

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



Ecole Nationale Supérieure Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement
Mémoire du projet de fin d'études d'ingénieur
Présenté par : Melle BOUKERCHE Ilhem

Thème

**Etude du comportement dans le sol d'une
nouvelle formulation d'un matériau à base
de PVC chargé en PLA**

Soutenu le 28/06/2011 devant le jury composé de :

Président : Mr H.Ghrib, maitre de Conférences A, ENP

Promoteurs :

R . Hachemi : Doctorante, ENP

N. Lardjane : Maitre de Conférences B, UMMTO.

Examineur : Melle D. Hank, Maitre Assistante B, UMB, Boumerdes

Invité : Mme N.BELHANECHÉ, Professeur, ENP

Promotion juin 2011

*A mes Parents
A mon grand frère, et ma sœur.*

REMERCIEMENT

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.BELHANACHE.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux Remerciements les plus sincères à mademoiselle N.LARJANE pour les conseils avisés qu'elle m'a prodigué tout le long de cette étude, pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'elle, le sérieux, et la patience don elle a fait preuve à mon égard.

Je présente également l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à mademoiselle R.LHACHMI qui m'a orientée tout au long de la réalisation de mon travail.

Je remercie MR H.GRIB d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, mes remerciement vont également à D. HANK qui a accepté d'examiner mon travaille et Mme N.BELHANECH pour sa participation au jury de soutenance.

Je remercie également tous les enseignants de la spécialité pour avoir contribuer à ma formation.

Je tiens aussi à remercié tous mes amis en particulier Anissa, Omaru, Rym, Imene, nadou, nouno, et samou.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci encore une fois

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES POLYMERES

I.1. INTRODUCTION..... 3

I.2. DEFINITION 3

 I.2.1 Monomère 3

 I.2.2. Polymère..... 3

 I.2.3. Matière plastique..... 3

I.3. CLASSIFICATION DES POLYMERES 4

 I.3.1 Classification selon la structure chimique 4

 I.3.2 classification selon l'origine 4

 I.3.3. Classification Selon le mode de synthèse..... 4

 I.3.4. classification Selon les propriétés 4

I.4. MELANGES DE POLYMERES 5

I.5. PRODUCTION MONDIALE DES MATIERES PLASTIQUE 5

I.6. LES MATERIAUX POLYMERES AU SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT..... 6

 I.6.1. Remplacement de ressources naturelles 6

 I.6.2. Protection des biens 6

 I.6.3. Protection de la nature et de la santé..... 6

 I.6.4. Applications dans des processus économisant les énergies fossiles 7

I.7. MATERIAUX POLYMERES ET RISQUE POUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE 7

CHAPITRE II: GENERALITES SUR LE PVC

II.1. INTRODUCTION..... 9

II.2. QU'EST-CE QUE LE PVC ?..... 9

II.3. PRODUCTION ET TRANSFORMATION DU PVC : 9

 II.3.1 Polymérisation..... 9

II.3.2 Transformation du PVC en produit	10
II.4. DOMAINE D'APPLICATION DU PVC.....	12
II.4.1 PVC rigide.....	12
II.4.2.PVC souple.....	12
II.5. GESTION DES DECHETS DE PVC.....	13
II.5.1 Mise en décharge.....	13
II.5.2. Recyclage mécanique.....	13
II.5.3 Recyclage chimique.....	13
II.5.4 Incinération	13

CHAPITRE III: GENERALITES SUR LE PLA

III.1. INTRODUCTION.....	15
III.2. L'ACIDE LACTIQUE	15
III.3. PROCEDE DE SYNTHESE DU PLA.....	16
III.4. PROPRIETES DU PLA	17
<i>III.4.1. biodégradation du PLA :</i>	17
III.5. LES APPLICATIONS DU PLA.....	18
III.5.1. application en médecine et en pharmacie	18
III.5.2. application dans l'emballage.....	18
III.5.3. Autres applications.....	18

CHAPITRE IV: GENERALITES SUR LE SOL

IV.1. INTRODUCTION	20
IV.2. DEFINITION DU SOL.....	20
IV.3. LES CONSTITUANTS DU SOL.....	20
IV.3.1 la phase solide.....	20
IV.3.2. La phase liquide	21
IV.3.3. la phase gazeuse dans le sol.....	21
IV.3.4. la phase organique dans le sol.....	21
IV.4. LES COMPOSANTS VIVANTS DU SOL.....	21
IV.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU SOL.....	22
IV.6. BIODEGRADATION DES MATERIAUX DANS LE SOL.....	23
IV.6.1 Définition.....	23
IV.6.2 les processus de la biodégradation	24
IV.6.3. Les paramètres influençant sur la biodégradation des matériaux	24

CHAPITRE V: TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISÉES

V.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :	26
V.1.1 Principe :	26

CHAPITRE VI:PARTIE EXPERIMENTALE

VI.1. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	29
VI.1.1 produits utilisés	29
VI.1.1.1 la résine de PVC	29
VI.1.1.2 le PLA.....	29
VI.1.1.3 Le plastifiant	29
VI.1.1.4. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant.....	29
VI.1.2 formulation réalisées et mode de préparation	30
IV.1.3 Mode opératoire	31
IV.1.3.1. Description des essais	31
VI.1.3.2 Méthodes d'analyses	31
VI.2 résultats et interprétations :	34
VI.2.1 Analyse du sol.....	34
VI.2.2 Taux de variation de masse :	35
VI.2.3. Evolution du pH :	35
VII.2.4 : Analyse microbiologique	36
VI.2.5. Analyse des échantillons par spectroscopie IRTF :	37
VI.2.5.1 caractérisation préliminaire du PVC, PLA et des autres additifs	37
VI.2.5.2.. Caractérisation morphologique.....	46

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION	50
------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXE A

Tableau IV.1: <i>Classement des particules minérales du sol en fonction de leur taille</i>	20
Tableau VI.1 : <i>Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés..</i>	30
Tableau VI.2: <i>Les formulations réalisées.</i>	31
Tableau VI.3: <i>Les caractéristiques du sol utilisé</i>	34
Tableau VI.4: <i>Composition du sol utilisé</i>	34
Tableau VI.5 <i>Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps</i>	35
Tableau VI.6 : <i>Evolution du pH du sol en fonction du temps</i>	36
Tableau VI.7: <i>Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul</i>	38
Tableau VI.8: <i>Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn</i>	39
Tableau VI.9: <i>Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique</i>	40
Tableau VI.10: <i>Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP)</i>	41
Tableau VI.11: <i>Groupements fonctionnels caractéristiques du PLA</i>	42
Tableau VI.12: <i>Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présent dans le PVC</i>	43

Figure I.1: <i>La production mondiale des matières plastiques</i>	5
Figure II.1: <i>Schéma de Polymérisation du PVC</i>	10
Figure III.1: <i>les deux stéréoisomères de l'acide lactique</i>	15
Figure III.2 : <i>Les trois isomères du lactide</i>	16
Figure III.3 : <i>obtention du PLA à partir du lactide</i>	16
Figure V.1 : <i>Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier</i>	26
Figure V.2 : <i>Interférogramme en sortie du détecteur</i>	27
Figure V.3 : <i>Spectres de différents composés organiques</i>	28
Figure VI.1: <i>di- octyle phtalate (DOP)</i>	28
Figure VI.2 : <i>La biomasse microbienne du Sol initial, Sol 1, sol 2, sol 3 et sol 4 après 4mois d'enfouissement de P1, P2, R1 et R2</i>	37
Figure VI.3 : <i>Spectre infrarouge du PVC seul</i>	38
Figure VI.4. : <i>Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn</i>	39
Figure VI.5 : <i>spectre infrarouge de l'acide stéarique</i>	40
Figure VI.6: <i>Spectre infrarouge du DOP</i>	41
Figure VI.7: <i>Spectre infrarouge du PLA</i>	42
Figure VI.8 : <i>spectres infrarouges de P1 en fonction du temps</i>	44
Figure VI.9 : <i>spectres infrarouges de P2 en fonction du temps</i>	44
Figure VI.10: <i>Spectre infrarouge de R1 en fonction du temps</i>	45
Figure VI.11: <i>Spectre infrarouge de R2en fonction du temps</i>	45
Figure VI.12 : <i>variation des rapports d'absorbances A 1730/A1430 en fonction du temps</i>	46
Figure VI.13 : <i>variation des rapports d'absorbances A 1333/A1430 en fonction du temps</i>	46
Figure VI.14 : <i>variation des rapports d'absorbances A 1100/A1430 en fonction du temps</i>	47
Figure VI.15 : <i>variation des rapports d'absorbances A 1640/A1430 en fonction du temps</i>	47
Figure VI.16 : <i>Aspect morphologique des échantillons de PVC/PLA plastifiés, après 04 mois d'enfouissement dans le sol</i>	48
Figure VI.17 : <i>Aspect morphologique des échantillons de PVC/PLA rigides, après 04 mois d'enfouissement dans le sol</i>	49

INTRODUCTION GENERALE

Le souci de la sauvegarde de l'environnement est une préoccupation qui ne s'est généralisé que récemment. Peut à peu. Ce sont tous les secteurs de l'activité humaine qui sont soumis à une critique de la part de chercheur scientifique, de citoyens, d'association ou d'élus.

La chimie, et le pétrole sont souvent connotés négativement en ce qui concerne les impacts sur les écosystèmes et sur la santé.

Les matières plastique issu de la pétrochimie sont aussi suspectes, ceci est renforcé par le fait que le développement de l'utilisation de ces matières est relativement récent et que, pour certains, les plastiques demeurent des produits de substitution moins chers mais moins noble [1].

Une grande variété de polymères synthétiques est produite dans le monde entier jusqu'au degré d'approximativement 140 millions de tonnes par an. Les matières plastiques occupent une place importante dans nos vie leurs applications d'usage s'étendent au domaine médicale à l'industrie automobile en passant par les revêtements du sol. Bien que le plastique comporte des qualités recherchées, son utilisation à très grande échelle cause des problèmes environnementaux sans précédent, sans compter les risques qu'elles posent pour notre santé. En effet, Le plastique est une matière stable qui se décompose très lentement dans la nature pendant des centaines d'années. Bouteilles d'eau, sacs de caisse, films plastiques... feront partie du paysage mondial pendant des durées indéterminées.

Les plastiques synthétique sont faits à base de pétrole, une ressource non renouvelable, extraite et transformée à l'aide d'un processus énergivore et polluant. Les emballages de plastique et particulièrement l'incontournable sac de plastique, sont une énorme source de déchets qui s'accumulent dans les dépotoirs et qui se retrouvent un peu partout sur la planète, mettant ainsi en danger des populations d'animaux marins et terrestres. Par ailleurs, la destruction des plastiques par incinération est une cause importante de pollution d'air, d'eau et de sol [2,3].

Plusieurs solutions ont alors été mises en place pour réduire leurs impacts sur l'environnement. Par exemple, il a été donné une nouvelle vie à ces polymères par recyclage pour la fabrication de nouveaux matériaux ou encore en valorisant le produit par incinération afin de produire de l'énergie. Cependant la première méthode se heurte aux problèmes de tri et de nettoyage des matières rejetées. La valorisation quant à elle se confronte à la nécessité du retraitement des fumées, en particulier le PVC à tendance à libérer de l'acide chlorhydrique.

De ce fait, De nombreux travaux de recherche ont développé une alternative visant la minimisation des quantités de matières plastiques non dégradables et leur substitution par des polymères biodégradables à base de ressources renouvelable [4]. Mais Le prix plus élevé des polymères biodégradables constitue un frein à leur développement [5].

Actuellement l'acide polylactique ou parfois appelé le polylactide, est polymère biodégradable, le plus prometteur et le plus populaire avec la perspective de développement la plus lumineuse [6].

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 présent travail s'inscrit dans le cadre de ces orientations dont l'objectif est la préservation de l'environnement, Le but est de rechercher une nouvelle formulation qui soit à la fois, plus ou moins biodégradable, et à un prix convenable. Pour cela, des mélanges de différentes compositions à base d'acide polylactique (PLA), polymère biodégradable et le polychlorure de vinyle, polymères synthétique, issu de la pétrochimie sont testées, un essai d'enfouissement dans le sol est réalisé. Pour cela, des éprouvettes des mélanges PVC/PLA sont placées dans des récipients contenant de la terre. L'évolution de la biomasse bactérienne ainsi que la variation de masse et du pH sont suivies en fonction du temps. Les échantillons sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge et le microscope électronique.

Le présent mémoire comporte 6 chapitres :

- Les chapitres I II III et IV comportent, respectivement, des généralités sur les polymères, le polychlorure de vinyle, le PLA et le sol ;
- Le chapitre V décrit les méthodes d'analyses utilisées ;
- Le chapitre VI décrit la méthodologie expérimentale adoptée et les résultats obtenus et leur discussions.

Chapitre I

Généralités sur les polymères

I.1. INTRODUCTION

Les matériaux polymères naturels ont été utilisés de tout le temps : la paille dans la construction des maisons, le coton, et les fibres de laine ; De lin et de soie pour l'habillement ou encore la gomme comme adhésifs. L'histoire des polymères synthétiques est bien plus jeune et peut être considérée comme tributaire du développement de la chimie organique, dont les origines remontent à la synthèse de l'urée par Wöhler (à Hambourg en 1828). C'était la première fois qu'une substance du domaine du vivant avait été synthétisée en laboratoire. Bien que le terme « polymères » ait été introduit quelque année plus tard (Berzelius en 1833), il a fallu près d'un siècle pour que la nature macromoléculaire des polymères soit clairement élucidée (Staudinger en 1924) [7].

Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leur aptitude à être facilement mis en forme [8], de plus il existe d'autres facteurs qui ont permis de développer l'utilisation des polymères comme la baisse des prix qui est un facteur très important. Cela ne correspond pas au coût de la matière première, qui demeure encore élevé mais du fait des grandes cadences de fabrication permises et de la possibilité d'obtenir en une seule opération un produit fini compliqué [9].

I.2. DEFINITION

I.2.1 Monomère

C'est une molécule simple de faible poids moléculaire généralement inférieur à 100 utilisée dans la synthèse des oligomères et des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation. Le mot monomère vient du grec monos, un seul ou une seule, et meros qui signifie partie.

I.2.2. Polymère

C'est une molécule géante de haut poids moléculaire constituée par l'enchaînement, linéaire ou spatial, de motifs structuraux identiques correspondant à la petite molécule (monomère) utilisée par leur synthèse [10].

I.2.3. Matière plastique

Dans un sens général, on dit qu'une matière est « plastique » lorsqu'elle peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion, mais dans le langage usuel, le terme « plastique » désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. La matière de base, en général, un mélange de macromolécules caractérisées par un très grand nombre de répétitions du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du polymère qui résulte le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polymérisation ou de polycondensation [11,12].

I.3. CLASSIFICATION DES POLYMERES

Les polymères peuvent être classés selon divers critères, qui ne s'excluent pas les uns les autres [13] :

I.3.1 Classification selon la structure chimique

Les polymères sont classés selon leurs structures chimiques en 5 groupes

- Constitution : polymères à chaîne carbonée ou non (silicone), homo- et copolymères ;
- Dimensionnalité : polymères linéaires, ramifiés, réticulés ;
- Enchaînement des unités constitutives dans les copolymères : copolymères statiques, alternés, à blocs, greffés ;
- Configuration : iso tactique, syndio-tactique, atactique ;
- Etat physique : amorphe, semi cristallin [13].

I.3.2 classification selon l'origine

Les polymères sont classés selon leurs origines en 3 groupes :

- Les polymères naturels : caoutchouc naturel, cellulose, etc ;
- Les polymères artificiels qui résultent de la modification chimique effectuée par l'homme de macromolécules naturelles sans altération profonde de la structure du squelette ;
- Les polymères synthétiques qui sont fabriqués par l'homme et qui ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents. Ils sont synthétisés en vue d'applications variées [14].

Quel que soit l'origine des macromolécules, on retrouve souvent les trois éléments de base carbone, hydrogène, oxygène dans la composition des polymères. C'est-à-dire les mêmes éléments que ceux qui composent la matière vivante, donc ils sont plus près de nous que les métaux ou le verre [15].

I.3.3. Classification Selon le mode de synthèse

Polymérisés et polycondensés.

I.3.4. classification Selon les propriétés

Une des propriétés mises en cause est l'influence de température, une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles [13] :

• Les thermoplastiques

Les polymères ou les résines thermoplastiques sont des composés, dérivés d'éléments constitutifs organiques se formant naturellement, qui fondent lorsqu'on les chauffe. Ce sont des matières « transformables à l'état fondu », ce qui signifie qu'on peut leur donner des formes utilisables lorsqu'elles sont en phase liquide (fondues) ou visqueuse. Dans la plupart des procédés de fabrication, les thermoplastiques sont chauffés, puis formés par moulage par injection, extrusion ou thermoformage, avant d'être refroidis afin que le produit fini conserve sa forme. , parmi les principaux thermoplastiques on peut citer le PE, le PP, le PS, le PVC, les polyamides et le PET [16].

- **Les thermodurcissables**

Une élévation de température provoque le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Par extension, on inclut dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible, même si la chaleur n'est pas indispensable.

- **Les élastomères**

Sont par définition les polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important). Exemple : caoutchouc naturel, polybutadiène, polyisoprène [14].

I.4. MELANGES DE POLYMERES

Le mélange de deux ou plusieurs polymères représente peut être la manière la plus facile de les modifier (du moins à l'échelle du laboratoire) de manière à obtenir un résultat voulu, en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants. Les mélanges de polymères ou blends en anglais, sont parfois appelés alliages [17].

I.5. PRODUCTION MONDIALE DES MATIERES PLASTIQUE

A partir de 1970 la production mondiale des matières plastiques (figure I.1) a connu une croissance très importante, supérieure à 300 %, pour atteindre un volume de 155 millions de tonnes en 2002 [18].

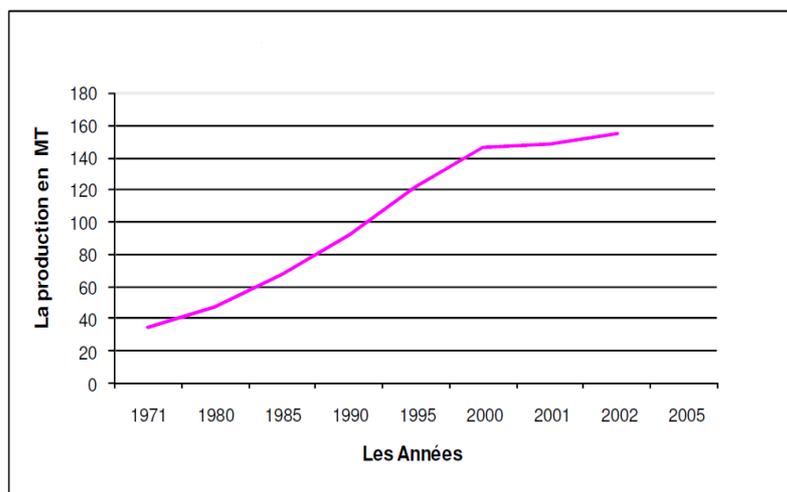


Figure .I.1: La production mondiale des matières plastiques [18].

I.6. LES MATERIAUX POLYMERES AU SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT

Nous allons citer quelques contributions positives de l'emploi des plastiques vis-à-vis de l'environnement.

I.6.1. Remplacement de ressources naturelles

- Le premier plastique inventé, le celluloid, le fut pour essayer d'éviter l'emploi d'ivoire ;
- Utilisation des matériaux synthétique pour remplacer la fourrure, et le cuire, prélevé sur des animaux ;
- Le bois semble bien une ressource renouvelable, mais la surexploitation des forets d'Amazonie et d'Afrique à des conséquences graves sur la biodiversité.

I.6.2. Protection des biens

- **Emballage**

On estime que dans les économies primitives, la manutention en vrac et le stockage défectueux, conduisent à une perte énorme de la marchandise. Une partie est mangée est souillée par des rongeurs et des insectes, une partie est détruite ou endommagée par les pluie,...l'emballage vas permettre d'isoler le produit du monde extérieur, éviter ou diminuer au maximum l'impact de l'eau, les rayonnements ou des chocs qui peuvent altérer le produit. En ce qui concerne les aliments, il évite leur contamination avec des polluants divers et des microorganismes qui peuvent être toxiques ;

L'emballage permet aussi de faciliter le transport, le stockage et le fractionnement des marchandises.

- **Revêtement**

L'utilisation de peinture, de vernis ou de lasure à base de polymères permet l'augmentation de la durée de vie des pièces en bois, et la protection de l'acier contre l'attaque de la corrosion.

I.6.3. Protection de la nature et de la santé

- réduire le poids des marchandises transportées ;
- rénover les adductions d'eau ;
- des applications médicales et paramédicales : Poche de sang, prothèse, seringues,... ;
- protéger la nature

L'utilisation de géomembranes et géotextiles, qui sont réalisé en matériaux polymères, pour isoler les décharges du milieu naturel, les sacs-poubelle.....

I.6.4. Applications dans des processus économisant les énergies fossiles

En raison de leur structure et principalement de l'inexistence d'électron vraiment libre en leur sein, les polymères sont de bons isolants thermiques [1].

I.7. MATERIAUX POLYMERES ET RISQUE POUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE

L'inertie biochimique des plastique, et par conséquent leur absence de dégradabilité, qui paradoxalement, risque de poser problème lorsqu'il se retrouve à l'état de déchets, les objets en plastiques de la vie courante, principalement les emballages, ne représentent dans les ordures guère plus de 10 % en masse. Mais leur faible densité naturelle et les principales applications (corps creux et films) à leur donner une importance apparemment beaucoup plus grande. Susceptible d'être dispersés par l'eau et par le vent, ils conduisent à une pollution visuelle qui en irrite plus d'un. Par ailleurs, dans certaines conditions, les sacs plastiques peuvent provoquer la mort de petits mammifères, ainsi que des jeunes enfants, par asphyxie. On rapporte également que certains animaux marins meurent en les avalent, les ayant confondus avec des méduses [1].

Toute mise en œuvre des matériaux plastiques nécessite l'incorporation d'additifs tels que les stabilisants thermiques en particulier les stabilisant à base de plomb, ces derniers sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés. Le plomb peut affecter la fécondation en agissant directement sur les gonades ou en perturbant la régulation hormonale de ces dernières par les facteurs hypothalamo-hypophysaires. Il s'accumule aussi dans les testicules d'animaux adultes entraînant une atrophie des cellules de Leydig, l'inhibition de la spermatogénèse et, au-delà, la dégénérescence testiculaire, la réduction de la teneur en ascorbate intracellulaire, et la non utilisation du cholestérol pour la synthèse de testostérone pourrait concourir à l'inhibition de la spermatogénèse. L'exposition pré ou post natale au plomb affecte la production d'œstrogènes et la fonction ovarienne chez les rongeurs. Chez la femelle adulte, le plomb affecte également la fonction de l'ovaire et celle de l'utérus, en perturbant l'implantation et le développement de l'embryon [19]. L'exposition professionnelle prolongée à de faibles concentrations de plomb cause des dommages au système nerveux central (SNC) ou aux fonctions cérébrales des travailleurs. Typiquement, les symptômes se produisent après une exposition faible ou modérée et ils comprennent la tendance à l'oubli, l'irritabilité, les maux de tête et la fatigue extrême. Des expositions répétées à des concentrations modérées ou élevées peuvent causer une encéphalopathie (une dégénérescence progressive de certaines régions du cerveau). Les symptômes précoces de l'encéphalopathie comprennent l'apathie, l'irritabilité, un raccourcissement du temps d'attention, des maux de tête, des tremblements musculaires, des pertes de mémoire et des hallucinations. Des symptômes plus graves se produisent pour des niveaux d'exposition très élevés et comprennent le délire, le manque de coordination, des convulsions, la paralysie, le coma et le décès [20]. Aussi, les nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb. Dans notre

étude, le système stabilisant utilisé est un système ternaire composé de stéarate de Zn, de stéarate de Ca et l'huile de soja époxydée (HSE).

Chapitre II

Généralités sur le PVC

II.1. INTRODUCTION

PVC (chlorure de polyvinyle), est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore [21]. Il est utilisé pour fabriquer des produits durables, souvent avec une espérance de vie dépassant 60 ans [22].

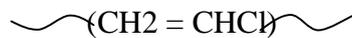
Le PVC fût découvert déjà au dix-neuvième siècle, mais les premières applications du PVC virent le jour en Allemagne en 1913 [23, 24]. Aujourd'hui, ce sont 30 millions de tonnes qui sont mondialement mises en œuvre chaque année, grâce à son bon rapport prix/qualité, sa durabilité, ses qualités auto extingüibles et sa mise en œuvre aisée. Actuellement, la plupart des pays industrialisés ont des unités de production de PVC. La croissance de la consommation annuelle mondiale est de l'ordre de 4 à 7 % [24].

Le PVC est utilisé dans tous ces aspects car il possède les qualités suivantes : rigide ou souple, transparent ou opaque, incolore ou teinté dans la masse, léger, solide, résistant au vieillissement, inerte, imperméable, facile à entretenir, isolant électrique, et difficilement inflammable [25].

II.2. QU'EST-CE QUE LE PVC ?

Le PVC est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène, et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %) [26].

Le chlorure de vinyle est caractérisé par le motif chimique [26]:



II.3. PRODUCTION ET TRANSFORMATION DU PVC :

Le processus de production comprend cinq étapes :

- Extraction du pétrole et du sel ;
- Production de chlore et d'éthylène ;
- Synthèse du chlorure de vinyle monomère (MVC) à partir du chlore et de l'éthylène ;
- Polymérisation (constitution d'une chaîne moléculaire) du chlorure de vinyle en chlorure de polyvinyle (PVC) ;
- Transformation du PVC en produit [24].

II.3.1 Polymérisation

La polymérisation est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur [21].

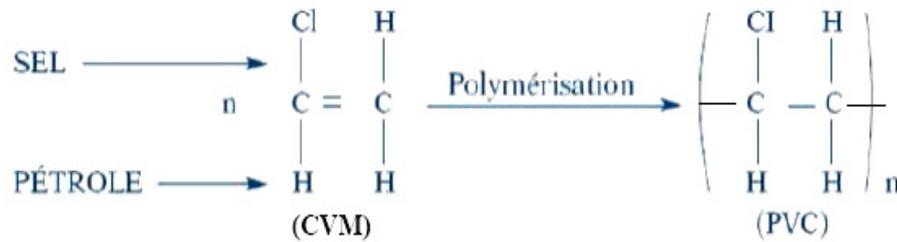


Figure II.1: Schéma de Polymérisation du PVC [28].

La polymérisation industrielle du PVC peut s'effectuer de différentes manières : en suspension ou en émulsion.

Le procédé de polymérisation en suspension est le procédé de fabrication le plus employé (85% de la production industrielle) [29].

- **Polymérisation en suspension**

Des gouttelettes de monomère (0.001-1cm) contenant le catalyseur (soluble) sont dispersées dans une phase de suspension (eau). La suspension est maintenue par une agitation mécanique et par l'addition d'agents stabilisateurs qui empêchent l'agglomération des gouttelettes de monomère, chaque gouttelette est considérée comme un petit réacteur de polymérisation en masse. A mesure que la réaction progresse, les gouttelettes sont transformées en particules de monomère-polymère et ensuite en particule de polymère solide [30]. Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé

- **Polymérisation en émulsion**

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des *micelles* (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin). Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 µm appelée latex. Après passage dans des sècheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (cénoosphères) de faible diamètre (10 à 100 µm) qui peuvent être classifiées et broyées [21].

II.3.2 Transformation du PVC en produit

Pour obtenir l'éventail des propriétés nécessaires dans les produits finis, un certain nombre d'additifs sont mélangés au polymère PVC. Selon l'application à laquelle est destiné le PVC, sa composition (résine + additifs) peut varier énormément en fonction des quantités d'additifs différents qui sont incorporées dans le polymère: matériaux de remplissage, stabilisants, lubrifiants, plastifiants, pigments ou retardateurs de flamme [31].

- **Stabilisants**

Exposées à des températures élevées, à des produits chimiques oxydants ou aux rayons UV, les matières plastiques risquent de s'abîmer et de se dégrader. Les stabilisants

font en sorte que les matières plastiques restent stables mêmes dans ces conditions. Le choix du stabilisant dépend de l'application ainsi que des exigences techniques auxquelles le produit doit répondre, de la législation et du prix de revient [31]. Il existe en principe 2 sortes de stabilisants, à savoir les stabilisants primaires et les co-stabilisants.

Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou du zinc. Autrefois, on utilisait également le cadmium mais celui-ci a été remplacé en raison de sa toxicité. A l'heure actuelle, on utilise également des stabilisants organiques dans certaines applications. Les co-stabilisants augmentent encore davantage la stabilité du PVC.

- **Plastifiants**

Le PVC est par nature un matériau rigide. L'ajout de plastifiants permet de le rendre flexible. On obtient ainsi du PVC souple.

Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates, les adipates et les organophosphates. Ceux qui sont de loin les plus utilisés sont : le DINP (di-iso-nonyl phtalate), le DIDP (di-iso-decyl phtalate) et le DEHP (di-éthylhexyl phtalate), mieux connu sous le nom de DOP (dioctylphtalate). En raison de son application étendue, il s'agit d'une des substances chimiques ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études. Les phtalates sont notamment utilisés dans le PVC destiné aux emballages alimentaires et au matériel médical.

- **Pigments**

Grâce à l'ajout de pigments, on peut obtenir des matières plastiques dans pratiquement tous les coloris. Beaucoup de pigments traditionnels pour matières plastiques contiennent du chrome et du plomb mais on utilise également des colorants organiques. Certains pigments sont toxiques (surtout ceux contenant des métaux lourds) et leur utilisation est dès lors réglementée dans la législation nationale et internationale. Ils ne se dégagent pas du PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques.

- **Charges**

Les charges sont utilisées pour réduire le prix de revient du PVC, augmenter sa résistance au feu et renforcer certaines propriétés physiques. Les charges les plus utilisées sont la craie, le talc et la dolomite. Ces charges ne présentent aucun danger pour la santé et l'environnement.

- **Lubrifiants**

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC.

- **Ignifugeants**

Le PVC rigide est ignifuge par nature. Des ignifugeants sont souvent ajoutés au PVC souple étant donné que l'ajout de plastifiants augmente son inflammabilité. Bien que la résistance au feu du PVC soit en général plus élevée que celle d'autres matières plastiques,

l'ajout de certains ignifugeants comme les oxydes de métal peut encore augmenter cette résistance. L'ajout de ces oxydes de métal est source de préoccupation étant donné que cela augmente l'émanation de gaz toxiques en cas d'incendie. D'un autre côté, cela augmente la résistance au feu et cela permet d'avoir plus de temps pour s'échapper [32].

- **Autres additifs**

En fonction du champ d'application, d'autres additifs peuvent encore être ajoutés en faible quantité comme :

- des agents proogènes, pour la fabrication de couches de mousse en PVC.
- des fongicides, pour protéger surtout le PVC souple contre les agressions de micro-organismes.
- des antistatiques, pour réduire l'électricité statique.

Ainsi, un mélange adéquat permet d'obtenir le produit fini souhaité [31].

II.4. DOMAINE D'APPLICATION DU PVC

Grace à ses propriétés très divers, le PVC est le polymères qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. A titre d'exemple on peut citer [31]:

II.4.1 PVC rigide

- Tubes (adduction d'eau, bâtiment, assainissement, irrigation , drainage, gaine pour câble), raccords ;
- Emballages : thermoformés (beurre, biscuit, confiseries, fruit, cachets pharmaceutique....), blister (conditionnement sur carte), couvercles ;
- Profilés (volets roulant surtout) ;
- Chaudronneries (plaque) ;
- Carte de crédit ;
- Bordures et plinthes en PVC allégé (plus économiques que le bois avec les même avantage de coulage) ;
- Gouttières, bardages.

II.4.2.PVC souple

- Revêtement de sol (sur feutre, amiante ou vinylique en feuille et dalle), ces produits comportent environ 15% de PVC enduit ;
- Tissus enduits (siège d'automobile et mobilier, maroquinerie, bagageries, vêtement, chaussures) ;
- Isolation de câble et fils électrique ;
- Profils souples et joints ;
- Chaussures et semelles ;
- Couvertures de classeurs et cahiers, trousse, housses ;
- Objets gonflables publicitaires [1].

II.5. GESTION DES DECHETS DE PVC

Les principaux avantages des matières plastiques (longue durée de vie, faible dégradabilité faible densité et grande diversité d'utilisation) deviennent des inconvénients lorsque ces produits, ayant rempli leurs fonctions, deviennent des déchets. Légers, ils sont facilement emportés par le vent ou les rivières ; résistants, ils créent une pollution relativement durable ; très divers et dispersés, ils sont difficiles à collecter et à trier en vue d'un recyclage [33]. en fin de vie, le matériau peut être récupéré par recyclage ou incinération. Le produit peut également être mis en décharge [32].

La composition actuelle des déchets de PVC est de deux tiers de PVC souple et d'un tiers de PVC rigide [31].

II.5.1 Mise en décharge

En cas de mise en décharge, il n'est pas question de réutilisation utile des déchets. Les autorités et l'industrie tentent dès lors de réduire substantiellement le volume des déchets à mettre en décharge.

II.5.2. Recyclage mécanique

Le recyclage mécanique désigne les procédés de recyclage dans lesquels les déchets de PVC ne sont traités que mécaniquement, principalement par déchiquetage, tamisage et broyage. Le matériau recyclé résultant (sous forme de poudre) peut être transformé en nouveaux produits. En fonction du degré de contamination et de la composition du matériau collecté, la qualité du matériau PVC recyclé peut varier fortement.

II.5.3 Recyclage chimique

Le recyclage chimique comprend un certain nombre de procédés par lesquels les molécules de polymère qui constituent les matières plastiques sont fragmentées en molécules plus petites. Celles-ci peuvent être des monomères directement utilisables pour produire de nouveaux polymères ou d'autres substances utilisables ailleurs comme substances chimiques de base. Dans le cas du PVC, outre la fragmentation de la chaîne des molécules de polymère, le chlore fixé aux chaînes est libéré sous forme d'acide chlorhydrique (HCl). En fonction de la technologie utilisée, le HCl peut être réutilisé après purification ou doit être neutralisé pour former différents produits qui peuvent être utilisés ou doivent être éliminés.

II.5.4 Incinération

S'ils sont incinérés, les déchets de PVC le sont principalement dans des incinérateurs de déchets municipaux. Des déchets de PVC sont également présents dans les incinérateurs de déchets hospitaliers étant donné que des applications du PVC sont utilisées dans les hôpitaux. Environ 600 000 tonnes de PVC sont incinérées chaque année dans la Communauté. Le PVC représente environ 10 % de la fraction incinérée des plastiques et environ 0,7 % de la quantité totale de déchets incinérés [31].

Dans de nombreux pays européens, les déchets ménagers sont incinérés afin de produire de la chaleur et de l'énergie. On utilise ainsi positivement la valeur hautement

calorifique des matières plastiques comme le PVC. La quantité d'énergie présente dans les déchets ménagers s'élève à environ 10.000 kJ/kg [32].

Chapitre III

L'acide polylactique (PLA)

III.1. INTRODUCTION

Le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables. Ces matières premières, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine [34].

Le concept des plastiques biodégradables est d'intérêt considérable en ce qui concerne l'accumulation de déchets solides.

De plus grands efforts ont été faits pour le développant de ces matériaux pour remplacer les plastiques traditionnels à base d'huile. Parmi ces polymères on cite l'acide polylactique parfois appelé le polylactide, qui est un polyester aliphatique et thermoplastique biocompatible [7].

C'est le chimiste suédois Carl Willhelm Sheele (1742-1786) qui fut le premier à mettre en évidence l'acide lactique. Il montra que cet élément était le composant acide du lait tourné.

Les polylactides sont obtenus à partir de l'acide lactique. Leur fabrication remonte à 1930. Les coûts élevés de production ont limité leur développement au seul domaine médical. La production biologique de l'acide lactique et les avancées de la chimie ont aidé à réduire les coûts et à trouver des applications industrielles [6].

III.2. L'ACIDE LACTIQUE

L'acide lactique, monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule ($C_3H_6O_3$). L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères : D(-) acide lactique ou R (-) acide lactique [35].

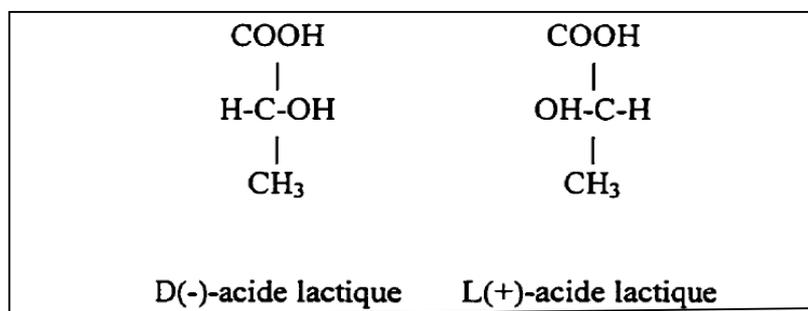


Figure III.1: les deux stéréoisomères de l'acide lactique [36].

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies, soit par Synthèse pétrochimique, ou par fermentation biotechnologique.

La synthèse pétrochimique conduit à l'acide lactique racémique optiquement inactif [6], un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L(-) et D(-) [37].

La synthèse par fermentation est préférée dans l'industrie des biopolymères, en effet elle présente plusieurs avantages comparés à la synthèse pétrochimique. Parce qu'elle est effectuée principalement à partir de ressources renouvelable, essentiellement le maïs, en plus la réaction de production de l'acide lactique peut être orientée vers l'énantiomère D(-) ou L(+) avec ou sans différent coproduit [7].

III.3. PROCEDE DE SYNTHESE DU PLA

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA de masse moléculaire élevée peut se réaliser suivant deux voies différentes :

NatureWorks, filiale de Cargill est principal producteur de PLA au niveau mondial, utilise un procédé sans solvant et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymère. La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide Figure III.2, Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA.

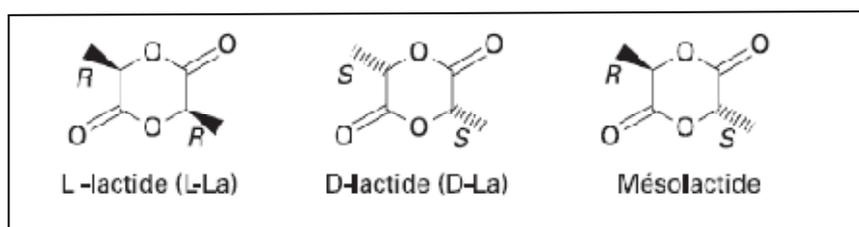


Figure III.2 : Les trois isomères du lactide [36].

Dans une seconde étape, un PLA de haute masse moléculaire Figure III.3 est obtenu à partir du lactide par polymérisation à ouverture de cycle, avec généralement de l'octane d'étain comme amorceur.

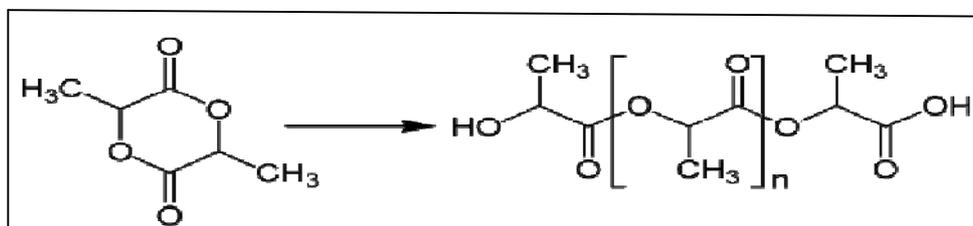


Fig.III.3 : Obtention du PLA à partir du lactide [38].

Ce mécanisme permet de produire un PLA de masse moléculaire contrôlée. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour, la température ainsi que le type et la concentration de

l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des isomères D(-) et L(-) dans le polymère final.

Mitsui Toatsu emploie un procédé avec solvant pour obtenir un PLA de masse moléculaire élevée par condensation directe en utilisant une distillation azéotropique pour éliminer l'eau de condensation de manière continue. Le produit commercial est le Lacea qui peut être utilisé pour des applications diverses [38].

III.4.PROPRIETES DU PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité. Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie.

Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation. En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes de PLA existent : le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (T_g) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- une rigidité importante ;
- de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- des propriétés de barrière aux gaz (O_2 , CO_2) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- une tension superficielle permettant une impression facile ;
- une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises [39].

III.4.1.biodégradation du PLA :

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussions. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO_2 , H_2O en présence d'oxygène (ou la formation de CH_4 , CO_2 , H_2O en anaérobie) et une nouvelle biomasse (humus) [34].

Grâce aux enzymes qu'ils excrètent, les microorganismes, peuvent utiliser les polymères et leurs produits de dégradation comme source de carbone et d'énergie. Les

bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes impliqués dans la dégradation des polymères.

Le polylactide (PLA), est attaqué par la protéinase K, la pronase ou la bromélaïne [40]. Néanmoins, il semblerait que la dégradation enzymatique *in vivo* du PLA n'a lieu qu'après libération de produit de dégradation soluble et s'opère en deux étapes. La première étape est une hydrolyse des liaisons esters autocatalysée par les acides libérés conduisant à la réduction du poids moléculaire et la formation de fragments à bas poids moléculaire. La deuxième étape consiste à l'assimilation par les microorganismes de ces fragments pour une minéralisation complète en formant du CO₂, H₂O et humus [41].

III.5. LES APPLICATIONS DU PLA

Les caractéristiques rhéologiques du PLA en font un polymère adapté à l'extrusion de feuilles, au filage de fibre, mais aussi au thermoformage, à la formation de films entre autres. Le mécanisme de dégradation du PLA convient idéalement dans des applications dans l'environnement ou la récupération du produit n'est pas désirée, comme les films agricoles et les sacs. Nous allons citer les principales applications du PLA.

III.5.1. application en médecine et en pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Le PLA est connu et utilisé pour les fils de suture et les implants médicaux. Ce biopolymère est bien toléré et ne présente aucune toxicité pour l'organisme.

III.5.2. application dans l'emballage

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables.

À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes.

Le PLA, connaît actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ce biopolymère permet de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur emballage.

III.6.3. Autres applications

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites, à base de PLA mélangé avec des fibres de kéraf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant.

Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kéraf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts.

Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo.

La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques.

Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Sa propriété antibactérienne et antifongique évite les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores.

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs [34].

Chapitre IV

Généralité sur le sol

IV.1. INTRODUCTION

Souvent considéré comme un quatrième élément à coté du feu, de l'aire et de l'eau, le sol est une composante majeure de la biosphère continentale, support des activités humaines durant des millénaires, source d'exploitation et de vie depuis des dizaines de siècles à travers l'agriculture (3000 avant Jésus Christ en Mésopotamie), il joue hélas un rôle d'interface très important dans tous les phénomènes de pollution de notre environnement [42].

IV.2. DEFINITION DU SOL

Selon la définition de l'Organisation internationale de normalisation (ISO), le sol correspond à la couche supérieure de la croûte terrestre. D'une épaisseur de 30 cm en moyenne, il est constitué de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants (racines, faune, micro-organismes). Extrêmement lente, sa formation résulte principalement de processus complexes d'altération des roches et de décomposition de la matière organique. Selon la nature des roches initiales, de l'action des climats et des activités biologiques et humaines, les couches successives qui le composent ont des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques variables [43].

IV.3. LES CONSTITUANTS DU SOL

Le sol est un système hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide minérale représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol et une phase organique [44].

IV.3.1 la phase solide

Elle représente 93 à 95 % du poids total du sol, elle est composée d'éléments de taille très diverse provenant de la fragmentation de la roche mère. Le tableau ci-dessous représente le classement des différentes particules du sol en fonction de leur taille [45].

Tableau IV.1: Classement des particules minérales du sol en fonction de leur taille [45].

L'altération et la transformation de ces éléments minéraux de base en particules de taille plus fine que les limons ($< 2\mu\text{m}$), donnent naissance à une autre catégorie de

Catégorie	Diamètres extrême
Gravier	2 à 20 mm.
Sable grossier	0,2 à 2 mm.
Sable fin	0,02 à 0,2 mm.
Limon	0,002 à 0,02 mm.
argile	$< 0,002$ mm.

particules : ce sont les argiles [45].

IV.3.2. La phase liquide

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau est une interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des pluies, échanges avec les plantes, évaporation,...) et avec l'eau souterraine (nappes) [46].

Cette eau n'est pas pure, mais contient une grande variété de substance en solution : des sels minéraux, des complexes organométalliques et des composés organiques d'origines diverses. Leurs concentrations varient selon le degré d'humidité du sol [45].

Très mobile, la fraction liquide du sol en est un carrefour fonctionnel important, grâce à sa capacité de transporter la substance [47].

IV.3.3. la phase gazeuse dans le sol

Dans le sol, l'air occupe les pores libres abandonnés par l'eau lors de son retrait, d'abord les plus grossiers puis les plus fins. La quantité de gaz dans le sol est étroitement lié à la texture, la structure et le taux d'humidité du sol, mais également des échanges avec l'atmosphère extérieure. La production moyenne de gaz carbonique dans le sol est estimée à 15t/hectare, les deux tiers sont issus de l'activité microbienne [48].

IV.3.4. la phase organique dans le sol

La matière organique est un autre type de matière colloïdale dans le sol. Elle se trouve à divers stades de décomposition. La mort des êtres vivants, leurs déchets et leurs sécrétions apportent au sol sa matière organique qualifiée de fraîche avant qu'elle ne se transforme en humus, La matière organique d'un sol est dérivée :

- De La matière végétale ;
- De La matière animale ;
- Des microorganismes (vivants et morts) ;
- Des produits dérivés de l'activité des plantes ou des microorganismes ;
- Des produits de décomposition des débris organiques [48].

V.4. LES COMPOSANTS VIVANTS DU SOL

Le sol est un milieu vivant et c'est l'une des caractéristiques essentielle qui le différencie d'une roche, où les êtres vivants sont présents qu'en surface.

En dehors des racines des plantes, qui peuvent être considérées comme des organismes vivants à part entière, la diversité et l'importance quantitative des organismes au sol dépassent de très loin ce que l'on peut imaginer.

Dans le sol, les microorganismes jouent un rôle essentiel dans les cycles biologiques du sol pourvu que les conditions physico-chimiques leur soient favorables. Or, ils sont actifs dans de larges gammes de conditions de pH, d'aération, de température et d'humidité. Les conditions les plus favorables se rencontrent à la surface du sol où la présence de matières

organiques (humus) permet aux microorganismes aérobies de croître. Il faut noter que, les milieux permettant la survie de bactéries aérobies favorisent une biodégradation plus grande que les milieux anaérobies (d'où la nécessité d'une bonne aération du milieu), il est tout de même important de préciser que par cette activité continue, les microorganismes sont susceptibles d'affecter les conditions chimiques du milieu.

Les modifications des caractéristiques physico-chimiques du milieu sous l'effet des microorganismes sont les suivantes :

- **Effet sur le pH** : par leur action sur les composés minéraux ou organiques, les microorganismes peuvent modifier le pH du sol de façon ponctuelle ou au contraire d'une manière telle que les conséquences peuvent en être importantes pour l'ensemble de l'écosystème ;
- **Effet sur la structure du sol** : la qualité de la structure d'un sol dépendait de la stabilité de ses agrégats, cette stabilité résulte elle-même pour une large part de l'activité des microorganismes ;
- **Les cycles minéraux** : les communautés microbiennes jouent un rôle absolument capital dans le recyclage de la matière organique. Elles assurent le renouvellement de la plupart des ions minéraux du sol. Sachant que dans un sol bien équilibré, la biomasse microbienne se comporte comme un réservoir d'éléments minéraux (elle les maintient dans les horizons supérieur du sol, les protège du lessivage, et les restitue progressivement aux plantes.
- **Action sur les composés xénobiotiques** : la durée de vie dans le sol des composés xénobiotiques est extrêmement variable. Certaines matières plastiques hautement polymérisées sont d'une longévité exceptionnelle. D'autres produits organiques de synthèse peuvent être au contraire très rapidement minéralisés et recyclés. Cette minéralisation est d'origine à la fois physico-chimique et biologique [45].

IV.5. PROPRIETES PHISICO-CHIMIQUES DU SOL

Les constituants du sol interagissent pour lui conférer ses propriétés. Leurs proportions, leurs variabilités spatio-temporelles, la vitesse des flux qui les relie influencent le fonctionnement du système [45].

- **Texture**

Le pourcentage en sables grossiers et fins, en limon en argile, en humus et en calcaire, définit la texture du sol. Elle se mesure par l'analyse granulométrie [45].

- **Structure**

C'est l'état du sol, variant à court terme, par exemple selon la saison. Elle dépend directement de la texture et aussi des fines particules (argiles, colloïdes,...etc.), du taux d'humidité et dans une large mesure de l'activité de faune. On distingue la macrostructure et la microstructure. Des changements affectant la structure du sol modifient la circulation de l'eau, très rapide dans les structures particulières et grossières, moyenne dans les formes grumeleuse et presque nulle en cas de forte compaction [45].

- **Porosité**

La porosité du sol est l'ensemble des interstices (connectés ou non) d'une roche ou d'un autre matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). C'est le volume des vides du matériau rapporté au volume total du matériau. Cette valeur est usuellement appelée ϵ [45].

- **la perméabilité**

Il s'agit de l'aptitude d'un sol, d'un sédiment, d'un réservoir à se laisser drainer par l'eau, sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance d'un milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. Elle dépend de la structure et de la texture du sol considéré [51].

- **pH**

Les valeurs du pH du sol sont déterminantes quand à l'activité des micro-organismes et à leur sélection. Certains sont prédominants à des pH bas, tels que les champignons qui sont très tolérants à l'acidité alors que d'autres sont actifs à des pH élevés tels que les actinomycètes. Le pH du sol est également important pour la solubilité des éléments nutritifs et leurs biodisponibilités [51].

- **capacité d'échange ionique**

C'est la principale propriété chimique qui caractérise le sol, par rapport à une roche mère qui en est le plus souvent dépourvue. Elle exprime le nombre d'ions échangeables par unité de poids de sol. Selon les ions mis en jeu [49,50], on distingue :

- La capacité d'échange cationique : elle est très dépendante de la texture du sol, et plus particulièrement de la teneur en argile et en matière organique.

- La capacité d'échange anionique : selon que les anions soient actifs ou inactifs on distingue :

*dans le cas des acides humiques et fulviques ou des phosphates que les échanges ne sont que faiblement réversibles. On parlera de capacité d'adsorption ou de fixation pour les phosphates.

*dans le cas des anions inactifs comme les sulfates, les chlorures et les nitrates (SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^-), les liaisons mises en jeu sont de nature électrostatique.

IV.5. BIODEGRADATION DES MATERIAUX DANS LE SOL

IV.5.1 Définition

Selon le dictionnaire, "biodégradable se dit d'un produit qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologiques". D'autres terminologies existent et varient selon les auteurs, les méthodes de mesures ou le site de biodégradation (sol, eau, compost, décharge). 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 microorganismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO₂ et/ou de CH₄ et, éventuellement, des sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement". Cette définition se retrouve dans au moins 5 normes en vigueur (ISO, CEN).

IV.5.2 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, sommairement, sont les suivants :

- 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 microorganismes ou d'autres être 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 microorganismes (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 microorganismes 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 de CO₂ et/ou CH₄ 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.

IV.5.3. Les paramètres influençant sur la biodégradation des matériaux

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

a) Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

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

Trois éléments rentrent en ligne de compte : la température qui favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des microorganismes de s'exprimer et le pH. 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.

b) Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui sont propres. Ainsi certains matériaux 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 polymère considéré sont présents. En effet, la

vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. 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).

c) La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation (agencement des motifs monomères) peut fortement influencer la biodégradation. Il est couramment admis qu'une faible masse molaire du polymère facilite la biodégradation, surtout l'action des enzymes. Parmi les autres facteurs, on peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère et le niveau de colonisation des microbes, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation; enfin, la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère, telles que les liaisons ester et même des doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci.

d) Le procédé de fabrication du matériau

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage ...) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis à vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation.

En général plus le matériau est épais, plus lente est la dégradation. Notamment si on considère que le mécanisme de dégradation est une érosion de surface. Cependant, des additifs peuvent inhiber, même à faible dose, la croissance microbienne s'ils contiennent des éléments toxiques. Enfin, l'incorporation de charges biodégradables à faible masse moléculaire peut favoriser la biodégradation globale du matériau, laissant les autres constituants inertes livrés à un destin incertain. C'est le cas des mélanges amidon / polyéthylène pour lesquels l'élimination de l'amidon ne s'accompagne au mieux que d'une fragmentation du polyéthylène restant [10].

Chapitre V

Technique d'analyse utilisée

V.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

V.1.1 Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure V.1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [53, 54].

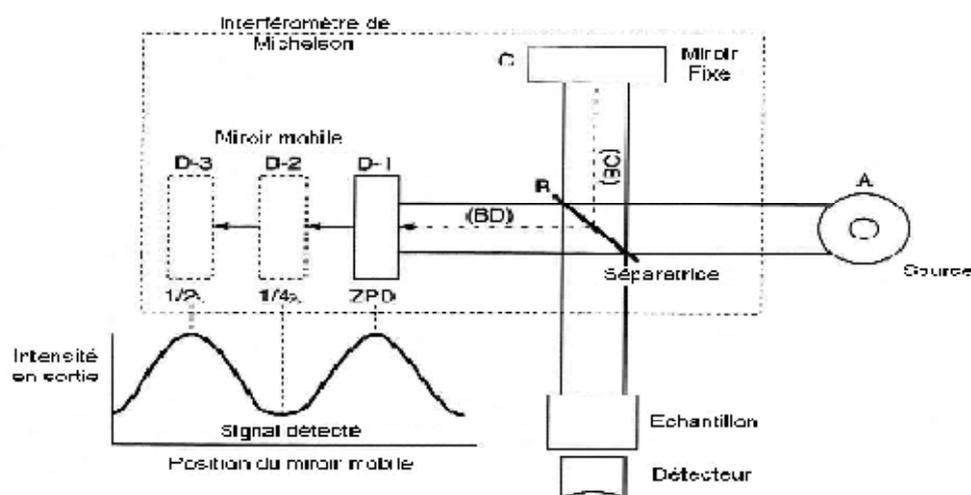


Figure V.1 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [53].

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est

alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme Figure V.2 c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

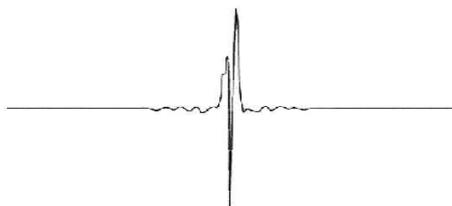


Figure V.2 : Interférogramme en sortie du détecteur [53]

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques présents. Les spectres de quelques composés organiques sont montrés sur la figure V.3 [53].

- **Informations quantitatives**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur [53,54].

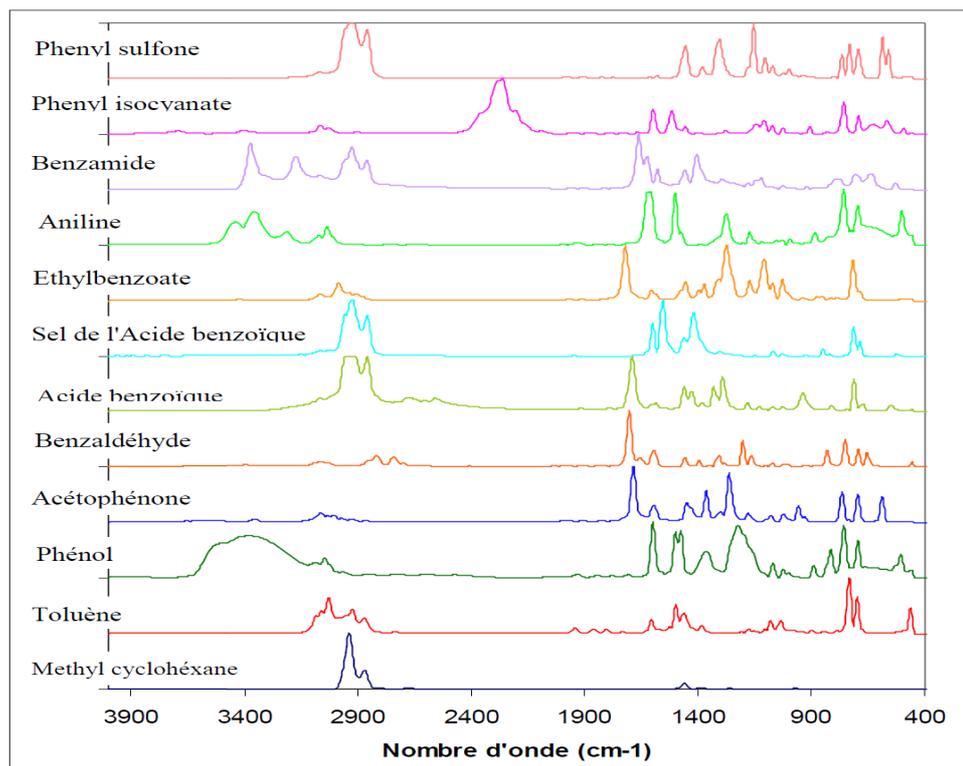


Figure.V.3 : Spectres de différents composés organiques [53].

Chapitre VI

Partie expérimentale

VI.1. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

VI.1.1 Produits utilisés

VI.1.1.1 la résine de PVC

Shintech SE 1200 grade 1 est une résine de PVC produite par la société Américaine INC-USA, polymérisée en suspension, de masse volumique 0,509-0,520 g/cm³ et de valeur K-wert 71 [55].

VI.1.1.2 Le PLA

Le produit Natureworks LLC est une résine thermoplastique de PLA, produite par une société Américaine NatureWork [60]

VI.1.1.3 Le plastifiant

Le plastifiant utilisé dans la préparation des différentes formulations est fourni par la société générale des plastifiants (Tunisie). Il s'agit du dioctyle phtalate (DOP) masse molaire 390,6 g/mol [56].

La formule chimique du plastifiant utilisé est la suivante :

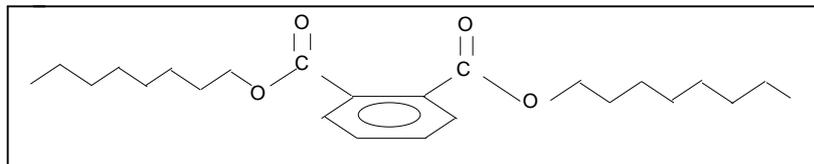


Figure VI.1: di- octyle phtalate (DOP)

VI.1.1.3. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant

Les stabilisants thermiques et le lubrifiant utilisés dans la préparation des différentes formulations sont regroupés dans le tableau VI.1 [57].

Tableau VI.1 : Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés.

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

VI.1.2 Formulation réalisées et mode de préparation

Le tableau VI.2 regroupe les formulations réalisées :

- Deux formulations rigides : R1 et R2 ;
- Deux formulations plastifiées : P1 et P2.

Les mélanges considérés ont été préparés par malaxage mécanique dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à la température de 180°C Pendant 3 min. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux d'une presse de table afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2 mm environ)

Les éprouvettes ont été découpées à l'aide d'une presse manuelle.

Tableau VI.2: Les formulations réalisées.

Code	PVC	PLA	Complexe Ca/Zn	Acide stéarique	HSE	DOP
R 1	95	5	3	1.5	4	0
R 2	75	25	3	1.5	4	0
P 1	95	5	3	1.5	4	25
P 2	75	25	3	1.5	4	25

IV.1.3 Mode opératoire

IV.1.3.1. Description des essais

Pour mettre en évidence la biodégradation et / ou la migration de certains additifs du mélanges PVC/PLA dans le sol et Les modifications induites par ces deux phénomènes sur les caractéristiques biologiques du sol, nous avons opté pour un vieillissement artificiel du mélange PVC / PLA dans le sol, dans des conditions bien définis.

Dans les expérimentations sur le sol en laboratoire, on utilise généralement un sol « naturel » qui contient du sable, du limon, 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.

Des éprouvettes de dimensions de (20mm x 25mm x 2mm) ont été enfouies dans des récipients contenant 1,3 Kg du sol [58].

Dans notre cas, nous avons pris un sol, qui à été prélevé auprès d'un terrain agricole situé à quelque Km de l'Institut National d'Agronomie (INA). Le sol à un rapport C/N= 12,56 qui répond au critère de validité qui est compris entre 10/1 et 40/1. Il a été laissé à l'air libre, broyer et tamisé avec un tamis de 2 mm [56].

Le milieu où nous avons placés nos différents échantillons est peu ventilé mais à la lumière et à température non contrôlée (les échantillons sont placés sur la paille de laboratoire pendant une durée de quatre mois) [59].

Les tests d'enfouissement ont été menés sur 4 matériaux tests de formulations différentes, pendant quatre mois (février-mai). Un prélèvement de chaque formulation, et chaque milieu a été effectué chaque 15 jour.

d) Carbone organique totale (C.O.T)

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 [60]. Le mode opératoire est décrit en annexe.

e) 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 [60]. Le mode opératoire est décrit en annex.

f) 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, la chaleur provoque le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates) [60]. Le mode opératoire est décrit en annexe.

g) Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique d'identification des polymères et de leurs additifs. l'analyse des spectres infrarouges permet, de voir si 'il y a apparition ou disparition de nouvelles bandes, de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migré et de faire une estimation semi-quantitative de leur migration par le calcul des rapports d'absorbances à partir des spectres des films du 1^{er}, 3^{ème} et 8^{ème} prélèvement [60].

- **Préparation des films**

Les échantillons ont été préparés sous forme de films selon le mode opératoire suivant :

Une masse de $0,15 \pm 0,05$ g d'échantillon a été dissoute dans 8 ml de tétrahydrofuranne (THF). La solution obtenue est étalée sur un verre du montre sous forme de film très fin et séchée à une température ambiante pendant quelques heures [59].

- **Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Les films de PVC ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU, FTIR-8400 relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatique ont été réalisés.

VI.2 résultats et interprétations :

VI.2.1 Analyse du sol

Les tableaux VI.3 et VI.4 regroupent, respectivement les différentes caractéristiques et la composition du sol utilisé.

Tableau VI.3: Les caractéristiques du sol utilisé.

Profondeur	(20 à 25) cm
pH eau	8.38
Carbone organique	1.94 %
Azote total	0.156%
Le rapport carbone/azote (C/N)	12.43
Phosphore totale: P205 totale	0.16%
Phosphore assimilable: P205	190.40 (ppm)
Biomasse initiale	$10 * 10^6$ CFU/g de sol

Tableau VI.4: Composition du sol utilisé.

composé	Pourcentage (%)
Argile	19%
Limon fin	17%
Limon grossier	6 %
Sable fin	12%
Sable grossier	43%

VI.2.2 Taux de variation de masse :

Le tableau VI.5 illustre l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps.

Nous constatons une diminution du taux de variation de masse pour les formulations P1 et P2, cela est synonyme de diminution de m_t , ce qui peut être traduit par une perte de masse, qui peut être expliquée par la migration et/ ou biodégradation des additifs présents dans les éprouvettes vers le sol. D'autre part, Nous remarquons que pour les formulations plastifiées, la diminution du taux de variation de masse est plus grande pour les mélanges qui contiennent 25 % de PLA.

Pour les échantillons R1 et R2 le taux de variation de masse est positive, nous pouvons parler d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration du liquide (eau) présent dans le sol vers l'échantillon, ce qui entraîne la migration des additifs vers le sol

Tableau VI.5 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps.

Temps (mois)	P1	P2	R1	R2
0.5	-0.022	-0.194	0.030	0.06
1	-0.043	-0.121	0.027	0.019
1.5	-0.117	-0.279	0.026	/
2	-0.138	-0.291	0.025	/
2.5	-0.142	-0.307	0.103	0.087
3	-0.186	-0.310	0.057	0.089
3.5	-0.197	-0.332	0.026	0.200
4	-0.218	-0.352	0.098	1.078

VI.2.3. Evolution du pH :

Le tableau VI.6 illustre la variation du pH des différents échantillons en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Nous constatons globalement que le pH du sol diminue en fonction du temps. Cette diminution est expliquée par la migration des additifs présents dans les éprouvettes de PVC, en particulier les acides gras (HSE), PLA et l'acide stéarique.

Tableau VI.6 : Evolution du pH du sol en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Temps (mois)	P1	P2	R1	R2
0.5	8.23	8.28	8.32	8.35
1	7.84	8.08	8.16	8.44
1.5	7.83	8.11	8.21	8.30
2	7.90	8.12	8.18	8.17
2.5	7.87	8.01	8.04	8.10
3	7.88	8.01	8.03	8.11
3.5	7.75	7.93	7.99	7.99
4	7.57	7.87	8.01	7.90

VII.2.4 : Analyse microbiologique

Les résultats relatifs au dénombrement de la microflore totale du sol sont représentés dans la figure VI.2. Nous constatons que le nombre de la population bactériennes à diminué dans les 4 récipients contenant les échantillons P1, P2, R1 et R2 après 4 mois d'enfouissement. Ce résultat, peut être expliqué par la diminution de la quantité de substrat (additifs) existant dans le sol suite au phénomène de biodégradation.

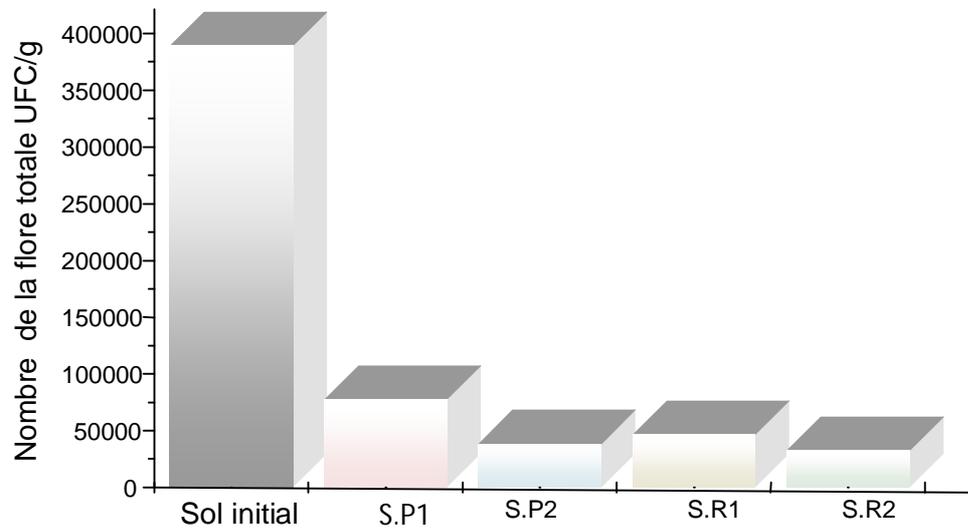


Figure VI.2 : La biomasse microbienne du Sol initial, Sol 1, sol 2, sol 3 et sol 4 après 4 mois d'enfouissement de P1, P2, R1 et R2.

- Sol témoin,
- S.P1 : sol après 4 mois d'enfouissement de P1 ;
- S.P2 : sol après 4 mois d'enfouissement de P1 ;
- S.R1 : sol après 4 mois d'enfouissement de P1 ;
- R.P2 : sol après 4 mois d'enfouissement de P1.

VI.2.5. Analyse des échantillons par spectroscopie IRTF :

VI.2.5.1 caractérisation préliminaire du PVC, PLA et des autres additifs

- **Le polychlorure de vinyle (PVC)**

La figure VI.3 représente le spectre infrarouge du PVC. Les principales bandes qui le caractérisent sont illustrées dans le tableau VI.7.

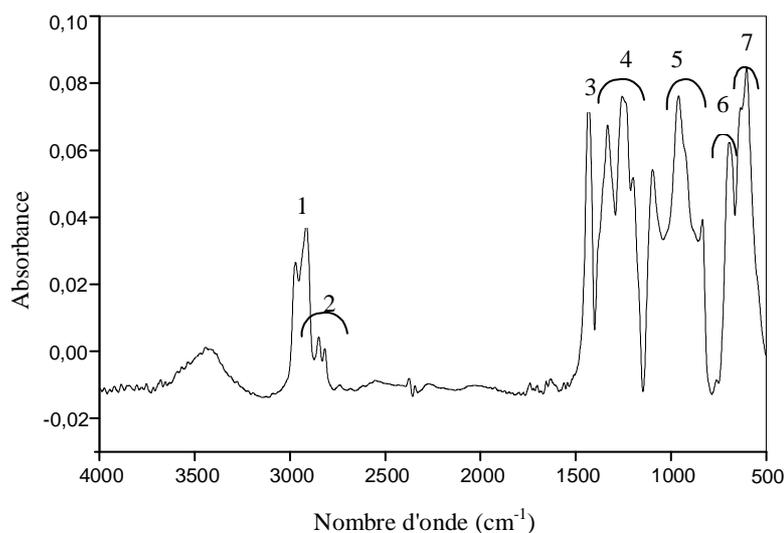


Figure VI.3 : Spectre infrarouge du PVC seul

Tableau VI.7: Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul

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

- **complexe du zinc et du calcium**

La figure VI.4 représente le spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau VI.8.

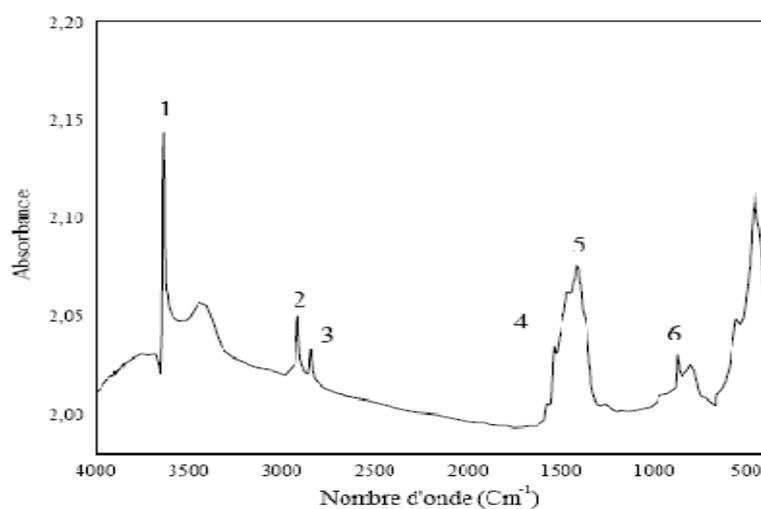


Figure VI.4. : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

Tableau VI.8: Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn

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

- **L'acide stéarique**

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VI.5 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau VII.9

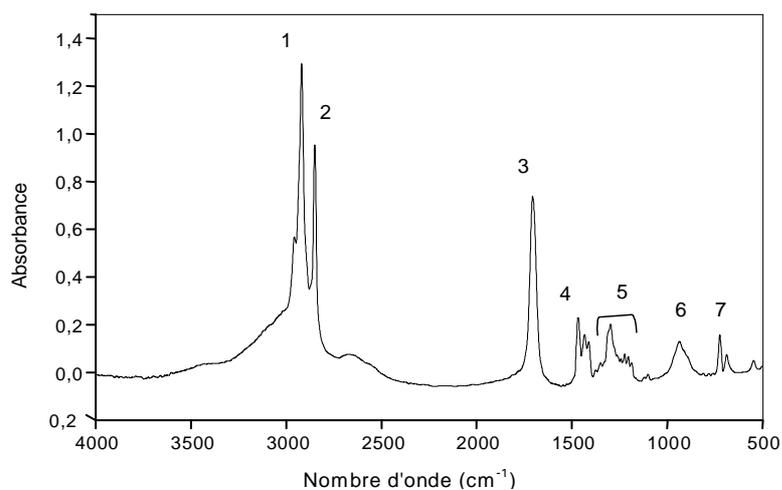


Figure VI.5 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau VI.9 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique.

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

- **Le plastifiant**

La figure VI.6 représente le spectre infrarouge du DOP et le tableau VI.10 regroupe ces principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature .

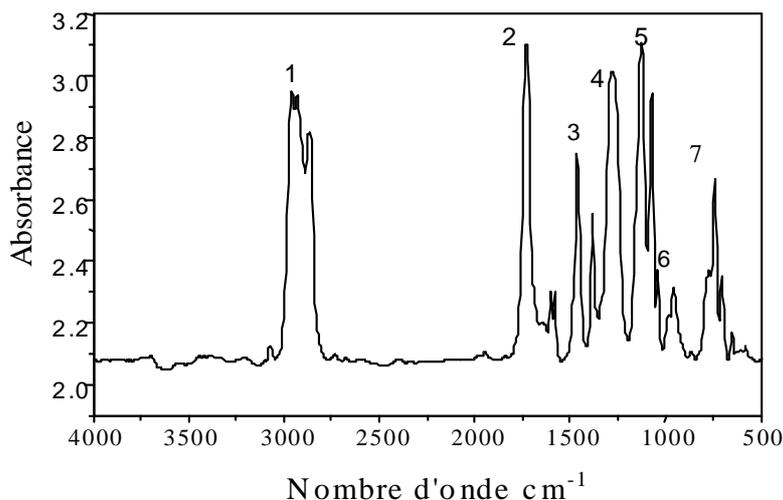


Figure VI.6: Spectre infrarouge du DOP

Tableau VI.10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP)

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

- **le PLA**

La figure VI.7 représente le spectre infrarouge du PLA et le tableau VI.11 regroupe leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature.

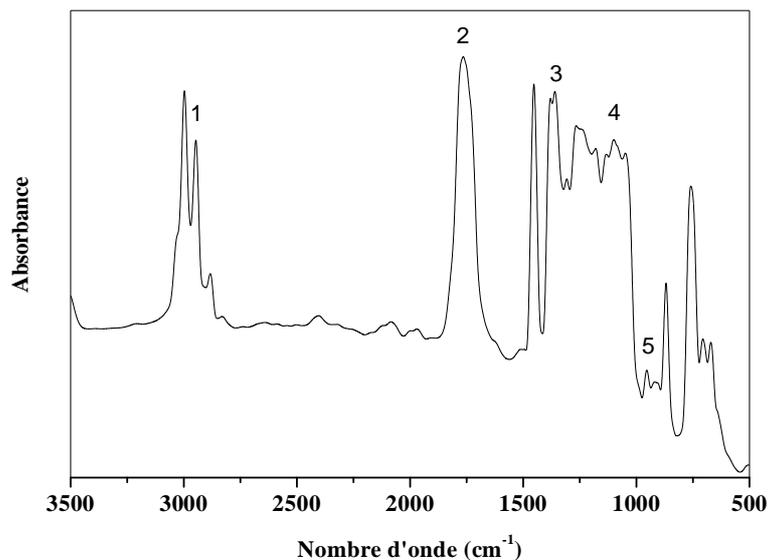


Figure VI.7: Spectre infrarouge du PLA

Tableau VI.11: Groupements fonctionnels caractéristiques du PLA

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2943	OH
2	1759	COO (ester)
3	1468 – 1384	Déformation CH ₃ ,
4	1102	C – O – C
5	954	O – H

- *mélange du PVC avec les différents additifs :*

Le tableau VI.12 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans le PVC.

Tableau VI.12 Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présent dans le PVC

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

VI.2.5.1. Caractérisation spectroscopique après enfouissement dans le sol

Les figures VI.8, VI.9, VI.10 et VI.11 représentent les spectres infrarouges des échantillons de PVC après enfouissement dans le sol.

A fin de voir les modifications subies par chaque échantillons, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs (figure VII.12, VII.13, VII.14 et VII.15), en prenant comme référence la bande CH₂ du PVC à 1340 cm⁻¹. L'analyse de l'évolution de ces bandes en fonction du temps permet de voir que les rapports d'absorbances ont diminué dans le cas de toutes les formulations. Ces variations sont liées à la migration des différents additifs. De plus, nous constatons qu'il n'y a pas eu apparition de nouvelles bandes dues à des structures de type X = Y = Z (X, Y, Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S), ce résultat nous laisse dire que le processus de biodégradation des différents échantillons est lent.

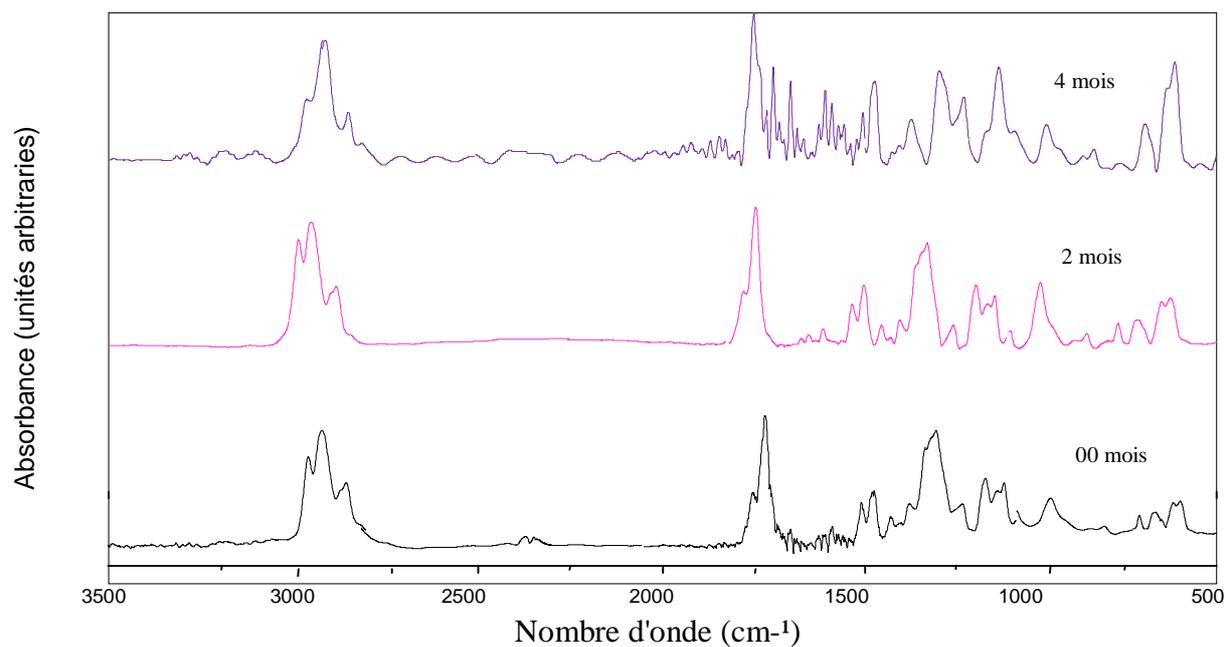


Figure VI.8 : Spectres infrarouges de P1 en fonction du temps

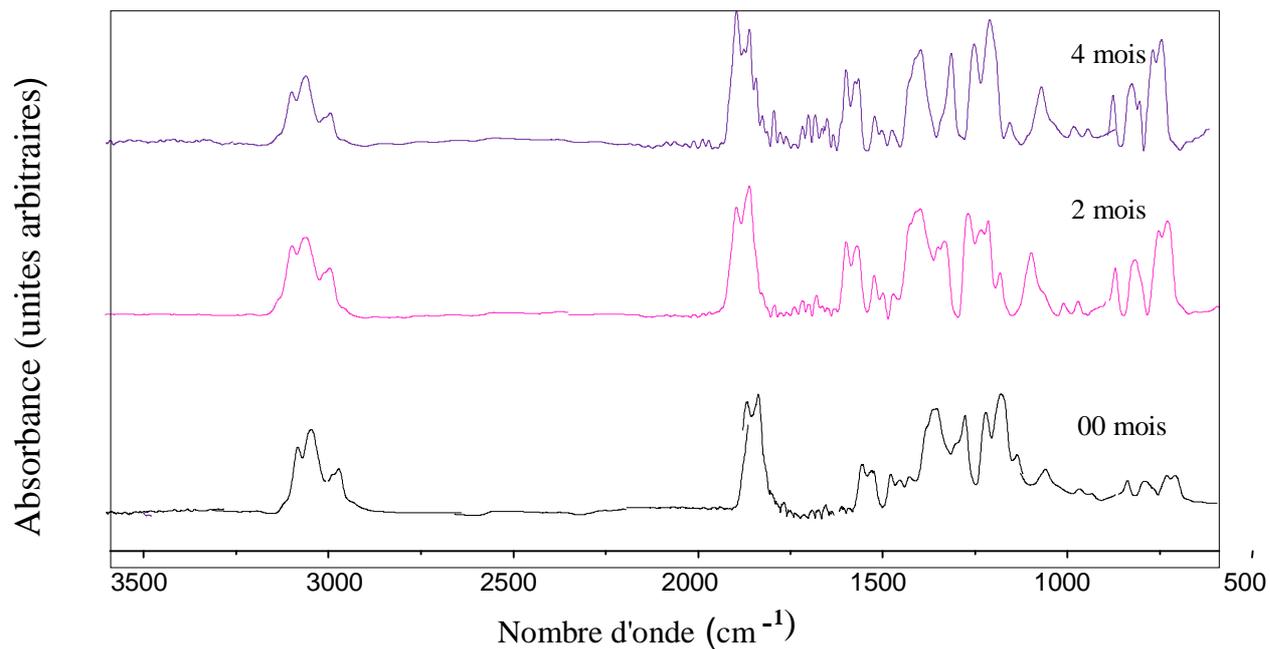


Figure VI.9 : Spectres infrarouges de P2 en fonction du temps

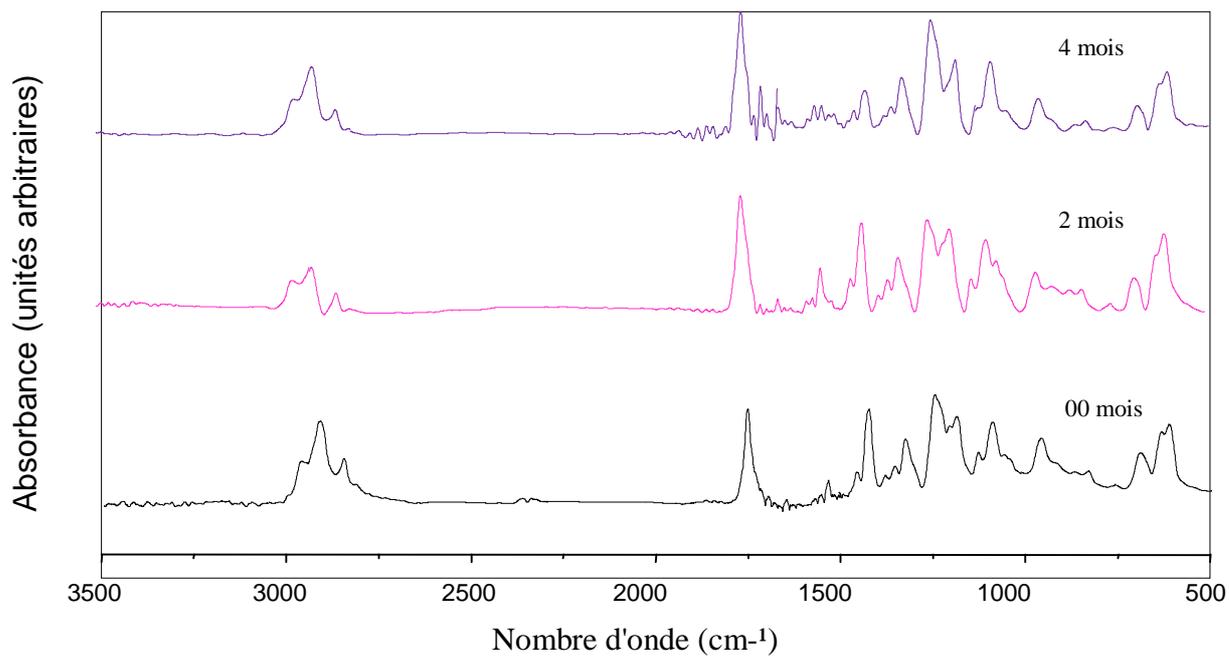


Figure VI.10 : Spectres infrarouges de R1 en fonction du temps.

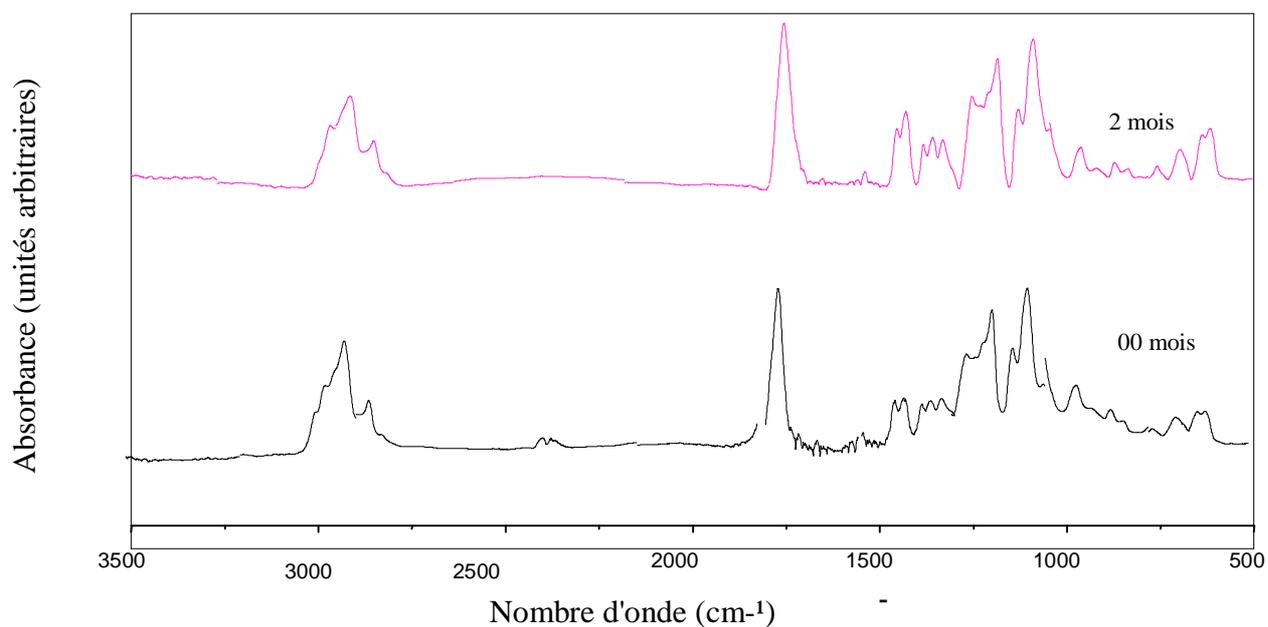


Figure VI.11 : Spectres infrarouges de R2 en fonction du temps.

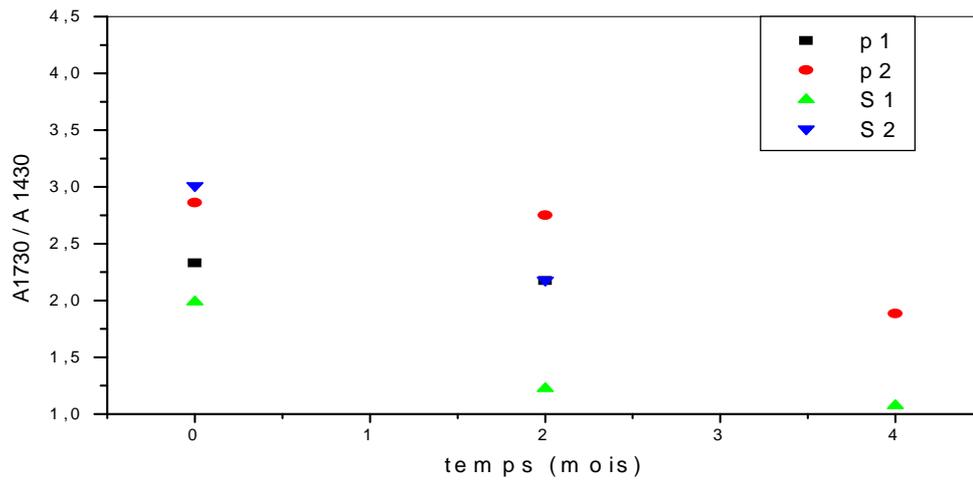


Figure VI.12 : Variation des rapports d'absorbances A_{1730}/A_{1430} en fonction du temps

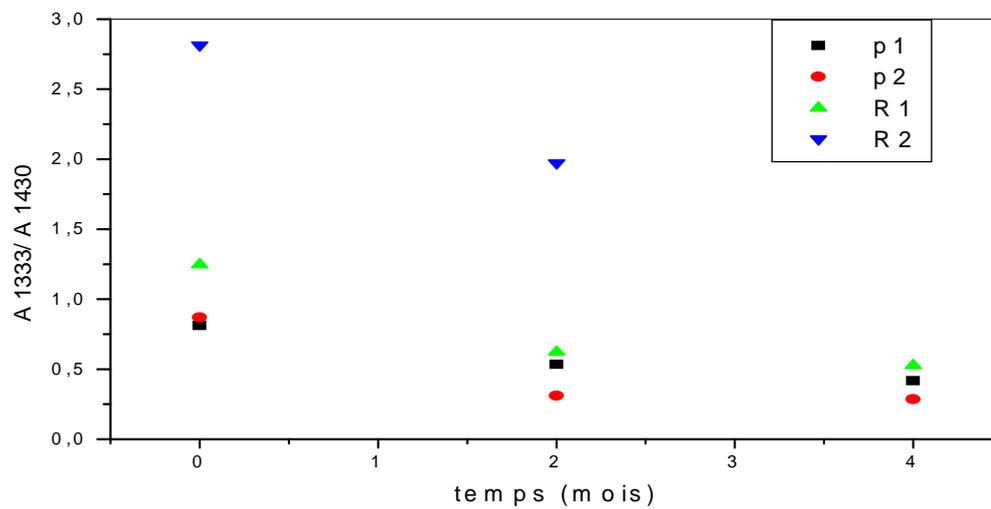


Figure VI.13 : Variation des rapports d'absorbances A_{1333}/A_{1430} en fonction du temps

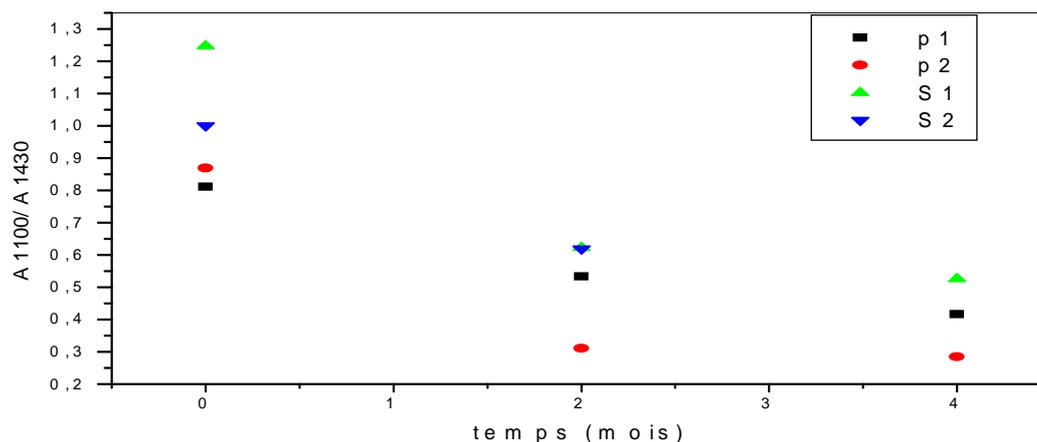


Figure VI.14 : Variation des rapports d'absorbances A_{1100}/A_{1430} en fonction du temps

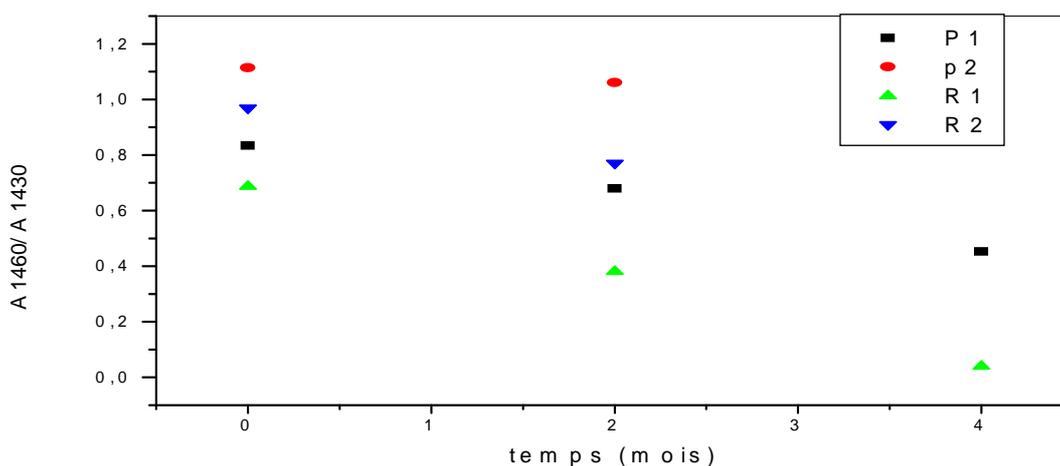
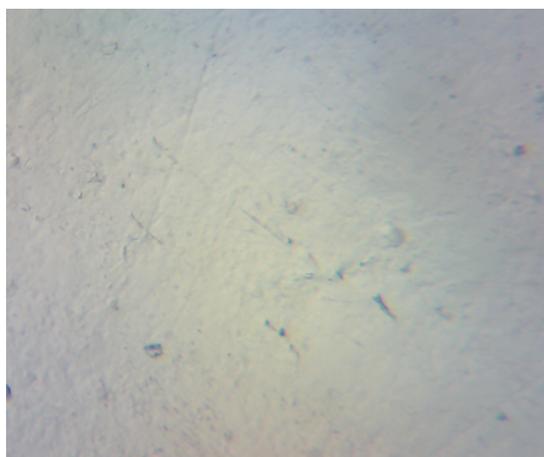


Figure VI.15 : Variation des rapports d'absorbances A_{1460}/A_{1430} en fonction du temps

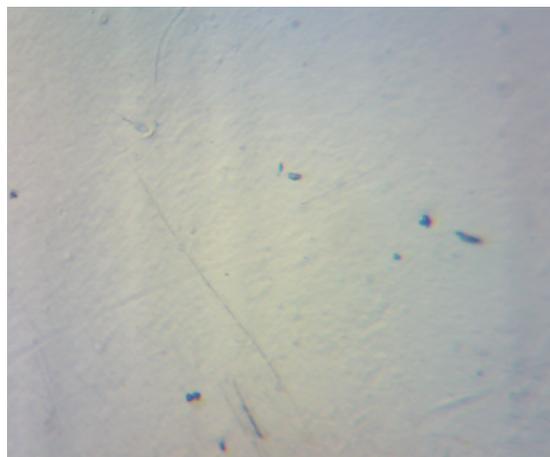
VI.2.5.2.. Caractérisation morphologique

➤ Analyse par microscope électronique

L'analyse des échantillons par microscope électronique (figures VI.16 et VI.17) des échantillons de PVC/PLA rigides et plastifiés stabilisés par l'huile de soja époxydée après quatre mois d'enfouissement dans le sol a montré qu'il n'y a pas eu de modifications morphologiques considérables. Ce résultat confirme que le processus de biodégradation des échantillons de PVC/PLA se produit lentement.



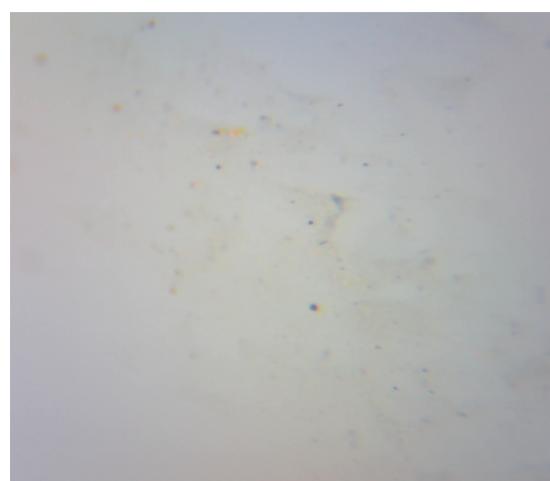
P1 (témoin)



P1 (04 mois)

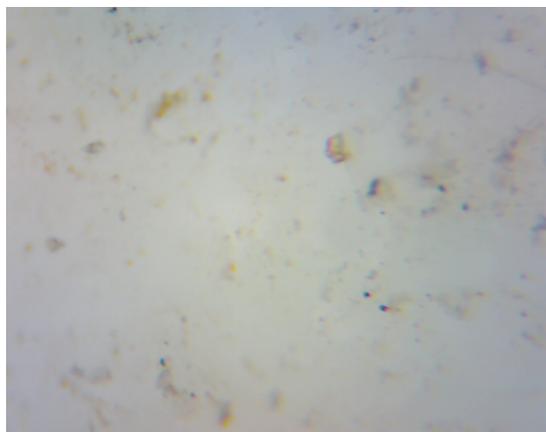


P2 (témoin)

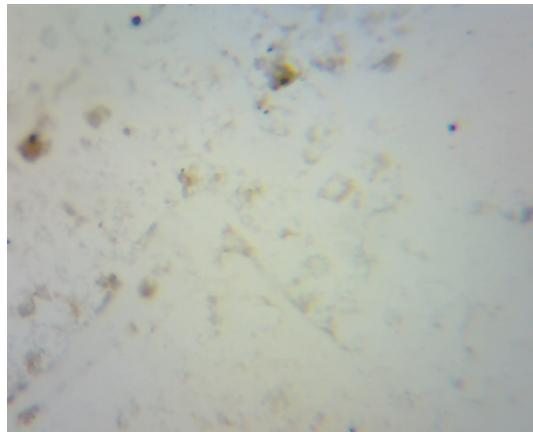


P2 (04 mois)

Figure VI.16 : Aspect morphologique des échantillons de PVC/PLA plastifiés, après 04 mois d'enfouissement dans le sol.



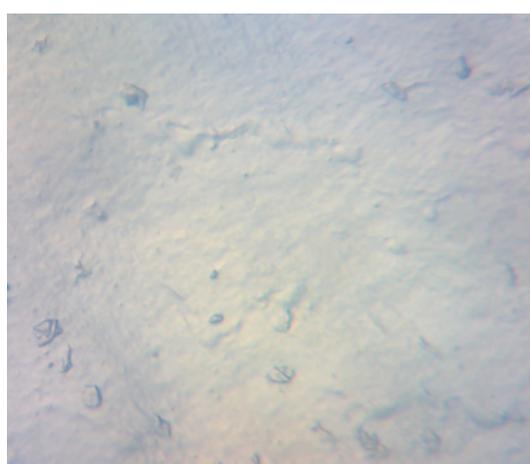
R1 (temoin)



R1 (04 mois)



R2 (temoin)



R2 (04 mois)

Figure VI.17 : Aspect morphologique des échantillons de PVC/PLA rigides, après 04 mois d'enfouissement dans le sol.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) et de l'acide poly lactique (PLA) ont été réalisées et étudiées. Le plastifiant et le stabilisant thermique utilisés sont respectivement, le di-octyle phtalate (DOP) et l'huile de soja époxydée (HSE).

L'étude du comportement dans le sol a permis de tirer les conclusions suivantes:

- Une diminution du taux de variation de masse des éprouvettes de PVC/ PLA en fonction du temps qui traduit un phénomène de migration et/ou de biodégradation des additifs vers le sol;
- Les formulations plastifiées à 25 % ont présenté le taux de variations de masse le plus élevés ;
- Le pH du sol a diminué en fonction du temps suite à la migration et/ou la biodégradation des additifs présents dans les éprouvettes de PVC ;
- Les résultats de dénombrement indiquent que la présence des éprouvettes de PVC/PLA dans le sol influe sur la microflore totale du sol ;
- L'analyse par spectroscopie infrarouge des films de PVC en fonction du temps a révélé :
 - L'absence de nouvelles bandes, ce qui nous laisse dire que le processus de biodégradation des différents échantillons est lent ;
 - Tous les rapports d'absorbances ont diminué. Ces résultats indiquent la migration des additifs présents dans les formulations considérées (PLA, DOP, complexe de stéarates de zinc et de calcium et HSE).
 - L'analyse des échantillons par microscope électronique a confirmé que le processus de biodégradation des échantillons de PVC/PLA se produit lentement.

Il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude :

- de faire une détermination quantitative des additifs migrés par des techniques analytiques telles que la CPG ou le couplage CG- MS ;
- de Prolonger la durée d'étude ;
- d'effectuer la sélection des microorganismes et champignons responsables de la biodégradation des additifs rentrant dans les différentes formulations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **C. DUVAL**, *Matières plastiques et environnement*, édition DUNOD, paris, 2004.
- [2] **G.HAITI**, *Vivre sans Plastique*, Une présentation de Terre Des Jeunes. Belgique, 2005.
- [3] **M. COURT**, *La Méditerranée polluée par les plastiques*, journal figaro, France, 2011.
- [4] **F.JBILOU, P.DEGRAVE, & I.SEBTI**, *synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables*, Laboratoire de Recherche en Génie Industriel Alimentaire, France : Université Claude Bernard Lyon 1, 2001.
- [5] **G.CASTELAN**, *Polymères biodégradable, technique de l'ingénieur*, 79, 1324, 2007.
- [6] **K.MADHAVAN, NAMPOOTHIRI, N.R.NAIR, R.P.JOHN**, *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*, Bioresource Technology 101, 8493–8501, Paris, 2010.
- [7] **H.KAUSCH, N.HAYMANS, C.J.PLUMMER, P.DAROLY**, *matériaux polymères: propriétés Mécanique et Physique*, presse polytechnique, 2001.
- [8] **M.FONTANILLE, Y.GNANOU**, *Structure moléculaire des polymères*, Dunod 2005
- [9] **M.REYEN**, *Les plastiques dans l'emballage: Polymères Technologie de mise en forme Recyclage*, Edition Hermès, paris, 1991.
- [10] **R.FARHI, C.MOREL, J.CHERON**, *matières plastique & adjuvant et hygiènes et sécurité*, , 3eme édition INRS, Paris, 2006.
- [11] **G.CHTIEN, D.HATAT**, *Initiation aux plastiques et aux composites*, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 1990.
- [12] **J.GOSSOT**, *Matières plastiques chimie applications*, Lavoisier, Tec & Doc, Paris, 1992.
- [13] **J.BESSON, A.F.GOURGUE-LORENZO**, *matériau pour l'ingénieur*, TRANSVALOR Presses des MINES, 2006.
- [14] **C.CHASSANIEUX, S.PASCUALI**, *l'indispensable en polymères*, Editions Bréal, 2008.

- [15] **M.REYNE**, *Polymers, transformation et application*, 2^{ème} édition Edition Hermès, paris, 1901.
- [16] **F.VIVIER**, *les polymères*, IUT de Créteil – Vitry ~ Mesures Physiques (1ère année), janvier 2006.
- [17] **M.COLEMAN, M.GRAFT, J.F.PAINTER**, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, 1991
- [18] **F.VASSIAUX**, *La chimie en IUT & BTS, Cours et Exercices résolus*, édition Ellipses, paris, 2005.
- [19] **GROUPE SCIENTIFIQUE SUR L'EAU**, *Fiche Plomb*, Institut National de Santé Publique du Québec, 2003.
- [20] **J. ZAYED, M. PANISSET, D. MERGLER**, *système nerveux*, In Environnement et Santé Publique, Fondaments Pratiques, 2003.
- [21] **Z.HRUSKA, P. GUESNET, C.SALIN, et J.JCOUCHOUD**, *poly chlorure vinyle ou PVC*, technique de l'ingénieur, AM 3 325 V2,2001.
- [22] **B.PERRAUD**, *Chimie de l'environnement, Air, Sol, Eau, Déchets* », Debock Bruxelles, 2001.
- [23] **J.BOST**, *Matières plastiques : Chimie et application*, Tech.&Doc, Paris,1985.
- [24] **S.DECEUNINCK, S.RENOLIT**, *oui c'est du PVC*, Belgium asbl, Belgique, 2006
- [25] **F.BEAUPERE**, *POLIDOU, des solutions de traitement du PVC s'inscrivant dans le développement durable*, on line, télécharger sur www.plidou.fr.
- [26] **J. P. TROTIGNON, J. VERDU**, *Précis de matière plastique*, Fernand Nathan , Paris, 1984.
- [27] **M.T.BENANIBA, N.BELHANECH, 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, 2002.
- [28] **F.CAAMPS**, « Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments », Techniques de l'ingénieur, F1300, (2004).
- [29] polymérisation industriel du PVC , revoir googl books pr les ref
- [30] **N. BELHANECH**, *cours 5eme année : les polymères*, ENP, Alger, 2011.

- [31] **Commission des communautés européennes**, *Problèmes environnementaux du PVC*, livre vert, Bruxelles, 2000.
- [32] www.pvcinfo.fr
- [33]: **P.ASMUSSEN** , *MATERIAUX ORGANIQUES : POLYADDITION* ,2011.
- [34] **N.RABETAFIKA, M.PAQUOT, P.DUBOIS**, *Les polymères issues du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique* , Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux. Belgique, 2006.
- [35] **R.E.DRUMRIGHT, P.R.GRUBER**, *polylactide technologie*, advanced materiel 1223, 2000.
- [36] **M.A.RENAUD**, *implantation d'un acide polylactique dans un muscle de lapin : biodégradation et réponse inflammatoire suivie par imagerie par résonance magnétique et analyses histologique et enzymatique*, thèse pour l'obtention du grade de maître ès sciences, université Laval, 1998.
- [37] **R.P.JOHN, K.M.NAMPOOTHIRI, A.PANDEY**, *Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives*. Appl. Microbiol. Biotechnol, 74, 2007.
- [38] **H.N. RABETAFIKA, M. PAQUOT et P. DUBOIS**, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **10**, 2006, en ligne : <http://www.bib.fsagx.ac.be/base/text/v10n3/185.pdf>
- [39] **J.L.WERTZ**, *L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché*, Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, 2011.
- [40] **M.SHIMAO**, *biodegradation of plastique*, biotechnology12, (2001).
- [41]: **J.LUNT**, *Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers*. *Polym. Degrad , Stab*, 59, pp 145-152, (1998).
- [42] **J.C.LABERCH**, *biologie végétale*, édition Dunod, Paris, 1999.
- [43] **M.J. JOURDAIN, A.M. CHARISSOU**, *devenir des polluants organiques dans le sol lors de la biodégradation naturelle et après bio traitement*, record, France, 2007.
- [44] **R.JEANNOT, B.LEMIERE, S.CHIRON**, « guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués », édition BRGM France (2001).
- [45] **P. Davet**, *Vie microbienne du sol et production végétale*, INRA édition, 1996.

- [46] **B.LEMIERE, J.J.SEGUIN, D.GUYONNET**, *Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes*, document du BRGM 300 : éditions BRGM, 2001.
- [47]: **J.M.GOBAT, M.ARAGNO, W.MATTHEY**, « le sol vivant: base de pédologie-biologie des sol », 3eme édition presse polytechnique et université romande, pp -817 Italie(2010).
- [48] **P.DUCHAUFOUR**, « Pédologie, Sol, Végétation, Environnement abrégé », 5eme édition Masson, (1998),
- [49] **Y.COMEAU**, *Biorestauration des sols contaminés*, cours professe à l'Ecole Polytechnique de Montréal, Etudes supérieurs en génie de l'environnement, 1999.
- [50] **M. ROBERT**, *Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement*, 5eme Édition masson, 1996.
- [51]**AFEE** (Association Française pour l'Etude des Eaux), *Le rôle épurateur du sol*, Tome 1, le sol, l'eau et les polluants, Tec & Doc, (1989).
- [52] Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables
- [53]Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier, [on line]
[www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf]
- [54] **R.M.SILVERSTEIN, F.FRANCIS, P.WEBSTER**, *specrtometric identification of organique compounds*, sixth edition, john.wiley.sons, New York, 1998.
- [55] fiche technique, *shintech PVC grade 1200*, USA 2002.
- [56] fiche technique, PLA polymer 2002 D, USA.
- [57] fiche technique , plastined DOP, Tunisie, 2003.
- [58] **D.DJEDOUANI**, *études des impactes environnementaux de l'Huile de tournesol époxydée*, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, 2007.
- [59] **Y.MEDKOUR**, *étude de la biodégradation des huiles de tournesol et soja époxydée*, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, 2008.
- [60] **S.FRONTIER, D. PICHODVIALE**, *Ecosystèmes : structure, fonctionnement, évolution*, édition DUNOND, Paris, 1998.

Annexe

A.1. Les analyses du sol

A.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.

A.1.2. Détermination du COT

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

- 200 ml d'eau distillée.

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

- 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine.

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

Les réactions qui se déroulent sont les suivantes :

- ✓ Soit la réaction d'oxydation :



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



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

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

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

A.1.3. Détermination de l'azote total

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

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



On déplace ensuite l'ammoniacque par addition de soude :



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

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

Minéralisation :

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

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

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).

A.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 ;

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

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

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

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).

ملخص

محتوى هذا العمل يتمثل في دراسة خصائص مركبات جديدة من (PVC) ومتعدد حمض اللين (PLA) وبهذا نستعمل صفائح صلبة وأخرى ليينة. الملبين والمتبث الحراري المستعملين هما على التوالي (DOP) وزيت الصوج المؤكسد. تجربة إخضاع المادة (PVC) إلى عوامل طبيعية بغسها في التربة وهذا بواسطة عينات لمدة 4 أشهر، حيث في كل أسبوع نأخذ من العينات كميات محددة لدراستها حيث نحلل بواسطة الأشعة الطبقية تحت الحمراء وباستعمال المطهر الإلكتروني لملاحظة التغيرات المنغولوجية الطارئة على البنية والتي أوضحت فقدان التكسبات بظاهرة الهجرة. كلمات مفاتيح: PLA, PVC, ملين ، زيت الصويا المؤاسد جسر يا

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude du comportement de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) et de poly acide lactique (PLA). Pour cela, des plaques rigides et plastifiées ont été réalisées, le plastifiant et le stabilisant thermique utilisés sont respectivement, le di-octyle phtalate (DOP) et l'huile de soja époxydée (HSE).

Un essai d'enfouissement dans le sol a été réalisé. Pour cela, des échantillons ont été enfouis pendant quatre mois, des prélèvements réguliers ont été effectués tous les 15 jours. Une caractérisation par spectroscopie IRTF a été effectuée. Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique. Les résultats montrent la perte des additifs par le phénomène de migration.

Mots clés : PVC, PLA, Plastifiant, HSE, comportement

Abstract

The aim of this work is the behavior study of new formulations based on poly vinyl chloride (PVC) and poly lactic acid (PLA). For that purpose, rigid and plasticized sheets were realized, one plasticizer was considered: di-octyle phtalate (DOP). Epoxidized soy bean oil (ESBO) was used as a thermal stabilizer. The ageing of the PVC samples was investigated in the soil for four months.

The structure modifications of the polymer were followed by spectroscopy FTIR. The morphological changes were followed by electron microscopy. The soil burial test showed the loss of additives by migration

Key words: PVC, PLA, Plasticizer, ESBO, behavior.