

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



École Nationale Polytechnique d'Alger
Département du Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté par :

Monsieur SAYAH Aness Amine

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**Etude de vieillissement dans le sol et dans l'eau d'un
nouveau matériau à base d'un mélange PVC/PLA**

Soutenu le : 25/06/2013 devant le jury suivant :

Présidente : M^{me}. Y.DJEMAI-ZOGLACHE	Maître Assistante A, ENP
Promoteurs : M^{me}. N. BELHANECHÉ	Professeur, ENP
M^{elle} N. LARDJANE	Maître de conférences B, UMMTO
M^{elle} R. HACHEMI	Doctorante, ENP
Examinatrice: M^{elle} D. HANK	Maître de conférences B, UMB

PROMOTION JUIN 2013

*A mes Parents (Mon père et Ma mère)
A mon frère, et mes sœurs.*

REMERCIEMENT

Ce travail a été effectué au niveau du Laboratoire des Sciences et Techniques de L'Environnement (LSTE) du département de Génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) sous la direction du Pr. N.BELHANACHE que je tiens à remercier énormément de m'avoir permis de réaliser ce travail.

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

Je présente également l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à mademoiselle R.LHACHMI.

Je remercie Mme Y.DJEMAI-ZOGLACHE d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire, mes remerciements vont également à D. HANK qui a accepté d'examiner mon travail.

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

Je tiens aussi à remercier tous mes amis en particulier Saber qui fut un soutien infatigable dans les moments difficiles, mon grand frère Bachir, Billel, Tarek, Lyes, Khero, Hakim, Mohamita et Zaki.

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

Merci encore une fois

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LE PVC

I.1. INTRODUCTION	3
I.2. PREPARATION	3
I.2.1 Synthèse du monomère	3
I.2.2 Polymérisation	4
I.3. MELANGE PRETS A L'EMPLOIS (ou compounds)	4
I.4. DOMAINES D'APPLICATIONS DU PVC	7
I.4.1 Rigide	7
I.4.2 Souple	8
I.5. VALORISATION DU PVC EN FIN DE VIE	8
I.6. ETUDE D'IMPACTS	8
I.6.1 Impacts sur l'air	9
I.6.2 Impacts sur l'eau	10
I.6.3 Impacts sur le sol	10

CHAPITRE II: GÉNÉRALITÉS SUR LE PLA

II.1. INTRODUCTION	11
II.2. MONOMERE (l'acide lactique).....	11
II.3. POLYMERISATION	11
II.4. PROPRIETES	12
II.5. APPLICATIONS	13

CHAPITRE III: GÉNÉRALITÉS SUR LE SOL

III.1. INTRODUCTION.....	15
--------------------------	----

III.2. LES CONSTITUANTS DU SOL	15
III.2.1 la phase solide	15
III.2.2 La phase liquide.....	16
III.3 LA PHASE GAZEUSE DANS LE SOL	16
III.4 LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU SOL	16
III.5 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU SOL	17
III.6 BIODEGRADATION DES MATERIAUX DANS LE SOL	19
III.6.1 Définition	19
III.6.2 les processus de la biodégradation	19
III.6.3 Les paramètres influençant sur la biodégradation des matériaux.....	20
III.6.4 La biodégradation des matériaux utilisés	21

CHAPITRE IV: TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISÉES

IV.1. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	22
IV.2. OBSERVATION MICROSCOPIQUE.....	25

CHAPITRE V : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

V.1. PRODUITS UTILISES	27
V.1.1. la résine de PVC	27
V.1.2. Le PLA	27
V.1.3. Le plastifiant.....	27
V.1.4. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant	27
V.2. FORMULATION REALISEE ET MODE DE PREPARATION	28
V.3. MODE OPERATOIRE	29
V.3.1. Description des essais.....	29
V.3.2. Méthodes d'analyses	30

CHAPITRE VI : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

VI.1 ETUDE DU COMPORTEMENT DES FORMUATION DANS L'EAU.....	33
VI.1.1. Taux de variation de masse	33
VI.1.2. Evolution du pH	35

VI.1.3. Analyse des échantillons par spectroscopie IRTF	37
VI.1.4. Caractérisation spectroscopique après immersion dans l'eau de pluie	43
VI.2. ETUDE DU COMPORTEMENT DES FORMULATIONS DANS LE SOL	48
VI.2.1. Taux de variation de masse	49
VI.2.2. Evolution du pH	50
VI.2.3. Caractérisation spectroscopique après enfouissement dans le sol	51
VI.2.4. Caractérisation morphologique	55

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION	57
------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

ANNEXE A

ANNEXE B

Abréviations

µm micro mètre

ppm partie par million

PVC poly chlorure de vinyle

PLA poly l'actide acide

O₂ oxygène

CO₂ dioxyde de carbone

ABS Acrylonitrile butadiène styrène

IRTF Infrarouge a transformée de Fourier

HSE huile de soja époxydée

DOP di-octyle phtalate

Tableau III.1 : Classement des particules minérales du sol en fonction de leur taille	15
Tableau V.1 : Les stabilisants thermiques et lubrifiant utilisés	28
Tableau V.2 : Les formulations réalisées.....	29
Tableau VI.1 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F1 en fonction du temps	33
Tableau VI.2 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F2 en fonction du temps	34
Tableau VI.3 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F3 en fonction du temps	34
Tableau VI.4 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F4 en fonction du temps	35
Tableau VI.5 : Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25°C.....	36
Tableau VI.6 : Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 50°C.....	36
Tableau VI.7 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.....	38
Tableau VI.8 : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn.....	39
Tableau VI.9 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique.....	40
Tableau VI.10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP) ...	41
Tableau VI.11 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PLA	42
Tableau VI.12 Groupements fonctionnels caractéristiques des additifs présent dans le PVC	42
Tableau VI.13 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 60 jours d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C	47
Tableau VI.14 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 60 jours d'immersion dans l'eau de pluie à 50 °C	48
Tableau VI.15 : Les caractéristiques du sol utilisé	48
Tableau VI.16 : Composition du sol utilisé	49
Tableau VI.17 : Evolution du taux de variation de masse des différentes éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	49
Tableau VI.18 : Evolution du pH du sol en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.	51
Tableau VI.19 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 60 jours d'enfouissement dans le sol	54

Figure II.1 : Schéma de production de polylactide (PLA)	12
Figure III.1 : Répartition des constituants du sol.....	16
Figure IV.1 : Schéma d'un interféromètre de Michelson	22
Figure IV.2 : Analyse par spectrométrie IRTF	24
Figure IV.3 : Microscope optique de type OPTIKA. (ENP, laboratoire de métallurgie).....	26
Figure V.1 : di-octyle phtalate (DOP)	27
Figure VI.1 : le taux de variation de masse des formulations dans l'eau de pluie à 25 et 50°C en fonction du temps.....	35
Figure VI.2 : L'évolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 et 50°C.....	37
Figure VI.3 : Spectre infrarouge du PVC seul	37
Figure VI.4 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn	38
Figure VI.5 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique	39
Figure VI.6 : Spectre infrarouge du DOP	40
Figure VI.7 : Spectre infrarouge du PLA	41
Figure VI.8 : Spectres infrarouges de F1 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C	43
Figure VI.9 : Spectres infrarouges de F1 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 50 °C	44
Figure VI.10 : Spectres infrarouges de F2 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C	44
Figure VI.11 : Spectres infrarouges de F2 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 50 °C	45
Figure VI.12 : Spectres infrarouges de F3 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C	45
Figure VI.13 : Spectres infrarouges de F3 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 50 °C	46
Figure VI.14 : Spectres infrarouges de F4 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C	46
Figure VI.15 : Spectres infrarouges de F4 en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 50 °C	47

Figure VI.16 : Evolution du taux de variation de masse des différentes éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	50
Figure VI.17 : Evolution du pH du sol en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	51
Figure VI.18 : Spectres infrarouges de F1 en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	52
Figure VI.19 : Spectres infrarouges de F2 en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	53
Figure VI.20 : Spectres infrarouges de F3 en fonction du temps.....	53
Figure VI.21 : Spectres infrarouges de F4 en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	54
Figure VI.22: Aspect morphologique des échantillons de PVC/PLA/Jute	56

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matières plastiques ont acquis une position majeure dans notre environnement quotidien. Un tel degré d'intégration est la conséquence des bonnes propriétés que présentent ces matériaux. En revanche, ces matières plastiques ont des défauts inhérents à leurs qualités tels que leur durabilité conduisant à des problèmes écologiques de taille dans le domaine de la gestion des déchets. Bien que des solutions aient été mises en place, telles que le recyclage, ces dernières sont coûteuses, conduisent malheureusement à des propriétés dégradées et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte plus efficaces. Par ailleurs, un deuxième problème lié à l'utilisation de ces matériaux est qu'ils soient majoritairement issus du pétrole, ce qui implique qu'ils représentent une source potentielle d'apport de CO₂ dans l'atmosphère.

L'éveil récent des populations et des autorités aux problèmes liés à l'écologie a permis la mise en place de programmes de recherche afin de résoudre cette problématique. Ainsi, de nouveaux plastiques sont actuellement en développement avec pour objectif de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. L'utilisation de plastiques biodégradables, par exemple, peut résoudre partiellement le problème des déchets de matières plastiques en permettant de valoriser ces derniers sous forme de compost. Les plastiques biodégradables peuvent en effet être décomposés par des systèmes biologiques avant d'être assimilés, sous forme de molécules, par la nature. Par ailleurs, une deuxième option consiste à utiliser des plastiques issus de ressources renouvelables, ces derniers présentent un net avantage sur les plastiques issus du pétrole, notamment au niveau des émissions de gaz à effet de serre et l'évolution du cycle du carbone.

Cependant, les bio polymères présentent des avantages colossaux, mais aussi des inconvénients, pour des raisons de propriétés physiques souvent incompatibles avec les applications visées (résistance à l'humidité, tenue en température, propriétés mécaniques) et surtout pour des raisons de coût trop élevé qui reste l'inconvénient majeur de ces matériaux vivants.

Pour but de concevoir à la fois un polymère biodégradable et à coût réduit, nous nous sommes intéressés à une solution intermédiaire, l'élaboration d'un polymère hybride, en incorporant un bio polymère l'acide poly lactique (PLA) polymère biodégradable et hydrolysable issu des ressources renouvelables [1], dans le polychlorure de vinyle (PVC) polymères synthétique, avec un ajout d'un pourcentage de jute (fibre végétale). L'objectif est de lui conférer une sensibilité aux attaques microbiennes en premier lieu la dégradation du PLA ensuite la fragmentation de la

matrice PVC, et de réduire l'utilisation des additifs tels que les phtalates qui ont un potentiel cancérigène [2,3], ainsi que de valoriser les déchets de fibre de jute.

Lors l'évaluation de biodégradation les paramètres à prendre en considération sont : la durée, les conditions climatiques, le type de sol, la composition chimique du matériau, la toxicité [4].

La présente étude est constituée de deux parties :

- étude de comportement dans le sol.
- étude de comportement dans l'eau de pluie.

Le présent mémoire comporte :

- Les chapitres I, II et III sont consacrés aux généralités sur le PVC, le PLA et le sol ;
- Le chapitre IV est relatif aux techniques d'analyse utilisées ;
- Le chapitre V décrit la méthodologie expérimentale adoptée.
- Le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus et leur discussions. Il est suivi d'une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur le PVC

I.1. INTRODUCTION

La découverte de la polymérisation remonte à 1835, par un jeune français Henri Victor Regnault [5]. La synthèse du chlorure de vinyle est décrite pour la première fois dans un brevet allemand 278.249 de 1918. En 1926, c'est sans le faire exprès que Waldo Semon a mis au point le polychlorure de vinyle (PVC). La société Union Carbide en 1933 a lancé la production industrielle du PVC. Depuis cette date, la production de PVC ne cesse de croître pour atteindre annuellement 28,6 millions tonnes soit 16,5% de la production mondiale de plastiques avec un taux de croissance de 5 % [6].

Le PVC est très utilisé car il possède les qualités suivantes : rigide ou souple, transparent ou opaque, incolore ou teinté dans la masse, léger, solide, résistant au vieillissement, inerte, imperméable, facile à entretenir, isolant électrique, et difficilement inflammable [7].

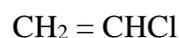
Le poly(chlorure de vinyle), est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %) [8].

I.2. PREPARATION

Le poly(chlorure de vinyle) (PVC) est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène [9,10]. La synthèse est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés.

I.2.1 Synthèse du monomère

Depuis 1970, le chlorure de vinyle monomère de formule semi-développée :



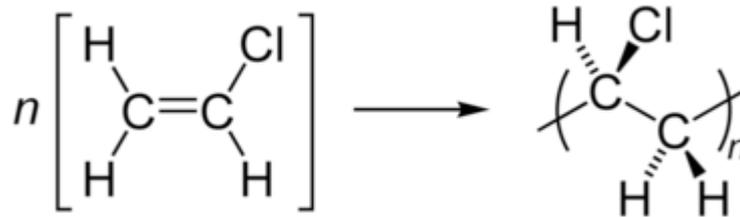
est essentiellement produit à partir d'éthylène dans des unités de grande capacité pouvant dépasser 500 000 tonnes/an.

Le monomère est obtenu en 2 étapes [8]:

- ✓ Production de 1,2 dichloroéthane, soit par chloration de l'éthylène, soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène);
- ✓ Pyrolyse du 1,2 dichloro éthane en chlorure de vinyle.

I.2.2 Polymérisation

Le PVC est fabriqué par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère (CVM) [11] :



Pour produire le PVC, on utilise principalement deux procédés: la polymérisation en suspension du VCM (80 %) et la polymérisation en émulsion (10 %) [12].

✓ *Polymérisation en suspension*

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur). En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150 µm) en suspension dans l'eau [8]. Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé.

✓ *Polymérisation en émulsion*

La réaction a lieu dans milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des *micelles* (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin). Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 µm appelée latex. Après passage dans des sècheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (céosphères) de faible diamètre (10 à 100 µm) qui peuvent être classifiées et broyées [8].

I.3. MELANGE PRETS A L'EMPLOIS (ou compounds) :

Les résines de poly(chlorure de vinyle) ne sont jamais utilisées telles quelles.

Pour être mises en œuvre correctement, elles nécessitent d'être formulées, c'est-à-dire de recevoir l'ajout d'adjuvants qui vont, d'une part, éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration et, d'autre part, assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation.

D'autres adjuvants vont être incorporés pour obtenir des propriétés particulières de l'objet fini telles que souplesse, coloration... Cet ensemble donne naissance à une composition vinylique appelée « *compound* » en anglais. Selon la présence de plastifiants ou pas, on obtient un mélange plastifié PVC-P ou non plastifié PVC-U (désignations ISO 1043-1) [13].

Généralement, les résines PVC nécessitent, pour leur mise en œuvre et l'obtention des propriétés particulières de l'objet fini ou du matériau semi-fini, l'adjonction d'adjuvants spécifiques. Ceux-ci se classent en différentes familles.

- **Stabilisants :**

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction autocatalytique). Il y a *déhydrochloruration* intramoléculaire du polymère, donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune, progressivement [14].

La poursuite intermoléculaire de la déhydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible.

Le rôle de la stabilisation est double [15] :

- capter le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction autocatalytique ;
- réagir sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques.

- **Lubrifiants :**

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même.

Le rôle du lubrifiant est donc de maîtriser et régulariser ces forces de frottement. Les lubrifiants sont classés en deux grandes familles :

- *externes* : leur action vise à réduire les frottements sur les parois métalliques des machines en facilitant le glissement de la matière plastique et en évitant les collages sur les parois. Ils sont peu compatibles avec le polymère. On utilise généralement des paraffines et des cires de polyéthylène ;

— *internes* : leur action consiste à réduire les frottements intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et risquent d'entraîner sa dégradation thermique ; ces lubrifiants sont des dérivés des alcools et esters d'acides gras, souvent de l'acide stéarique.

Certains lubrifiants combinent ces deux effets [16].

- **Plastifiants**

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC (78°C pour le PVC pur) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc, à température ambiante.

Les plastifiants les plus communément utilisés sont les esters phtaliques (diisooctyle, dibutyle, diisononyl, diisododécyle), phosphoriques et adipiques.

On trouve aussi des plastifiants polymériques de masses moléculaires variées. Ces produits peu volatils résistent bien à la migration [17].

- **Charges**

Ce sont des substances inertes, minérales en général, qui sont incorporées dans les mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis. Les plus utilisées sont :

— les carbonates de calcium (naturels ou précipités) ;

— les kaolins calcinés ;

— le talc ;

— les dolomies ;

— le sulfate de baryum ;

— les oxydes métalliques [18].

- **Colorants et pigments :**

Ajoutés à faibles doses, en général, ces adjuvants permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Ils se classent en plusieurs catégories :

— colorants organiques de type azoïque, anthraquinonique solubles dans le polymère et formant avec celui-ci une phase homogène ;

- pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de manganèse, de cobalt...)
- composés organométalliques (phtalocyanine de cuivre...);
- noirs de carbone;
- pigments métallisés.

Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension de particules dans le produit fini [19].

- **Autres adjuvants [16]:**

Pour répondre à des exigences particulières, on peut incorporer au PVC des produits tels que des agents :

- antistatiques;
- fongicides;
- gonflants;
- protecteurs contre le rayonnement ultraviolet;
- processing-aids pour améliorer la gélification du mélange prêt à l'emploi.

I.4. DOMAINES D'APPLICATIONS DU PVC :

Grâce à la versatilité et à l'adaptabilité de ses propriétés, le PVC est le seul polymère couvrant tous les secteurs de l'activité économique [20].

Selon le domaine d'application, le PVC est soit [21]:

I.4.1 Rigide

- Tubes (adduction d'eau, bâtiment, assainissement, irrigation, drainage, gaine pour câble), raccords;
- Emballages : thermoformés ou injectés (beurre, biscuit, confiseries, fruit, cachets pharmaceutique...), blister (conditionnement sur carte), couvercles;
- Profilés (volets roulant surtout);
- Chaudronnerie (plaques);
- Cartes de crédit;

- Bordures et plinthes en PVC allégé (plus économiques que le bois avec les mêmes avantages de coulage) ;
- Gouttières, bardages

I.4.2 Souple

- Revêtement de sol;
- Tissus enduits ;
- Isolation de câbles et fils électriques ;
- Profils souples et joints ;
- Chaussures et semelles ;
- Couvertures de classeurs et cahiers, trousse, housses ;
- Objets gonflables publicitaires.

I.5. VALORISATION DU PVC EN FIN DE VIE :

Comme pour les autres matières plastiques, le choix du mode de valorisation dépend essentiellement de la disponibilité de gisements de déchets bien identifiés, d'un réseau de collecte efficace et de technologies de tri et de recyclage performantes [22,23]. Des solutions industrielles de recyclage ont été mises au point et se développent progressivement, notamment dans le secteur du bâtiment où le PVC est largement utilisé. Des études sont activement menées dans les secteurs électrique et automobile pour développer la valorisation en créant de nouveaux débouchés.

I.6. ETUDE D'IMPACTS :

La fabrication de PVC implique l'utilisation de nombreux additifs (plastifiants, stabilisants, lubrifiants.....) qui ont une faible compatibilité avec le polymère et qui ont tendance à diffuser hors de ce dernier et à se retrouver, dans le cas des emballages, dans les aliments [24 - 27]. 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 [28, 29].

Parmi ces additifs, on distingue les plastifiants principalement les phtalates, Les principaux effets des phtalates qui ont été rapportés dans les études expérimentales réalisées auprès de différentes espèces animales sont l'atrophie testiculaire, une atteinte hépatique, une baisse de la fertilité, une diminution du poids fœtal, une augmentation de la masse des reins, une

activité anti-androgène ainsi que des effets tératogènes (à des doses très élevées) [30-35]. Chez l'humain, les effets sur la reproduction, notamment les problèmes de fertilité, et le développement des nouveau-nés sont au centre des principales préoccupations en lien avec l'exposition aux phtalates. Plusieurs chercheurs ont mis le point sur le potentiel cancérigène des phtalates [36-39].

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés. Selon la directive 67 / 548 / CEE du conseil concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, dans sa version modifiée, la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques et présentent un danger d'effets cumulés. Dans le corps humain, ce métal se trouve principalement sous forme de composés inorganiques : d'un côté dans le système respiratoire, sous forme d'aérosols contenant du plomb (absorption par les poumons) d'un autre côté par la nourriture et la boisson (absorption par l'intestin et par l'estomac). Encore aujourd'hui le plomb est une des causes les plus importantes d'empoisonnement pendant le travail [40].

Le plomb a un tropisme particulier pour la cellule nerveuse. Les dommages causés par le plomb ne dépendent pas seulement de la durée et de la sévérité de l'exposition mais surtout de l'âge auquel elle survient. Les enfants exposés au plomb seront les victimes de troubles neurologiques. Les symptômes sont vagues : fatigue, troubles du sommeil, douleurs abdominales, constipation et anémie. Le Pb affecte d'abord le développement et la croissance du tissu nerveux. Il altère ensuite les concentrations des substances indispensables à la neurotransmission [41].

I.6.1 Impacts sur l'air

La résine du PVC est faite à partir du chlorure de vinyle monomère (CVM) sous forme gazeuse. En fait, le CVM est un gaz toxique, Toutefois, la production s'effectue en circuit fermé et des mesures draconiennes sont prises pour empêcher tout transfert dans l'écosystème [42,43]. Lors de l'incinération il y aura dégagement de HCl (acide chlorhydrique à l'état gazeux).

I.6.2 Impacts sur l'eau

Les matières plastiques sont très utilisées dans la vie quotidienne et la quantité de déchets produits augmente, de plus en plus, chaque année [44-47]. 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 [48]. 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 [49 - 53].

I.6.3 Impacts sur le sol

- Effets sur les végétaux :

Le plomb parvient dans les plantes selon deux voies. D'une part, il est absorbé par les stomates des feuilles. La plus grande partie du plomb qui est transportée à la surface des plantes, sous forme de poussières ou en solution, est seulement adsorbée et peut même, après un certain temps, être enlevée par lavage. D'autre part, le plomb parvient dans les plantes à travers les racines et il empêche la synthèse de la chlorophylle. Mais le transfert des composés du plomb depuis le sol jusqu' aux plantes est extrêmement faible. Ce qui explique sa faible accumulation dans les plantes par rapport à la quantité de ce métal présent dans le sol [40].

- Effets sur les organismes vivants

La perturbation du biotope transforme la microbiocénose en faveur des espèces pathogènes qui peuvent engendrer des maladies humaines directement (fumées, lixiviats...) et indirectement par le biais des chaînes trophiques (par exemple le lait de vache ayant brouté l'herbe contaminée), alors que les espèces saprophytes, participant en qualité de décomposeurs et minéralisateurs intervenant dans les différents cycles biogéochimiques sont raréfiées voire exclues, limitant ainsi le phénomène de pédogénèse [54].

Chapitre II

Généralités sur le PLA

II.1. INTRODUCTION

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels les PLA se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie du textile et l'emballage.

L'acide polylactique (PLA) ou poly(lactic acid), est le plus prometteur de tous. C'est un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tels que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [55, 56]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [57].

Le PLA a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [58]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de « ingeo fiber ».

II.2. MONOMERE (l'acide lactique)

L'acide lactique est impliqué dans le cycle de Krebs (processus ultime de dégradation de métabolites, donnant du dioxyde de carbone et de l'eau). Il peut aussi être facilement préparé par la fermentation de dextrose de maïs, de mélasse, de fécule de pomme de terre, de betterave, (*Kaplan, 1998*), qui en sont les principales sources d'obtention industrielles. Aujourd'hui, la méthode de production la plus courante est la fermentation, dans laquelle des amidons de maïs sont convertis en acide lactique par fermentation bactérienne en utilisant des *Lactobacillus* (*Kaplan, 1998*).

II.3. POLYMERISATION

Le poly (acide lactique), aussi dénommé polylactide (PLA), est un polyester aliphatique connu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité. En 1845, le chimiste français Pelouze (1807-1867) condensa l'acide lactique par distillation pour former du PLA de basse masse moléculaire et le dimère cyclique de l'acide lactique, le lactide.

Il y a deux voies d'obtention du PLA :

- la polycondensation de l'acide lactique ;
- la polymérisation par ouverture du cycle (POC ou ROP: *Ring Opening Polymerization*) du lactide, dimère cyclique de l'acide lactique.

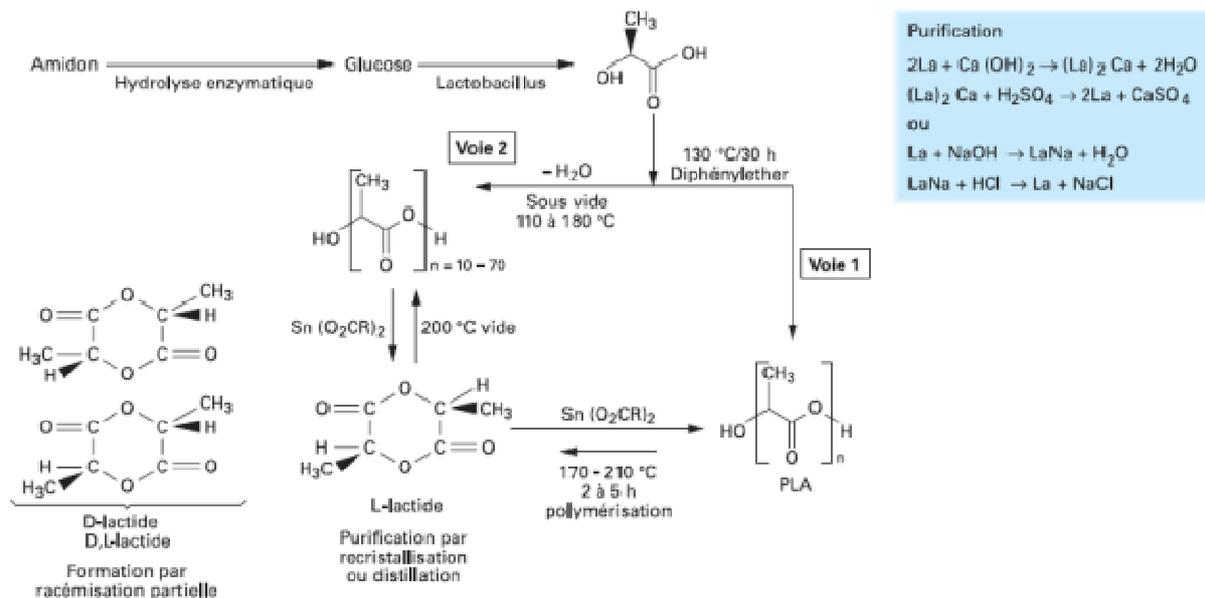


Figure II.1. Schéma de production de polylactide (PLA)

II.4. PROPRIETES

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure linéaire, biodégradable et thermoplastique [59]. Il possède des propriétés particulières de biocompatibilité. Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie.

Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation.

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- Une rigidité importante ;
- De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;

- Des propriétés de barrière aux gaz (O_2 , CO_2) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- Une tension superficielle permettant une impression facile ;
- Une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur

II.5. APPLICATIONS

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales comme les fils de suture, les broches orthopédiques ou la galénique [60]. Ce secteur d'applications a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique.

Dans le domaine de l'emballage, le PLA est utilisé pour la fabrication de sacs biodégradables destinés à la collecte des déchets fermentescibles en vue de leur valorisation organique.

Dans l'agriculture, les films de paillage à base de biopolymères biodégradables présentent un intérêt technique et économique évident face aux difficultés de ramasser les films chargés de terre et de les transporter vers les usines de recyclage. Ils sont réglés dans le but de se dégrader *in situ* après une durée de vie suffisante en fonction des caractéristiques des différents sols, climats et cultures.

Les PLA sont utilisés pour fixation orthopédique, attaches, vis et broches, ligaments artificiels.

Dans l'automobile on assiste au développement de matériaux composites comme l'alliage PLA/fibres de kénaf, développé par le constructeur Toyota en 2005 pour remplacer les panneaux des portières des voitures et des tableaux de bord en ABS ; le matériau nouveau présente l'avantage d'être plus léger, plus résistant et d'une meilleure insonorisation [60].

En électronique, la société Fujitsu a développé de nouveaux produits à partir du PLA, dans le but d'éviter la gêne que constituent les additifs de retardateurs de flamme dans la mise en place de filière de recyclage des déchets électroniques.

Dans l'industrie textile les fibres de PLA sont aussi appréciées pour la fabrication de vêtements de sports qui présentent le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres artificielles. De plus, elle est résistante à l'imprégnation des odeurs.

Chapitre III

Généralité sur le sol

III.1. INTRODUCTION :

Le sol correspond à la couche supérieure de la croûte terrestre. D'une épaisseur de 30 cm en moyenne, il est constitué de particules minérales, de matière organique, d'eau, d'air et d'organismes vivants (racines, faune, micro-organismes). Extrêmement lente, sa formation résulte principalement de processus complexes d'altération des roches et de décomposition de la matière organique. Selon la nature des roches initiales, de l'action des climats et des activités biologiques et humaines, les couches successives qui le composent ont des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques variables [61]. Le sol joue un rôle très important dans tous les phénomènes de pollution de notre environnement.

III.2. LES CONSTITUANTS DU SOL :

Le sol est un système hétérogène et complexe. Il est composé d'une phase solide minérale représentée par les particules du sol, une phase liquide représentée par l'eau du sol (qui peut être enrichie en de nombreux composés et particules) une phase gazeuse constituée par l'air emprisonné dans le sol et une phase organique [62]

III.2.1 la phase solide

Elle représente 83 à 85 % du poids total du sol, elle est composée d'éléments de taille très diverses provenant de la fragmentation de la roche mère. Le tableau III.1 représente le classement des différentes particules du sol en fonction de leur taille [63].

Tableau III.1: Classement des particules minérales du sol en fonction de leur taille [63].

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

L'altération et la transformation de ces éléments minéraux de base en particules de taille plus fine que les limons (< 2 μ m), donnent naissance à une autre catégorie de particules : ce sont les argiles [63].

III.2.2 La phase liquide

Le sol contient une quantité variable d'eau, issue des précipitations, de l'infiltration et du ruissellement. Cette eau est en interaction permanente avec l'atmosphère (infiltration des pluies, échanges avec les plantes, évaporation,...) et avec l'eau souterraine (nappes) [64].

Cette eau n'est pas pure, mais contient une grande variété de substances en solution : des sels minéraux, des complexes organométalliques et des composés organiques d'origines diverses. Leurs concentrations varient selon le degré d'humidité du sol [63].

Très mobile, la fraction liquide du sol est un carrefour fonctionnel important, grâce à sa capacité de transporter la substance [65].

III.3 LA PHASE GAZEUSE DANS LE SOL

Dans le sol, l'air occupe les pores libres abandonnés par l'eau lors de son retrait, d'abord les plus grossiers puis les plus fins. La quantité de gaz dans le sol est étroitement liée à la texture, la structure et le taux d'humidité du sol, mais également des échanges avec l'atmosphère extérieure. La production moyenne de gaz carbonique dans le sol est estimée à 15t/hectare, les deux tiers sont issus de l'activité microbienne [66].



Figure III.1 Répartition des constituants du sol [67].

III.4 LES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DU SOL

Issu de l'évolution des roches, le sol est un système complexe formé de très nombreux composants minéraux et organiques soumis à des phénomènes physiques, chimiques et biologiques en constante interaction. Il comprend :

Une fraction minérale

faite de fragments de roche issus du sous-sol comprenant, du plus fins au plus gros, des argiles, des limons, des sables, et d'ions comme les anions phosphate, (PO_4^{3-}), sulfate (SO_4^{2-}) et nitrate (NO_3^-). Les silicates tels les argiles, constituent 95 % des roches de la croûte terrestre ; quant au grain de sable, il s'agit d'un cristal de quartz, forme cristalline de la silice.

Des organismes vivants

Racines, champignons, invertébrés, quelques vertébrés et une multitude de micro-organismes qui transforment la matière organique en matière minérale.

De l'humus

Matière organique en cours de minéralisation essentiellement issue des feuilles mortes, cadavres, excréments [67].

III.5 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU SOL :

Les constituants du sol interagissent pour lui conférer ses propriétés. Leurs proportions, leurs variabilités spatio-temporelles, la vitesse des flux qui les relie influencent le fonctionnement du système [63].

Texture

Le pourcentage en sables grossiers et fins, en limon en argile, en humus et en calcaire, définit la texture du sol. Elle se mesure par l'analyse granulométrie [63].

Structure

C'est l'état du sol, variant à court terme, par exemple selon la saison. Elle dépend directement de la texture et aussi des fines particules (argiles, colloïdes,...etc.), du taux d'humidité et dans une large mesure de l'activité de faune. On distingue la macrostructure et la microstructure. Des changements affectant la structure du sol modifient la circulation de l'eau, très rapide dans les structures particulières et grossières, moyenne dans les formes grumeleuse et presque nulle en cas de forte compaction [63].

Porosité

La porosité du sol est l'ensemble des interstices (connectés ou non) d'une roche ou d'un autre matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). C'est le volume des vides du matériau rapporté au volume total du matériau. Cette valeur est usuellement appelée ε [63].

La perméabilité

Il s'agit de l'aptitude d'un sol, d'un sédiment, d'un réservoir à se laisser drainer par l'eau, sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance d'un milieu à l'écoulement de l'eau qui le traverse. Elle dépend de la structure et de la texture du sol considéré [68].

pH

Les valeurs du pH du sol sont déterminantes quant à l'activité des micro-organismes et à leur sélection. Certains sont prédominants à des pH bas, tels que les champignons qui sont très tolérants à l'acidité alors que d'autres sont actifs à des pH élevés tels que les actinomycètes.

Le pH du sol est également important pour la solubilité des éléments nutritifs et leur biodisponibilité [68].

Capacité d'échange ionique

C'est la principale propriété chimique qui caractérise le sol par rapport à une roche mère qui en est le plus souvent dépourvue. Elle exprime le nombre d'ions échangeables par unité de poids de sol. Selon les ions mis en jeu [69,70], on distingue :

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

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

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

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

III.6 BIODEGRADATION DES MATERIAUX DANS LE SOL :

III.6.1 Définition :

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

III.6.2 les processus de la biodégradation

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

- une première phase correspondant à une détérioration du produit, appelée désintégration. Elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV, ou thermique comme la phase pasteurisation en compostage). Les microorganismes ou d'autres 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).

- une deuxième phase correspondant à la biodégradation proprement dite. Il s'agit ici de l'attaque du matériau par les microorganismes qui vont, grâce à leurs enzymes le transformer en métabolites qui seront assimilés dans les cellules, le résultat final étant la minéralisation qui correspond à la production de CO₂ et/ou CH₄ et d'eau. Cette deuxième phase est souvent concomitante à la première. La biodégradabilité peut être partielle ou totale d'où le concept de "plastique biodégradable environnementalement acceptable" introduit par certains auteurs. Lorsque la biodégradation est partielle, les résidus ou sous-produits doivent être non toxiques pour l'homme et l'environnement.

III.6.3 Les paramètres influençant sur la biodégradation des matériaux

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

✓ Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ils sont déterminants non seulement pour l'expression des micro-organismes intervenants dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Trois éléments rentrent en ligne de compte : la température qui favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des microorganismes de s'exprimer et le pH. Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature.

✓ 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 (hydrophile, porosité).

✓ La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

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

✓ Le procédé de fabrication du matériau

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

En général plus le matériau est épais, plus lente est la dégradation. Notamment si on considère que le mécanisme de dégradation est une érosion de surface. Cependant, des additifs peuvent inhiber, même à faible dose, la croissance microbienne s'ils contiennent des éléments toxiques. Enfin, l'incorporation de charges biodégradables à faible masse moléculaire peut favoriser la biodégradation globale du matériau, laissant les autres constituants inertes livrés à un destin incertain. C'est le cas des mélanges amidon /polyéthylène pour lesquels l'élimination de l'amidon ne s'accompagne au mieux que d'une fragmentation du polyéthylène restant [71].

III.6.4 La biodégradation des matériaux utilisés

Le polylactide (PLA) est attaqué par la protéinase K, la promase. Il est biodégradable et compostable. La dégradation s'opère en deux étapes ; elle s'effectue par hydrolyse et par fragmentation, par rupture de la liaison ester dans la chaîne macromoléculaire. Pour cela, la masse molaire est réduite jusqu'à ce que l'acide lactique et les oligomères de basses masses molaires soient métabolisés naturellement par les micro-organismes en produisant du CO₂ et de l'eau (H₂O). La dégradation est plus rapide dans un environnement à grande humidité, par exemple les systèmes de compostage actifs. Inversement, des températures basses et un faible taux d'humidité de l'air diminuent passablement la dégradation [4].

L'ajout du jute favorise le phénomène d'adsorption d'eau et grâce à sa composition chimique (les hémicelluloses, la cellulose et la pectine) qui présente de nombreux groupement hydroxyles attribuant au jute le caractère hydrophile [72].

Ce qui concorde avec l'objectif du travail, qui est de réunir les conditions favorisant la dégradation du PLA en premier lieu, ensuite la fragmentation de la matrice PVC.

Chapitre IV

Technique d'analyse utilisée

IV.1. SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

La spectroscopie infrarouge dans le domaine de longueur d'onde de l'infrarouge moyen (entre 2.5 et 25 μm) sonde les vibrations intramoléculaires au sein de molécules sous forme solide, liquide ou gazeuse. Les modes de vibration actifs en infrarouge impliquent des variations de moments dipolaires dynamiques au sein du système étudié dans la gamme d'énergie transmise de nombre d'onde (4000 à 400 cm^{-1}).

La spectrométrie IRTF est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de l'interférogramme.

Le composant central de la plupart des spectrophotomètres IRTF est un interféromètre de Michelson, dont le schéma est donné en figure IV.1.

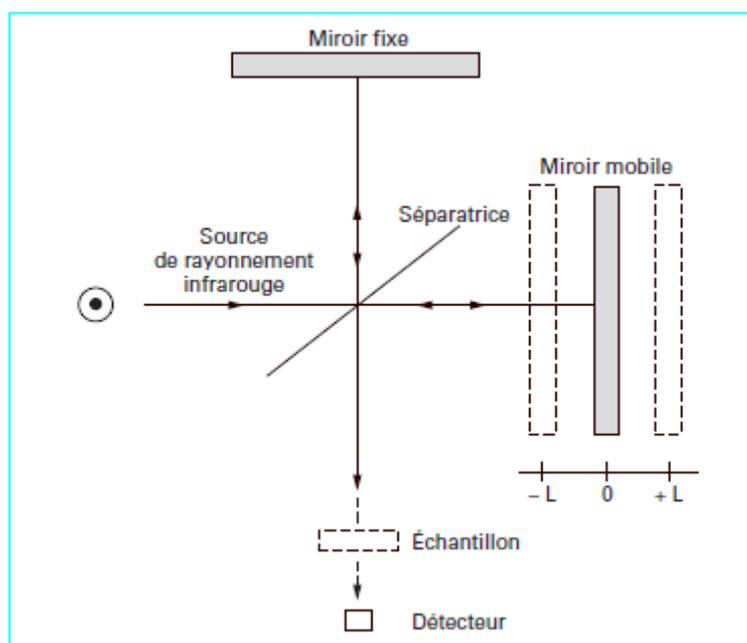


Figure IV.1 Schéma d'un interféromètre de Michelson

Ce type d'interféromètre est constitué de deux miroirs situés dans des plans perpendiculaires, l'un des deux miroirs étant fixe et l'autre se déplaçant à une vitesse constante. Une séparatrice est placée

entre ces deux miroirs. Ce miroir semi-transparent réfléchit 50 % de la lumière incidente vers le miroir

fixe et transmet 50 % vers le miroir mobile. Les faisceaux réfléchis par ces deux miroirs se recombinaient alors sur la séparatrice et sont réfléchis (50 %) vers le détecteur. En se recombinaient, les deux faisceaux créent des interférences, dont les caractéristiques dépendent de leur différence de marche. L'intensité I du signal reçu par le détecteur et mesurée en fonction de la différence de chemin optique x , constitue l'interférogramme $I(x)$ de la source (figure **IV.2**). La transformée de Fourier de l'interférogramme donne le spectre $I(s)$:

Dans la pratique, il faut tenir compte du fait que le déplacement du miroir mobile ne peut s'effectuer que sur une distance finie $\pm L$, ce qui a pour effet de limiter la résolution $\Delta\sigma$ à une valeur $\Delta\sigma = 1/L$.

La spectrométrie IRTF présente plusieurs avantages par rapport à la spectrométrie classique

- le rapport signal/bruit est amélioré d'un rapport égal à la racine carrée du nombre d'éléments spectraux mesurés ;
- le gain de luminosité par rapport aux monochromateurs est important ;
- la précision en fréquences est extrêmement bonne en raison de la présence d'un laser He-Ne nécessaire à l'échantillonnage des données.

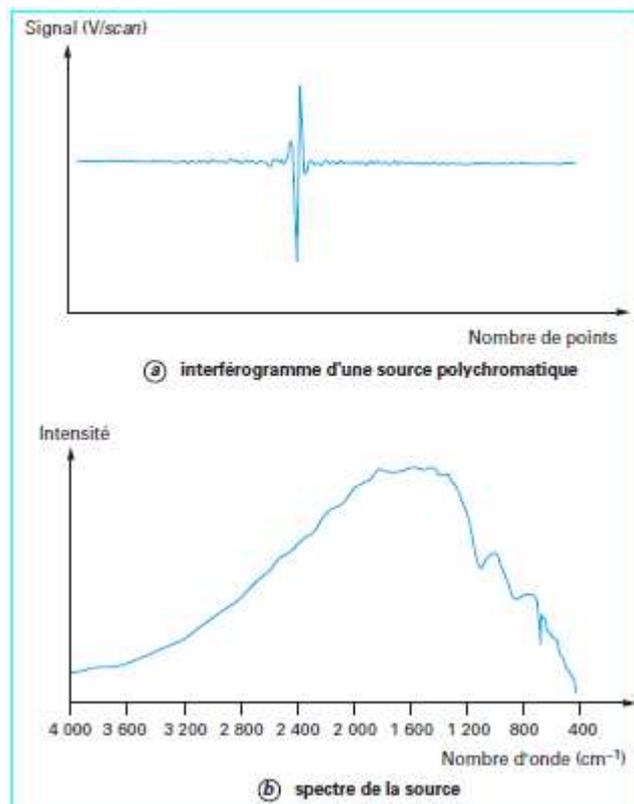


Figure IV.2. Analyse par spectrométrie IRTF

Les sources infrarouges utilisées en spectrométrie IRTF sont identiques pour la plupart à celles utilisées en spectrométrie classique.

Les interféromètres peuvent être de plusieurs types : interféromètre de Michelson déjà décrit plus haut, interféromètre de Genzel, interféromètre « Transept », paires de miroirs.

Le mouvement du miroir mobile (ou de son équivalent) permet de créer la différence de trajet optique entre les faisceaux. Il existe plusieurs types de montages permettant le déplacement du miroir (glissières assistées par coussin d'air, système pendulaire...).

Le type de détecteur utilisé dépend des applications envisagées. Le choix est guidé par un ensemble de critères : domaine spectral d'utilisation, sensibilité, domaine de linéarité, temps de réponse, contraintes de refroidissement... Les détecteurs qui, classiquement, équipent les appareils commerciaux travaillant dans le domaine de l'infrarouge moyen sont de type pyroélectrique (DTGS : sulfate de triglycine deutériée) ou de type photoconducteur (MCT : tellure de mercure-cadmium).

Domaines d'applications:

Le développement de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet d'occuper une place de choix, en particulier dans le domaine de l'analyse et de la caractérisation des matériaux polymères ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

— *la structure chimique des macromolécules et la composition du polymère* : identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés ;

— *les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules* [73].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- **Informations qualitatives**

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques présents [74].

- **Informations quantitatives**

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur [74,75].

IV.2. OBSERVATION MICROSCOPIQUE

Le microscope optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement) et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Il est utilisé pour examiner l'état de surface des polymères avant et après vieillissement.

Pour cette observation on a utilisé un microscope optique de type OPTIKA muni d'un logiciel d'analyse « OPTIKA View » qui permet de lire, de traiter et de sauvegarder les images sur le micro-ordinateur (figure IV.2).



Figure IV.3 *Microscope optique de type OPTIKA. (ENP, laboratoire de métallurgie).*

Chapitre V

Méthodologie expérimentale

V.1. PRODUITS UTILISES

V.1.1. la résine de PVC

Shintech SE 1200 grade 1 est une résine de PVC produite par la société Américaine INC-USA, polymérisée en suspension, de masse volumique 0,509-0,520 g/cm³ et de valeur K-wert 71 [76].

V.1.2. Le PLA

Le produit Natureworks LLC est une résine thermoplastique de PLA, produite par la société Américaine NatureWork [77].

V.1.3. Le plastifiant

Le plastifiant utilisé dans la préparation des différentes formulations est fourni par la société générale des plastifiants (Tunisie). Il s'agit du dioctyle phtalate (DOP) masse molaire 390,6 g/mol [78].

La formule chimique du plastifiant utilisé est la suivante :

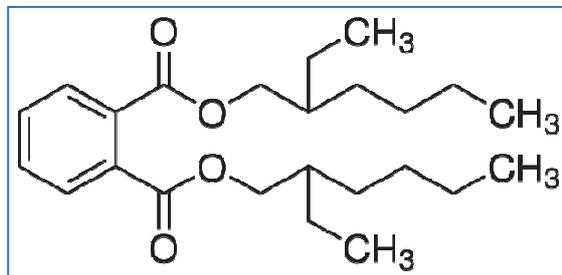


Figure V.1: *di-octyle phtalate (DOP)*

V.1.4. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant

Les stabilisants thermiques et le lubrifiant utilisés dans la préparation des différentes formulations sont regroupés dans le tableau V.1.

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

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Stabilisants thermiques	Complexe calcium-zinc		Reapak BCV/3037	BETAQUIMICA Espagne	Poudre Blanche
	Huile de soja époxydée			Henkel (Allemagne)	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide Stéarique	$\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_{16}\text{-COOH}$	Stéarine JOS	Henkel (Allemagne)	Ecailles blanches

V.2. FORMULATION REALISEE ET MODE DE PREPARATION

Le tableau VI.2 regroupe les formulations réalisées :

Quatre formulation plastifiées F1, F2, F3, F4.

Les composite ont été préparé dans un HaakeRheomixPolydrive R 600/610 (un mélangeur) à 160°C à une vitesse de 150rpm pour 6min.

Les échantillons. Chauds mélangés étaient moulés par compression dans une presse hydraulique chauffée électriquement, la procédure à haute pression implique un préchauffage à 175 °C pendant 10 minutes, suivi par la compression pendant 4 min à la même température.

Tableau V.2: Les formulations réalisées (% en poids).

CODE	PVC	PLA	COMPLEXE	ACIDE	HSE	JUTE
			CA/ZN	STEARIQUE		
F1	90	10	6	3	5	0
F2	90	10	6	3	5	2
F3	90	10	6	3	5	4
F4	90	10	6	3	5	6

Les additifs sont basés sur le poids total du PVC dans toutes les compositions.

V.3. MODE OPERATOIRE

V.3.1. Description des essais

V.3.1.1. Etude du comportement des échantillons dans le sol

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

Dans les expérimentations sur le sol en laboratoire, on utilise généralement un sol «naturel» qui contient du sable, du limon, de l’argile et de la matière organique. Ce sol est tamisé avant utilisation. Les particules doivent avoir une taille inférieure à 2 mm.

Des éprouvettes de dimensions de (15mm x 13mm x 1mm) ont été enfouies dans des récipients contenant 1,3 Kg du sol [79].

Dans notre cas, nous avons pris un sol, qui a été prélevé auprès d’un terrain agricole situé à quelque Km de l’Institut National d’Agronomie (INA). Le sol à un rapport C/N= 10,47 qui répond au critère de validité qui est compris entre 10/1 et 40/1. Il a été laissé à l’air libre, broyer et tamisé avec un tamis de 2 mm.

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

Les tests d'enfouissement ont été menés sur 4 matériaux tests de formulations différentes, pendant quatre mois (Mars-Mai). Un prélèvement de chaque formulation, et chaque milieu a été effectué chaque 10 jour.

V.3.1.2. Etude du comportement des échantillons dans l'eau

Des éprouvettes de dimensions de (13mm x 10mm x 1mm) ont été découpées dans chaque plaque et placées dans des tubes contenant chacun 20 ml d'eau de pluie. L'essai est réalisé dans une étuve à 25 ± 2 °C et 50 ± 2 °C. La durée de chaque expérience est de deux mois. Des prélèvements réguliers ont été effectués tous les dix jours. Les éprouvettes ont été pesées avant et après immersion pour suivre la variation de masse. Pour cela, une balance de marque SARTORIUS a été utilisée. La précision est de 0,001 g. Les différents échantillons ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

V.3.2. Méthodes d'analyses

V.3.2.1. Le taux de Variation de masse

Le taux de variation de masse a été déterminé par l'équation V.1

$$\tau(\%) = \frac{mt - m0}{m0} \times 100 \dots \dots \dots (V.1)$$

- (m0) représente la masse initiale de l'échantillon ;
- (mt) représente la masse de l'échantillon prélevé au temps t après essuyage.

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le sol ou hydrolyse dans l'eau de pluie, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du liquide (eau) dans les échantillons.

V.3.2.2. Evolution 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 [80].

Pour déterminer le pH, on prélève un échantillon de 20g du sol qu'on induit dans un bécher contenant 50 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 10 minutes, on laisse décanter la terre pendant 15minutes, et on introduit la sonde du pH-mètre à l'interface sol-eau.

Et l'eau de pluie ou les échantillons sont mises, le pH est calculé directement.

V.3.2.3. Carbone organique totale (C.O.T)

Le carbone de la matière organique du sol est oxydé à chaud par un excès de bichromate en milieu sulfurique. L'excès de bichromate est dosé en retour par une solution de sel de Mohr [80]. Le mode opératoire est décrit en annexe.

V.3.2.4. Azote total (méthodes de KJELDAHL)

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

On l'entraîne alors par distillation pour le recueillir dans une solution d'acide borique. On mesure la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mener et maintenir la solution borique à son pH initial [80]. Le mode opératoire est décrit en annexe.

V.3.2.5. Phosphore assimilable (méthode Olsen)

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

Dans un milieu contenant le complexe phospho-molybdique et en présence d'acide ascorbique, la chaleur provoque le développement d'une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en orthophosphates) [80]. Le mode opératoire est décrit en annexe.

V.3.2.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une technique d'identification des polymères et de leurs additifs. L'analyse des spectres infrarouges permet, de voir si 'il y a apparition ou disparition de nouvelles bandes, de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migré et de faire une estimation semi-quantitative de leur migration par le calcul des rapports d'absorbances.

- Préparation des films

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

Une masse de $0,05 \pm 0,01$ g d'échantillon a été dissoute dans 4 ml de tétrahydrofurane (THF). La solution obtenue est étalée sur un verre de montre sous forme de film très fin et séchée à une température ambiante pendant quelques heures [57].

- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

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

Chapitre VI

Résultats et Interprétations

VI.1 ETUDE DU COMPORTEMENT DES FORMUATION DANS L'EAU

VI.1.1. Taux de variation de masse

Les tableaux VI.1, VI.2, VI.3 et VI.4 illustrent l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps. Nous constatons, globalement, une augmentation de ce paramètre en fonction du temps, ce qui signifie la pénétration de l'eau de pluie dans les éprouvettes en PVC/PLA/Jute, cette absorption d'eau est liée au pourcentage de jute, qui entraîne par la suite la migration des additifs. De plus il peut être noté, que Les variations de masse sont plus importantes à 50 °C qu'à 25 °C. Ceci est directement lié au fait que la température augmente la mobilité des molécules et favorise leur migration [81,79].

Le tableau VI.1 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F1 en fonction du temps.

Temps (jours)	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 50°C
10	0.006	0.010
20	0.018	0.120
30	0.039	0.097
40	0.045	0.029
50	0.030	0.019
60	0.026	0.012

Le tableau VI.2 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F2 en fonction du temps.

Temps (jours)	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 50°C
10	0.004	0.080
20	0.005	0.135
30	0.022	0.176
40	0.026	0.257
50	0.030	0.260
60	0.029	0.280

Le tableau VI.3 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F3 en fonction du temps.

Temps (jours)	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 50°C
10	0.003	0.062
20	0.012	0.126
30	0.020	0.190
40	0.028	0.243
50	0.027	0.280
60	0.026	0.328

Le tableau VI.4 : Evolution du taux de variation de masse des éprouvettes F4 en fonction du temps.

Temps (jours)	Dans l'eau à 25°C	Dans l'eau à 50°C
10	0.003	0.080
20	0.012	0.123
30	0.022	0.178
40	0.032	0.217
50	0.023	0.231
60	0.028	0.274

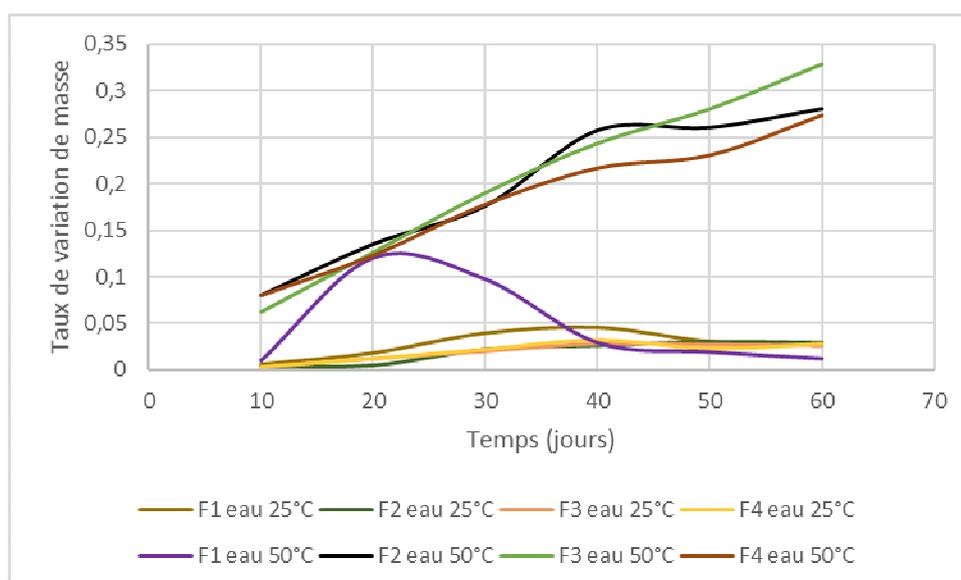


Figure VI.1 : le taux de variation de masse des formulations dans l'eau de pluie à 25 et 50°C en fonction du temps

VI.1.2. Evolution du pH

Les tableaux VI.5 et VI.6 illustrent la variation du pH des différents échantillons en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C et 50 °C. Nous constatons globalement, que le pH diminue en fonction du temps. Cette diminution est expliquée par la migration des additifs présents dans les éprouvettes de PVC/PLA/Jute, en particulier les acides gras (HSE), PLA et l'acide stéarique. La diminution est plus importante à 50 °C qu'à 25 °C ce qui

confirme les résultats de la variation de masse. Nous remarquons aussi que le pourcentage de jute joue un rôle dans la résistance à l'hydrolyse.

Tableau VI.5 : Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25°C.

Temps (jour)	F1	F2	F3	F4
0	7.62	7.62	7.62	7.62
10	7.32	7.45	7.49	7.50
20	7.01	7.24	7.29	7.32
30	6.57	6.89	6.90	6.93
40	6.32	6.63	6.54	6.85
50	6.09	6.34	6.37	6.57
60	5.95	6.11	6.26	6.25

Tableau VI.6 : Evolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 50°C.

Temps (jour)	F1	F2	F3	F4
0	7.62	7.62	7.62	7.62
10	5.09	6.23	6.56	6.76
20	4.13	5.47	5.43	5.67
30	3.57	4.18	4.25	4.85
40	3.32	3.89	4.01	4.15
50	3.17	3.69	3.85	4.02
60	3.02	3.57	3.67	3.87

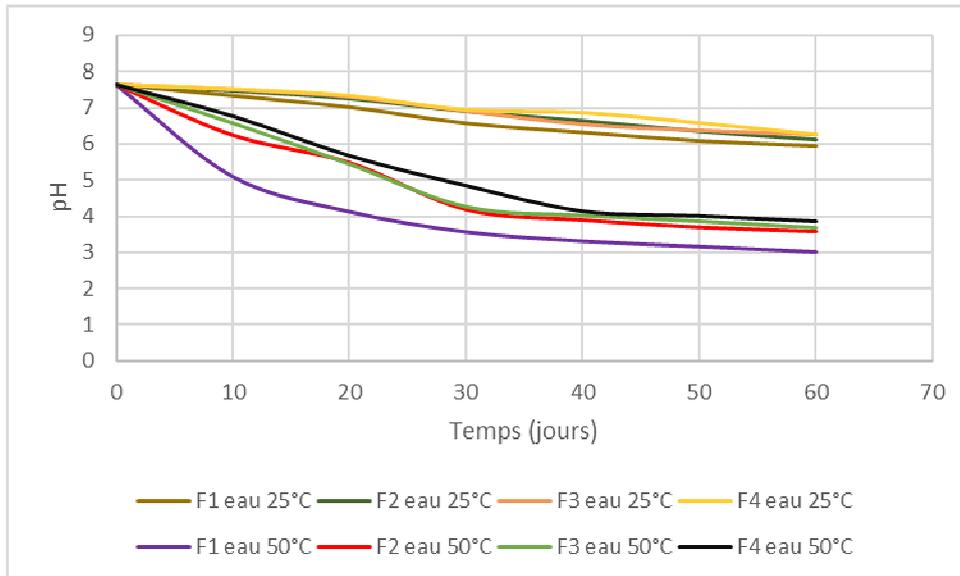


Figure VI.2 : L'évolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de pluie à 25 et 50°C

VI.1.3. Analyse des échantillons par spectroscopie IRTF :

VI.1.3.1. caractérisation préliminaire du PVC, PLA et des autres additifs

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

La figure VI.1 représente le spectre infrarouge du PVC. Les principales bandes qui le caractérisent sont illustrées dans le tableau VI.7.

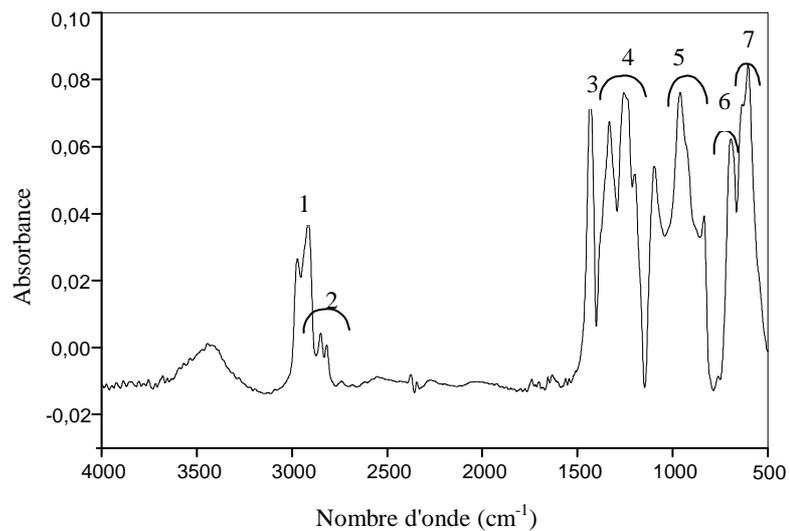


Figure VI.3 : Spectre infrarouge du PVC seul

Tableau VI.7: Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul

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

- **complexe du zinc et du calcium**

La figure VI.2 représente le spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau VI.8.

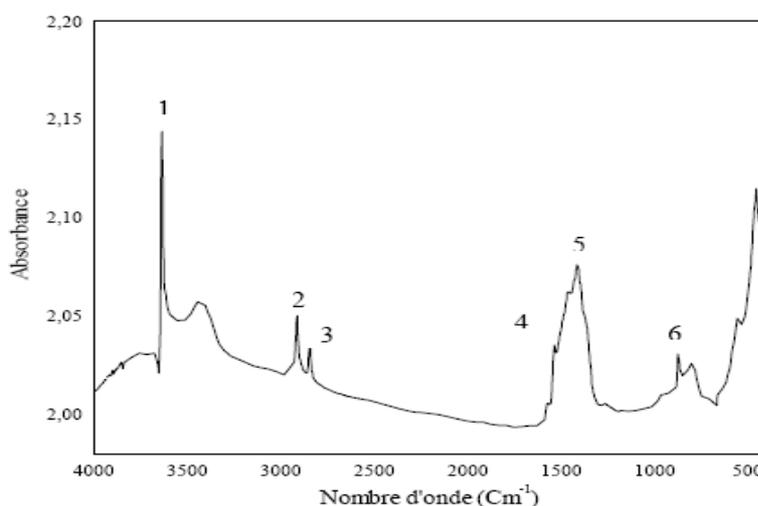


Figure VI.4 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

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

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

- **L'acide stéarique**

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VI.3 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau VI.9.

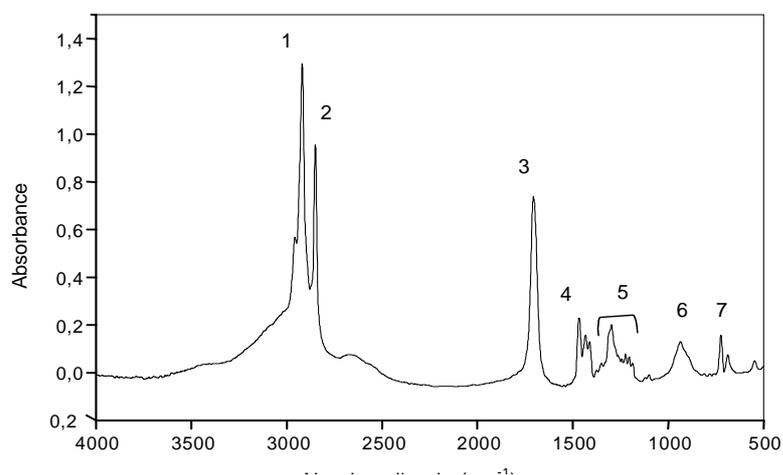


Figure VI.5 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

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

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

- **Le plastifiant**

La figure VI.4 représente le spectre infrarouge du DOP et le tableau VI.10 regroupe ces principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature.

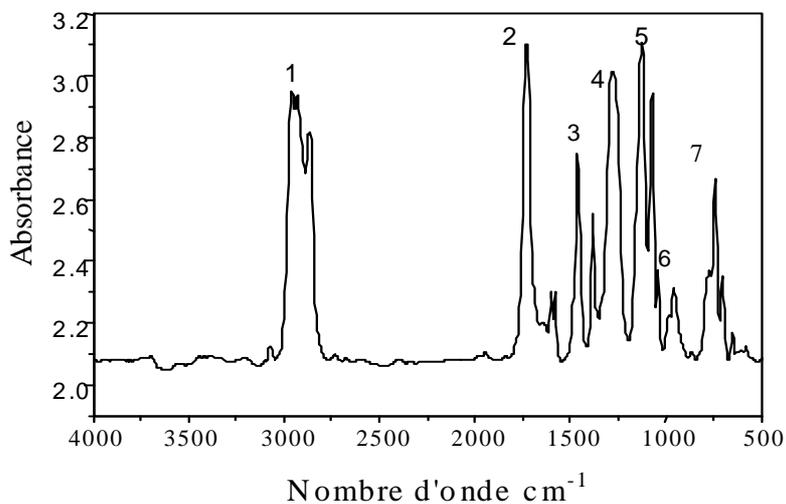


Figure VI.6 : Spectre infrarouge du DOP

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

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

• le PLA

La figure VI.5 représente le spectre infrarouge du PLA et le tableau VI.11 regroupe leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature.

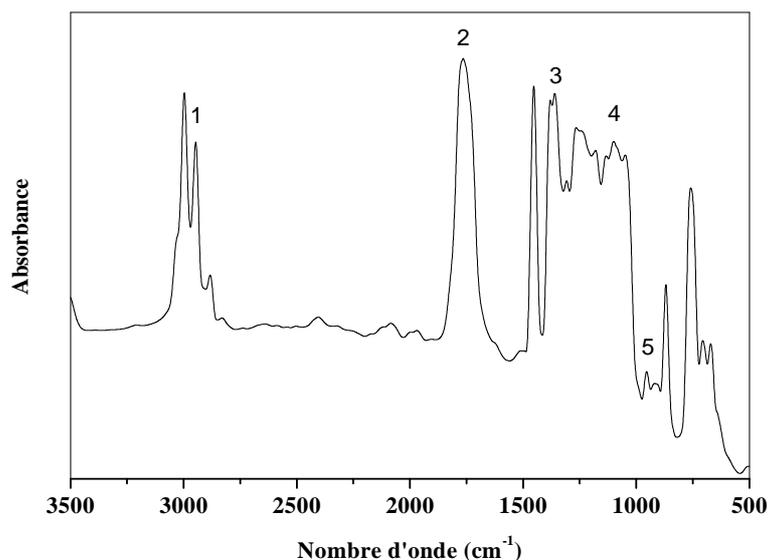


Figure VI.7 : Spectre infrarouge du PLA

Tableau VI.11: Groupements fonctionnels caractéristiques du PLA

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

- **mélange du PVC avec les différents additifs**

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

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

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

VI.1.4. Caractérisation spectroscopique après immersion dans l'eau de pluie

Les figures VI.6, VI.7, VI.8, VI.9, VI.10, VI.11, VI.12 et VI.13 représentent les spectres infrarouges des échantillons de PVC/PLA/Jute après contact avec l'eau de pluie à 25°C et à 50°C.

Afin de voir les modifications subies par chaque échantillons, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs (tableaux VI.13 et VI.14), en prenant comme référence la bande CH₂ du PVC à 1436 cm⁻¹. L'analyse de l'évolution de ces bandes en fonction du temps permet de voir que les rapports d'absorbances ont variés dans le cas de toutes les formulations. Ces variations sont liées à l'action de l'eau sur les échantillons.

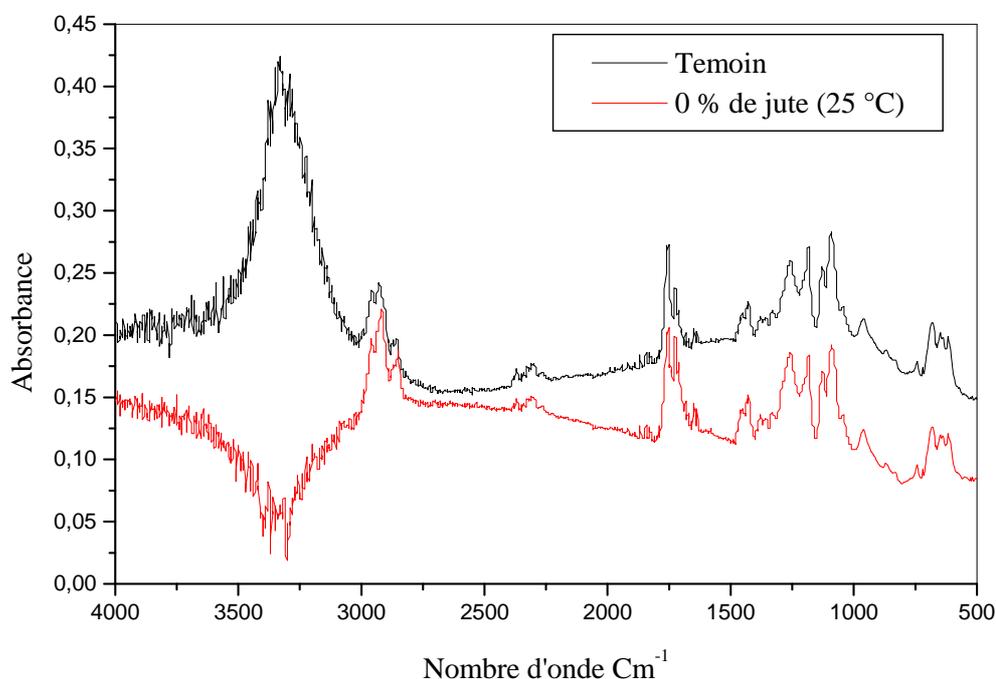


Figure VI.8 : Spectres infrarouges de F1 en fonction du temps

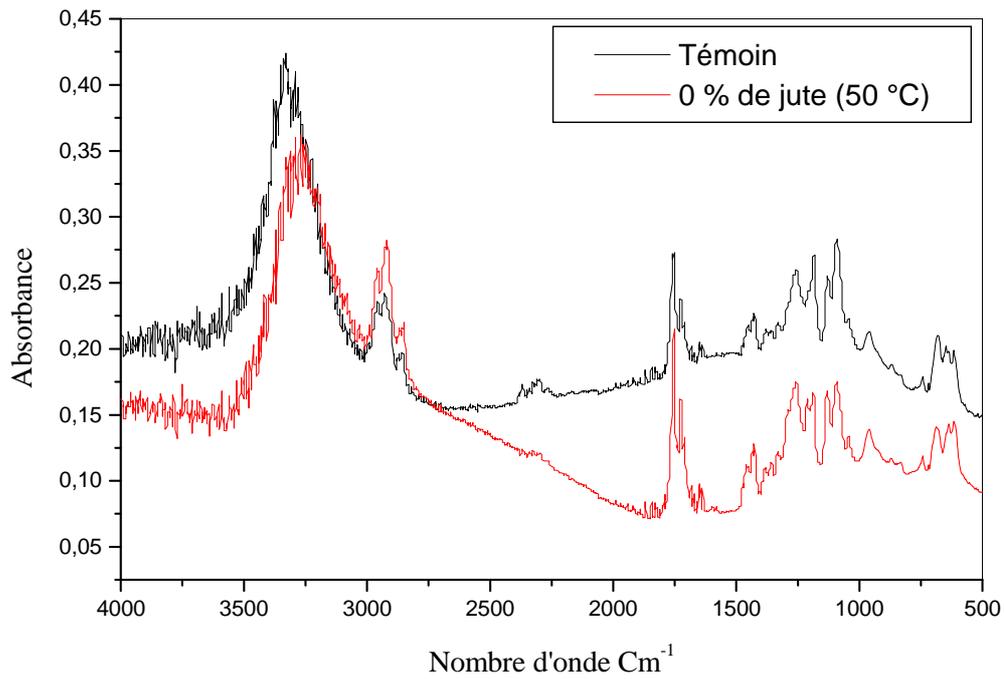


Figure VI.9 : Spectres infrarouges de F1 en fonction du temps

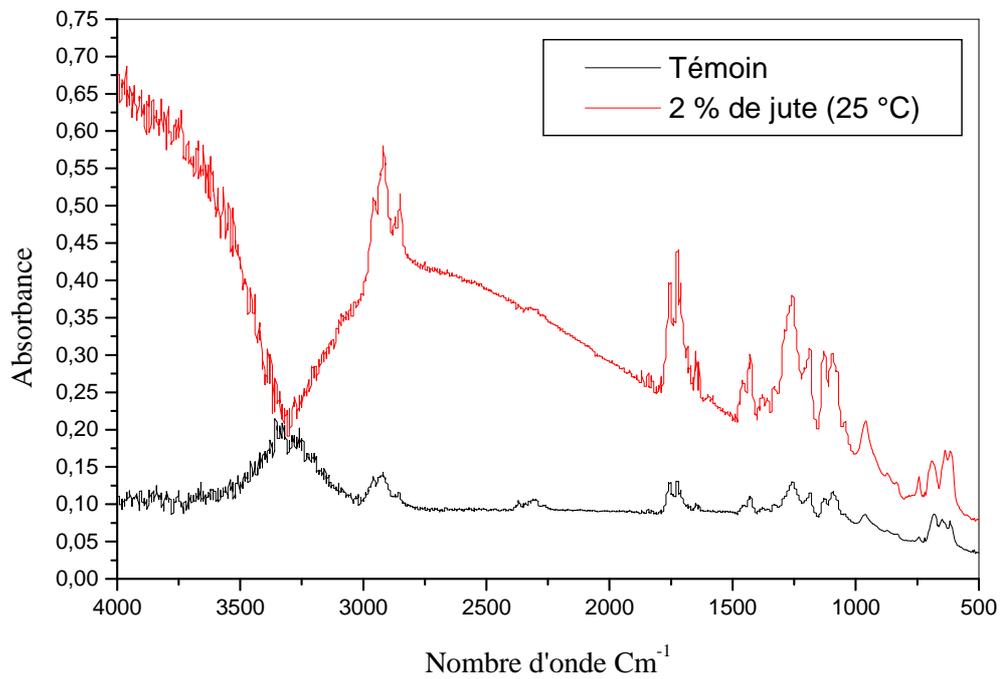


Figure VI.10 : Spectres infrarouges de F2 en fonction du temps

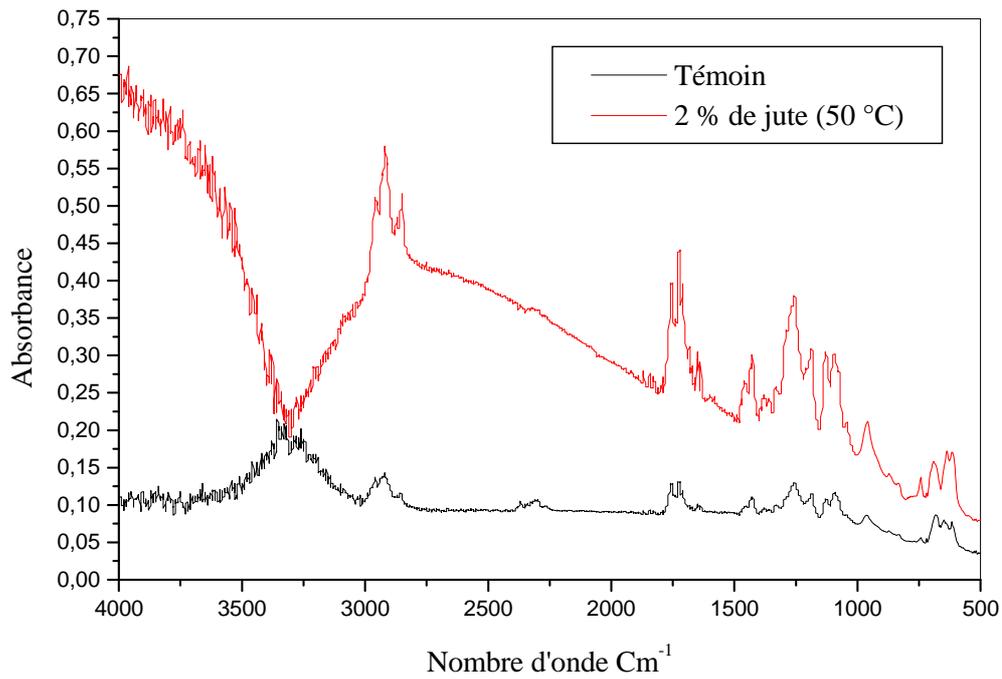


Figure VI.11 : Spectres infrarouges de F2 en fonction du temps

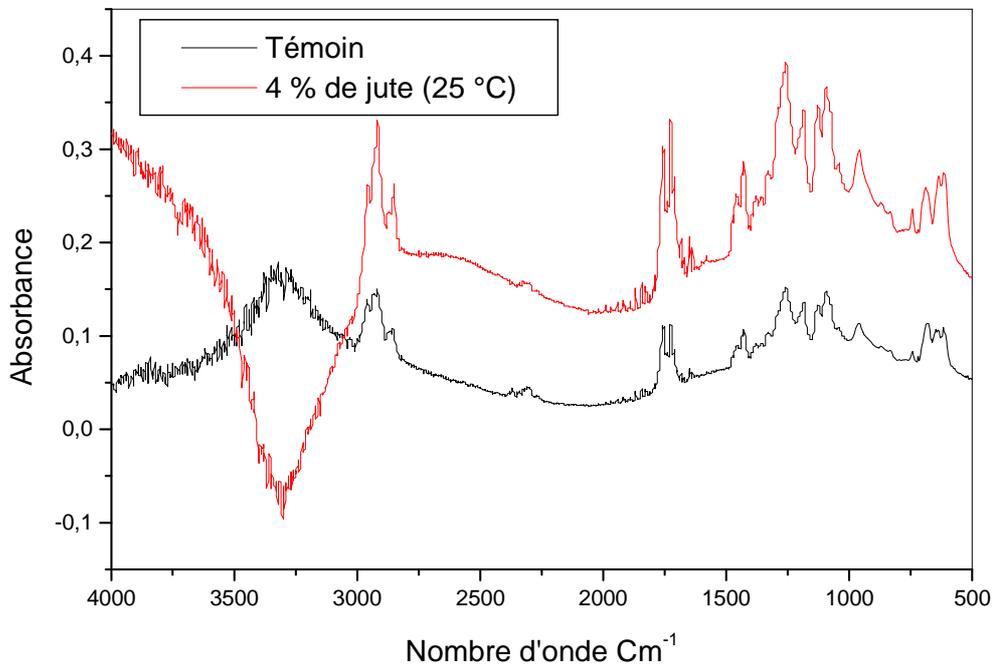


Figure VI.12 : Spectres infrarouges de F3 en fonction du temps

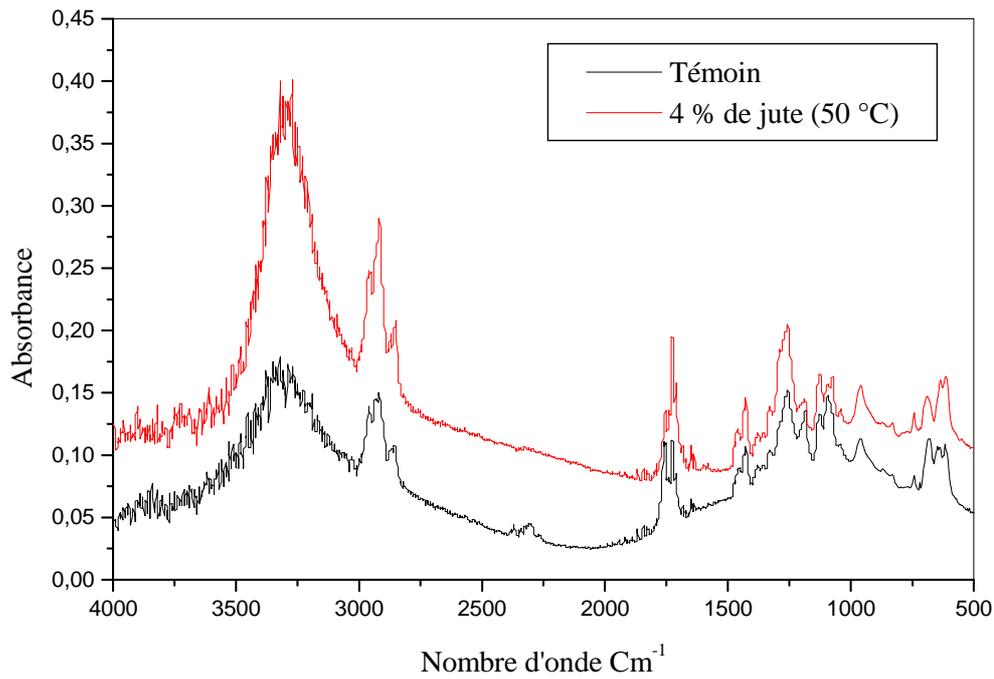


Figure VI.13 : Spectres infrarouges de F3 en fonction du temps

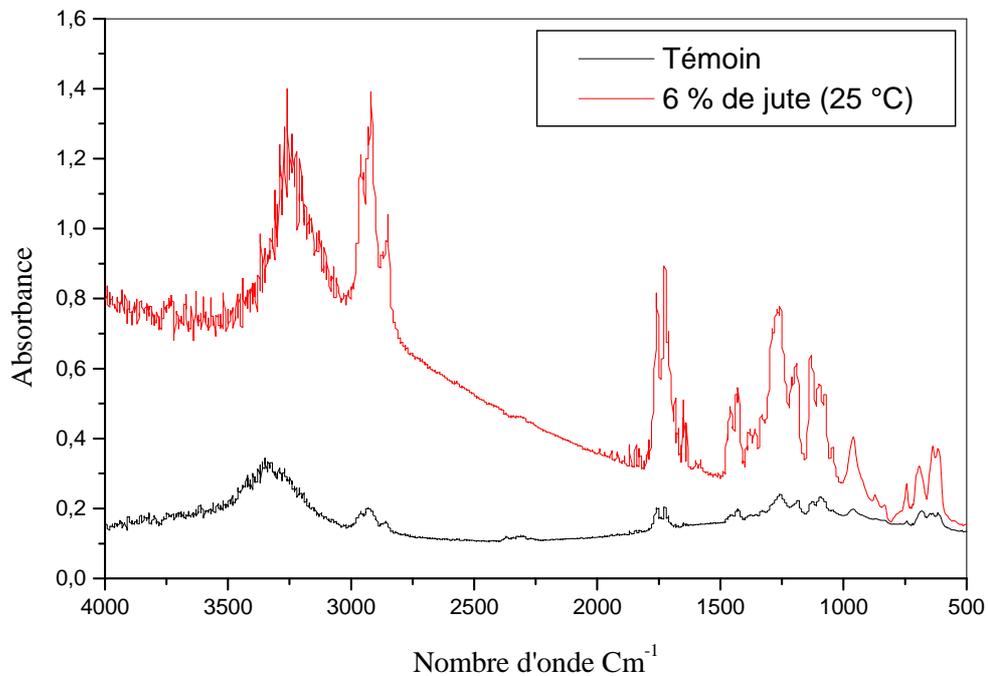


Figure VI.14 : Spectres infrarouges de F4 en fonction du temps

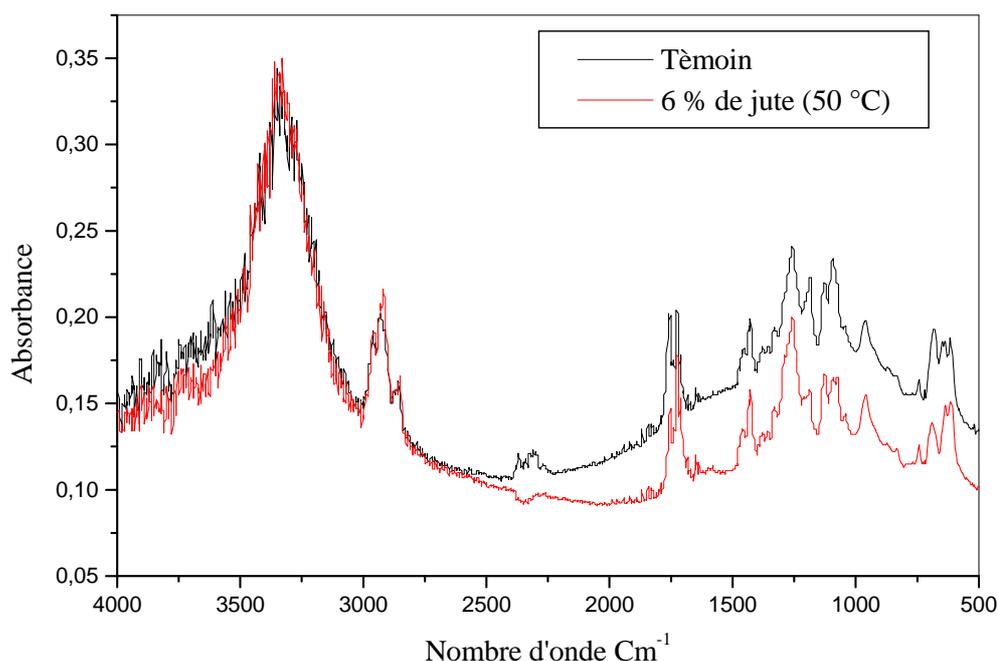


Figure VI.15 : Spectres infrarouges de F4 en fonction du temps

Tableau VI.13 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 60 jours d'immersion dans l'eau de pluie à 25 °C.

	A1739/A1436		A1460/A1436		A1339/A1436		A1130/A1436	
	t = 0 jours	t = 60 jours						
F1	1,052	1,30	0,947	0,986	0,96	0,958	1,22	1,30
F2	1,127	1,48	1,59	0,89	0,864	0,866	1,03	1
F3	1,026	1,168	0,84	0,89	0,946	0,948	1,3	1,23
F4	1,126	1,598	0,919	0,902	1,005	0,881	1,227	0,976

Tableau VI.14 : Rapports d'absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 60 jours d'immersion dans l'eau de pluie à 50 °C.

	A1739/A1436		A1460/A1436		A1339/A1436		A1130/A1436	
	t = 0 jours	t = 60 jours						
F1	1,052	0,144	0,947	0,931	0,96	0,961	1,22	1,35
F2	1,127	1,46	1,59	0,896	0,864	0,853	1,03	1,006
F3	1,026	1,365	0,84	0,841	0,946	0,986	1,3	1,137
F4	1,126	1,119	0,919	0,861	1,005	0,93	1,227	1,45

VI.2. ETUDE DU COMPORTEMENT DES FORMULATIONS DANS LE SOL

Les tableaux VI.15 et VI.16 regroupent, respectivement les différentes caractéristiques et la composition du sol utilisé

Tableau VI.15: Les caractéristiques du sol utilisé.

Profondeur	(0 à 20) cm
pH eau	7.91
Carbone organique	2.20 %
Matière Organique	3.80 %
Azote total	0.21 %
Le rapport carbone/azote (C/N)	10.47
Phosphore totale: P ₂ O ₅ totale	0.07 %
Phosphore assimilable: P ₂ O ₅	83.33 ppm

Tableau VI.16: Composition du sol utilisé.

Composé	Pourcentage (%)
Argile	20
Limon fin	11.66
Limon grossier	15.27
Sable fin	17
Sable grossier	34.51

Le sol utilisé a des caractéristiques d'un sol agricole, qui présente de bonnes caractéristiques de matière organique et d'azote (rapport C/N) ; qui est de l'ordre de 100/10 [82].

VI.2.1. Taux de variation de masse

Le tableau VI.17 illustre l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Nous constatons globalement, que le taux de variation de masse diminue en fonction du temps d'enfouissement dans le sol ce qui explique la migration des différents additifs.

Tableau VI.17: Evolution du taux de variation de masse des différentes éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Temps (jours)	F1	F2	F3	F4
10	0.0040	0.0043	0.0018	0.0028
20	0.0020	0.0030	0.0012	0.0019
30	0.0012	0.0014	0.0010	0.0013
40	0.0007	0.0010	0.0008	0.0010
50	- 0.0008	0.0004	0.0000	-0.0008
60	- 0.0005	0.0002	- 0.0010	- 0.0015

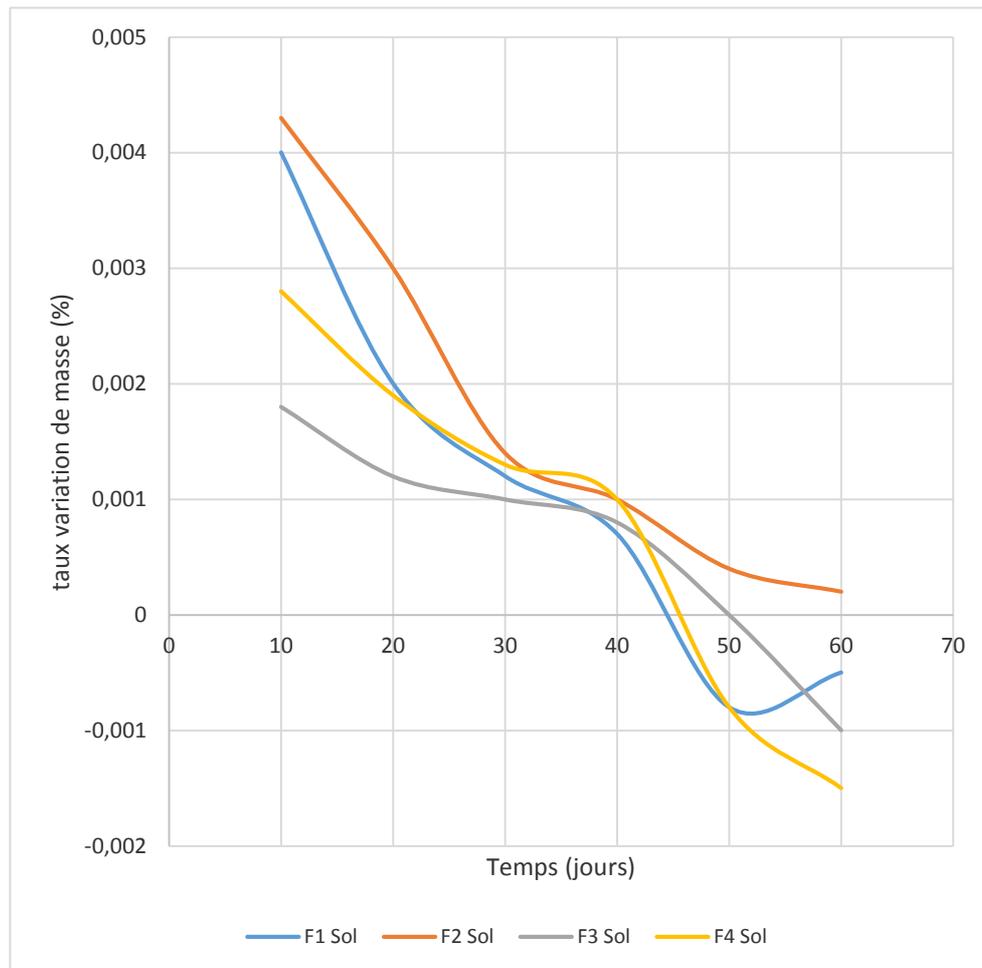


Figure VI.16 : Evolution du taux de variation de masse des différentes éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

VI.2.2. Evolution du pH

Le tableau VI.18 illustre la variation du pH des différents échantillons en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Nous remarquons que le pH du sol diminue en fonction du temps. Cette diminution est expliquée par la migration des additifs présents dans les éprouvettes de PVC/PLA/Jute, en particulier les acides gras (HSE), PLA et l'acide stéarique.

Tableau VI.18 : Evolution du pH du sol en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Temps (jour)	F1	F2	F3	F4
0	7.89	7.91	7.91	7.90
10	7.65	7.78	7.81	7.90
20	7.45	7.69	7.79	7.88
30	7.34	7.60	7.65	7.86
40	7.19	7.54	7.60	7.83
50	7.08	7.51	7.59	7.81
60	6.96	7.47	7.52	7.81

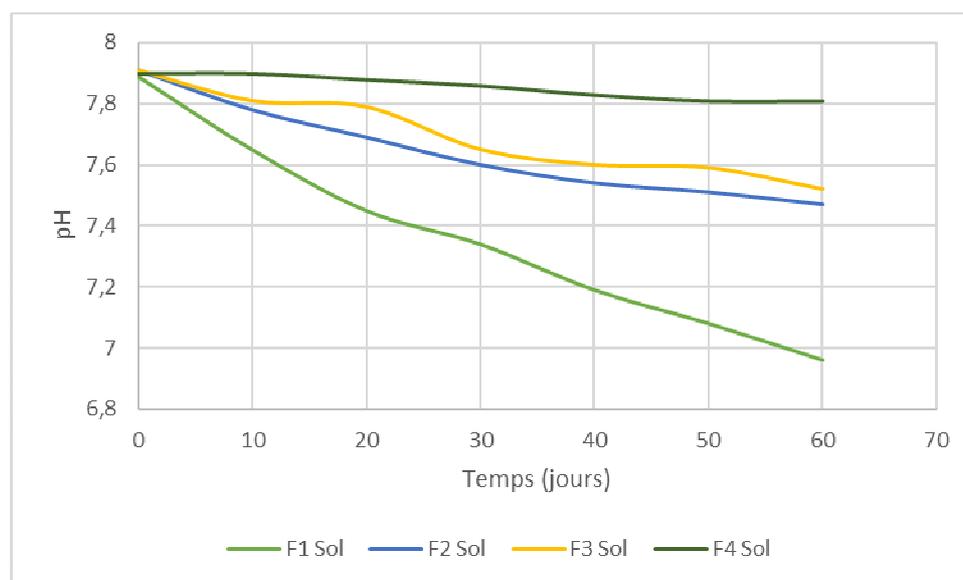


Figure VI.17 : Evolution du pH du sol en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

VI.2.3. Caractérisation spectroscopique après enfouissement dans le sol :

Les figures VI.14, VI.15, VI.16 et VI.17 représentent les spectres infrarouges des échantillons de PVC/PLA/Jute après enfouissement dans le sol. Afin de voir les modifications subies par chaque échantillon, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances des différents additifs (tableau VI.19) en prenant comme référence la bande CH₂ du PVC à 1436 cm⁻¹. L'analyse de l'évolution de ces bandes en fonction du temps permet de voir que les rapports

d'absorbances ont varié dans le cas de toutes les formulations. Ces variations pourraient être liées aux produits de biodégradation des additifs présents [83]. De plus, il peut être noté que les variations des rapports d'absorbances sont plus importantes dans le cas des formulations contenant 6 % du jute, ce résultat nous laisse dire que la présence du jute favorise le phénomène de biodégradation. Par ailleurs, nous constatons qu'il n'y a pas eu apparition de nouvelles bandes dues à des structures de type $X = Y = Z$ (X , Y , Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S), ce résultat nous laisse dire que le processus de biodégradation des différents échantillons est lent.

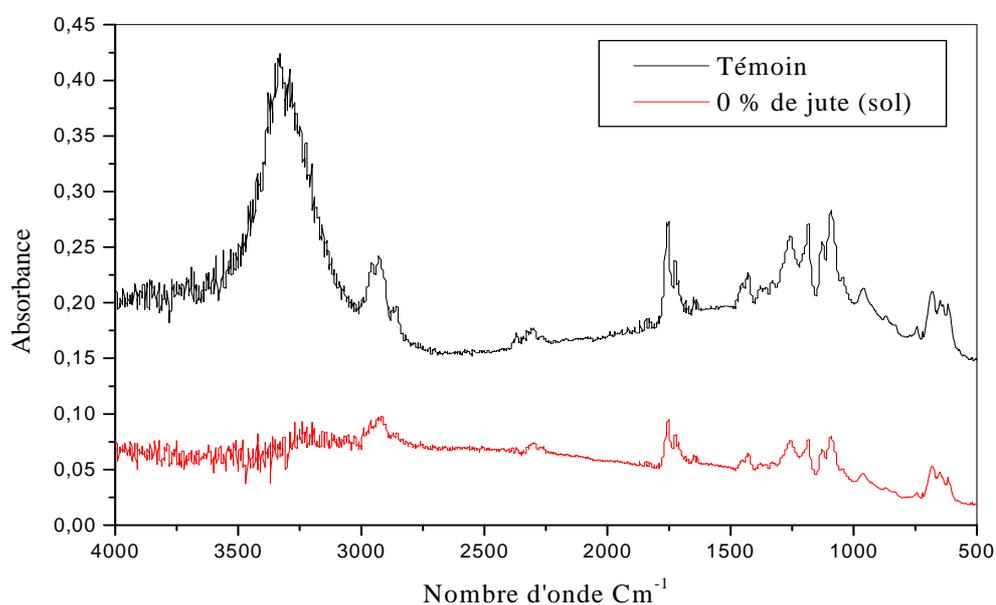


Figure VI.18 : Spectres infrarouges de *F1* en fonction du temps

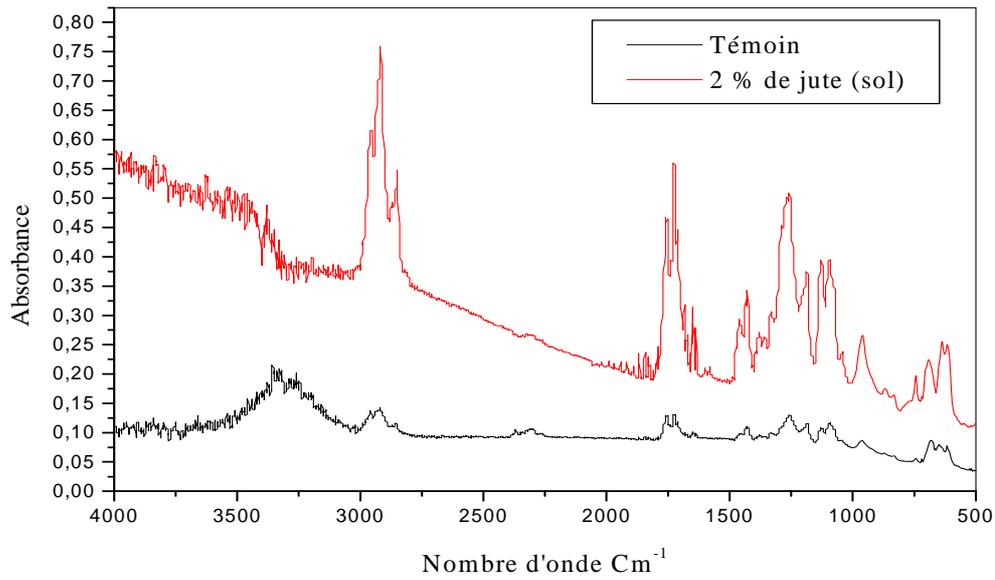


Figure VI.19 : Spectres infrarouges de F2 en fonction du temps

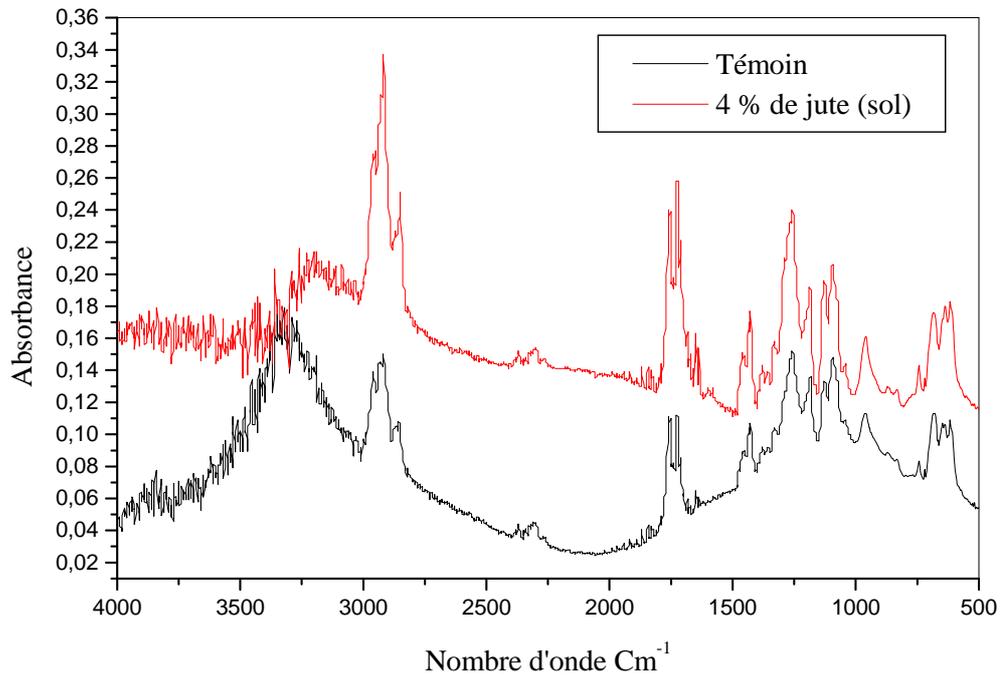


Figure VI.20 : Spectres infrarouges de F3 en fonction du temps

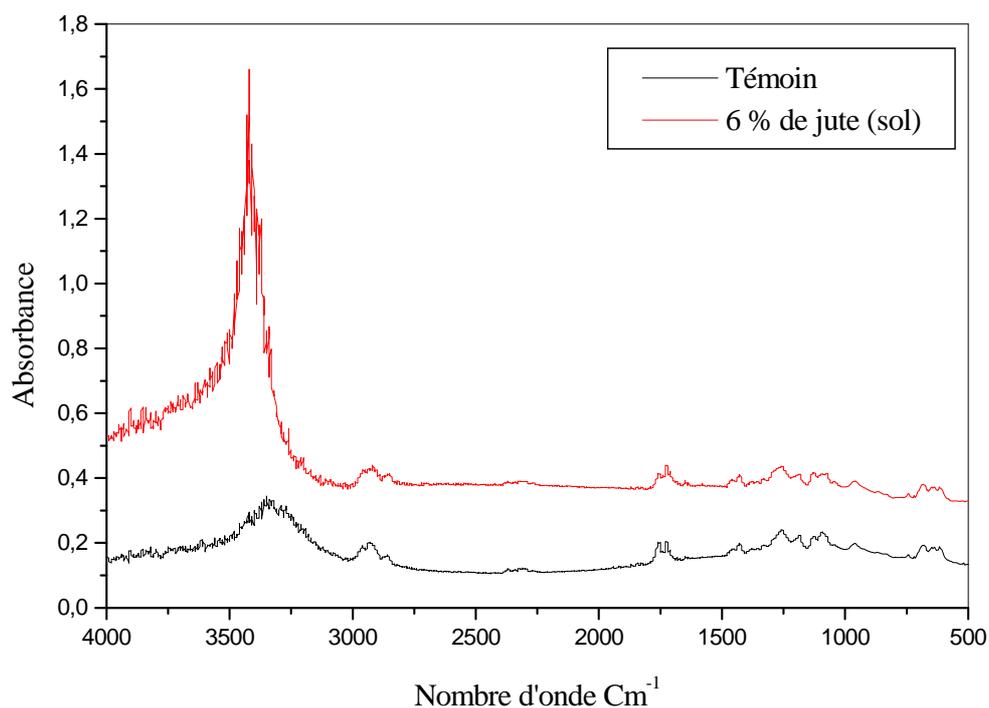


Figure VI.21 : Spectres infrarouges de F4 en fonction du temps

Tableau VI.19 : Rapports d’absorbances des différents additifs présents dans chaque formulation après 60 jours d’enfouissement dans le sol.

	A1739/A1436		A1460/A1436		A1339/A1436		A1130/A1436	
	t = 0 jours	t = 60 jours						
F1	1,052	0,910	0,947	0,862	0,96	0,853	1,22	0,954
F2	1,127	0,895	1,59	0,912	0,864	0,893	1,03	0,966
F3	1,026	1,149	0,84	1,177	0,946	1,162	1,3	1
F4	1,126	1,208	0,919	1,664	1,005	2,033	1,227	1,055

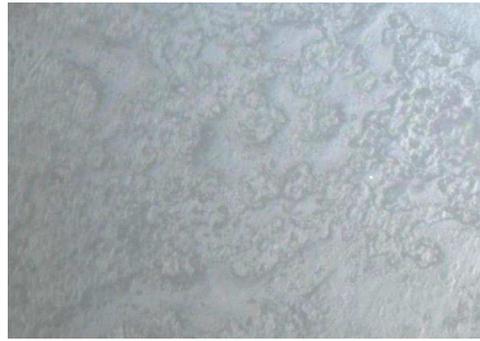
VI.2.4. Caractérisation morphologique

➤ Analyse par microscope électronique

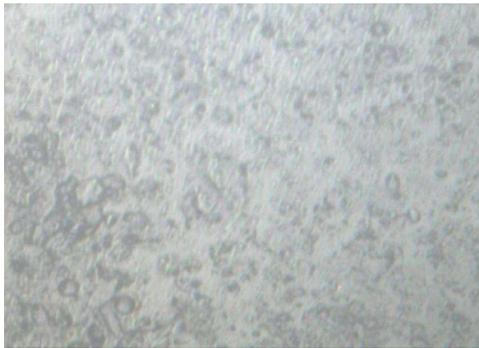
L'analyse des échantillons par microscope électronique (figure VI.18) des échantillons de PVC/PLA/Jute stabilisés par l'huile de soja époxydée après deux mois d'enfouissement dans le sol a montré qu'il n'y a pas eu de modifications morphologiques considérables. Ce résultat confirme que le processus de biodégradation des échantillons de PVC/PLA/Jute se produit lentement.



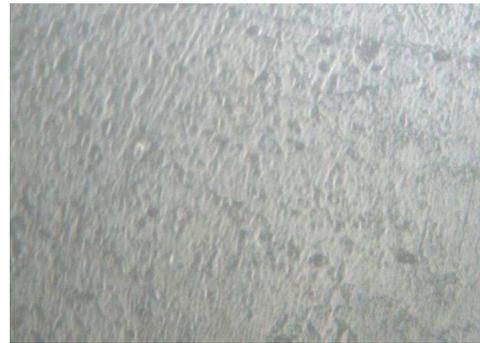
F1 (témoin)



F1 (2 mois)



F2 (témoin)



F2 (2 mois)



F3 (témoin)



F3 (2 mois)



F4 (témoin)



F4 (2 mois)

Figure VI.18 : Aspect morphologique des échantillons de PVC/PLA/Jute.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC), acide poly lactique (PLA) et Jute (fibre végétale) ont été réalisées et étudiées. Les additifs utilisés sont le di-octyle phtalate (DOP), l'huile de soja époxydée (HSE) et l'acide Stéarique.

L'étude a été réalisée en deux parties :

- Une étude du comportement dans le sol.
- Une étude du comportement dans l'eau de pluie (l'hydrolyse chimique).

L'étude nous a permis de tirer les conclusions suivant :

La variation de masse des différentes formulations PVC/ PLA dans le sol a augmenté au début du fait du pouvoir absorbant du jute, après 60 jours une légère diminution surtout pour les formulations F4 ;

Les photos obtenues par microscope optique ont bien montré qu'il n'y a pas eu de modifications morphologiques ce qui confirme que la dégradation est lente.

La variation de masse des différentes formulations dans l'eau de pluie a également présenté une augmentation en fonction du temps, cette augmentation est accentuée par l'élévation de la température.

L'évaluation du pH nous a montré une diminution en fonction du temps cette diminution est liée à la migration et/ou la biodégradation des additifs présents dans les éprouvettes de PVC, on remarque que cette diminution est plus importante dans l'eau à haute température que dans le sol, Les résultats montrent l'influence de la température sur l'hydrolyse du PLA.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des films de PVC en fonction du temps a révélé :

- Tous les rapports d'absorbances ont varié. Ces variations pourraient être liées aux produits de biodégradation des additifs présents, de plus, il peut être noté que les variations des rapports d'absorbances sont plus importantes dans le cas des formulations contenant 6 % du jute.

Il serait intéressant en vue d'approfondir cette étude de :

- Prolonge la durée d'étude ;
- Faire une étude approfondie d'interaction PVC/PLA/Jute/eau;
- D'approfondir le processus de dégradation et isolement des souches dégradantes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **HAAS J.** << Biopolymères entre substitution et nouveau matériau >>, magazine : 'Formule Verte' : pp. 22-25, N°3 (Octobre 2010).
- [2] **MELNICK RL** << Suppression of crial information in the IARC evaluation of DEHP>>, Int J Occup Environ Health 9(1):84-5(2003).
- [3] **U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES**, <<NTP-CERHR Monograph on the potential human reproductive and developmental effects of Butyl benzyl phthalate (BBP)>>, National Toxicology Program, Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction (NIH publication No. 03-4487) : 37 pp (2003).
- [4] **GUY CASTELAN**, <<Polymères biodégradables>>, Techniques de l'Ingénieur, bio4150 (2010).
- [5] **REGNAULT**, Annales 59 301 1835.
- [6] **PLASTICSEUROPE DEUTSCHLAND E.V.**, <<statistiques de consommation des ménages>>, études de marché (2004).
- [7] **J. P. TROTIGNON, J. VERDU**, <<Précis de matière plastique>>, Fernand Nathan, Paris, (1984).
- [8] **Z.HRUSKA, P. GUESNET, C.SALIN, et J.JCOUCHOUD**, <<poly chlorure vinyle ou PVC>>, technique de l'ingénieur, AM 3 325 V2, (2001).
- [9] **MERCIER (J.P.)**, <<Polymérisation des monomères vinyliques>>. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (épuisé) (1983).
- [10] **SITTIG ET MARSHALL**, <<Vinyl chloride and PVC manufacture. Process and environmental aspects>>. Noyes Data Corp, New York (1978).
- [11] **CHANDA, MANAS, ROY, SALIL K.**, <<Plastics technology handbook>>, CRC Press: pp 1-6 (2006).
- [12] **LIVRE VERT**, << Problèmes environnementaux du PVC >>, Commission des communautés européennes COM 469 (2000).
- [13] **FEUILLE (A.-M.)**, <<Normalisation des plastiques>>, A 3 505 (1996).
- [14] **OWEN (E.-D.)**, << Degradation and stabilization of PVC>>, Elsevier Applied Science Publishers Ltd (1984).
- [15] **CARETTE (L.)**, << Stabilisants>>. A 3 232 (1992).
- [16] **CARETTE (L.)**, <<Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs>>. A 3 236 (1993).
- [17] **VERRIER (P.)**, <<Plastifiants>> A 3 231 (1992).
- [18] **NAUDIN (C.A.) et CLOZZA (C.)**, << Charges>> A 3 220 (1987).
- [19] **DEFOSSE (R.)**, <<Colorants et pigments>> A 3 233 (1991).
- [20] **ECO-PROFILES OF THE EUROPEAN PLASTICS INDUSTRY**, << Polyvinyl chloride>>, data last calculated (2005).

- [21] **C. DUVAL**, <<Matières plastiques et environnement>>, édition DUNOD, paris (2004).
- [22] **DIPL.-ING. IVO MERSIOWSKY TUHH TECHNOLOGIE GmbH**, <<*The Behaviour of PVC in landfill, report on behalf of the European Commission DGXI*>>. Par « ARGUS in association with University Rostock-Prof. Spillmann, Carl Bro and Sigma Plan SA » et Contribution of postconsumer PVC products to lead inventory and landfilled waste (2001).
- [23] **GAUTRON (P.)**, <<Valorisation et recyclage des déchets>> A 3 830 (1993).
- [24] **T. ROTH, J. AEBISCHER, V. DUDLER, A. KUCHEN, H. ZIMMERSANN**, <<Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p. méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène>>, Mitt. Lebe. Hyg, 91: pp 131-145 (2000).
- [25] **Y.R. SHASHOUA**, << Corps de Barbie obtient collant pendant que le phtalate dibutylique émigre >>, Département de conservation, le musée national du Danemark (2004).
- [26] **F. DE CHAMPS**, << Plastique au contact de l'eau, des aliments et pour la santé >>, Techniques de l'ingénieur, AM 384 : pp 1-18 (1999).
- [27] **W.H. STARNES**, << Mechanistic aspects of the degradation and stabilisation of poly(vinyl chloride) >>, Bell laboratories, Murray Hill, New Jerzey, USA : 578 p (1983).
- [28] **J. L. FUGIT, J. L. TAVERDET, P. MAZELLIER**, << Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC >>, Ann. Fals. Exp. chim, 93 : pp 301-312 (2000).
- [29] **J.L. AUDIC, D. REYX, j.C. BROSSE, F. P. EPAILLARD**, << Nouvelle approche pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base de PVC >>, Ann. Fals. Exp. Chim, 93: pp 201-214 (2000).
- [30] **BLOUNT BC, MANORI JS, CAUDILL SP, NEEDHAM LL, PIRKLE JL, SAMPSON EJ, LUCIER GW, JACKSON RJ, BROCK JW**, <<Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population>>, Environ Health Perspect 108(10):979-982 (2000).
- [31] **HSDB: HAZARDOUS SUBSTANCES DATA BANK**, <<National Library of Medicine, Bethesda, Maryland, MICROMEDEX Inc., Greenwood Village, Colorado (2003).
- [32] **SOME INDUSTRIAL CHEMICALS**, <<IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans>>, Lyon, France. 77: 41-148 (2000).
- [33] **IPCS INTEGRATED RISK INFORMATION SYSTEM**. <<US Environmental Protection Agency>>Washington DC, MICROMEDEX Inc, Greenwood Village, Colorado (2003).
- [34] **IPCS INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY**, <<Environmental Health Criteria 131– Diethylhexyl phthalate>>, Organisation mondiale de la santé, Genève, 141 p (1992).
- [35] **IPCS : INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY**, <<Environmental Health Criteria 131 – Di-n-butyl phthlate>>, Organisation mondiale de la santé, Genève, 205 p (1997).
- [36] **VANDEN HEUVEL JP**, <<Peroxisome proliferator-activated receptors (PPARS) and carcinogenesis>>, Toxicol Sci 47(1): p 1-8 (1999).

- [37] **MELNIK RL**, <<Is peroxisome proliferation an obligatory precursor step in the carcinogenicity of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)?>>, Environ Health Perspect 109(5):437-442 (2001).
- [38] **MELNICK RL**, <<The IARC evaluation of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP): a flawed decision based on an untested hypothesis>>, Int J Occup Environ Health 8(3):284-6 (2002).
- [39] **MELNICK RL**, <<Suppression of crucial information in the IARC evaluation of DEHP>>, Int J Occup Environ Health 9(1):84-5 (2003).
- [40] **A. VIALA, A. BOTTA**, <<Toxicologie>>, Lavoisier, Pour la voie d'exposition, Paris, 1122p (2005).
- [41] **S. DEOUX**, <<l'écologie c'est la santé>>, éd. Frison-Roche, Paris, 539 p (1993).
- [42] **M. A. JACOBS, E. S. AMIN, N.O. FISHER**, <<Persistence of vinyl chloride in ground water at the Woodlawn landfill Superfund site, northeastern Maryland, USA>>, Environ. Geol, 52: pp 1253-1260 (2007).
- [43] **GROUPE DECEUNINCK**, << Protection de l'environnement >>, France, Avril (1999).
- [44] **I. MERSIOWSKY**, << Long term fate of PVC products and their additives in landfills >>, Prog. Polym. Sci, 27: pp 2227-2277 (2002).
- [45] **E. IKADA**, << Electron microstructure microscope observation of biodegradation of polymer degradation of polymer >>, J. Env. Polym. Deg, 17: pp 197-201 (1999).
- [46] **M. ROGESTEDT**, << Microstructures et dégradation thermique du PVC avec la stabilité thermique améliorée >>, Programme universitaire supérieur en technologie des polymères, Ecole de génie chimique, département de technologie des polymères, Paris (1994).
- [47] **A. MARCILA, S. GARCIA, J. C. GARCIA, QUESADA**, <<Study of the migration of PVC Plasticizers>>, J. Anal. Appl. Pyro, 71: pp 457-463 (2004).
- [48] **N. HAIDER, S. KARLSSON**, << Migration and release profile of chimassorb 944 from low-density polyethylene film (LDPE) in simulated landfills >>, Polym. Degr. & Stab, 64: pp 321-328 (1999).
- [49] **C. DUVAL**, <<les matières plastiques et l'environnement>>, Edit. DUNOD, Paris, 310 p (2004).
- [50] **J. EJLERTSSON, U. MEYERSON, B. SVENSSON**, <<Anaerobic degradation of phthalic acid esters during digestion of municipal solid waste under landfilling conditions>>, Biod, 7: pp 345-52 (1996).
- [51] **S. JONSSON, J.O. EJLERTSSON, A. LEDIN, I. MERSIOWSKY, B.H. SVENSSON**, <<Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills>>, Watt. Res, 37: pp 609-617 (2003).
- [52] **F. POHLAND**, <<Fundamental principles, management strategies for landfill codisposal practices. In: Christensen TH, Cossu R, Stegman R, editors. Third International Landfill>>, Sym. Imo, Gra. Gal, 2: pp 1145-60 (1991).
- [53] **DIRECTIVE 98/83/CE**, << relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel des Communautés Européennes, L330 : pp 32-54, (1998).
- [54] **H. PARKMAN, M. REMBERGER**, <<Phthalates in Swedish sediments, Stockholm>>, Swedish Environmental Research Institute, p 23 (1995).

- [55] **H. TSUJI AND Y. IKADA**, <<Blends of aliphatic polyesters>>. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (E-caprolactone) in phosphate-buffered solution, *J.Appl.Polym.Sci*, 67 (1998) 405 – 415.
- [56] **R.E.DRUMRIGHT, P.R. GRUBER AND D.E. HENTON**, <<Polylactic Acid Technology>>, *Adv.Mater*, 12: p 1841-1846(2000).
- [57] **S. SOLARSKI, M. FERREIRA AND E. DEVAUX**, <<Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry>>, *Polymer*, 46: p 11187-11192 (2005)
- [58] **G. SUBHAS AND V. NADARAJAH**, <<Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions>>, *Journal of Applied Poym.Sci.*, 101: p 1210-1216 (2006).
- [59] **WERTZ J.L.**, <<Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech>>, Note de synthèse 28 janvier (2011).
- [60] http://www.futerro.com/frproducts_pla.html
- [61] **M.J. JOURDAIN, A.M. CHARISSOU**, <<devenir des polluants organiques dans le sol lors de la biodégradation naturelle et après bio traitement>>, record, France, (2007).
- [62] **R.JEANNOT, B.LEMIERE, S.CHIRON**, « guide méthodologique pour l’analyse des SOLS POLLUES », EDITION BRGM FRANCE (2001).
- [63] **P. DAVET**, <<Vie microbienne du sol et production végétale>>, INRA édition (1996).
- [64] **B.LEMIERE, J.J.SEGUIN, D.GUYONNET**, <<Guide sur le comportement des polluants dans le sol et les nappes>>, document du BRGM 300 : éditions BRGM (2001).
- [65]: **J.M.GOBAT, M.ARAGNO, W.MATTHEY**, <<le sol vivant: base de pédologiebiologie des sols>>, 3eme édition presse polytechnique et université romande, pp - 817 Italie (2010).
- [66] **P.DUCHAUFOR**, « Pédologie, Sol, Végétation, Environnement abrégé », 5eme édition Masson (1998).
- [67] **CRDP-ACADEMIE D'AMIENS**, <<Caractéristiques du sol>> http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/sols/sol_maj_detailp2.htm#1
- [68] **AFEE (Association Française pour l’Etude des Eaux)**, <<Le rôle épurateur du sol>>, Tome 1, le sol, l’eau et les polluants, Tec & Doc, (1989).
- [69] **Y.COMEAU**, <<Biorestauration des sols contaminés>>, cours professe à l’Ecole Polytechnique de Montréal, Etudes supérieurs en génie de l’environnement (1999).
- [70] **M. ROBERT**, <<Le sol: interface dans l’environnement, ressource pour le développement>>, 5eme Édition masson (1996).
- [71] **R.FARHI, C.MOREL, J.CHERON**, <<matières plastique & adjuvant et hygiènes et sécurité>>, 3eme édition INRS, Paris (2006).
- [72] **BELLMANN, C, ET AL**, <<Electrokinetic properties of natural fibres>>, *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, **267**(1-3): p. 19-23 (2005).

- [73] **JEAN-LUC GARDETTE**, <<Caractérisation des polymères par spectrométrie optique>>, Techniques de l'Ingénieur, Doc. AM 3 271.
- [74] Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier, [on line]
[www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf]
- [75] **R.M.SILVERSTEIN, F.FRANCIS, P.WEBSTER**, <<spectrometric identification of organic compounds>>, sixth edition, john.wiley.sons, New York (1998).
- [76] fiche technique, *shintech PVC grade 1200*, USA 2002
- [77] fiche technique, PLA polymer 2002 D, USA.
- [78] fiche technique, plastined DOP, Tunisie, 2003.
- [79] **D.DJEDOUANI, D. BOUROUIS**, <<études des impacts environnementaux de l'Huile de tournesol époxydée>>, Ecole Nationale Polytechnique (ENP), Alger, 2007.
- [80] **S.FRONTIER, D. PICHODVIALE**, *Ecosystèmes : structure, fonctionnement, évolution*, édition DUNOND, Paris, 1998.
- [81] **D. ATEK**, <<étude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée>>, thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (2010).
- [82] **BERTHELIN J., BLOCK JC., DUTARTE P., FERARD JF., HENRY AL., LEYVAL C., MOREL JL., MUNIER-LAMY C., SINAJ S** ; <<Traitement biologique des sols pollués au cours d'activités industrielle : réflexions sur une grille méthodologique permettant de définir la faisabilité d'un objectif de dépollution>> ; In : Compte rendu du contrat d'Etude avec l'agence de l'EAU ; Rhin-Meuse (1995).
- [83] **R.GATTIN, C. POULET, A. COPINET, Y. COUTURIER**, <<comparison of mineralization of starch in liquid, inert solid and compost media according to ASTM and CEN norms for the composting of packaging materials>>, Biotech. lett, 22: pp 1471-1475 (2001).

A.1. Les analyses du sol

A.1.1. Détermination du pH

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

A.1.2. Détermination du COT

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

- 200 ml d'eau distillée.

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

- 3 à 4 gouttes de solution de diphénylamine.

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

Les réactions qui se déroulent sont les suivantes :

- Soit la réaction d'oxydation :



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



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

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

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

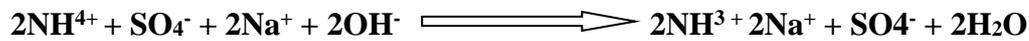
A.1.3. Détermination de l'azote total

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

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



On déplace ensuite l'ammoniacque par addition de soude :



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

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

Minéralisation :

- Introduire 1g de terre fine dans un matras de Kjeldahl ;
- Ajouter 20ml d'eau distillée, agiter légèrement ;
- Laisser reposer 30 minutes ;
- Ajouter une pincée de catalyseur (10g de K₂SO₄, 1g de CuSO₄.5H₂O, 0,1g de sélénium) ;
- Porter à la rampe d'attaque, chauffer d'abord doucement jusqu'à ce que l'eau soit évaporée ;
- Augmenter la chaleur et laisser bouillir ;
- Continuer le chauffage 1 heure après la décoloration ;
- Laisser refroidir et enlever les fioles quand il n'y plus de dégagement de vapeur ;
- Ajouter l'eau distillée pour tout rassembler au fond de la fiole ;
- Laisser refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 100ml et compléter jusqu'à 100ml par l'eau distillée.

Distillation et dosage

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

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

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

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

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

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

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

A.1.4 .Détermination du phosphore assimilable

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

✖ **Extraction :**

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

✖ **Complexation et réduction**

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

✖ **Dosage par colorimétrie**

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

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

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

$$C = \sum \text{lectures} / \sum \text{concentrations}$$

U est le volume colorimétrique (25ml);

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

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

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

Analyse microbiologique :

La charge microbienne totale est évaluée par le dénombrement des germes totaux.

1. Méthode de dilutions :

- Préparer des tubes à essais contenant chacun neuf millilitres d'eau physiologique stérile ;
- Préparer la solution mère en mélangeant un gramme de sol sec avec dix millilitres d'eau physiologique stérile ;
- Agiter la solution;
- Préparer, à partir de cette suspension, une série de dilutions ;
- Prélever à l'aide d'une micropipette un millilitre de la solution mère (10^{-1}) et la transférer ; dans un deuxième tube contenant neuf millilitres d'eau physiologique, pour obtenir une dilution de 10^{-2} ;
- Prélever ensuite un millilitre de ce deuxième tube pour être transféré dans un troisième tube pour obtenir une dilution de 10^{-3} , et ainsi de suite. Nous avons voulu atteindre la dilution 10^{-8} .

2. Dénombrement :

- En milieu stérile, prélever un millilitre de chaque dilution à l'aide d'une micropipette et verser ensuite dans la gélose nutritive (trois essais pour chaque dilution).
- Après une incubation de 48 heures à 30°C , les colonies sont dénombrées manuellement et à l'œil nu.
- Le calcul de la concentration en micro-organismes présents dans l'échantillon essai est une moyenne pondérée à partir des résultats de 2 dilutions successives la moyenne des trois essais de la dilution la plus juste.
- Pour que le calcul soit valable, il est nécessaire de dénombrer les boîtes contenant entre 30 et 300 ce nombre est multiplié par facteur de dilution.
- contenant au moins 30 colonies.
- la concentration en micro-organismes est ensuite exprimée en UFC/g (Unité formant colonie par gramme de sol) elle est calculée par une multiplication des nombres de colonies par les dilutions effectuées.

3. Résultats des analyses bactériologiques :

Dans les résultats nous nous sommes intéressés à l'évolution bactérienne globale dans un échantillon moyen, en corrélation avec la migration et dégradation des additifs sans s'intéresser à l'influence du jute ; pour ce faire nous avons déterminé les principaux genres bactériens présents (*Staphylocoques*, *Streptocoques*, *Pseudomonas*, *Coliformes* ainsi que *Champignons*, *Levures*).

En deuxième lieu nous avons effectué le dénombrement de la micro flore à totale 30°C tous les 20 jours, les résultats sont représentés dans la figure ci-dessous.

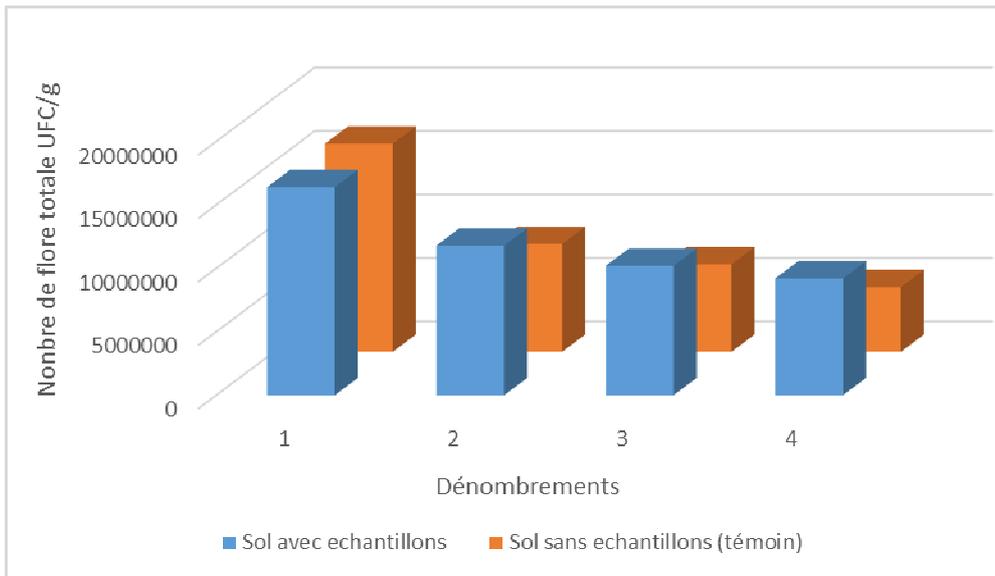


Figure : La biomasse microbienne du Sol initial, 20, 40, 60 jours.

Nous remarquons que la biomasse diminue mais cette diminution est plus importante dans le sol témoin, sa peut être expliqué par concentration en matière nutritive qui est moins importante dans ce dernier. Par contre dans le sol représenté par l'essai, les substances ayants migrés (acide stéarique, Huile de soja époxydée et le poly lactique acide), deviennent un substrat potentiel pour les micro-organismes, ce qui explique la différence de concentration cellulaire par rapport au témoin.

ملخص

هذا العمل يتضمن دراسة شيخوخة من صياغة جديدة من كلوريد متعدد الفينيل و الشد من حامض اللبنيك مع الجوت (الياف طبيعية). الملين و المستقرر الحراري المستخدمة على التوالي زيت الصويا و حمض الستريك.

تم دفن تجريبي في تربة طبيعية و في مياه الامطار في درجة حرارة 25 و 50°م لمدة شهرين مع اخذ عينات كل 10 ايام لقياس تطور الوزن و و الفحص بالاشعة الماتحت الحمراء و المجهر الضوئي. التغيرات في النتائج ما بين بداية و نهاية العمل ناتجة عن عامل الماء و هجرة و تحلل المواد المضافة.

الكلمات المفتاحية: دفن , ملين , PLA, PVC .

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude du vieillissement de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) et de poly acide lactique (PLA) avec ajout de jute (fibre naturel). Le plastifiant et le stabilisant thermique utilisés sont respectivement, le di-octyle phtalate (DOP) et l'huile de soja époxydée (HSE).

Un essai d'enfouissement dans le sol a été réalisé. Pour cela, des échantillons ont été enfouis pendant deux mois et dans l'eau de pluie à 25°C et à 50°C, des prélèvements réguliers ont été effectués tous les 10 jours pour l'évolution du taux de variation de masse et le pH, une caractérisation par spectroscopie IRTF a été effectuée. Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie optique. Les résultats montrent la perte des additifs par le phénomène de migration.

Mots clés : PVC, PLA, Plastifiant, HSE, vieillissement.

Abstract

The present work focuses on the degradation of a new composites based on polyvinyl chloride (PVC) and polylactic acid (PLA) reinforced by naturel fiber (jute). The plasticizer and the stabilizer used in all our composites are respectively di-octyl phthalate (DOP) and the stearate of zink mixed with soya oil (HSE).

Landfill test in the ground was realized at laboratory scale. Samples were buried for a period of two months and others immersed in rain water at 25°C and 50°C. Each ten days a sample was taken and the mass and the PH measurement were recorded. Analysis by infrared spectroscopy was done. Morphological modification was followed by optical microscope.

Results showed the migration of some additives.

Keywords: PVC, PLA, HSE, degradation.