microbienne :

Cette partie a été réalisée afin de comparer la biomasse microbienne dans le sol enrichi par l'HSE et celui enrichi par l'HTE à la fin de l'essai de respirométrie.

Pour cela on doit procéder par la méthode de dénombrement sur boîtes de pétries (milieu solide),

❖ Dilution et ensemencement :

On opère à partir de l'échantillon mère (1 g du sol dans 10 ml d'eau physiologique), sur lequel on effectue des dilutions successives jusqu'à 9.

La dilution s'effectue de la façon suivante (**figure IV-6**):

On répartit stérilement 9 ml de diluant (eau physiologique) dans une série de tubes, après avoir homogénéisé par agitation la suspension mère (au 1/10). On en transfère 1 ml dans le tube n° 1 à l'aide d'une pipette de 1 ml après avoir homogénéisé le contenu du tube n°1,

Et à l'aide de la même pipette on introduit 1 ml dans un (01) ou deux Boîtes Petri (de la dilution -1),

On en transfère 1 ml dans le tube n°2 à l'aide d'une autre pipette et ainsi de suite.

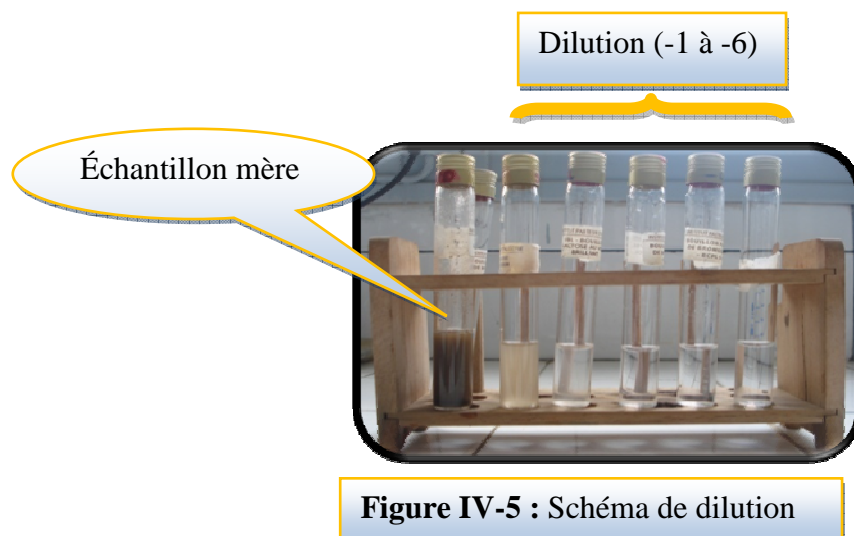


Figure IV-5 : Schéma de dilution

❖ Incubation :

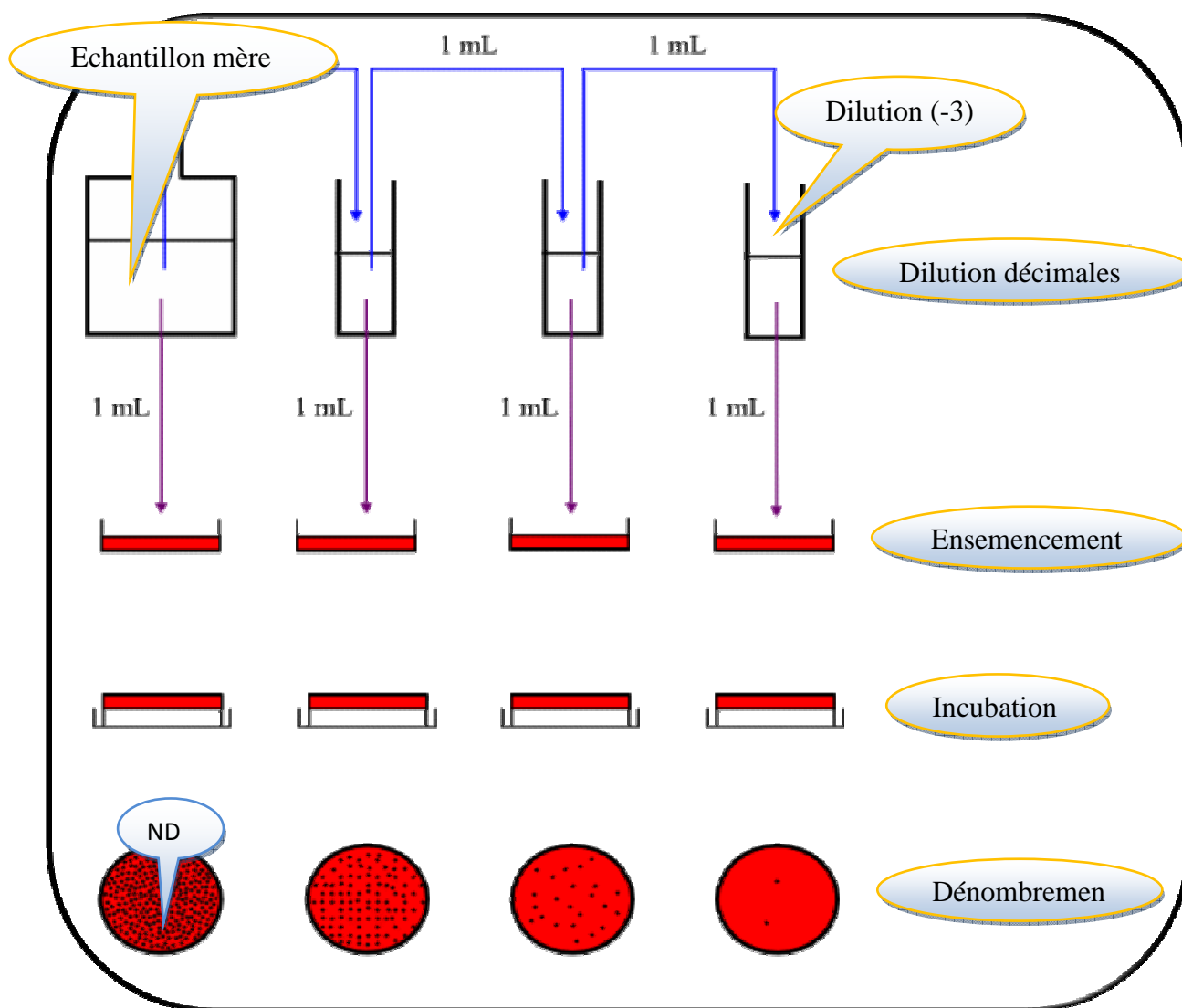
L'incubation des échantillons se fait dans l'étuve à 37 °C.

❖ Lecture ou dénombrement :

Après 24 ou 48 h d'incubation on fait le dénombrement des germes totaux (flore totale).

✓ **Figure IV-7.a** : représente une boîte de pétri avant incubation.

✓ **Figure IV-7.a** : représente une boîte de pétri après incubation.



ND ; non dénombrable.

Figure IV-6 : illustre le schéma général du protocole de dénombrement.



Figure IV-7.a Boîte de pétri avant incubation



Figure IV-7.b Boîte de pétri après incubation

Mémoire de PFE: Etude de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées.

Chapitre V : Résultats Obtenus et Discussion



Chapitre V : Résultats Obtenus et Discussion

V.3. Caractérisation du sol utilisé :

V.1.4. pH du sol :

Le pH du sol utilisé est de : 6,85

V.1.5. Caractéristiques du sol utilisé :

Tableau V-1: regroupe Les 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)	36,8085
Phosphore assimilable : P ₂ O ₅ (ppm)	43,15
Biomasse initiale N ₀	4 10 ⁸ bactéries/g du sol

V.1.6. Composition du sol utilisé :

Tableau V-2 : 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



V.2. Résultats du test de Respirométrie :

V.2.1. Production quotidienne de CO₂ :

Les courbes de production journalière de CO₂ obtenues après 31 jours d'incubation sont représentées dans la figure V-1.

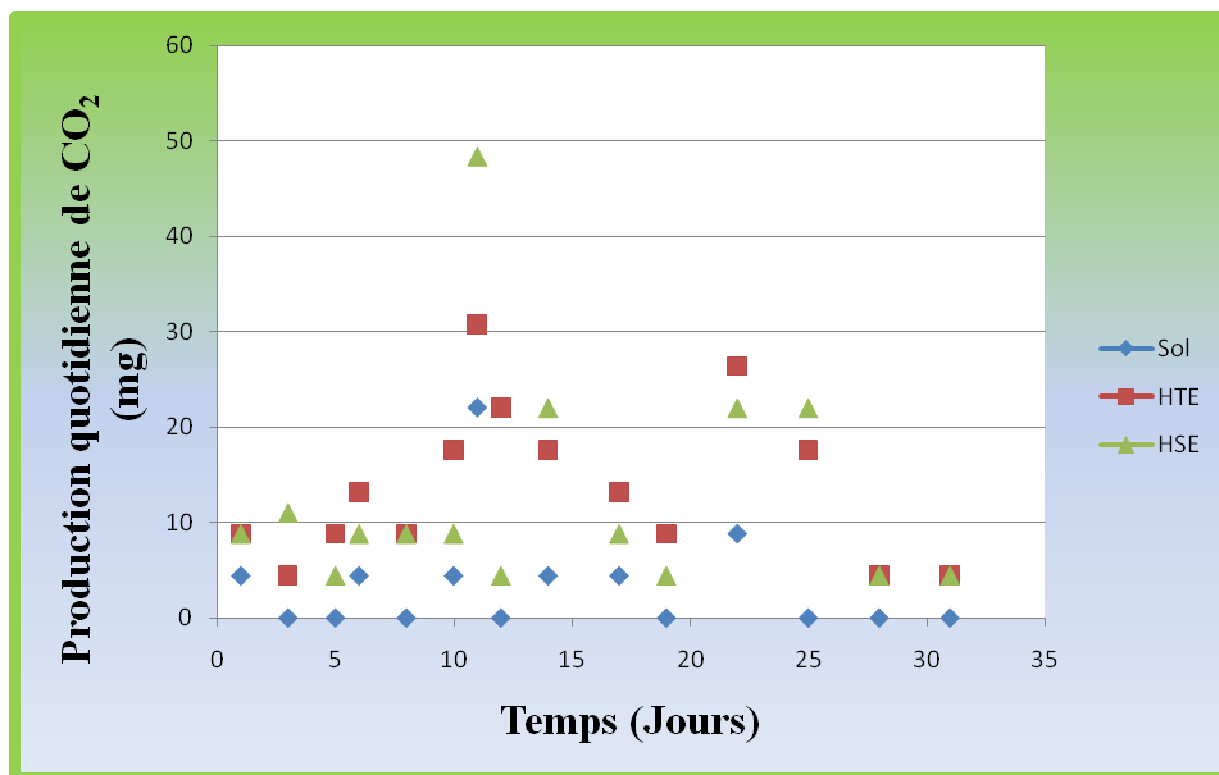


Figure V-1 : La production quotidienne de CO₂.

Les courbes de production quotidienne de CO₂ montrent que dans les sols ayant reçu les huiles (HTE et HSE) l'activité respirométrique se déroule selon trois phases :

- Une première phase dans laquelle on observe un dégagement de CO₂ et qui correspond à la dégradation des substances les plus labiles ;
- A partir de dixième (10) jour, s'entame la phase de décroissance de l'activité biologique, du fait de la diminution des composés facilement métabolisables, suivie au dix-neuvième (19) jour par une petite reprise qui s'étale jusqu'au vingt deuxième (22) jour ;
- Une troisième et dernière phase à partir du vingt deuxième (22) jour pendant laquelle la minéralisation continue mais lentement et se caractérise par un faible dégagement de CO₂ lié à la biodégradation des substances les plus résistantes.



L'examen de ces courbes montre que la production atteint un maximum au onzième jour pour les sols enrichis en HSE ou HTE, puis elle décroît rapidement. D'après la figure V-1, on peut comparer la biodégradation des sols enrichis avec celle du sol non enrichi, et on peut noter que les microorganismes commencent à dégrader les substrats à partir de huitième (8) jour et finissent au vingt quatrième (24) jour.

V.2.2. 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 V-2.

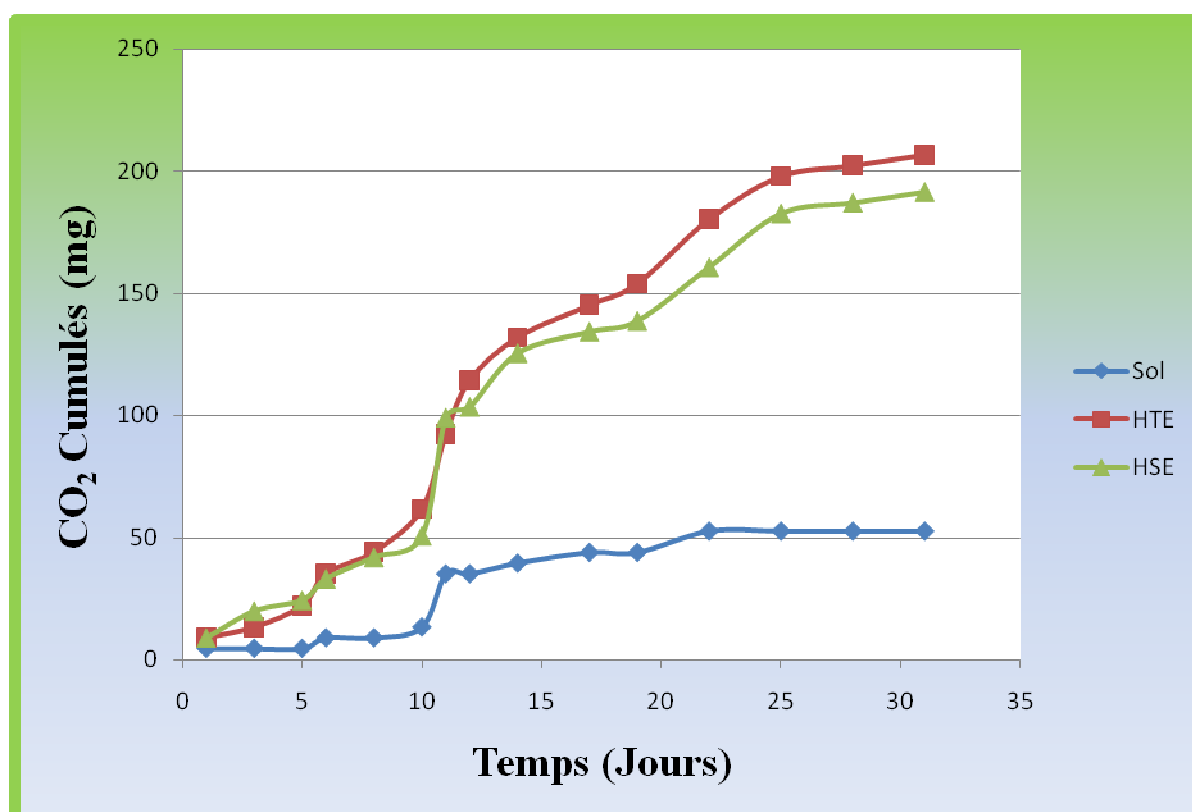


Figure V-2 : La production cumulée de CO₂.

- ✓ Ces résultats montrent que le dégagement de CO₂ cumulé est beaucoup plus élevé dans les cas du sol enrichi en HTE et en HSE que dans le cas du sol témoin.
- ✓ Donc l'activité biologique n'est pas inhibée en présence de ces substrats.



V.2.3. Les taux de biodégradation :

La quantité de carbone organique engagée dans le sol dans le processus de biodégradation varie en fonction du temps et de la matière organique (HTE, HSE dans notre cas) contenue dans le sol.

Le taux de biodégradation est calculé selon la formule VI.1 :

Les courbes de la figure V-3 présentent trois phases de croissance bactérienne [33] ;

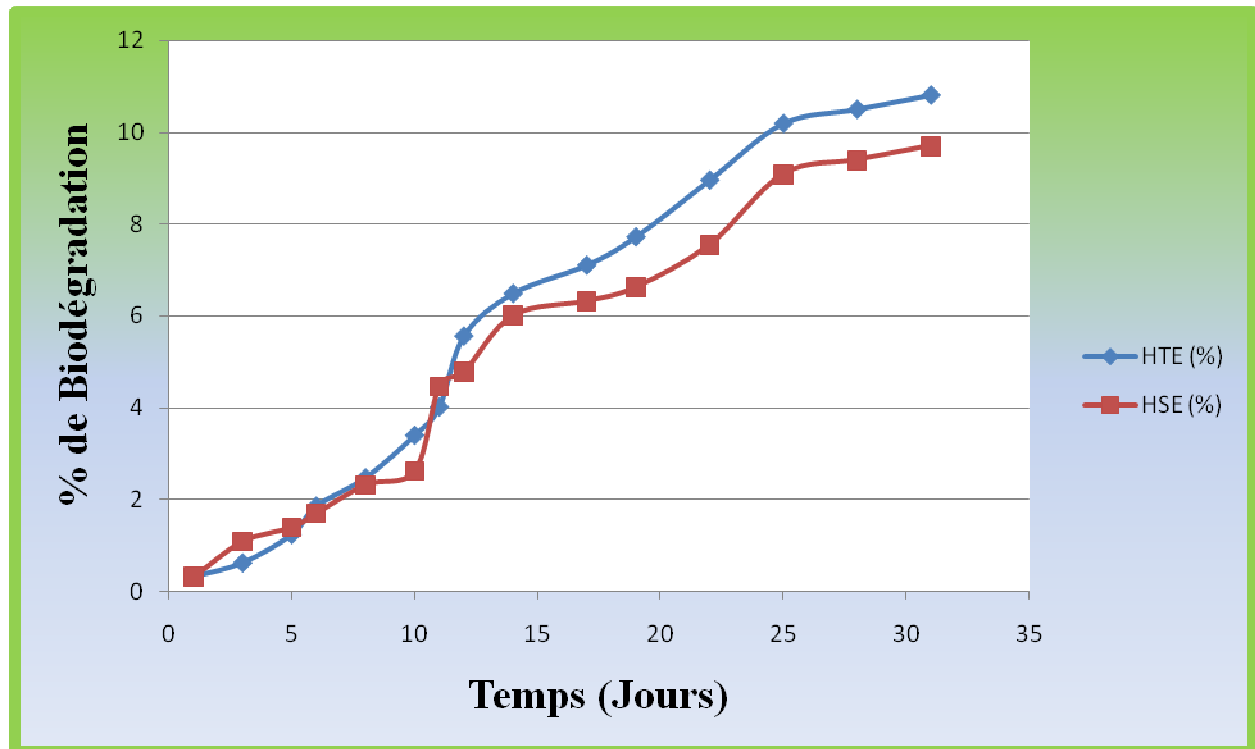


Figure V-3 : pourcentage de la ²biodégradabilité de CO₂.

- ✓ La phase de latence qui s'étale jusqu'au dixième (10) jour. C'est la phase d'adaptation des microorganismes.
- ✓ La phase de dégradation : entre le onzième (11) jour et le vingt cinquième (25) jour pour la biodégradation des deux substrats.
- ✓ La phase stationnaire après le vingt cinquième jour où le dégagement de CO₂ devient pratiquement stable et la population bactérienne ne dégrade pas les substrats

Les résultats de taux de biodégradation montrent qu'après 31 jours d'incubation, le taux de biodégradation du carbone organique de l'HTE est plus élevé que celui de l'HSE. En effet, la minéralisation de l'HSE est de l'ordre de 9,70 %, alors que celle de l'HTE est de 10,80 %.



V.3. Résultats de la biomasse microbienne:

Les résultats relatifs au dénombrement de la microflore totale du sol sont représentés dans la figure V-4.

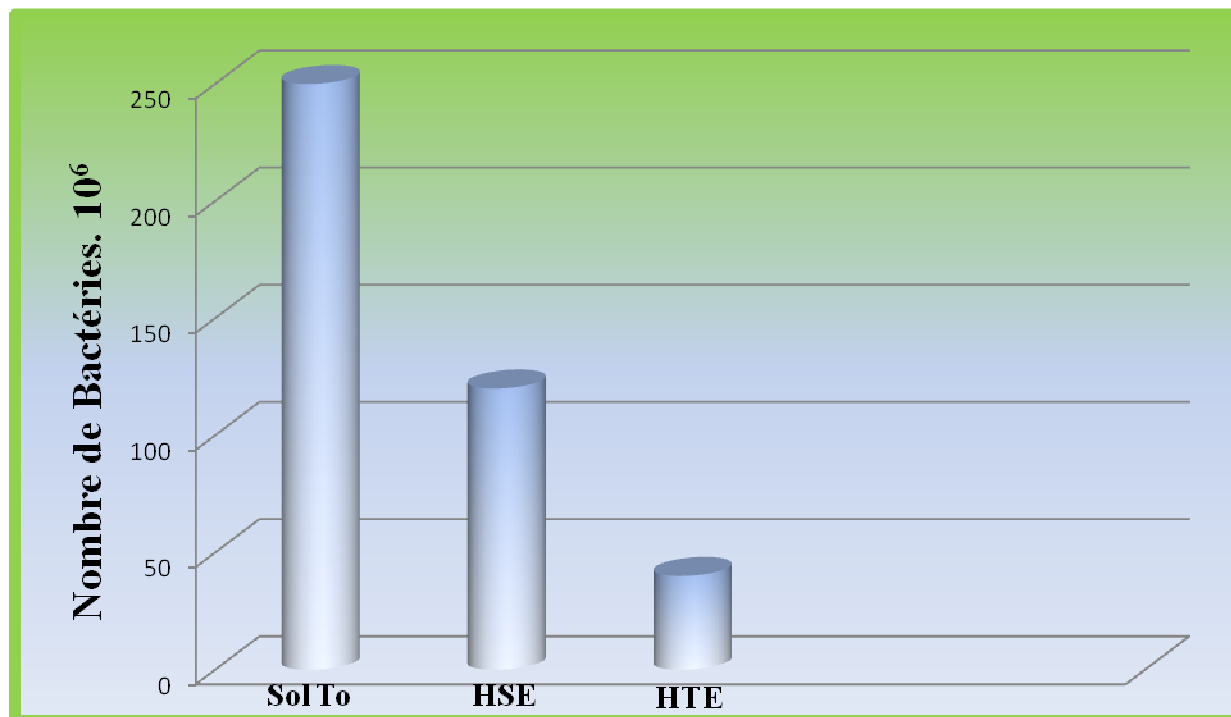


Figure V-4 : La biomasse microbienne du Sol T₀, Sol + HTE, sol + HSE après 31 jours d'incubation.

✓

Sol T₀ : sol après incubation.

Sol T₀ :

Dans ce cas, la population bactérienne est de $240 \cdot 10^6$ ce qui veut dire que les bactéries ont un développement optimal à une température comprise entre 30 et 37 °C,

Sol + HTE :

L'examen des résultats du dénombrement indique que le nombre de germes dans le traitement du sol seul est de $240 \cdot 10^6$ germes/g de sol, alors que pour le sol enrichi en HTE il est de $40 \cdot 10^6$ germes/g de sol. De ceci, on déduit que le nombre de bactéries est de 6 fois supérieur dans le sol seul que dans le sol enrichi en HTE.

Sol + HSE:

La population bactérienne dans le sol enrichi en HSE est de $120 \cdot 10^6$ germes/g de sol. Donc le nombre de bactéries est de 2 fois supérieure dans le sol seul que dans le sol enrichi en HSE.



V.4. Résultats du dosage des éléments nutritifs :

Les résultats du dosage des éléments nutritifs du sol sont représenté sur le tableau suivant :

Tableau V.3 : Résultats du dosage des éléments nutritifs.

	Élément	Sol T ₀	HTE	HSE
Avant Incubation	N (%)	0.047	0.047	0.047
	P (ppm)	43.15	43.15	43.15
Après Incubation	N (%)	0.004	0.0009	0.009
	P (ppm)	21.08	22.84	22.75

Ces résultats montre qu'il y a eu assimilation des éléments nutritifs après 31 jours d'incubation.

V.5. Application de la spectroscopie infra rouge :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure suivante permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée (HTE) utilisée dans notre étude et que nous avons résumées dans le tableau V.2 [39].

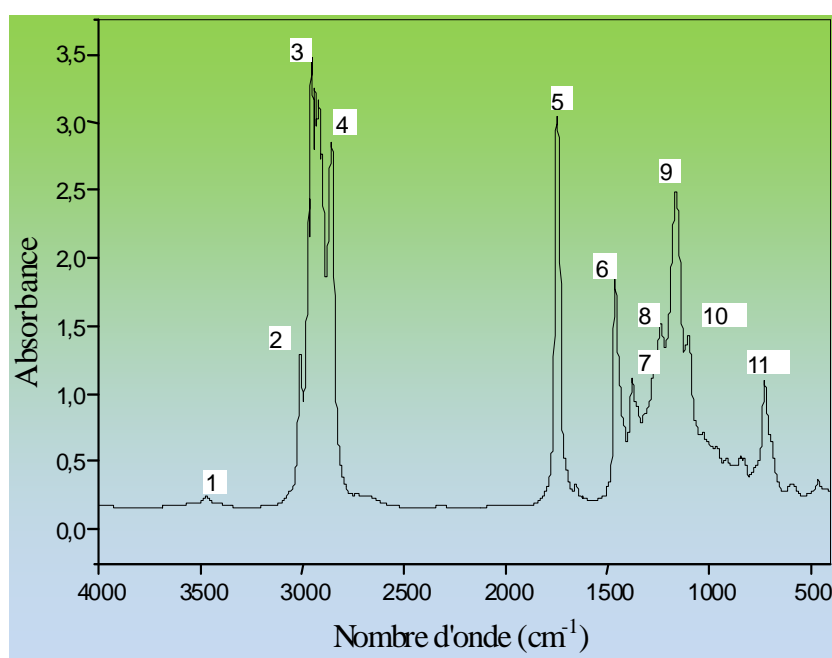
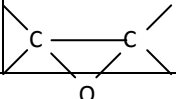


Figure V-5 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Ce spectre est similaire au spectre de l'huile de soja époxydée (HSE).



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

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment 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).

La superposition des spectres des différents échantillons est représentée sur la figure V.6.

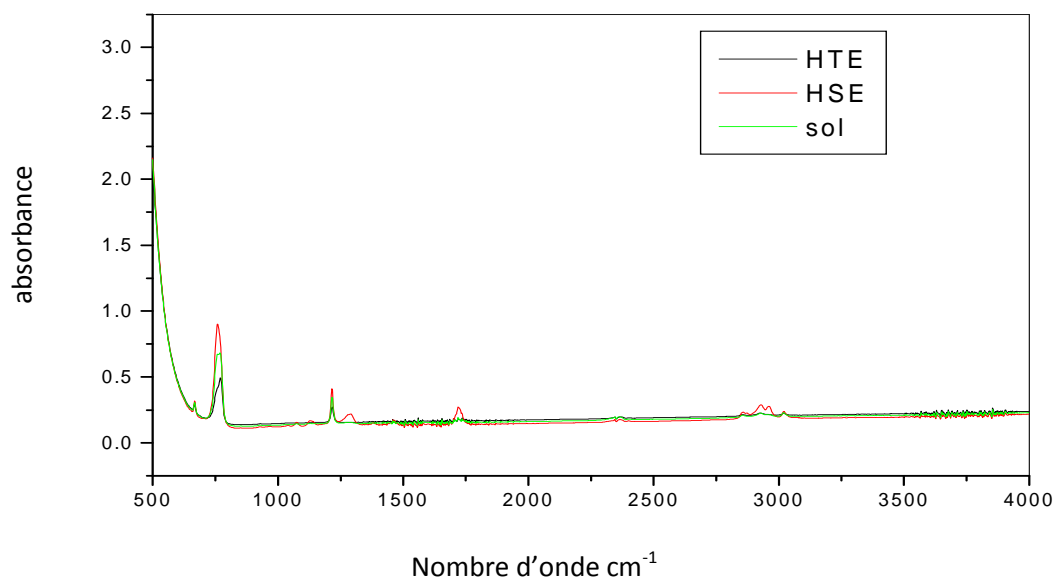


Figure V.6: Superposition des Spectre IR (Sol, HTE, HSE).

- ✓ Ces résultats ont montré que la biodégradation de l'huile de tournesol époxydée est relativement plus importante que celle de l'huile de soja époxydée.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude avait pour objectif l'évaluation de la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de soja époxydée dans le sol on utilisant le dispositif de Réspirométrie.

L'étude au laboratoire a montré qu'il existait naturellement dans le sol une microflore (bactéries, champignons....) active ayant les capacités de dégrader les huiles notamment l'huile de tournesol époxydée et l'huile de soja époxydée dans notre cas.

Les résultats obtenus ont révélé que la biodégradation de l'huile de tournesol époxydée atteint un taux de 10,8 % au bout de 31 jours et celle de l'huile de soja époxydée qui est de 9,7 % au bout de la même durée. Ces taux de biodégradation sont pratiquement similaires.

Les résultats de l'analyse des différents échantillons par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier (IRTF) ont montre que la biodégradation de l'huile de tournesol époxydée est relativement plus importante que celle de l'huile de soja époxydée.

Dû point de vue environnemental, en cas de rejet accidentel de l'huile de tournesol époxydée ou l'huile de soja époxydée, ces deux huiles sont biodégradables, donc ne provoquent pas de dommages sur l'environnement.

Toutefois, ce travail pourrait être approfondi par des études portant sur l'évaluation de la biodégradabilité du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée ou à l'huile de soja époxydée dans des conditions contrôlées de compostage pendant une durée d'essai plus longue, en se référant à la norme ISO 14855 :1999. Il serait intéressant aussi d'analyser les métabolites de l'HTE et d'identifier les souches responsables de la biodégradation. L'analyse infra rouge doit être compléter par d'autre techniques analytiques tel que la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

Références Bibliographiques

Références bibliographiques



[Tapez le titre du document]

- [01]- **FEDERATION CANADIENNE DES SERVICES DE GARDE A L'ENFANCE**
«Jouets en PVC : questions et réponses l'Institut canadien de la santé infantile»,
FEUILLE-RESSOURCES No 47 novembre (1998).
- [02]- **M. T. BENANIBA, N.BELHANECHÉ. Bensemra**, «Application de L'huile de tournesol époxydée à La Stabilisation du Polychlorure de Vinyle», A.J.O.T. International publication, V. 15, N°1, pp 79-84 (2002).
- [03]- **N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, M.T.BENANIBA, N.LARDJANE, N.GALLOUZE, W.CHLLI and G.GELBARD** « Epoxidized sunflower oil as novel organic thermal stabilizer for poly (vinyl chloride) » Polymer Degradation and Stability Research Developments,chapter 09 pp.255-281, 2007.
- [04]- **M.T.BENANIBA, N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, G.GELBARD**, «Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by H NMR». Eur. J. Lipid Sci. Technol. 109, pp 1186-1193, 2007.
- [05]- **D. ATEK**, « Etude d'interaction contenant-contenu dans le cas du polychlorure de vinyle stabilisé par l'huile de tournesol époxydée », mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2002).
- [06]- **M.O.BOUSSOUM**, « Etude d'interaction contenant-contenu dans le cas du polychlorure de vinyle stabilisé par l'huile de tournesol époxydée », mémoire du projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique (2003).
- [07]- **N. GALLOUZE**, « étude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique » Mémoire De magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (2004).
- [08]- **C.CHOUIREF**, « Etude de la biodégradation de l'huile de tournesol époxydée» Mémoire du projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique (2004).
- [09]- **DC.MILES & J.H.BRISTON**, « technologie des polymères », DUNOD, Paris (1968)
- [10]- **H.GIBELLO**, « polychlorure de vinyle, et ses polymères», 1959.

Références bibliographiques

- [11]- **D.AUSSEUR**, « polychlorure de vinyle » Techniques de l'ingénieur, AM3325, pp 1-13.
- [12]- **J.BOST**, « les matière plastiques tome I chimie et applications », Technique et documentation, LAVOISIER, Paris (1982).
- [13]-**P. MACQUART, C. REGANHA**, «Une Initiative de l'UF PVC Composites, Impact Sur La Santé Et L'environnement», VP Communication pour l'UF PVC Composites, Mars 2006.
- [14]- **M.FONTANILLE & J.P.VAIRON**, « Polymérisation » Technique de l'ingénieur, A 3040 pp 1-12 (1994)
- [15]- **S.GIROIS**, «Stabilisation du PVC», Techniques de l'ingénieur, AM 3 233 pp 1-9 (2003).
- [16]-**Z.HRUSKA, P.GUESNET, C.SALIN, J-Jacques. COUCHOUD**, «poly (chlorure de vinyle) ou PVC», Techniques de l'Ingénieur, Doc. AM 3325 V2 pp 1_4 (2003).
- [17]- **ADEME**, «Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables Note de synthèse I» Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des marchés Energétique (2005).
- [18]- **R. GOURDON**, «Traitement biologique des déchets», Techniques de l'Ingénieur, G 2060 pp 1-14 (2001).
- [19]- **C.DELARRAS**, «Microbiologie pratique pour le laboratoire, d'analyse ou de contrôle sanitaire», **LAVOISIER, Paris**,
- [20]- **F. HAESELER**, «caractérisation analytique, microbiologique et écologique», paris (1999).
- [21]- **J.GUIRAUD, P.GALZY**, «l'analyse microbiologique dans les industries alimentaires», paris (1980).
- [22]- **R. SCRIBAN**, «Biotechnologie», édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1999).
- [23]- **M.PANSU, J.GAUTHEYROU**, «l'analyse du sol, minéralogie, organique et minérale», Springer, London (2003).
- [24]- **F. DASSONVILLE et P. RENAULT**, «Interactions entre microbiologie anaérobie et géochimie du sol, Description des dynamiques microbiennes
- [25]-**F.RAMADE**, «Éléments d'écologie, Écologie fondamentale», DUNOP.

Références bibliographiques

- [26]- **R.JEANNOT, B.LEMIERE, S.CHIRON**, « Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués », édition BRGM France (2001).
- [27]-**A. JOUNOT**, «Normalisation dans le domaine de l'environnement», Techniques de l'Ingénieur, G 1 010 pp 1-8.
- [28]- **PH.DUCHAUFOR** « Atlas écologique des sols du monde », **Masson**, Paris (1976)
- [29]- **R. MÜLLER**, «produits biodégradables et environnement, matériaux, biolubrifiants... : les nouveaux enjeux», Rouen (mai 2003).
- [30]- **P.LECOMTE**, « Les sites pollués : traitement des sols et des eaux souterraines », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1998).
- [31]- **Norme Internationale ISO 14855-1999f**, «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».
- [32]- **S.FRONTIER, D. PICHODVIALE**, « Ecosystèmes : structure, fonctionnement, évolution », édition DUNOND, Paris (1998).
- [33]- **Norme Internationale ISO 1999b**, « Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer of amount of carbon dioxide released ».
- [34]- **D.CHAMPIAT, J.P.LARPENT**, « Biologie des eaux : Méthodes et techniques », édition Masson, Paris, (1988).
- [35]- **M. NAKIB**, « Cours de déchets solides de 5^{ème} année », Département de génie de l'environnement, Ecole Nationale Polytechnique (2008).
- [36]-**D.HELLAL**, «l'eau et le sol». CABAY. Lavoisier La Neuve 1984.
- [37]-**N.GRIMA**, «Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : Etude 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).
- [38]-**A. LARIBI**, « Etude de la composition des déchets d'hydrocarbures en vue de leur utilisation en agriculture», Mémoire du projet de fin d'études, Institut National Agronomie (1998).
- [39]-**M.D. GUILLEN, N.CABO**, « Infrared Spectroscopy in the study of edible oils and fats», J. SCI. FOOD AGRIC. 5122-5142 (1997).

Annexes

A.1. Traitement Sol (témoin) :

Temps (Jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)
1	4,4	4,4
3	0,0	4,4
5	0,0	4,4
6	4,4	8,8
8	0,0	8,8
10	4,4	13,2
11	22	35,2
12	0,0	35,2
14	4,4	39,6
17	4,4	44
19	0,0	44
22	8,8	52,8
25	0,0	52,8
28	0,0	52,8
31	0,0	52,8

A.2. Traitement Sol enrichi en HTE :

Temps (Jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)	Taux de Biodégradation (%)
1	8,8	8,8	0,31
3	4,4	13,2	0,62
5	8,8	22,0	1,24
6	13,2	35,2	1,85
8	8,8	44,0	2,47
10	17,6	61,6	3,39
11	30,8	92,4	4,02
12	22,0	114,4	5,56
14	17,6	132,0	6,49
17	13,2	145,2	7,11
19	8,8	154,0	7,72
22	26,4	180,4	8,96
25	17,6	198,0	10,19
28	4,4	202,4	10,5
31	4,4	206,8	10,8

A.3. Traitement Sol enrichi en HSE :

Temps (Jours)	CO ₂ quotidien (mg)	CO ₂ cumulé (mg)	Taux de Biodégradation (%)
1	8,8	8,8	0,31
3	11,0	19,8	1,08
5	4,4	24,2	1,38
6	8,8	33,0	1,69
8	8,8	41,8	2,31
10	8,8	50,6	2,62
11	48,4	99,0	4,47
12	4,4	103,4	4,77
14	22,0	125,4	6,01
17	8,8	134,2	6,32
19	4,4	138,6	6,62
22	22,0	160,6	7,55
25	22,0	182,6	9,09
28	4,4	187,0	9,39
31	4,4	191,4	9,70

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 oxydèrent 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 H_2SO_4 (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 K_2SO_4 , 1g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 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 NH_3 par titrage de l'acide sulfurique (0,1N) jusqu'à l'obtention d'une couleur rose.

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

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 NaHCO_3 (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 CO_2 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 ;

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ ppm} = (X / 1000) \times (U / v) \times (V / P) \times 1000$$

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

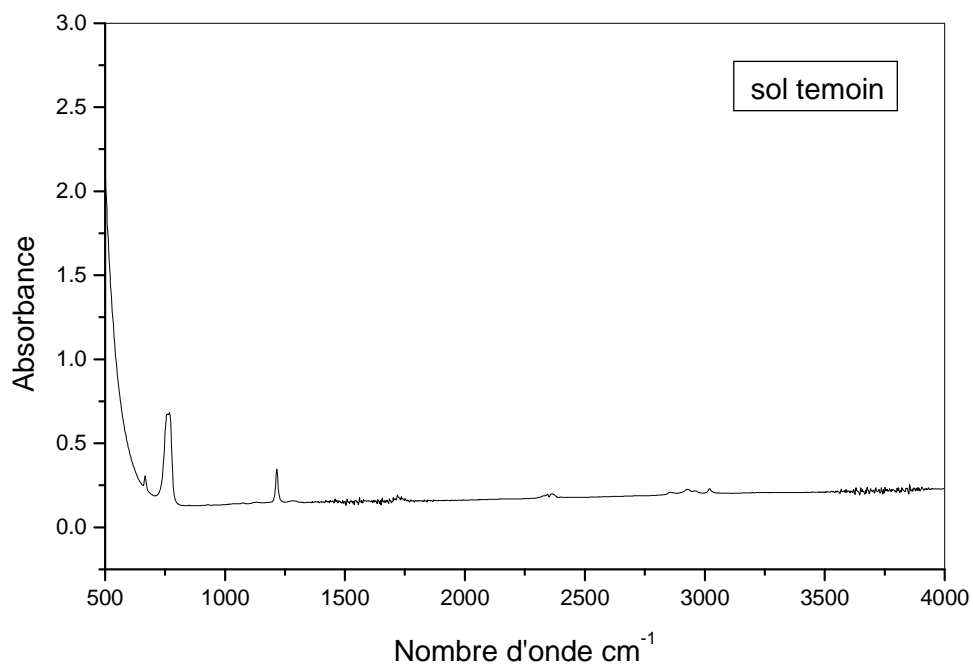
tel que
$$C = \frac{\sum \text{lectures}}{\sum \text{Concentrations}}$$

U est le volume colorimétrique (25ml);

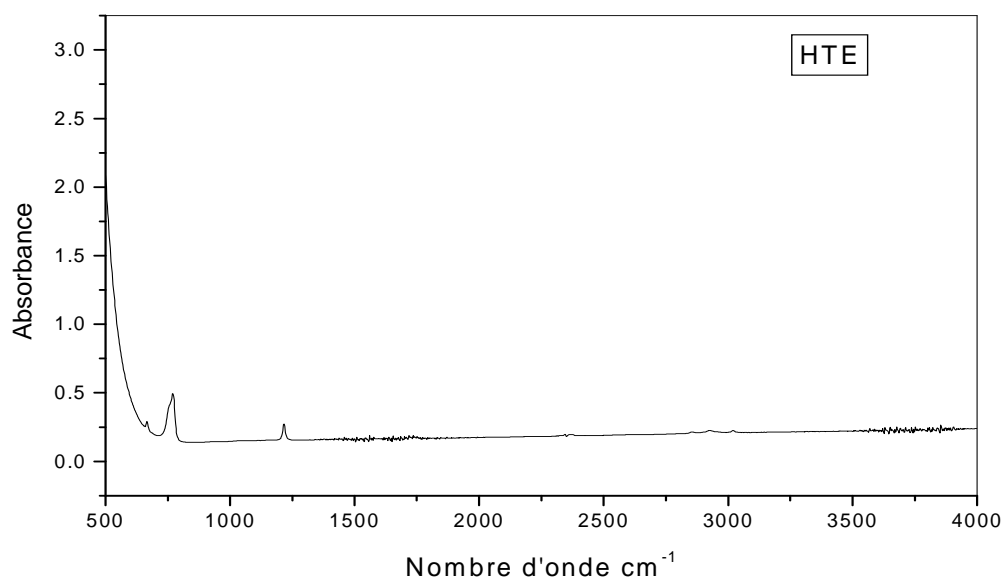
V est le volume de la prise d'essai (5ml);

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

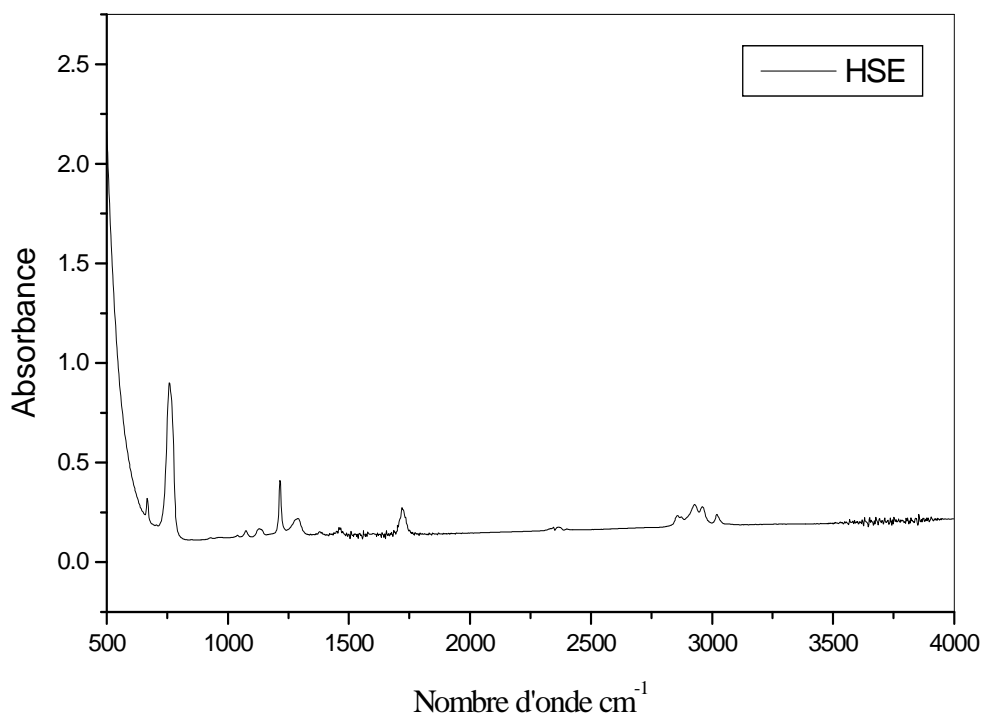
P est le poids de la prise d'essai de terre (5g).

B.2. Applications de la spectroscopie infra rouge :

Spectre infra rouge du sol témoin



Spectre infra rouge du sol+HTE



Spectre infra rouge du sol+HSE

ملخص

يتمثل مضمون هذا البحث في دراسة التحليل البيولوجي في التربة لزيتي عباد الشمس و الصويا المؤكسدين جسرًا؛ زيوت موجهة للتثبيت الحراري لل PVC.

لأجل ذلك، قمنا باستعمال تركيبة أساسها قياس كمية ثاني أكسيد الكربون (CO_2) المنطلقة.

تبرهن النتائج المحصل عليها أن نسبة تحلل زيت عباد الشمس المؤكسد تقدر ب 10,80 % في ظرف 31 يوم، أما نسبة تحلل زيت الصويا المؤكسد فتصل إلى 9,70 % وذلك في نفس المدة، هاتين النسبتين متقاربتين.

الكلمات المفتاحية:

PVC, الاستقرار الحراري لل PVC، زيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا، زيت الصويا المؤكسد جسرًا، التحلل البيولوجي، تركيبة قياس كمية ثاني أكسيد الكربون.

Résumé

Cette étude porte sur l'évaluation de la biodégradation des huiles de tournesol et de soja époxydées dans le sol ; huiles destinées à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle (PVC).

Pour cela, nous avons utilisé le test de respirométrie qui est basé sur la détermination de la production de CO_2 .

Les résultats obtenus ont montré que l'huile de tournesol époxydée (HTE) atteint un taux de biodégradation de 10,80 % au bout de 31 jours tandis que l'huile de soja époxydée (HSE) atteint un taux de 9,70 % au bout de la même durée. Ces taux de biodégradation sont pratiquement similaires.

Mots clés : PVC, Stabilisation du PVC, HTE, HSE, Biodégradation, Test de respirométrie.

Abstract

The aim of this work is the evaluation of the biodegradation epoxidized sunflower oil and soybean oil in the ground; these oils are used as thermal stabilizers for polyvinylchloride (PVC).

For that, we used a respirometric test based on the determination of CO_2 production.

The results showed that the epoxidized sunflower oil (ESO) reached a rate of biodegradation of 10.80 % around 31 days while the epoxidized soy bean oil (SBO) reached a rate of 9.70 % in the same period. These rates of biodegradation are practically similar.

Key words: PVC, PVC Stabilisation, epoxidized sunflower oil, epoxidized soybean oil, biodegradation, respirometric test.