

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCE BIOLOGIQUE ET DES SCIENCE AGRONOMIQUE
DOMAINE : SCIENCE DE LA NATURE ET DE LA VIE



Mémoire de fin d'étude

Département : Biologie

Spécialité : Biodiversité et Environnement.

Thème

**Migration et biodégradation des
additifs du polychlorure de vinyle
(PVC)**

Présenté par: **MERABTI Dhya**

MALEK Sihem

Devant le Jury

Président : Mme N.CHAOUCHI : MCA à L'UMMTO.

Promoteur : Mme N.LARDJANE : MCA à L'UMMTO.

Examineurs :

Mme G.CHIBANE : MAA à L'UMMTO.

Dr.L. TOUBAL : Pharmacienne spécialiste en chimie analytique.

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu tout puissant qui nous a donné la santé, la volonté et la patience et qui nous a guidé à réaliser ce modeste travail.

Tout d'abord ; ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement de Mme LARDJANE NADIA MCA à l'UMMTO, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

Nous remercions Mme CHAOUCHI.N MCA à L'UMMTO, qui a fait l'honneur d'être la présidente de notre jury.

Nous remercions également Mme CHIBANE.G MAA à l'UMMTO et Dr TOUBAL.L pharmacienne spécialiste en chimie analytique qui ont acceptés d'évaluer et examiner notre travail.

Nous remercions Mme MERABTI LOUIZA et Mr TARIK MOULLA pour leurs aides pratiques.

Nous remercions s'adressent à l'équipe des ingénieurs de la division laboratoire (ex Centre de Recherche et Développements Boumerdes) pour leurs aides pratique et leur soutiens moral et leur encouragements.



Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance je dédie ce modeste travail :

*A la femme qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse,
mon adorable mère NADIA*

*A ma sœur LOUIZA, son mari TARIK et leur petite fille
MAYLINE qui ont été toujours là avec moi et qui m'ont
accompagné durant toutes mes études*

*A ma sœur TERKIA, son mari MOH avec leurs filles ARWA et
TASNIM qui me sont très chers*

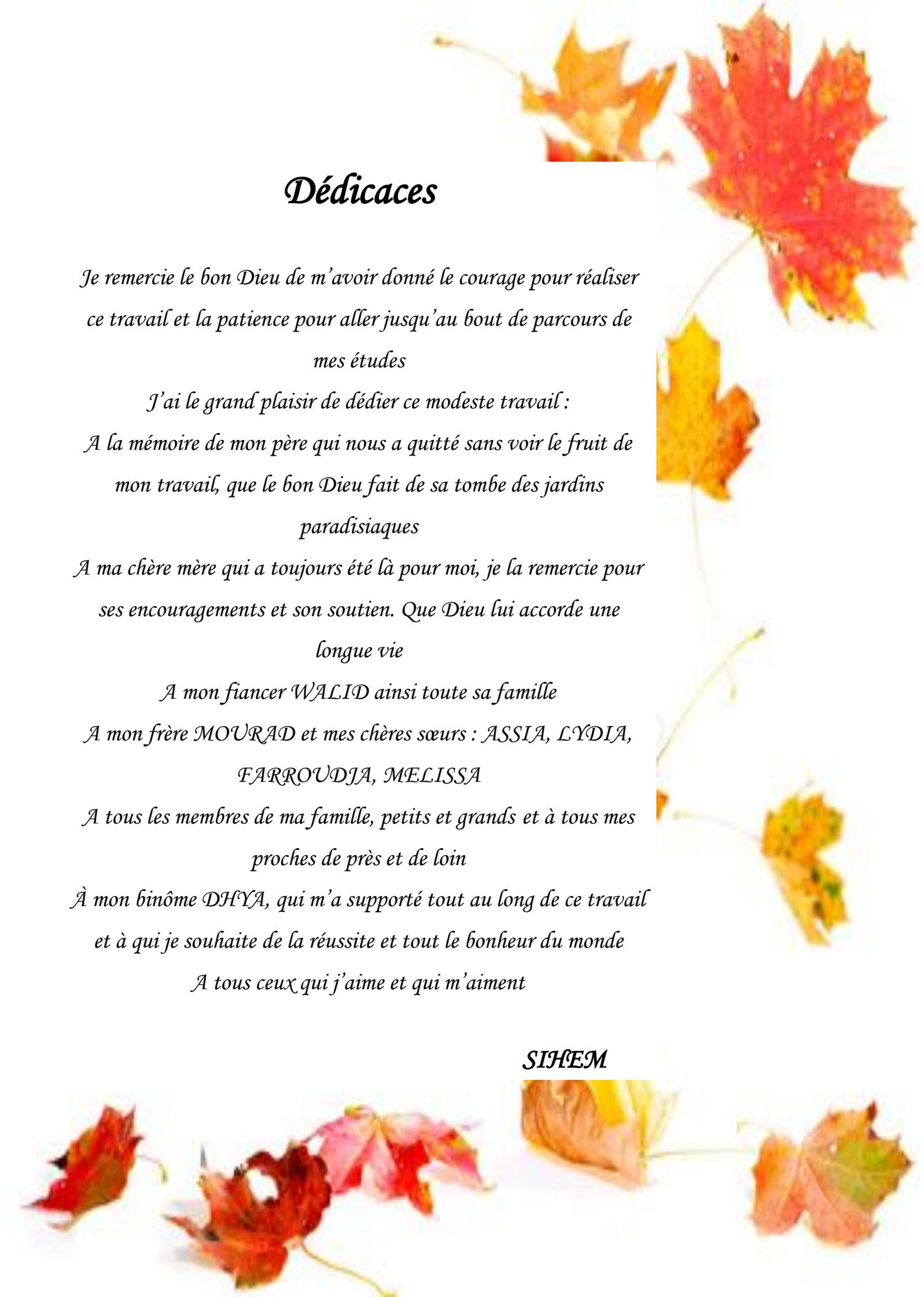
A mon cher fiancé AMER qui n'a jamais dit non à mes exigences

A mes frères SAID, MOULA et YOUVA

*J'adresse aussi mes dédicaces à mes amies avec qui j'ai passé des
moments agréables, en particulier : LYDIA, MALIKA, SYLIA,
CELIA ainsi toute la promo*

DHYA





Dédicaces

Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage pour réaliser ce travail et la patience pour aller jusqu'au bout de parcours de mes études

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

À la mémoire de mon père qui nous a quitté sans voir le fruit de mon travail, que le bon Dieu fait de sa tombe des jardins paradisiaques

À ma chère mère qui a toujours été là pour moi, je la remercie pour ses encouragements et son soutien. Que Dieu lui accorde une longue vie

À mon fiancé WALID ainsi toute sa famille

À mon frère MOURAD et mes chères sœurs : ASSIA, LYDIA, FARROUDJA, MELISSA

À tous les membres de ma famille, petits et grands et à tous mes proches de près et de loin

À mon binôme DHYA, qui m'a supporté tout au long de ce travail et à qui je souhaite de la réussite et tout le bonheur du monde

À tous ceux qui j'aime et qui m'aiment

SHEM

Liste des abréviations

ABS : acrylonitrile butadiène styrène.

BAT : best available technique.

BBP : butylbenzyle phtalate.

BEP : best environmental practice.

CIRC : centre international de recherche sur le cancer.

CVM : chlorure de vinyle monomère.

DBP : di (n-butyle) phtalate.

DEHP : bis (2-ethylhexyl) phtalate.

DIDP : di-isodécyle phtalate.

DINA : di-isononyle adipate.

DINP : di-isononyle phtalate.

DOP : di-n-octyle phtalate.

EDC : dichlorure d'éthylène.

FIV : fécondation in vitro.

HTE : huile de tournesol époxydée.

IRTF : infrarouge à transformée de fourrier.

MEB : microscope électronique à balayage.

MEHP : mono (2-ethylhexyl) phtalate.

PCDD : dibenzodioxine poly chlorés.

PCDF : dibenzofurane poly chlorés.

PE : polyéthylène.

PET : polyéthylène téréphtalate.

PP : polypropylène.

PVC : polychlorure de vinyle.

TCD : détecteur de conductivité thermique.

TPD : désorption programmé en température.

UV : ultra violet.

Liste des figures

Figure 01 : Image de quelques objets en matière plastique.....	03
Figure 02 : Les plastiques ou matériaux polymères.....	05
Figure 03 : Polymère linéaire.....	06
Figure 04 : Polymère ramifiés.....	06
Figure 05 : Polymère réticulés.....	07
Figure 06 : La formule chimique de pvc.....	09
Figure 07 : Processus de fabrication industrielle du PVC.....	11
Figure 08 : Interaction simulateur / polymère ; pénétration à l'équilibre.....	20
Figure 09 : Migration spécifique et migration globale.....	21
Figure 10 : vue aérienne du site d'enfouissement Mekla.....	31
Figure 11 : localisation géographique de la commune de Mekla.....	32
Figure 12 : illustration de l'essai d'enfouissement.....	33
Figure 13 : Tamiseuse de marque Automatic Sieve Shaker D407.....	35
Figure 14 : Etuve de marque CHAIX M.C.C.A.....	35
Figure 15 : Balance de marque KERNkb.....	35
Figure 16 : Analyseur élémentaire de marque elementar et de model vario Micro cube.....	37
Figure 17 : pH-mètre de marque inolab WLW.....	40
Figure 18 : Une balance de précision de la marque Sartorius.....	41
Figure 19 : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la marque thermo-scientific.....	43
Figure 20 : ATR muni d'un cristal.....	43
Figure 21 : Un ordinateur de la marque dell.....	43
Figure 22 : Microscope électronique a balayage de marque : Quanta 650 de FEI.....	45
Figure 23 : Métaliseur/Evaporateur haute résolution sous vide secondaire de marque : Leica.EM.ACE 600.....	45
Figure 24 : Un ordinateur de marque Hp.....	46

Liste des figures

Figure 25 : chambre de microscope.....	47
Figure 26 : Evolution de l'Humidité en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.....	49
Figure 27 : Evolution du pH en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.....	50
Figure 28 : Evolution de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.....	51
Figure 29 : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle PVC.....	53
Figure 30 : Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc.....	54
Figure 31 : Spectre infrarouge du stéarate de calcium.....	55
Figure 32 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.....	56
Figure 33 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).....	57
Figure 34 : Spectre infrarouge de di-octyl phtalate (DOP).....	59
Figure 35 : Spectre infrarouge de di- iso nonyle adipate (DINA).....	60
Figure 36 : spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et HTE après deux mois d'enfouissement dans le sol.....	61
Figure 37 : spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et HTE après deux mois d'enfouissement dans le sol.....	62
Figure 38 : Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.....	63
Figure 39 : Variation des rapports d'absorbances (A_{1722}/A_{1428}) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	65
Figure 40 : Variation des rapports d'absorbances (A_{1578}/A_{1428}) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	65
Figure 41 : Variation des rapports d'absorbances (A_{1537}/A_{1428}) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	66
Figure 42 : Variation des rapports d'absorbances (A_{1459}/A_{1428}) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.....	66

Liste des figures

- Figure 43** : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de la formulation (DINA + HTE) ayant été enfouis dans le sol G X 2951 X 50 μm 68
- Figure 44** : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de la formulation (DOP+HTE) ayant été enfouis dans le sol G X 2951 X 100 μm 69

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques de la résine de PVC.....	28
Tableau 2 : Caractéristiques du plastifiant di-isononyle adipate (DINA).....	28
Tableau 3 : Caractéristiques du plastifiant di-octyle phtalate (DOP).....	28
Tableau 4 : Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés.....	30
Tableau 5 : Classification granulométrique des éléments du sol.....	34
Tableau 6 : Conditions opératoires pour l'analyse IRTF.....	44
Tableau 7 : Analyse granulométrique du sol.....	48
Tableau 8 : Analyse physicochimique et biologique du sol.....	48
Tableau 9 : moyenne des précipitations journalières de Tizi-ouzou pour notre période d'essai.....	52
Tableau 10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.....	54
Tableau 11 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc.....	55
Tableau 12 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium.....	56
Tableau 13 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique.....	57
Tableau 14 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée.....	58
Tableau 15 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP).....	59
Tableau 16 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- isononyle adipate (DINA)	60
Tableau 17 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC.....	63
Tableau 18 : Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.....	64

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 01

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Généralités sur les plastiques

1.1 Définition..... 03

1.2 Histoire..... 03

1.3 Généralités sur les polymères..... 04

1.4 Polymères..... 04

 1.4.1. Monomères..... 05

 1.4.2. Macromolécule..... 05

 A. Structures des polymères..... 05

1.5 Classification des plastiques..... 07

 1.5.1 Les thermoplastiques..... 07

 1.5.2 Les thermodurcissables..... 07

 1.5.3 Les élastomères..... 08

1.6 Le polychlorure de vinyle (PVC)..... 08

 1.6.1 Application du PVC..... 11

1.7 La mise en œuvre de PVC..... 13

1.8. La transformation de PVC..... 14

 1-8-1 Injection..... 15

 1.8.2 Extrusion..... 15

 1.8.3 Extrusion-Soufflage..... 15

 1.8.4 Roto moulage..... 15

 1.8.5 Expansion..... 15

 1.8.6 Compression..... 15

 1.8.7 Calandrage..... 15

1.8.8 Enduction.....	15
1.8.9 Thermoformage.....	16
1.9 Propriété de PVC.....	16
1.10 Application du PVC.....	16
1.10.1 Secteur de soins de santé.....	16
1.10.2. Emballage.....	17
1.10.3. Secteur automobile.....	17
1.10.4. Secteur du bâtiment.....	18
1.11 Migration des additifs.....	19
1.11.1. Principe d'inertie et migration.....	19
1.11.2. Interaction contenant-contenu.....	19
1.11.3 Surveillance et contrôle.....	19
2. Etude d'impacts.....	22
2.1. Impacts environnementaux.....	22
2.2. Impact sur la santé.....	23
2.3. Impacts économiques.....	26
3. MESURES DE PREVENTION.....	26

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

1. Produits utilisées.....	28
1.1 La résine de PVC.....	28
1.2 Les plastifiants.....	28
1.3 Les stabilisants thermiques et le lubrifiant.....	30
2. Formulations réalisées.....	31
3. Le sol.....	31
3.1 Présentation du site.....	31
4. Etude du comportement des formulations dans le sol.....	32
4.1 Description de l'essai.....	32
4.2 Les analyse du sol.....	34
4.2.1 L'analyse granulométrique (texture du sol).....	34

4.2.2 Analyses physico-chimiques du sol (analyse élémentaire).....	36
4.2.3 Suivi de l'humidité du sol.....	38
4.2.4 Suivi du pH.....	39
5. Les analyses du PVC plastifiés.....	40
5.1 Suivi de la variation de masse.....	40
5.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	42
5.3 Analyse au microscope électronique à balayage MEB.....	44

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Etude de comportement des formulations dans le sol.....	48
1.1 Caractéristique du sol utilisé.....	48
1.1.1 L'analyse granulométrique (texture du sol).....	48
1.1.2 Analyses physico-chimiques du sol (analyse élémentaire).....	48
1.1.3 Suivi de l'humidité dans le sol.....	48
1.1.4 Suivi du pH.....	49
1.2 Suivi de la variation de masse.....	50
1.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	53
1.3.1 Caractérisation Préliminaire du PVC et des additifs par la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	53
1.3.2 Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs.....	61
1.3.3 Analyse au microscope électronique à balayage MEB.....	67
Conclusion.....	69

Références bibliographiques

Le plastique est un mot qui, à l'origine, signifiait "pliable et facilement façonnable". Il n'est devenu que récemment le nom "polymère" signifie "en plusieurs parties", et les polymères sont constitués de longues chaînes de molécules (CHALMIN, 2019).

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère thermoplastique économique et polyvalent largement utilisé dans l'industrie du bâtiment et de la construction pour produire des profilés de portes et fenêtres, des tuyaux (eau potable et eaux usées), des isolants pour fils et câbles, des dispositifs médicaux, etc. Il s'agit du troisième matériau thermoplastique au monde en termes de volume, après le polyéthylène et le polypropylène. C'est un matériau solide, blanc et cassant, disponible sous forme de poudre ou de granulés. En raison de ses propriétés polyvalentes, telles que sa légèreté, sa durabilité, son faible coût et sa facilité de mise en œuvre, le PVC remplace aujourd'hui les matériaux de construction traditionnels comme le bois, le métal, le béton, le caoutchouc, la céramique, etc. dans plusieurs applications. Pour répondre aux performances attendues, les produits en PVC sont actuellement formulés à l'aide d'un grand nombre d'additifs tels que des stabilisateurs et des lubrifiants intervenant dans le processus de production, des plastifiants, des auxiliaires technologiques, des modificateurs d'impact et des pigments.

Dans cette étude nous nous intéressons à des stabilisants thermiques et des plastifiants. La résine "brute" de PVC, qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, sans plastifiants est fragile, cassante, dure et pose des problèmes lors du traitement. L'objectif de l'utilisation des plastifiants est d'améliorer la flexibilité et l'aptitude à la transformation des polymères (JOANNA et *al.*, 2021) mais comme ils ne sont pas étroitement liés aux molécules, ils migrent hors des produits en PVC (LOTT, 2001).

Traditionnellement, les plastifiants du PVC les plus courants sont les phtalates. Malheureusement, au cours des dernières années, de graves problèmes de protection de l'environnement et de risques pour la santé de la société ont été soulevés, principalement des plastifiants à base de phtalates ont été trouvés dans les sols, l'eau de mer et les sédiments, dans les organismes en voie de disparition et même dans le lait maternel. Les plus utilisés dans le monde sont le phtalate bis (2-ethylhexyl) (DEHP), le phtalate de butylbenzyle (BBP), le phtalate de di(n-butyle) (DBP), phtalate de diisononyl (DINP), phtalate de diisodécyle (DIDP) et phtalate de di-n-octyle (DOP) qui sont des substances cancérigènes et toxiques pour la reproduction et le développement (JOANNA et *al.*, 2001).

Sous l'effet de la sensibilisation croissante à l'environnement et des pressions sociales, les plastifiants à base de phtalates font l'objet de restrictions légales dans nombreux pays. Par conséquent, les chercheurs ont aujourd'hui choisi de se concentrer sur le développement de nouveaux plastifiants et systèmes de plastification sans effets néfastes sur la santé, sans effets négatifs sur l'environnement et, au même temps, sans influence détériorant sur les propriétés du produit final. La directive 2005/84/CE du parlement européen restreint l'utilisation du DEHP, du DBP et du BBP dans tous les jouets et produits de puériculture, et l'utilisation de DINP, DIDP et DOP dans les articles pour enfants qui peuvent être portés à la bouche (JOANNA *et al.*, 2001).

Dans le but de développer un nouveau mélange à base de PVC possédant des bonnes propriétés : mécanique et thermique, le présent travail a pour objectif principal qui consiste à préparer des nouvelles formulations à base de PVC tout en préservant l'environnement. Pour cela, deux plastifiants ont été utilisés : le di-iso nonyl adipate (DINA), le phtalate de di-n-octyle (DOP) et l'huile de tournesol a été utilisés comme stabilisant thermique.

Dans le cadre de notre étude un enfouissement de deux formulations du PVC a été réalisé au niveau de Mekla (Tizi-ouzou), pendant une durée de deux mois. Des prélèvements des éprouvettes du PVC ont été effectués et pesés chaque 10 jours et des échantillons du sol sont extraits avant et après l'enfouissement pour l'étude de la granulométrie, des paramètres physico-chimique, l'humidité et le pH. Les échantillons ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin de suivre les modifications structurales, les modifications morphologiques des éprouvettes ont été suivies par la microscopie électronique à balayage (MEB).

Nous avons scindé notre mémoire en trois chapitres dont le premier présente des généralités sur les polychlorures de vinyle et les plastiques, le second chapitre présente le matériel et la méthodologie expérimentale; le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations ; la conclusion rappelle les résultats originaux et les principaux apports de cette étude.

1. Généralités sur les plastiques

1.1 Définition

Les matières plastiques sont principalement composées de petites molécules chimiques, ayant la propriété de se mettre facilement en forme. C'est un matériau récent, léger, flexible, imperméable et bon marché. Il se trouve partout (figure 01): dans notre salle de bain, dans l'isolation de notre maison, dans nos chaussures. Il sert à emballer et conserver un grand nombre d'aliments (FRANCK, 2013).



Figure 01 : Image de quelques objets en matière plastique (MERABTI).

1.2 Histoire

L'histoire du plastique débute en 1838 lorsqu'Henri Regnault synthétise du polychlorure de vinyle pour la première fois. Cependant, cette découverte n'est pas approfondie.

C'est en 1869 que les frères Hyatt mettent au point le celluloïd, considéré comme la toute première matière plastique artificielle. L'image de fond représente des balles de Ping pong, composées de celluloïd. Le polychlorure de vinyle (PVC) est inventé en 1880. En 1889, le chimiste français Jean-Jacques Trillat obtient de la galalithe en durcissant la caséine du lait. Cette matière, plus dure que la corne, sera ensuite utilisée pour fabriquer les boules de billard ainsi que d'autres articles courants (boutons, bijoux fantaisie, stylos). C'est en 1890 que les Britanniques Cross et Bewan découvrent la viscose en dissolvant de l'acétate de Cellulose dans du chloroforme (FRANCK, 2013)

La découverte de la bakélite par le Belge Leo Hendrik Baekeland datant de 1907 est suivie par celle de la cellophane en 1908. En 1927 apparaît le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), commercialisé sous les noms de plexiglas et d'altuglas. En 1930, Wallace Carothers invente le Polystyrène et le polyamide, qui fut le premier plastique technique à haute

performance. Les découvertes s'enchaînent rapidement avec le polyéthylène basse densité en 1933, le polytétrafluoréthylène, commercialisé sous le nom de Téflon en 1938 et le polyuréthane en 1940. La mélamine et la silicone font leur apparition en 1941, alors même que la production du Caoutchouc synthétique prend son essor pour répondre aux besoins des pays en guerre. En 1953 le polyéthylène haut densité est mis au point par le chimiste allemand Karl Ziegler. L'année suivante, le chimiste italien Giulio Natta invente le polypropylène. En 1963, ils obtiennent le Prix Nobel de chimie pour leur étude sur le polymère (FRANCK, 2013).

En l'an 2000, le polyéthylène et le polypropylène, sont les matières plastiques les plus produites. L'ABS, plus résistant et plus brillant, remplace progressivement la mélamine et est utilisé pour l'emballage, la fabrication d'équipements électroménagers ou d'accessoires de salle de bains. Le Kevlar, matériau plastique inventé dans les années 1990, est un polyamide très résistant aux chocs et au feu. Il est utilisé pour la fabrication des gilets pare-balles ainsi que des vitres pare-balles, et pour celle des casques, des vestes des sapeurs-pompiers ou des gants de cuisine (FRANCK, 2013).

1.3 Généralités sur les polymères

Durant les vingt dernières années, il y a une augmentation continue de la production des produits d'emballage en plastique. Les polyoléfinés (PE, PP, etc..) constituent la famille de polymères la plus employée Ils sont des matériaux synthétiques qui peuvent être facilement produits pour donner des produits finis avec différentes propriétés. Ils sont généralement utilisés dans plusieurs domaines industriels et domestiques tels que l'emballage alimentaire, sacs de poubelle, films de serre agricole, conduites d'adduction d'eau, isolation des câbles électriques, etc (CHUNG, 2002).

1.4 Polymères

Qu'appelle-t-on polymère ? Plusieurs réponses peuvent être fournies mais, pour l'instant, seule l'une d'elle est donnée. La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules (figure 02), c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande taille, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unité répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

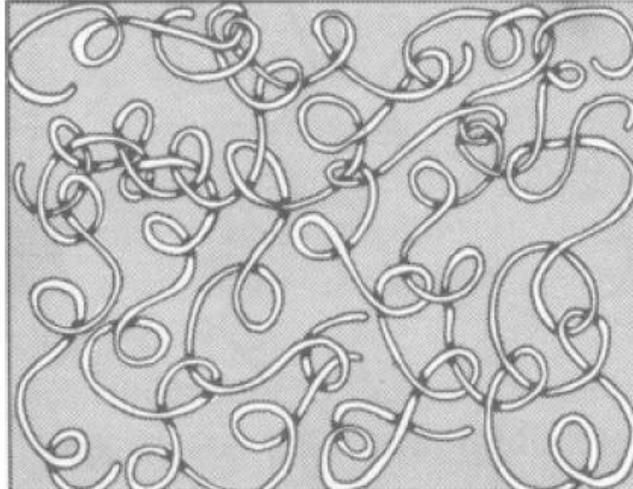


Figure 02 : Les plastiques ou matériaux polymères (EUSTACHE, 2008)

1.4.1. Monomères

Un monomère du grec « mono » une et « meros » partie, est un atome ou une partie molécule qui peut se lier chimiquement à d'autres monomères pour former un polymère (SMITHERS, 2011). Ce sont des molécules très réactives (DUVAL, 2004).

Le nombre d'unités monomères constitutive d'une chaîne de polymère est appelé degré de polymérisation (DP) (FONTANILLE et GNANOU, 2010).

1.4.2. Macromolécule

Molécule de masse molaire élevée constituée par l'enchaînement covalent d'un grand nombre d'un seul ou plusieurs types de monomères, on l'appelle aussi chaîne macromoléculaire (KURZ et *al.*, 2002).

a. Structures des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Les structures de ses macromolécules, du point de vue nature chimique et de point de vue conformation spatiale, à un rapport essentiel avec les propriétés finales attendues. L'arrangement moléculaire joue un rôle fondamental dans la structure des macromolécules. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés (GALEZ, 2011).

Structures du squelette macromoléculaire

Polymères linaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes (figure 03). Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waal. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide (HALL ,1984).

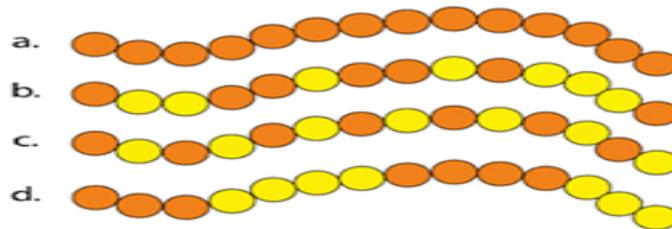


Figure 03 : Polymère linéaire (HALL ,1984).

A.1.2 Polymères ramifiés

Les polymères ramifiés sont constitués des chaînes homopolymériques ou Copolymériques qui peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure 04). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires (ELIAS,1997).

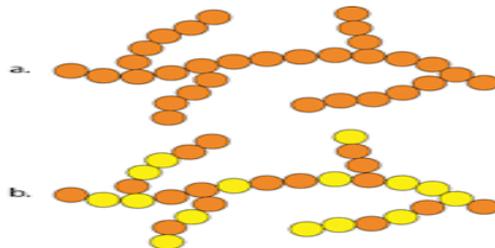


Figure 04 : Polymère ramifiés (ELIAS, 1997).

A.1.3 Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours de la polymérisation, et qui conduit à la formation d'un réseau (figure 05) (ELIAS, 1997).

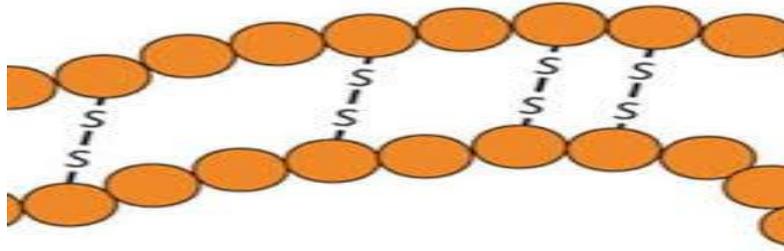


Figure 05 : Polymère réticulés (ELIAS, 1997).

1.5 Classification des plastiques

1.5.1 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme.

Ils représentent 80% des matières plastiques consommées en Europe en 2000 soit plus de 35 millions de tonnes avant transformation, ils sont sous forme de granulés ou de poudres dans un état chimique stable et définitif car il n'y a pas de modification chimique lors de la mise en forme. Les granulés sont chauffés puis moulés par injection et le matériau broyé est réutilisable (ANONYME b, 2006).

1.5.2 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes (ANONYME b, 2006).

Les thermodurcissables représentent 20% des matières plastiques consommées en Europe en 2000 soit environ 10 millions de tonnes. Les plus connus sont les Polyuréthanes, les polyesters, les phénoplastes, les aminoplastes, les élastomères, les résines époxydes et phénoliques. Au départ, les thermodurcissables se présentent sous forme de poudres ou de résines qui subissent une transformation chimique au cours de leur chauffage, de leur refroidissement ou par l'action de durcisseurs (ANONYME b, 2006).

1.5.3 Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires. On introduit dans l'élastomère au cours de la vulcanisation du soufre, du carbone et différents agents chimiques. Différentes formulations permettent de produire des caoutchoucs de synthèse en vue d'utilisations spécifiques. Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, des semelles de chaussures ou des pneus (ANONYME a, 2006).

1.6 Le polychlorure de vinyle (PVC)

Le polychlorure de vinyle (PVC) est une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la protection de notre santé et dans notre sécurité. Le PVC fût découvert déjà au dix-neuvième siècle, mais les premières applications du PVC virent le jour en Allemagne en 1931. Aujourd'hui, ce sont 30 millions de tonnes qui sont mondialement mises en œuvre chaque année, grâce à son bon rapport prix/qualité, sa durabilité, ses qualités auto extingnibles (figure 06) et sa mise en œuvre aisée. Actuellement, la plupart des pays industrialisés ont des unités de production de PVC. La croissance de la consommation annuelle mondiale est de l'ordre de 4 à 7 % (ANONYME b, 2006).

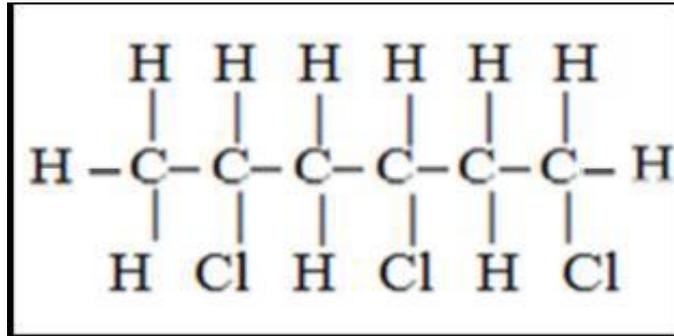


Figure 06 : La formule chimique de pvc (Boudet, 2003).

Le PVC est mis en œuvre depuis plus d'un demi-siècle, et il s'est parfaitement adapté aux exigences techniques et environnementales au fil du temps. Comme n'importe quelle industrie, l'industrie du PVC est soumise aux réglementations nationales et internationales, et de plus, elle peut démontrer qu'elle s'inscrit activement dans le concept de l'écologie industrielle (ANONYME b, 2006) Quatre thèmes sont souvent cités dans cette démarche :

- Veiller à prolonger au maximum la durée de vie d'un produit ;
- Veiller à limiter les émissions de produits toxiques lors de la production ;
- Veiller à limiter la consommation de carbone fossile ;
- Veiller à boucler au mieux le cycle de vie du produit.

a) Durée de vie

Le PVC est une matière imputrescible. Grâce à sa formulation, il est également résistant aux attaques des rayons UV. L'expérience nous apprend que les applications « enterrées », tubes et conduites, gardent leurs caractéristiques techniques après plus de 50 ans d'usage, preuve à l'appui. Ceci vient confirmer les études de vieillissement accéléré effectuées en laboratoire. Nous ne connaissons la durée de vie réelle que dans plusieurs dizaines d'années. Quant aux applications du type châssis de fenêtres, et pour le peu de châssis qui sont actuellement mis sur le marché du recyclage, ils sont dans la plupart des cas remplacés suite à une rénovation du bâtiment, et non pas pour des raisons d'usure ou de dysfonctionnement. Les produits en PVC n'ayant pas de « date de péremption », ils ont une durée de vie naturelle quasiment illimitée (ANONYME b, 2006).

b) Limiter les émissions

La production de PVC fait appel à des techniques de production ayant été fortement améliorées au fil du temps. Ces améliorations ont concerné entre autres l'usage d'additifs, où

les additifs ayant trop d'impact négatif sur l'environnement ont été remplacés ou sont en voie de l'être, tels que le cadmium ou le plomb. Pour ce qui est des émissions lors de la production: les membres de l'ECVM se sont engagés à appliquer des pratiques environnementales qui vont plus loin que les exigences législatives nationales ou internationales. Des organismes de contrôle vérifient régulièrement l'application de ces pratiques. Le sérieux de cette approche a été reconnu en 1998, lors la convention OSPARCOM, où les pays signataires ont également accepté de les mettre en œuvre, dans un souci de protection de l'environnement, en les reconnaissant comme BAT et BEP (Best Available Technique et Best Environmental Practice) (ANONYME b, 2006).

c) Limiter l'usage de carbone fossile

Le PVC est un polymère à base de deux matières premières : pour 43% d'éthylène, produit pétrolier, et pour 57 % de sel (chlorure de sodium). Là où la plupart des autres polymères utilisés en construction sont fabriqués à partir de 100 % de carbone fossile, le PVC lui n'en est qu'à moins de 50%. Il faut également intégrer ici la réutilisation importante du produit, que ce soit sous sa forme intégrale (la réutilisation de l'ensemble d'une fenêtre est courante, par exemple), ou sous forme de recyclage où le recyclât peut-être incorporé soit dans un même type de produit, soit parfois dans un autre. Ceci assure une utilisation maximale des ressources naturelles mises en œuvre. Une percée importante pourrait être la mise en œuvre d'éthylène produit à base de biocarburant. Même si cela n'est pas encore à l'ordre du jour, d'aucuns n'excluent pas cette possibilité si les conditions technologiques et économiques sont réunies. Un autre effet bénéfique de l'utilisation de châssis de fenêtres en PVC sur la consommation de carbone fossile est obtenu grâce aux performances d'isolation thermiques. Cette économie de consommation d'énergie est d'autant plus importante qu'elle s'étend non seulement sur toute la durée de vie du produit, mais elle est également valable pour garder la fraîcheur à l'intérieur, par temps chaud ou dans des régions à climat chaud, où la consommation du climatiseur d'air bénéficie des performances isolantes (ANONYME b, 2006).

d) Boucler le cycle de vie du produit

Aujourd'hui, le recyclage du PVC ne permet pas encore de retourner aux matières premières, à savoir le sel et le pétrole. Lorsqu' arrivé en fin de vie, après plusieurs cycles de recyclage, le PVC ne pourrait plus être recyclé par des techniques économiques, il y a encore moyen d'utiliser l'équivalent pétrole une deuxième fois par le biais de l'incinération propre avec

récupération d'énergie (c.à.d. réutilisation du contenu énergétique, soit près de 50 % en poids de la résine). Ceci permet également de récupérer la fraction sel sous forme de résidus d'épuration de traitement des fumées (par exemple procédé sec au bicarbonate de sodium, ou lavage à la lessive de soude caustique). Et cette fraction-là est bien bouclée à 100% (ANONYME b, 2006).

1.6.1 Application du PVC

Le PVC est composé de chlore (57 % en poids) et d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène (43 %) issu du pétrole. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium : Na Cl) (BADAROUX, 2015), par réaction entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM ou VCM en anglais) qui, par polymérisation, donne le PVC (figure 07).

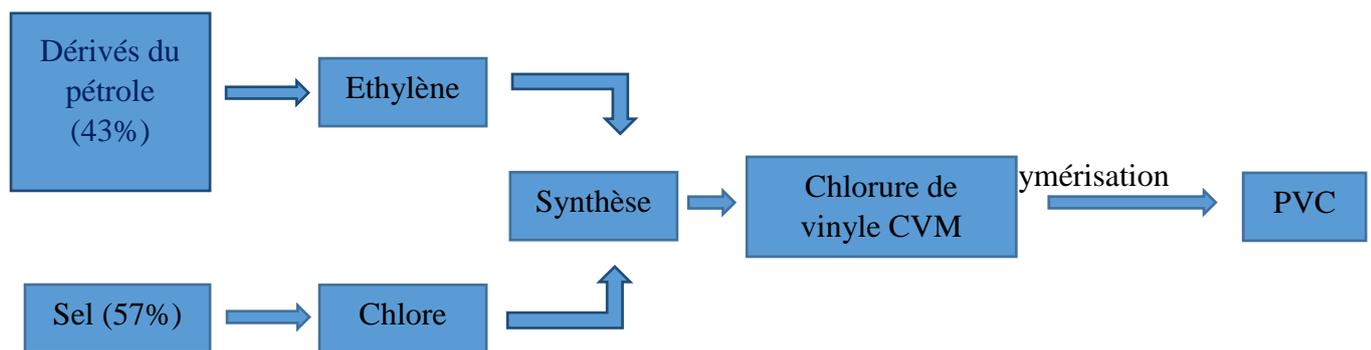


Figure 07 : Processus de fabrication industrielle du PVC (BADAROUX, 2015)

La polymérisation du CVM peut être réalisée selon trois procédés : en suspension, en émulsion ou en masse. La technique la plus utilisée est la suspension. Elle permet de réaliser des produits transparents avec une faible absorption dans l'eau. Les particules de PVC ainsi obtenues ont un diamètre compris entre 120 et 150 μm (BADAROUX, 2015)

Le processus de production comprend cinq étapes :

- Extraction du pétrole et du sel ;
- Production de chlore et d'éthylène ;
- Synthèse du chlorure de vinyle monomère (CMV) à partir du chlore et de l'éthylène ;

- Polymérisation (constitution d'une chaîne moléculaire) du chlorure de vinyle en chlorure de polyvinyle (PVC) ;
- Transformation du PVC en produit.

a) La production de chlore

Le chlore est produit par électrolyse du sel de cuisine (chlorure de sodium ou NaCl). Par cette électrolyse, du chlore gazeux (Cl_2) se dégage à l'anode, et de la soude caustique en solution (NaOH) et de l'hydrogène (H_2) à la cathode. La soude caustique est un produit chimique de grande consommation et est notamment utilisée dans l'industrie du papier, de l'aluminium et des savons ainsi que pour l'épuration des eaux et le nettoyage des bouteilles en verre (ANONYME b, 2006).

b) La production du monomère de chlorure de vinyle

La production du CMV (chlorure de vinyle monomère), l'élément structural du PVC, se fait en 2 étapes :

Dans une première étape, l'éthylène et le chlore (ou du chlorure d'hydrogène, HCl) sont combinés par chloration directe ou oxychloration au dichloréthane (EDC). Ce dichloréthane est ensuite craqué en chlorure de vinyle monomère et en chlorure d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène est recyclé dans le processus d'oxychloration (ANONYME b, 2006).

c) La production de la résine PVC

Dans un grand récipient (autoclave), on mélange fermement le MVC avec une certaine quantité d'eau (formation d'une longue chaîne d'éléments de MVC). Lorsque 90 % du MVC est polymérisé, la réaction est arrêtée. Après séchage et tamisage, le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte (ANONYME b, 2006).

d) Transformation du PVC en produit fini

En fonction de l'application, différentes substances sont mélangées à la poudre de PVC. L'ajout de ces substances permet d'une part un meilleur façonnage et détermine d'autre part les caractéristiques du produit fini. Le mélange obtenu, appelé compound, pourra maintenant être mis en œuvre (par injection, extrusion, calandrage) pour obtenir le produit fini souhaité (ANONYME b, 2006).

1.7 La mise en œuvre de PVC

À cause de l'instabilité de PVC, il est donc nécessaire d'ajouter des adjuvants, qui sont :

Stabilisants

Ces produits sont destinés à prévenir les effets néfastes de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, sur la macromolécule. Les actions des stabilisants sont celles des fonctions chimiques (phénoliques, amines, ...) présentes dans leurs molécules, mais la structure moléculaire plus ou moins complexe qui les porte influe sur leur efficacité en jouant sur la fusibilité, la compatibilité, la diffusibilité et l'extractibilité du stabilisant (CHELLIL, 2006). Il y a deux types stabilisants :

- Stabilisant thermique ;
- Stabilisant UV.

Lubrifiants

Au cours du procédé de gélification, la masse polymérique a tendance à coller sur les éléments métalliques chauds des machines de transformation, c'est la raison pour laquelle le lubrifiant est incorporé. Les lubrifiants sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes suivants la nature de leur action qui est :

- Soit d'éviter ou d'atténuer les conséquences du contact des polymères avec les outils métalliques chauds ;
- Soit de faciliter l'écoulement des polymères en abaissant leur viscosité (CHELLIL, 2006).

Plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd incorporé aux polymères, fait diminuer les interactions entre les chaînes responsables de la cohésion mécanique, en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini. Ce sont des produits organiques à haut point d'ébullition, et généralement de faible poids moléculaire, les plus courants sont à base d'ester organique (GHETTAS, 2013).

Plastisols

Les plastisols peuvent être chargés au moyen de « résines » « extender » dont le but est d'améliorer la mise en œuvre et la qualité des produits finis. Ces résines sont des copolymères ou homopolymères PVC de granulométrie fine (diamètre des grains $<100\mu\text{m}$) (BOST, 1985).

Charges

Des charges sont parfois utilisées afin de réduire le prix de revient des mélanges, d'en accroître la résistance au feu ou de renforcer certaines autres propriétés physiques.

Les charges les plus répandues sont la craie, le talc. Le PVC contient jusqu'à 50 % de charges. Celles-ci ne présentent aucun danger pour la santé ou l'environnement (CHELLIL, 2006).

Colorants et Pigments

Ce sont des adjuvants destinés à conférer un bel aspect au produit fini.

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes :

- **Colorants** : matières colorantes, solubles dans les solvants et les substrats ;
- **Pigments** : matières colorantes, insolubles dans les solvants et les substrats (CHELLIL, 2006).

Ignifugeants

Le PVC rigide est ignifuge par nature. Des ignifugeants sont souvent ajoutés au PVC souple étant donné que l'ajout de plastifiants augmente son inflammabilité.

Bien que la résistance au feu du PVC soit en général plus élevée que celle d'autres matières plastiques, l'ajout de certains ignifugeants comme les oxydes de métal peut encore augmenter cette résistance.

L'ajout de ces oxydes de métal est source de préoccupation étant donné que cela augmente l'émanation de gaz toxiques en cas d'incendie. D'un autre côté, cela augmente la résistance au feu et cela permet d'avoir plus de temps pour s'échapper. (CHELLIL, 2006).

Autres additifs

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

- **Des agents porogènes**, pour la fabrication de couches de mousse en PVC ;
- **Des fongicides**, pour protéger surtout le PVC souple contre les agressions de micro-organismes ;
- **Des antistatiques**, pour réduire l'électricité statique (BOST, 1985).

1.8. La transformation de PVC

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou de granulés, prêts à être transformés en produits finis. Il existe également de nombreux procédés de transformation adaptée à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme finale souhaitée (ZEDNEK *et al.*, 2007).

1-8-1 Injection

Ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme simple ou complexe selon le moule dans lequel elles ont été injectées. Exemple : Palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, etc (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.2 Extrusion

Cette méthode permet de fabriquer des produits en continu. Exemple : Profilés, tubes, films, feuilles, sacs, plaques, etc (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.3 Extrusion-Soufflage

Les matières plastiques extrudées en discontinu (préformes) sont ensuite soufflées dans un moule pour en prendre la forme. Exemple : Bouteilles, flacons, bidons, réservoirs, conteneurs, etc (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.4 Roto moulage

La matière plastique en poudre est introduite dans un moule clos puis centrifugée sur les parois chaudes. On obtient par cette méthode des corps creux de gros volumes. Exemple : cuves, réservoirs, conteneurs, etc (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.5 Expansion

Le moussage ou expansion des polystyrènes et des polyuréthanes permet de fabriquer des produits alvéolaires. Exemple : Calage, sièges automobiles, ameublement, caissettes, etc (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.6 Compression

Cette méthode sert à mettre en forme les polymères thermodurcissables. Exemple : pièces plates, vaisselle, accessoires électriques, etc... (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.7 Calandrage

Ce procédé permet d'obtenir des produits plats de grande largeur par laminage de la matière plastique entre plusieurs séries de rouleaux. Exemple : Feuilles, plaques, films, sols, plastiques, etc... (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.8 Enduction

Couplée au calandrage, cette méthode permet de déposer une résine plastique sur un support continu (papier, carton, tissu) en décoration ou en protection. Exemple : Revêtement de sols, de murs, mobilier, etc... (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.8.9 Thermoformage

Après avoir été ramollis sous la chaleur, les semi-produits thermoplastiques (plaques ou feuilles) sont emboutis sur une forme. Exemple : Gobelets, pots de yaourts, cuves et autres contenants (ZEDNEK et *al.*, 2007).

1.9 Propriété de PVC

Il s'agit d'un plastique dur et solide résistant à l'eau, à la combustion et aux UV, auquel on ajoute souvent des plastifiants pour améliorer sa souplesse. Ce matériau se caractérise également par une très bonne résistance chimique aux acides, par contre, il est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques). Les composites à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel. Le polychlorure de vinyle ne doit pas être brûlé avec d'autres déchets en plein air car il dégage de l'acide chlorhydrique en présence de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, il peut être recyclées après utilisation. Il est généralement ductile (GUIGNARD et DUMONT, 1996).

1.10 Application du PVC

1.10.1 Secteur de soins de santé

Pendant déjà un demi-siècle, le PVC a profité au secteur de soins de santé. Nombre de vies ont pu être sauvées grâce à la mise en œuvre de matières plastiques, et de PVC en particulier (ANONYME b, 2006). Il faut savoir que plus de 25 % des équipements médicaux en matière synthétique sont en PVC. Nous le retrouvons dans les applications très diverses :

- poches à sang ;
- cathéters ;
- toutes sortes de conduites et petits tubes ;
- gants chirurgicaux ;
- masques à oxygène ;
- emballages stériles ;
- équipement médical divers : Le PVC peut être parfaitement transparent, et grâce à cela il est par exemple possible de suivre de façon précise le flux d'une transfusion.

L'apparition de bulles d'air ou une obstruction sont immédiatement remarquées et remédiées, ce qui réduit fortement le risque de complications. En matière d'emballage pour le sang, le PVC est le produit par excellence. Avant le PVC, il fallait des raccords, voire des bouchons, ce qui augmentait le risque de fermeture non étanche et donc le risque d'infection. Une conduite non étanche permet à l'air de s'introduire, de créer une bulle d'air, d'où risque

d'embolie. Les caractéristiques du PVC sont une garantie supplémentaire pour la santé des patients et du personnel soignant (ANONYME b, 2006). Les caractéristiques suivantes seront surtout appréciées pour ces applications :

- Sécurité ;
- Stabilité chimique ;
- Compatibilité avec la peau / sang ;
- Transparence et clarté ;
- Résistance et flexibilité ;
- Possibilité de stérilisation ;
- Faible coût.

1.10.2. Emballage

Le PVC est aussi bien utilisé pour les emballages de produits alimentaires que pour les produits pharmaceutiques. Le grand avantage de l'utilisation du PVC comme matériau d'emballage réside dans ses propriétés uniques qui font en sorte que les légumes et la viande restent plus longtemps frais. La possibilité d'imprimer du texte sur le PVC constitue également un atout. Le matériau constitué de PVC et d'une couche barrière de PVDC (polydichlorure de vinyle) est appelé matériau composite, et est couramment utilisé. Dans le secteur médical, le PVC est utilisé pour emballer des produits stériles et des médicaments. Les blisters en PVC, très pratiques, protègent les médicaments contre l'oxydation (ANONYME b, 2006).

1.10.3. Secteur automobile

La durée de vie moyenne d'une voiture est actuellement de 17 ans. En 1970, elle n'était que de 11 ans. Le PVC a particulièrement contribué à cette prolongation. En Europe de l'Ouest, une voiture contient actuellement de 10 à 16 kg de PVC. L'application d'une couche de protection de bas de caisse n'en est qu'un exemple. D'autres applications courantes sont le revêtement de portes et de tableau de bord. Le PVC des revêtements intérieurs assure une absorption du bruit, et augmente ainsi le confort du conducteur et des passagers, tout en diminuant le facteur stress. Les pièces en PVC peuvent bien sûr être recyclées, tant en nouvelles pièces pour automobile que pour d'autres secteurs. La sécurité est l'exigence la plus stricte lors de la conception d'une voiture, en plus évidemment de l'aspect esthétique, et le PVC y joue un rôle essentiel. Prenons le tableau de bord avec air bag intégrés. Les exigences techniques sont très sévères à ce niveau. Ils doivent être opérationnels à température élevée

mais aussi à température très basse (conditions climatiques différentes en fonction du pays) (ANONYME b, 2006) De nombreux essais sont la seule garantie de réussir une bonne formulation de PVC.

Les caractéristiques suivantes seront appréciées dans le secteur automobile :

- Augmentation de la durée de vie ;
- Moindre consommation d'énergie ;
- Contribution à la sécurité des passagers ;
- liberté des formes ;
- Confort acoustique ;
- Diminution du prix de revient ;
- Recyclable.

1.10.4. Secteur du bâtiment

Des matières plastiques, le PVC est le plus utilisé dans le secteur du bâtiment. Bien que le PVC soit utilisé dans quasiment tous les secteurs et contribue ainsi à plus de confort et de sécurité en plus de la durabilité et de l'écologie, c'est dans le secteur du bâtiment qu'il se retrouvera principalement. Plus de 50 % de la production du PVC est destinée à ces applications (ANONYME b, 2006). Le PVC permet ainsi au secteur de la construction de diminuer son impact sur l'environnement, tout en garantissant des produits de meilleure qualité, plus sûrs et plus rentable, Un aperçu des principales utilisations dans le secteur du bâtiment :

- Bardage ;
- Châssis de fenêtres ;
- Revêtement de sol ;
- Portes ;
- Câblage ;
- Telecom ;
- Gainage et chemin de câble ;
- Pare vapeur ;
- Conduite et raccords ;
- Gouttières ;
- Papier peint ;
- Vérandas.

1.11 Migration des additifs

1.11.1. Principe d'inertie et migration

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du haut polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique (WILMER et KENTON, 1993). La matière plastique est un mélange (polymère + adjuvants) et non une combinaison et si certains d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes ...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu; comme ce sont des substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact ou s'y solubiliser d'où la contamination éventuelle par la matière plastique (BOUSSOUM, 2012). L'aspect toxicologique sera donc fonction de deux facteurs conjugués :

- Toxicité éventuelle des constituants de la matière plastique ;
- Cession éventuelle d'une quelconque partie de ces constituants au milieu au contact. Le matériau au contact de l'aliment doit assurer sa protection et sa conservation, sans modifier ses caractéristiques organoleptiques ou physico-chimiques : c'est le principe d'inertie qui dépend en particulier des interactions contenant/contenu (BOUSSOUM, 2012).

1.11.2. Interaction contenant-contenu

La mise en contact d'un contenu et d'un contenant, dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, entraîne presque inéluctablement une éventualité de migration réciproque, aussi faible soit-elle, des produits en présence, c'est-à-dire passage de substances d'un milieu à l'autre. En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré (figure 08), et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux (BOUSSOUM, 2012).

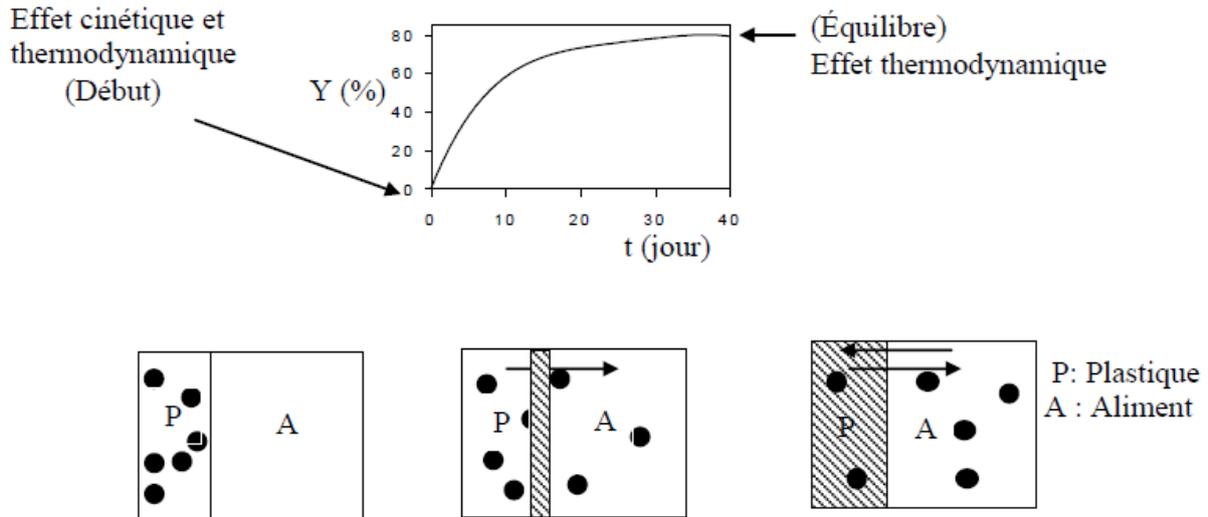


Figure 08 : Interaction simulateur / polymère ; pénétration à l'équilibre (HAMDANI et FEIGEUBAUM, 1996).

Le terme migration désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en mg/kg d'aliment ou en mg/dm² de surface en contact. On distingue deux types de migrations (figure 09) (DUCRUET *et al.*, 1992) :

- La migration spécifique d'une substance donnée, qui est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable ;
- La migration globale est la masse totale cédée par le plastique à l'aliment à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants peuvent aussi activer la migration de composés du plastique (BOUSSOUM, 2012).

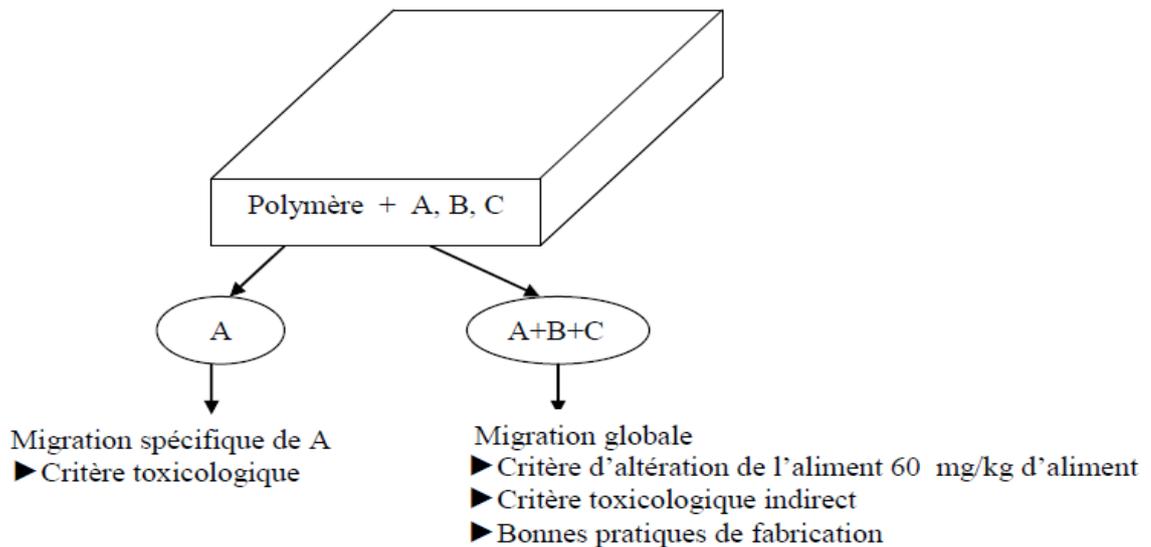


Figure 09 : Migration spécifique et migration globale (DUCRUET et *al.*, 1992).

Il est impossible de réduire tous les phénomènes possibles en matière de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale (DOSTAL et WEAVER, 1987).

Le phénomène de migration se présente sous divers aspects :

- Il peut s'agir uniquement d'une action de surface ;
 - C'est le cas d'un solide au contact d'une matière plastique ou, encore, d'un liquide qui ne pénètre pas dans la matière plastique ; les faibles quantités d'adjuvants situés en surface migrent éventuellement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (BOUSSOUM, 2012) ;
 - S'il y a agitation du liquide, la migration peut être plus marquée puisqu'il y a renouvellement de la couche de liquide au contact des parois, mais il s'agit toujours d'une action de surface.
- Mais il peut y avoir pénétration du liquide dans la matière plastique, à la faveur d'une certaine solubilité par exemple ; il y a alors un phénomène de double diffusion, l'un vers l'intérieur de la matière plastique, l'autre vers l'extérieur (BOUSSOUM, 2012) ;
 - Si ces phénomènes sont de faible intensité, la migration restera limitée ;
 - Si la pénétration du liquide se poursuit dans le temps, il peut y avoir gonflement de la matière plastique ; nous sommes à la limite de la compatibilité contenu – contenant (BOUSSOUM, 2012).

1.10.3 Surveillance et contrôle

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux (ANONYME, 1997) :

- Réaliser l'aptitude à l'emploi ;
- Ne pas nuire à la santé du consommateur.

Les dispositions de la réglementation entraînent le contrôle de son application pratique, dans l'intérêt même des producteurs, des transformateurs, des utilisateurs et des consommateurs.

Elles résultent pratiquement :

- De l'auto certification industrielle ;
- De l'intervention d'organismes spécialisés pouvant procéder à des contrôles systématiques ou inopinés.

2. Etude d'impacts

2.1. Impacts environnementaux

Lorsqu'il est acheminé vers un lieu d'enfouissement sanitaire, le plastique traditionnel reste stable et inerte, c'est-à-dire qu'il ne se dégrade pas. Le plastique est donc susceptible de porter atteinte aux sols, de produire des gaz à effet de serre ou de générer du lixiviat pouvant nuire aux nappes phréatiques. Son impact réside essentiellement dans la réduction de la durée de vie de ces lieux d'enfouissement.

Les constituants des matières plastiques, ainsi que les produits chimiques et les métaux qui se libèrent peuvent finir dans le corps des organismes vivants, notamment, marins où ils se concentrent pour ensuite remonter dans la chaîne alimentaire et arriver finalement à l'humain (GERVAIS, 2010).

Effet sur les écosystèmes marins

La pollution maritime causée par les plastiques entraîne une perte de biodiversité ciblant certaines espèces sensibles. Prenons l'exemple des tortues de mer qui confondent bien souvent les sachets plastiques aux méduses. Lorsqu'elles avalent des sachets, elles ne peuvent pas les digérer, ce qui entraîne leur mort par asphyxie.

Les déchets plastiques entraîneraient la mort de plus 1,5 millions d'oiseaux de mer et de plus de 100 000 mammifères marins chaque année (DIENNE, 2014).

Effet sur le sol et les végétaux

Les sachets plastiques s'accumulent dans le sol pour former des couches successives imperméables. L'utilisation des sachets plastiques est responsable de la pollution physique de l'environnement, de l'effet de bouchage des canaux de conduite et d'évacuation des eaux et des déchets liquides divers. Ainsi, les sachets plastiques usagés enfouis sous le sable empêchent l'eau de pluie de pénétrer dans le sol, avec un ralentissement sur la germination des graines. Ils empêchent également l'infiltration d'eau pour atteindre les nappes phréatiques (DIENNE, 2014).

Effet sur l'air

La pollution atmosphérique résulte d'un apport de gaz et de particules par l'activité humaine. Les combustibles fossiles (pétrole en particulier) utilisés pour la fabrication des matières plastiques sont des sources importantes de gaz à effet de serre (CO₂, CO, HC, NOX...) qui en s'accumulant conduit au réchauffement climatique et l'instabilité climatique à l'échelle planétaire. Lors de la combustion des matières plastiques, en fonction de leur composition, des quantités de dibenzodioxine poly chlorés (PCDD), de dibenzofuranes poly chlorés (PCDF), ainsi que des hydrocarbures aromatiques, des phénols et des métaux lourds peuvent être libérés dans l'atmosphère. Exemple, le chlorure d'hydrogène se forme lors de l'incinération des déchets contenant du PVC. Ce gaz contribue à la destruction de la couche d'ozone et participe à la formation des pluies acides (REMITA et SMAIL, 2013).

2.2. Impact sur la santé

Contrairement aux agents auxiliaires qu'on met au cours de la préparation des polymères, les additifs sont ajoutés ultérieurement et peuvent donc s'échapper du polymère par diffusion. C'est pourquoi, le consommateur risque d'être exposé aux additifs (ABDAOUI, 2019)

Stabilisants

Différents composés métalliques sont utilisés comme stabilisants et colorants dans les polymères. Le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé les composés de plomb dont on se sert pour stabiliser le PVC parmi les substances possiblement cancérogènes pour les humains. Le plomb est également considéré comme un perturbateur endocrinien et peut avoir des effets sur la fonction reproductrice des hommes et des femmes. Lorsque le cadmium est employé comme pigment dans les thermoplastiques, le procédé de moulage par injection produit des concentrations mesurables dans l'air. Le CIRC a classé le cadmium parmi les substances cancérogènes pour les humains (DEMATTEO, 2011). 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). C'est un toxique cumulatif susceptible de provoquer des troubles neurologiques et hématologiques connus sous le nom saturnisme. Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans, l'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte, à exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 % (DEMATTEO, 2011).

~ Les dérivés di-alkylés entraînent une atteinte hépatique et des voies biliaires ;

~ Les dérivés tri et tétra-alkylés sont toxiques pour le système nerveux central.

Oxydes internes

Les alcènes oxydes comme l'oxyde d'éthylène sont mutagènes et cancérogènes.

Agents moussants

Responsables de l'aspect spongieux de certaines matières plastique.

Azoisobutyronitrile

À 190°, il libère de l'azote et du tétraméthylsuccinique dinitrile. Ce dernier, très toxique, produit des céphalées et des convulsions.

Chlorure de méthyle

Utilisé aussi comme réfrigérant et comme solvant, il conduit à des atteintes du système nerveux central et est considéré comme cancérogène.

Azodicarbonamide

Produit par condensation de l'hydrogène et de l'urée, il peut provoquer de l'asthme professionnel et peut engendrer une irritation des voies respiratoires supérieures (ABDAOUI, 2019).

Plastifiants

Les plastifiants phtalates peuvent être rejetés dans l'air durant le traitement thermique. Le di-(2-éthylhexyl) phtalate (DEHP) joue un rôle dans le développement du cancer des testicules et du sein. Une étude récente auprès des travailleurs dans le domaine du PVC à Taiwan a révélé que chez les hommes, l'effet indésirable se traduisait par de plus grandes concentrations de DEHP dans leur sperme.

Une étude de la population exposée au phtalate dans le nord du Mexique a permis de constater qu'il y avait un risque élevé de cancer du sein (DEMATTEO, 2011). Une étude française publiée en mars 2012 a confirmé ces effets sur la reproduction. Elle a démontré que l'exposition des testicules de l'homme adulte aux phtalates, entraîne une inhibition de la

production de la testostérone et seraient responsables de la réduction des testicules chez l'adulte. Les expériences ont été menées sur des testicules d'adultes humains exposés in vitro aux mêmes Substances que l'étude précédente : Le DEHP et le MEHP. Les chercheurs ont ainsi constaté que ces composants réduisent de 30 % La production de testostérone par rapport à des testicules non exposés. De plus, selon une étude présentée en juillet 2013, les phtalates pourraient aussi diminuer les chances de réussite de fécondation in vitro Après avoir analysé les urines de 231 femmes traitant pour une FIV, les chercheurs ont constaté que 95% des échantillons d'urine contenaient des phtalates et que plus les concentrations de phtalates dans les urines étaient élevées, plus le risque d'échec d'implantation était important. En 1999, la Commission Européen a interdit temporairement l'utilisation de certains phtalates dans les jouets et articles de puériculture susceptibles d'être portés à la bouche par les enfants de moins de trois ans en raison de leurs effets potentiels sur la santé humaine (GERMAN, 2014).

Antioxydants

Amines

Paraphénylènediamine, hexaméthylènetétramine. Elles peuvent produire des dermites de contact, elles sont hépatotoxiques et cancérogènes.

Oximes

Cétoxime, n-butyraldoxime. Ils entraînent des rougeurs de la face, dyspnée, palpitations, tachycardie, hypotension.

Catalyseurs et accélérateurs

- Les catalyseurs sont généralement incorporés dans le produit fini comme divers alcalins et acides pour la polycondensation et des peroxydes organiques et des borates pour la polymérisation.

- Les accélérateurs accélèrent la formation de radicaux libres à partir des catalyseurs.

Peroxydes organiques

Dérivés de H_2O_2 , ce sont des composés non volatils formants rapidement des radicaux libres. Ce sont des irritants cutanés (eczémas professionnels), respiratoires et oculaires (lésions cornéennes sévères aboutissant à la cécité) (ABDAOUI, 2019), ils sont considérés comme des promoteurs de cancer.

Dérivés de la thiourée

Les dérivés de la thiourée comme diéthylthiourée, dibuthylthiourée, peuvent engendrer un eczéma de contact.

- La thiourée elle-même, Possède une activité hypothyroïdienne et allergisante ;
- La thiourée et ses dérivées sont aussi considérés comme cancérogènes potentiels.

2.3. Impacts économiques

L'utilisation d'une tonne de matières plastiques régénérée (PE et PET), entraîne une économie d'environ 600 Kg de pétrole. L'économie totale française en 2006 est estimée à 290 000 tonnes de pétrole. L'utilisation du plastique recyclé est donc un levier économique pour les clients industriels qui leur permet d'améliorer leur performance énergétique, tout en réduisant les coûts à plusieurs niveaux : Son utilisation diminue de 80 à 90% la consommation d'énergie par rapport à l'utilisation du plastique vierge (LEGALL *et al.*, 2008).

3. MESURES DE PREVENTION

• Prévention collective

La meilleure prévention est collective, reposant sur l'aspiration efficace des poussières et vapeurs de leurs sources d'émission et de techniques de travail moins pourvoyeuses de poussières comme l'humidification de la zone de découpage supprimant l'empoussièrement. Dans la limite des possibilités liées aux impératifs techniques, le choix des résines doit s'orienter vers les moins sensibilisantes (ABDAOUI, 2019)

• Prévention individuelle

Sur le plan médical, il n'y a pas de restrictions particulières à l'embauche. Des mesures d'hygiène individuelle doivent être appliquées le plus rigoureusement possible (vêtements de travail, bottes et lunettes). Le port de gants protecteurs ne met pas à l'abri des vapeurs de résines ou de durcisseurs et n'empêche donc pas les récidives pour les parties découvertes. En outre, les gants de caoutchouc ne protègent même pas contre la résine qui finit par pénétrer à travers les gants. L'application de papier propre jetable sur les surfaces de travail évite les contaminations indirectes par les résines (ABDAOUI, 2019).

• Protection du consommateur

Aucun texte réglementaire algérien ne traite ce sujet à l'exception de l'article 14 de l'arrêté du 24 Rabie Ethani 1421 correspondant au 26 Juillet 2000 relatif aux spécifications des eaux de boisson préemballées et aux modalités de leur présentation. A défaut de réglementation algérienne dans le domaine d'emballage, les institutions utilisent la réglementation

internationale pour prendre en charge les aspects de conformités et de qualités liées à l'emballage, en matière de protection du consommateur et dans le but d'avoir un produit sain, loyale, et marchant mais seulement à titre indicatif (ABDAOUI, 2019).

- **Recyclage**

Le recyclage est un procédé de traitement de déchets (provenant des industries et des ordures ménagères), qui permet de réintroduire, dans le cycle de production d'un produit, des matériaux qui le composent. Le recyclage des matières plastiques est devenu une procédure courante afin de réduire le volume de déchets et préserver les ressources naturelles. Cependant, il se heurte à deux difficultés : d'une part les déchets plastiques, légers, sont éparés et difficiles à collecter économiquement en tonnages importants, d'autre part les différentes familles de plastiques ne sont pour la plupart pas miscibles, et ceux qui se mélangent donnent des produits médiocres (ABDAOUI, 2019).

1. PRODUITS UTILISES

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 dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Caractéristiques de la résine de PVC (ANONYME, 2002).

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Viscosité	ASTMD1243	/	1,01-1,012
Valeur de K-Wert	/	/	71,1
Densité	ASTMD1895	g/cm ³	0,509-0,520

1.2 Les plastifiants

Les plastifiants utilisés dans la préparation des différentes formulations sont des liquides huileux limpides dont les caractéristiques sont regroupées dans les tableaux 2 et 3. Ces plastifiants sont fournis par la société générale des plastifiants (Tunisie).

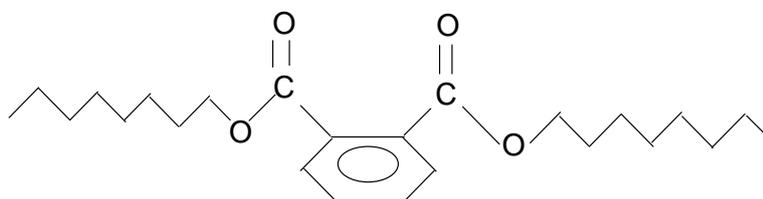
Tableau 2: Caractéristiques du plastifiant di-isononyle adipate (DINA) (ANONYME, 1988).

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g/mol	398,6
Densité à 20 °C	DIN 51 562 ASTM D1298	g / cm ³	0,922 – 0,924
Acidité	53 402 D1613	g KOH / g	Max 0,07
Viscosité à 20 °C	51 562 D445	MPa.s	19 – 23
Teneur en eau	51 777 D1364	%	Max 0,1

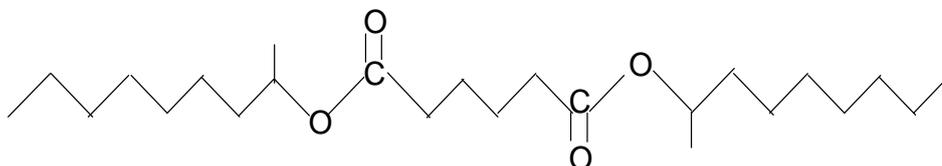
Tableau 3: Caractéristiques du plastifiant di-octyle phtalate (DOP) (ANONYME, 2003).

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Masse molaire	/	g / mol	390,6
Densité à 20 °C	ASTM D1045-86	g / cm ³	0,983 – 0,987
Acidité	ASTM D1045-86	g KOH / g	< 0,1
Viscosité à 20 °C	ASTM D 445-88	Cst	80 – 85
Point d'inflammabilité	D93- 90	°C	≥ 190
Teneur en eau	ASTM E203-90 Karl Fischer	%	< 0,1

Les formules chimiques des deux plastifiants utilisés sont les suivantes :



di- octyle phtalate (DOP)

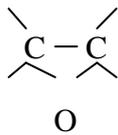


di- isononyle adipate (DINA)

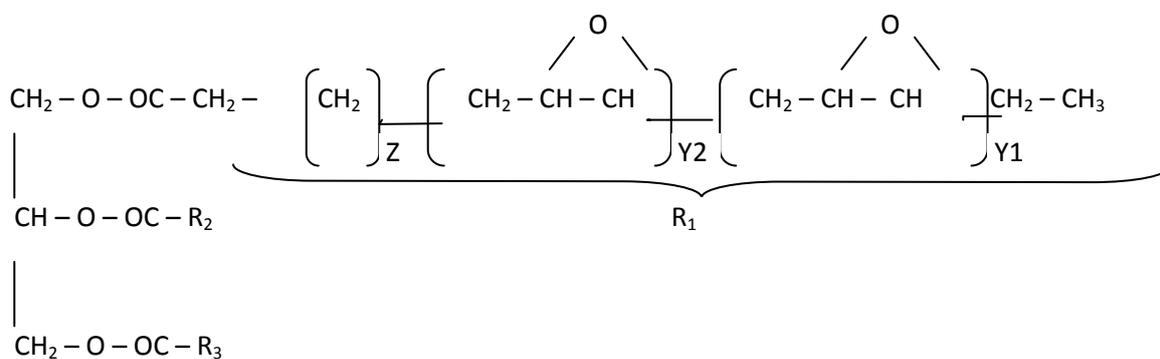
1.3 Les stabilisants thermiques et le lubrifiant

Les caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés dans la préparation de différentes formulations sont regroupées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Stabilisants thermiques	Stéarate de zinc	$Zn(OCOC_{17}H_{35})_2$	/	ALDRICH (France)	Poudre blanche
	Stéarate de calcium	$Ca(OCOC_{17}H_{35})_2$	/	PROLABO France	Poudre blanche
	Huile de tournesol époxydée		/	Université de Sétif Algérie	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Stéarine JOS	SO.G.I.S SPA (Italie)	Ecailles blanches

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4 % (BENANIBA, 2003). La formule chimique de l'HTE est la suivante (BENANIBA et *al.*, 2001) :



R2 et R3 peuvent être identiques ou différents de R1 du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

2. Formulations réalisées

Pour notre étude, nous avons réalisé deux formulations plastifiées : (DINA, HTE), (DOP, HTE). La résine de PVC et les additifs (plastifiants, stabilisants thermiques et lubrifiant) sont mélangés à froid, le mélange obtenu est introduit alors dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à 140 °C pendant 15 à 20 mn. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux d'une presse de table de marque Fontigine à 170 °C sous une charge de 300KN pendant 5 mn afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2 mm environ).

3. Le sol

Le sol utilisé dans notre étude provient d'un site situé à Mekla. C'est un sol contaminé par les déchets d'une décharge, cette contamination est le résultat des rejets provenant des déchets ménagers d'une grande part.

3.1 Présentation du site

Notre site d'étude est situé à Mekla, commune et daïra de Tizi-Ouzou à une altitude de 349 m sa longitude Nord est 36° 40' 31" et 4° 15' 59" Est (figure 10).

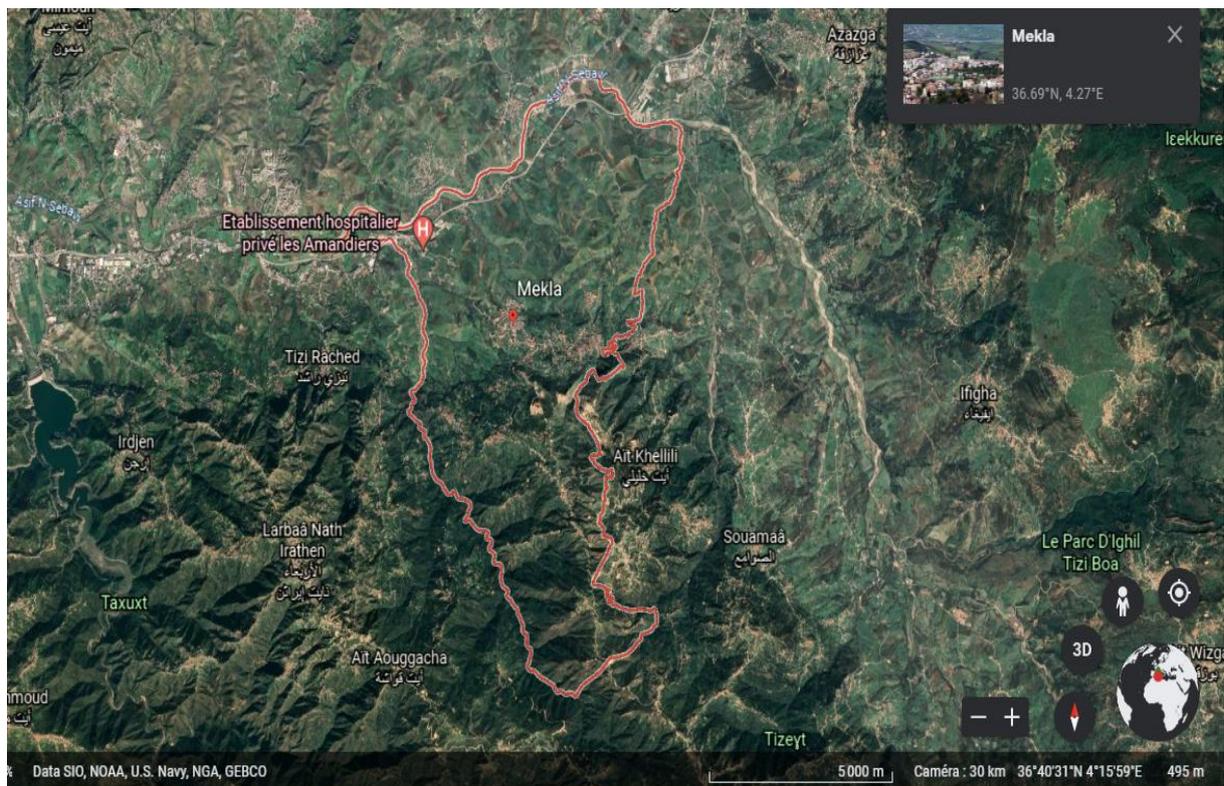


Figure 10 : vue aérienne du site d'enfouissement Mekla (Google Earth, 2021).

Tizi-ouzou est une commune Algérienne située à 20 km au sud des cotes méditerranéennes et 26 km au nord du massif du Djurdjura, c’est une ville de montagne située dans la vallée de l’oued de Sebaou. La position de Mekla marque la transition avec le bassin du Sebaou et présente un relief de collines très accidentées, un climat méditerranéen avec un été chaud comme son climat principal (figure 11).

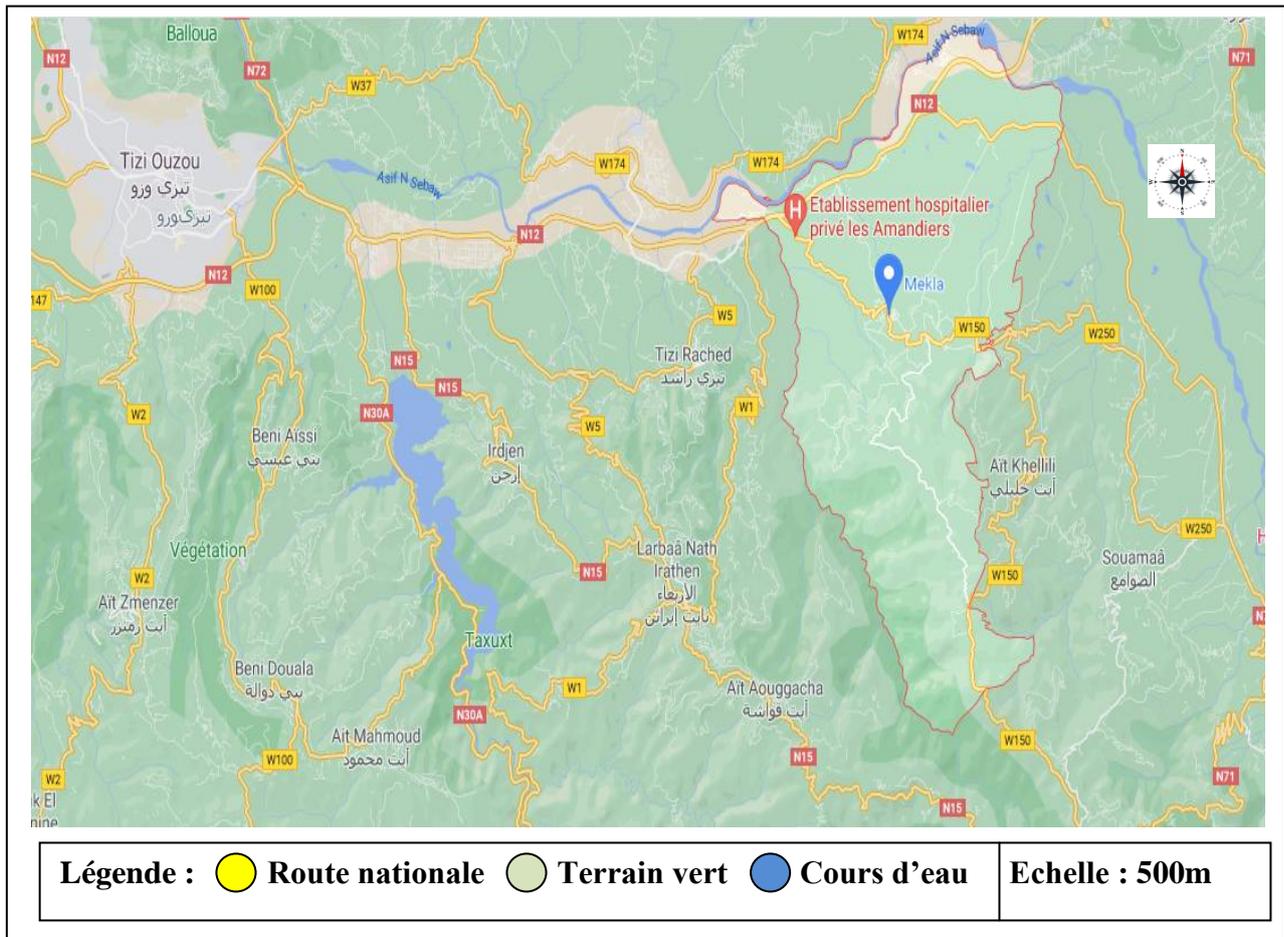


Figure 11 : localisation géographique de la commune de Mekla (Google Maps, 2021)

4. Etude du comportement des formulations dans le sol

4.1 Description de l’essai

Pour mettre en évidence le comportement et la migration des additifs de nos formulations de PVC dans le sol et les modifications induites sur les caractéristiques biologiques du sol et physicochimiques du PVC, nous avons effectué un vieillissement naturel de PVC dans le sol pendant deux mois. Six éprouvettes de dimensions de 40 x 30 mm chacune des deux formulations ont été enfouies dans deux parcelles du sol homogènes de dimension 1 x 0,7 m et à 20 cm de profondeur, dans des conditions de température, humidité, ventilation et lumière

naturelles, des prélèvements réguliers du sol et du témoin en parallèle avec les prélèvements des éprouvettes ont été effectués chaque 10 jours.

4.2 Les analyses du sol

4.2.1 L'analyse granulométrique (texture du sol)

La texture du sol fait référence à la proportion du sable ; du limon et d'argile dans le sol. Ces éléments de base combinent ce qui distinguent les propriétés du sol, car chaque élément a une propriété complémentaire et distinctive de l'autre mais se ressemblent tous afin d'enrichir ce dernier. Il est à signaler que c'est la granulométrie de ces trois particules qui détermine le type du sol (tableau 5) sachant que la quantité relative de chacun d'eux dans le sol a une grande influence sur les propriétés physiques ; chimiques et biologiques d'un sol (EDWIN, 2015).

Tableau 5 : Classification granulométrique des éléments du sol (EDWIN, 2015).

Séparation des sols	Diamètres (mm)
Argile	<0.002
Limon	0.002-0.05
Sable	0.05-2.0
Sable très fin	0.05-0.10
Sable fin	0.10-0.25
Sable moyen	0.25-0.5
Sable grossier	0.5-1.0
Sable très grossier	1.0-2.0

4.2.1.1. Lieu de réalisation

Notre analyse granulométrique a été réalisée au sein du laboratoire MDS du département génie civil de l'université Mouloud Mammeri.

4.2.1.2. Principe de la méthode

L'analyse granulométrique permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains qui constituent un granulat. Pour cela l'analyse consiste à séparer et classer à l'aide d'une tamiseuse ces grains selon leurs diamètres. Cette dernière contient un ensemble de tamis qui sont désigné par la taille des mailles (de 80µm-6,30mm), les manipulations et les conditions de manipulation sont décrite par la norme NF P 18-560.

4.2.1.3 Les appareils utilisés sont :

- Tamiseuse de marque Automatic Sieve Shaker D407 (figure 13);
- Etuve de marque CHAIX M.C.C.A (figure 14) ;
- Balance de marque KERNkb (figure 15).



Figure 13: Tamiseuse de marque Automatic Sieve Shaker D407.



Figure 14 : Etuve de marque CHAIX M.C.C.A.



Figure 15 : Balance de marque KERNkb.

4.2.1.4. Les échantillons analysés sont :

- Un échantillon du sol témoin (prélevé au début de l'enfouissement).

4.2.1.5. Méthode d'analyses

- Peser 300g de sol a l'aide d'une balance taré;
- Sécher l'échantillon a une température de 105°C pendant 48h dans l'étuve ;

- Une fois séchée, tamiser le sol durant 10 minutes à l'aide d'une tamiseuse ;
- Après la tamisassions, peser le refus du tamis ayant la plus grande maille ;
- Reprendre la même opération avec tous les tamis de la colonne ;
- Déterminer la proportion des grains isolés dans chaque tamis

La représentation graphique de l'analyse permet d'observer et d'exploiter ces informations très simplement en pourcentage.

4.2.2 Analyses physico-chimiques du sol (analyse élémentaire)

L'analyse élémentaire du sol est une procédure de détermination des teneurs totales en carbone ; hydrogène ; azote et soufre dans notre sol (ANONYME, 2017).

4.2.2.1. Lieu de réalisation

Nos analyses physico-chimiques ont été réalisées au sein de la Division Laboratoire "ex Centre de Recherche et du Développement (CRD) Boumerdes".

4.2.2.2. Principe de l'analyse

L'analyseur élémentaire fonctionne sur le principe d'une combustion catalytique et une séparation des gaz libérés lors de cette combustion. La combustion catalyque est réalisée a une temperature permanente allant jusqu'à 1200 C°. Ensuite la réduction des gaz de combustion sur le cuivre chaud est effectuée dans un second four. Les gaz formé, N₂ ; CO₂ ; H₂O ; SO₂ restent dans le flux de gaz porteur hélium. Le mélange gazeux est séparé en ses composants sur une colonne par la désorption programmée en temperature (TPD), ensuite il est introduit dans un détecteur de conductivité thermique (TCD).

4.2.2.3. Les appareils utilisés sont :

- Analyseur élémentaire de marque elementar et de model vario Micro cube (figure 16);
- Un ordinateur de marque hp ;



Figure 16 : Analyseur élémentaire de marque elementar et de model vario Micro cube.

4.2.2.3. Les échantillons analysés sont :

- Un échantillon du sol témoin (prélevé au début de l'enfouissement)

4.2.2.4. Les réactifs utilisés sont :

- Gaz vecteur : hélium ;
- Oxygène ;
- Echantillon de conditionnement : sulfamide (3 à 5mg) ;
- Substance d'étalonnage : C.N.S (5mg).

4.2.2.5. Méthode d'analyse

*** Pour l'analyse élémentaire**

- Peser 50mg de l'échantillon du sol;
- Sécher l'échantillon ;
- Broyer l'échantillon.

*** Pour l'équipement**

- Passage de 10 blancs dans l'analyseur élémentaire ;
- Passage de 2 échantillons de conditionnement ;
- Passage de 3 étalons ;

- Passage de notre échantillon.

4.2.2.6. Méthode de lecture des résultats

Un logiciel connecté à l'analyseur élémentaire calcule la concentration de l'élément à partir du détecteur et du poids de l'échantillon sur la base de courbes enregistrées.

4.2.3 Suivi de l'humidité du sol

L'humidité du sol détermine de façon essentielle la variation des caractéristiques de différents matériaux des sols. Le taux d'humidité d'un sol en particulier va déterminer les caractéristiques de diffusion ou de stockage de l'eau dans ce sol. Ces caractéristiques concernent aussi bien les intrants solides que liquides qui vont pénétrer dans le sol. Il existe différentes techniques de mesure de l'humidité d'un sol (ZEROUATI, 2015).

4.2.3.1. Lieu de réalisation

Nos analyses d'humidité ont été réalisées au sein de laboratoire MDS du département génie civil d'université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

4.2.3.2. Principe de la méthode

C'est la méthode gravimétrique qui consiste à sécher un échantillon de sol et connaître ensuite par pesée finale (ramenée à la pesée initiale) le poids d'eau contenu par l'échantillon.

4.2.3.3. Les appareils utilisés sont :

- Etuve de marque (figure 14).
- Balance tarée de marque KERNkb (figure 15) ;

4.2.3.4. Les échantillons analysés sont :

- des échantillons du sol témoin prélevés du site chaque 10 jours ;
- des échantillons du sol prélevés chaque 10 jours après l'enfouissement des éprouvettes de la formulation DOP + HTE ;
- des échantillons du sol prélevés chaque 10 jours après l'enfouissement des éprouvettes de la formulation DINA + HTE.

4.2.3.5. Méthode d'analyse

- Peser 2g de sol pour chaque échantillon à l'aide d'une balance tarée ;
- Sécher les échantillons a une température de 105 C° durant 24h dans l'étuve ;
- Peser les échantillons séchés.

4.2.3.6. Méthode de lecture des résultats

L'humidité s'exprime en pourcentage (%) selon l'expression :

$$H\% = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} * 100 \dots \dots \dots (1)$$

Avec : P₀ : poids de la prise d'essai du sol avant le séchage ;

P₁ : poids de la prise d'essai du sol après le séchage.

4.2.4 Suivi du pH

Le pH (ou potentiel Hydrogène) est une indication de la concentration en ions H⁺ présents dans le sol. Plus la concentration en ions H⁺ est élevée, plus le pH est faible ou « acide ». Au contraire, plus la concentration en ions H⁺ est faible, plus le pH est élevé ou « alcalin » (PANSU et GANTHYROU, 2003).

4.2.4.1. Lieu de réalisation

Nos analyses de pH ont été réalisées au sein de laboratoire commun du Département des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

4.2.4.2. Principe de l'analyse

Une suspension de sol est préparée dans 10 fois son volume d'eau. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre équipé d'un système de contrôle et d'ajustement de la température, comportant une électrode en verre et une électrode de référence ou un dispositif d'électrodes groupées, cette électrode de mesure est sensible à la concentration des ions hydrogène, H⁺, ou ions oxonium, H₃O⁺ contenus dans la solution à étudier.

4.2.4.3. Les appareils utilisés sont :

- Balance tarée de marque KERNkb (figure 15) ;
- pH-mètre de marque inolab WLW (figure 17).



Figure 17 : pH-mètre de marque inolab WLW.

4.2.4.4. Echantillons analysés

- Un échantillon témoin du sol ;
- Des échantillons du sol prélevés chaque 10 jours après l'enfouissement des éprouvettes de la formulation DOP + HTE ;
- Des échantillons du sol prélevés chaque 10 jours après l'enfouissement des éprouvettes de la formulation DINA + HTE.

4.2.4.5. Méthode d'analyse

- Peser 5g de chaque échantillons avec la balance tarée ;
- Mètre la pesé dans 50 ml d'eau distillée ;
- Agiter la solution durant 30 mn puis laisser reposer 15 mn ;
- Emerger l'électrode dans cette solution après le rinçage avec de l'eau distillée.

La valeur du pH est affichée sur le potentiomètre après stabilisation.

5. Les analyses du PVC plastifiés

5.1 Suivre de la variation de masse

Le suivie de la variation de masse est le suivie de l'évolution du taux de masse volumique en fonction du temps d'enfouissement qui peut être observé soit par l'augmentation ou la diminution du poids initial. Nos analyses de variation de masse ont été réalisées au sein de laboratoire commun du Département des Sciences Biologique et des sciences Agronomique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

5.1.1. Principe de la méthode

Le suivi de l'évolution de masse est basé sur le poids des éprouvettes du Pvc plastifiées qui ont été pesées avant et après l'enfouissement dans le sol.

5.1.2. Les appareils utilisés sont :

- Une balance de précision de la marque Sartorius (figure 18).

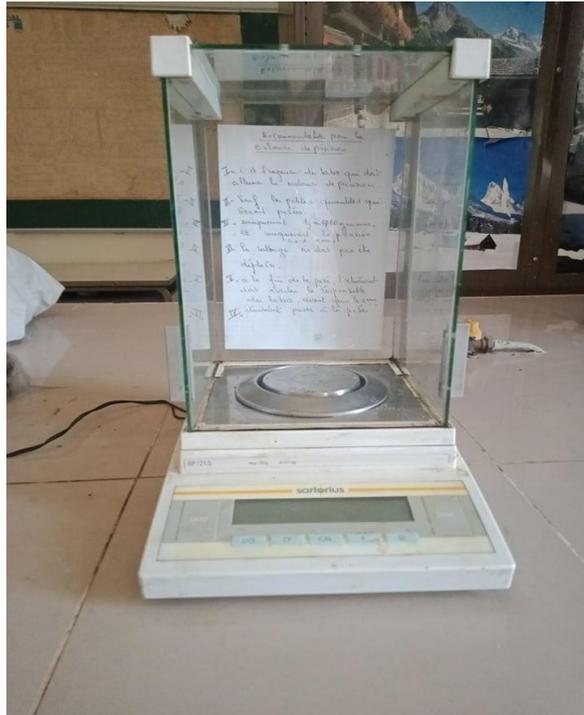


Figure 18 : Une balance de précision de la marque Sartorius

5.1.3. Méthode d'analyse

- Peser les échantillons avant l'enfouissement a l'aide de la balance de précisions ;
- Peser les échantillons, après chaque prélèvement effectués.

5.1.4. Méthode de lecture d'analyses

Le taux de variation de masse a été calculé en utilisant la formule suivante :

$$\zeta\% = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} * 100 \dots \dots \dots (2)$$

- m_0 : représente la masse initiale de l'échantillon du PVC avant l'enfouissement ;
- m_t : représente la masse de l'échantillon prélevé au temps t après enfouissement.

5.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par IRTF est utilisée pour réaliser des analyses qualitative et quantitative d'une large gamme d'échantillons (FERCASS et *al.*, 2009), dans notre étude, une analyse qualitative et semi-qualitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes a été effectuée. Notre étude par IRTF a été effectuée au sein de la division laboratoire (ex CRD).

5.2.1. Principe d'analyse

Un accessoire ATR fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un faisceau IR réfléchi intérieurement, lorsque le faisceau entre en contact avec l'échantillon il est dirigé sur un certain angle. Cette réflexion interne crée une onde évanescente qui s'étend au-delà de la surface du cristal dans l'échantillon maintenu en contact avec le cristal. Dans les régions du spectre IR où l'échantillon absorbe de l'énergie, l'onde évanescente est atténuée. Le faisceau atténué retourne au cristal, puis il sort par l'extrémité opposée du cristal est dirigé vers le détecteur de spectromètre IR. Le détecteur enregistre le faisceau IR atténué sous la forme d'un signal.

5.2.2. Les appareils utilisés sont :

- spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la marque thermo-scientific (figure 19) ;
- un logiciel d'acquisition et de traitement des spectres infrarouge permettant de déterminer les surfaces des bandes d'absorption ;
- un accessoire permettant de réaliser des analyses infrarouge par réflexion total atténuée (ATR) muni d'un cristal (figure 20) ;
- un ordinateur connecté au spectromètre de la marque dell (figure 21).



Figure 19 : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de la marque thermo-scientific.

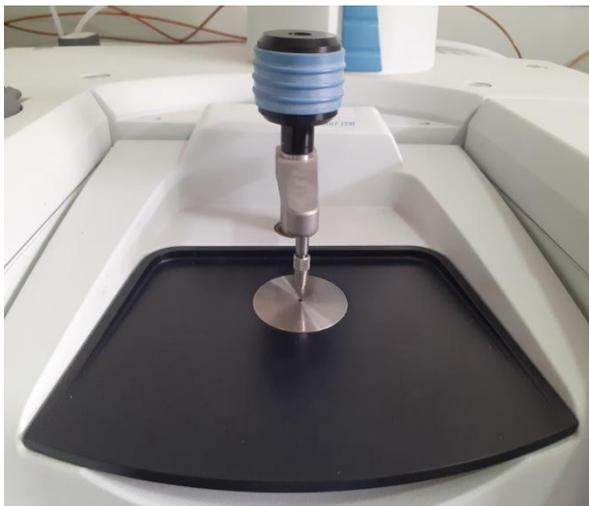


Figure 20 : ATR muni d'un cristal.

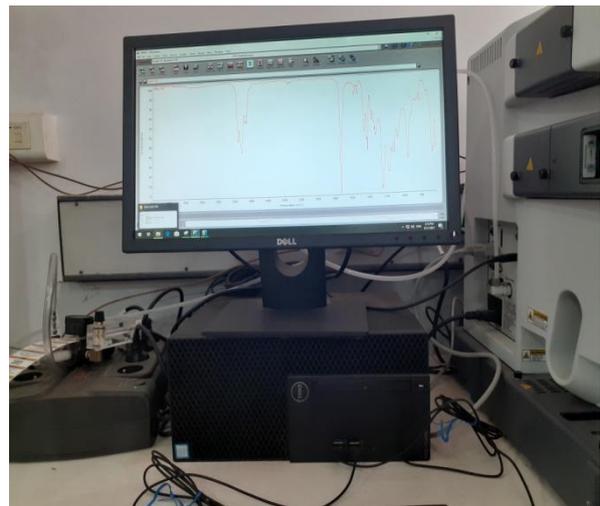


Figure 21 : Un ordinateur de la marque dell.

5.2.3. Méthode d'analyse

- Placez l'échantillon sur le cristal et recueillez les données.

Les conditions opératoires de l'analyse IRTF sont les suivantes:

Tableau 6: Conditions opératoires pour l'analyse IRTF.

Conditions opératoires	
Résolution	4
Nombre de scans	16
Domain de fréquence	4000-525

5.3 Analyse au microscope électronique à balayage MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules) ; la topologie de surface (relief, texture) ; la composition chimique (ratios relatifs d'élément chimique) et fournir des informations cristallographiques (structure atomique) (FAEBER, 2004). Nos analyses avec le MEB ont été effectuées au sein du CRD Boumerdes.

5.3.1. Principe de la méthode

Les échantillons étudiés doivent être stable sous vide. Pour les matériaux non conducteurs cette méthode de caractérisation est destructive, car ils doivent être recouverts d'une mince couche conductrice de carbone. Dans certain cas l'échantillon doit être séché.

5.3.2. Les appareils utilisés sont :

- Microscope électronique a balayage de marque : Quanta 650 de FEI (figure 22);
- Métaliseur/Evaporateur haute résolution sous vide secondaire de marque : Leica.EM.ACE 600 (figure 23) ;
- Un ordinateur connecté au microscope de marque Hp (figure 24).



Figure 22 : Microscope électronique a balayage de marque : Quanta 650 de FEI.



Figure 23: Métaliseur/Evaporateur haute résolution sous vide secondaire de marque :
Leica.EM.ACE 600.

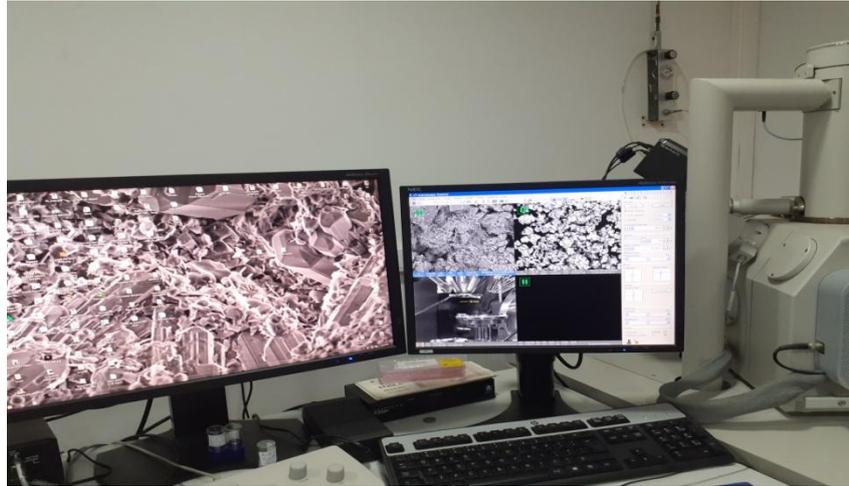


Figure 24 : Un ordinateur de marque Hp.

5.3.3. Méthode d'analyse

* préparation de l'échantillon pour la métallisation

- Installer et coller l'échantillon sur le porte objet du MEB en utilisant une pastille carbone autocollante (ou scotch carbone) comme interface afin d'assurer une bonne conduction des électrons ;
- Appliquer une fine couche de carbone (5nm) sur chaque échantillon ;
- Placer les échantillons dans le métalliseur/évaporateur haute résolution sous vide secondaire.

* Pour l'analyse avec le MEB

- Après la métallisation, installer les échantillons dans la chambre de microscope (figure 25);
- Lancer un mode sous vide High Vacuum pour ressortir l'air libre ;
- Lancer le courant HV.

Les résultats sont affichés sur l'ordinateur connecté.



Figure 25: chambre de microscope.

1. Etude de comportement des formulations dans le sol

1.1 Caractéristique du sol utilisé

1.1.1 L'analyse granulométrique (texture du sol)

La répartition granulométrique de notre sol est représentée dans le tableau 7.

Tableau 7 : Analyse granulométrique du sol

Gamme granulométrique μm	Argile % ($< 2\mu\text{m}$)	Limon % (2-60) μm	Sable % (60- 2000) μm
	2.1	10.3	79

Le tableau 7 montre que l'analyse granulométrique du sol est de nature sablo-limoneux (BOURGEOIS et *al.*, 1992).

1.1.2 Analyses physico-chimiques du sol (analyse élémentaire)

Les caractéristiques physico-chimiques du sol sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Analyse physicochimique et biologique du sol.

Paramètre	Résultat
Profondeur (cm)	20 m
pH	8.22
Carbone organique (%)	3.9
Azote nitrique (%)	0.33
Soufre (%)	0.3
Hydrogène (%)	1.34

1.1.3 Suivi de l'humidité dans le sol

L'évolution de l'humidité au cours de l'essai a subi des changements comme le montre la figure 26 :

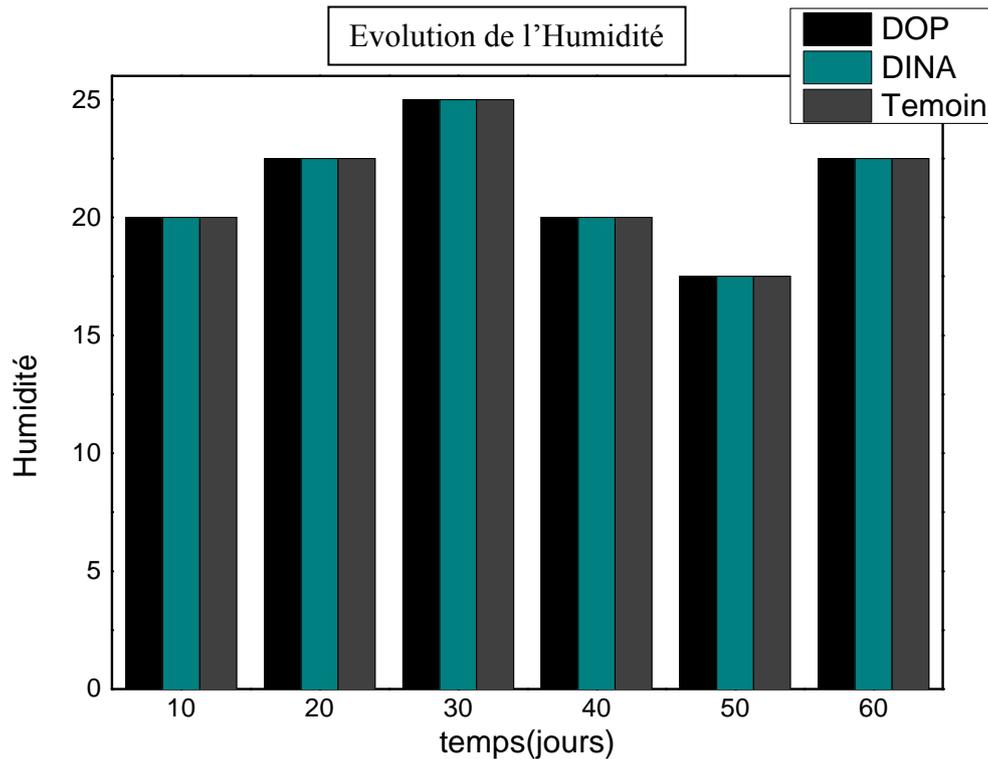


Figure 26 : Evolution de l'Humidité en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.

La teneur en eau du sol est égale à 20 % au cours des 10 premiers jours d'enfouissement. Une légère augmentation est observée à partir du 11^{ème} jour jusqu'au 30^{ème} jour (20% -25%), cette augmentation peut être expliquée par la baisse de la température saisonnière. Une diminution progressive est observée durant la période allant du 30^{ème} au 50^{ème} jour qui peut être expliquée par l'augmentation de la température saisonnière (LARDJANE et BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2020). Durant les 10 derniers jours, nous avons enregistré une ré-augmentation de la teneur en eau qui est expliquée par la baisse de la température saisonnière.

1.1.4 Suivi du pH

L'évolution du pH en fonction du temps d'enfouissement dans le sol est représentée sur la figure 27.

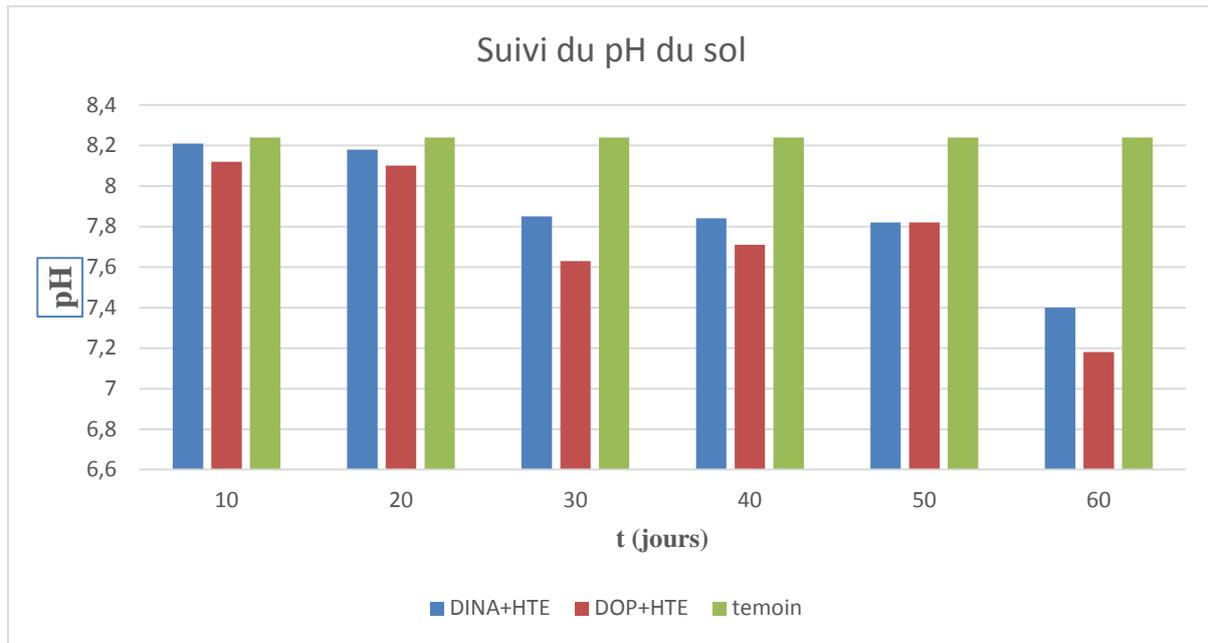


Figure 27 : Evolution du pH en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.

- Nous remarquons une diminution progressive de pH durant toute la période d'essai pour les deux formulations, cette diminution est due à la libération des acides gras des stabilisants thermiques contenant dans la formulation ou à la libération d'HCl provenant du PVC (LARDJANE et *al.*, 2013) ;
- Pour le sol témoin n'a montré aucun changement significatif du pH.

1.2 Suivi de la variation de masse

Le résultat de l'étude de la variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol est représenté dans la figure 28 :

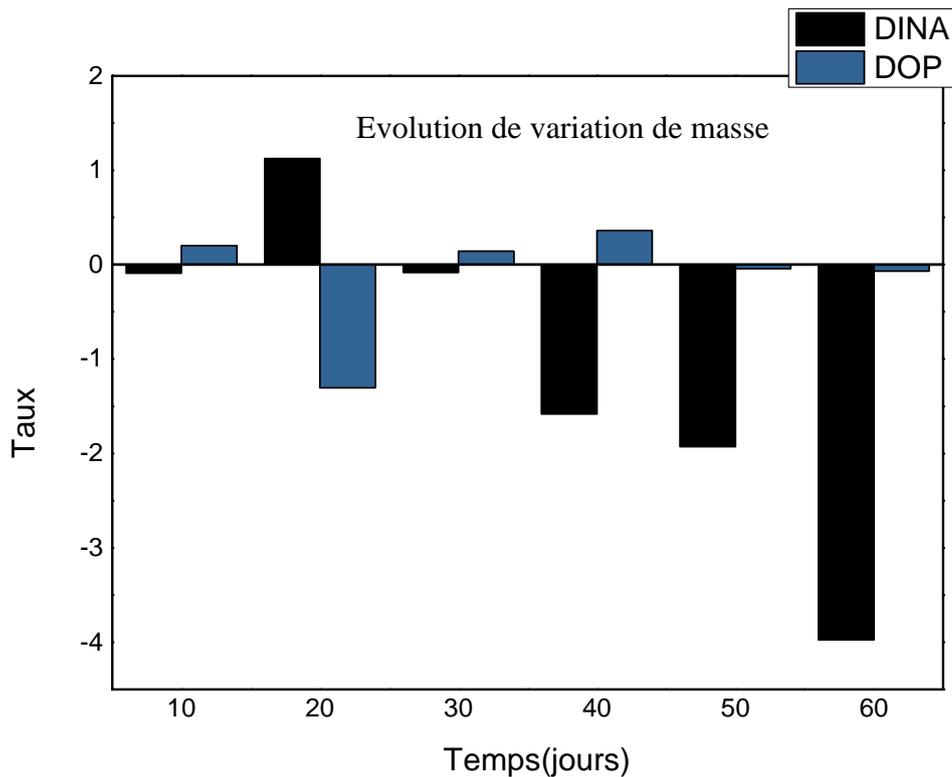


Figure 28: Evolution de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.

L'intérêt de suivre l'évolution du taux de variation de masse réside dans le fait que s'il y a :

- Augmentation, on peut parler d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration de l'eau dans les éprouvettes ;
- La diminution de ce rapport est synonyme de la diminution de la masse (mt) ce qui signifie la migration de certaine quantité d'additifs de l'échantillon vers le sol.

La figure 28 Montre la diminution de taux de variation de masse pour les deux formulations considérées durant toute de la période d'essai qui signifie une migration des additifs du PVC vers le sol :

- La diminution de la masse du PVC plastifié est directement liée à l'action des microorganismes sur le polymère (SAPEA ,2020) ;
- Nous remarquons une migration importante pour la formulation (DINA +HTE) qui atteint un taux de $-3,97$ après 60 jours d'enfouissement ; et qui s'explique par la perte des additifs du PVC et l'assimilation du plastifiant di-isononyle adipate (DINA) par

les microorganismes (LARDJANE et *al.*, 2013). Le DOP qui possède un noyau aromatique résistants est moins dégradé par les microorganismes par rapport au DINA qui possède une structure linéaire ;

- Après 20 j d'enfouissement nous remarquons une augmentation de taux de variation de masse qui atteint 1.12 qui due à une pénétration d'eau dans les éprouvettes suite aux précipitations importante enregistré dans la wilaya (tableau 9).

Tableau 9 : moyenne des précipitations journalières de Tizi-ouzou pour notre période d'essai (19 février-19 avril) (Source Office Nationale de Météorologique (O.N.M)).

Jours	P (mm) Février	P (mm) Mars	P (mm) Avril
1	/	0	0
2	/	9.91	0
3	/	11.94	0
4	/	8.89	0
5	/	7.05	9.91
6	/	8.89	3.05
7	/	4.06	0
8	/	9.91	0
9	/	1.02	0
10	/	2.03	0
11	/	0.25	0
12	/	0	0
13	/	0	0
14	/	0	0
15	/	0	3.05
16	/	0	5.08
17	/	0	11.94
18	/	0	3.05
19	0	2.03	0
20	0	5.08	/
21	0	7.87	/
22	0	6.1	/

23	8.89	8.89	/
24	0	0	/
25	0	0	/
26	/	0	/
27	/	0	/
28	/	0	/
29	/	0	/
30	/	0	/
31	/	0	/

1.3 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

1.3.1 Caractérisation Préliminaire du PVC et des additifs par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

a) Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure 29 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau 10 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature (HESSE et *al.*, 1997)-(KRIMM et *al.*, 1997).

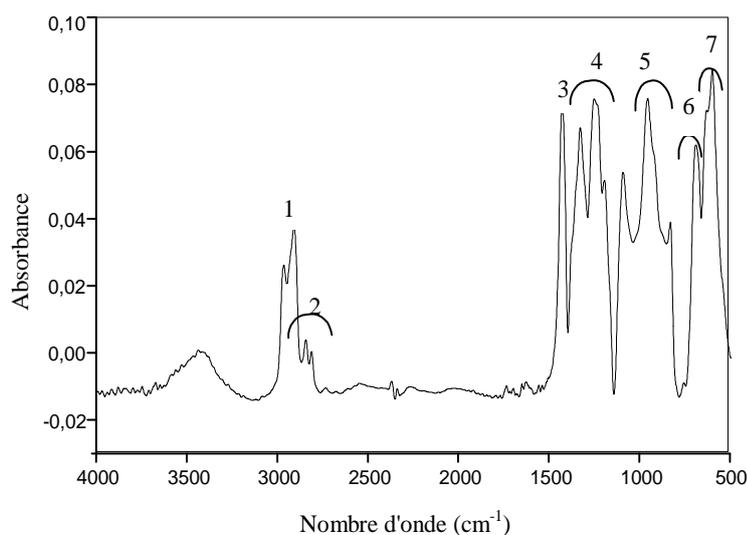


Figure 29: Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle PVC.

Tableau 10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul (HESSE et *al.*, 1997)- (KRIMM et *al.*, 1997).

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

b) Le stéarate de zinc

La figure 30 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc incorporé 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 11.

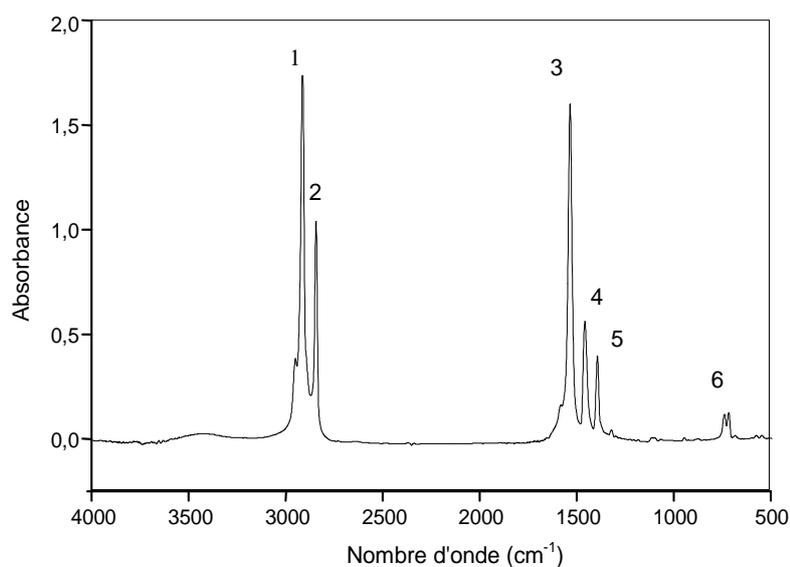


Figure 30 : Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc.

Tableau 11 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc (SOKRATES, 2002).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2956	C – H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1540	COO (ester)
4	1463	
5	1326	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	722	
		(CH ₂) _n , n > 3

c) Le stéarate de calcium

Le spectre infrarouge du stéarate de calcium est représenté par la figure 31. Le tableau 12 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques.

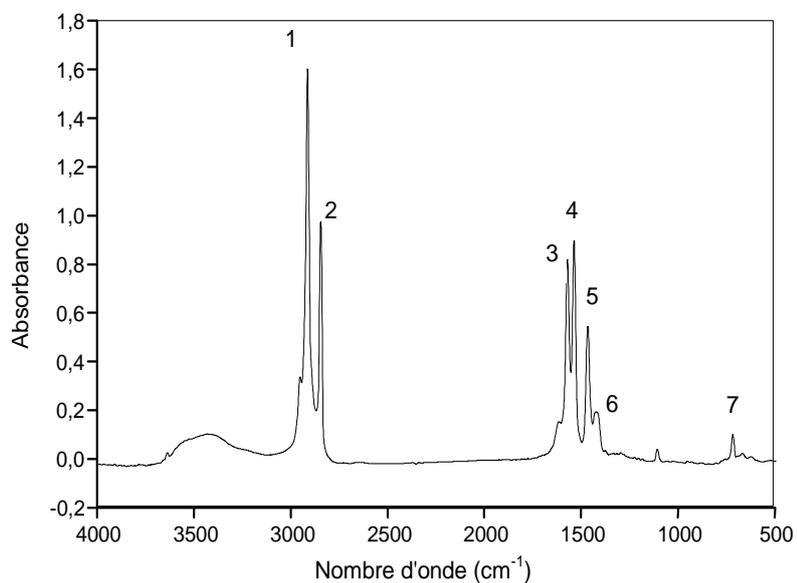
**Figure 31** : Spectre infrarouge du stéarate de calcium.

Tableau 12 : Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium (SOKRATES, 2002).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2918	C – H (méthyle, méthylène)
2	2850	
3	1578	COO (ester)
4	1542	
5	1471	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	1430	
7	722	(CH ₂) _n , n > 3

d) L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 32 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 13.

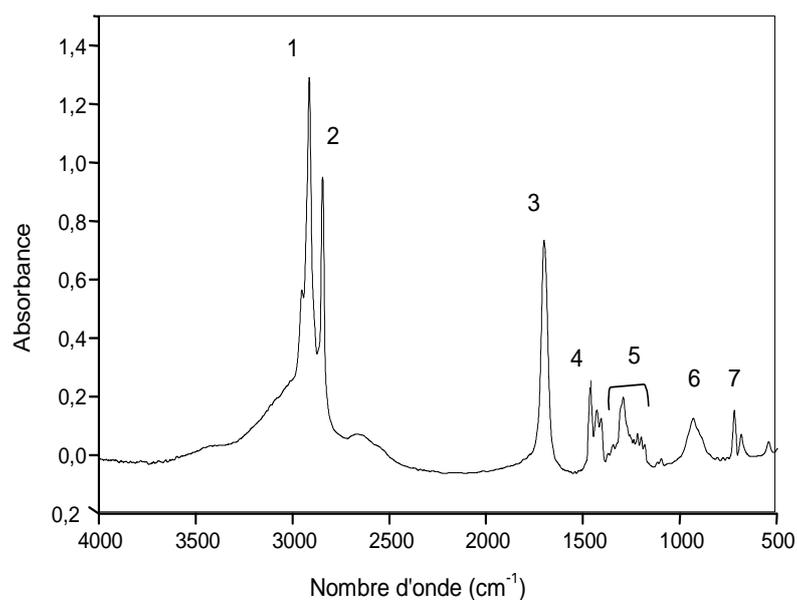
**Figure 32** : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau 13 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique (SOKRATES, 2002).

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment 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

e) L'huile de tournesol époxydée

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 33 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée (HTE) utilisée dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau 14.

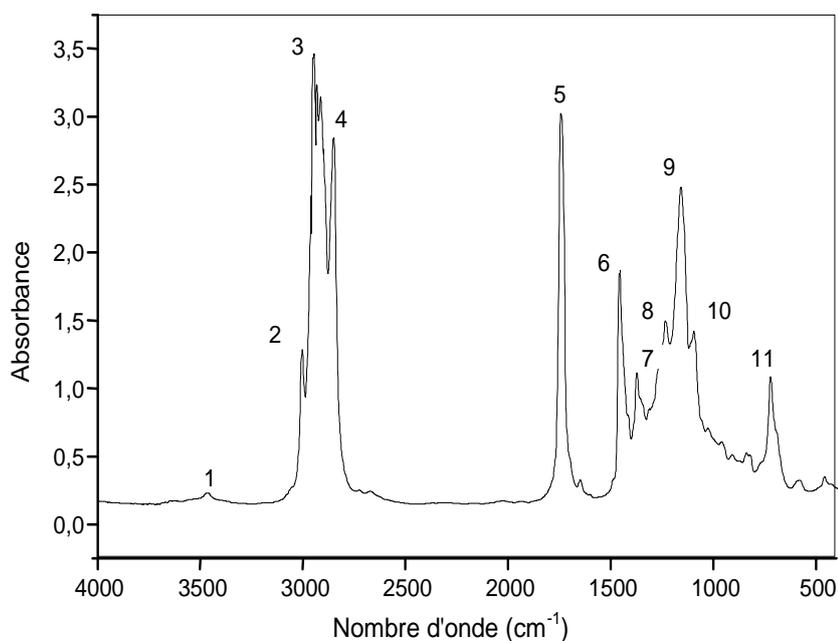
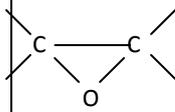
**Figure 33** : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau 14 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée (GUILLEN et CABO, 1997).

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

f) Les plastifiants :

Les figures 34 et 35, et représentent, respectivement, les spectres infrarouges du DOP et du DINA et les tableaux 15 et 16 regroupent leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature (HESS et *al.*, 1997) (SOKRATES, 2002).

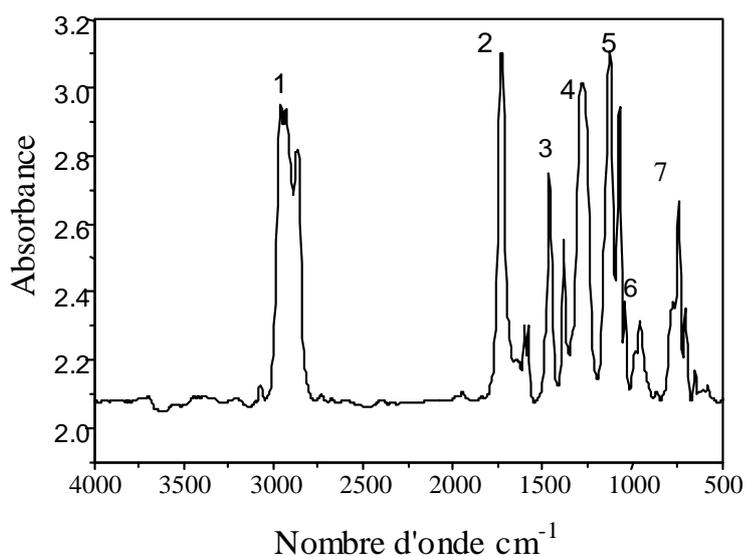


Figure 34 : Spectre infrarouge de di-octyl phtalate (DOP).

Tableau 15 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octyle phtalate (DOP).

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

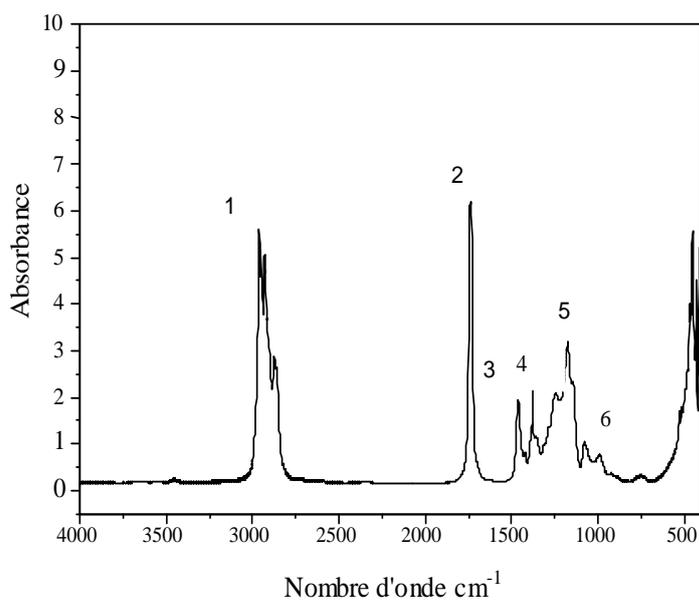


Figure 35 : Spectre infrarouge de di- iso nonyle adipate (DINA).

Tableau 16 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyle adipate (DINA).

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

1.3.2 Etude des films de PVC après contact avec les milieux simulateurs

L'étude des spectres IRTF des films de PVC a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans les différentes formulations. Les figures 36 et 37 représente les spectres infrarouges des formulations contenant le DINA et l'HTE, DOP et HTE avant et après deux mois d'enfouissement dans le sol.

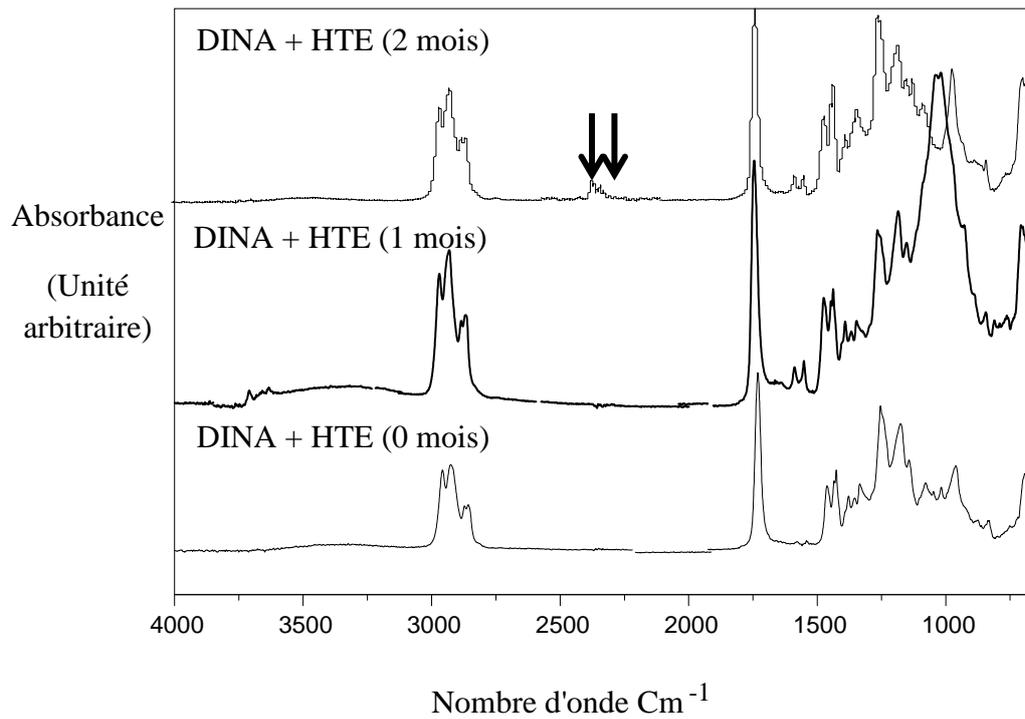


Figure 36 : spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et HTE après deux mois d'enfouissement dans le sol.

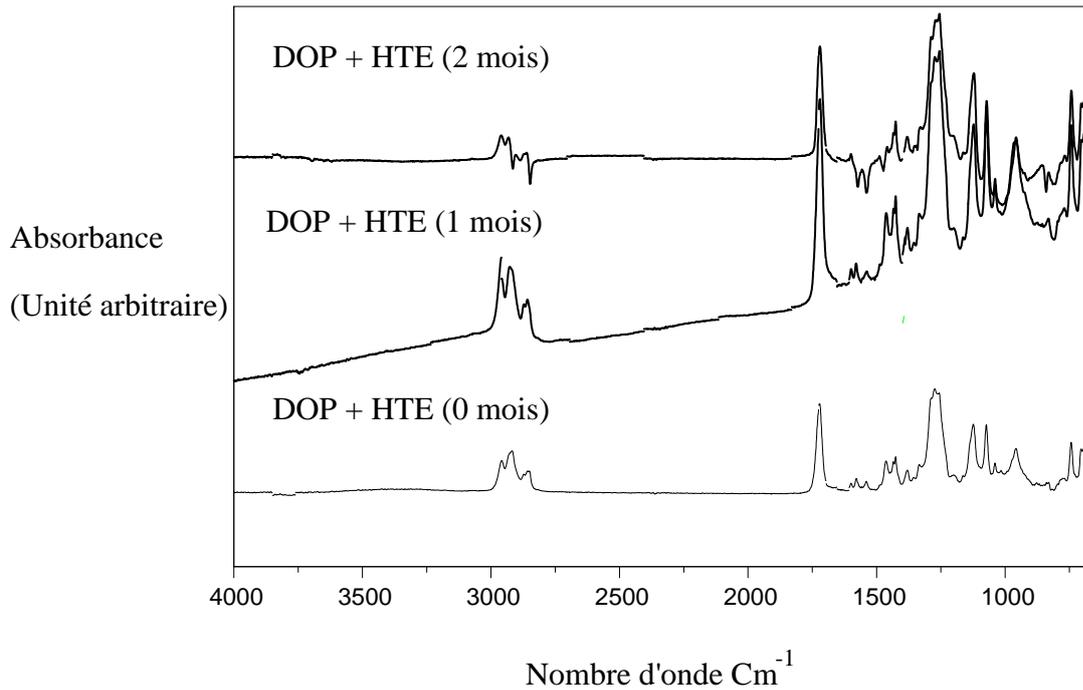


Figure 37 : spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et HTE après deux mois d'enfouissement dans le sol.

Les spectres des figures montrent clairement la présence des bandes caractéristiques des additifs du PVC dans tous les spectres qui se situent à **1722, 1578, 1537 et 1459 cm⁻¹**. La figure 38 illustre les spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs, et le tableau 17 regroupe les différentes bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC.

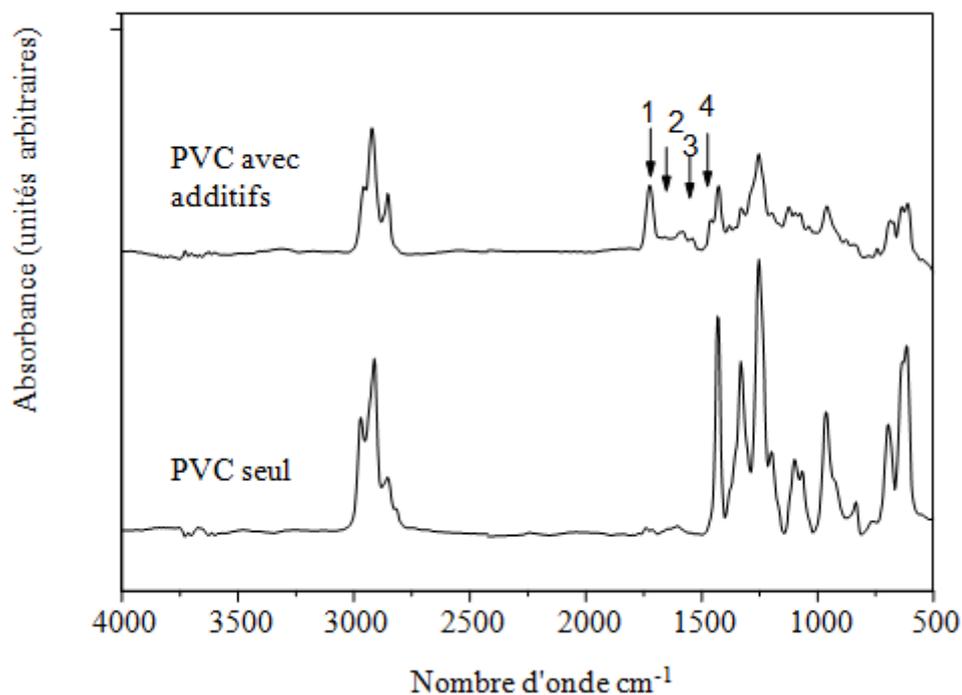


Figure 38 : Spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec additifs.

Tableau 17 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films de PVC

n°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique	additifs
1	1722	C = O (ester)	DOP, DIDP et DINA
2	1578	C = O (ester)	Stéarate de Ca
3	1537	C = O (ester)	Stéarate de Zn, stéarate de Ca
4	1459	CH ₂	HTE, stéarate de Zn

Les modifications suivantes peuvent être notées :

- L'apparition de deux nouvelles bandes situées à 2323 cm⁻¹ et 2369 cm⁻¹ pour la formulation contenant le DINA et l'HTE, cette apparition serait due à des structures de type X = Y = Z (X, Y, Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S). Ces bandes

seraient liées à la biodégradation des plastifiants (GATTIN *et al.*, 2001 ; ATEK, 2010) et à l'hydrolyse enzymatique (SAADI, 2008).

- L'augmentation de l'intensité de toutes les bandes relatives à la biodégradation des plastifiants DOP et DINA.

Pour détecter les modifications subies par les différents bandes caractéristiques, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants : A1722/A1428, A1578/A1428, A1537/A1428, A1459/A1428. La bande à 1428 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 du PVC et elle est prise comme bande de référence (KRIMM *et al.*, 1997).

Tableau 18 : variation des rapports d'absorbance en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

	A1722 /1428			A1578/1428			A1537/1428			A1459/1428		
	t=0 mois	t=1 mois	t=2 mois									
DINA + HTE	1.21	1.07	1.21	1.03	1.10	1.10	1.02	1.08	1.07	1.02	1.01	1.01
DOP+HTE	1.20	1.21	1.21	1.10	1.10	1.10	1.08	1.08	1.07	1.02	1.02	1.02

A partir des résultats représentés dans le tableau 18 nous avons tracé les graphes correspondants (figures 39, 40, 41 et 42).

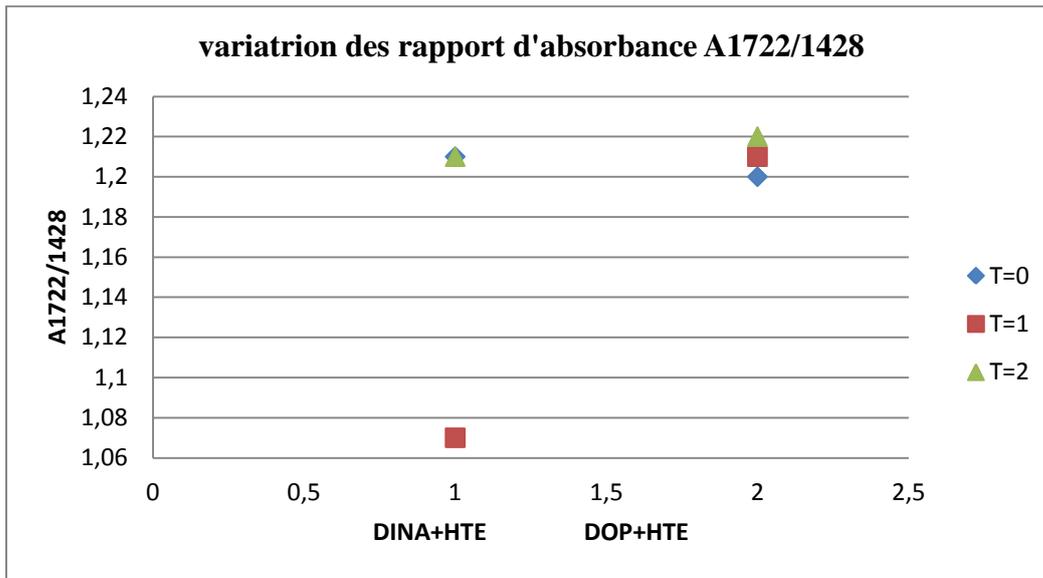


Figure 39 : Variation des rapports d’absorbances (A1722/A1428) en fonction du temps d’enfouissement dans le sol.

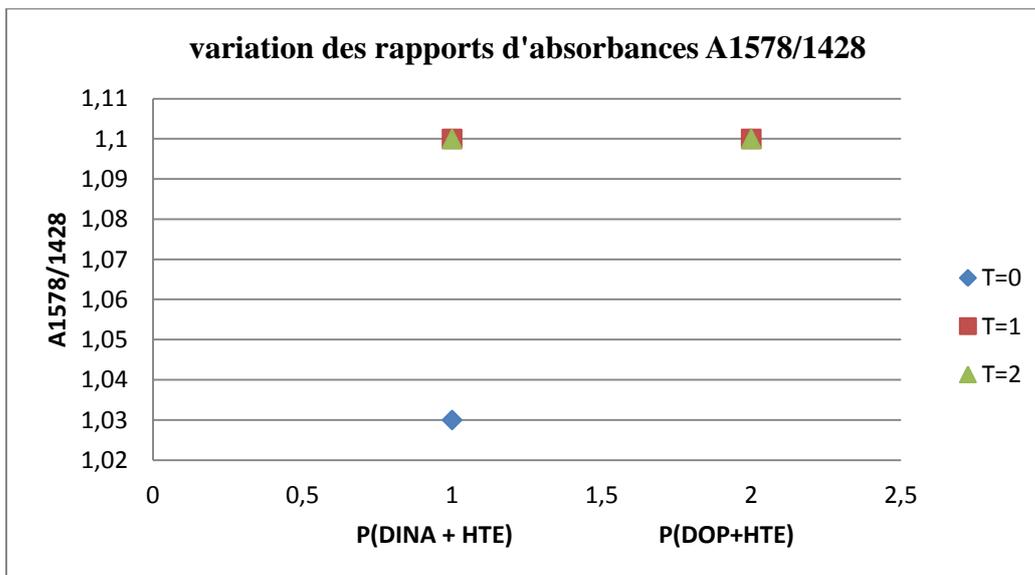


Figure40 : Variation des rapports d’absorbances (A1578/A1428) en fonction du temps d’enfouissement dans le sol.

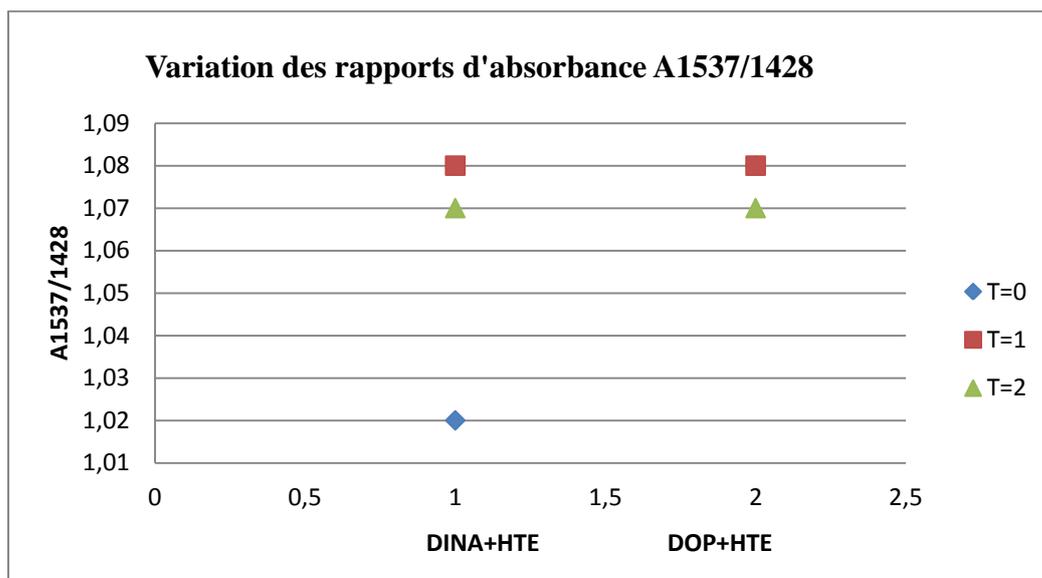


Figure 41 : Variation des rapports d'absorbances (A1537/A1428) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

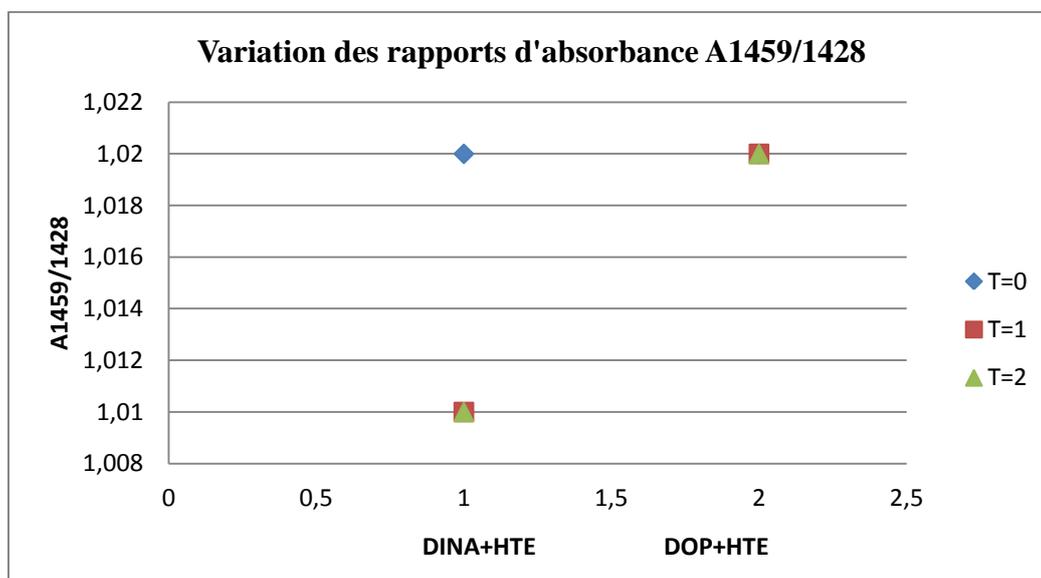


Figure 42 : Variation des rapports d'absorbances (A1459/A1428) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Ces différents résultats montrent que les rapports d'absorbances ont varié en fonction du temps d'enfouissement dans le sol dans le cas des deux formulations. Une augmentation puis une diminution des rapports d'absorbances, cette variation est due à la biodégradation et/ou à

la migration des différents additifs et la formation de nouveaux métabolites. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par (BOUSSOUM, 2012 ; LARDJANE *et al.*, 2013).

1.3.3 Analyse au microscope électronique à balayage MEB

Après 2 mois d'enfouissement dans le sol, nous avons analysé la surface de nos échantillons plastifiés à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

Les images obtenues pour les deux formulations sont illustrées sur les figures 43 et 44 ce qui permet de faire les observations suivantes :

- L'apparition des vides (pores), ce qui confirme la migration et la biodégradation des additifs (LARDJANE et BELHANECHÉ-BENSEMRA, 2020) ;
- L'apparition de zones claires (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le sol ;
- Les trous observés sont plus importants dans le cas de la formulation DINA+HTE en comparaison à la formulation DOP+HTE ;
- Les surfaces des éprouvettes ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ce qui indique qu'il y a eu migration et/ou biodégradation des plastifiants DOP et DINA.

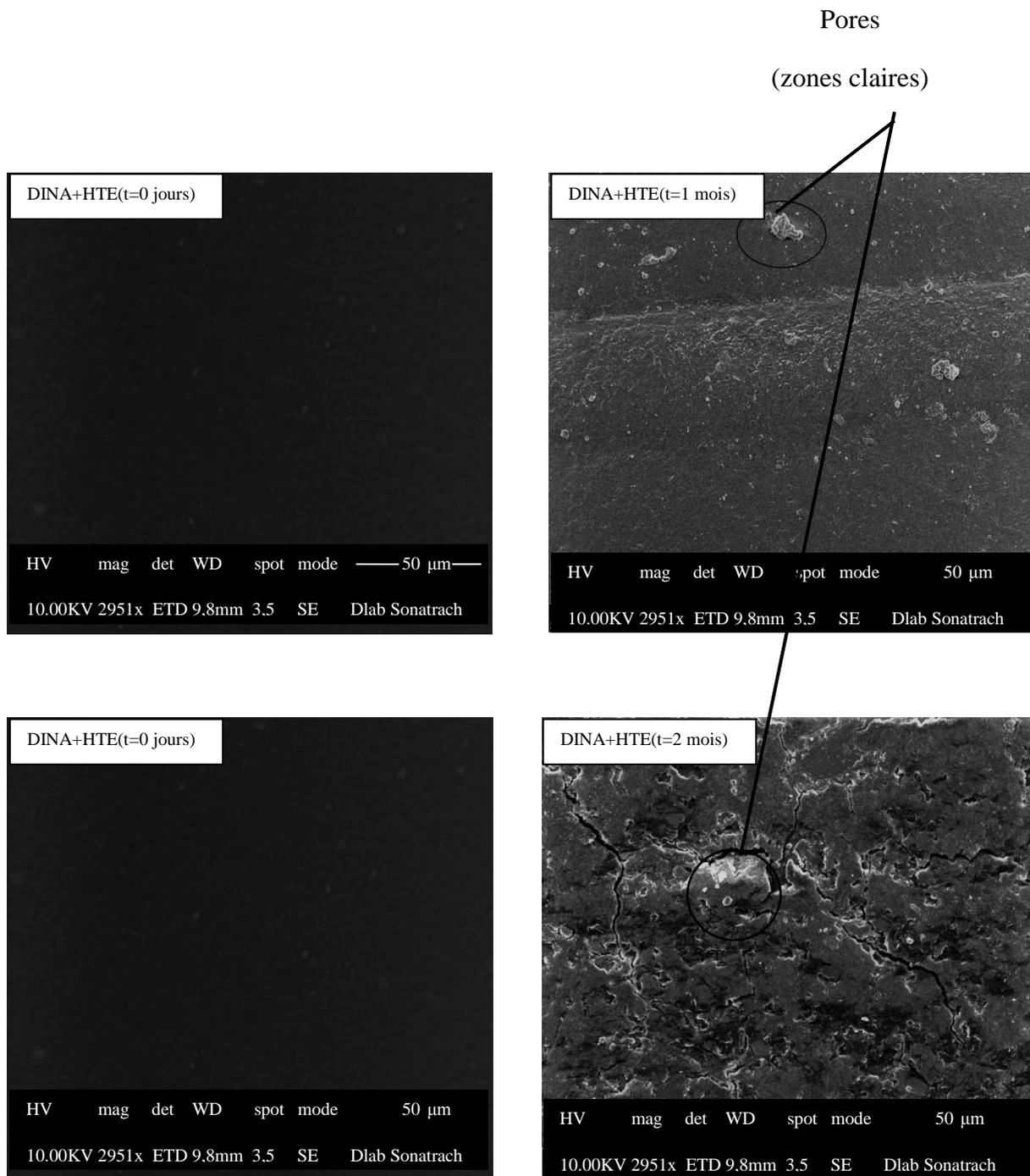


Figure 43 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de la formulation (DINA + HTE) ayant été enfouis dans le sol G X 2951 X 50 µm.

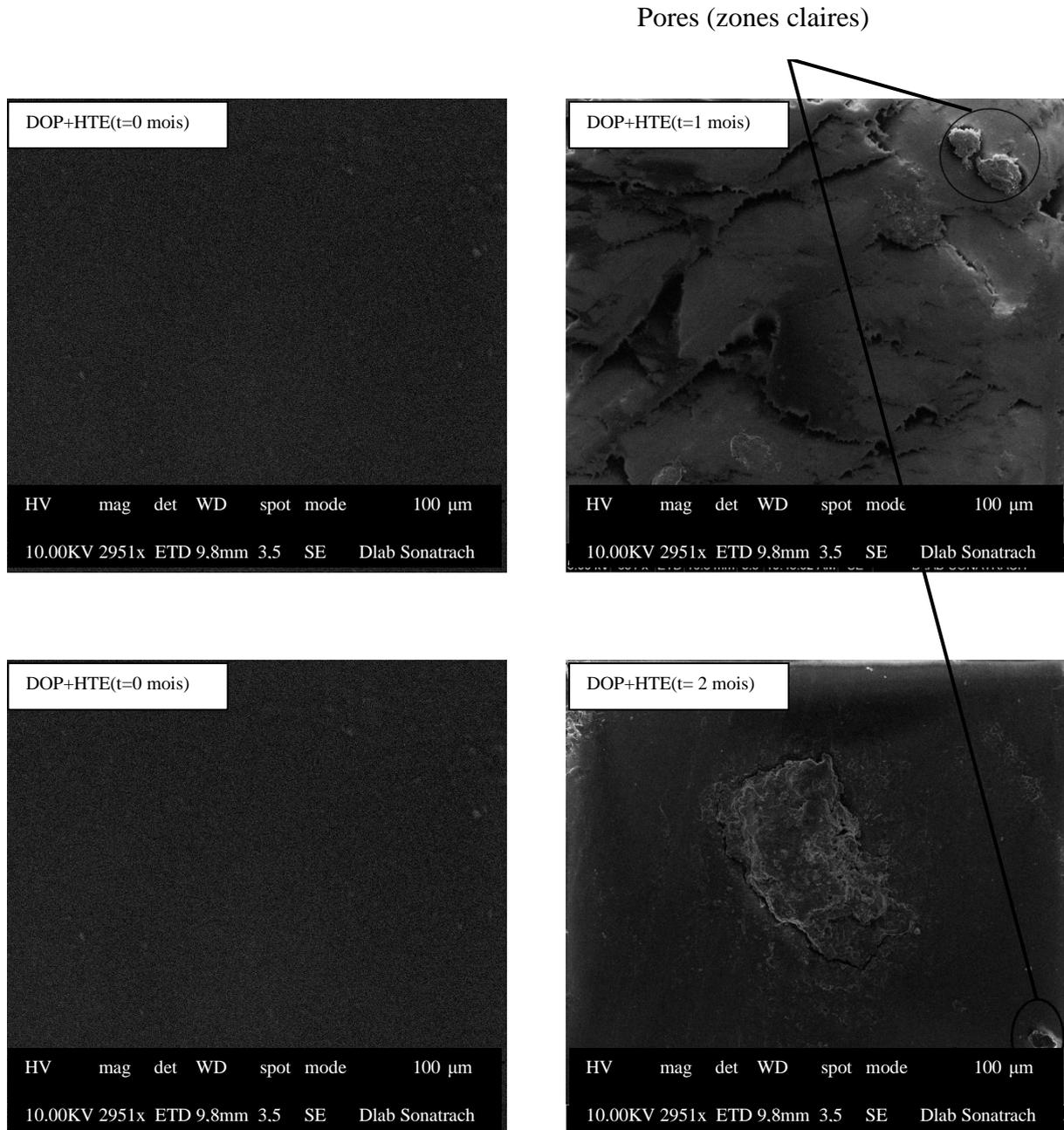


Figure 44: Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes de la formulation (DOP+HTE) ayant été enfouis dans le sol G X 2951 X 100 μm .

Conclusion

A l'issue de la présente étude, notre expérimentation a porté sur l'étude de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC). Deux plastifiants ont été utilisés : le diisononyl adipate (DINA) et le di-octyle phtalate (DOP). L'huile de tournesol époxydée a été utilisée comme stabilisant thermique.

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

- L'analyse granulométrique a montré que notre sol d'essai est de nature sablo-limoneux ;
- L'évolution du pH au cours des périodes d'essais d'enfouissement des éprouvettes de PVC a montré une diminution progressive pour les deux formulations considérés notamment une diminution importante pour le sol contenant la formulation (DINA+HTE) ;
- Une augmentation du taux de variation de masse pour les échantillons qui est due à l'absorption d'eau qui a entraîné par la suite la migration des additifs dans le sol. Une diminution de masse importante pour la formulation contenant le DINA et l'HTE, cela s'explique par l'assimilation de DINA par les microorganismes. La biodégradation dans ce cas est rapide relativement à la structure linéaire de ce plastifiant par rapport au DOP qui possède un noyau aromatique ;
- L'analyse par spectroscopie infra rouge de nos échantillons nous a montré une variation des rapports d'absorbances avec une apparition de deux nouvelles bandes à 2323 cm^{-1} et à 2369 cm^{-1} liée à la biodétérioration du plastifiant, une augmentation de l'intensité de toutes les bandes relatives à la biodégradation des plastifiants DOP et DINA ;
- L'analyse des différents échantillons par le microscope électronique à balayage a permis d'observer une apparition de zones claires (pores) liée à la biodégradation et/ou migration des échantillons plastifiés notamment pour la formulation contenant le DINA et HTE.

Cependant, il sera intéressant en vue d'approfondir cette étude, de suivre l'évolution de la croissance bactérienne, l'identification des souches ainsi que l'étude biochimique afin d'identifier et de caractériser les principaux microorganismes responsables de la biodégradation des additifs qui rentrent dans les différentes formulations, et de faire une étude sur la toxicité de DINA en combinaison avec l'HTE, nous suggérons également d'analyser les

Conclusion

différents échantillons par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG/MS) afin d'identifier les différents métabolites issus de la biodégradation.

ABDAOUI DR., (2019), « Matières plastiques ». Toxicologie industrielle. 1-8 pp.

ANONYME, 1997 : Journal Officiel des Communautés Européennes, Commission Martin BANGEMANN, Paris.

ANONYME, 1988 : Thechnical leaflet, « Plastomoll DIN A », M 5913 Tunisie.

ANONYME, 2002 : Fiche technique, « Shintech PVC resin grade SE1200 », USA.

ANONYME, 2003 : Fiche technique, « Plastimed DOP », Tunisie.

ANONYME a, 2006 : « Différents types de matières plastique », Voyage en industrie.

ANONYME b, 2006 : « Oui c'est du PVC », UZW PVC-INFO Belgum asbl. 53p.

ANONYME, 2017 : « Détermination de la teneur totale en carbone, hydrogène, azote et soufre », Institut scientifique de service public.

ATEK D., (2010), « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », Thèse doctorat, Ecole Nationale Polytechnique.

BADAROUX L., (2015), « Evaluation de la migration des plastifiants à partir des dispositifs médicaux en polychlorure de vinyle et développement d'un moyen de prévention par procédé sol-gel », Thèse doctorat, Pharmacie clinique et biotechnique. Auvergne, Université Blaise-Pascal, 119p.

BENANIBA M.T., (2003), « Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », Thèse de doctorat d'état, université de Sétif.

BENANIBA M.T., BELHANECHÉ.BENSEMRA N., GELBARD G., (2001), « Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride) », Polym. Degr. & Stab., n° 74, pp 501-505.

Références bibliographiques

BOST J., (1985), « Matières Plastique I (chimie-application) ». 2^{ème} édition. Paris : Technique et documentation.

BOUDET A., (2003), « Voyage au cœur de la matière plastique : les microstructures des Polymères ». Edit CNRS. Paris. 196p.

BOURGEOIS M., COQUILLART E., COURNARIE M et FASSINO C., (1992), « Texture et travaille de sol », Estimation de la réserve à partir de la texture.

BOUSSOUM M.O., (2012), « Etude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en PVC ». Thèse de doctorat, Génie de l'environnement. Ecole National Polytechnique-ENP, Alger, 116p.

BOUZID L., (2011), « modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS ». Mémoire de magister en physique. Oran : Université des sciences et de la technologie, 93p.

CHALMIN P., (2019), « The history of plastics : frome the capital to the tarpian rock », Field actions science repports : n° 1867-8521, 6-11p.

CHELLIL., (2006), « Etude du vieillissement artificiel et naturel du PVC stabilisé à l'huile de turnesol époxydée ». Mémoire de Magister. Sétif : Université Ferhat Abbas, 213p.

CHUNG T.C., (2002), « Synthèses of functional polyolefin copolymers with graft and black Structures », Prog. Polym. Sci : Vol 27, 39-85pp.

COUCHOUD., « Poly (Chlorure de vinyle) ou PVC », Techniques de l'Ingénieur. Réf. AM. 3325.

DEMATTEO R., (2011), « National Network on environnement and women's Health », réseau Pancanadien sur la santé des femmes et le milieu, une analyse documentaire.15p.

DIENNE A., (2014), « Les déchets plastiques tels que les sachets sont nocifs et peuvent même être mortels », Fédération des organisations non -gouvernementales du Sénégal (FONGS).

DOSTAL A. L, WEAVER R.P., (1987), « Transfert of Di (2-Ethylhexyl) phthalate through Rat Milk composition and the mammary Gland », *Toxicol.Appl. Pharmacol*, 91, 3, PP 315-325.

DUCRUET V., RIQUET A.M., FEIGENBAUM A., (1992), « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, N° 936, Paris.

EDWIN L., GRATH MC., JOSHUA M., et GEHRING D., (2015), « Determining Soil Texture by Feel ». *Agriculture and Natural Resources Publications*. 139. 2 p.

ELIAS H. G., (1997), « An Introduction to Polymer Science », VCH, Weinheim, 492p.

EUSTACHE R.P., (2008), « Les élastomères thermoplastiques : des matériaux incontournables pour le sport ». *Ecole d'été de physique E2PHY*, 43p.

FAERBER J., (2004), « Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique ». *Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg*. 1-53 pp.

FERCAS F., MOUILLET V., BESSON S., BETTAGLIA V., PETITEAU C. et CUNFF F., (2009), « Identification et dosage par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier des Copolymères SBS et EVA dans les liants bitumineux ». *Laboratoires des ponts et des chaussées : n° 71*, 5-15 pp.

FONTANILLE M., GNANOU Y., (2010), « chimie et physico-chimie des polymères ». 2^{ème} édition. *Dunod*. Paris.

FRANCK C., (2013), « Les plastique en débat », *Grand concoure pour les collèges, Palaiseau*, 1-10 pp.

GATTIN R., POULET C., COPINET A. et COUTURIER Y., (2001), « Comparaison 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 : 1471-1475 pp.

GERVAIS H., (2010), « Les plastiques ». Centre Universitaire de formation en environnement. Québec : Université de Sherbrooke, 89p.

GERMAN S., (2014), « Les phtalates ». Dess de cosmetologie. Chicoutimi : Université du Québec, 48p.

GHETTAS M., (2013), « Influence d'huile de tournesol époxyde comme co-plastifiant sur la stabilité Thermique du PVC ». Mémoire de Master. Ouargla : Université Kasdi Merbah .

GUILLEN M.D., CABO N., (1997), « Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats », *J. Sci. Food agric.*, 5122 -5142

HAMDANI M., FEIGENBAUM A., (1996), « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, N°936, PP 189-196.

HALL I.H., (1984), « Structure of Crystalline Polymers », Elsevier Applied Science Publishers, Barking, British polymer journal, vol 16-Issue 4,322p

HESSE M., MEIER H., ZEEH B., (1997), « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Masson, Paris.

JOANNA C., EWA P. et ROMAN T., (2021), « Recent attempts in the design of efficient PVC plasticizers with reduced migration », *Materials* : n° 844, 1-28 pp.

KRIMM S., FLOT V.L., SHIPMAN J.J., BERENS A.R., (1997), « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », *J. Polym. Sci: Part A, Vol 1.*

KURZ M., MERCIERJ P., et ZAMBELLI G., (2002), « Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux ». 3^{ème} édition. Université Romandes : Pressespolytechniques, 520p.

LARDJANE N. et BELHANECHÉ-BENSEMRA N., (2013), « Migration of new bio-based additives from rigid and plasticized PVC stabilized with epoxidized sunflower Oil in soil», *Journal of polymer and Research*, 20: 209.

LARDJANE N. et BELHANECHÉ-BENSEMRA N., (2020), « Impact study of new formulations based on plasticized polyvinyl chloride (PVC) ». *Polymers from Renewable Resources*. 1-16 pp.

LEGALL J., LETAVERMIER J., BIGOT J., LETOURNEL J., BREAD P et ROBIN Y., (2008), « La plasturgie en chiffre ; Ministre de l'économie de l'industrie et de l'emploi » ,9316 Montreuil cedex ,3-15pp.

LOTT S., (2001), « Phthalate-free plasticizers in PVC », *Healthy building network* : n° 570, 1-26 pp.

PANSU M. et GAUTHEYROU J., (2003), « L'analyse du sol : minéralogique, organique et minéral ». Springer-Verlag France, 993 p.

PHILIPPE GALEZ., (2011), « Structures et propriétés des matériaux ». Département Mesures Physiques, spécialité MC PC, 18p.

REMITA S., et SMAILI K., (2013), « Etude de la filière de valorisation des déchets plastiques dans la wilaya de Tizi-Ouzou ». Mémoire d'ingénieur. Pathologie des écosystèmes. Tizi-ouzou : UMMTO.

SAADI Z., (2008), « Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l'écotoxicité de ces polymères », Thèse de doctorat, Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire, CNRS, France.

SAPEA., (2020), « Biodegradability of Plastics in the Open Environment », Group of Chief Scientific Advisors, Scientific Opinion N°10.

SMITHERS R., (2011), « Meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles », Reach for polymers, understanding legislations , 203p.

SOCRATES G., (2002), « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley and Sons. New York.

WILMER A., KENTON R., (1993), « Packaging drugs and pharmaceuticals », Technomic Publication Company, 347 pp.

ZEROUATI F., (2015), « Estimation de l'humidité du sol d'un périmètre irrigué à partir d'images satellitaires ». Thèse de doctorat, Hydraulique. Ecole Nationale Supérieure d'Hydraulique –ARBAOUI ABDALLAH, Blida, 59 p.

ZDENEK HRUSKA., PATRICE GUESNET., CHRISTIAN SALIN et JEAN-JACQUES., DIENE A., (2007), « Les déchets plastiques ». Technique de l'ingénieur : Réf AM3325N3.

Annexe 01 : Echantillonnage à blanc pour l'analyse élémentaire

- Les échantillons sont pesés dans les récipients en étain ou en argent et chargé dans le carrousel intégré pour 120 échantillons.
- Dans un processus entièrement automatique, le transfert de l'échantillon à travers la vanne à bille dans le tube de combustion est effectué.
- Chaque échantillon est individuellement rincé avec un gaz inerte pour éliminer l'azote atmosphérique, ce qui permet d'obtenir un processus d'échantillonnage à blanc.

Annexe 02 : Les paramètres des images MEB

- La première colonne n'est qu'un exemple, les paramètres sont sur les images.
- MEB de marque **FEI** modèle **quanta 650** utilise un filament en tungstène (**W**)

HV 10.00 kV	HV	voltage utilisé (ou tension d'accélération)
mag □ 20 000 x	Mag	zoom
det ETD	Det ETD	Everhart Thornley Detector , il utilise les électrons secondaires en mode de vide high vacuum
det LFD	Det LFD	Large Field Detector , il utilise les électrons secondaires en mode low vacuum
det BSED	Det BSED	backscattered électron (électron rétrodiffusé)
WD 9.2 mm	WD	work distance (la distance entre la source des électrons et l'échantillon)
spot 4.0	Spot	diamètre du faisceau d'électron
HFW 49.7 μm	HFW	Horizontal field width (largeur du champ horizontal) la taille de l'image complète

Résumé

Le présent travail porte sur l'étude des nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC). Pour cela, des éprouvettes de PVC plastifiées ont été réalisées, deux plastifiants ont été considérés ; le di-octyle phtalate (DOP) et le di-iso nonyle adipate (DINA). L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été utilisée comme stabilisant thermique. Un essai d'enfouissement dans le sol pendant 60 jours a été réalisé, des prélèvements réguliers ont été effectués chaque 10 jours. L'évolution de la variation de masse, de l'humidité et de pH a été étudiée en fonction du temps d'enfouissement dans le sol. Une caractérisation par spectroscopie IRTF et microscope électronique à balayage a été également effectuée.

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

Mots clés : PVC, plastifiants, HTE, enfouissement, DINA et DOP.

Abstract

This work relates to the study of new formulations based on polyvinyl chloride (PVC). For this, plasticized test pieces were produced, two plasticizers were considered; di-octyl phthalate (DOP) and diisooctyl adipate (DINA). Epoxidized sunflower oil was used as a heat stabilizer. A 60-day burial test was carried out, regular samples were taken every 10 days. The evolution of the variation in mass, humidity and Ph was studied as a function of the time of burial in the soil. A characterization by FTIR spectroscopy and scanning electron microscope was also carried out.

The results showed that the nature of the plasticizer and the thermal stabilizer influence the phenomena of migration and biodegradation

Key words: PVC, plasticizers, HTE, HSE, DINA and DOP