



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

*Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement*

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{me} Djamila Bourouis Née Djedouani

***INGENIEUR d'état en chimie industrielle, option génie de l'environnement de
l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB)***

***Pour l'obtention du titre de
Magister en Génie de l'Environnement***

Option :Génie de l'Environnement

Thème

Etude des impacts environnementaux de l'huile de tournesol époxydée

Soutenu le Juin 2007 devant le jury suivant :

<i>PRESIDENT</i>	<i>:</i>	<i>M^{me} A.HELLAL</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
<i>RAPPORTEURS</i>	<i>:</i>	<i>M^{me} N.BELHANECHÉ</i>	<i>Professeur</i>	<i>ENP</i>
		<i>M^{elle} Y.DJEMAI-ZOGLACHE</i>	<i>Chargée de cours</i>	<i>ENP</i>
<i>EXAMINATEURS</i>	<i>:</i>	<i>Mr. F.METREF</i>	<i>Maitre de conférences</i>	<i>USTHB</i>
		<i>M^{me} F.ZERROUK</i>	<i>Chargée de cours</i>	<i>INA</i>
		<i>M^{elle} S.BOUTRIA</i>	<i>Chargée de cours</i>	<i>ENP</i>
<i>Invites</i>	<i>:</i>	<i>M^{me} F-Z.HECHAICHI</i>	<i>Chargée de cours</i>	<i>USTHB</i>
		<i>M^{me} N.HAMADOUCHE</i>	<i>Société CABEL</i>	<i>Gué De Constantine</i>

DEDICACES

A

MOKHTAR

,

SELMA

ET

MA TRÈS CHÈRE MAMAN



REMERCIEMENTS

*Je tiens tout d'abord à remercier **Dieu** tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour aboutir à la réalisation de ce travail.*

*Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des **Sciences et Techniques de l'Environnement** du département de Génie de l'Environnement de L'École Nationale Polytechnique (ENP).*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et mes chaleureux remerciements à madame **N. BELHANECHÉ**, professeur à l'ENP, pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce sujet, pour sa disponibilité, sa patience, notamment lors de la rédaction de ce mémoire, pour sa gentillesse ainsi que son suivi sans jamais économiser son temps.*

*Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à mademoiselle **Y.DJEMAI-ZOGLACHE**, chargée de cours à l'ENP qui m'a orientée tout au long de la réalisation de mon travail.*

*Je tiens à remercier madame **A. HELLAL**, professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à : monsieur **F.METREF**, maître de conférences à USTHB, à madame **F.ZERROUK**, chargée de cours à l'institut national d'Agronomie (INA), à mademoiselle **S.BOUTRIA**, chargée de cours à l'ENP pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*J'adresse également mes plus vifs remerciements à madame **F-Z.HECHAICHI** chargée de cours à l'USTHB, et à madame **N.HAMADOUCHE**, chef de service à la société CABEL de Gué de Constantine, pour avoir accepté notre invitation à participer au jury. Je tiens à la remercier aussi pour m'avoir permis d'accéder aux laboratoires et pour toute l'aide qu'elle m'a fournie pour la réalisation des formulations étudiées.*

*Je tiens à remercier monsieur **H. BELHANECHÉ**, enseignant au département de mécanique de l'ENP ainsi que les techniciens de ce même département pour l'aide qu'ils m'ont apportée pour la réalisation de la rampe de respirométrie.*

Ma reconnaissance va également à l'ensemble du personnel du département pédologie de l'INA pour leur accueil et leur aide.

*Je voudrais également remercier monsieur **R. KERBACHI**, Professeur à l'ENP pour l'analyse chromatographique en phase gazeuse.*

*Un énorme remerciement assez particulier est adressé à madame **D.HARIK** et madame **S.ZEBBOUJ** pour leur aide ainsi que pour leur soutien moral.*

*Je tiens à remercier aussi monsieur **T. AHMED ZAID**, chef du département de génie chimique à l'ENP pour sa générosité.*

*Je remercie vivement : **MOKHTAR, MOURAD, KARIMA, HOURIA, NACER, TAHA, KHALED, HAYET et WAHIBA** pour leur précieuse aide.*

*Mes remerciements sont aussi formulés à l'ensemble des étudiants chercheurs du laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, plus particulièrement mademoiselle **N. LARDJANE**, mademoiselle **F.AMROUCHE** et madame **A.BOUCIF**.*

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

Merci encore une fois

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : le polychlorure de vinyle	
I.1.Historique.....	4
I.2.Structure moléculaire.....	4
I.3.Préparation.....	4
I.4.Production.....	6
I.5.Stabilisation thermique du PVC.....	6
I.6.Mode d'action de l'huile de tournesol époxydées sur la dégradation thermique du pvc.....	7
I.7.Mise en oeuvre.....	8
I.7.1. Calandrage.....	8
I.7.2. Extrusion.....	9
I.8.Propriétés du pvc.....	9
I.8.1.propriétés physiques.....	9
I.8.2.Propriétés chimiques.....	9
I.8.3.Propriétés thermiques.....	9
I.8.4.Propriétés mécaniques.....	10
I.9.Application du pvc.....	10
I.10.Etude d'impacts.....	11
I.10-1.Effet sur la santé.....	11
I.10. 2.Effet sur l'environnement.....	12
I.10.2.1.impacts sur l'air.....	12
I.10.2.2.impact sur le sol et l'eau.....	13
I.11 Coût réel du pvc.....	13
Chapitre II : généralités sur le sol et la biodégradation	
II.1.Introduction.....	15
II.2.Les constituants du sol.....	15
II.3.Les fonctions du sol.....	15
II.4.Les caractéristiques du sol.....	16
II.4.1.Les caractéristiques chimiques des sols.....	16
II.4.2.Les caractéristiques physiques des sols.....	16
II.4.3.Les caractéristiques biologiques.....	17
II.5.Les facteurs climatiques de variation de l'activité microbienne du sol.....	18
II.6.Généralités sur la biodégradation.....	18
II.7.Les processus de la biodégradation.....	19
II.8.Les différentes étapes de la biodégradation.....	20
II.9.Les facteurs biologiques de la biodégradation.....	21
II.10.Les Principaux paramètres influençant la biodégradation.....	21
II.10.1.Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation.....	22
II.10.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation.....	22

II.10.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau	22
II.10.4. Le procédé de fabrication du matériau	23
II.11. Pourquoi utiliser du dégradé	23
II.12. Quelle est la différence entre biodégradable et dégradé?	23
II.13. Les mécanismes de dégradation	25
II.13.1. Hydrolyse chimique	25
II.13.2. Hydrolyse biologique	25
II.13.3. Oxydation biologique	25
II.14. Croissance bactérienne	26

Chapitre III : description des méthodes d'analyses utilisées

III.1. Introduction	28
III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	28
III.2.1. Principe de base	28
III.2.2. Utilisation de la méthode	30
III.2.3. Type de vibration	30
III.2.4. domaine de fréquence	30
III.3. Chromatographie en phase gazeuse	31
III.3.1. Historique	31
III.3.2. Définition et principe	31
III.3.3. Instrumentation	32
III.3.4. L'injecteur	32

Chapitre IV : Methodologie experimentale

IV.1. Produits utilisés	34
IV.1.1 La résine de pvc	34
IV.1.2. Les plastifiants	34
IV.1.3. Les stabilisants thermiques et lubrifiants	35
IV.2. formulations réalisées	36
IV.3. Etude des impacts environnementaux dans les milieux simulateur	38
IV.3.1. Description des essais	38
IV.3.2. Caractérisation spectroscopique	38
IV.4. Etude des impacts environnementaux dans le sol	39
IV.4.1. Caractéristiques du sol	39
IV.4.2. Description des essais	39
IV.4.3. Evaluation de la biomasse microbienne	40
IV.4.4. Détermination de l'évolution du pH	41
IV.5. Test de respirométrie	41
IV.5.1. Critères de validité	41
IV.5.2. Produits utilisés	41
IV.5.3. Principe de la respirométrie	41

IV.5.4. Dispositif d'incubation.....	42
IV.5.5. Dispositif de déplacement de CO ₂	42
IV.5.6. Méthode de dosage du CO ₂ dégagé.....	43
IV.6. Extraction des huiles.....	43
IV.7. Caractérisation des extraits par chromatographie en phase gazeuse.....	44

Chapitre V: Etude des impacts environnementaux dans les milieux simulateurs

V.1. Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse.....	46
V.1.1 Effet de la teneur en plastifiant.....	46
V.1.2. Effet du taux d'époxydation de l'huile.....	47
V.1.3 Effet de la température.....	47
V.1.4 Effet du milieu simulateur.....	47
V.2 Analyse par spectroscopie infrarouge des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs.....	52
V.2.1. identification des additifs à partir des films de PVC.....	52
V.2.2. Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs.....	53

Chapitre VI: Etude des impacts environnementaux dans le sol

VI.1. Enfouissement des éprouvettes de PVC dans le sol.....	55
VI.1.1. Caractéristiques du sol utilisé.....	55
VI.1.2. Effet de la teneur en plastifiant.....	55
VI.1.3. Effet du taux d'époxydation de l'huile	56
VI.1.4. Effet du milieu de conservation des échantillons.....	56
VI.2. Analyse microbiologique	60
VI.2.1. Variation de la biomasse microbienne.....	60
VI.3. Variation du pH.....	62
VI.4. Analyse spectroscopique par IRTF.....	62

Chapitre VII : Essai De Respirometrie

VII.1. production quotidienne de CO ₂	69
VII.2. Production cumulée de CO ₂	70
VII.3. Taux de biodégradation.....	71
VII.4. Résultat de dénombrement.....	72
VII.5. Analyse chromatographique.....	73
Conclusion générale	76
References bibliographiques	78
Annexes	84

Introduction Générale

Introduction générale :

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-un legs aux générations futures ô combien symptomatique- si rien n'est fait.

La prolifération des déchets plastiques tue ou blesse de nombreux oiseaux, tortues et mammifères : la moitié des tortues marines échouées sur les côtes meurent après ingestion de matières plastiques confondues avec de la nourriture.

Nombreux sont les nids qui aujourd'hui sont confectionnés avec des bouts de plastique, supports de bactéries et parfois coupants, qui mettent en danger la santé des oiseaux. Le plastique a également la particularité insidieuse de se décomposer en morceaux trop petits pour être récupérés lors de nettoyages et souvent invisibles à l'œil nu. Les microparticules plastiques, se mélangeant facilement au sable et à la terre, altèrent les milieux à notre insu et risquent d'entrer dans la chaîne alimentaire animale et humaine par ce biais-là.

En outre, les caractéristiques du plastique (forme, solidité, couleur, etc.) sont dues à des additifs qui peuvent être toxiques (phtalate ou biphénol-A) induisant des troubles chroniques et portant atteinte à l'environnement. Lorsqu'il est incinéré, le plastique génère le rejet de substances diffuses toxiques, facilement assimilables et accumulables dans le corps humain, pouvant provoquer le cancer, des malformations à la naissance et altérer notre système hormonal et immunitaire.

En l'état actuel des connaissances, le tout plastique a donc des impacts dommageables à la fois sur l'environnement, les paysages et la santé. Aussi il est important d'affiner notre connaissance sur la multiplicité et la nocivité des impacts sanitaires et environnementaux des plastiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail.

Il est connu que toute mise en œuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges, pigments,.... Dans cette étude, l'accent est mis sur les plastifiants et les stabilisants thermiques. Les plastifiants sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en œuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même [1].

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire [2]. Les stabilisants à base de plomb ont été les plus largement utilisés jusqu'à

présent. Environ 112.000 tonnes de ces stabilisants ont été utilisés en Europe en 1998, contenant environ 51.000 tonnes de métal de plomb et représentant 70 % de la

consommation totale de stabilisants [3]. La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés. Le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes [3]. Aussi, les nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de ces orientations dont l'objectif est la préservation de l'environnement. De nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Le plastifiant utilisé appartient à la famille des phtalates, le stabilisant thermique utilisé est l'huile de tournesol époxydée (HTE). L'HTE est un nouveau produit mis au point dans le cadre des activités de recherches de notre laboratoire.

Benaniba [4-6] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de l'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation du PVC en présence et en absence de carboxylates métalliques (stéarates de Ba/Cd et de Ca/Zn). L'étude de l'alimentarité de l'HTE a été effectuée par Atek [7,8], dans le cas du PVC rigide, et Boussoum [9], dans le cas du PVC souple. Une étude de toxicité aigüe de l'HTE a été effectuée et a permis de montrer la non toxicité à court terme [7]. Par la suite, Gallouze [10] a étudié l'influence de polluants atmosphériques tels que l'ozone, les hydrocarbures et les oxydes d'azote sur le vieillissement du PVC stabilisé à l'HTE et Chouiref [11] a étudié la biodégradabilité de cette dernière. En continuité de ces travaux, la présente étude est constituée de deux parties :

- réalisation des formulations
- étude des impacts environnementaux.

Dans la première partie, des formulations souple (30 % de plastifiant) et semi- rigide (15 % de plastifiant) sont réalisées. Deux taux d'époxydation (4% et 6%) sont considérés pour l'HTE.

Dans la deuxième partie de ce travail, des essais de migration sont effectués dans deux milieux simulateurs, à savoir une solution d'acide acétique et l'eau distillée à titre de comparaison. La solution d'acide acétique correspond au lixiviat provenant des déchets

domestiques tandis que l'eau distillée correspond aux eaux de pluies en contact avec les déchets [12]. Le phénomène de migration est étudié à 30°C et à 50°C en se basant sur l'évolution de la variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs, ainsi que sur la caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Ensuite, un essai d'enfouissement dans le sol est réalisé. Pour cela, des éprouvettes de dimensions (2 x 2,5mm) sont placées dans des récipients contenant de la terre prélevée à proximité de la décharge de Oued-Smar. L'évolution de la biomasse bactérienne ainsi que la variation de masse sont suivies en fonction du temps. Les échantillons sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge.

Enfin, nous procédons à l'étude de la biodégradabilité de l'HTE par respirométrie en se basant sur la détermination de la production de CO₂ dégagé par l'activité microbienne pour dégrader la substance d'essai (huile de tournesol époxydée).

Le présent mémoire comporte 7 chapitres :

-Les chapitres I et II comportent, respectivement, des généralités sur le polychlorure de vinyle, le sol et la biodégradation.

Le chapitre III décrit les méthodes d'analyses utilisées.

Le chapitre IV décrit la méthodologie expérimentale adoptée.

Les trois chapitres suivants regroupent les résultats obtenus et leur discussion.

Chapitre I : Le Polychlorure De Vinyle

1.1.Historique

Le chlorure de polyvinyle ou polychlorure de vinyle a été découvert par accident à au moins deux occasions au cours du XIX^e siècle, d'abord en 1838 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugène Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après qu'elles aient été exposées à la lumière solaire. [13]

1.2.Structure moléculaire

Historiquement, le monomère de chlorure de vinyle (CVM) de formule chimique CH₂=CHCl était produit par réaction entre de l'éthylène et du chlore gazeux. Aujourd'hui, c'est une réaction entre de l'éthylène et de l'acide chlorhydrique, en présence d'oxygène, qui est généralement utilisée. Le produit intermédiaire, le dichloroéthane se transforme en chlorure de vinyle sous l'effet de la chaleur. Sa polymérisation est initiée par des radicaux libres [13].

1.3.Préparation

Le PVC est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du monomère de chlorure de vinyle. La polymérisation est la réaction par laquelle des molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. La réaction de polymérisation du PVC peut être schématisée comme suit :

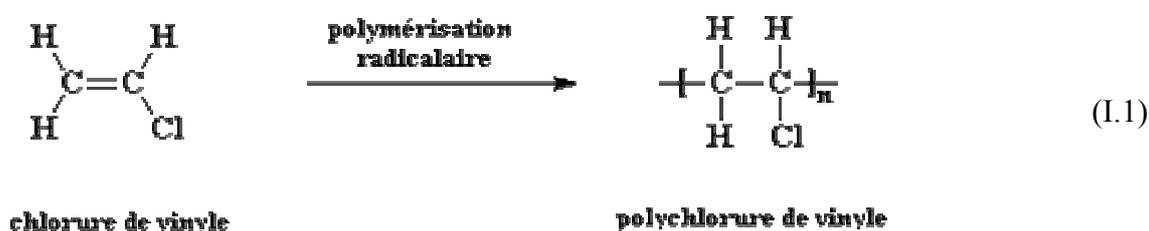


Schéma I.1.Polymérisation du PVC

Ce matériau de synthèse est constitué 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 %).

Le PVC se présente sous forme de poudre blanche. Celle-ci doit être additionnée de Produits (additifs) (stabilisant, lubrifiant, Plastifiant, pigment, charge, etc.) permettant sa transformation en objets finis. De par ses additifs, le PVC peut se modifier aisément en fonction des besoins. Il peut ainsi être :

- Rigide ou souple,
- Transparent ou opaque,
- Incolore ou teinté dans la masse,
- Compact ou cellulaire.

Ses principales qualités sont

- Légèreté,
- Résistance au vieillissement,
- Faible inflammabilité naturelle,
- Inertie,
- Imperméabilité,
- Facilité d'entretien,

La polymérisation du CVM peut être réalisée selon trois procédés :

• **En suspension dans l'eau** : la polymérisation du CVM dispersé en fines gouttelettes dans l'eau est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage [14].

• **En émulsion** : le PVC est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC de 15 à 200 µm de diamètre [14].

• **En masse** : Une méthode industrielle qui consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le polymère ainsi formé, insoluble dans le monomère, est précipité dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation pour donner des polymères de bas poids moléculaire [15]. La réaction de polymérisation s'effectue en deux

étapes : la première étape est la phase de formation des graines de polymère, étape qui conditionne la structure finale du polymère. La deuxième étape consiste à transférer les grains dans le réacteur principal où sont ajoutés du monomère et des initiateurs ; la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux. Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. La taille des particules varie entre 90 à 200 μ , taille équivalente à celle issue du procédé en suspension [13,15].

1.4.Production

- en 2002, la production du PVC dans le monde s'est élevée à 32 400 KT, dont 6 544 KT en union européenne [16]

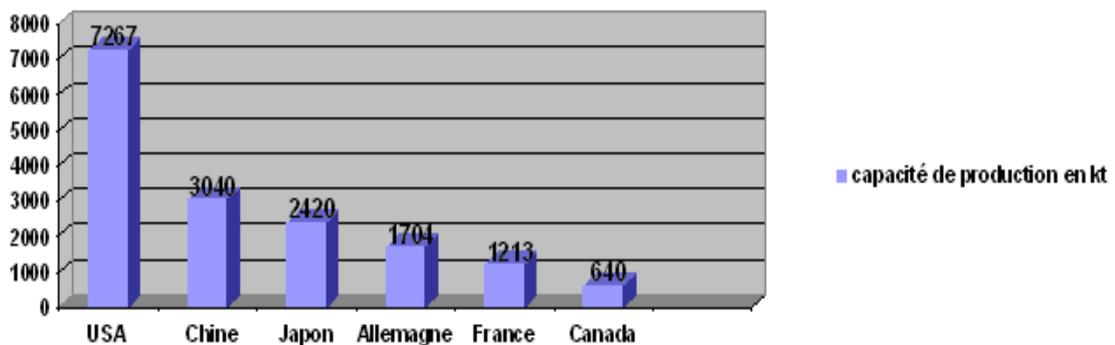
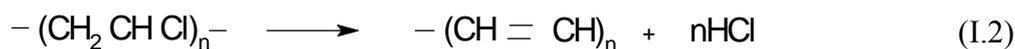


Fig I.1. Capacité de production annuelle du PVC en milliers de tonnes [16].

1.5.Stabilisation thermique du PVC

Le PVC est un polymère connu pour sa faible stabilité thermique [17,18]. Ainsi, une libération d'acide chlorhydrique en chaîne est observé dès que le polymère est chauffé à 80 °C alors que sa température de mise en œuvre est, généralement, comprise entre 180 et 200 °C [19,20]. Cette instabilité à la chaleur est due aux défauts de structure formés lors de sa polymérisation ; ces sites devenant, sous l'influence de la température, de l'oxygène de l'air et du rayonnement ultraviolet, le siège de réactions secondaires, et conduisent finalement à sa dégradation [21,22].

La déshydrochloruration mène à la formation de structures conjuguées de type polyénique (-CH = CH-) n qui sont responsables de l'apparition d'une coloration indésirable allant du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [23].



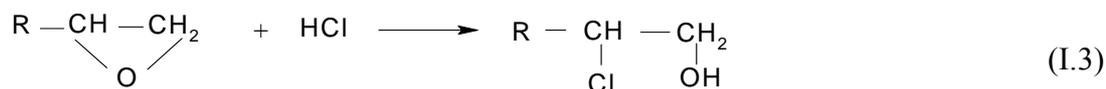
La faible stabilité thermique du PVC nécessite donc l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre, à titre d'exemple, en peut citer [3,24] :

- Les composés à base de plomb : sulfates, phosphites, stéarate de plomb.
- Les composés à base de calcium et zinc : stéarates, hydroxystéarates, béhénates, laurates de calcium, stéarates, laurates et octoates de zinc. Ils sont souvent associés à des costabilisants minéraux (magnésium et aluminium) et/ou organiques (polyols).
- Les composés organiques de l'étain : maléates, esters maléiques, esters thioglycoliques de mono/di-méthylétain, butylétain, octylétain. Les dérivés thioglycoliques confèrent la stabilité à la chaleur et les mercapto-étains la stabilité à la lumière.
- Les composés à base de cadmium (en mélange avec Ba, Pb,...) : stéarates, benzoates, octanoates, laurates de cadmium. Ils confèrent une résistance chimique et la stabilité dans le temps.
- Les composés époxy sont utilisés comme stabilisants thermiques. Ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le PVC et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible [25,26].

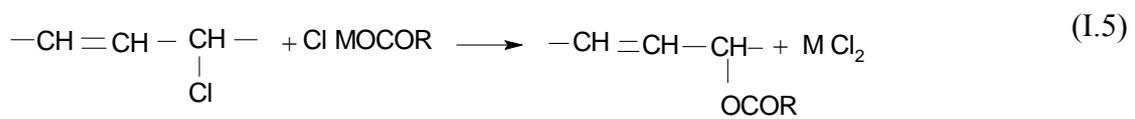
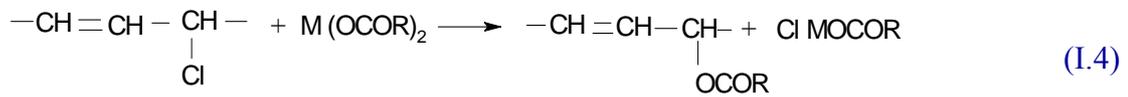
L'utilisation de stéarates de zinc et de calcium en combinaison avec l'huile de tournesol époxydée empêche la dégradation du PVC et limite le départ d'HCl [5,6]. Dans notre étude, le système stabilisant utilisé est un système ternaire composé de stéarate de Zn, de stéarate de Ca et d'huile de tournesol époxydée (HTE).

1.6. Mode d'action de l'huile de tournesol epoxydée sur la dégradation thermique du PVC

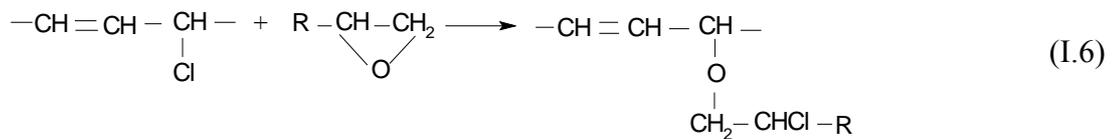
L'effet stabilisant de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC est le résultat de la réaction de l'HCl avec le groupe époxy (réaction I.3)



Les réactions de substitution des chlores allyliques instables du PVC par les groupes esters provenant des carboxylates métalliques (réactions I.4 et I.5) et les groupes éthers provenant de l'HTE (réaction I.6) donnent une explication aux effets stabilisants observés lorsque l'HTE est utilisée en combinaison avec les carboxylates métalliques.



Avec : M= Zn ou Cd ;



Les effets combinés de ces deux réactions limitent le départ d'HCl en chaîne, ce qui provoque la formation de courtes séquences polyèniques [27].

1.7.Mise en œuvre

Un certain nombre de méthodes est utilisé dans la transformation du PVC, notamment le calandrage et l'extrusion [28] :

1.7.1.Calandrage

Il permet la fabrication en continu de feuilles. Les mélanges de PVC souple sont mis en œuvre sur des mélangeurs à rouleaux, des malaxeurs ou des extrudeuses. Les feuilles calandrées sont livrées au choix lisses ou grainées, unies ou marbrées (couvertures souples de documents, pochettes,).

1.7.2.Extrusion

L'extrusion du PVC rigide, plus délicate que celle du PVC souple, permet l'obtention :

- De tubes et profilés largement utilisés dans la distribution d'eau potable, l'évacuation d'eaux usées.
- De plaques jusqu'à 15 mm d'épaisseur.
- De feuilles transparentes type «cristal» obtenues soit sur filière plate, soit par gaines soufflées.

1.8. Propriétés du PVC

1.8.1 Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe présentant une très faible cristallinité (de l'ordre de 7 %) dont la masse volumique est de :

- 1,4g/cm³ : Pour les mélanges non plastifiés
- 1,2 à 1,3 g/cm³ : Pour les mélanges plastifiés

1.8.2. Propriétés chimiques

Le PVC non plastifié résiste bien aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones.

Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [29].

1.8.3. Propriétés thermiques

Le PVC (amorphe) présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80 °C, c'est à dire qu'à température ambiante il est rigide et qu'au dessus de 90 °C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation). L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse en diminuant les forces des liaisons intermoléculaires, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante.

1.8.4. Propriétés mécaniques

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température vitreuse et une excellente résistance à l'abrasion. Il est fragile au choc à basses températures (< -10°C). Le tableau (I.1) regroupe les principales propriétés mécaniques du PVC [30] :

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques du PVC [30].

Propriétés	Unités	PVC rigide	PVC souple
Contrainte à la rupture	MPa	30 - 50	10 - 25
Allongement à la rupture	%	10 - 50	200 - 500
Module de traction	MPa	2400	-
Dureté shore D	-	70 - 80	20 - 40

1.9.Applications du PVC

Grâce à ses propriétés très diverses, le PVC est le polymère qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. A titre d'exemple, on peut citer les applications suivantes [29,30].

a) Polychlorure de vinyle rigide

- Tubes (évacuation des eaux pluviales et usées ou pour adduction, drainage, irrigation, gaines pour câbles....).
- Emballages :
 - Bouteilles pour produits alimentaires : eau, huile, vinaigre ... ;
 - Corps creux et blisters pour l'industrie pharmaceutique ;
 - Des flacons pour produits d'entretien.
- Profilés dans le domaine du bâtiment (portes, fenêtres, volets plinthes).
- Jouets.

b) Polychlorure de vinyle souple

- Isolation et gainage des câbles électriques.
- Revêtements de sols et murs, bâches et stores.
- Des poches pour conservation de sang et des solutés.
- Chaussures et semelles.
- Couvertures de classeurs, cahiers et trousse.
- Des films de protection d'articles de quincaillerie et de jouets.

1.10. Etude d'impacts

Le PVC est au centre d'un débat controversé depuis plusieurs décennies. Un certain nombre d'avis scientifiques, techniques et économiques divergents ont été exprimés concernant le PVC et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement [3,31].

1.10.1. Effets sur la santé:

Tableau I.2: données sur la toxicité du monomère [32].

Mammifères:	
Souris	TCLo 50 ppm
Rat	DL ₅₀ 500 mg/kg, voie. orale
Rat	TCLo ¹⁾ 6.000 ppm
Lapin	TCLo 500 ppm, inhalation (7 h/j sur 6 mois)

Remarques:

¹⁾ Inhalation, 4h, 12e-18e jour après fécondation

La fabrication du PVC requiert l'emploi de nombreux additifs qui ont une faible compatibilité avec le polymère et qui ont tendance à diffuser hors de ce dernier et à se retrouver, dans le cas des emballages, dans les aliments [32,33]. Parmi ces additifs, on distingue les plastifiants. Des études ont montré que certains plastifiants phtalates, à force d'accumulation dans l'organisme, peuvent provoquer des problèmes hépatiques, des

dommages aux reins et au système reproductif . De ce fait, la migration globale des additifs dans le cas des emballages destinés à être en contact avec les aliments est fixée à 10 mg/dm³ de matériau ou 60 mg/kg d'aliment emballé [34].

Le comité scientifique sur la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement (CSTEE) a évalué les risques liés à l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture en PVC souple. Des phtalates sont libérés lorsque ces jouets et articles sont sucés par les jeunes enfants. Dans ces avis, le comité scientifique a exprimé sa préoccupation quant aux risques liés à l'exposition d'enfants en bas age à deux phtalates (DINP et DEHP) présents dans ces produits, en raison des effets néfastes possibles sur le foie, les reins et les testicules. La commission a adopté le 7 décembre 1999, une décision suivant la procédure d'urgence prévue par la directive 92 / 59 / CE afin d'interdire l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture [3,35].

Parmi les autres additifs, on distingue les stabilisants thermiques. Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés. Selon la directive 67 / 548 / CEE du conseil concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, dans sa version modifiée, la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques et présentent un danger d'effets cumulés. Le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes. D'autres composés à base de cadmium sont classés comme nocifs, toxiques ou très toxiques et classés comme cancérogènes (catégorie 2). Les données relatives aux composés organo étain utilisés comme stabilisants dans le PVC montrent que le dioctyl étain est toxique pour le système immunitaire [3].

1.10.2. Effets sur l'environnement

1.10.2.1. Impacts sur l'air

La résine du PVC est faite à partir du chlorure vinyle monomère (CVM) sous forme gazeuse. En fait, le CVM est un gaz toxique. Toutefois, la production s'effectue en circuit fermé et des mesures draconiennes sont prises pour empêcher tout transfert dans l'écosystème [36].

Le PVC pur est extrêmement fragile. Afin de le rendre assez flexible, un plastifiant est ajouté au polymère pur. Le plastifiant ne se vaporise pas à température ambiante, mais

commence à migrer lentement hors de PVC peu après la fabrication. Il en résulte un PVC fortement vulnérable à la détérioration. Le chlorure d'hydrogène, un gaz corrosif et acide, est produit lors de la dégradation thermique du PVC. S'il n'est pas rapidement enlevé de la surface du plastique, la dégradation progresse trois fois plus rapidement qu'avant. L'acide corrode tous les métaux avec lesquels il entre en contact avant sa dispersion [35].

Pendant l'incinération du PVC et d'autres déchets, pratiquement la totalité du plomb et du cadmium utilisés comme stabilisants thermiques dans le PVC se trouvent dans les mâchefers et les cendres volantes des incinérateurs. Une dispersion de métaux lourds dans l'environnement, ne peut donc être exclue [3].

1.10.2.2. Impacts sur le sol et l'eau

Les matières plastiques sont très utilisées dans la vie quotidienne et la quantité de déchets produits augmente, de plus en plus, chaque année [37,38]. La migration des additifs contenus dans ces matériaux affecte le sol et les milieux aquatiques et peut causer des effets néfastes sur les organismes vivants [12]. Les phtalates à chaînes longues ont une faible biodégradabilité dans des conditions normales de traitement des eaux usées et ne sont que partiellement dégradés dans les installations courantes de traitement des lixiviats et des eaux usées dans lesquelles ils s'accumulent sur des solides en suspension. Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement (tableau I.3). Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement. On trouve les phtalates en fortes concentrations essentiellement dans les sédiments.

1.11. Coût réel du PVC

Le PVC est présenté comme un produit qui n'est pas cher. Les produits alternatifs (bois, aluminium,...) sont effectivement plus chers au moment de l'acquisition. Toutefois, les dommages supportés par la collectivité dus à la production et l'élimination des produits en PVC ont un coût. Ce coût indirect se traduit par des redevances et des taxes écologiques. Les matériaux de construction écologiques ayant une durée de vie généralement plus longue misent sur le long terme.

Actuellement, seuls 0,6% du PVC sont recyclés. Pour 2010, l'industrie prévoit 4% de recyclage, sans apporter d'autres réponses aux autres 96% [39,40].

Le filtrage de l'acide chlorhydrique, dégagé lors de l'incinération du PVC est problématique ; le stockage des résidus toxiques issus des installations de filtrage, peu performantes et coûteuses, pose également de nombreux problèmes.

Tableau I.3 : Teneurs des phtalates dans les lixiviats des décharges européennes [1]

Différents types de phtalates	Minimum (µg/l)	Maximum (µg/l)	Moyenne (µg/l)
Dimethyl phtalate (DMP)	< 1	300	< 5
Diéthyl phtalate (DEP)	< 1	540	< 1
Dibutyl phtalate (DBP)	< 1	23	< 15
Benzyl butyl phtalate (BBP)	< 1	7	< 5
Diethyl héxyl phtalate (DEHP)	< 1	460	< 20
Monomethyl phtalate (MMP)	< 1	6	< 1
Monoéthyl phtalate (MEP)	< 1	26	< 5
Monobutyl phtalate (MBP)	< 1	140	<10
Monobenzyl phtalate (MbenzP)	< 1	16	< 5
Monoethyl héxyl phtalate (MEHP)	< 1	9	< 5
Acide phtalique	< 1	18,900	< 1

Chapitre II : Généralités Sur le Sol et La Biodégradation

II.1.Introduction

Le sol est un produit d'interface entre la lithosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et les êtres vivants. Il occupe une place majeure dans la biosphère puisqu'il représente sur les continents un milieu vivant très actif et sert de support direct à d'autres êtres vivants et à l'activité humaine. Cette position d'interface va lui conférer un rôle important dans un certain nombre de cycles biogéochimiques mais va faire de lui hélas, un lieu de passage ou de séjour de la plupart des grands types de polluants produits par l'activité humaine [41].

II.2.Les constituants du sol

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

La phase liquide forme la solution du sol. Elle provient à la fois, de la pluie, des apports par l'homme et de la composition de la roche et des matières organiques.

Les constituants gazeux contenus dans les cavités du sol peuvent provenir, de l'air extérieur, de la vie des organismes, ou de la décomposition des matières organiques. La présence des constituants organiques dans le sol dépend de leurs propriétés (solubilité, volatilité...) qui varient dans de larges proportions dans ces phases. La taille des pores et les propriétés de l'eau et de l'air dans ces pores sont des facteurs qui affectent la mobilité des contaminants en surface ou en profondeur dans un sol spécifique. La matière inorganique est constituée principalement d'éléments minéraux (sable, schiste,...) et particulièrement de l'argile qui se trouve dans la plupart des sols. La partie solide (minérale) ionisée joue un rôle important dans l'immobilisation des constituants organiques dans le sol [42].

II.3.Les fonctions du sol

Le sol a la capacité d'absorber l'eau de pluie et de la livrer à la nappe phréatique ou aux végétaux après un certain laps de temps. Il a donc un rôle de tampon et assure ainsi, par cette rétention hydrique, une régulation hydrologique. Grâce à ses propriétés physico-chimiques et à ses capacités de liaison, le sol a un rôle de filtre; il est capable dans certaines conditions de retenir certains composés toxiques inorganiques (métaux lourds par exemple) ou organiques, préservant ainsi la nappe phréatique et les chaînes alimentaires. Par son action microbienne, le sol assure également un rôle de transformateur en dégradant les substances

toxiques organiques. Le sol est un substrat nutritif pour les végétaux et assure ainsi la production de biomasse d'où les hommes et les animaux tirent les éléments indispensables à leur survie [42].

II.4. Les caractéristiques du sol

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

II.4.1. Les propriétés chimiques des sols

Les principales propriétés chimiques du sol sont la capacité d'échange et le pH [41].

- **La capacité d'échange des sols** : est la principale propriété chimique qui caractérise le sol. C'est l'ensemble des colloïdes électro-négatifs susceptibles de retenir des cations échangeables (désorption et adsorption) des ions du complexe en équilibre avec la solution du sol [41].
- **Le pH des sols** : C'est une autre propriété chimique essentielle qui détermine le comportement des éléments chimiques mais aussi le comportement des êtres vivants (macroflore-végétation). On mesurera en général le pH de l'eau ou d'une solution qui est en équilibre avec le sol. Le pH détermine le comportement des éléments et en particulier leur existence sous une forme cationique ou anionique ou sous la forme d'hydroxyde [41].

II.4.2. Les propriétés physiques des sols

Elles sont déterminées par la taille des particules des constituants (texture) et par leur arrangement (structure).

- **Texture** : la texture d'un sol traduit la séparation dimensionnelle des particules minérales élémentaires : sa détermination repose sur l'analyse granulométrique [41].

- **Structure** : la structure du sol est généralement définie par l'arrangement réciproque, l'orientation des particules dans le sol [43].

II.4.3. Les caractéristiques biologiques

Les sols contiennent en général un large éventail de micro-organismes (algues, protozoaires, champignons, levures et bactéries) qui vont réaliser la biodégradation des composés organiques. Les agents les plus actifs sont les bactéries et de plus ces dernières sont les moins limitées par les conditions d'aération. Cependant, pour réaliser la métabolisation, il faut que le nombre de bactéries soit supérieur à 1000 colonies/g de sol [42].

- **Rôle des êtres vivants dans les sols** : les êtres vivants jouent le rôle essentiel à la fois dans la formation du sol et dans son fonctionnement. On peut dire que grâce à la quantité et à la diversité des êtres vivants présents, le sol va constituer un véritable réacteur biologique. L'un des processus principaux concerne évidemment la dégradation de la matière organique et les grands cycles qui en dépendent directement comme celui du carbone et de l'azote [41].
- **Action des bactéries** : les microorganismes, et plus spécialement les bactéries, sont responsables d'un certain nombre de réactions biochimiques essentielles à la surface du globe et en particulier de la plupart des réactions d'oxydo-réduction qui leur apportent d'ailleurs souvent l'énergie qui leur est nécessaire. La première de ces réactions correspond à l'oxydation des composés carbonés qui conduit à la minéralisation de la matière organique et en phase finale à la formation de CO₂. Les caractéristiques physiques (température, eau, oxygène) déterminent la variabilité du fonctionnement biologique au cours de l'année et au sein des profils des horizons [41].

II.5. Les facteurs climatiques de variation de l'activité microbienne du sol :

Les facteurs sont ceux de toute activité microbienne, généraux d'une part, spécifiques de chaque espèce considérée, d'autre part. Dans le sol, ils relèvent du compartiment « sol » proprement dit [43].

- **Facteurs climatiques** : l'humidité et la température du sol sont des facteurs dominants de l'activité microbienne [43].
- **Influence de la saison** : l'humidité et la température sont deux facteurs essentiels dont la combinaison oriente l'intensité saisonnière de l'activité microbienne [43].

II.6. Généralités sur la biodégradation

La biodégradation est la décomposition/ dégradation de matières organiques par des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons et algues). Les matériaux sont convertis en gaz carbonique, eau et en biomasse (cellules des micro-organismes qui utilisent le matériel comme une source de carbone pour se développer). Le procédé de biodégradation est souvent utilisé pour le traitement des déchets [45].

Un matériau est dit biodégradable lorsqu'il peut subir une biodégradation. Par exemple, la plupart des sacs plastiques ne sont pas biodégradables, mais les sacs en papier le sont. Cela peut faire une différence importante dans le devenir des déchets, car les sacs plastiques resteront longtemps intacts si abandonnés dans la nature, alors que les sacs en papiers se décomposeront assez rapidement.

Toutefois, dans des milieux anaérobies, c'est-à-dire sans air, la biodégradation fait peu de différence : les matériaux ne s'altèrent généralement pas à cause de l'absence de l'oxygène nécessaire aux micro-organismes. Si une biodégradation a quand même lieu, c'est par un procédé anaérobie qui produit du méthane, qui est un gaz à effet de serre. Des techniques comme le compost ou le biogaz permettent de domestiquer la dégradation des matières organiques.

Les matériaux polymères peuvent être dégradés par voie chimique, physique et/ou biologique et il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation. Cette dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est généralement accompagnée d'une fragmentation [46].

Selon le dictionnaire, "biodégradable" se dit d'un produit qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologique. 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 micro organismes. 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).

Il découle de cette définition que "la biodégradabilité" est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement le convertir facilement en eau, CO₂ et/ ou CH₄ et une nouvelle biomasse.

II.7. 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 micro organismes ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes, racines, voire rongeurs) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de bio fragmentation.

Cette première phase est très utile car elle a pour résultat le morcellement du matériau qui, ainsi, sera plus facilement accessible aux microorganismes (augmentation de la surface de contact) [46].

- une deuxième phase correspondant à la biodégradation proprement dite. Il s'agit ici de l'attaque du matériau par les micro organismes qui vont, grâce à leurs enzymes le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production 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 [45,46].

II.8. Les différentes étapes de la biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes : la dégradation primaire (ou partielle) et la dégradation totale. La première étape correspond à des ruptures de chaînes. Il y a fragmentation du polymère. Au cours de cette phase, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a généralement lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo enzymes (clivage au hasard des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale) [47].

La deuxième étape correspond à la minéralisation. Lorsque les fragments oligomère formés sont suffisamment petits, ils sont transportés à l'intérieur des cellules où ils sont bioassimilés par les microorganismes, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse [48].

Ces deux étapes sont représentées en figure II-1.

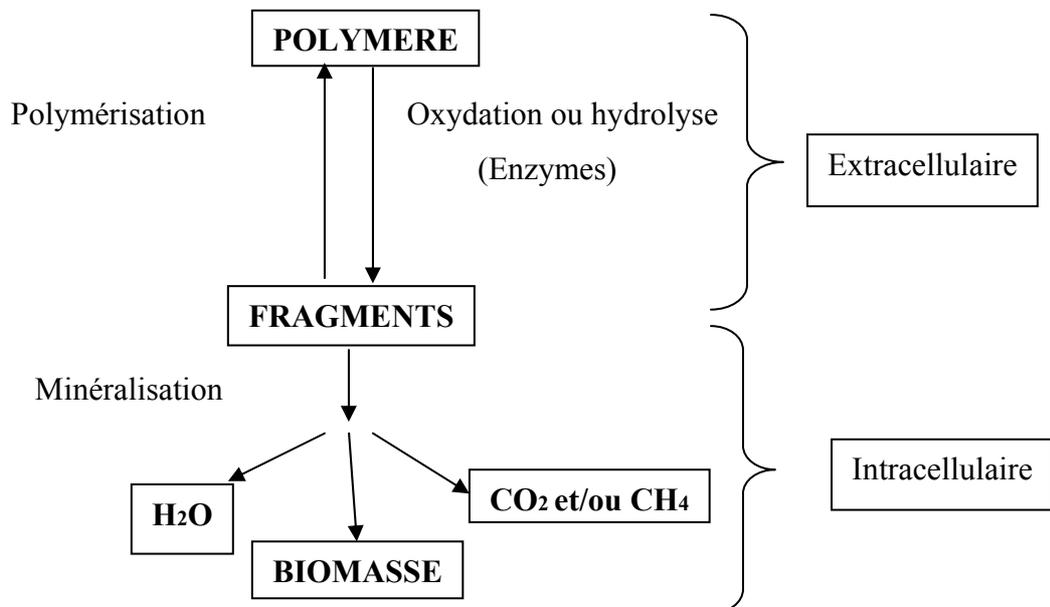


Fig II.1: Les deux étapes clés du processus de biodégradation [49].

II.9. Les facteurs biologiques de la biodégradation

Les microorganismes

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

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

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

Les enzymes

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques. Elles induisent des augmentations très importantes des vitesses de réaction dans un environnement qui, sans elles, ne serait pas favorable à ces réactions biochimiques. Elles sont produites par les cellules (animales, végétales ou microbiennes).

D'un point de vue structural, toutes les enzymes sont des protéines spécialisées de structure tridimensionnelle et dont les masses moléculaires varient entre 10³ et 10⁶ Da. L'activité enzymatique d'une enzyme est reliée à la structure conformationnelle de cette dernière, qui présente certaines régions spécifiques à sa surface, formant ainsi un site actif. L'activité de l'enzyme disparaît avec la perte de sa conformation. L'interaction entre l'enzyme et le substrat a lieu sur ce site actif et conduit à la réaction chimique. Les sites actifs sont spécifiques pour un substrat donné ou une série de substrats. Les enzymes sont classées en six groupes, selon leur activité : hydrolases, estérases, isomérases, réductases, lyases et ligases. Elles donnent lieu à différents mécanismes catalytiques. Pour la biodégradation des polymères, ces mécanismes sont typiquement l'hydrolyse et l'oxydation biologiques.

II.10. Principaux paramètres influençant la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories [46].

II.10.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

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

Trois éléments rentrent en ligne de compte : (i) la température qui favorise l'activité microbienne, (ii) la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro organismes de s'exprimer et (iii) 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.

II.10.2. 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) [46].

II.10.3. 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 et enfin la présence de liaisons facilement hydrophobes dans le polymère telles que les liaisons ester et même ces doubles liaisons qui facilitent la biodégradation de celui-ci [46].

II.10.4. 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 ainsi des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation [46].

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.

II.11. Pourquoi utiliser du dégradable?

Les matières plastiques traditionnelles ne peuvent pas se décomposer. La décomposition totale des déchets dans la nature et dans les décharges prend des années, voire des décennies. Les déchets dans la nature sont une agression visuelle que les réglementations et les programmes d'éducation n'ont pas encore réussi à éliminer. Dans les décharges, non seulement les matières plastiques ordinaires se dégradent très lentement mais aussi les éléments qu'ils contiennent atteignent rarement leur potentiel complet de dégradation. Il en résulte un inutile gaspillage d'espaces précieux [45].

II.12. Quelle est la différence entre biodégradable et dégradable?

La dégradation est un processus où de très grosses molécules se fragmentent en de plus petites. Normalement, l'oxygène est incorporé dans ces fragments moléculaires. Des films plastiques habituellement épais et solides deviennent fragiles et cassants suite à la dégradation oxydante. Cela provient du fait que les molécules dont le film est constitué deviennent beaucoup plus petites. La dégradation peut être initiée par la chaleur, ou l'exposition au rayonnement UV et elle est renforcée par le stress mécanique [45].

La matière plastique dégradable est une matière plastique conçue pour subir un changement significatif dans sa structure chimique dans des conditions environnementales spécifiques avec comme résultat une perte de certaines propriétés pouvant varier selon les tests standards pour la matière plastique et la période déterminant sa classification [50].

La biodégradation est le processus par lequel les microorganismes (des microbes comme les bactéries, mycètes ou algues) convertissent les matériaux en gaz carbonique, eau et en biomasse. La biomasse est un terme générique qui se réfère aux cellules des microorganismes qui utilisent le matériel comme une source de carbone pour se développer.

La matière plastique bio dégradable : une matière plastique dégradable dans laquelle la dégradation résulte d'une réaction naturelle des microorganismes tels que les bactéries, les mycètes et les algues.

Tableau II.1.temps de biodégradation de produits courants [45] :

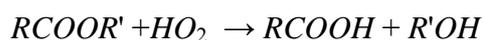
Produit	Temps de dégradation
Sac en amidon de maïs	3 semaines à 2 mois
Morceaux de coton	1 à 5 mois
Papier	2 à 5 mois
Corde	3 à 14 mois
Pelures d'orange ou trognon de pomme	6 mois
Chaussette en laine	1 à 5 ans
Mégot de cigarette	1 à 12 ans
Chewing-gum	5 ans
Briques de lait (plastique+carton)	5 ans
Chaussures en cuir	25 à 40 ans
Tissu en nylon	30 à 40 ans
Boite de conserve	50 à 100 ans
Canette en aluminium	80 à 100 ans
Sac plastique	450 ans
Emballage plastique d'un pack de 6 bouteilles	450 ans
Bouteilles en plastique	Infini

II.13. Les mécanismes de dégradation

L'hydrolyse et l'oxydation peuvent être initiées par des composés chimiques ou biologiques.

II.13.1. Hydrolyse chimique

L'hydrolyse chimique est catalysée par un composé acide ou basique. Dans le cas particulier des polyesters, la réaction est la suivante [51]



Le sous-produit RCOOH est un acide qui est capable d'accélérer l'hydrolyse par autocatalyse. D'un point de vue macroscopique, cette hydrolyse s'effectue en deux étapes. La première est une hydrolyse chimique au hasard de la chaîne, qui conduit à une diminution de la masse moléculaire. Au cours de la deuxième étape, les fragments moléculaires sont solubilisés et assimilés par un processus biologique. Cette dégradation a lieu préférentiellement dans la partie amorphe du polymère [52].

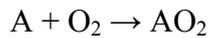
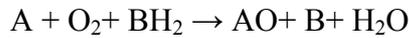
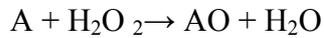
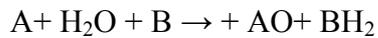
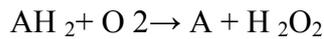
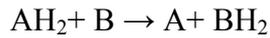
II.13.2. Hydrolyse biologique

Contrairement à l'hydrolyse chimique, l'hydrolyse biologique est catalysée par des enzymes. Un nombre important d'enzymes est utilisé, dépendant du type de liaisons à hydrolyser. En général, ce sont des dépolymérase. Les liaisons glycosidiques, peptidiques et esters sont affectées par ce type de réaction [53].

Les produits de dégradation d'une hydrolyse biologique ou chimique sont les mêmes. La différence réside dans le type de catalyse mise en oeuvre. A cause de la taille des enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère. Ainsi, avec une hydrolyse enzymatique, la masse du polymère décroît, alors que sa masse molaire ne change pas. Le phénomène contraire est observé pour l'hydrolyse chimique.

II.13.3 Oxydation biologique

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases. Les réactions pouvant être catalysées par ces enzymes sont les suivantes [53]:



La biodégradation de polyéthylène glycols de faibles masses moléculaires est un exemple de dégradation par oxydation enzymatique.

II.14. Croissance bactérienne [54]

L'étude de la **croissance bactérienne** consiste en la détermination des paramètres de croissance pour une souche bactérienne donnée. Cette croissance est rendue possible grâce aux divisions cellulaires qui se produisent lorsque les bactéries se trouvent dans un milieu favorable.

a- Conditions nécessaires à la croissance bactérienne

Il s'agit des conditions nécessaires à la division cellulaire : selon le type de bactéries, un milieu minimum peut être suffisant. A cela s'ajoutent des conditions physico-chimiques correctes (température et pH viables).

b- Méthodes d'étude de la croissance

La façon la plus simple d'étudier la croissance bactérienne est de calculer le nombre de bactéries à intervalles de temps réguliers dans une culture.

c- Paramètres de la croissance en milieu non renouvelé

- Le nombre de divisions ou générations: **n**
- La population bactérienne: **N** (*On note N_0 la population initiale, et N_n la population après n divisions*)
- Le temps de génération: **G** (*C'est le temps nécessaire pour que la population double*) ou *le temps qui sépare deux divisions successives*

d-Expression mathématique de la croissance

- ✓ On calcule **G** par la formule: $G = \frac{t}{N}$
(t : temps pour N multiplication)

- ✓ On définit le **taux de croissance horaire** grâce à la formule:

$$\mu = 1/G \times \ln(2)$$

(Il représente l'accroissement de la population par unité de temps)

g-Rendements de la croissance

La masse microbienne produite à partir d'un nutriment s'exprime quantitativement comme le rendement de croissance noté Y

$$Y = \frac{\text{masse bactérienne produite (en g)}}{\text{masse de substrat consommé (en g ou mol)}}$$

Le rendement est un indice de l'efficacité de conversion des éléments nutritifs en matériel cellulaire.

h- influence de l'environnement sur la croissance

Le pH affecte considérablement la croissance bactérienne. Chaque espèce se développe dans une gamme définie de pH et possède un pH optimum de croissance -acidophiles $1 < \text{pH optimum} < 5,5$ -neutrophiles $5,5 < \text{pH optimum} < 8$ -alcalophiles $8,5 < \text{pH optimum} < 11,5$. La majorité des bactéries et des protozoaires est neutrophile le pH endommage les bactéries en détruisant leurs membranes plasmiques, en inhibant l'activité des enzymes et en détruisant les protéines membranaires de transport.

***Chapitre III : Description Des
Méthodes D'analyses Utilisées***

III.1.Introduction

La chimie analytique est la partie de la chimie qui concerne l'analyse des produits, c'est-à-dire la reconnaissance et la caractérisation de produits connus ou inconnus. Cela va du suivi de production (vérifier qu'une chaîne fabrique un produit conforme aux spécifications) à l'enquête policière (déterminer la nature d'une trace, la provenance d'une terre, d'une peinture...).

Le mot « analyse » comporte le suffixe « -lyse » qui signifie « décomposer » (cf. pyrolyse, hydrolyse, électrolyse). En effet, une des premières préoccupations de la chimie depuis Antoine Lavoisier a été de déterminer les éléments, c'est-à-dire les produits dont sont composés tous les corps. Il a donc fallu trouver des méthodes pour diviser les corps complexes, puis caractériser les corps élémentaires issus de cette décomposition.

Jusqu'au début du XX^e siècle, la chimie analytique consistait à faire réagir le produit inconnu avec des produits connus pour déterminer sa nature. De nos jours, on utilise volontiers des méthodes faisant appel à la physique, qui permet de déterminer et de quantifier toute une gamme d'éléments en une seule opération.

III.2.Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

III.2.1.Principe de base

Les interactions entre la matière et le rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses. Les plus intéressantes et les plus étudiées font appel aux phénomènes d'absorption qui provoquent la déformation (vibration des liaisons excitées) [55].

La spectroscopie infrarouge a été mise en évidence lorsque la dispersion de la lumière a été possible. Cette technique est très utilisée pour l'étude des polymères et des additifs tant du point de vue qualitatif que quantitatif [56,57].

En 1881, Michelson [58] a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre. Ce dernier, dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif, est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant.

Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. Il est constitué de trois éléments essentiels (figure III.1).

- * Le diviseur de faisceau de lumière « beamsplitter ».
- * Un miroir fixe qui réfléchit le premier faisceau vers le « beamsplitter ».
- * Un miroir mobile qui réfléchit le second faisceau vers le « beamsplitter ».

Les deux miroirs sont disposés de façon à recombinaison des faisceaux au niveau du diviseur (beamsplitter), l'un est ensuite orienté vers la source tandis que l'autre est dirigé vers un détecteur. Le déplacement du miroir mobile crée un déphasage entre les deux rayons (variation du chemin optique) produisant ainsi un interférogramme. Les données de ce dernier sont converties en spectre IR par le processus mathématique de transformation de Fourier [58].

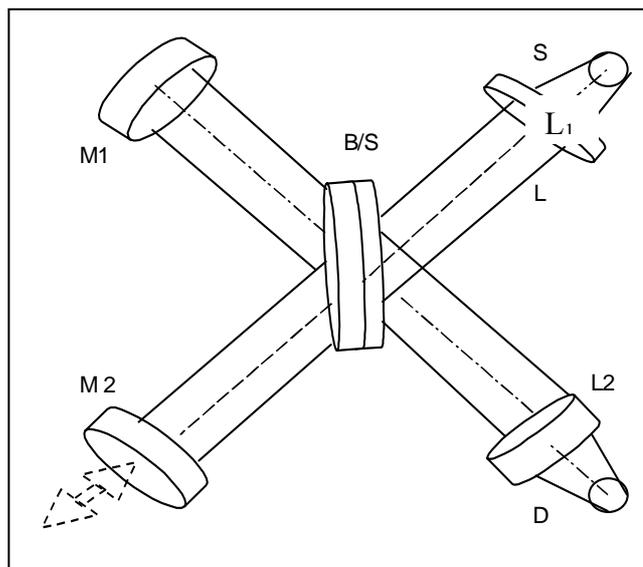


Fig.III.1 : Interféromètre de Michelson [58].

S : Source de lumière

D : Détecteur

B/S : Diviseur de faisceau

M2 : Miroir mobile

M1 : Miroir fixe

L1, L2 : Focaliseurs

L'IRTF est une technique sensible, non destructive et nécessitant de très faibles quantités d'échantillons à analyser. Elle a été utilisée dans plusieurs travaux sur les interactions contenant – contenu dans le cas des emballages à base de PVC [7, 9,59]. Elle a aussi été utilisée pour suivre les modifications structurales subies par les polymères lors de leur vieillissement.

III.2.2.Utilisation de la méthode

La Spectroscopie I.R permet d'effectuer les déterminations qualitatives suivantes [60]

- Identification des groupes fonctionnels
- Tests d'identité
- Contrôle de réaction en synthèse
- Détermination de la structure (seulement en combinaison avec d'autres méthodes spectroscopiques)

Il est aussi possible de mesurer des substances minérales et de faire des mesures quantitatives:

- Détermination de l'épaisseur de film

III.2.3.type de vibration

Les types principaux de vibration sont les suivants [60] :

- ***Vibrations fondamentales*** : ce sont des vibrations de basse fréquences au quelles participent la molécule entière ($<1500\text{cm}^{-1}$).
- ***Vibration localisée***: ce sont des vibrations des atomes ou des groupes fonctionnels isolés (domaine de fréquence compris entre 4000cm^{-1} et 1500cm^{-1}).

III.2.4.domaine de fréquence [60]:

Un spectre IR grossièrement est divisé en deux domaines [60] :

- ***Domaine de fréquence des groupes $4000 -1500\text{cm}^{-1}$*** : ce domaine informe sur les types de liaisons que la molécule contient (groupes fonctionnels).Les bandes d'absorptions sont provoquées par des vibrations de valence et d'élongation (changement de la longueur de liaison)

- **Domaine de fingerprint 1500-625cm⁻¹** : ce domaine caractérise la molécule ; les bandes proviennent principalement des vibrations complexes de la molécule. Elles sont très caractéristiques, mais seule elles ne sont pas interprétables.

Tableau III.1.Fréquences caractéristiques d'absorption [60]:

<i>Nombre d'onde (cm⁻¹)</i>	<i>Type de vibration</i>	<i>Liaisons</i>
3300-2500	-OH- valence (associe)	Acide carboxylique
1900-1600	-C=O valence	Substances carbonylées
1750-1730	-C=O valence	Esters alkyles des acides saturés
1730-1710	-C=O valence	Ester non saturés et aromatique
1610-1590	Vibration de cycle	Aromate
1480-1430	-CH ₃ et -CH ₂ déform.	Ester, hydrocarbures

III.3.Chromatographie en phase gazeuse

III.3.1.Historique

On attribue la découverte de la chromatographie en phase gazeuse (CPG)] à Archer John Porter MARTIN et Richard Laurence Millington SYNGE, qui publièrent dès 1941 la théorie de la chromatographie de partage. Ils reçoivent en 1950 le prix Nobel de chimie pour cette découverte qui bouleversera le monde de l'analyse. Les progrès de l'instrumentation (colonne capillaire, détecteurs, ...) et sa relative facilité d'emploi font de la CPG une technique d'analyse de routine essentielle dans de nombreux laboratoires [61].

III.3.2.Définition et principe

La CPG s'applique à des **échantillons gazeux** ou susceptibles d'être **vaporisés** sans décomposition dans l'**injecteur**. La phase mobile est alors un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé **gaz vecteur**, qui balaie en permanence la **colonne**. Cette dernière, placée dans un **four** thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et

contenant la phase stationnaire. Un grand choix de **détecteurs** permet l'analyse sélective et parfois l'identification de mélanges très complexes.

Si la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer, on parle de chromatographie gaz-liquide ou **chromatographie de partage**. Si la phase stationnaire est un solide absorbant (silice, alumine, zéolites ou autres polymères adsorbants), c'est de la chromatographie gaz-solide ou **chromatographie d'adsorption**.

III.3.3. Instrumentation

Dans la configuration la plus classique, le chromatographe est équipé d'un **injecteur** **diviseur**, d'une **colonne capillaire** et d'un **détecteur à ionisation de flamme**. Les données sont traitées par un système informatique.

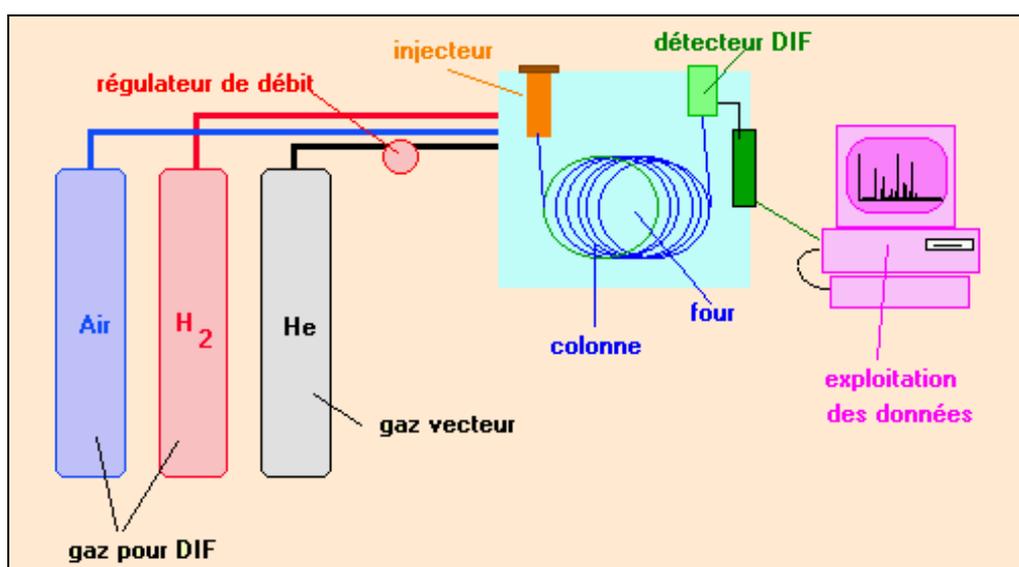


Fig III.2 : Schéma d'un appareil de CPG, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF) [61].

III.3.4. L'injecteur

Un très grand choix d'injecteurs est disponible sur le marché en fonction de la nature du mélange à séparer (solide, liquide, polaire, etc.).

Le système d'injection permet l'évaporation et le transfert dans la colonne des échantillons. Parmi les injecteurs classiques, **l'injecteur diviseur** est le plus utilisé dans le cas d'échantillon en solution.

Celui-ci est introduit avec une **micro seringue**. Un système de vannes élimine une partie de l'échantillon et permet ainsi une analyse plus précise d'une certaine quantité de produit sans surcharge de la colonne [62].

***Chapitre IV : Méthodologie
Expérimentale***

IV.I. Produits utilisés

IV.I.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 dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1: Caractéristiques de la résine de PVC [63].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Viscosité	ASTMD1243	/	1,01-1,012
Valeur de K Wert			71,1
Densité	ASTMD1 1895	g/cm3	0,509-0,520

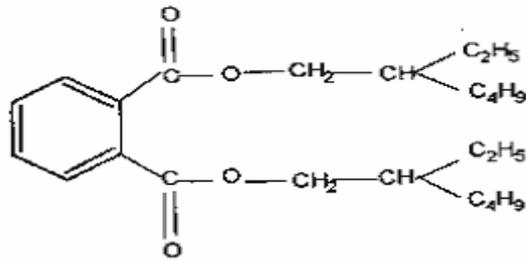
IV.I.2. Le plastifiant :

Le plastifiant utilisé dans la préparation des différentes formulations est un liquide huileux limpide dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau IV.2. Ce plastifiant est fourni par la société générale des plastifiants (Tunisie).

Tableau IV. 2 : Caractéristiques du plastifiant di-octyl phtalate (DOP) [64]

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g/mol	390,6
Densité à 20° c	ASTM D105-86	g/cm ³	0,983-0,987
Acidité	ASTM D1045 -86	g KOH /g	< 0,1
Viscosité à 20° c	ASTM D445-88	Cst	80-85
Point d'inflamatibilité	D93-90	°C	≥190
Teneur en eau	ASTME203 -90 KARL FISHER	%	< 0,1

La formule chimique du DOP est la suivante :



IV.1.3. Les stabilisants thermiques et lubrifiant :

Les caractéristiques des stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés dans la préparation de différentes formulations sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisé

<i>Produit</i>	<i>Nature</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Nom commercial</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Aspect</i>
Stabilisants thermiques	Complexe de Stéarate de zinc et de calcium	/	REAPAK B-CV/3037	SarIACN (Italie)	poudre blanche
	Huile de tournesol époxyde		/	Université de Sétif Algérie	liquide jaune clair
Lubrifiants	Acide stéarique	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Stéarine JOS	SOGIS SPA (Italie)	écailles blanches

Tableau IV.4 : Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100g de PVC)

Formulation	Produits	Teneur en grammes
F ₁₅₋₄	<ul style="list-style-type: none"> - PVC - Complexe de stéarates de zinc et de calcium - Huile de tournesol époxydée - DOP - Acide stéarique 	<p>100</p> <p>2</p> <p>5</p> <p>15</p> <p>1</p>
F ₃₀₋₄	<ul style="list-style-type: none"> - PVC - Complexe de stéarates de zinc et de calcium - Huile de tournesol époxydée - DOP - Acide stéarique 	<p>100</p> <p>2</p> <p>5</p> <p>30</p> <p>1</p>
F ₁₅₋₆	<ul style="list-style-type: none"> - PVC - Complexe de stéarates de zinc et de calcium - Huile de tournesol époxydée - DOP - Acide stéarique 	<p>100</p> <p>2</p> <p>5</p> <p>15</p> <p>1</p>
F ₃₀₋₆	<ul style="list-style-type: none"> - PVC - Complexe de stéarates de zinc et de calcium - Huile de tournesol époxydée - DOP - Acide stéarique 	<p>100</p> <p>2</p> <p>5</p> <p>30</p> <p>1</p>

IV.3. Étude des impacts environnementaux dans les milieux simulateurs

IV.3.1. Description des essais

Des éprouvettes de forme rectangulaire de 25mm de longueur et de 10mm de largeur sont découpées dans chaque plaque et placées dans des tubes contenant chacun 20ml de solution d'acide acétique (5000ppm) ajustée à pH=5 avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ce milieu simulateur a été proposé comme simulateur du lixiviat provenant des déchets domestiques [13]. On prépare le même nombre d'échantillons qu'on introduit dans des tubes contenant 20ml d'eau distillée, à titre de comparaison et comme milieu simulateur des eaux de pluies au contact avec les déchets d'une décharge. Les échantillons ainsi préparés sont introduits dans une étuve à une température de $30\pm 2^{\circ}\text{C}$. On refait la même expérience en travaillant à une température de $50\pm 2^{\circ}\text{C}$. La durée de chaque expérience est de 15 jours. Des prélèvements réguliers ont été effectués tous les cinq jours. Les éprouvettes ont été pesées avant et après immersion pour suivre la variation de masse à l'aide d'une balance de marque de précision 0.0001g. Les échantillons prélevés sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

IV.3.2. Caractérisation spectroscopique

- ***Préparation des films*** : les échantillons ont été préparés sous forme de films selon le mode opératoire suivant :

Une masse de $0,15\pm 0,05\text{g}$ d'échantillon a été dissoute dans le tétrahydrofurane (THF). La solution obtenue est étalée sur un verre de montre sous forme de film très fin et séchée à une température de 40°C pendant 24h.

- ***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 JASCO : FT/IR-430. Deux techniques ont été utilisées :

La technique HART (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des échantillons liquides et des pâtes. S'il s'agit de :

- liquide : l'échantillon est étalé sur la face supérieure d'un cristal transparent de ZnSe ou entre deux pastilles de KBr, puis analysé.

- Film : il est placé entre deux pastilles de KBr, puis analysé.

La technique DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres et des fibres.

IV.4. Etude des impacts environnementaux dans le sol

IV.4.1. Caractéristiques du sol

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.

Les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol ainsi que la répartition granulométrique ont été déterminées.

IV.4.2. Description des essais

L'humidité et l'aération des sols étant des paramètres naturels importants, nous avons suivi leurs actions sur la biodégradation des éprouvettes de PVC dans le sol en fonction du temps et du milieu où nous avons placé nos différents échantillons.

Pour cela, nous avons partagé les échantillons de sol en 3 sous ensembles chacun.

Les lieux de conservation de chacun des 3 sous-ensembles sont :

1. un lieu fermé, sans lumière, très peu aéré et à température contrôlée : les échantillons sont placés dans une étuve à 30°C pendant 6 mois (d'Avril à Septembre).
2. un milieu peu ventilé mais à la lumière et à température non contrôlée : les échantillons sont placés sur la paille du laboratoire pendant une durée de 6 mois (Avril-Septembre).
3. un milieu aéré et à la lumière : les échantillons sont placés à l'extérieur pendant la même durée.

Les échantillons du sol sont placés dans des cristallisoirs en verre pour s'assurer que le récipient d'échantillonnage est inerte. Ils sont pesés régulièrement, la perte en poids (humidité) est compensée.

Les tests d'enfouissement ont été menés sur 4 matériaux tests de formulations différentes. Les plaques sont découpées aux dimensions de 20mmx25mm. Neuf (09) éprouvettes sont enfouies dans des récipients contenant 1,4 Kg de terre prélevée auprès de la décharge de Oued-Smar. Trois prélèvements sont faits au bout de 2 mois, 4 mois et 6 mois [46].

Nous avons effectué des prélèvements de sol en parallèle avec les prélèvements des éprouvettes pour faire des dénombrements de bactéries afin de suivre leur croissance.

La biodégradation est évaluée par la perte de masse. Les échantillons sont débarrassés de toutes les souillures par lavage à l'eau, séchés dans l'étuve à 80°C pendant 8 heures, puis pesés.

Le pourcentage de perte de poids est déterminé par la formule suivante:

$$\% \text{ de perte de poids} = \frac{m_i - m_t}{m_i} \times 100 \quad \text{IV.1}$$

m_i et m_t représentent la masse initiale et la masse au moment du prélèvement de l'échantillon.

IV.4.3. Evaluation de la biomasse microbienne

Afin d'étudier l'effet du substrat organique (huile de tournesol et huile de tournesol époxydée) sur l'activité biologique du sol il nous a semblé utile d'examiner l'incidence de ce substrat sur l'évolution de la biomasse microbienne. Le mode opératoire adopté est le suivant :

1. ***Préparation des dilutions*** : Un échantillon de 1g de sol est mis dans un bécher contenant 10ml d'eau physiologique, après agitation pendant 5mn, on obtient la solution mère. On prend 9 tubes à essai contenant chacun 9 ml d'eau physiologique stérile. De la solution mère est prélevé 1 ml qu'on transfère dans un tube contenant 9ml d'eau physiologique pour obtenir la dilution 10^{-1} . Un millilitre est ensuite prélevé de ce premier tube pour être transféré dans un deuxième tube pour obtenir 10^{-2} et ainsi de suite jusqu'à la dilution 10^{-9} .
2. ***Ensemencement sur boîtes de pétri*** :
On prélève 1 ml de chacune des 9 dilutions que l'on introduit dans des boîtes de pétri. On verse ensuite de la gélose nutritive. Après incubation de 24h à 37°C, les colonies développées sont dénombrées.

IV.4.4.Détermination de l'évolution du pH

Généralement, les phénomènes de pollutions se traduisent par des modifications des caractéristiques physicochimiques et/ou microbiologiques du milieu pollué.

Dans le présent travail, on a mesuré les variations du pH.

IV.5.Test de respirométrie

IV.5.1.Critères de validité

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

- Le dégagement de CO₂ par le sol blanc, c'est-à-dire du sol seul, doit être inférieur à 20% de la valeur moyenne de CO₂ dégagé par les autres échantillons [65].
- Le rapport C/N doit être compris entre 10/1 et 40/1 [65].
- La température : il est important de se trouver dans les conditions habituelles propices au développement des microorganismes présents dans le sol. Pour cela on se place à température constante comprise entre 25 et 27 °C. Dans notre cas 28°C.
- Concentration de substrat dans le sol : la quantité de substance à tester doit être suffisante pour que le dégagement de CO₂ ne soit pas masqué par celui du sol. En pratique, 200 mg de substrat organique à tester sont mélangés avec 200g de sol [65], ce qui donne un rapport substrat/sol=1/1000.
- L'aération du milieu est nécessaire puisqu'on veut se trouver en milieu aérobie. Elle se fait grâce à un air dépourvu de CO₂.

IV.5.2.Produits utilisés

- ***Substances d'essai (substrats organiques)*** :- Huile de tournesol (HT) ;
-Huile de tournesol époxydée (HTE)
à 4% et 6%.
- ***Sol*** : Le prélèvement du sol utilisé correspond à la couche superficielle du sol (20- 25 cm), où les microorganismes sont les plus nombreux et les plus variés. Dans notre cas, le sol a un rapport C/N=20,2/1 qui répond au critère de validité.

IV.5.3.Principe de la respirométrie

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

Le dégagement du CO₂ lors de la minéralisation d'un substrat organique permet d'estimer l'activité métabolique globale de la micropopulation d'un sol. Sa mesure suivie constitue le meilleur test de l'intensité des processus oxydatifs et par la même, de la vie dans le sol.

IV.5.4.Dispositif d'incubation

Dans des erlenmeyers de 100 ml, on introduit : 50 g de sol (de rapport C/N=20,2/1) préalablement tamisé à 2mm, enrichi ou non en substrat organique (1%). Ces erlenmeyers sont portés à 80% de l'humidité équivalente, et ajustée à l'aide d'une seringue à chaque fois qu'il y a des pertes d'eau, L'incubation est menée pendant 28 jours, dans une étuve à 28°C [65].

L'étude repose sur trois traitements :

- Sol blanc (témoin) ;
- Sol + HT ;
- Sol + HTE à 4%.
- Sol + HTE à 6%

Le nombre de répétitions pour l'ensemble des traitements est fixé à trois.

IV.5.5.Dispositif de déplacement de CO₂

Le dispositif de déplacement de CO₂ (figure IV.1) comprend [66]

- Une pompe à air, reliée à un premier erlenmeyer d'un litre contenant une solution de baryte (hydroxyde de baryum Ba(OH)₂), lequel est relié à un second contenant de la soude (1N).
- La baryte et la soude servent à capter le CO₂ de l'air, cet air privé de CO₂ traverse ensuite un erlenmeyer contenant de l'eau qui assure l'humidification de l'atmosphère dans

les erlenmeyers d'incubation. Chaque erlenmeyer d'incubation est relié à un erlenmeyer de 100ml contenant une solution de soude 0,5N (50ml) servant à capter le CO₂ dégagé par l'activité microbienne et déplacé par l'air.

IV.5.6.Méthode de dosage du CO₂ dégagé :

Le CO₂ dégagé lors de l'activité microbienne du sol et des substrats introduits est fixé par la soude (0,5 N). L'excès de soude est dosé volumétriquement par l'acide sulfurique (1N).



Le CO₂ dégagé est calculé à l'aide de la relation suivante (voir annexe 6):

$$\mathbf{M_{CO_2} = 44 \times V_{H_2SO_4}} \quad \mathbf{(IV.2)}$$

Où : **M_{CO₂}** : masse de CO₂ dégagé par l'activité microbienne en mg ;

V_{H₂SO₄} : Volume de H₂SO₄ nécessaire pour doser l'excès de soude.

IV.6.Extraction des huiles :

A la fin du test de respirométrie, nous avons effectué des extractions des huiles de tournesol mises en étude à partir des échantillons de sol. Le but de l'opération est d'extraire le substrat (HT et HTE) à l'aide d'un solvant organique volatil (chloroforme). On prend un échantillon de sol (20g), qu'on introduit dans une cartouche. Cette dernière est introduite dans un soxhlet qui est placé entre un réfrigérant où circulent de l'eau et un ballon en verre rempli aux ³/₄ de chloroforme qui sert de solvant. A l'aide d'un chauffe ballon, l'extraction des huiles (HT,HTE) se fait par dissolution dans le chloroforme qui lave le sol. La durée de l'extraction est de 6 heures. Ces huiles sont récupérées par évaporation surveillée et conservée jusqu'à l'analyse chromatographique [67].

IV.7. Caractérisation des extraits par chromatographie en phase gazeuse: [68]

Cette technique a été utilisée pour détecter la présence des substances étudiées (HT, HTE 4% et HTE 6%) dans le sol à la fin d'essai ; le résultat de la chromatographie nous indique si on a une minéralisation complète du substrat ou non;

Les conditions d'analyse sont :

- Mode : impact électronique;
- Pression: 31kPa;
- Potentiel d'ionisation: 70ev;
- Gaz vecteur: Hélium;
- Intervalle de scan: 50-450 uma;
- Volume d'injection : 1,0 µl
- Température d'interface: 300°C;
- Température de programmation: Au début ,1 mn à 90°C, puis montée de 10°C jusqu'à 300°C et maintenue à 300°C pendant 20mn.

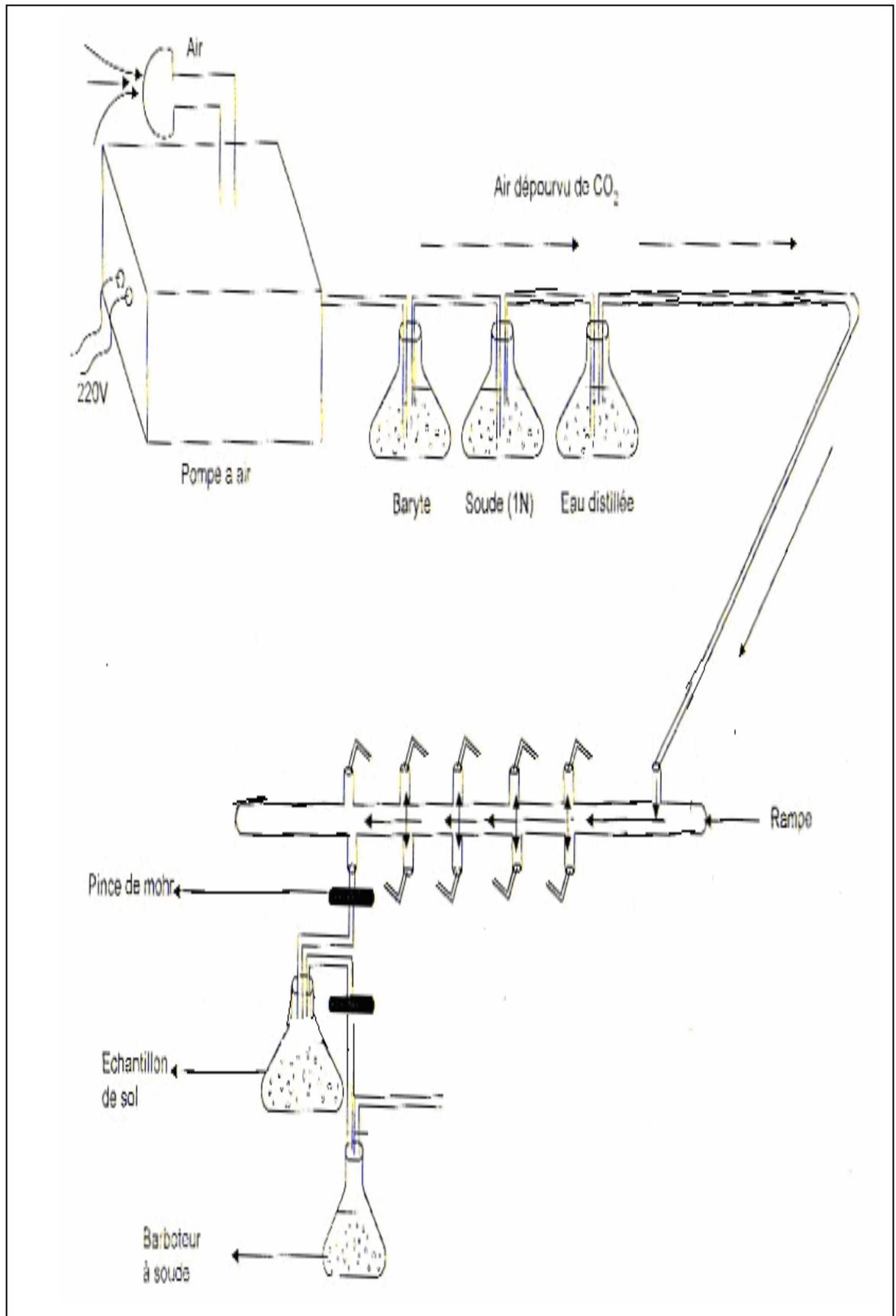


Fig IV.1. Dispositif de déplacement de CO₂

*Chapitre V: Etude Des Impacts
Environnementaux Dans Les Milieux
Simulateurs*

V. Étude des impacts environnementaux dans les milieux simulateurs

V.1. Etude préliminaire basée sur le taux de variation de masse

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

$$\zeta (\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{V.1})$$

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

m_0 représente la masse initiale de l'échantillon.

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

L'essai est basé sur l'influence des paramètres cités ci dessous sur la migration soit des additifs vers le milieu simulateur soit du milieu simulateur vers l'éprouvette en PVC:

- Effet de la teneur en plastifiant
- Effet du taux d'epoxydation de l'huile
- Effet de la température
- Effet de la nature du milieu simulateur

V.1.1 Effet de la teneur en plastifiant

Les figures V.1.et V.2. illustrent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'eau distillée (I) et l'acide acétique (II) à 30 et 50 °C. Toutes les courbes pour les deux milieux ont une allure croissante, ce qui signifie la pénétration des deux milieux simulateurs dans les éprouvettes en PVC. De plus, globalement il peut être noté que la variation de masse augmente avec le taux de plastifiant, ce qui s'explique par le fait qu'en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires le plastifiant détruit partiellement la cohésion du matériau et augmente le volume libre, d'où une pénétration plus facile du milieu simulateur.

V.I.2. Effet du taux d'époxydation de l'huile

Les figures V.3 et V.4 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 30 et 50°C. Les allures de toutes les courbes sont proches pour les deux taux d'époxydation considérés

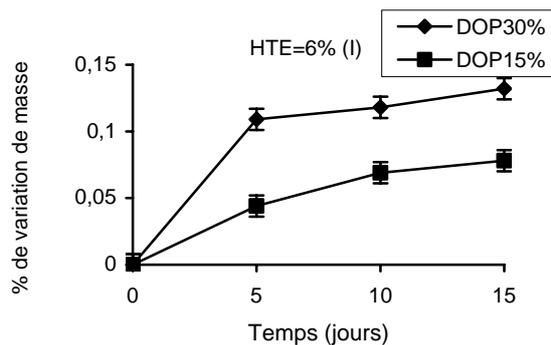
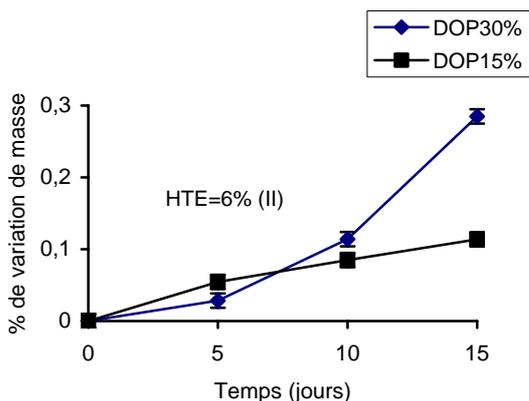
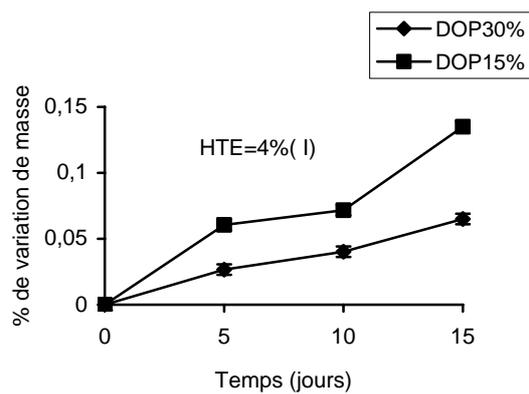
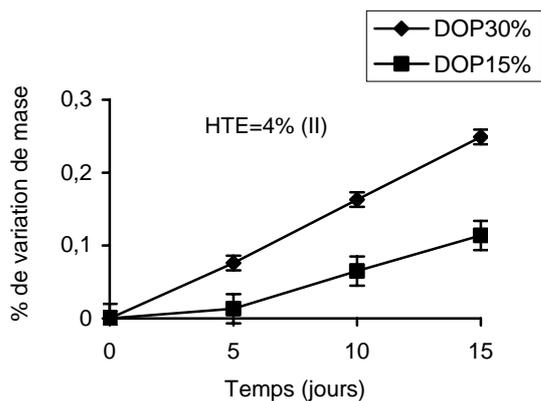
V.I.3 Effet de la température

Les figures V.5 et V.6 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 30 et 50°C. Les variations de masses sont plus importantes à 50°C qu'à 30°C, ceci est directement lié au fait que la température augmente la mobilité des molécules et favorise leur migration.

V.I.4 Effet du milieu simulateur

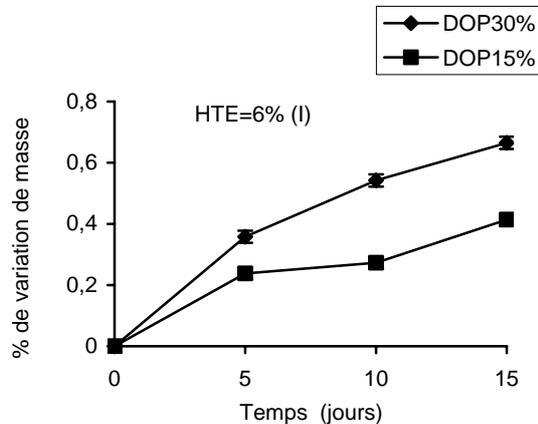
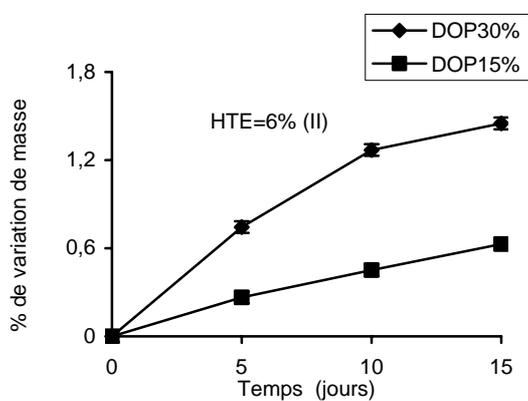
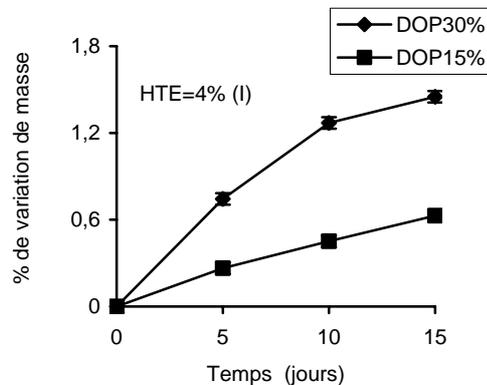
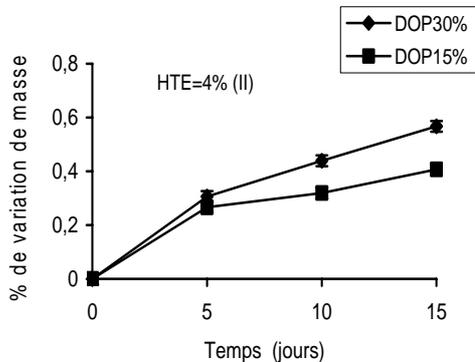
Les figures V.7 et V.8 illustrent l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée à 30 et 50°C.

La variation de masse est relativement plus importante dans l'acide acétique que dans l'eau distillée, ce qui est dû, d'une façon globale, à la plus grande polarité du premier milieu simulateur qui favorise sa pénétration dans les éprouvettes.



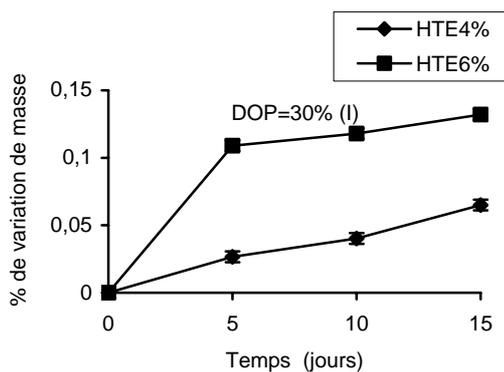
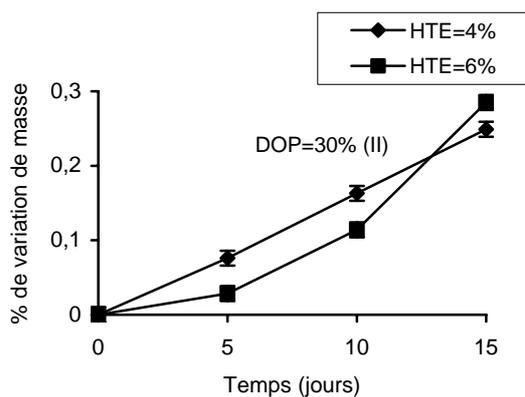
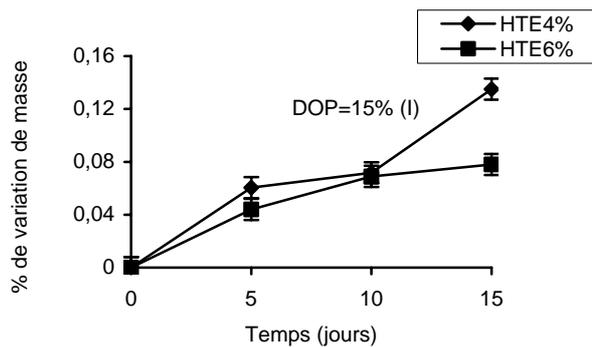
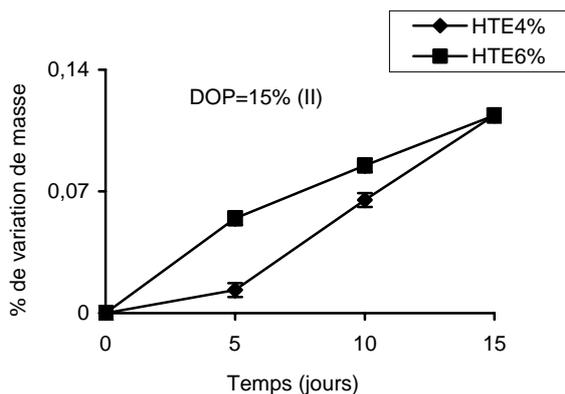
(I) : eau distillée, (II) : acide acétique

Fig V.1. Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse à 30°C

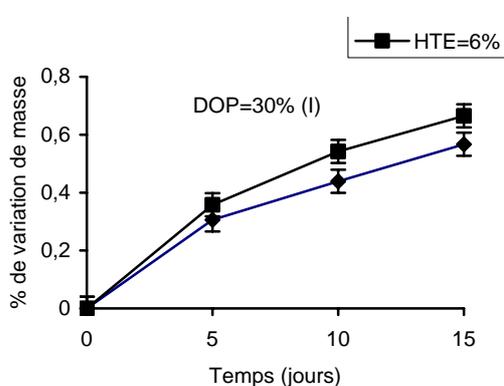
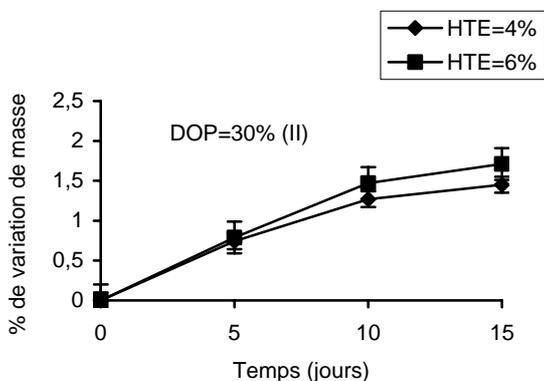
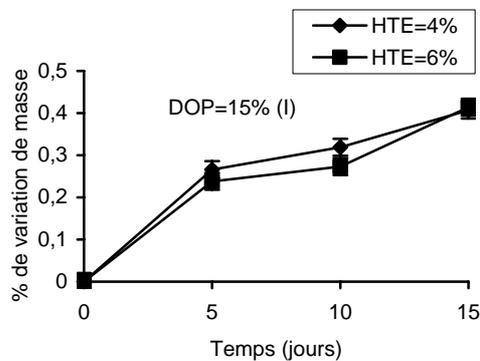
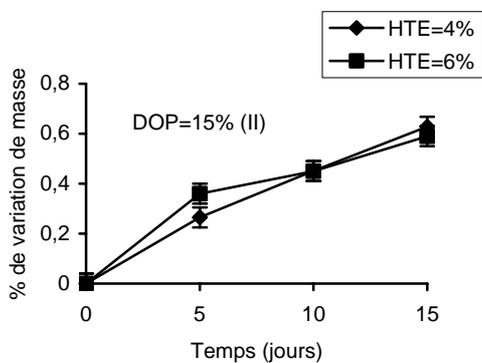


(I) : eau distillée, (II) : acide acétique

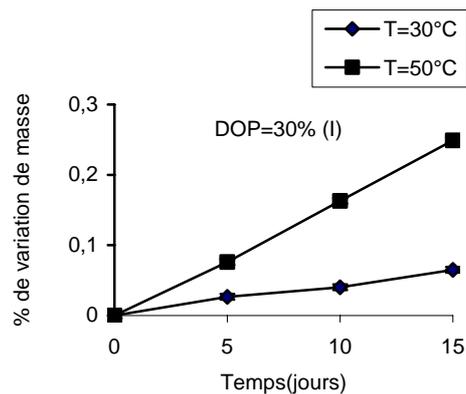
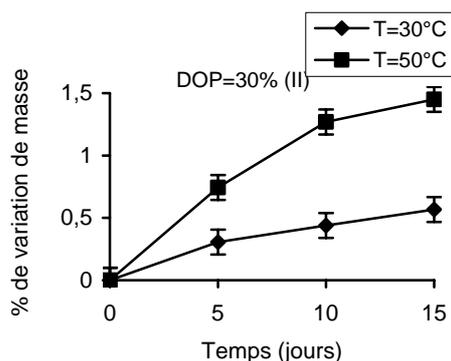
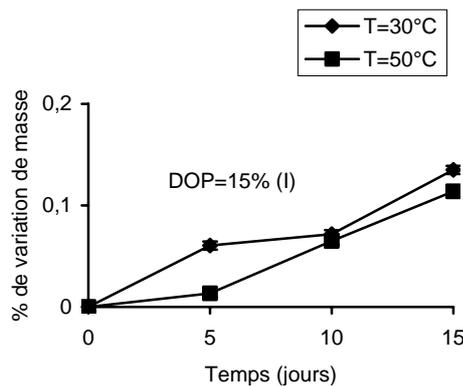
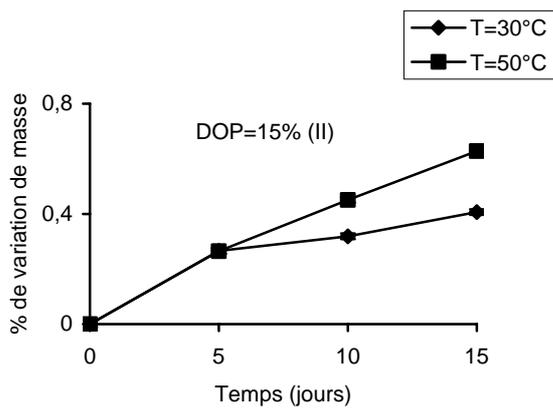
Fig V.2. Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse à 50°C



(I) : eau distillée, (II) : acide acétique
Fig V.3. Effet du taux d'époxydation de l'huile sur le taux de variation de masse à 30°C

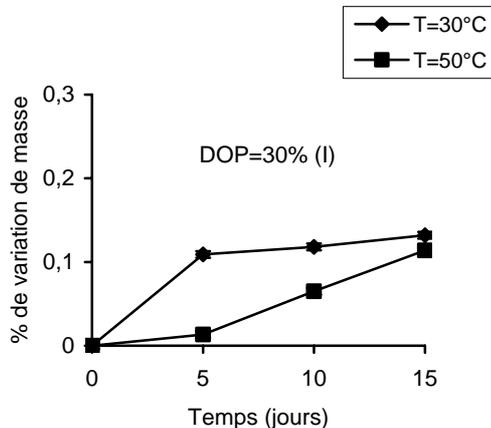
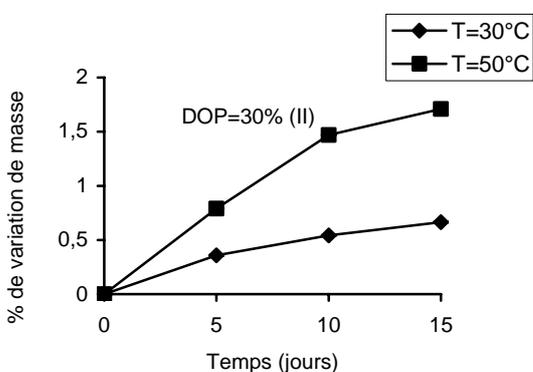
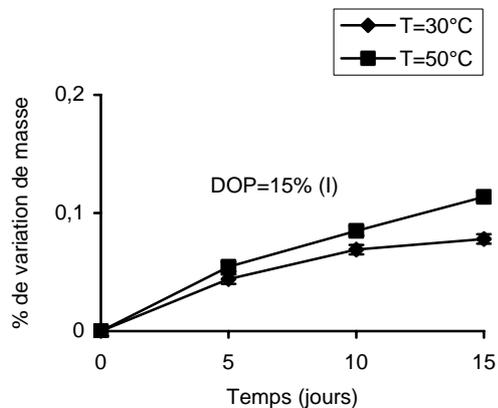
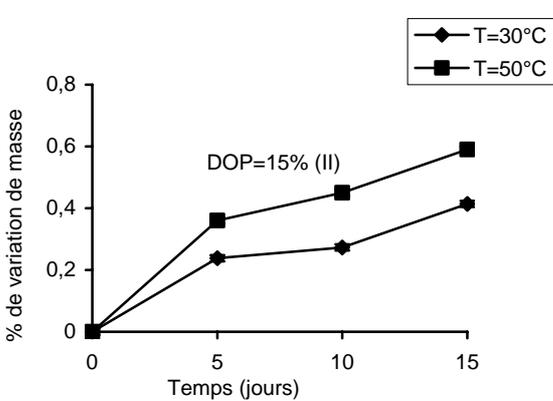


(I) : eau distillée, (II) : acide acétique
Fig V.4. Effet du taux d'époxydation de l'huile sur le taux de variation de masse à 50°C



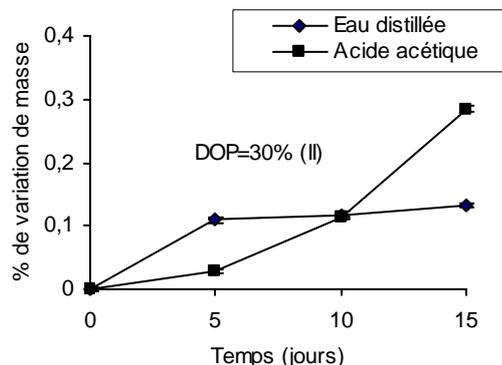
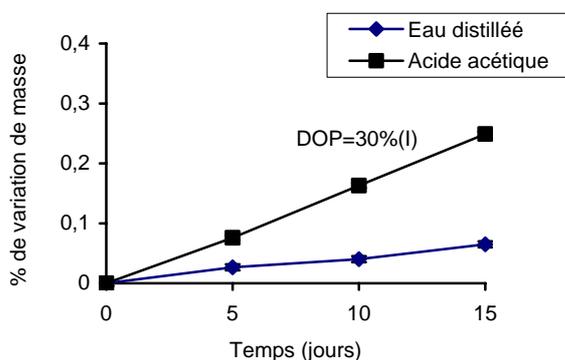
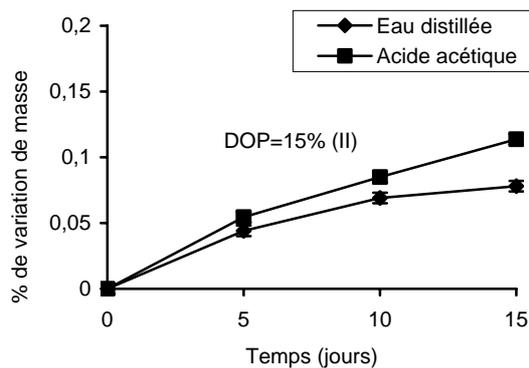
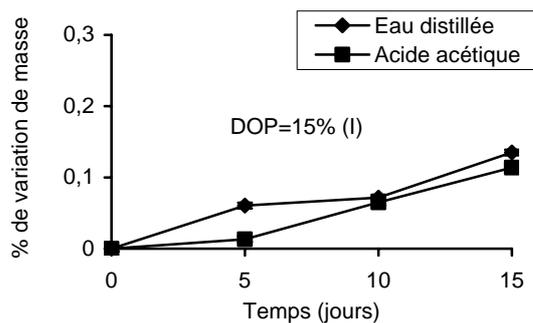
(I) : eau distillée, (II) : acide acétique

Fig V.5. Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas de l'HTE à 4%



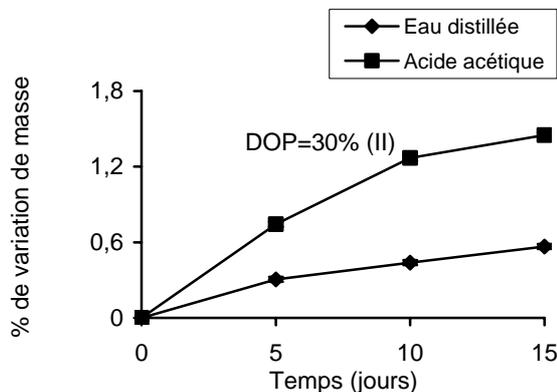
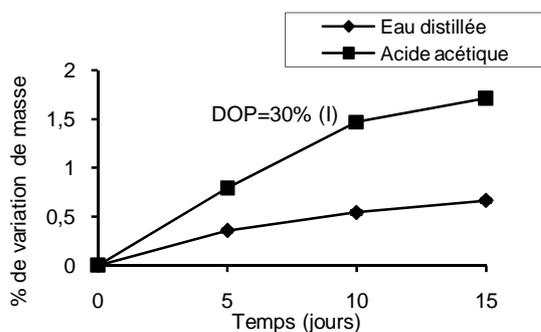
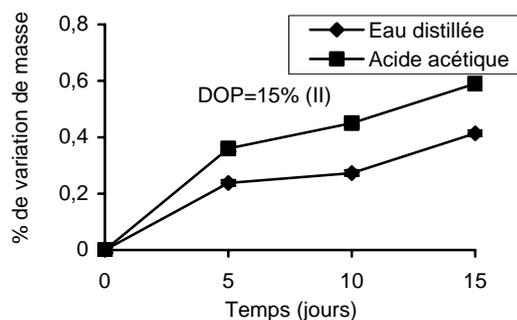
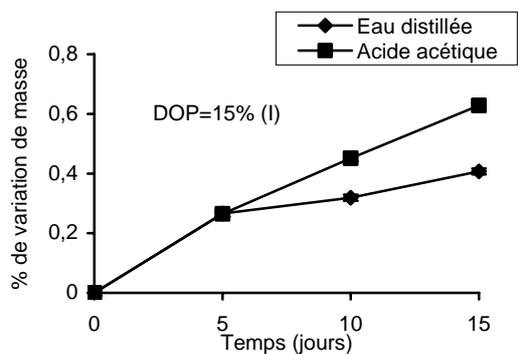
(I) : eau distillée, (II) : acide acétique

Fig V.6. Effet de la température sur le taux de variation de masse dans le cas de l'HTE à 6%



(I) : HTE à 4% ; (II) : HTE à 6%

Fig V.7. Effet du milieu simulateur sur le taux de variation de masse à la température de 30°



(I) : HTE à 4% ; (II) : HTE à 6%

Fig V.8. Effet du milieu simulateur sur le taux de variation de masse à la température de 50°

V.2 Analyse par spectroscopie infrarouge des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs

V.2.1. identification des additifs à partir des films de PVC

La figure V.9 illustre les spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs. Les spectres de ces derniers sont donnés en annexe. Le tableau V.1 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC.

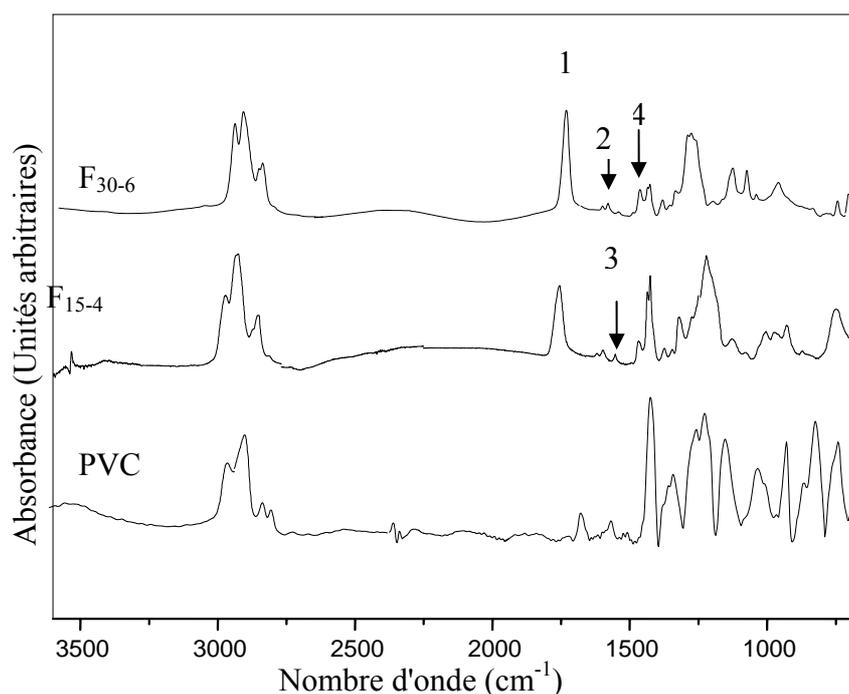


Figure V.9: Spectres infrarouges de la résine de PVC et des formulations F , F_{15-4} et F_{30-6} .

Tableau V.1: Bandes des additifs présents distinctes dans les spectres des formulations F_{15-4} et F_{30-6} .

N°	Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement caractéristique	Additif
1	1722	C = O (ester)	DOP, HTE
2	1578	CO ₂ ⁻ (sel d'acide carboxylique)	Complexe Zn, Ca
3	1537	CO ₂ ⁻ (sel d'acide carboxylique)	Complexe Zn, Ca
4	1459	CH ₂ (méthyl, méthylène)	HTE, complexe Zn, Ca

V.2.2. Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs

L'étude des spectres IRTF des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans les différentes formulations. Pour détecter les modifications subies par chaque bande, on a procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants : A1722/A1425, A1578/A1425, A1537/A1425, A1459/A1425. La bande à 1425 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 du PVC et elle est prise comme bande de référence [69].

A 1722/A 1425 : migration du DOP et de l'HTE.

A 1578/A 1425 : migration du complexe Ca, Zn.

A 1537/A 1425 : migration du complexe Ca, Zn.

A 1459/A 1425 : migration de l'HTE et du complexe Ca, Zn.

Les tableaux V.2 et V.3 regroupent, respectivement, les rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 15 jours d'immersion dans l'eau distillée et l'acide acétique à 30°C et à 50°C . On constate d'une façon globale que tous les rapports d'absorbances ont varié au bout de 15 jours de contact avec l'eau distillée et l'acide acétique, et cela, pour les deux teneurs en plastifiants, pour les deux taux d'époxydation des huiles de tournesol et pour les deux températures considérées. Ces résultats s'expliquent par le fait qu'il y a eu migration des additifs présents dans les formulations considérées (DOP, complexe de stéarates de zinc et de calcium et HTE) et pénétration des simulateurs dans les éprouvettes en PVC. Ainsi la pénétration des milieux simulateurs dans les éprouvettes en PVC favorise la migration des additifs.

Tableau V.2. Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 15 jours d'immersion dans l'eau distillée (I) et l'acide acétique (II) à 30°C.

Formulation	A1722/A1425			A1578/A1425			A1537/A1425			A1459/A1425		
	5J	10j	15j	5J	10j	15j	5J	10j	15j	5J	10j	15j
F ₃₀₋₄ (I)	1,274	1,290	1,199	0,759	0,7359	0,703	0,739	0,703	0,669	0,730	0,790	0,726
F ₃₀₋₆ (I)	1,255	1,308	/	0,696	0,747	/	0,677	0,730	/	0,761	/	/
F ₁₅₋₄ (I)	1,174	1,064	1,205	0,644	0,711	0,618	0,615	0,666	0,551	0,701	0,691	0,634
F ₁₅₋₆ (I)	1,074	0,992	1,086	0,723	0,663	0,637	0,705	0,633	0,611	0,740	0,679	0,682
F ₃₀₋₄ (II)	0,986	0,975	0,972	0,669	0,665	0,661	0,630	0,628	0,624	0,688	0,689	0,686
F ₃₀₋₆ (II)	0,993	1,062	1,024	0,657	0,728	0,686	0,614	0,689	0,644	0,674	0,705	0,683
F ₁₅₋₄ (II)	1,022	1,032	0,989	0,628	0,69	0,657	0,6248	0,646	0,615	0,685	0,688	0,681
F ₁₅₋₆ (II)	0,961	1,189	1,179	0,661	0,572	0,618	0,627	0,553	0,595	0,690	0,627	0,676

Tableau V.3. Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 15 jours d'immersion dans l'eau distillée (I) et l'acide acétique (II) à 50°C.

Formulation	A1722/A1425			A1578/A1425			A1537/A1425			A1459/A1425		
	T=5J	T=10j	T=15j									
F ₃₀₋₄ (I)	0,960	1,356	1,342	0,619	0,761	0,708	0,5749	0,730	0,660	0,667	0,810	0,758
F ₃₀₋₆ (I)	1,297	1,324	1,045	0,723	0,650	0,707	0,687	0,607	0,650	0,765	0,729	0,687
F ₁₅₋₄ (I)	0,976	1,026	1,062	0,651	0,669	0,683	0,611	0,645	0,632	0,679	0,675	0,674
F ₁₅₋₆ (I)	1,183	1,045	1,080	0,710	0,707	0,625	0,660	0,665	0,610	0,699	0,699	0,676
F ₃₀₋₄ (II)	1,295	1,227	1,360	0,761	0,743	0,722	0,723	0,704	0,675	0,790	0,755	0,746
F ₃₀₋₆ (II)	1,103	1,043	0,999	0,786	0,704	0,660	0,777	0,662	0,614	0,789	0,694	0,674
F ₁₅₋₄ (II)	0,973	1,054	1,022	0,670	0,701	0,655	0,635	0,657	0,650	0,695	0,686	0,670
F ₁₅₋₆ (II)	1,013	1,029	1,019	0,657	0,670	0,747	0,638	0,624	0,745	0,696	0,674	0,779

***Chapitre VI : Etude Des Impacts
Environnementaux Dans Le Sol***

VI. Etude des impacts environnementaux dans le sol

VI.1. Enfouissement des éprouvettes de PVC dans le sol

VI.1.1. Caractéristiques du sol utilisé

Le sol utilisé a d'abord été caractérisé (tableau VI.1).

Tableau VI.1: Caractéristiques physico-chimiques et biologique du sol.

1- caractéristiques physico-chimiques :
pH : 8.24
% Humidité : 6%
%C : 1.01
%N total : 0.052
P ₂ O ₅ ppm: 13.58
2- caractéristique biologique :
biomasse initiale N ₀ : 5356660 CFU/g de sol
3- analyse granulométrique :
% Argile : 20.33
% Limon fin : 19.40
% Limon grossier : 25.63
% sable fin : 18.45
% sable grossier : 16.19
Texture (USDA): lumineuse

Les éprouvettes en PVC ont été enfouies dans le sol pendant 6 mois. L'essai est basé sur l'influence des paramètres cités ci-dessous sur la variation de masse des éprouvettes. Les paramètres à étudier sont :

- Effet de la teneur en plastifiant
- Effet du taux d'époxydation de l'huile
- Effet de la nature du milieu d'étude.

VI.1.2. Effet de la teneur en plastifiant

Les figures VI.1 à VI.3 illustrent l'influence de la teneur en plastifiant sur la variation de masse en fonction du temps d'enfouissement dans le sol pour les trois ambiances considérées. Toutes les courbes présentées ont une allure décroissante ce qui signifie une diminution du taux de variation de masse en fonction du temps qui peut être

expliquée par un phénomène de migration des additifs vers le sol et/ou de biodégradation. De plus, il peut être noté que ce sont les formulations plastifiées à 30% qui présentent les variations de masse les plus élevées.

VI.1.3.Effet du taux d'epoxydation de l'huile

Les figures VI.4, VI.5 et VI.6 présentent l'influence du taux d'époxydation de l'huile sur l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps. On remarque que le taux de variation de masse est relativement un peu plus important pour le degré d'époxydation égal à 6% par rapport à celui à 4 %. Ceci peut être expliqué par la présence d'une teneur plus élevée en groupements fonctionnels qui semble favoriser la biodégradation.

VI.1.4.Effet du milieu de conservation des échantillons

La figure VI.7 illustre l'influence du milieu de conservation des échantillons sur l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps. On constate que le taux de variation de masse diminue en fonction du temps dans les trois milieux considérés, ce qui signifie une migration des additifs vers le milieu extérieur "sol" associée à une éventuelle biodégradation. On constate aussi que la diminution du taux de variation de masse est plus importante dans le milieu à température contrôlée "étuve" pour un taux de plastifiant de 30% et dans le milieu extérieur naturel pour un taux de plastifiant de 15%.

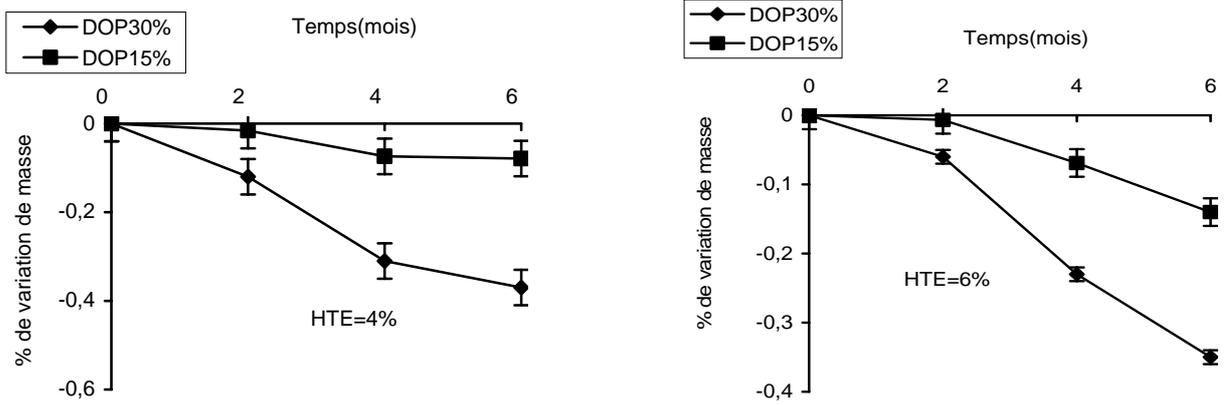


Fig VI.1. Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse dans une ambiance intérieure

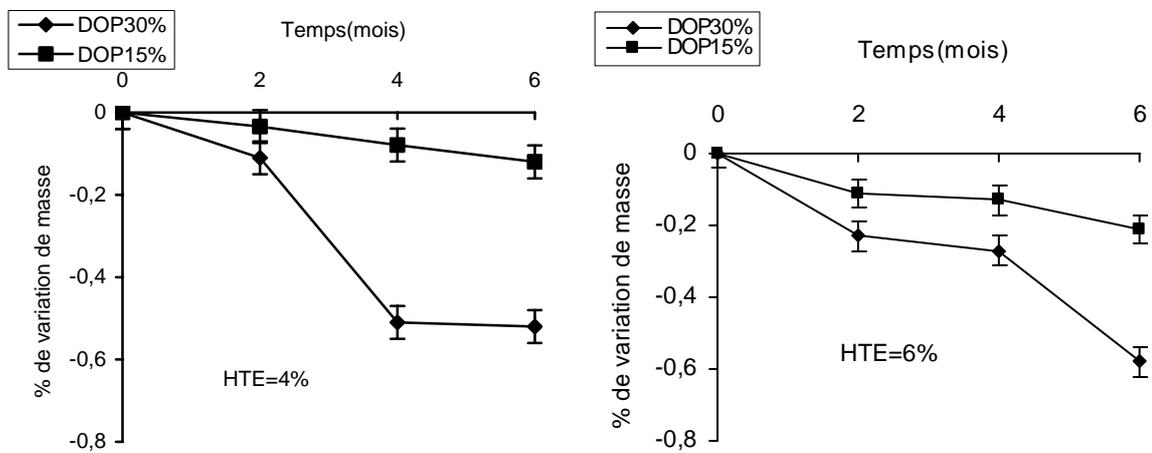


Fig VI.2. Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse dans l'étuve

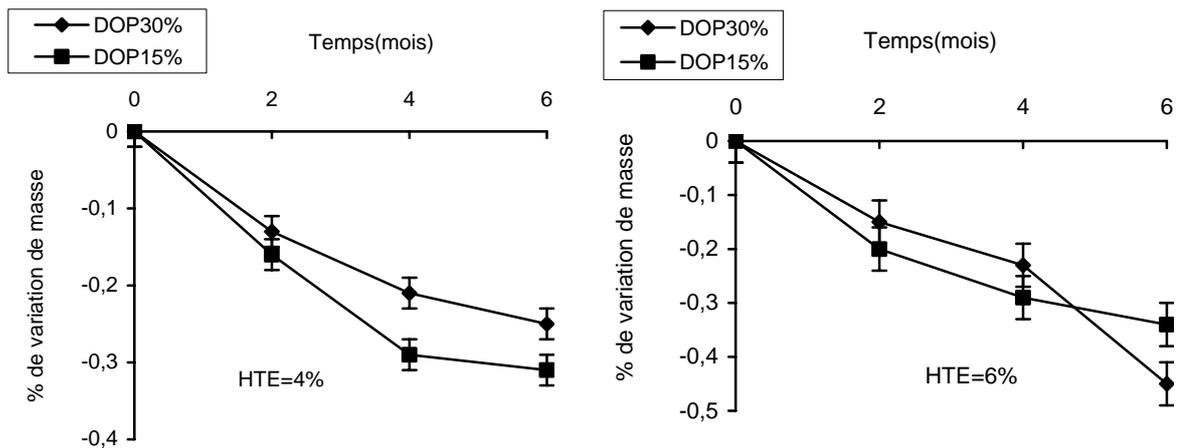


Fig VI.3. Effet de la teneur en plastifiant sur le taux de variation de masse dans une ambiance extérieure naturelle

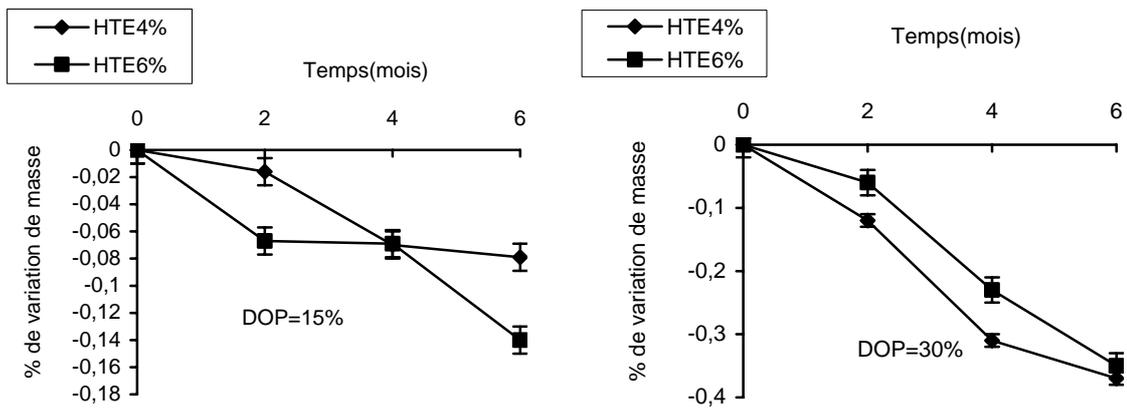


Fig VI.4. Effet du taux d'époxydation de l'huile sur le taux de variation de masse dans une ambiance intérieure

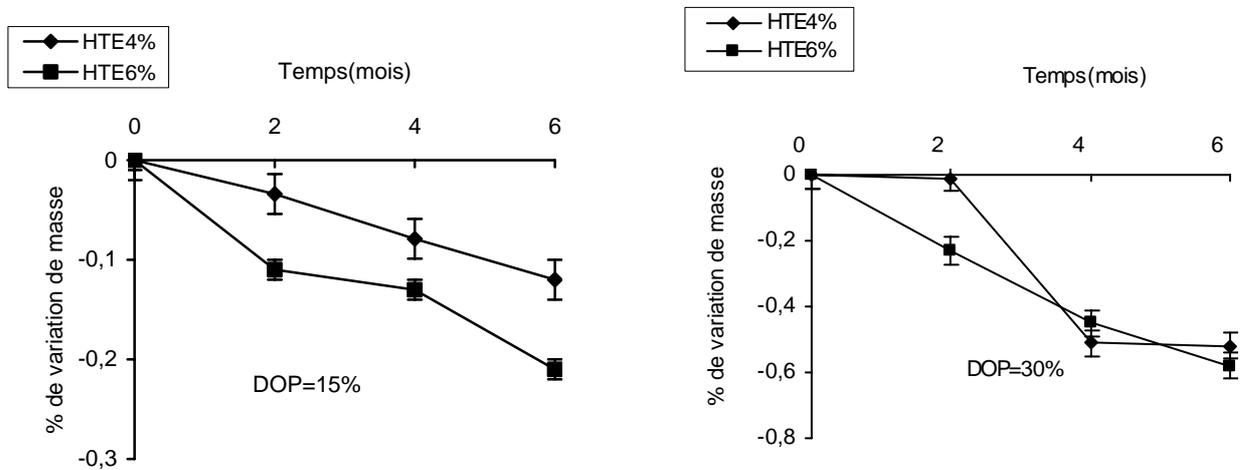


Fig VI.5. Effet du taux d'époxydation de l'huile sur le taux de variation de masse à l'étuve

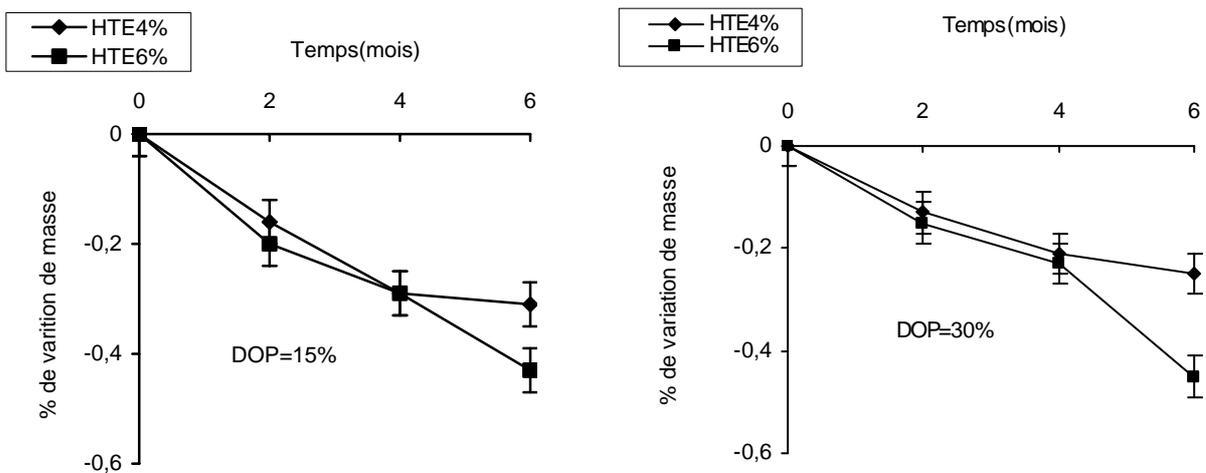


Fig VI.6. Effet du taux d'époxydation de l'huile sur le taux de variation de masse une ambiance extérieure naturelle

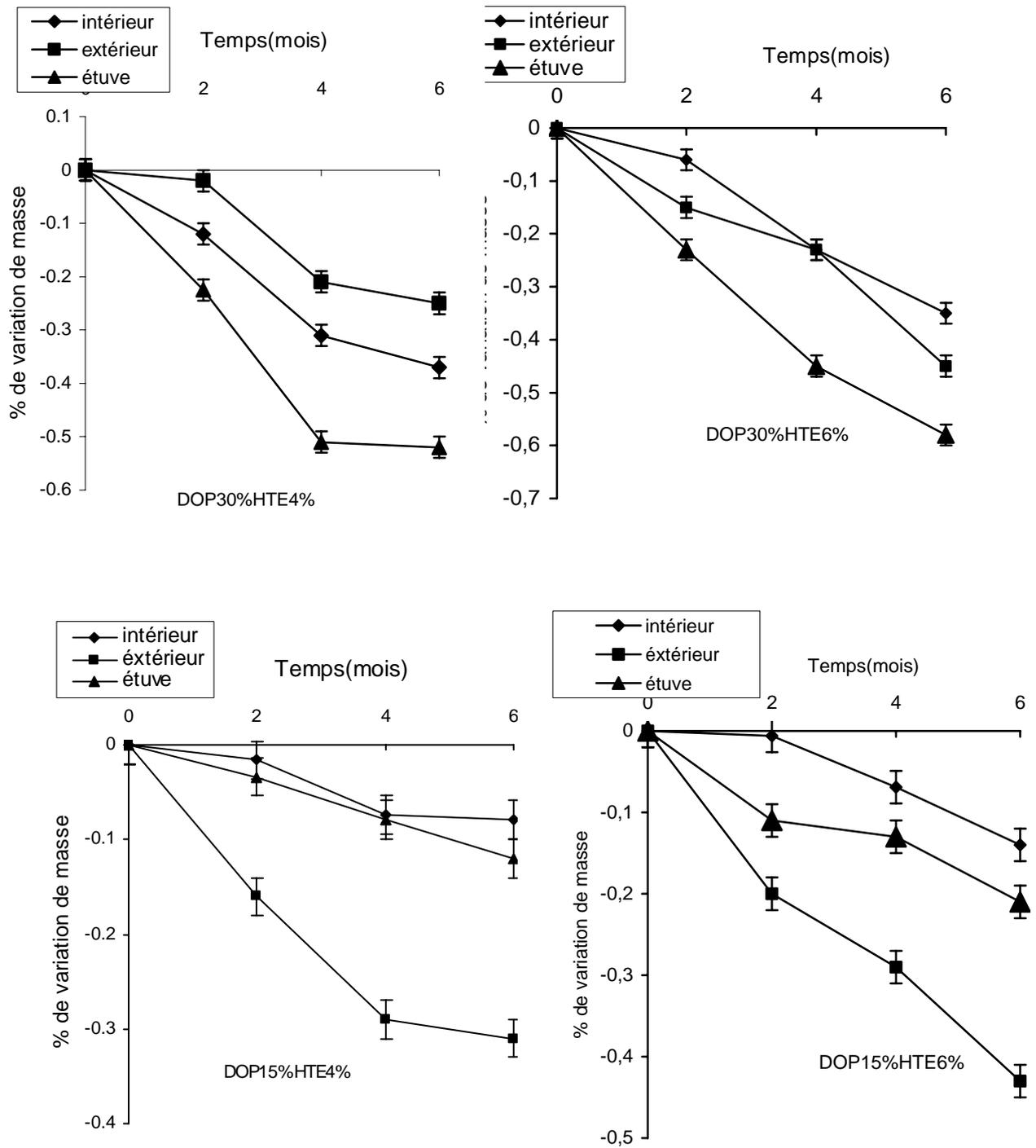


Fig VI.7. Effet du milieu de conservation sur les différentes formulations étudiées.

VI.2. Analyse microbiologique :

VI.2.1. Variation de la biomasse microbienne

Les figures VI.8, VI.9 et VI.10 illustrent l'évolution de la population bactérienne en fonction du temps dans les différentes ambiances considérées.

D'une façon globale, on constate une modification du nombre de bactéries en fonction du temps. Donc, en présence de substrats dans le sol, la population bactérienne évolue en fonction du temps.

L'examen des résultats de dénombrement indique que le nombre de germes du sol enrichi en substrat dans le milieu à température non contrôlée (Fig.VI.10) est plus important que celui du milieu à température contrôlée (Fig.VI.9) et ce dernier est plus important que celui à température ambiante (Fig.VI.8). Ceci peut être expliqué par le fait que la plupart des espèces microbiennes du sol sont des mésophiles et que la température de croissance soit comprise entre 20 à 40°C. La biodégradation des composés organiques diminue en fonction de la température. Une baisse de cette dernière décroît l'activité microbienne.

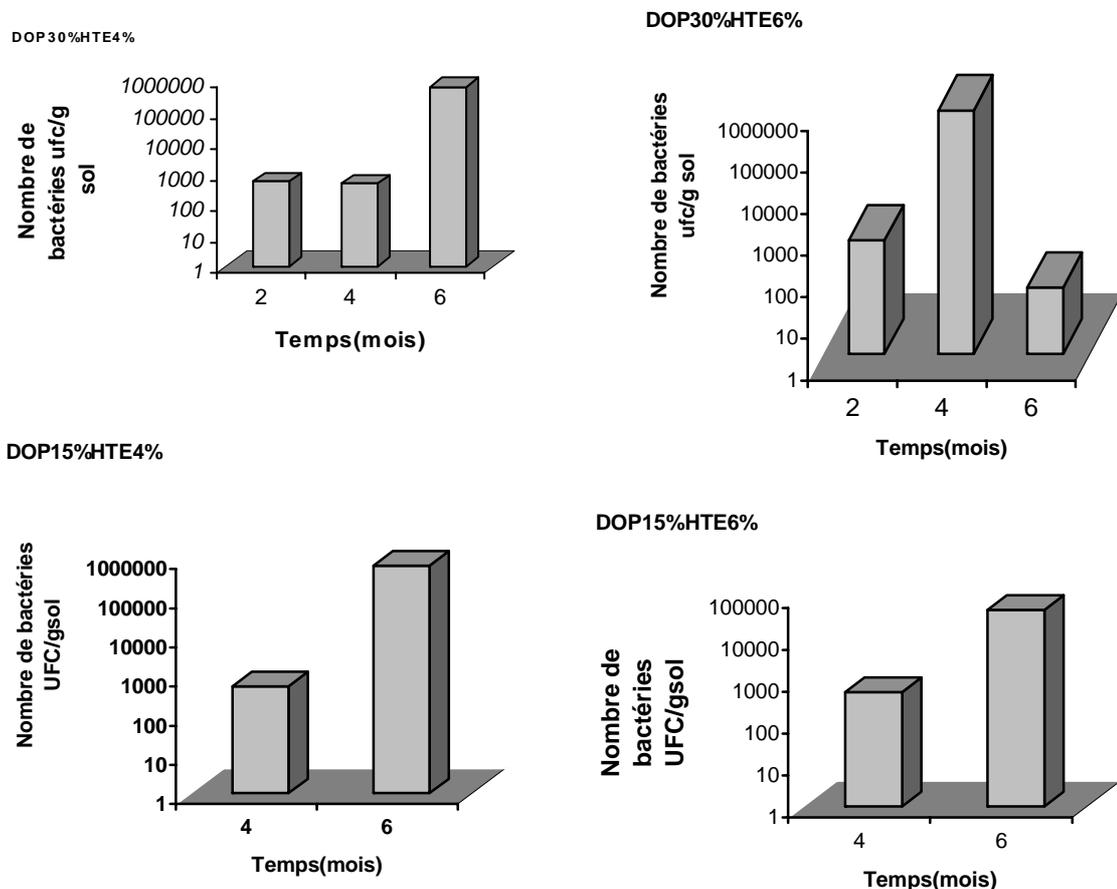
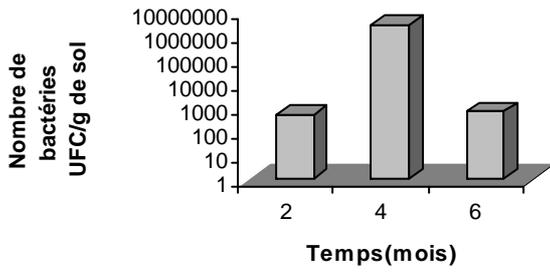
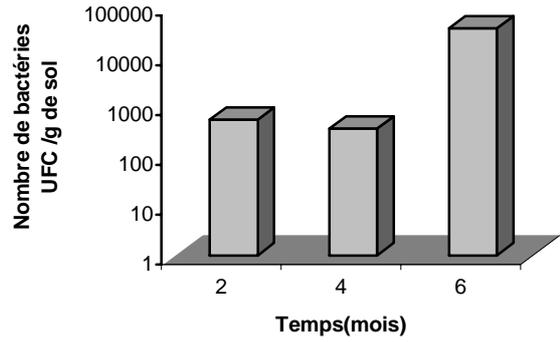


Fig VI.8. Evolution de la biomasse microbienne dans une ambiance interieure

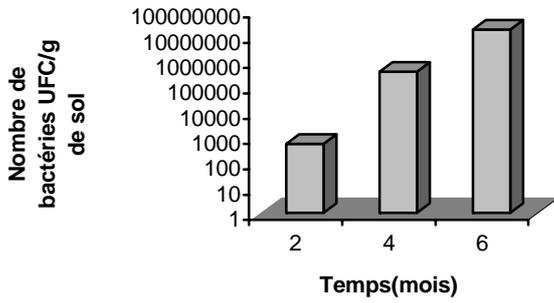
DOP30%HTE4%



DOP30%HTE6%



DOP15%HTE4%



DOP15%HTE6%

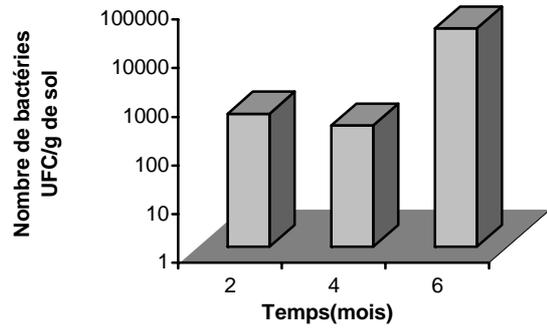
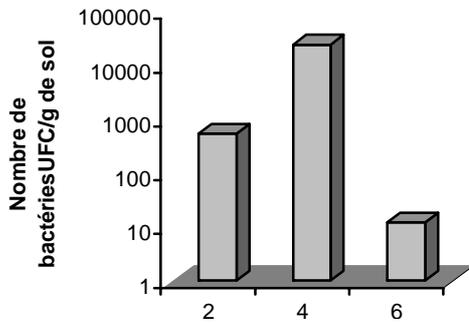
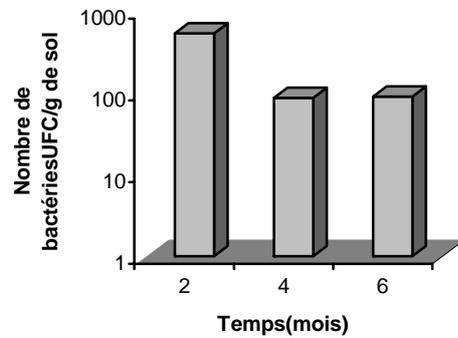


Fig VI.9. Evolution de la biomasse microbienne à l'étuve

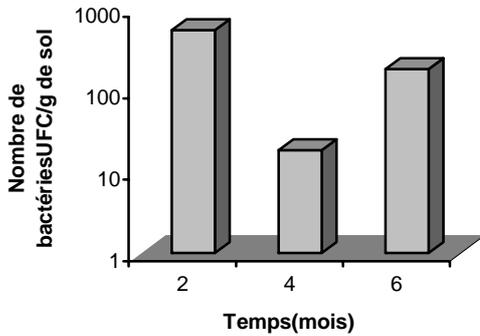
DOP30%HTE4%



DOOP30%HTE6%



DOP15%HTE4%



DOP15%HTE6%

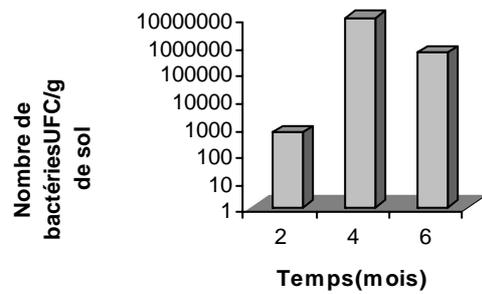


Fig VI.10. Evolution de la biomasse microbienne dans une ambiance extérieure naturelle

VI.3. Variation du pH

Les tableaux VI.2 et VI.3 illustrent respectivement la variation du pH des échantillons du sol conservés dans les deux milieux étuve et extérieur.

On constate que le pH du sol diminue en fonction du temps. Cette diminution du pH peut être expliquée par la migration des additifs présents dans les éprouvettes du PVC et/ ou leur biodégradation qui font augmenter l'acidité du sol.

Tableau VI.2: Variation du pH à température contrôlée « étuve »

<i>pH</i>	<i>0 mois</i>	<i>6 mois</i>
F₃₀₋₄	8.24	/
F₃₀₋₆	8.24	/
F₁₅₋₄	8.24	7.25
F₁₅₋₆	8.24	7.38

Tableau VI.3: Variation du pH à température non contrôlée « extérieur »

<i>pH</i>	<i>0(mois)</i>	<i>4(mois)</i>	<i>6(mois)</i>
F₃₀₋₄	8.24	7.22	7.33
F₃₀₋₆	8.24	7.39	7.34
F₁₅₋₄	8.24	7.41	7.44
F₁₅₋₆	8.24	7.44	7.29

VI.4. Analyse spectroscopique par IRTF

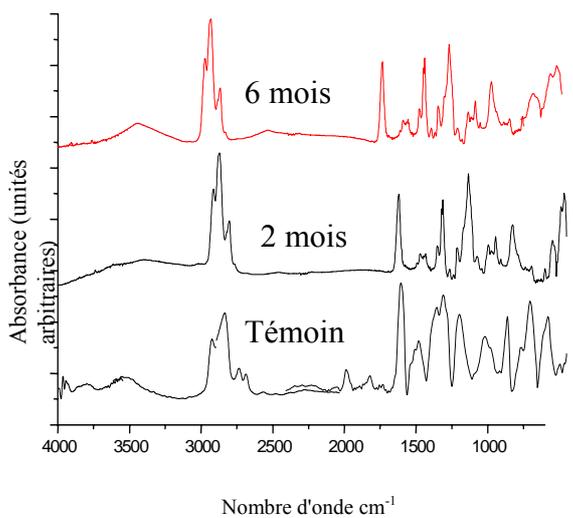
Les figures VI.11 VI.12 et VI.13 présentent les spectres infrarouges des éprouvettes de PVC au bout de 6 mois d'enfouissement dans le sol.

Sachant que la bande à 1425 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 dans le PVC, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs afin d'identifier les modifications subies par les éprouvettes de PVC lors de leur enfouissement dans le sol. Les tableaux VI.4, VI.5 et VI.6 illustrent l'évolution de ces rapports d'absorbances pour l'essai d'enfouissement dans le sol.

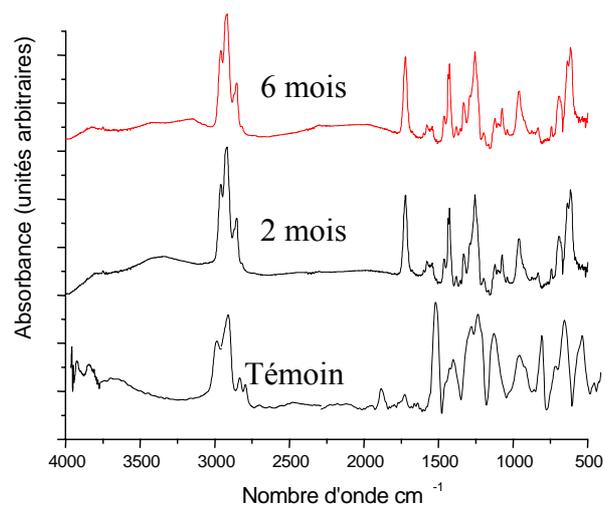
A partir des résultats présentés dans ces tableaux nous pouvons tirer les remarques suivantes:

- Une modification de tous les rapports d'absorbances considérés dans le cas des trois milieux et pour toutes les formulations étudiées, ce qui indique que la migration des additifs présents dans le sol a bien en lieu. Ce résultat est en accord avec l'évolution des taux de variation de masse.
- La différence des résultats obtenus pour les trois milieux peut être expliquée par le fait qu'en présence de conditions naturelles d'ensoleillement on peut aboutir à une augmentation de température qui peut influencer sur les phénomènes de migration et de biodégradation des additifs.

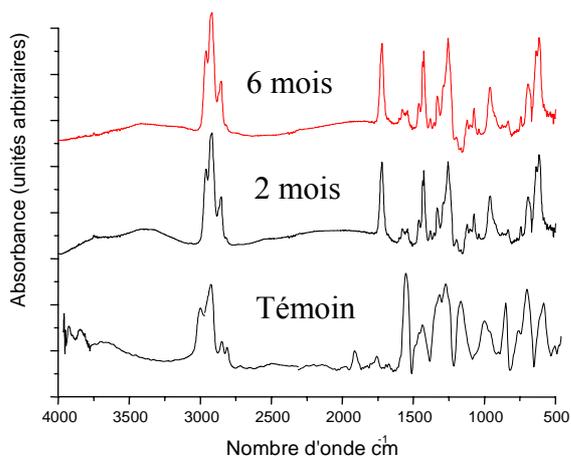
Les résultats obtenus lors de l'essai d'enfouissement des éprouvettes de PVC dans le sol sont en accord avec ceux de LARDJANE [70].



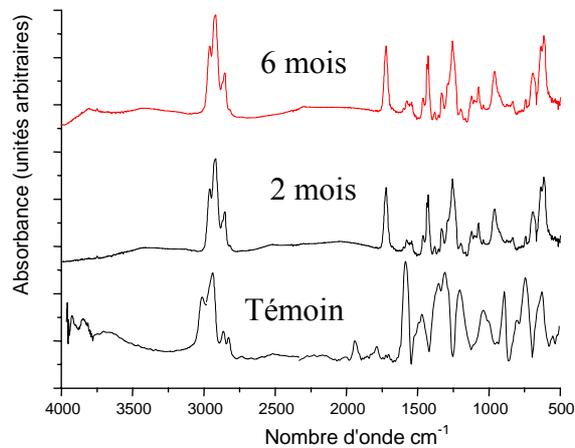
DOP 30% HTE à 4%



DOP 30% HTE à 6%

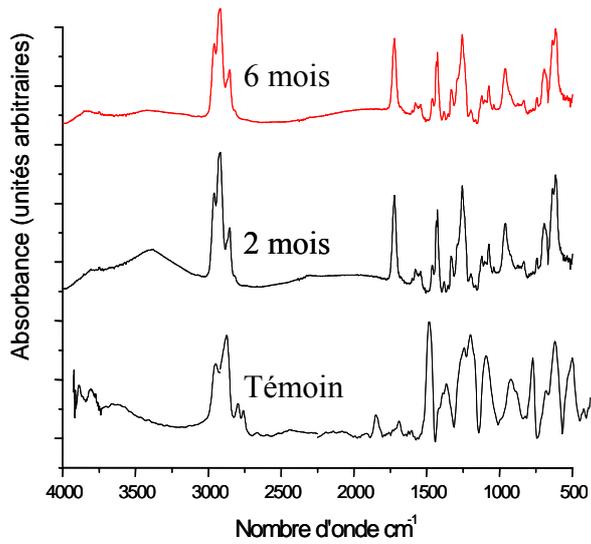


DOP 15% HTE à 4%

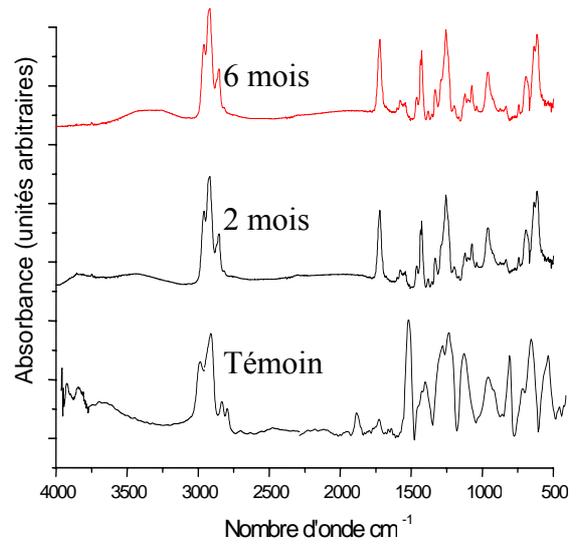


DOP 15% HTE à 6%

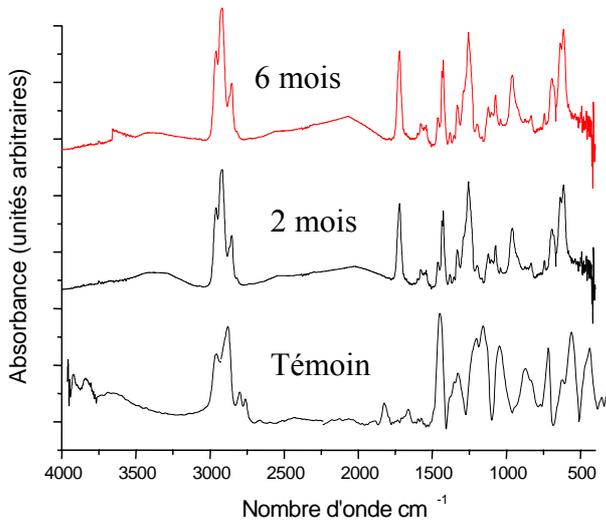
Fig VI.11. Spectre infrarouge des éprouvettes conservées dans une ambiance intérieure.



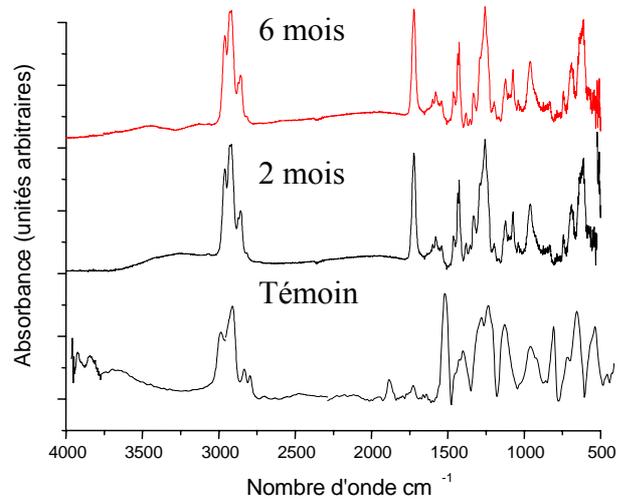
DOP 30% HTE à 4%



DOP 30% HTE à 6%

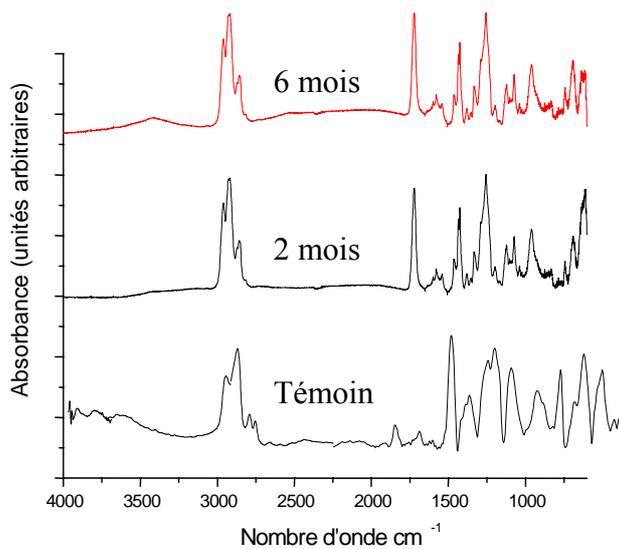


DOP 15% HTE à 4%

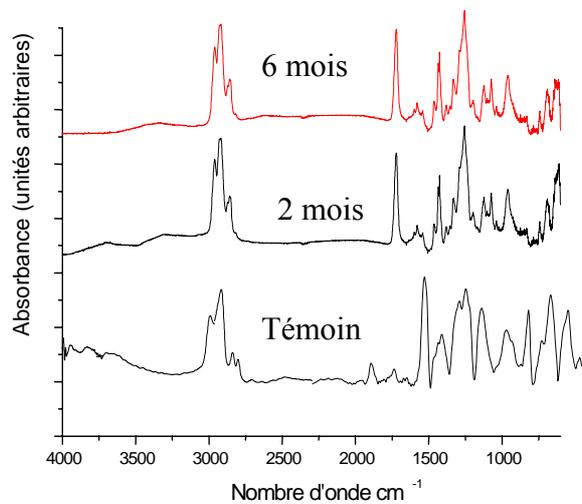


DOP 15% HTE à 6%

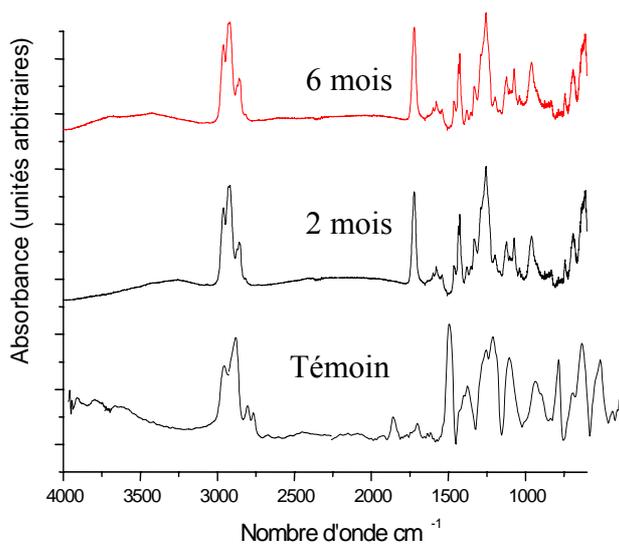
Fig VI.12. Spectre infrarouge des éprouvettes conservées dans l'étuve.



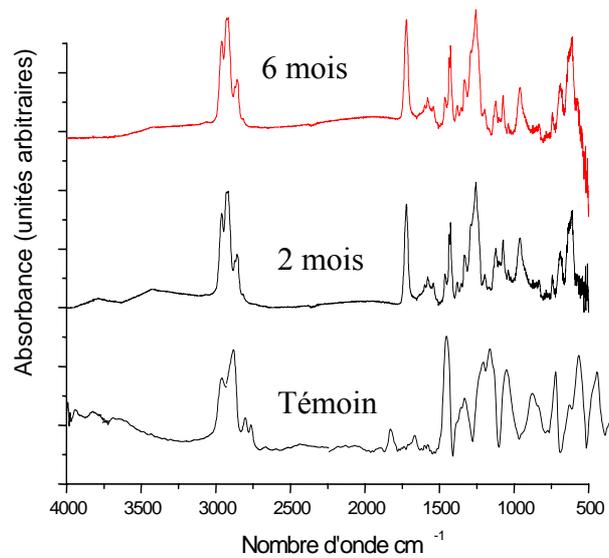
DOP 30% HTE à 4%



DOP 30% HTE à 6%



DOP 15% HTE à 4%



DOP 15% HTE à 6%

Fig VI.13. Spectre infrarouge des éprouvettes conservées dans une ambiance extérieure.

Tableau VI.4: Rapports d'absorbances des différents additifs pour l'essai d'enfouissement dans le sol dans une ambiance intérieure

Formulation	A1722/A1425			A1578/A1425			A1537/A1425			A1459/A1425		
	0	2	6	0	2	6	0	2	6	0	2	6
Temps (mois)												
F ₃₀₋₄	0.961	1,090	1,390	0.619	0,760	0,420	0.575	0,750	0,390	0.667	0,840	0,730
F ₃₀₋₆	/	1,218	1,280	/	0,813	0,768	/	0,776	0,670	/	0,818	0,739
F ₁₅₋₄	0.972	1,008	1,048	0.661	0,665	0,680	0.623	0,621	0,631	0.690	0,677	0,676
F ₁₅₋₆	/	1,049	1,022	/	0,691	0,679	/	0,644	0,637	/	0,682	0,686

Tableau VI.5: Rapports d'absorbances des différents additifs pour l'essai d'enfouissement dans le sol à l'étuve.

Formulation	A1722/A1425			A1578/A1425			A1537/A1425			A1459/A1425		
	0	2	6	0	2	6	0	2	6	0	2	6
Temps (mois)												
F ₃₀₋₄	0.961	1,154	1,160	0.619	0,970	0,374	0.575	0,761	0,368	0.667	0,826	0,642
F ₃₀₋₆	/	1,200	1,198	/	0,766	0,677	/	0,730	0,625	/	0,815	0,742
F ₁₅₋₄	0.972	1,066	1,147	0.661	0,738	0,548	0.623	0,720	0,497	0.690	0,775	0,634
F ₁₅₋₆	/	0,983	0,980	/	0,654	0,650	/	0,613	0,609	/	0,681	0,677

**Tableau VI.6: Rapports d'absorbances des différents additifs pour l'essai d'enfouissement
dans le sol dans une ambiance extérieure naturelle.**

Formulation	A1722/A1425			A1578/A1425			A1537/A1425			A1459/A1425		
	0	2	6									
Temps (mois)												
F ₃₀₋₄	0.961	1,008	1,004	0.619	0,683	0,679	0.575	0,644	0,640	0.667	0,692	0,686
F ₃₀₋₆	/	1,358	0,430	/	0,708	0,700	/	0,679	0,668	/	0,804	0,818
F ₁₅₋₄	0.972	1,115	1,080	0.661	0,719	0,350	0.623	0,683	0,380	0.690	0,760	0,630
F ₁₅₋₆	/	1,420	1,230	/	0,490	0,540	/	0,390	0,500	/	0,550	0,680

*Chapitre VII : Essai De
Respirometrie*

VII. Essai de respirométrie

VII.1. production quotidienne de CO₂

Les résultats de la production quotidienne de CO₂ des différents échantillons sont donnés dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1. Evolution de la production quotidienne de CO₂ (mg/g de sol/jours)

<i>Temps(jours)</i>	<i>production quotidienne de CO₂ (mg/g de sol/jours)</i>			
	<i>Sol blanc</i>	<i>Sol+HT</i>	<i>Sol+HTE(4%)</i>	<i>Sol+HTE(6%)</i>
3	154,0	215,6	180,4	242,0
6	66,0	81,4	121,0	125,4
7	0,0	8,8	59,4	167,2
8	8,8	37,4	19,8	37,4
10	4,4	13,2	17,6	28,6
13	8,8	28,6	26,4	19,8
14	26,4	44,0	19,8	26,4
17	8,8	94,6	19,8	35,2
21	52,8	39,6	52,8	57,2
24	0,0	22,0	35,7	28,6
32	8,8	33,0	24,2	15,4
34	8,8	35,2	70,9	8,8
36	70,4	52,8	83,6	105,6
43	35,2	37,4	63,8	39,6

D'après les résultats de production journalière de CO₂ présentés dans le tableau VII.1, on constate que le maximum de la quantité de CO₂ produite par les échantillons des sols ayant reçu les huiles (HT et HTE) est plus importante que celle de l'échantillon témoin T₀ (sol blanc). D'une façon globale, l'activité respirométrique varie dans un intervalle de « 0-154 » mg pour l'échantillon témoin, « 8,8-215 » mg pour les sols enrichis en HT (T₁), « 17,6-180,4 » mg pour les échantillons T₂ enrichis en HTE à 4% et « 8,8-242 » mg pour les échantillons du sol T₃ enrichis en HTE à 6%.

VII.2. Production cumulée de CO₂

Le dégagement de CO₂ cumulé par unité d'incubation en fonction du temps est tracé dans la figure VII.1.

Les résultats obtenus montrent que le dégagement cumulé de carbone sous forme de CO₂ pour les échantillons du sol enrichis en HTE est plus élevé que celui du sol témoin et du sol enrichi en HT.

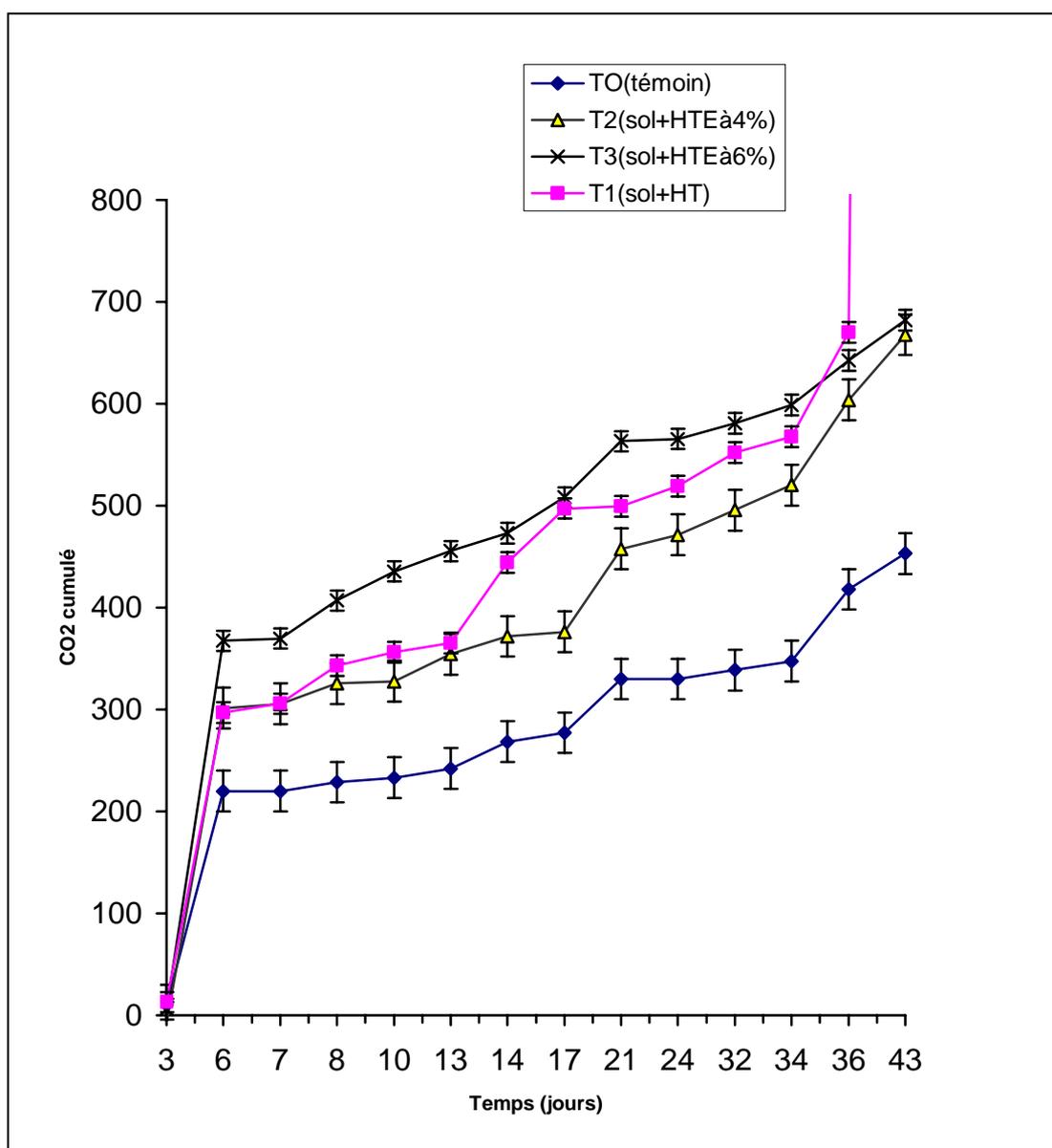


Fig VII.1. evolution du CO₂ cumulé par unité d'incubation en fonction du temps.

VII.3. Taux de biodégradation:

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

Le taux de biodégradation correspond au rapport suivant:

$$\text{Taux de biodégradation} = \frac{\text{CO}_2 \text{ substrat} - \text{CO}_2 \text{ sol}}{\text{CO}_2 \text{ théorique}} \times 100 \quad (\text{VII.1})$$

L'évolution du taux de biodégradation des huiles HT et HTE en fonction du temps est représentée sur la figure VII.2

D'après la figure VII.2 on constate que l'activité respirométrique se déroule selon trois phases [65]:

- Une première phase, écoulee à partir du début de l'essai jusqu'à l'obtention de l'adaptation des microorganismes qui provoquent la dégradation et jusqu'à ce que le taux de biodégradation du composé ait atteint 10% du niveau maximal de biodégradation qui correspond à « 0 – 3 jours » pour l'ensemble des échantillons.
- La phase de biodégradation qui s'écoule depuis la fin de la première phase de l'essai jusqu'à ce que l'on ait obtenu environ 90% du niveau maximal de biodégradation. Par conséquent la phase de biodégradation se déroule entre « 3-21 jours » pour les sols enrichies en HT, « 3-36 jours » pour les sols enrichis en HTE à 4% et « 3-14 jours » pour les sols enrichis en HTE à 6%.
- La phase stationnaire écoulee entre la fin de la phase de biodégradation et la fin de l'essai. Donc c'est entre « 21-43 jours » pour les sols ayant reçu l'HT, « 15-43 jours » pour les sols ayant reçus l'HTE à 6%.

Ainsi la dégradation de l'HTE à 6% est supérieure à celle de l'HT et l'HTE à 4%. Le taux de dégradation stationnaire pour l'HTE à 4,45% n'a pas été obtenu au cours de cet essai. Pour l'avoir, il aurait fallu prendre une durée d'essai supérieure à 44 jours.

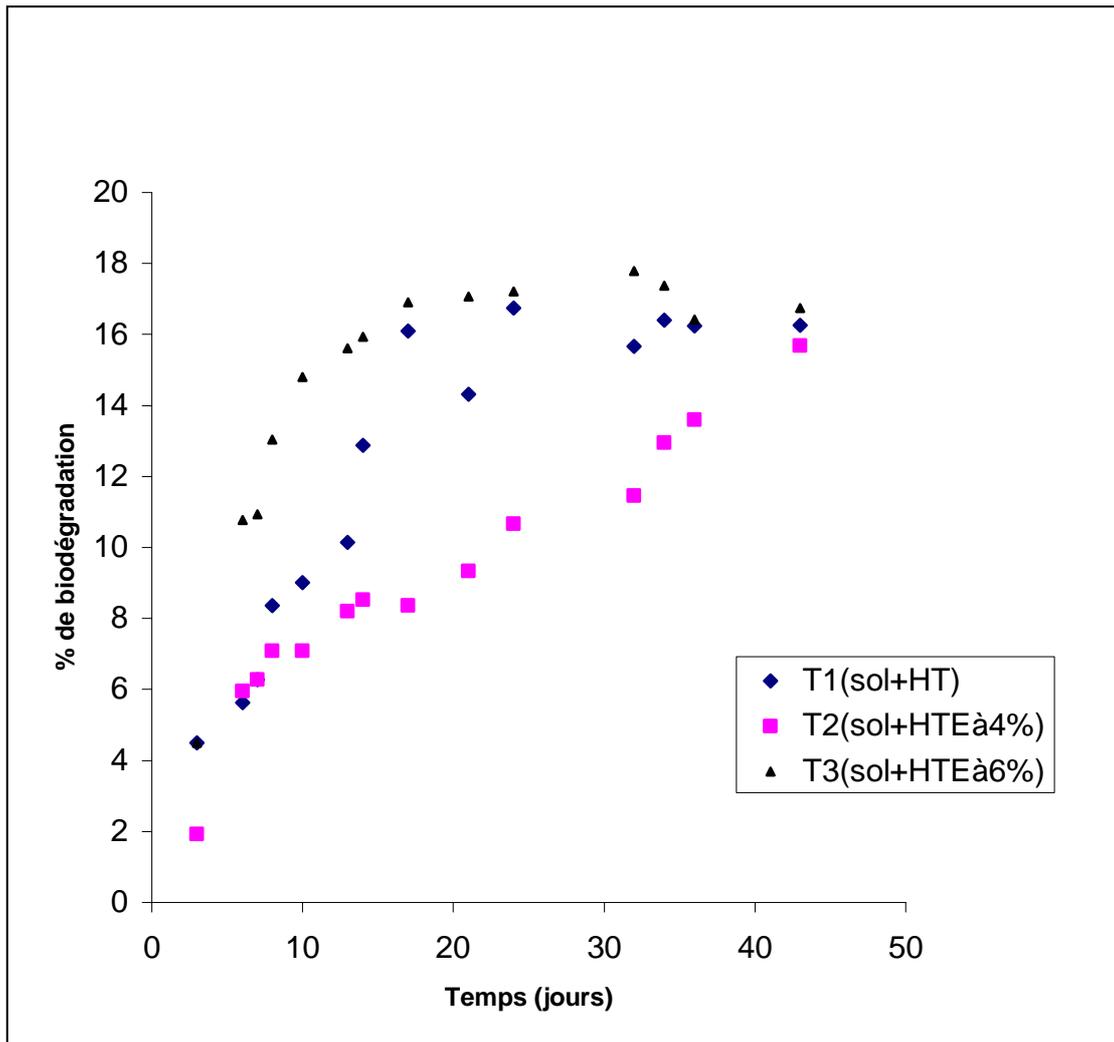


Fig VII.2. Evolution du taux de biodégradation en fonction du temps.

VII.4. Résultat de dénombrement :

Les résultats relatifs au dénombrement de la microflore totale du sol sont représentés dans la figure VII.3.

L'examen des résultats de dénombrement indique que le nombre de germes dans le traitement du sol seul est inférieur au nombre de germes présents dans les échantillons du sol enrichis en substrat.

On constate aussi que le nombre des germes présents dans le sol enrichi en HTE à 4% est plus important que celui des autres échantillons de sol.

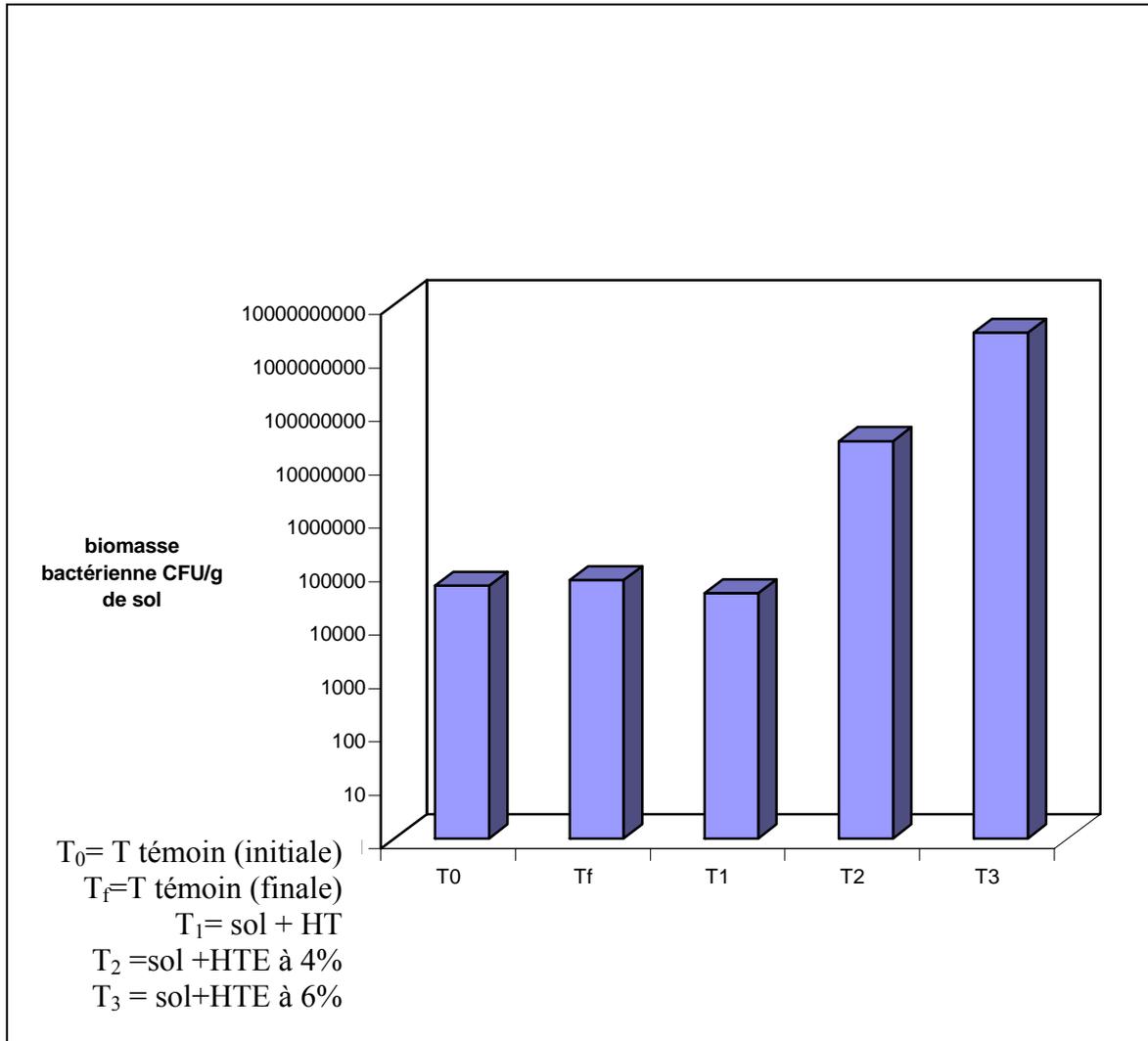


Fig VII.3. biomasse microbienne des différents échantillons.

VII.5. Analyse chromatographique:

Les résultats d'analyse chromatographiques des extraits des échantillons du sol à la fin du test de respirométrie sont donnés sur les chromatogrammes présentés dans les figures VII.4 à VII.7.

Les chromatogrammes des sol enrichis en substrat HT et HTE présentent deux pics intense qui correspondent aux pic du solvant d'extraction (le chloroforme) et de la substance d'essai (HT ou HTE) selon le type d'échantillon du sol, en plus de ces deux pics il apparaît des pics mais à faible intensité et qui peuvent être des impuretés du sol.

La présence de l'HT et l'HTE sur les chromatogrammes indique la présence de ces dernières dans les échantillons du sol, de ce fait on peut conclure que nous n'avons pas une minéralisation complète des huiles ce qui est déjà confirmé par le calcul des taux de biodégradation.

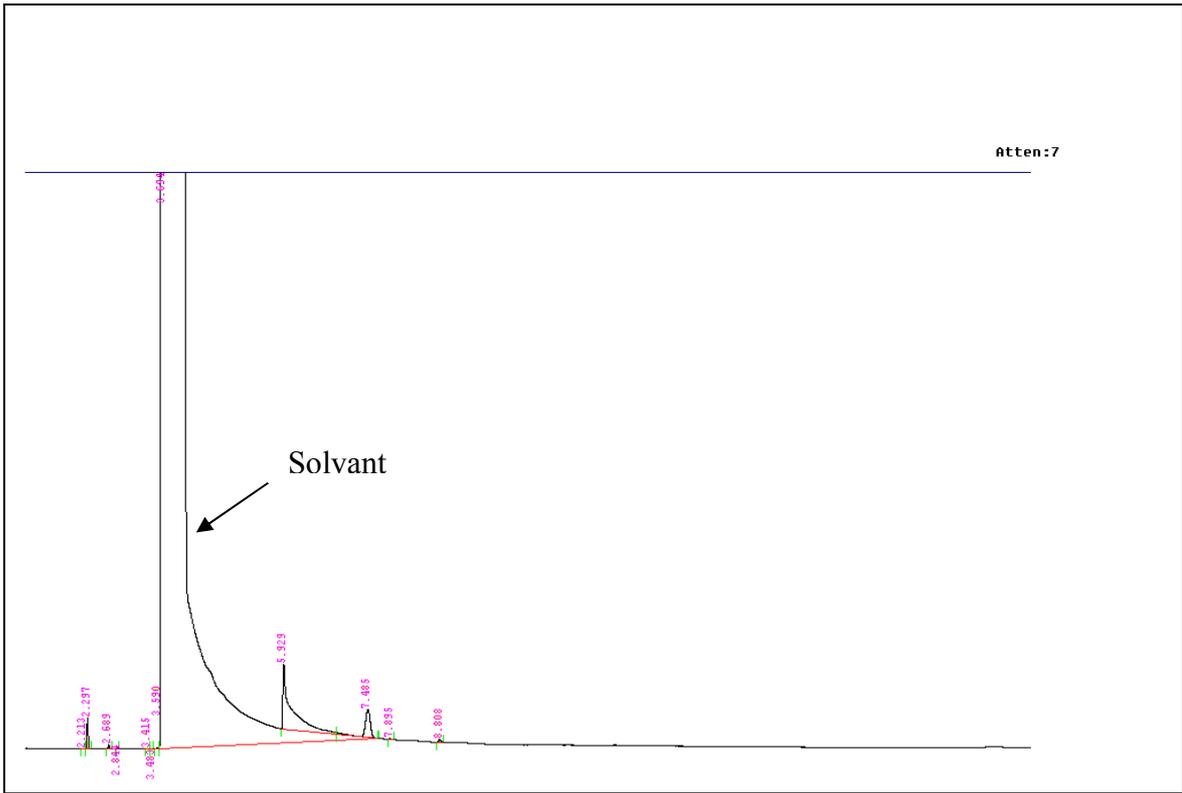


Fig VII.4. Chromatogramme d'échantillon du sol témoin.

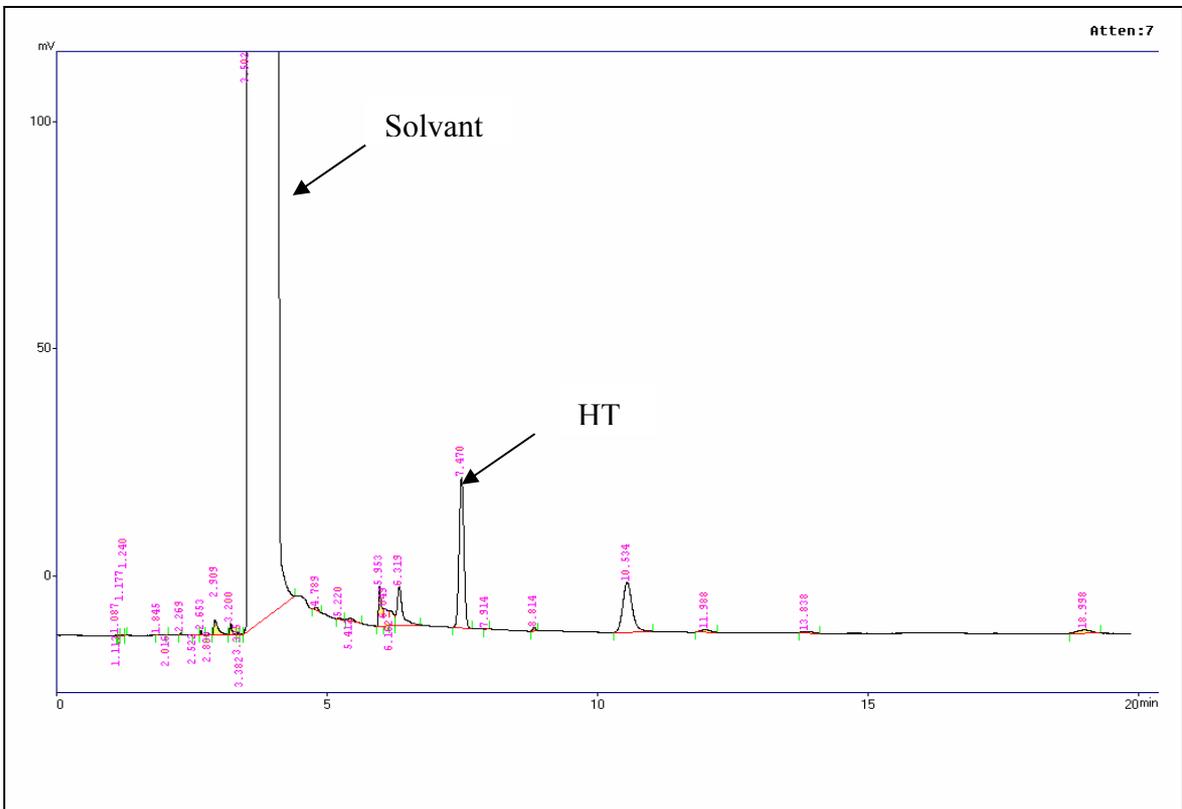


Fig VII.5. Chromatogramme d'échantillon du sol enrichie en HT.

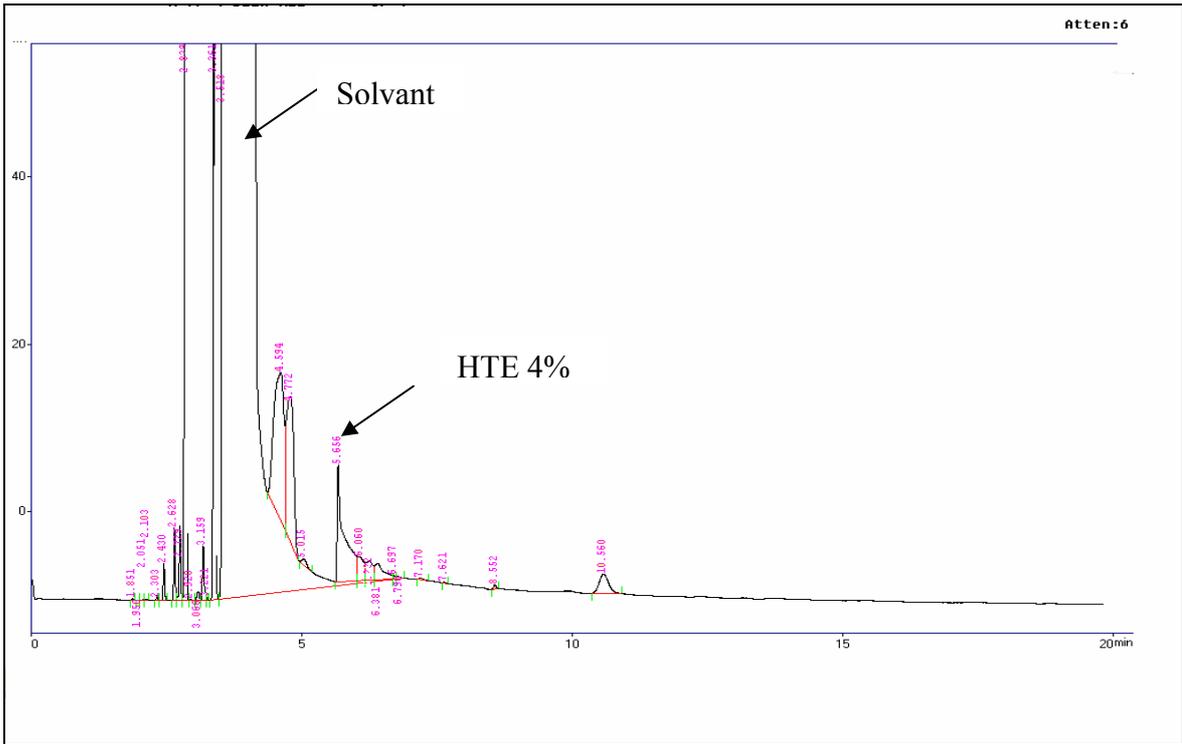


Fig VII.6. Chromatogramme d'échantillon du sol enrichi en HTE 4%.

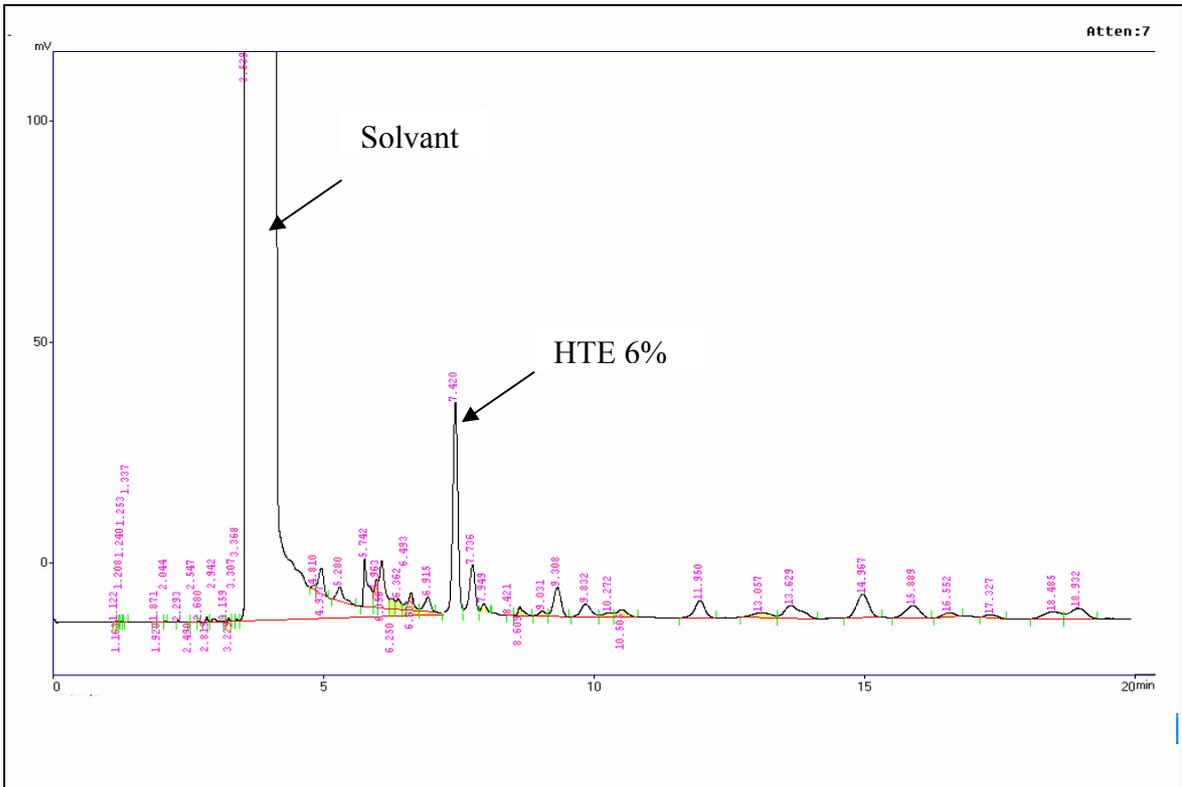


Fig VII.7. Chromatogramme d'échantillon du sol enrichi en HTE 6%.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ont été réalisées et étudiées. Deux taux de plastifiants (15 et 30%) et deux degrés d'époxydation de l'huile de tournesol époxydée (4% et 6%) ont été considérés. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- L'étude des impacts environnementaux dans les milieux simulateurs a permis de tirer les conclusions suivantes:
 - La variation de masse des éprouvettes en PVC augmente avec le taux de plastifiant, le taux d'époxydation de l'huile ainsi qu'avec la température.
 - La variation de masse augmente aussi en fonction du temps de contact avec l'acide acétique et l'eau distillée. Elle est relativement plus importante dans l'acide acétique que dans l'eau distillée.
 - L'analyse par spectroscopie infrarouge des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs a révélé que d'une façon globale tous les rapports d'absorbances ont varié au bout de 15 jours de contact avec l'eau distillée et l'acide acétique, et cela, pour les deux teneurs en plastifiants, pour les deux degrés d'époxydation de l'huile de tournesol et pour les deux températures considérées. Ces résultats indiquent la migration des additifs présents dans les formulations considérées (DOP, complexe de stéarates de zinc et de calcium et HTE).
- L'étude des impacts environnementaux dans le sol a permis de tirer les constatations suivantes :
 - Une diminution du taux de variation de masse des éprouvettes en PVC en fonction du temps qui traduit un phénomène de migration des additifs vers le sol et/ou de biodégradation.
 - Ce sont les formulations plastifiées à 30% qui ont présenté les variations de masse les plus élevées.
 - Les résultats de dénombrement indiquent que la présence des éprouvettes de PVC dans le sol induit un impact sur la microflore du sol qui se traduit par une variation de la biomasse microbienne.
 - Le pH du sol a diminué en fonction du temps suite à la migration des additifs présents dans les éprouvettes de PVC et/ou leur biodégradation qui font augmenter l'acidité du sol

- La migration de certains additifs (stéarates de Ca et de Zn , DOP et HTE) dans le sol a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge ainsi que la biodégradation.
- L'essai de respirométrie a permis de tirer les conclusions suivantes :
 - Le maximum de la quantité de CO₂ journalière produite par les échantillons des sols ayant reçu les huiles (HT et HTE) est plus importante que celle de l'échantillon témoin.
 - Le dégagement cumulé de carbone sous forme de CO₂ pour les échantillons de sol enrichis en HTE est plus élevé que celui du sol témoin et du sol enrichi en HT.
 - Le taux de biodégradation de l'HTE à 6% est supérieur à celui de l'HT et l'HTE à 4%. Le taux de dégradation stationnaire pour l'HTE à 4% n'a pas été obtenu au cours de l'essai réalisé.
 - Le nombre de germes dans l'essai de biodégradation du sol seul est inférieur au nombre de germes présents dans les échantillons du sol enrichis en substrat. On constate aussi que le nombre de germes présent dans le sol enrichi en HTE à 4% est plus important que celui des autres échantillons de sol.
 - L'analyse chromatographique des extraits des échantillons de sol à la fin de l'essai de respirométrie a montré la présence des huiles (HT, HTE) dans le sol, ce qui confirme que la minéralisation de ces dernières n'est pas complète.

Ainsi, et par rapport aux objectifs visés par ce travail, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions auraient lieu entre les formulations considérées et l'environnement (sol, lixiviats de décharge et eaux de pluie) dans lequel elles seraient présentes, et que des facteurs tels que la teneur en plastifiant, le taux d'époxydation de l'huile de tournesol et la température ont une réelle influence.

Il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude de considérer les aspects suivants:

- Détermination quantitative de l'HTE migrée par des techniques analytiques telles que la CPG ou le couplage CG MS.
- Caractérisation morphologique au microscope électronique à balayage (MEB), des échantillons enfouis dans le sol.
- Analyse des métabolites de l'HTE et identification des souches responsables de la biodégradation.

Références Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- [1] – **J.STEPEK, H.DAoust**, << Additives for plastics>>, Springer Verlag , New York, (1983).
- [2] – **G.SCOTT** ,<< Developments in polymer stabilisation >>, Elsevier Applied Science Publishers LTD, New york (1983).
- [3] – **LIVRE VERT**, << Problèmes environnementaux du PVC >>, Commission des communautés européennes COM (2000) 469 (26 juillet 2000).
- [4] – **M.T.BENANIBA**, << Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle>>, Thèse de doctorat d'état, université de Sétif (2003).
- [5] – **M.T.BENANIBA, N.BELHANECHÉ.BENSEMRA , G.GELBARD** ,<< Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Polym. Degr. & Stab., n° 74 , pp 501-505 (2001).
- [6] – **M. T. BENANIBA, N.BELHANECHÉ.BENSEMRA , G.GELBARD**,<< Stabilization of PVC by epoxydized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates>>, Polym. Degr. & Stab. , n° 82 , pp 245-249 (2003).
- [7] – **D. ATEK**, << étude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée >>, mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2002).
- [8] – **D.ATEK, N. BELHANECHÉ. BENSEMRA**, << FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride)>>, Eur. Polymer. Journal. , n°41 , pp 707-714 (2005).
- [9] – **M.O.BOUSSOUM**, <<Etude d'interactions contenant – contenu dans le cas de polychlorure de vinyle stabilisé par l'huile de tournesol époxydée >>, Mémoire du projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique (2003).
- [10] – **N. GALLOUZE**, << Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de la pollution atmosphérique>>, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique (2004).
- [11] – **C.CHOUIREF**,<< Etude de la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée>> Mémoire du projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique (2004).
- [12] – **N.HAIDER , S.KARLSSON** , << Migration and release profile of chimassorb 944 from low-density polyethylene film (LDPE) in simulated landfills >>, Polym. Degr. & Stab. , n° 64 ,pp 321-328 (1999).
- [13] – Le PVC et ces applications, Atochem, Techno Nathan 1991, capturé par mémo web : <http://www.sfc.fr/données/mater/PVC/cad PVC .htm> .
- [14] – **J. P. TROTIGNON, J. VERDU**,<< Précis de matière plastique >>, Fernand Nathan , Paris (1984).

- [15] – **J.P.MERCIER**, <<Chimie des polymères : synthèse, réactions et dégradation >>, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, Lausanne (1996)
- [16] – Les matières plastiques , harpercollins , new york (1996) capturé par memo web <http://www.sfc.fr/données/mataux/pb/cadpb.htm>.
- [17] – **D.BRAUN** , << Thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Deutsches Kunststoff-institut, Darmstadt West Germany (1983).
- [18]– **W.H.STARNESJR** ,<<Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (vinyl chloride) >>, Prog. Polym. Sci , n° 2, pp 2137-2170 (2003).
- [19] – **T.KAMO, Y.KONDO .Y.KODERA, Y.SATO , S.KUSHIYAMA**,<< Effects of solvant on degradation of poly (vinyl bchloride) >>, Polym. Degr. & Stab., n° 81 pp 187-196 (2003).
- [20] – **H.UTSCHICK , M.RITZ , H.J.MALLON , M.ARNOLD , W.LUDWING , A.KETTRUP, G.MATTUSCHEK , J. CYRYS** ,<< Invistigation on the thermal degradation of post chlorinated poly vinyl chloride>>, Thermochemica Acta, n° 234 ,pp 139-151 (1994).
- [21] – **M.BENSELAMA**, << Modification chimique du polychlorure de vinyle >>, Thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB),1994.
- [22] – **H. DJIDJELLI , T. SADOON , D. BENACHOUR** ,<< Effect of plasticizer nature and content on the stability and dielectric propreties >> , J. Applied. Polymer. Sci. , vol 78 ,(2000).
- [23] – **T.KELEN** , << Polymer degradation >>, Van Nostrand Reinhold campany INC New york (1983).
- [24] – **L.CARETTE**, << Stabilisants>>, Techniques de l'ingénieur, AM 3232, pp 1-2, (1992).
- [25] – **A.NORBERT, J.PLATZER** , << Stabilization of polymers and stabilizers process >>, Meeting of American chemical Society, Washington (Avril 1968).
- [26] – **N.GRAISSIE**, << Developments in polymer degradation >>, Elsevier Applied Science Publishers LTD, London (1982).
- [27] – **M.T.BENANIBA , N. BELHANECHÉ . BENSEMRA**, << Application de l'huile de tournesol époxydée à la stabilisation de polychlorure de vinyle >>, Algerian journal of technologie, série A, vol 15, n° 1,pp 79-84 (2002).
- [28] – **C.CORBET**, <<MEMOTHECH, Matières plastiques, matériaux et outillage de mise en forme>>, 2^{ème} édition, Casteilla, Paris (2000).
- [29] – **M. GARREGA**, << Matériaux industriels, Matériaux polymères >>, DUNOD, Paris (2000).
- [30] – **D.AUSSEUR**, << Polychlorure de vinyle >>, Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp 1-14 (Avril 2002).

- [31]– **T.ROTH, J.AEBISCHER, V.DUDLER, A.KUCHEN, H.ZIMMERSANN**, << Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p. méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène>>, Mitt. Lebensm. Hyg, n° 91, pp 131-145 (2000).
- [32] – **S.ULTAN**, << Influence of additional thermal stabilizers on the processing of postconsumer poly (vinyl chloride) bottles >> , J. Appl. Polymer. Sci. , vol 90 pp 3994-3999, (2003).
- [33] – **W.H . STARNES** ,<< Mechanistic aspects of the degradation and stabilisation of poly (vinyl chloride) >>, Bell laboratories , Murray Hill , New Jerzey, USA (1983).
- [34] – **J.L.AUDIC, D. REYX, j. C. BROSSE, F. PONCIN. EPAILLARD**, << Nouvelle approche pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base de PVC >>, Ann. Fals. Exp. Chim, vol 93, n° 951, pp 201-214 (2000).
- [35] – **Y.R.SHASHOUA**, << Corps de Barbie obtient collant pendant que le phtalate dibutylique émigre >>, Département de conservation, le musée national du Danemark (2004).
- [36] – **GROUPE DECEUNINCK**,<< Protection de l'environnement >>, France , Avril 1999.
- [37] – **E.IKADA**, << Electron mictostructure microscope observation of biodegradation of polymer degradation of polymer >>, J. Env. Polymer. Deg, vol 17 ,n° 4 , pp 197-201 (1999).
- [38] – **A. MARCILA, S. GARCIA, J.C. GARCIA QUESADA**, << Study of the migration of PVC Plasticizers >>, Journal of analytical and applied pyrolysis, n° 71 pp 457-463 (2004).
- [39] – **A. Mark Willow and Ronald R. H. Cohen**, <Bioremediation and Biodegradation pH, Dissolved Oxygen, and Adsorption Effects on Metal Removal in Anaerobic Bioreactors>>, j. environ. qual., vol. 32, july–august 2003
- [40] – **Adriana de Campos and Sandra Mara Martins Franchetti**, <Biotreatment Effects in Films and Blends of PVC/PCL Previously Treated with Heat, Vol.48, n. 2 : pp. 235-243, March 2005 ISSN 1516-8913
- [41] – **PH.DUCHAUFOUR** « Atlas écologique des sols du monde » par **Philippe Duchaufour Masson** 1976 paris ISBN2-225-43593-6
- [42] – **R.JEANNOT, B.LEMIERE, S.CHIRON**, « guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués » , édition BRGM France (2001)
- [43] – **D.Hellal**, <l'eau et le sol>. CABAY.Lavoisier La Neuve 1984.
- [44] – **ZeZarka Tahar-cherif** ,< Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques>, office des publication universitaires 09-1994 codification 1-03-3982 méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques
- [45]- **Taylor & Francis Group**: Boca Raton, FL pp. 335-352 CRBA367 , Degradation of Biodegradable Aliphatic Polyesters, dans Scaffolding in Tissue Engineering, CRC Press, Li (2006)
- [46] – **S.GRIMA**, « Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : Etude et mise au point d'une nouvelle méthode de test ; analyse des produits de dégradation et impact environnemental », thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2002).

- [47] – **M. Vert, , Li, S., Garreau, H., Mauduit, J., Boustta, M., Schwach, G., Engel, R., Coudane, J.** 1997. Complexity of the hydrolytic degradation of aliphatic polyesters. *Angewandte Makromolekulare Chemie.* 247: p239-253.
- [48] - **D.Kaplan, L., Mayer, J.M., Ball, D., McCassie, J., Allen, A.L., Stenhouse,** *Fundamentals of Biodegradable Polymers.* in: C. Ching, D.L. Kaplan, E.L. Thomas (eds.), *Biodegradable Polymers and Packaging.* Technomic publishing, Inc., Lancaster, Pennsylvanie. p1-42. P. 1993.
- [49] - **G.Durand, , P.Monsan,** 1982. *Les enzymes. Productions et utilisations industrielles.* Bordas, Paris.
- [50]- **ASTM 1999a.** D5209-92 Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge.
- [51] - **A.Torres de Dominiguez,** *Degradation et biodegradation de polymères d'acide lactique.* Thèse à l'Université de Montpellier I ,1995.
- [52] - **A.T orres, , Li, S., S.Roussos, , M.Vert,** Poly(lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions. *Journal of Applied Polymer Science.* 62(13): p2295-2302. 1996.
- [53] - **M.Van der Zee,** *Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials.* Thèse à l'Université de Twente. Pays-Bas. 1997.
- [54] – croissance bactérienne, Wikimedia Foundation, Inc., association de bienfaisance régie par le paragraphe 501(c)(3) du code fiscal des États-Unis. Récupérée de « http://fr.wikipedia.org/wiki/Croissance_bact%C3%A9rienne »
- [55] – **J.P. METAYER, B. BECCARD, J.M.BROCAS,** << Analyse d'un PVC par le couplage ATG-IRTF, *Caoutchoucs et plastiques*, n° 675, pp 84-89 (1988).
- [56] – **F.ROUESSAC,**<< Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes >>, 4^{ème} édition, Dunod,Paris (1998).
- [57] – **R.IRINISLIMANE,** << Valorisation du polyéthylène basse densité régénéré par couplage avec l'élastomère : Ethylène – Propylène –Diène -méthylène>>, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2004).
- [58] – **R.M.SILVERSTEIN , F.Francis, P.WEBSTER ,**<< Spectrometric identification of organic compounds >> , Sixth edition, John. Wiley.& Sons. , New York (1998).
- [59] – **C.ZEDDAM,**<< Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments>>, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2002.
- [60] - **LABO** guide pratique de laboratoire de chimie tome 4 ,edition DELTA &SPES ? CH-1026 Denges , 1984
- [61]– **M.Bruno,** “Analysis of phthalates in PVC consumer products used by children - Market survey”, Projet 0523, (2000).
- [62] – **J.VERDU,** << Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM, *Techniques de l'ingénieur*, AM 3273, pp 10-11 (avril 1997).
- [63] – Fiche technique,<< Shintech PVC resin grade SE1200>>, USA 2002.
- [64] – Fiche technique,<< Plastimed DOP>>,Tunisie (2003).

- [65] – **Norme internationale ISO1999b**, <Détermination of ultime aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a resperometer or amount of carbon dioxide released>.
- [66] - **Laribi.A**, <Etude de la composition des déchets d'hydrocarbures en vue de leur utilisation en agriculture>, mémoire d'ingénieur, institut National Agronomie(1998)
- [67] – **L.Fantoni, C.Simoneau**, “European survey of contamination of homogenized baby food by exoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets”, *Food Additives & Contaminants*, Vol.20, N° 11, PP 1087-1096, (2003).
- [68] – **Qian Wang, B.K.Storm**, “Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chloride) tubes”, *Polymer Testing* N° 24, PP 290-300, (2005).
- [69] - **S.KRIMM, V.L.FLOT, J.J.SHIPMAN, A.R.BERENS**, << Infrared spectroscopy and assignement for polyvinyl chloride and deuterated analogs>>, *J. Polym. Sci: Part A*, Vol 1 (1997).
- [70] – **N.LARDJANE** , " caractérisation et étude d'impacts de nouvelles formulation à base de polychlorure de vinyle " , mémoire de magistère , Ecole Nationale Polytechnique (2005).
- [71] – **F .Zerrouk** , " Biodegradation des hydrocarbures dans un sol agricole:effet sur la biomasse microbienne", mémoire de magister, Institut National d'Agronomie (2002).
- [72] - **F.STEPHEN** ,: The making of a synthetic century , harpercollins , New York (1996) capturé par memo web <http://www.sfc.fr/données/mater/plast/texplst.htm>.
- [73] - **S.Co mmereuc , D.V aillant , J.Philipart, L. Lacoste, J. Lemaire, J. Carlsson, D.J.**1997. Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability*. 57(2): p175-182.
- [74] - **J.VERDU**, << Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM, Techniques de l'ingénieur, AM 3273, pp 10-11 (avril 1997).
- [75] – **Y.T. SHEIEH , T.T.HUSIAO , T.LUNG , H.S.YANG**, << Supercritical CO₂ extraction of phtalate plastisizers from PVC >>, *J. Appl. Polym. Sci.* , vol 90 , pp 4032-4037 (2003).
- [76] – **S.HOLLANDE , J.L.LAURENT** , << Study of discoloring change in PVC , plasticizer and plasticized PVC films >> , *Polym. Degr. & Stab.* , n° 55 , pp 141-145 (1997).
- [77] – **S.M SHIN , H.JON , Y.H.KIM , A .OKUWAKI** << Plasticizer leaching from flexible PVC in low temperature caustic solution >>, *Polym. Degr. & Stab.* , n° 78 ,pp 511-517 (2002).
- [78] – **J.L.FUGIT, J.L.TAVERDET, P.MAZELLIER**, << Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC >>, *Ann. Fals.Exp. chim*, vol 93 n° 952, pp 301-312 (2000).
- [79] - **G.M.VINHAS, R.M.SOUTO – MAIOR, C.M. LAPA, Y.M. DE ALMEIDA** ,<< Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation >>, *Materials research* , vol 6, n° 4 , pp 497-500 (2003).

- [80] - **H.DJIJELLI, T.SADOUN, D.BENACHOUR, N.ZOUZOU, J.J.MARTINEZ VEGA**, << Effet du vieillissement hydro thermique sur les propriétés thermomécanique du polychlorure de vinyle plastifié >>, Revue des composites et des matériaux avancés , vol 10 n° 2 , pp 141-158 (2000)
- [81] - **M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH**,<< Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique>>, Masson, Paris (1997).
- [82] - **G.SOCRATES**,<< Infrared characteristic group frequencies>>, John Wiley and Sons. New York 2002.
- [83] - **M.D.GUILLEN, N.CABO**,<< Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats>>, J. Sci. Food agric. , 5122 -5142 (1997).
- [84] - bull.soc.fr.microbiol,16(3),2001
- [85] -**N.OUAZENE**, << Etude de l'influence des polluants atmosphériques sur le vieillissement du PVC rigide utilisé dans le domaine du bâtiment >>, Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (1999).

Annexes

Annexe 1

Etude des impacts environnementaux dans les milieux simulateur :

% de Variation de la perte en poids :

Milieu N1: eau distillée à 30°C

<i>Formulation</i>	<i>Temps (JOURS)</i>		
	<i>5J</i>	<i>10J</i>	<i>15J</i>
F ₃₀₋₄	0,026	0,040	0,065
F ₃₀₋₆	0,109	0,119	0,132
F ₁₅₋₄	0,060	0,072	0,136
F ₁₅₋₆	0,044	0,069	0,078

Milieu N2 :Acide acétique à 30°C

<i>Formulation</i>	<i>Temps (JOURS)</i>		
	<i>5J</i>	<i>10J</i>	<i>15J</i>
F ₃₀₋₄	0,076	0,163	0,249
F ₃₀₋₆	0,028	0,114	0,258
F ₁₅₋₄	0,013	0,065	0,114
F ₁₅₋₆	0,054	0,085	0,114

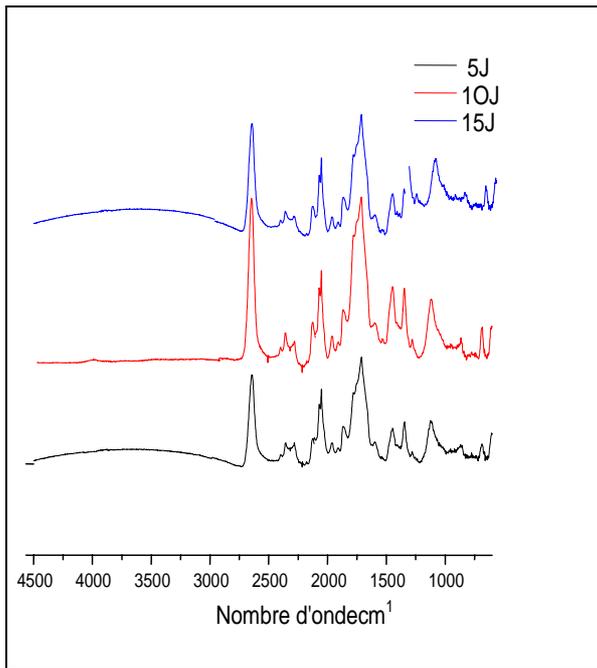
Milieu N3 : eau distillée à 50°C

<i>Formulation</i>	<i>Temps (JOURS)</i>		
	<i>5J</i>	<i>10J</i>	<i>15J</i>
F ₃₀₋₄	0,307	0,439	0,567
F ₃₀₋₆	0,359	0,542	0,665
F ₁₅₋₄	0,266	0,319	0,408
F ₁₅₋₆	0,239	0,273	0,414

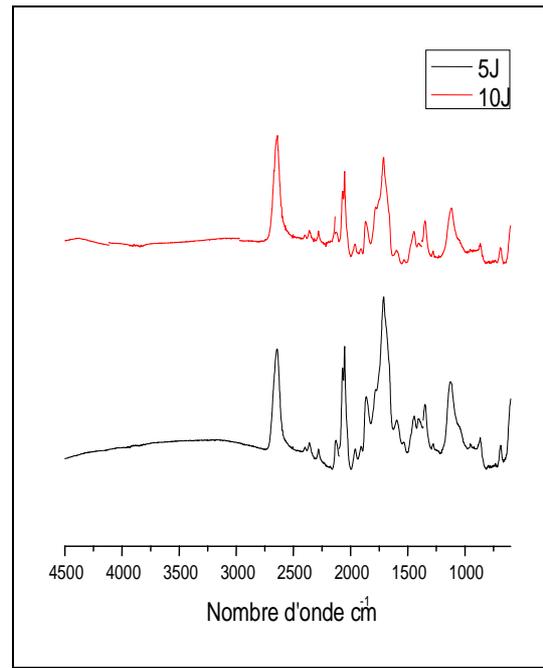
Milieu N4 : Acide acétique à 50°C

<i>Formulation</i>	<i>Temps (JOURS)</i>		
	<i>5J</i>	<i>10J</i>	<i>15J</i>
F ₃₀₋₄	0,744	1,270	1,451
F ₃₀₋₆	0,790	1,472	1,713
F ₁₅₋₄	0,265	0,452	0,629
F ₁₅₋₆	0,360	0,457	0,594

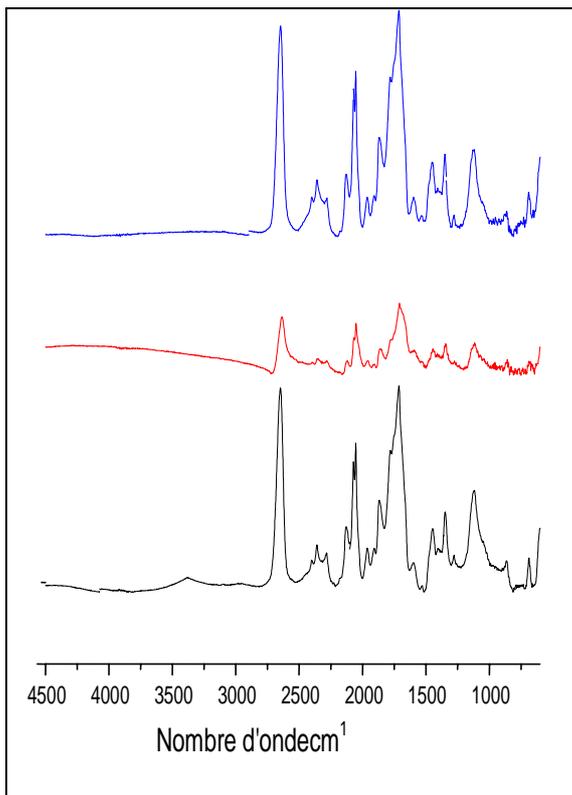
Annexe 2



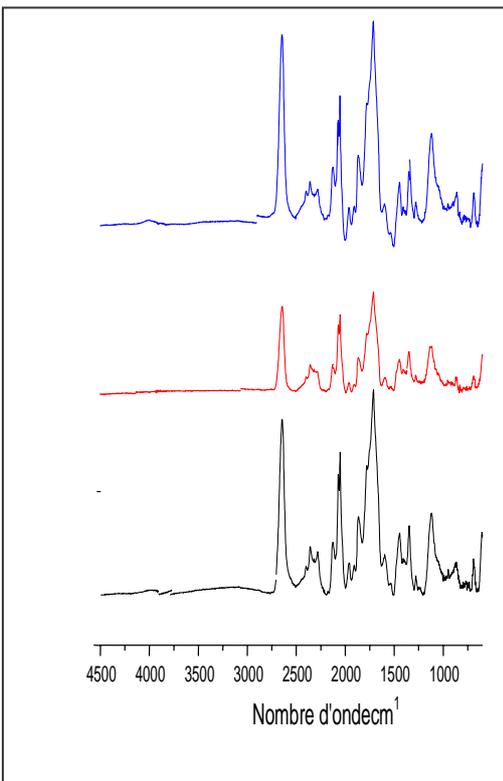
F_{30-4%}



F_{30-6%}

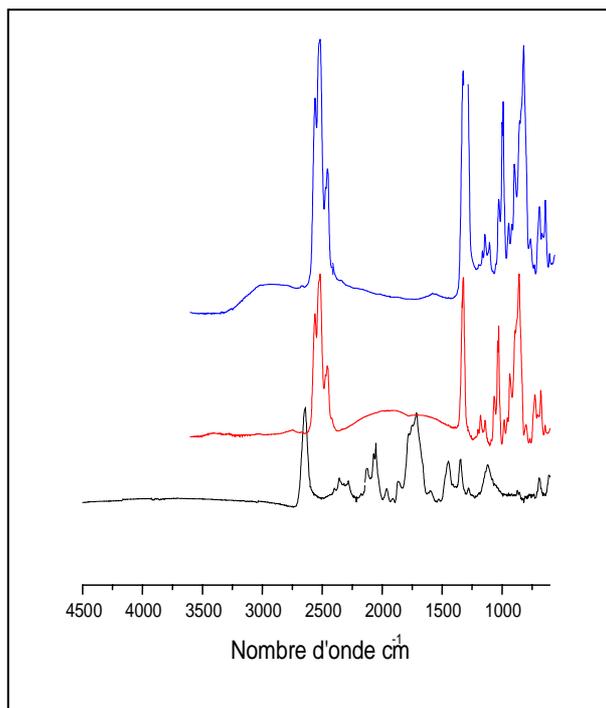


F_{15-4%}

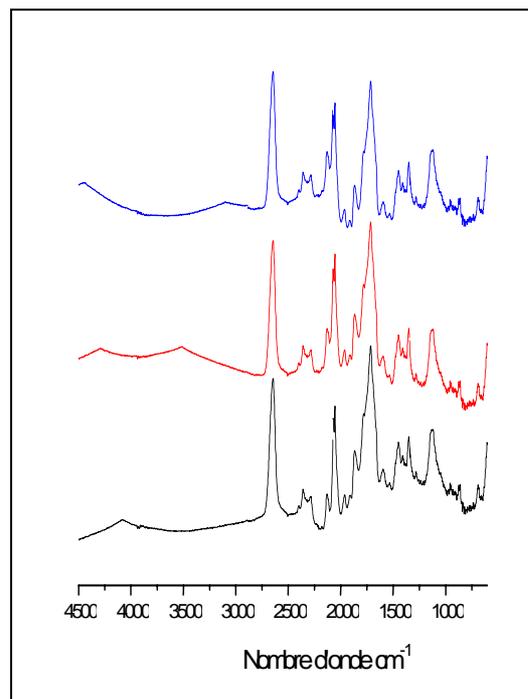


F_{15-6%}

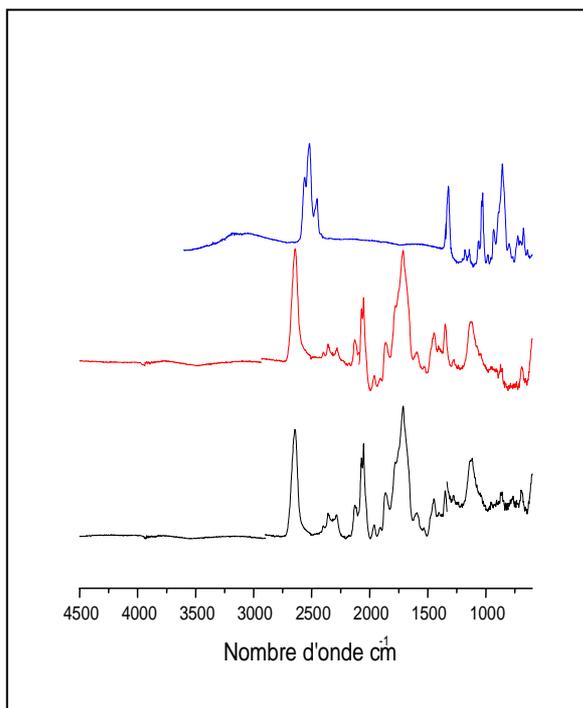
Spectre infrarouge des différentes formulations réalisées après immersion dans l'eau distillée à la température 30°C.



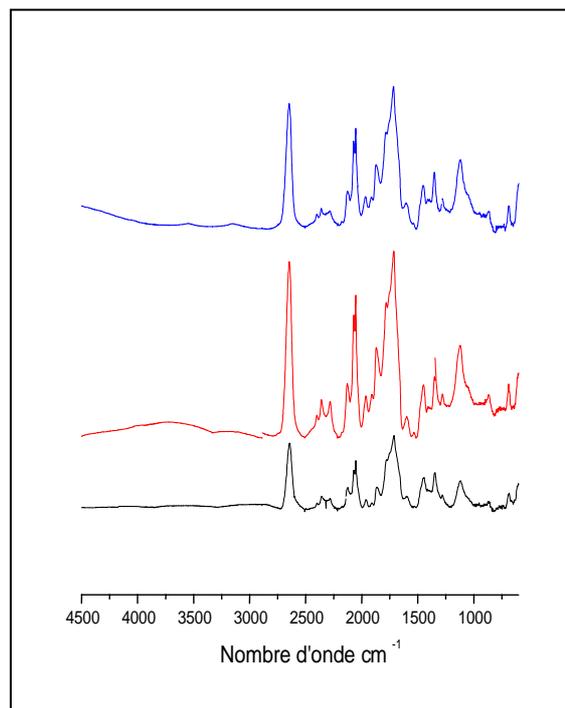
F_{30-4%}



F_{30-6%}

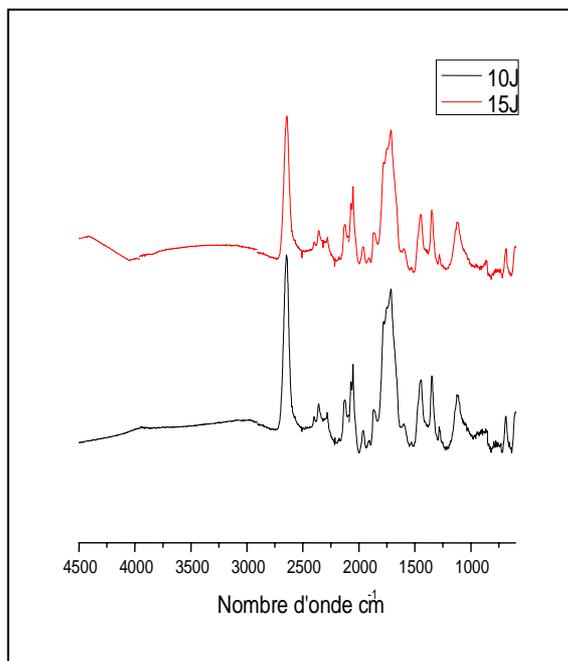


F_{15-4%}

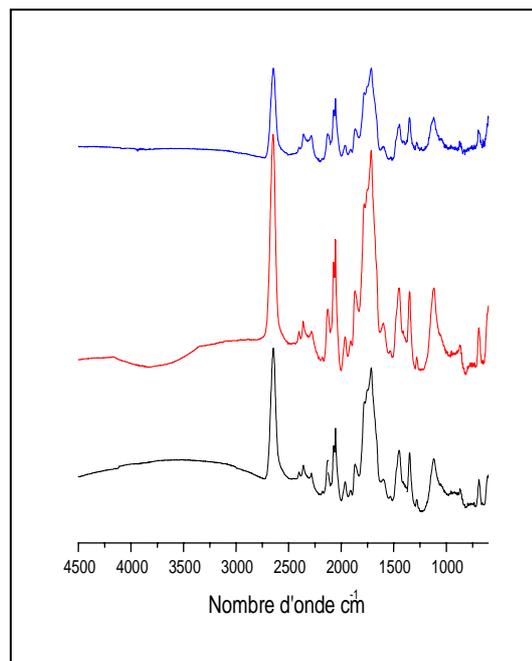


F_{15-6%}

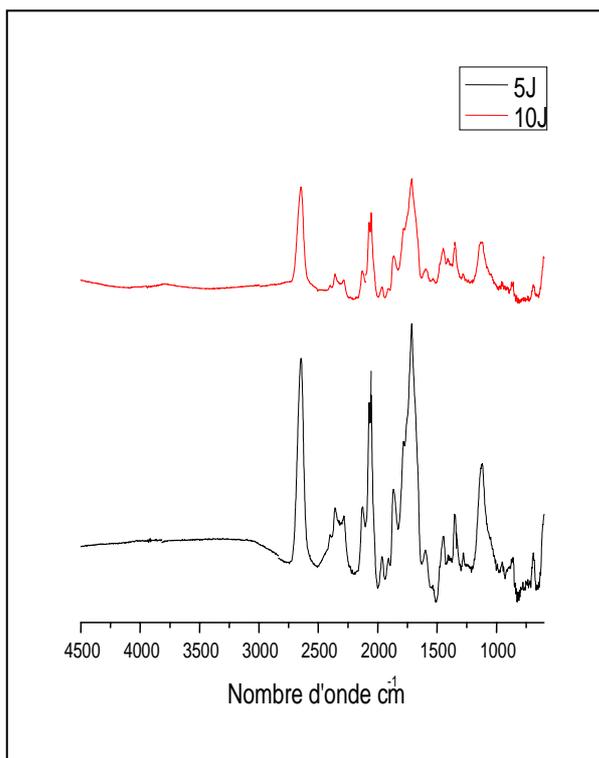
Spectre infrarouge des différentes formulations réalisées après immersion dans l'acide acétique à la température 30°C.



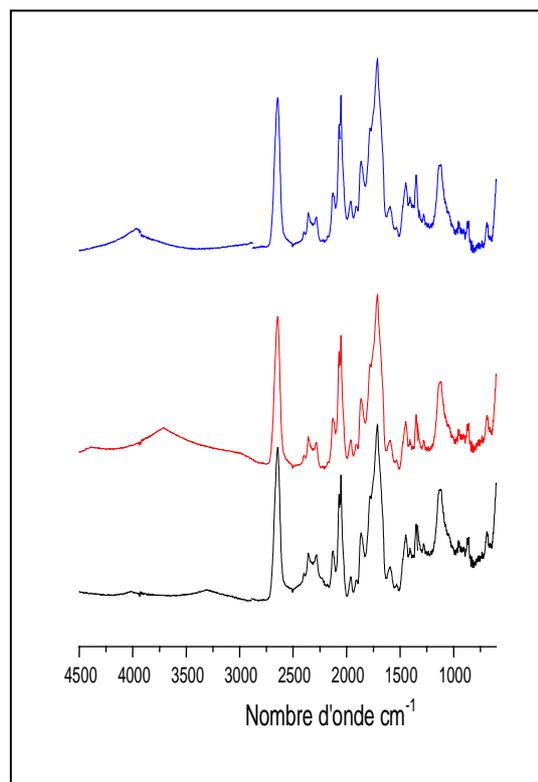
F_{30-4%}



F_{30-6%}

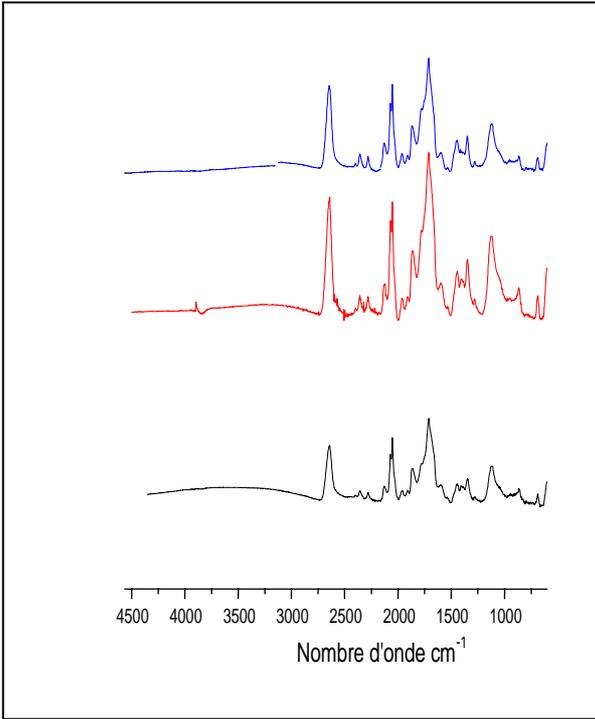


F_{15-4%}

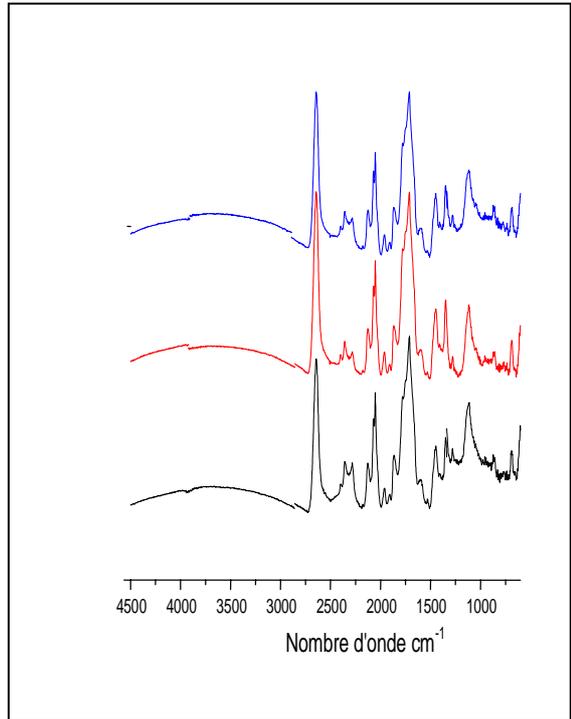


F_{15-6%}

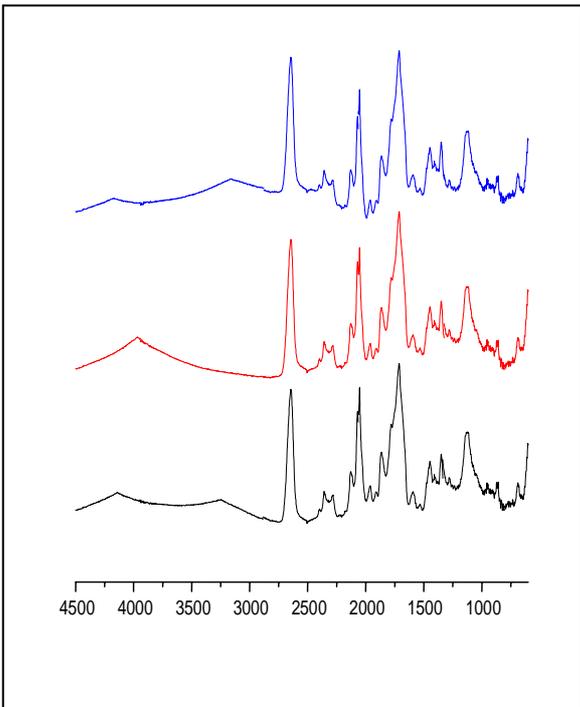
Spectre infrarouge des différentes formulations réalisées après immersion dans l'eau distillée à la température 50°C.



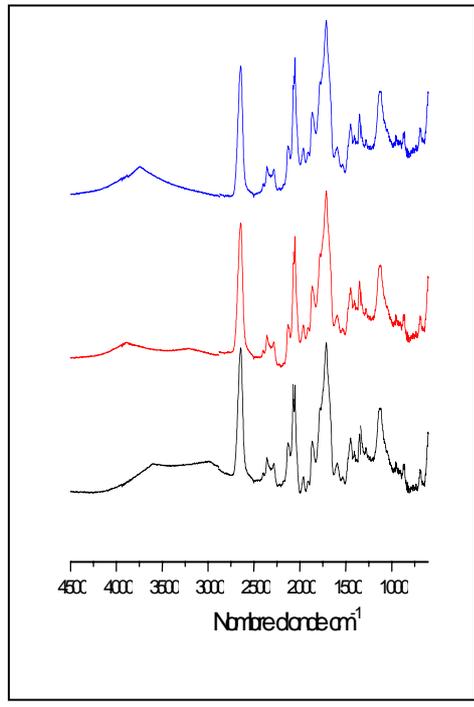
F_{30-4%}



F_{30-6%}



F_{15-4%}



F_{15-6%}

Spectre infrarouge des différentes formulations réalisées après immersion dans l'acide acétique à la température 50°C.

Annexe 3

Etude des impacts environnementaux dans le sol

Caractérisation du sol :

Des analyses de caractérisation de l'échantillon du sol étudié ont porté sur la granulométrie, le pH, la matière organique, l'azote et le phosphore totaux, ainsi qu'un dénombrement des germes présents dans le sol.

Analyse granulométrique :

L'analyse granulométrique du sol est déterminée au laboratoire de pédologie de l'Institut National Agronomique (El Harrach) suivant une méthode internationale (**Guy, 1978**). L'analyse s'effectue sur une prise d'essai de sol fin (éléments $\leq 2\text{mm}$). La présente méthode a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales. Le principe de la méthode est basé sur la mise en suspension de particules minérales, des prélèvements seront faits à l'aide de la pipette de Robinson, dans des flacons à sédimentation à des profondeurs et à des moments déterminés.

PH du sol :

Le pH a été déterminé selon la norme (**ISO 10390**). On ajoute à l'échantillon du sol qui est équivalent à 5 ml, cinq fois ce volume en eau. Après une agitation pendant 5min et 2h de repos on effectue la lecture à l'aide d'un pH-mètre .

Carbone et matière organique :

La matière organique est déterminée à partir d'une méthode internationale (**Guy, 1978**). C'est l'oxydation du carbone organique de la prise d'essai, par du bichromate de potassium en milieu sulfurique. Le bichromate doit être en excès, la quantité réduite est en principe proportionnelle à la teneur en carbone organique. L'excès du bichromate de sodium est titré par une solution de sel de Mohr, en présence de diphénylamine. Connaissant le pourcentage de C, le taux de matière organique peut être approximativement obtenu par la formule.

$$M.O\% = \%C \times 1.72$$

Azote total :

La teneur en azote total est déterminée par la méthode Kjeldhal selon la norme (**NF ISO 11261**). Cette méthode a pour principe de minéraliser l'azote organique par l'acide sulfurique en présence d'un activateur de minéralisation, distillation de l'azote ammoniacal formé et titrage dans une solution d'acide borique.

Phosphore :

Le dosage du phosphore est déterminé selon la norme (**ISO11263**). Cette méthode repose sur l'extraction des formes de phosphore solubles par une solution d'hydrogencarbonate de sodium. La teneur en phosphore de l'extrait limpide est mesurée par une méthode spectrométrique comportant la formation d'un complexe phosphate-molybdate, ce complexe étant réduit au moyen d'acide ascorbique pour former un complexe bleu.

Annexe 4

Etude des impacts environnementaux dans le sol

Variation de la perte en poids :

Milieu N1 : température ambiante

<i>Formulation</i>	<i>Temps (mois)</i>			
	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
F₃₀₋₄	0	-0,122	-0,315	-0,374
F₃₀₋₆	0	-0,605	0,234	-0,359
F₁₅₋₄	0	-0,016	-0,074	-0,079
F₁₅₋₆	0	-0,007	-0,071	-0,146

Milieu N2 : température contrôlée « étuve »

<i>Formulation</i>	<i>Temps (mois)</i>			
	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
F₃₀₋₄	0	-0,111	-0,518	-0,527
F₃₀₋₆	0	-0,234	-0,473	-0,585
F₁₅₋₄	0	-0,584	-0,460	-0,120
F₁₅₋₆	0	-0,113	-0,133	-0,292

Milieu N3 : température non contrôlée « extérieure »

<i>Formulation</i>	<i>Temps (mois)</i>			
	<i>0</i>	<i>2</i>	<i>4</i>	<i>6</i>
F₃₀₋₄	0	-0,131	-0,213	-0,250
F₃₀₋₆	0	-0,157	-0,237	-0,460
F₁₅₋₄	0	-0,167	-0,299	-0,310
F₁₅₋₆	0	-0,209	-0,297	-0,431

Annexe 5

Calcul de la teneur théorique en dioxyde de carbone

La teneur théorique en dioxyde de carbone (Th CO₂), en gramme par récipient, susceptible d'être produite par le matériau d'essai est calculée par l'équation suivante [*Norme ISO 14855*]

:

$$\text{Th CO}_2 = M_{\text{TOT}} \times C_{\text{TOT}} \times \frac{44}{12}$$

Où

M_{TOT} : est la masse de matière sèche totale du matériau d'essai introduit dans les récipients de compostage au début de l'essai, en gramme ;

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

44 et 12 : sont les masses moléculaire et atomique relatives du dioxyde de carbone et de carbone, respectivement

Calcul du pourcentage de biodégradation [Norme ISO 14855]

A partir des valeurs de mesures cumulées de la production de dioxyde de carbone, le pourcentage de biodégradation D_t du matériau d'essai pour chaque intervalle de mesure est calculé à partir de l'équation suivante :

$$D_t = \frac{(\text{CO}_2)_T - (\text{CO}_2)_B}{\text{Th CO}_2} \times 100$$

Où

(CO₂)_T : est la quantité cumulée de dioxyde de carbone libérée par chaque récipient contenant le matériau d'essai, en gramme par récipient ;

(CO₂)_B : est la quantité moyenne cumulée de dioxyde de carbone libérée par les blancs, en grammes par récipients;

Th CO₂ : est la teneur théorique en dioxyde de carbone susceptible d'être produit par le matériau d'essai, en gramme par récipient.

Annexe 6

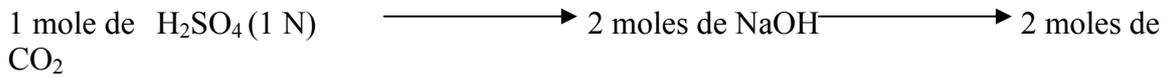
Capture de CO₂ :



$$\Rightarrow \boxed{\text{X} = 0.5 \text{ mole de } \text{H}_2\text{SO}_4}$$



D'après les réactions (I) et (II):



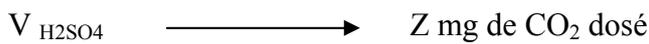
$$\Rightarrow \boxed{\text{Y} = 1 \text{ mole de CO}_2 \text{ dosé.}}$$



Masse de CO₂ (g) dosé = 1 mole × poids moléculaire de CO₂
 Alors ; la masse de CO₂ (g) dosé = 1 × 44 = 44 g de CO₂ dosé.



$$\Rightarrow \boxed{\text{Z} = 44 \times \text{V}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$



Annexe 7

Essai de respirométrie

Production cumulée de CO₂:

TEMPS(jours)	M CO₂ cumulés (mg)			
	Sol blanc	Sol+HT	sol+HTE(4,45%)	sol+HTE(6%)
3	145,0	215,6	180,4	242,0
6	220,0	297,0	301,4	367,4
7	220,0	305,8	305,6	369,6
8	228,8	343,2	325,6	407,0
10	233,2	356,4	327,8	435,6
13	242,0	365,2	354,2	455,4
14	268,4	444,4	371,8	473,0
17	277,2	497,2	376,2	508,2
21	330,0	499,4	457,6	563,2
24	330,0	519,2	471,3	565,4
32	338,8	552,2	495,5	580,8
34	347,6	567,6	520,2	598,7
36	418,0	600,6	603,8	642,4
43	453,2	607,2	667,6	682,0

Le taux de biodégradation:

TEMPS(jours)	% DE BIODEGRADATION		
	Sol+HT	sol+HTE(4,45%)	sol+HTE(6%)
3	4,50	1,92	4,50
6	5,63	5,95	10,78
7	6,27	6,27	10,94
8	8,36	7,08	13,03
10	9,01	7,08	14,80
13	10,14	8,20	15,61
14	12,88	8,53	15,93
17	16,09	8,37	16,9
21	14,32	9,33	17,06
24	16,74	10,66	17,22
32	15,66	11,46	17,78
34	16,41	12,95	17,38
36	16,25	13,59	16,42
43	16,25	15,68	16,74

ملخص

محتوى هذا البحث دراسة تأثير العوامل المناخية على زيت عباد الشمس المؤكسد جسميا لهذا الهدف قمنا بدراسة التحليل البيولوجي لمادة PVC اللين و نصف الصلب المستقر حراريا بزيت عباد الشمس المؤكسد في درجتى اكسدة 4.45% و 6% تم اخضاع مادة ال (PVC) الى عوامل طبيعية في التربة لمدى ستة اشهر و في وسط مائي و حمضي في درجة حرارة 30 ° و 50 °. تغيرات بنية البوليمير تتبعناها باستعمال و سائل التحليل الطيفي تحت الحمراء (IRTF) بالاضافة الى دراسة التحليل البيولوجي لزيت عباد الشمس المؤكسد بواسطة قياس كمية غاز ثانى اكسيد الكربون المنطلق النتائج المحصل عليها تثبت أن درجة اكسدة زيت عباد الشمس لها تأثير مباشر على خصائص مادة ال (PVC). كما ان زيت عباد الشمس يمتلك نسبة تحلل بيولوجي منخفضة في حالة تواجده معزولا او مضافا الى مادة PVC.

Résumé

كلمات مفاتيح: زيت عباد الشمس المؤكسد , ملين

Le présent travail porte sur l'étude d'impacts de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée. Pour cela ,des plaques semi-rigides et plastifiées ont été réalisées, deux taux de plastifiant(DOP) ont été considérés : 15 et 30% ainsi que deux degrés d'époxydation de l'huile de tournesol : 4,45% et 6% .

Des essais de lixiviation ont été réalisés dans deux milieux simulateurs à savoir une solution d'acide acétique et l'eau distillée à 30 °C et 50°C en se basant sur le phénomène de variation de masse. Un essai d'enfouissement des plaques de PVC dans le sol, a été effectué pendant 06 mois. L'évolution de la croissance bactérienne à été suivie. Les modifications de structure du polymère ont été suivies par spectroscopie IRTF.

Nous avons évalué également la biodégradation de l'huile de tournesol époxydée et l'huile de tournesol brute dans le sol. Pour cela il a été procédé à un test de respirométrie basé sur la détermination de la production de CO₂. Les résultats ont montré que ce degré d'époxydation de l'huile de tournesol et la teneur en plastifiant influent sur la biodégradation ainsi que sur la migration des additifs et que l'huile de tournesol époxydée est une substances sousceptible de biodégradation.

Mots clés : PVC, huile de tournesol époxydée, Plastifiant, biodégradation, impacts, migration, additifs, analyses spectroscopiques, , test respirométriques, test d'enfouissement.

Abstract

The aim of this work is to study the impact of new formulations based on polyvinylchloride stabilized with exoxidized sunflower oil. For that purpose semi-rigid and plasticized sheets were realized, two plasticizer DOP contents's were considered: 15 and 30%, two époxydation sunflower oil levels were considered:4,45% and 6%. Lixiviation tests were carried out in two simulators mediums, the acetic acid solution and distilled water at 30 °C and 50°C while being based on the phenomenon of variation of mass. The ageing of the PVC in the soil was investigated for 06 months with evaluation of the microbial activity. The study of the exoxidized sunflower oil biodegradation in the ground was evaluated with resperometric test based on the determination of CO₂ production. The modifications of the structure of polymer were followed by Fourier transform infrared spectroscopy (IRTF). The results showed that both content of plastisizer and exoxidation sunflower levels influence the PVC properties and the migration of the additives. Exoxidized sunflower is able to biodegrade.

Key words: PVC, Plasticizer, exoxidation sunflower oil, migration, biodegradation, impacts.