

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DE MOULOU D MAMMERI DE TIZI OUZOU**  
**FACULTE DES SCIENCES BIOLOIQUES & DES SCIENCES AGRONOMIQUES**  
**Département De Biologie Animale et végétale**



## **MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

**En vue de l'obtention du diplôme**

**De Master en BIOLOGIE**

**Option : Protection de l'environnement**

---

### ***ETUDE DU COMPORTEMENT DE NOUVELLES FORMULATIONS A BASE DE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC)***

---

Réalisé par : **Mr. BELKADI Younes**

**Mr. ZOUAD Hamid**

Devant le jury :

**Président : Mme TALEB .K MCB à l'UMMTO**

**Promoteur : Mme LARDJANE .N MCA à l'UMMTO**

**Examineurs : Mr KHEDDACHE .A MAA à l'UMMTO**

**Mme CHOUGAR .S MAA à l'UMMTO**

**Promotion : 2016**

## Résumé

Le polychlorure de vinyle (PVC) est au centre d'un débat controversé depuis plusieurs décennies. Un certain nombre d'avis scientifiques, techniques et économiques divergents ont été exprimés concernant ce polymère et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement. (HRUSKA *et al.*, 2002) (ROTH *et al.*, 2000).

Ce présent travail porte sur l'étude de la migration de nouvelles formulations à base de PVC. Pour cela, 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, l'huile de soja époxydée (HSE) a été utilisée à titre de comparaison. Deux essais de migration ont été réalisés ; le premier est dans l'eau de mer comme milieu simulateur à savoir des échantillons rectangulaires de formulation considérées ont été immergés pendant 180 jours, le deuxième essai est réalisé dans le sol, des échantillons rectangulaires de formulation considérées ont été enfouis pendant 6 mois, des prélèvements réguliers ont été effectués avec le suivi et la comparaison des plastifiants considérés (DOP et DINA) en évaluant les paramètres suivants : pH, humidité, conductivité, métaux lourds, taux de variation massique, concentration bactérienne avec mise en évidence de l'identification de quelques souches biodégradables de nos échantillons, caractérisation par spectroscopie (FTIR) et variation des rapports d'absorbance, les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB).

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

Mots clés : PVC, Plastifiant, migration, identification bactérienne, biodégradation

## ملخص

البولي فينيل كلوريد (PVC) هو مركز نقاش مثير للجدل لعقود من الزمن. تختلف الآراء بين العلمي والتقني والاقتصادي حول هذا البوليمر ومدى آثاره على صحة الإنسان والبيئة. (هروسكا وآخرون، 2002) (روث وآخرون، 2000).

يتمثل عملنا في دراسة سلوك صياغات جديدة على أساس PVC. لهذا الغرض تم النظر فيها اثنين من الملدنات: دي الأوكثيل الفثالات (DOP) ودي ايزو نونيل أدبيات (DINA). تم استخدام زيت عباد الشمس المؤكسد جسرًا (HTE) باعتبارها عامل استقرار الحرارة، تم استخدام زيت فول الصويا المؤكسد (HSE) لغرض المقارنة. تم إجراء اختبارين للنزوح؛ أولاً قمنا بتجارب لإظهار مدى انتقال مكونات الـ PVC في مياه البحر كبيئة محاكاة لعينات مربعة كانوا منغمسين لمدة 180 يوماً. ثانياً اظهر الانتقال في التربة وذلك عن طريق دفن صياغة عينات مربعة لمدة 6 أشهر في التربة، تم أخذ عينات مع مراقبة ومقارنة المواد البلاستيكية (DOP و DINA) والرصد من خلال تقييم المؤشرات التالية حسب الزمن: درجة الحموضة والرطوبة، والموصلية، والمعادن الثقيلة، ومعدل كتلة التغيير والتركيز البكتيري مع تحديد الهوية لبعض السلالات المحللة لعيناتنا، التوصيف الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) والتغيير في نسبة الامتصاص، وتلت التغييرات الشكلية التي وصفها المجهر الإلكتروني (MEB). النتائج أظهرت أن طبيعة الملدنات وعامل استقرار الحرارة لها تأثير على ظاهرة الهجرة والتحلل البيولوجي.

كلمات المفتاح: PVC، اللدائن، النزوح، تحديد البكتيريا، التحلل البيولوجي

## Summary

Polyvinyl chloride (PVC) has been at the center of controversial debate for several decades. A number of divergent scientific, technical and economic opinions have been expressed concerning this polymer and its effects on human health and the environment. (HRUSKA *et al.*, 2002) (Roth *et al.*, 2000).

This work deals with the study of the migration of new PVC-based formulations. For this, two plasticizers were considered: di-octyl phthalate (DOP) and di-iso nonyl adipate (DINA). Epoxidized sunflower oil (HTE) was used as a thermal stabilizer, epoxidized soybean oil (HSE) was used for comparison. Two migration trials were conducted; The first is in seawater as a simulating medium, ie, square samples of formulation considered were immersed for 180 days, the second trial was carried out in the soil, the square samples of formulation considered were buried for 6 months, Regular sampling was carried out with the follow-up and comparison of the plasticizers under consideration (DOP and DINA), evaluating the following parameters: pH, humidity, conductivity, heavy metals, rate of mass variation, bacterial concentration with bacteria identification of Some biodegradable strains in our samples, characterization by IRTF spectroscopy and variation of the absorbance ratios, the morphological modifications were followed by scanning electron microscopy (SEM).

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

Key words: PVC, Plasticizer, migration, bacterial identification, biodegradation

# Remerciements

Au terme de cet humble travail, nous remercions DIEU (TM) de nous avoir donné la volonté et le courage d'achever ce mémoire de fin d'études dans de bonnes conditions.

Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à notre promotrice Madame LARDJANE N. Maître de conférence A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou qui nous a confié ce sujet et accepté de diriger ce travail, ainsi pour le temps qu'elle nous a accordé. Nous la remercions très chaleureusement pour sa disponibilité, son aide et ses orientations.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : à la présidente du jury Mme TALEB.K maître de conférence à l'UMMTO et aux examinateurs Mr KHEDDACHE. A et Mme CHOUGAR .S maîtres assistants à l'UMMTO pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre mémoire de fin d'étude en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions

Il nous est particulièrement agréable d'adresser nos remerciements aux techniciennes de laboratoire microbiologique et physicochimie de département biologie.

Que soit remerciée Mme Nait Kaci enseignante à la faculté des sciences agronomiques pour son aide.

Que soit vivement remerciés ADAA M. Maître assistant à l'UMMTO, et toute l'équipe de laboratoire physique et chimie des polymères à HASNAOUA pour leur aide.

Nous tenons à remercier Monsieur Amirouche S., ingénieur physicien responsable du MEB d'avoir mis à notre disposition les moyens de caractérisations par MEB

Nos remerciements s'adressent également, à tous nos amis, à tous ceux ou celles qui nous ont soutenus d'une manière ou d'une autre, ou contribué à l'accomplissement de ce travail.

Younes & Hamid

## *Dédicaces*

*Je remercie tout d'abord Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et la patience de réaliser cette étude.*

*A la mémoire de mon cher oncle Vava Elhadj en témoignage de mon profond amour. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer notre reconnaissance pour tous les sacrifices que tu as fait pour garder certaine l'union de notre famille jusqu'à ton dernier souffle. Puisse Dieu, Seigneur de l'univers, t'avoir en sa sainte miséricorde.*

*Je dédie ce modeste travail en signe de profonde et sincère reconnaissance à ceux qui m'ont donné la vie, symbole de sagesse, de patience et de fierté, mes Chers Parents : vous êtes ma source de courage, je ne saurais vous remercier pour vos encouragements et votre soutien inconditionnel dans tous mes choix d'évolution.*

*Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à toute ma famille, grand et petit, et notamment mes frères et sœurs, mais tout particulièrement mes adorables petits neveux : Riyad, Wissal et Insaf pour la joie et le bonheur qu'ils nous apportent toujours.*

*Je tiens également à remercier chaleureusement tous mes amis (es) pour leur disponibilité et leur bonne humeur inaltérable, vous êtes tellement nombreux que je ne puisse vous citer chacun à son prénom ! Que vous trouvez ici toute ma considération et mon respect.*

*Je ne pourrais finir sans faire part de toute ma reconnaissance mon binôme « Hamid », merci pour ton implication et ta ponctualité, et surtout pour nos discussions passionnées pour faire avancer ce travail qui nous a réunis. Tu es devenu bien plus qu'un camarade de promo durant cette belle expérience et je suis heureux aujourd'hui de notre amitié.*

*Enfin, j'adresse un énorme merci à toutes celles et ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'accomplissement de ce travail.*

**Younes**

*« Le succès n'est pas final. L'échec n'est pas fatal. C'est le courage de continuer qui compte. »  
(Winston Churchill)*

*A ma famille et à mes amis qui, de près comme de loin, m'ont encouragé aux moments opportuns à qui je tiens beaucoup, votre présence donne de la valeur à ma vie.*

*A mes parents, pour l'éducation et les valeurs que vous m'avez donnés, m'avoir encouragés et accompagnés dans mes études, avoir toujours cru en mes choix, pour votre soutien tout au long de l'élaboration de ce mémoire, ainsi que pour vos encouragements durant tout mon parcours vers un avenir meilleur. Je vous remercie du fond du cœur.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à mes chers frères Djamel et Amar et à mes chères sœurs pour leur complicité et leurs encouragements.*

*A tous ceux qui m'aiment et croient en moi.*

*A mon binôme YOUNES*

*Enfin, mes plus grands remerciements vont à la lumière de ma vie et merveilleuse épouse pour son soutien quotidien, ses encouragements, sa collaboration dans ce travail et son assistance morale qui m'a permis de faire ce travail dans de bonnes conditions, Je ne te remercierais jamais assez...*

*Merci à tous.....*

*Je dédie ce travail*

*Hamid .Z*

**μS/cm** : micro siemens /centimètre

**A** : argile.

**ADN** : acide désoxyribonucléique.

**Al** : aluminium.

**API 20 E** : Appareillage et Procédé d'Identification

**C** : carbone.

**C/N** : rapport carbone sur azote.

**C°** : degré Celsius

**Ca** : calcium

**Cd** : cadmium

**Cm** : centimètre.

**CO<sub>2</sub>** : dioxyde de carbone

**COT** : carbone organique totale.

**Cr** : chromate.

**Cu** : cuivre.

**CVM** : chlorure vinyle monomère.

**DEHA** : di-ethylhexyle adipate

**DEHP** : di-ethylhexyle phtalate

**DEP** : phtalate de diéthyle.

**DINA** : di-isononyl adipate

**DINP** : di isononyl phtalate.

**DOA** : di-octyle adipate

**DOP** : di octyle phtalate.

**g** : gramme.

**GN** : Gélose nutritive

**h** : heure.

**H** : humidité

**HCL** : acide chlorhydrique.

**HSE** : huile de soja époxydée

**HTE** : huile de tournesol époxydée

**INC** :

**IR** : infrarouge.

**IRTF** : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

**Kg** : kilogramme.

**m<sup>3</sup>** : mètre cube

**MEB** :Microscope électronique à balayage

**Mg** : magnésium.

**ml** : millilitre.

**mm** : millimètre.

**mn** : minute.

**MO** : microorganisme.

**Mw** : masse moléculaire moyenne en masse

**N** : azote.

**Na** : sodium.

**NaOH** : hydroxyde de sodium

**NF** : norme française

**NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** : ion ammonium

**Nt** : azote total.

**O.O** : oxygène oxyrane.

**O<sub>2</sub>** : oxygène.

**P** : plastifié.

**PA** : polyamide.

**Pb** : plomb.

**Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** : Nitrate de plomb

**PC** : polycarbonate.

**PE** : polyéthylène.

**pH** : potentiel Hydrogène

**PP** : polypropylène.

**ppm** : partie par million.

**PVC** : polychlorure de vinyle.

**SM** : solution mère

**SNC** : système nerveux central

**UFC** :unité de formation de colonie

**VC** : chlorure de vinyle.

**W** : perte en poids

**W<sub>total</sub>** : perte en poids totale

**Zn** : zinc.

Figures Chapitre I

|   |    |
|---|----|
| 01 : Monomère d'un homopolymère : (a) d'une façon globale, (b) d'un     |    |
| 02 : Structure d'un thermoplastique linéaire .....                      | 07 |
| 03 : Structure d'un polymère amorphe .....                              | 08 |
| 04 : Structure d'un polymère semi cristallin .....                      | 08 |
| 05 : Thermodurcissables .....   | 09 |
| 06: Formule chimique du PVC .....                                       | 10 |
| 07 : Interaction simulateur / polymère; pénétration à l'équilibre ..... | 16 |
| 08: Migration spécifique et migration globale .....                     | 17 |
| 09 : Signe de la propriété de recyclage .....                           | 25 |
| 10 : Sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères .....               | 25 |

Figures Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| 01 : Illustration de l'essai d'enfouissement .....   | 29 |
| 02 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....  | 36 |
| 03 : MEB ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène .....  | 37 |
| 04 : Essai de migration dans l'eau de mer .....  | 38 |
| 05 : balance d'analyse Excellence Plus XP .....  | 39 |
| 01 : variation et évolution de l'Humidité en fonction du temps d'enfouissement dans le sol correspondant aux différentes formulations et témoins. .... | 41 |

Figures Chapitre III

|  |    |
|--|----|
| 02 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement dans le sol pour les trois formulations .....                | 42 |
| 03 : variation et évolution du pH en fonction du temps d'enfouissement dans le sol correspondant aux différentes formulations et témoins. .... | 43 |
| 04 : Evolution de la concentration bactérienne en fonction du temps .....  | 44 |
| 05 : Résultats d'identification des souches bactériennes par galerie biochimiques .....  | 48 |
| 06: Aspects macroscopique (a) et microscopique (b) (après coloration de Gram au grossissement GR× 100) de la souche 1 .....                    | 49 |

|  |    |
|--|----|
| 07: Aspects macroscopique (a) et microscopique (b) (après coloration de Gram au grossissement GR× 100) de la souche 2 .....                        | 49 |
| 08: Aspects macroscopique (a) et microscopique (b) (après coloration de Gram au grossissement GR× 100) de la souche 3 .....                        | 50 |
| 09 : spectre infrarouge de polychlorure de vinyle (PVC) .....  | 51 |
| 10 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn .....   | 52 |
| 11: Spectre infrarouge de l'acide stéarique .....  | 53 |
| 12 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée (HTE) .....   | 54 |
| 13: Spectre infrarouge de di- octylphtalate (DOP).....   | 55 |
| 14 : Spectre infrarouge de di- iso nonyleadipate (DINA) .....  | 56 |
| 15: Spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après six mois d'enfouissement dans le sol .....                            | 57 |
| 16 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après six mois d'enfouissement dans le sol .....                            | 57 |
| 17: Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après six mois d'enfouissement dans le sol .....                             | 58 |
| 18 : Variation des rapports d'absorbances (A1726/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol .....                                     | 60 |
| 19 : Variation des rapports d'absorbances (A1465/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol .....                                     | 60 |
| 20 : Variation des rapports d'absorbances (A1337/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol .....                                     | 61 |
| 21 : Variation des rapports d'absorbances (A1130/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol .....                                     | 61 |
| 22 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été enfouies dans le sol G X 250 X 100 µm .....                          | 63 |
| 23 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été enfouies dans le sol G X 1000 X 20 µm .....                          | 64 |
| 24: Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer pour les trois formulations .....                   | 65 |
| 25 : variation et évolution du pH en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer correspondant aux différentes formulations .....              | 66 |
| 26 : variation et évolution de la conductivité en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer correspondant aux différentes formulations ..... | 67 |

Tableaux Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| 01 : Caractéristiques de la résine de PVC .....                                  | 26 |
| 02 : Caractéristiques du plastifiant di-isononyleadipate (DINA) .....            | 26 |
| 03: Caractéristiques du plastifiant di-octylephtalate (DOP) .....                | 27 |
| 04: Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés ..... | 27 |
| 05: Classification granulométrique des éléments du sol .....                     | 30 |

Tableaux Chapitre III

|   |    |
|---|----|
| 01 : Analyse granulométrique du sol .....   | 40 |
| 02 : Analyse physicochimique et biologique du sol .....                                       | 40 |
| 03 : Caractères macroscopiques des colonies bactériennes .....                                | 45 |
| 04 : Résultats des observations microscopiques des colonies bactériennes étudiées .....       | 46 |
| 05 : Résultats des tests biochimiques des souches bactériennes étudiées .....                 | 47 |
| 06 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul .....                              | 51 |
| 07: Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn .....                        | 52 |
| 08 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique .....                     | 53 |
| 09: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol epoxydée utilisée ..... | 54 |
| 10 : Groupements fonctionnels caractéristiques du di- octylephtalate (DOP) .....              | 55 |
| 11: Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyleadipate (DINA) .....           | 56 |
| 12 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC .....                | 58 |
| 13:Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps d'enfouissement du PVC .....     | 59 |

*Liste des abréviations*..... i  
*Liste des figures* ..... ii  
*Liste des tableaux*..... iv

**INTRODUCTION GENERALE** ..... **01**

**CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

1 Plastique ..... 04  
1.1 Matière plastique ..... 04  
1.2 Historique ..... 04  
1.3 Généralités sur les polymères ..... 05  
1.4 Polymères ..... 05  
1.4.1 Définition d'un monomère ..... 06  
1.4.2. Définition de polymère ..... 06  
1.5 Grandes classes de plastique ..... 07  
1.5.1 Thermoplastiques ..... 07  
1.5.2 Thermodurcissables ..... 09  
1.5.3 Elastomères ..... 09  
1.6 Polychlorure de vinyle (PVC) ..... 09  
1.6.1 Définition ..... 09  
1.6.2 Production et fabrication de polychlorure de vinyle ..... 10  
1.7 Mise en œuvre de PVC ..... 11  
  
1.8 La transformation de PVC ..... 14  
1.9 La migration des additifs ..... 15  
1.9.1 Définition ..... 15  
1.9.2 Principe d'inertie et migration ..... 15  
1.9.3 Interaction contenant-contenu ..... 16  
1.9.4 Le cas de l'eau minérale en bouteille ..... 18  
1.10 Applications du PVC ..... 18

|  |    |
|--|----|
| 2. Toxicité des additifs et du monomère .....    | 19 |
| 2.1 Toxicité des stabilisants .....              | 20 |
| 2.2 Toxicité des plastifiants .....              | 20 |
| 2.3 Mesures de protection et de prévention ..... | 20 |
| 3 Etude d'impacts .....                          | 21 |
| 3.1 Effets sur la santé .....                    | 21 |
| 3.2 Effets sur l'environnement .....             | 22 |
| 3.2.1 Impacts sur l'air .....                    | 22 |
| 3.2.2 Impacts sur l'eau .....                    | 23 |
| 3.2.3 Impacts sur le sol .....                   | 24 |
| 4 .Les déchets du PVC et leur valorisation ..... | 24 |

**CHAPITRE II : MATERIELS ET METHOBES**

|  |    |
|--|----|
| 1 Produits utilisés .....                                  | 26 |
| 1.1 Résine de PVC .....                                    | 26 |
| 1.2 Plastifiants .....                                     | 26 |
| 1.3 Les stabilisants thermiques et le lubrifiant .....     | 27 |
| 2 Les formulations de PVC utilisés .....                   | 28 |
| 3 Etude du comportement des formulations dans le sol ..... | 28 |
| 3.1 Description de l'essai .....                           | 28 |
| 3.2 Analyse du sol .....                                   | 30 |
| 3.2.1 Texture du sol .....                                 | 30 |
| 3.2.2 Suivi de l'humidité du sol (l'hygrométrie) .....     | 30 |
| 3.2.3 Suivi du pH .....                                    | 30 |
| 3.2.4 Croissance bactérienne .....                         | 31 |
| 3.2.5 Identification des souches .....                     | 31 |
| 1/ Observation microscopique à l'état frais .....          | 32 |
| 2/ Coloration au bleu de méthylène .....                   | 32 |
| 3/ Coloration de Gram .....                                | 32 |
| 4/ Recherche des spores .....                              | 33 |

|  |    |
|--|----|
| 3.3 Caractérisation des échantillons de PVC .....                    | 36 |
| A/ Suivi de la variation de masse .....                              | 36 |
| B /Analyse par FTIR .....  | 36 |
| C/Analyse par MEB (ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène) ..... | 37 |
| 4 Essai de migration .....   | 38 |
| 4.1 Description de l'essai .....                                     | 38 |
| 4.2Analyse du milieu simulateur .....                                | 38 |
| A/ Suivi de la variation de masse .....                              | 38 |
| B/Suivi du pH .....  | 39 |
| C/ Suivi de Conductivité .....                                       | 39 |
| D / Métaux lourds .....  | 39 |

***CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION***

|   |    |
|---|----|
| 1 Etude de comportement des formulations dans le sol .....                          | 40 |
| 1.1 Caractéristique du sol utilisé .....  | 40 |
| 1.1.1 Texture du sol (granulométrie) et analyse physicochimique et biologique ..... | 40 |
| 1.1.2 Suivi de l'humidité dans le sol .....   | 41 |
| 1.2 Essai de variation de masse .....   | 41 |
| 1.3 Evolution du pH dans le sol .....   | 43 |
| 1.1.4 Evolution de la biomasse bactérienne .....                                    | 44 |
| 1.5 Résultats de l'identification des souches bactériennes .....                    | 45 |
| 1.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....       | 50 |
| A/Polychlorure de vinyle (PVC) .....  | 51 |
| B/ Complexe du zinc et du calcium .....   | 52 |
| C/ Acide stéarique .....  | 53 |
| D/ Huile de tournesol époxydée (HTE).....   | 54 |
| E/ Plastifiants .....   | 55 |
| 1.6.1 Etude des films de PVC après enfouissement .....                              | 56 |

|   |    |
|---|----|
| 1.7 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) .....   | 62 |
| 2 Etude de comportement des formulations dans l'eau de mer..... | 65 |
| 2.1 L'évolution de la variation de masse .....                  | 65 |
| 2.2 L'évolution du pH dans l'eau de mer .....                   | 66 |
| 2.3 L'évolution de la conductivité dans l'eau de mer.....       | 67 |
| 2.4 Les métaux lourds.....                                      | 67 |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....                                | 68 |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>                              |    |
| <b>ANNEXES</b>  |    |

Les activités humaines, qu'elles soient industrielles, agricoles ou domestiques, ont utilisé ou généré, depuis le début du développement industriel, des quantités croissantes de substances qui polluent les sols et les sous-sols et présentent des risques pour la santé de l'homme et qui, de plus, peuvent dégrader son environnement (GIRARD *et al.*, 2007).

Le poly chlorure de vinyle (PVC) est la deuxième matière plastique la plus consommée dans le monde, il est associé aux grandes innovations technologiques du XXème siècle. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique, avec une consommation mondiale de plus de 20 millions de tonnes, ceci est dû à l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié (AUSSEUR, 2002), soit un cinquième de la production mondiale des plastiques. Cette production est utilisée pour plus de cinquante pour cent dans le bâtiment, quinze pour cent dans le secteur de l'emballage et le reste dans les secteurs du textile et de l'ameublement (HRUSKA *et al.*, 2002).

Toute mise en œuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges, pigments,.... Dans cette étude, l'accent est mis sur les plastifiants et les stabilisants thermiques.

Les plastifiants sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en œuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même (VINHAS *et al.*, 2004). Parmi les plastifiants les plus utilisés figurent les phtalates. Les plus couramment utilisés sont le phtalate de di-ethylhexyle (DEHP), le phtalate de di-isodécyle (DIDP) et le phtalate de di-isononyl (DINP) (ANONYME, 2000).

Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement. Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement. En outre, l'accumulation des phtalates dans l'organisme humain peut provoquer des effets néfastes sur la santé. Le DEHP affecte la fertilité des mâles et des femelles, et provoque des altérations testiculaires sévères (atrophie testiculaire avec possibilité d'absence complète de la spermatogenèse liée notamment à une atteinte des cellules de Sertoli) (GRAY *et al.*, 2000 ; CALAFAT *et al.* 2006). Une étude épidémiologique réalisée en Italie a mis en évidence un excès de cancers du poumon chez des sujets exposés à divers phtalates, dont le phtalate de bis (2-éthyl hexyle) (FALCY *et al.*, 2000). Aussi, la tendance actuelle en Europe est de réduire l'utilisation des phtalates. En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont

des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire (SCOTT, 1990).

La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement (écotoxiques) et présentant un danger d'effets cumulés. Les nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb.

L'objectif de notre travail est la préservation de l'environnement et de la santé humaine, de nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Elles visent la substitution de deux additifs très utilisés jusqu'à présent. Il s'agit des plastifiants phtalates, de plus en plus critiqués à cause de leurs effets toxiques potentiels, et des stabilisants à base de plomb. Les produits de substitution envisagés sont un plastifiant de la famille des adipates ou di iso nonyle adipate (DINA) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme stabilisant thermique. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (BENANIBA, 2001). L'huile de soja époxydée (HSE) a été utilisée à titre de comparaison. En outre, l'HTE répond aux nouvelles orientations dans le domaine de la production des additifs où la tendance actuelle est de développer de nouveaux produits dits verts, c'est-à-dire non toxiques et ne provoquant pas de nuisances pour l'environnement lors du rejet des matériaux hors usage à l'état de déchets. Ainsi, on tend vers le remplacement des stabilisants à base de métaux lourds, tels que le plomb ou le cadmium, largement utilisés jusqu'à présent (BENANIBA, 2003), mais qui présentent l'inconvénient d'être toxiques et éco-persistants. Une étude de toxicité aiguë de l'HTE a été effectuée. Elle a permis de montrer la non toxicité de la substance à court terme (ATEK, 2010).

Dans la première partie de ce travail, un essai d'enfouissement dans le sol a été réalisé. Pour cela des échantillons de PVC plastifiés ont été enfouis pendant six mois dans une parcelle située à Ait Mendes (wilaya de Tizi Ouzou), des prélèvements réguliers ont été effectués, l'évolution de la biomasse microbienne et du pH du sol sont suivies en fonction du temps. Les échantillons ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge afin de suivre les modifications structurales. Les modifications morphologiques ont été suivies par microscopie électronique à balayage (MEB).

Dans la deuxième partie, un essai de migration a été effectué dans un milieu simulateur, à savoir l'eau de mer à température ambiante en se basant sur l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes.

Notre travail s'articule autour de trois chapitres. Le premier est consacré aux données bibliographiques relatives au PVC et de ses additifs et leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine. Le second chapitre présente le matériel et la méthodologie expérimentale. Le troisième chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude et les discussions correspondantes. Enfin, nous clôturons notre travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

# CHAPITRE I

## Synthèse bibliographique

## **1. plastique**

### **1.1 Matière plastique**

On dit qu'une substance est plastique lorsqu'elle peut se déformer sous l'action d'une force extérieure, puis elle conserve la forme ainsi acquise, lorsque la force aura cessé d'agir. (VENE, 1976).

La réversibilité des déformations est le caractère essentiel de ce qu'on appelle le domaine élastique du comportement de solide (LORIN, 1978). Les plastiques sont des mélanges de polymères et d'adjuvants synthétiques de nature organique (METALSI-TANI, 1986).

### **1.2. Historique**

L'historique des matières plastiques débute en 1869. A la suite d'un concours, dont l'objet était de trouver une matière destinée à remplacer l'ivoire naturel des boules de billard, les frères HYATT (USA) mirent au point le Celluloïd (ou nitrate de cellulose) produit d'origine végétale (le bois, le coton). C'est ainsi que naquit la première matière plastique. Pendant quarante ans, le celluloïd fut la seule matière plastique jusqu'à ce qu'un chimiste belge fabrique en 1909 la première matière plastique totalement synthétique en 1920: la Baklite. L'ère des matières plastiques était née. Elle ne cessa jamais de progresser de façon extraordinaire. Les matières plastiques sont pratiquement nées avec le siècle. En effet, à la fin du siècle dernier, n'existaient, plutôt à l'échelle artisanale qu'industrielle, que quelques matériaux plastiques, dont les plus importants, à base de matières naturelles, étaient : le Celluloïd et La Galalithe

De 1920 à 1940, on assiste au développement de ces résines de condensation "phéno/formol" qui, grâce à leurs propriétés isolantes, contribuent à celui de l'électricité, en plein essor.

De 1940 à 1955, naît industriellement et croît en France la matière première thermoplastique utilisée à grande échelle. C'est le chlorure de polyvinyle plastifié, employé pendant la guerre comme produit de remplacement du caoutchouc, devenu impossible à importer.

En Amérique, apparaît le premier polyamide, le "nylon", en remplacement des fibres textiles naturelles, et en particulier, la soie.

Après la guerre, le chlorure de polyvinyle rigide, grâce à sa bonne tenue chimique aux acides et aux bases, contribue à la renaissance de l'industrie chimique et, pour des applications à température modérée, concurrence avec succès l'acier inoxydable, dans la fabrication des cuves de stockage ou des canalisations de transports de produits corrosifs. En 1950, on assiste au

développement des transports automobiles et au besoin croissant en pétrole comme source d'énergie. La "pétrochimie" permet alors la naissance d'une multitude de matériaux thermoplastiques, dérivés des carbures oléfiniques, obtenu par cracking des produits pétroliers : éthylène, benzène, propylène, phénol, cumène, etc. Tous ces produits servent de base à de nombreuses synthèses aboutissant plus ou moins directement aux matières plastiques (FONTANILLE et GNAOU, 2005).

### **1.3 .Généralités sur les polymères**

Un polymère est constitué de macromolécules, elles même constituées d'une chaînes de monomères. Une macromolécule est une molécule de très grande masse moléculaire, résultant de la polymérisation. Les liaisons dans les macromolécules (liaisons intramoléculaires) et celles entre les macromolécules (liaisons intermoléculaires) peuvent être de type physique, ces dernières sont appelées aussi liaisons secondaires ou interactions moléculaires, elles sont très sensibles à la chaleur et peuvent être détruites ; aussi par un solvant ou par des sollicitations mécaniques mais d'une façon réversible. Contrairement aux liaisons chimiques, d'où la rupture est plus difficile et qui est irréversible. Les liaisons chimiques (appelées primaires ou covalences) agissent entre les macromolécules d'un polymère, mais aussi, elles réalisent la connexion entre les atomes d'un monomère et la cohésion d'une macromolécule. Les liaisons physiques sont trop faibles par rapport aux liaisons chimiques (les forces de cohésions chimiques sont jusqu'à  $10^3$  fois plus résistances que les forces de cohésions physiques)(SADOUN, 2007).

### **1.4. Polymères**

Dans les années 1920 par divers techniques d'analyse, il a été montré que les polymères sont constitués au niveau microscopique de très grande molécules faite de l'enchaînement d'un grand nombre d'une même séquence chimique simple appelée monomère ; quelques fois d'un grand nombre de deux ou trois monomères différents (copolymères) (BOUDET, 2003).

#### **1.4.1 Définition d'un monomère**

Les monomères sont des petites molécules peu réactives tout ou moins à la température ambiante, ayant pour base un squelette d'atome de carbone comprenant parfois des atomes d'oxygène, d'azote ou d'autre, sur lequel se greffent différents types d'atomes, le plu abondant est celui d'hydrogène tel que le méthane et l'éthylène, provenant essentiellement de la distillation du pétrole, charbon et gaz naturel ou d'autres substance végétales (BOUDET, 2003).

### 1.4.2. Définition de polymère

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou plusieurs unités de bases (ANONYME A, 2009). Les monomères se lient en chaîne qui croît jusqu'à devenir géantes entre 100 et 10 000 comme la montre la figure 01 ci-dessous :

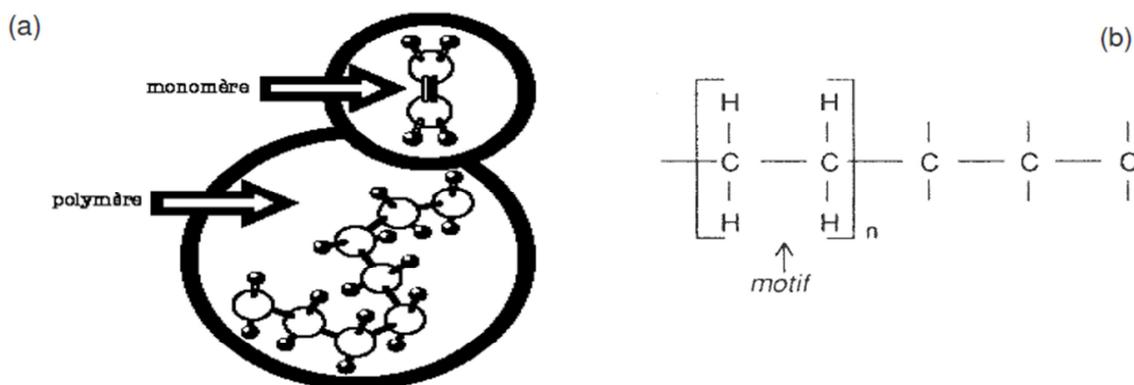


Figure 01 : Monomère d'un homopolymère : (a) d'une façon globale, (b) d'un Polyéthylène (ANONYME A, 2009).

ANONYME B (2009) rappelle les trois types de polymères :

- Les polymères linaires : Sont les plus simples formés d'un alignement de monomères ;
- Les polymères ramifiés : Certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale;
- Les polymères réticulés : plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de noeud avec un faible degré de coliaison latérales.

Un polymère est une substance organique liquide ou solide à la température ambiante, il peut être d'origine naturelle, obtenu par la modification chimique ou enzymatique par une réaction de polymérisation qui conduit à la formation de macromolécules par établissement de liaisons covalentes entre les monomères (SCOTT, 1983).

On distingue ; la cellulose, l'amidon, les protéines... Ils répondent à la notion de polymères par la structure et la taille de leurs molécules (BOUDET, 2003).

### 1.5 Grandes classes de plastique

On trouve trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques : les thermoplastes, les thermodurcissables et les élastomères, suivant des différences de structures

macromoléculaires aboutissant à des différences importantes dans les propriétés thermomécaniques :

### 1.5.1. Thermoplastiques

Comme son nom l'indique, le matériau devient plastique par chauffage, le polymère est constitué de macromolécules linéaires ou ramifiées (figure I-02), la liaison entre elles est de type physique.



Figure 02 : Structure d'un thermoplastique linéaire (NICAUD, 2004).

A froid, les macromolécules sont liées entre elles par des liaisons faibles, mais nombreuses, qui se rompent par chauffage et peuvent se rétablir par refroidissement (NICAUD, 2004). Ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables (ANONYME, 2006). On peut distinguer deux sous classes de thermoplastiques :

#### a- Les amorphes :

Les amorphes n'ont pas d'ordre moléculaire apparent (structure comparable à celle d'un liquide) (figure 03) ; bien qu'il existe des amorphes orientés et d'autres non orientés, ils n'ont pas de température de fusion précise, mais plutôt une phase de ramollissement. Ils sont généralement caractérisés par un faible retrait ou moulage : une stabilité dimensionnelle, une bonne tenue au choc, une assez bonne résistance au fluage et sont difficiles à étirer.

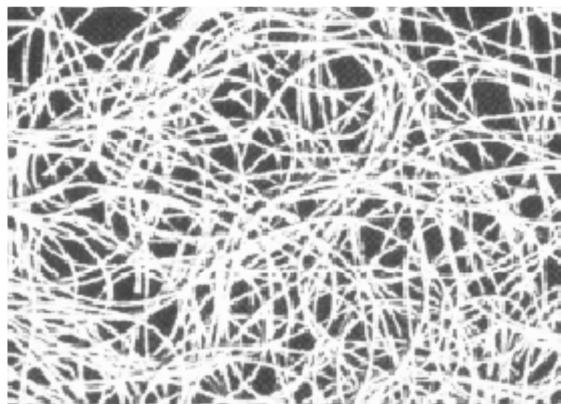


Figure 03 : Structure d'un polymère amorphe (ALIN et DESSARTHE, 1996)

**b- Les cristallins**

Les cristallins ont une structure constituée de « cristallites » ordonnées reliées dans une matrice amorphe (figure 04), ils ont une température de fusion précise, ils sont généralement caractérisés par une bonne tenue chimique, à la fatigue dynamique un bon écoulement, un faible coefficient de frottement et une moindre déformation en température (ALIN et DESSARTHE, 1996)

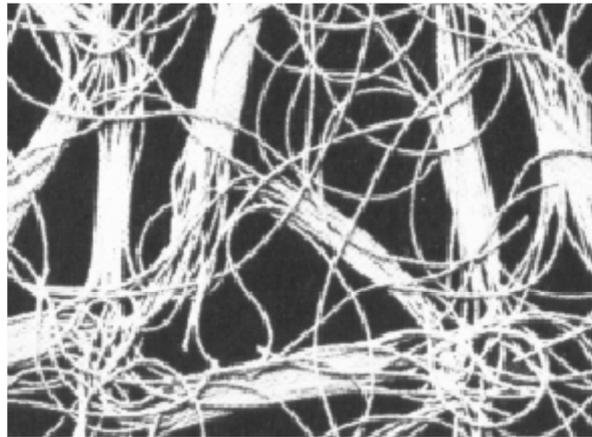


Figure 04 : structure d'un polymère semi cristallin (ALIN et DESSARTHE, 1996)

Parmi les exemples de thermoplastiques on trouve:

Le polychlorure de vinyle (PVC) ;

Le polyéthylène (PE) : on distingue deux types : le polyéthylène à haute densité (PEHD) et le polyéthylène à basse densité (PEBD) ;

Les polyamides (PA) ;

Les polycarbonates (PC).

**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 (ANONYME, 2006). Dans certains cas il peut y avoir ramollissement mais sans fusion. Au-delà d'une certaine température c'est la décomposition (ANONYME, 2000). Les thermodurcissables sont des polymères tridimensionnels dont les macromolécules qui vont dans les trois directions de l'espace (figure 05), ils sont plus rigides et résistent même au fluage (charge statique constante) (DESSARTHE et *al.*, 1996).

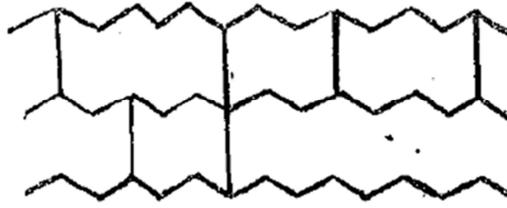


Figure 05:les thermosables (ROSENTIEL, 1984).

Parmi les exemples de thermosables on trouve : Les polyuréthanes (PUR), les polyesters insaturés et les phénoplastes (PF).

### 1.5.3. Les élastomères

Les élastomères sont des polymères qui présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère en repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes (ANONYME, 2006). A température ordinaire, les macromolécules forment un réseau déformable. Parmi les exemples des élastomères on trouve :

Le polychloroprène (néoprène) et le caoutchouc.

## 1.6 Le polychlorure de vinyle (PVC)

### 1.6.1 Définition

Le polychlorure de vinyle, dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « polyvinyle chloride », est un polymère thermoplastique de synthèse composée du carbone, d'hydrogène et de chlore (figure 06) (AUSSEUR, 2002). Le PVC est une poudre blanche, inerte, inodore et inflammable. Il a été découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault grâce à Fritz Klatte qui met au point des procédés de fabrication (GUILLOT, 1998).

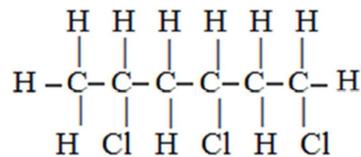


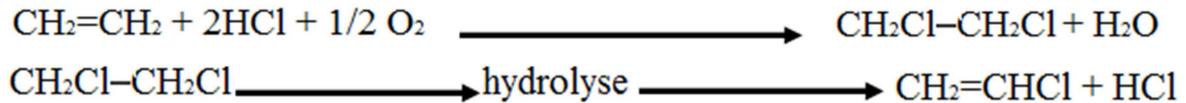
Figure 06:formule chimique du PVC (ALLINGER et al., 1984).

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 : NaCl) (AUSSEUR, 2002).

### 1.6.2. Production et fabrication de polychlorure de vinyle

La production et l'utilisation en masse du PVC ont pris leur essor dans les années 1950 et 1960 tandis que la première production industrielle remonte aux années 1930. En 2004, le PVC représentait 14 % en tonnage de la production mondiale des matières plastiques. Il est la 3<sup>ème</sup> matière plastique dans le monde. Hors emballages, cette consommation augmente en moyenne de 1 à 3% par an et se répartit en 2/3 d'applications rigides et 1/3 d'applications souples (MACQUART, 2006). La production mondiale de PVC représente aujourd'hui plus de 20 million de tonnes par an, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques (SHIN et *al.*, 2002 ; SHASHOUA, 2004). Le PVC est fabriqué par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère (CVM) (STEPHEN, 1996). Par ailleurs, il faut préciser que la fabrication du CVM et du PVC se fait dans l'industrie chimique alors que la transformation du PVC en produits finis se fait dans les entreprises de la plasturgie. Les matières premières nécessaires à la fabrication du CVM ( $\text{CH}_2\text{-CHCl}$ ) sont le chlore – issu de l'électrolyse du sel - et l'éthylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) - dérivé du pétrole -. Par réaction du chlore et de l'éthylène on obtient le dichloro éthane ( $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ ) , qui par une opération appelée “ crackage ” va donner du CVM et de l'acide chlorhydrique. La polymérisation de polychlorure de vinyle s'effectue en trois étapes, selon le mécanisme par addition, caractéristique de toutes les polymérisations des composés vinyliques, de même pour toutes les autres réactions radicalaires. Selon ALLINGER et *al.*, (1984) la première étape est appelée initiation, la seconde propagation et la troisième terminaison.

- L'initiation est effectuée par des peroxydes organiques ou inorganiques, des composés azoïques ou tout autre composé capable de fournir des radicaux libres;
- Au cours du stade de propagation, la longueur de la chaîne augmente par additions successives d'unités monomères, chacune d'elle donnant le radical le plus stable. Il en résulte une addition tête-à-queue ;
- Finalement les terminaisons de chaînes se produisent par des réactions de couplage, de dismutation ou de transfert de chaînes. La terminaison est parfois contrôlée afin d'ajuster la masse moléculaire du polymère, mais la plupart du temps les impuretés contenues dans le monomère agissent comme agent de transfert de chaîne et limitent la masse moléculaire à une valeur souvent trop faible. On croit donc que les traces d'impureté puissent avoir un effet important sur la structure, et par la suite sur les propriétés du polymère obtenu; Au cours de la réaction de polymérisation les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire selon les réactions suivantes :



La fabrication du PVC s'opère dans un autoclave muni de dispositif d'agitation mécanique dans lequel on mélange le monomère CVM à d'autres ingrédients (catalyseurs, dispersants...) en milieu aqueux ou sec. La polymérisation s'effectue en circuit fermé suivie d'une opération de dégazage (avec récupération de CVM non transformé), le PVC est séparé de l'eau par essorage à la décantation puis séché et tamisé (AUSSEUR, 2002).

### 1.7 La mise en œuvre de PVC

Le PVC ne s'utilise jamais sous une forme " pure " pour sa transformation en produit fini : il nécessite l'ajout d'additifs.

#### a/ Les additifs

Divers produits sont incorporés dans le PVC, parfois en proportion très importante par rapport au polymère : ils sont indispensables car ils facilitent la mise en œuvre (stabilisants, lubrifiants...) et permettent de faire varier les caractéristiques de la résine dans des proportions importantes (plastifiants, charges, pigments...). La part des additifs varie entre 10 et 25% en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 60% pour les produits souples (ANONYME, 2000).

#### b/ Les stabilisants

Les stabilisants sont ajoutés au polymère PVC afin d'empêcher la dégradation par la chaleur, la lumière et les rayonnement ultraviolets (ANONYME, 2000). Les stabilisants sont classés selon leur mode d'action : antioxydants, anti ultraviolets et antiozonants :

Les antioxydants : le rôle des antioxydant est de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation (GIBAUD, 2009) ;

Les agents anti-ultraviolets : la plupart des polymères commercialisés ne peuvent être exposés sans protection au rayonnement ultraviolet solaire. La dégradation qui s'ensuit est due à l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans le polymère,

soit dans des impuretés. Les anti- ultraviolets empêchent la pénétration des UV au sein du matériau (CARETTE, 1993). Les stabilisants thermiques : retardent le dégagement de HCl et la formation des structures conjuguées très colorées. On les emploie en concentrations en poids de 1 à 3% environ (GIBAUD, 2009). Ce sont généralement :

- des sels minéraux (carbonates, sulfates, silicates, phosphates) de métaux tels que le plomb ;
- des sels organiques de métaux : stéarate et phtalates de plomb, stéarate du calcium, palmitate de zinc, thioglycolate d'étain... et des composés organiques : époxydes, phosphites...

### **c/ Les lubrifiants**

La mise en œuvre à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les chaînes du polymère lui-même. Le rôle du lubrifiant (paraffines, cires de polyéthylène, acides gras ; acide stéarique...) est donc de surmonter ces forces de frottement afin de faciliter l'écoulement de la matière (CHRETIEN, 1991 ; AUSSEUR, 2002).

### **d/ Les plastifiants**

Un plastifiant est un solvant lourd qui est incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes, qui sont responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple et flexible (GIBAUD, 2009). Les plastifiants sont destinés à abaisser l'intervalle de ramollissement de PVC, facilitent sa mise en œuvre et augmentent sa flexibilité ou son extensibilité (VERRIER, 1992). Les principaux plastifiants sont des phtalates organiques.

### **e /Les charges**

Elles se présentent sous forme de poudres fines et sont incorporées aux mélanges pour améliorer certaines propriétés, notamment la résistance électrique, aux chocs ou à la chaleur. Les principales charges sont d'origines minérales : carbonate de calcium (calcaire), talc, kaolins, sulfate de baryum, oxydes métalliques, silice...

### **f/ Les pigments et colorants**

Selon AUSSEUR (2002), Les colorants sont ajoutés à des faibles doses en général. Ils permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Ils se classent en plusieurs catégories :

- \_ Colorant organique de type azoïque, anthraquinonique solubles dans le polymère et formant avec celui-ci une phase homogène ;
- \_ Pigments minéraux ;
- \_ Composés organométalliques ;
- \_ Noirs de carbone ;
- \_ Pigments métallisés

### **g/ Les antichocs**

Les antichocs sont destinés à améliorer la résistance aux chocs de PVC en particulier à basse température (AUSSEUR, 2002).

### **h/ Les autres additifs**

Il existe plusieurs autres types d'additifs :

Ignifugeants ;

Antistatiques ;

Fongicides ;

Gonflants ;

Processing-aids pour améliorer la gélification du mélange prêt à l'emploi.

## **1.8 La transformation du PVC**

La transformation du PVC en produit fini qui s'effectue à une température se situant entre 180 et 200°C fait appel à plusieurs techniques selon ANONYME (2000) :

### **1.8.1 L'extrusion**

dans un cylindre chauffé, une vis pousse la masse à mouler vers l'avant, la comprime, la ramollit et l'homogénéise. A l'avant du cylindre, une filière confère à la masse plastifiée la forme désirée. Cette technique est utilisée pour les produits comme les profilés, les tuyaux, les plaques et les feuilles.

### **1.8.2 L'injection**

la masse chauffée et ramollie dans le cylindre est poussée dans un moule. Une fois le moule rempli, la pièce est éjectée. Cette technique permet de fabriquer des objets de formes diverses : raccords, pièces électriques...

### **1.8.3 L'extrusion-soufflage**

À la sortie du cylindre, le tube de matière extrudée est pris dans un moule de la forme de la pièce à fabriquer. Puis s'opère une opération de soufflage qui permet d'obtenir la pièce définitive. Ce procédé sert à la fabrication de corps creux : l'exemple le plus significatif est la bouteille.

### **1.8.4 L'enduction**

Le PVC est appliqué sur un support souple : papier, carton ou tissu. Cette technique permet de fabriquer des revêtements muraux, des revêtements de sols, la bagagerie et la maroquinerie.

### **1.8.5 Le calandrage**

Le PVC est chauffé et laminé entre deux ou plusieurs cylindres jusqu'à former une feuille continue. Ce procédé est surtout utilisé pour la fabrication de feuilles et de tissus enduits.

### **1.8.6 Le thermoformage**

La technique consiste à emboutir une feuille chauffée par une forme. Cette technique est utilisée pour fabriquer des gobelets, des feuilles d'emballages, des pièces d'automobile ou des piscines.

### **1.8.7 Le trempage**

Ce procédé qui consiste à tremper une forme ou un tissu dans la pâte de PVC est utilisé notamment pour la confection des gants.

### **1.8.8 Le rotomoulage**

La pâte de PVC est introduite dans un moule cylindrique qui par rotation va la transformer en application sphérique. C'est la technique utilisée pour fabriquer des ballons.

## **1.9 Migration des additifs**

### **1.9.1 Définition**

On entend par migration, le passage de substances entre deux milieux en contact, notamment au cours de l'interaction contenant/contenu. La migration est surtout étudiée dans le cas d'un contact solide/liquide. Par extension, le terme "migration" désigne la masse de ce qui migre et peut s'exprimer en mg/kg d'aliment, ou en mg/dm<sup>2</sup> de surface en contact (DUCRUET et *al.*,1992).

### **1.9.2 Principe d'inertie et migration**

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. 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).

### **1.9.3 Interaction contenant-contenu**

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 07), et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux (Hamdani et Feigenbaum, 1996).

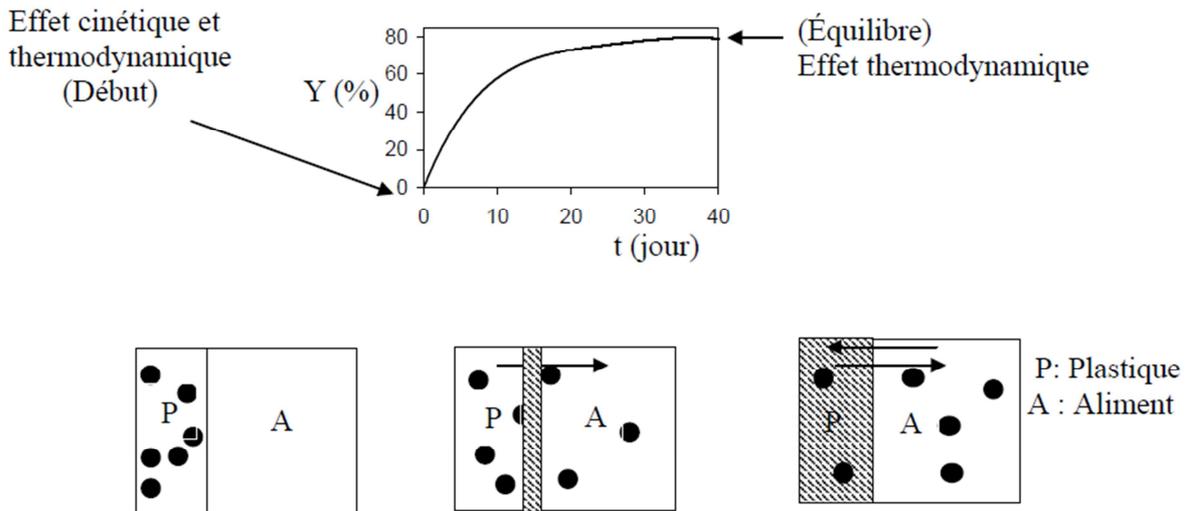


Figure 07 : Interaction simulateur / polymère; pénétration à l'équilibre (HAMDANI et FEIGENBAUM, 1996).

On distingue :

- La migration spécifique :

Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable ;

- La migration globale :

C'est la masse totale cédée par un plastique aux aliments à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants (figure 08). En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage (DUCRUET et *al.*,1992).

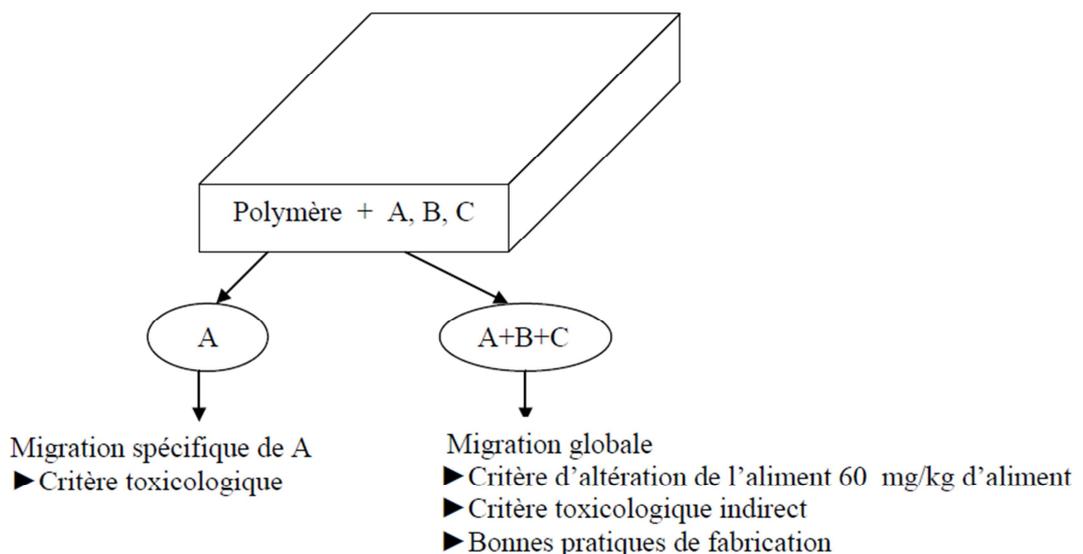


Figure 08:Migration spécifique et migration globale (DUCRUET et *al.*, 1992).

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 ;

- 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 ;

► 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 ;

- 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.

#### **1.9.4 Le cas de l'eau minérale en bouteille**

Le PVC est autorisé dans l'emballage alimentaire et notamment le conditionnement des eaux minérales et de source et les additifs utilisés dans sa fabrication doivent figurer dans la liste positive. La concentration résiduelle en CVM pour les applications dans le domaine alimentaire et les emballages doit être inférieure à 1 ppm selon la Directive Européenne 78/142/CEE du 30/1/78.

#### **1.10 Applications du PVC**

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus divers. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus strictes en matière de santé publique, d'emballage de produits alimentaires ou de transport d'eau potable (AUSSEUR, 2002).

##### **a/ Domaine de santé**

Le PVC est d'une valeur inestimable pour la santé. Il est utilisé pour les poches à sang et à urine, les cathéters, les blisters pour médicaments, les tubulures de perfusion, les gants chirurgicaux, etc. Les opérations à cœur ouvert seraient pratiquement impossibles sans le PVC

car seul le PVC permet de fabriquer des drains souples. Il est aussi la seule matière plastique autorisée par la pharmacopée européenne pour l'emballage du sang.

### **b/ Bâtiment**

Le PVC est généralement employé dans des applications durables, comme les châssis de fenêtre, les canalisations d'eau, les gouttières, les membres d'étanchéité des pièces d'eau et des toits, les toiles de soubassements d'étangs, les revêtements de sols, de même que comme matière isolante pour les câbles et fils électriques.

### **c/ Autres applications**

Le PVC protège le soubassement des voitures contre l'usure et permet un intérieur plus attrayant et plus confortable. Sa capacité d'absorber les chocs et sa résistance au feu contribuent à la sécurité. Certains produits très familiers contiennent également du PVC: les cartes bancaires, les jouets gonflables, les tuyaux d'arrosage et les bâches étanches. Enfin, on retrouve le PVC dans bon nombre d'articles de bureau, de sport et de loisirs.

## **2. Toxicité des additifs et du monomère**

La toxicologie alimentaire est bien différente de la toxicologie d'urgence car il ne s'agit pas de l'ingestion de substances ponctuelles ou de courte durée, de type accidentel ou non ; mais il s'agit de consommations répétées, une vie entière durant de quantités minimales de nombreuses substances qui ont été autorisées par le législateur (FRITSCH, 1989). Selon PY (1988) On distingue généralement:

### **a) La toxicité aiguë**

Une substance développera une toxicité aiguë si ses effets se font sentir à la suite d'une exposition très courte (secondes, minutes ou heures) ou s'ils apparaissent après l'exposition à une seule forte dose.

**b) La toxicité chronique** est induite lorsque les effets de la substance toxique se font sentir au bout d'une longue période (mois, années).

**c) La toxicité locale** concerne les substances qui ont une action locale, par exemple sur la peau ou les muqueuses. Le choix du matériau pour une application dans le domaine de l'emballage alimentaire est très important vu les risques toxicologiques qu'il peut engendrer. Les polymères, du fait de la longueur des chaînes ne subissent aucune modification lorsqu'ils sont attaqués par les enzymes digestives ; le danger toxicologique n'est donc pas très important (DERRACHE, 1986 ; REYNE, 1991). En revanche, les monomères sont des substances généralement toxiques à l'image du CVM qui, à température ambiante est à l'état gazeux. Il est soluble dans l'eau,

l'éthanol et les matières grasses (REYNE, 1991). Ce monomère peut être à l'origine d'irritations des muqueuses et de graves altérations du système nerveux dont les symptômes se traduisent par des vertiges persistants et des pertes de connaissance. Il est également souvent à l'origine de l'apparition de graves lésions cutanées dans les cas de contacts directs (LAWRYS, 1991). Certains travaux ont mis en évidence l'implication du CVM dans de nombreux cas de cancers sur des personnes ayant été en contact régulier avec le monomère sur une période de 20 à 30 ans (MOREL et REYNIER, 1981). La directive 78-142 du journal officiel de la communauté européenne (1992) fixe la teneur maximale de CVM résiduel dans le matériau à 1mg/Kg et la migration spécifique doit être inférieure à 0,01 mg/Kg de denrée alimentaire.

## 2.1 Toxicité des stabilisants

La toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec le taux d'oxygène oxirane. Dans la pratique, le taux varie généralement de 6 à 8 % (BROUILLET et FUGIT, 2009 ; BRUN, 1983). Les antioxydants phénoliques peuvent engendrer, à certaines doses, une hypertrophie hépatique ainsi qu'une augmentation des dépenses énergétiques par un accroissement des oxydants dans la mitochondrie (DERRACHE, 1986). Les dérivés organiques d'étain sont des stabilisants renfermant une ou plusieurs liaisons étain-soufre qui présentent une toxicité liée à l'effet néfaste des dérivés trialkylés et tétra alkylés présents à l'état de traces sur le système nerveux (CARETTE, 1992).

## 2.2 Toxicité des plastifiants

Il existe une multitude de plastifiants sur le marché. Ce sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivés aromatiques chlorés. A titre d'exemple, le di-octyl-phtalate (*DOP*) est un plastifiant très utilisé qui présente une faible toxicité par voie orale, mais il semble pourtant provoquer des troubles de la croissance et des tumeurs cancéreuses par l'intermédiaire de son principal métabolite (CARETTE, 1992). Il présente une faible toxicité aiguë et chronique (REYNE, 1991). Des travaux ont également montré qu'il peut provoquer la décomposition des plaquettes sanguines provenant de poches en PVC plastifié. Ce problème concerne bien entendu les personnes hémophiles ou celles ayant recours à la dialyse (REYNE, 1972). D'autres études ont rapporté que ce même plastifiant peut provoquer de fortes pertes de poids ainsi que des anomalies neuromusculaires et squelettiques (KONDILY et DEMERTZIS, 1997).

### 2.3 Mesures de protection et de prévention

Le PVC est un polymère stable, non toxique et biologiquement inerte. Néanmoins trois aspects doivent être surveillés au stade de la transformation dans les entreprises de plasturgie (AUSSEUR, 2002) ;

- La présence de poussières même inertes lorsque les résines et additifs sont manipulés à l'état pulvérulent (la valeur limite moyenne d'exposition aux poussières totales est de 10 mg/m<sup>3</sup> pour les poussières alvéolaires) ;
- Les risques liés à une élévation de la température qui décomposerait le polymère;
- L'éventuelle présence de monomère CVM.

## 3. Etude d'impacts

Le PVC est au centre d'un débat controversé depuis plusieurs décennies. Un certain nombre d'avis scientifiques, techniques et économiques divergents ont été exprimés concernant ce polymère et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement (ROTH *et al.*, 2000 ; HRUSKA *et al.*, 2002)

### 3.1 Effets sur la santé

La fabrication du PVC requiert l'emploi de nombreux additifs (plastifiants, stabilisants, lubrifiants.....) qui ont une faible compatibilité avec le polymère et qui ont tendance à diffuser hors de ce dernier et à se retrouver, dans le cas des emballages, dans les aliments (STARNES, 1983 ; ROTH *et al.*, 2000). De ce fait, la migration globale des additifs dans le cas des emballages) destinés à être en contact avec les aliments est fixée à 10 mg/dm<sup>3</sup> de matériau ou 60 mg/kg d'aliment emballé (FUGIT *et al.*, 2000).

Parmi ces additifs, on distingue les plastifiants. Des études ont montré que certains Plastifiants phtalates, à force d'accumulation dans l'organisme, peuvent provoquer des problèmes hépatiques, des dommages aux reins (augmentation du poids) et au système reproductif (HOLLANDE et LAURENT,1997 ; SHIN *et al.*,2002 ; SHEIEH *et al.*,2003) Pour le foie, la toxicité se manifeste principalement par une hypertrophie, changements histo pathologiques et par des tumeurs (adénome carcinome dans les études à long terme (MCKEE *et al.*,2002 ; MCKEE *et al.*, 2004). En ce qui concerne le système de reproduction, plusieurs études ont montré que l'ingestion de DEHP pendant la gestation provoque des morts embryonnaires, des malformations de l'appareil reproducteur (atrophie de la prostate, de testicule et de l'épididyme) et des retards de croissance et de développement

(MIKURYA *et al.*,1995 ; MIKULA *et al.*,2005). Le comité scientifique sur la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement (CSTEE) a évalué les risques liés à l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture en PVC souple. Des phtalates sont libérés lorsque ces jouets et articles sont sucés par les jeunes enfants. Dans ses avis, le comité scientifique a exprimé sa préoccupation quant aux risques liés à l'exposition d'enfants en bas âge à deux phtalates (DINP et DEHP) présents dans ces produits, en raison des effets néfastes possibles sur le foie, les reins et les testicules. La commission a adopté le 7 décembre 1999, une décision suivant la procédure d'urgence prévue par la directive 92 / 59 / ,ce afin d'interdire l'utilisation des phtalates dans certains jouets et articles de puériculture (MARÍN *et al.*,1998 ; HRUSKA *et al.*, 2002 ; SHASHOUA, 2004). D'autre part, de fortes concentrations de DEHP ont été détectées dans les poches à sang, et dans les tubes de PVC utilisés lors de l'hémodialyse (CHEN *et al.*, 2004 ; HAISHINA *et al.*, 2004).

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés. Selon la directive 67 / 548 / CEE du conseil concernant la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, dans sa version modifiée, la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques et présentent un danger d'effets cumulés. Dans le corps humain, ce métal se trouve principalement sous forme de composés inorganiques : d'un côté dans le système respiratoire, sous forme d'aérosols contenant du plomb (absorption par les poumons) d'un autre côté par la nourriture et la boisson (absorption par l'intestin et par l'estomac). Encore aujourd'hui le plomb est une des causes les plus importantes d'empoisonnement pendant le travail (VIALA et BOTTA, 2005). Une partie du plomb incorporé dans le corps sera éliminée par l'urine, mais la plus grande partie est essentiellement stockée dans les os où il prend la place du calcium. De même, le plomb bloque les groupes thiol, libres des enzymes ; la conséquence est une maladie du sang qui se manifeste par de la fatigue, par une perte d'appétit et des coliques douloureuses, une blancheur de la peau et un affaiblissement des muscles (STMONS et POCOCK, 1987 ; BLIEFERT et PERRAUD, 2004). L'action toxique essentielle du plomb est la perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine entraînant une légère anémie et une augmentation de la plombémie. L'accumulation du plomb dans les os et dans les dents a incité à mesurer le plomb dentaire chez les enfants, en mettant à profil la chute des dents du lait. Cette analyse permet d'apprécier une exposition de longue durée. Le plomb a un tropisme particulier pour la cellule nerveuse. Les dommages causés par le plomb ne dépendent pas seulement de la durée et de la sévérité de l'exposition mais surtout de l'âge auquel elle survient. Les enfants exposés au plomb seront les victimes de troubles neurologiques. Les

symptômes sont vagues : fatigue, troubles du sommeil, douleurs abdominales, constipation et anémie. Le Pb affecte d'abord le développement et la croissance du tissu nerveux. Il altère ensuite les concentrations des substances indispensables à la neurotransmission (DEOUX, 1993).

### **3.2 Effets sur l'environnement**

#### **3.2.1 Impacts sur l'air**

La résine du PVC est faite à partir du chlorure de vinyle monomère (CVM) sous forme gazeuse. En fait, le CVM est un gaz toxique. Toutefois, la production s'effectue en circuit fermé et des mesures draconiennes sont prises pour empêcher tout transfert dans l'écosystème (JACOBS *et al.*, 2007) et le groupe DECEUNINCK pour la protection de l'environnement (1999). Le PVC pur est extrêmement fragile. Afin de le rendre assez flexible, un plastifiant est ajouté au polymère pur. Le plastifiant ne se vaporise pas à température ambiante, mais commence à migrer lentement hors de PVC peu après la fabrication. Il en résulte un PVC fortement vulnérable à la détérioration. Le chlorure d'hydrogène, un gaz corrosif et acide, est produit lors de la dégradation thermique du PVC. S'il n'est pas rapidement enlevé de la surface du plastique, la dégradation progresse trois fois plus rapidement qu'avant. L'acide corrode tous les métaux avec lesquels il entre en contact avant sa dispersion (SHASHOUA, 2004). Pendant l'incinération du PVC et d'autres déchets, pratiquement la totalité du plomb et du cadmium utilisés comme stabilisants thermiques dans le PVC se trouvent dans les mâchefers et les cendres volantes des incinérateurs. Une dispersion de métaux lourds dans l'environnement, ne peut donc être exclue (HRUSKA *et al.*, 2002).

#### **3.2.2 Impacts sur l'eau**

Les matières plastiques sont très utilisées dans la vie quotidienne et la quantité de déchets produits augmente, de plus en plus, chaque année (IKADA, 1999 ; MERSIOWSKY, 2002 ; MARCILA *et al.*, 2004). La migration des additifs contenus dans ces matériaux affecte le sol et les milieux aquatiques et peut causer des effets néfastes sur les organismes vivants (HAIDER *et* KARLSSON, 1999). Les phtalates à chaînes longues ont une faible biodégradabilité dans des conditions normales de traitement des eaux usées et ne sont que partiellement dégradés dans les installations courantes de traitement des lixiviats et des eaux usées dans lesquelles ils s'accumulent sur des solides en suspension (DUVAL, 2004). Aujourd'hui, tous les phtalates utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC sont omniprésents dans l'environnement. Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans

l'environnement. On trouve les phtalates en fortes concentrations essentiellement dans les sédiments (RITSEMA *et al.*, 1989 ; PARKMAN et REMBERGER, 1995). Le plomb dans le milieu aquatique s'accumule dans certains mollusques comme les huitres et il se concentre de plus le long de la chaîne alimentaire (GAUJOUS, 1995 ; DESACHY, 2001). Dans les maisons plus récentes, le plomb des soudures peut être lessivé pendant plusieurs années jusqu'à ce qu'une couche d'oxyde protectrice se forme dans les tuyaux. On risque de trouver du plomb surtout dans l'eau douce ou très acide ainsi que dans les maisons très anciennes ou qui viennent d'être construites (BLIEFERT et PERRAUD, 2004). Le cadmium est très utilisé en galvanoplastie, mais aussi pour les joints de canalisations. Le contact de l'eau d'alimentation avec des canalisations métalliques et plastiques (stéarate de cadmium) peut accroître l'apport du cadmium. La limite fixée dans le décret 89/3 en France comme dans la directive européenne 98/83 est de 5 µg/l. Ces substances et autres, conduisent à un abaissement de la teneur en O<sub>2</sub> du milieu (en se dégradant), éventuellement à un phénomène de moussage et à long terme, à l'eutrophisation puis, la mort des poissons (POHLAND, 1991).

### **3.2.3 Impacts sur le sol**

#### **- Effets sur les végétaux**

Le plomb parvient dans les plantes selon deux voies. D'une part, il est absorbé par les stomates des feuilles ; la plus grande partie du plomb qui est transportée à la surface des plantes sous forme de poussières ou en solution, est seulement adsorbée et peut même, après un certain temps, être enlevée par lavage. D'autre part, le plomb parvient dans les plantes à travers les racines et il empêche la synthèse de la chlorophylle. Mais le transfert des composés du plomb depuis le sol jusqu'aux plantes est extrêmement faible. Ce qui explique sa faible accumulation dans les plantes par rapport à la quantité de ce métal présent dans le sol (VIALA et BOTTA, 2005).

#### **- Effets sur les organismes vivants**

La perturbation du biotope transforme la microbiocénose en faveur des espèces pathogènes qui peuvent engendrer des maladies humaines directement (fumées, lixivats...) et indirectement par le biais des chaînes trophiques (par exemple le lait de vache ayant brouté l'herbe contaminée), alors que les espèces saprophytes, participant en qualité de décomposeurs et minéralisateurs intervenant dans les différents cycles biogéochimiques sont raréfiées voire exclues, limitant ainsi le phénomène de pédogénèse (PARKMAN et REMBERGER, 1995).

#### 4. Les déchets du PVC et leur valorisation

Il convient d'indiquer que tous les déchets PVC de quelques origines qu'ils soient ménagers, industriels, bâtiment sont classés, dans la vaste catégorie des déchets qui ne sont ni inertes ni dangereux (déchets ménagers et assimilés, déchets industriels banals). Aujourd'hui, les principales entreprises de la transformation du PVC assurent un recyclage à plus de 98 % des déchets de production. La transformation des matières plastiques est donc une industrie qui génère très peu de déchets (ANONYME, 1998). Les thermoplastiques se distinguent par leurs propriétés de recyclage. Ils ont la possibilité de conserver leurs propriétés plastiques contrairement aux thermodurcissables et les élastomères. La figure 09 signifie que le matériau concerné a la propriété de recyclage, ce signe est appelé sigle Ruban de Möbius.



Figure 09 : Signe de la propriété de recyclage (ANONYME, 1998)

Chacune de ces trois flèches a une signification:

- La première : symbolise la collecte des matériaux usés ;
- La seconde : la réutilisation et la production de nouveaux produits grâce aux rebuts ;
- La troisième : reconnaît le rôle important du consommateur qui réclame de plus en plus des produits recyclés.

On trouve généralement un nombre entre ces trois flèches (figure 10) :

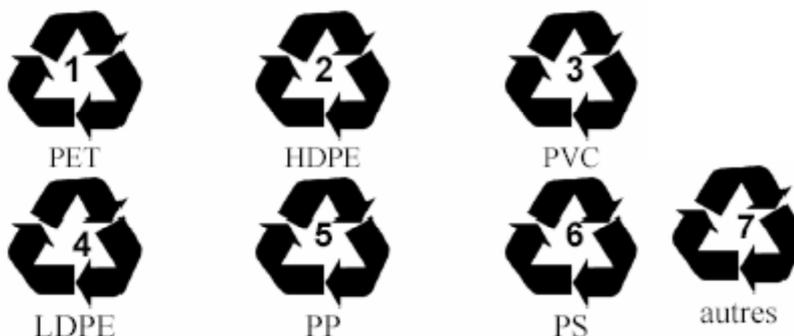


Figure 10 : sigles Ruban de Möbius pour quelques polymères (ANONYME, 1998)

Ce système de codage peut être utilisé pour identifier les plastiques lorsqu'ils sont triés manuellement. Le recyclage des plastiques est un moyen de protection de l'environnement, et ce

par la réduction de déchets. Etant un dérivé du pétrole la réduction du plastique et ses déchets représentent un intérêt environnemental et économique, sachant que le recyclage d'une tonne de plastique équivaut à une économie de 700 Kg de pétrole brut.

# CHAPITRE II

## Matériels et méthodes

Notre travail de recherche a été réalisé d'une part dans le laboratoire microbiologique et chimie du département des sciences biologiques et d'autre part le laboratoire Physique et Chimie des polymères à Hasnaoua ainsi que le laboratoire ALDAPH SPA de Novonordisk sis à Oued Aissi, Wilaya de Tizi Ouzou.

L'objectif de notre travail est la préservation de l'environnement et de la santé humaine, de nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Elles visent la substitution de deux additifs très utilisés jusqu'à présent. Il s'agit des plastifiants phtalates, de plus en plus critiqués à cause de leurs effets toxiques potentiels, et des stabilisants à base de plomb. Les produits de substitution envisagés sont un plastifiant de la famille des adipates ou di iso nonyle adipate (DINA) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme stabilisant thermique. L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale, l'huile de soja époxydée (HSE) a été utilisée à titre de comparaison.

## 1. Produits utilisés

### 1.1 La Résine de PVC

Shintech SE 1200 grade 1 est une résine du PVC produite par la société Américaine INC USA, polymérisée en suspension dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-1.

Tableau 01 : **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 <sup>3</sup> | 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 le tableau 2 et 3. Ces plastifiants sont fournis par la société générale des plastifiants (Tunisie).

**a/ Plastifiant di-isononyleadipate DINA**

Tableau 02 :Caractéristiques du plastifiant di-isononyleadipate (DINA) (ANONYME, 2003)

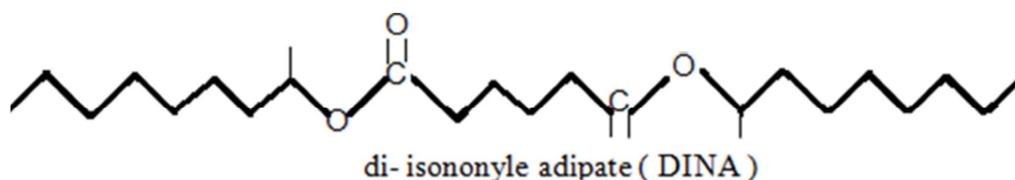
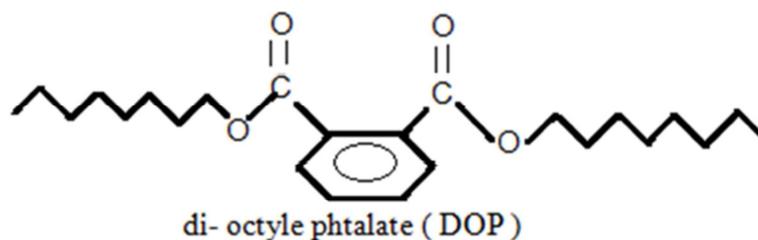
| caractéristique   | méthode                   | unité             | valeur      |
|-------------------|---------------------------|-------------------|-------------|
| Masse molaire     | /                         | g/mol             | 398,6       |
| Densité à 20 °C   | DINA ASTM<br>51 562 D1298 | g/cm <sup>3</sup> | 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     |

**b/ plastifiant di-octylephthalate (DOP)**

Tableau 03: Caractéristiques du plastifiant di-octylephthalate (DOP) (ANONYME, 2003).

| Caractéristiques       | Méthode                      | Unité               | Valeur        |
|------------------------|------------------------------|---------------------|---------------|
| Masse molaire          | /                            | g / mol             | 390,6         |
| Densité à 20 °C        | ASTM D1045-86                | g / cm <sup>3</sup> | 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<br>Karl Fischer | %                   | < 0,1         |

Les formules chimiques des deux plastifiants utilisés sont les suivantes :

**1.3 Les stabilisants thermiques et le lubrifiant**

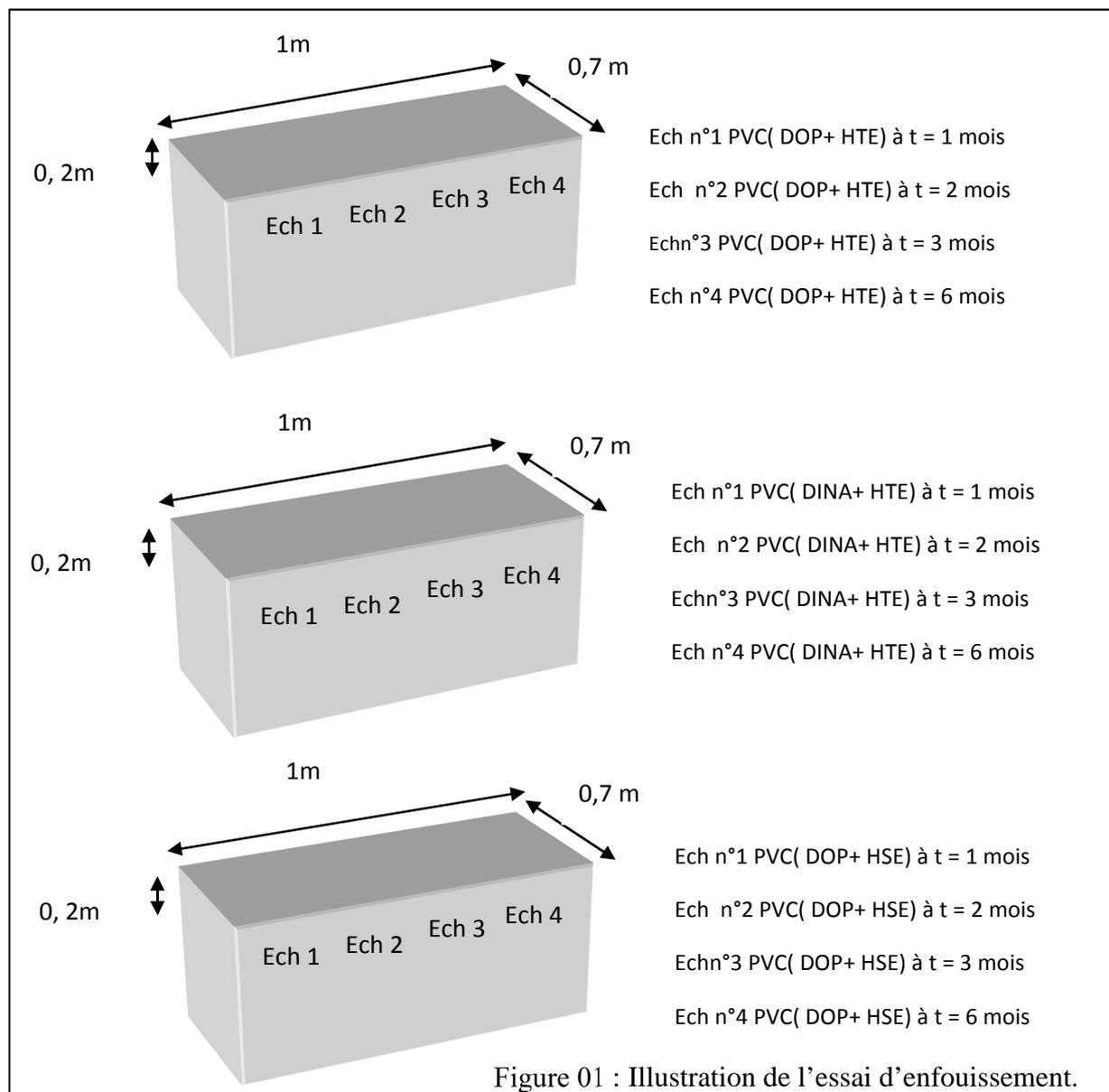
Les caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés dans la préparation de différentes formulations sont regroupées dans le tableau II-04.



### 3. Etude du comportement des formulations dans le sol

#### 3.1 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 opté pour un vieillissement naturel de PVC dans le sol et cela dans des conditions bien définies. Quatre éprouvettes de dimensions de 40 x 20 mm chacune des trois formulations ont été enfouies dans trois 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 dans les trois premiers mois et le dernier prélèvement après six mois d'enfouissement voir la figure 01. Le site d'enfouissement est situé à Ait Mendes à 40 km du chef-lieu de la wilaya de Tizi Ouzou. Notre sol est classé comme limono-argilo-sableux (voir partie résultat granulométrique).



Les paramètres suivants ont été évalués ; variation de masse des éprouvettes, pH du sol, humidité du sol, analyse par FTIR et par le MEB, la croissance bactérienne par dénombrement et identification de quelques souches bactériennes susceptibles de la biodégradation de nos échantillons.

### 3.2 Analyse du sol

#### 3.2.1 Texture du sol

Tous les sols comportent deux fractions distinctes, l'une minérale, l'autre organique, intimement mélangées en un complexe organo-minéral. La texture dépend de la nature des fragments de roche mère ou de minéraux provenant de sa décomposition. L'analyse granulométrique permet de déterminer la grosseur et les pourcentages pondéraux respectifs des différentes familles de grains constituant l'échantillon (Norme FN ISO 2010). Il existe plusieurs classifications granulométriques des éléments constitutifs des roches meubles, des sédiments, et des sols (RAMADE, 1982).

Tableau 05: Classification granulométrique des éléments du sol.

| Élément     | Classification Géologique et Hydrologique | Classification Pédologique (écologique) |
|-------------|---|---|
| Cailloux    | > 16 mm                                   | > 20 mm                                 |
| Graviers    | 2 à 16 mm                                 | 2 à 20 mm                               |
| Sables      |   |   |
| • grossiers | 0,5 à 2 mm                                | 0,5 à 2 mm                              |
| • moyens    | 0,25 à 0,5 mm                             | 50 µ à 0,5 mm                           |
| • fins      | 0,06 à 0,25 mm                            | 20 µ à 50 µ                             |
| limons      | 2 à 60 µ                                  | 2 à 20 µ                                |
| Argiles     | < 2 µ                                     | < 2 µ                                   |

#### 3.2.2 Suivi de l'humidité du sol (l'hygrométrie)

La détermination de l'humidité des échantillons du sol est faite par un dessiccateur halogène, une pesée de 2 g de sol est effectuée après séchage complet de notre échantillon à une température de 105°C. La différence entre le poids avant et après séchage exprime la teneur en eau de l'échantillon mesuré.

L'humidité s'exprime en pourcentage (%) selon l'expression (01) :

$$H \% = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} * 100 \quad (01)$$

Avec : P<sub>0</sub> : poids de la prise d'essai du sol avant le séchage ;

P<sub>1</sub> : poids de la prise d'essai du sol après le séchage.

### 3.2.3 Suivi du pH

La variation du pH est mesuré selon la norme NF ISO 10390 qui repose sur l'utilisation d'un pH mètre, le principe se base sur la différence de potentiel entre une électrode qui reste à un potentiel fixe, appelée électrode de référence, et une électrode dont le potentiel est variable, appelée électrode de mesure.

Cette électrode de mesure est sensible à la concentration des ions hydrogène,  $H^+$ , ou ions oxonium,  $H_3O^+$  contenus dans la solution à étudier, suivant les étapes ci-dessous:

- 5g d'échantillon du sol sont mis en solution dans 50 ml d'eau distillée sous agitation pendant 30mn ;
- 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.

### 3.2.4 croissance bactérienne

La croissance bactérienne est suivie par le dénombrement des bactéries vivantes réalisée par culture sur milieu nutritif solidifié (GN) et coulé en boîte de Pétri, un prélèvement suffisamment dilué pour obtenir un bon nombre de colonies isolées, significatifs et facilement dénombrable (entre 30 et 300 colonies) (LAMBIN et GERMAN, 1969). Une solution mère (SM) à un rapport de 1/10 (sol/eau physiologique) est préparée. Les dilutions sont faites de la manière suivante:

- Mettre 9 ml d'eau physiologique dans des tubes à essai stériles ;
- Prélever 1ml de la SM et le mettre dans un 1<sup>er</sup> tube à essai pour avoir la dilution  $10^{-1}$ , puis prélever la même quantité du tube qui contient la dilution  $10^{-1}$  et le mettre dans le 2<sup>ème</sup> tube pour avoir la dilution  $10^{-2}$ , l'opération est continuée jusqu'à la dilution  $10^{-8}$  ;
- Ensemencer 0.1 ml de la SM et des dilutions  $10^{-1}$  à  $10^{-7}$  sur deux boîtes de Pétri chacune ;
- Incuber à 30° C pendant 24 à 48h ;
- Dénombrer les boîtes contenant entre 30 et 300 colonie suivant la formule (02):

$$N = n \frac{1}{d.v} \quad (02) \quad \text{Avec } N : \text{ nombre des microorganismes en UFC /ml}$$

**d** : dilution

**n** : nombre de colonies dénombrées sur boîte

**v** : volume prélevé à ensemencer (0.1ml).

### 3.2.5 L'identification des souches

#### A/ Etude macroscopique

Elle consiste en l'étude des colonies bactériennes à l'échelle macroscopique. Elle se fait à l'œil nu et grâce à la loupe binoculaire. L'étude consiste à déterminer les critères caractérisant la colonie (SINGELTON, 1999) :

- **L'aspect** : il correspond au diamètre de la colonie, qui peut être punctiforme si le diamètre est inférieur à 1mm, ou non punctiforme si le diamètre est supérieur à 1mm ;
- **La forme** : la colonie ronde, irrégulière, ondulée, rhizoïde ou filamenteuse ;
- **La chromogénèse** : elle correspond à la couleur de la colonie et à l'émission de pigment qui diffuse dans la gélose ;
- **L'opacité** : une colonie peut être opaque, translucide ou transparente ;
- **Elévation** : une colonie peut être plate, convexe, bombée, centrée, ombiliquée... ;
- **Consistance** : une colonie peut être granuleuse ou homogène ; sèche ou humide ;
- **Surface** : lisse, sèche, rugueuse, brillante ou émoussée ;
- **Odeur** : certaines colonies dégagent une odeur caractéristique.

#### B/ Examen microscopique

L'étude microscopique suit trois principales étapes (PERRY et *al.*, 2004).

##### 1/ Observation microscopique à l'état frais

L'observation a pour intérêt d'estimer la mobilité des souches pures. Un frottis est réalisé à l'aide d'une pipette pasteur; une colonie de 24 heures est mise en suspension dans de l'eau physiologique stérile sur une lame, couverte d'une lamelle. L'observation est faite au microscope optique au grossissement x 40.

##### 2/ Coloration au bleu de méthylène

Cette coloration permet de déceler la morphologie cellulaire des souches pures. Un frottis bactérien est fixé à la chaleur puis recouvert avec la solution de bleu de méthylène. Le temps de réaction est d'une minute. La lame est rincée par la suite à l'eau et séchée puis observée au microscope optique au grossissement x40.

##### 3/ Coloration de Gram

Le principe de cette coloration repose sur une double coloration qui permet de connaître la forme, l'arrangement, la pureté ainsi que la nature biochimique de la paroi des cellules pures. Elle consiste à traiter un frottis bactérien fixé à la chaleur par une solution de violet de Gentiane, une solution iodo-iodurée (Iugol), un solvant organique ; l'éthanol et de la Fuschine. Les cellules réagissent de deux façon est forment deux groupes :

Les une dites Gram négatif se décolorent rapidement : les lipides de la paroi bactérienne se dissolvent et rendent celle-ci poreuse, provoquant ainsi la décoloration du cytoplasme. Les autres conservent leur coloration violette et sont dites Gram positif : l'éthanol ne décolore pas la cellule car la paroi est de composition en majorité protéinique (MARCHAL ET BOURDON, 1987).

➤ **Méthode**

- Préparer et fixer un frottis bactérien à la chaleur du bec Bunsen ;
- Recouvrir au violet de Gentiane pendant 1minute, éliminer l'excès par l'eau courante ;
- Ajouter du Lugol : deux bains de 45 secondes, éliminer l'excès par l'eau courante ;
- Traiter à l'alcool 95° pendant 30 secondes, puis rincer à l'eau ;
- Recolorer à la Fuschine pendant 1à 2 minutes, rincer à l'eau puis sécher ;

Une observation à grossissement 100 se fait en ajoutant de l'huile à immersion, les bactéries Gram positif se colorent en violet alors que les Gram négatif se colorent en rose.

#### 4/ Recherche des spores

Les spores peuvent être rendu plus évidentes grâce à des colorations spéciales, la plus utilisée est celle de *Bénito Trujillo*, dont le principe s'appuie sur l'utilisation d'une solution aqueuse de vert de malachite. Ce dernier a la propriété de traverser facilement la paroi de la spore et de se colorer essentiellement et sélectivement (affinité) avec des substances propres de celle-ci, ainsi que la Fuschine ou la safranine colore rapidement le corps bactérien.

➤ **Méthode :**

- Déposer au centre de lame une goutte d'eau ;
- Mélanger à cette eau une colonie bactérienne pour obtenir une suspension de cellules ;
- Etaler jusqu'à l'obtention d'une couche mince et homogène ;
- Sécher le frottis sur la flamme du bec Bunsen ;
- Le frottis est recouvert d'un papier filtre sur lequel est appliqué une solution aqueuse de vert de malachite ;

- Chauffer pendant 10 minutes jusqu'à l'émission de vapeurs (la chaleur favorise la coloration) ;
- Rincer la lame à l'eau distillée ;
- Colorer avec la Fuschine ou la safranine pendant 5 minutes ;
- Rincer à l'eau et sécher à la flamme ;

Observer au microscope photonique au grossissement (GX100), les spores sont vertes et le corps bactérien est rouge.

### **C/ Etude biochimique par galerie API 20E**

La galerie API 20E comporte 20 microtubes contenant des substrats sous forme déshydratée. Les tests sont inoculés avec une suspension bactérienne qui reconstitue les milieux. Les réactions produites pendant la période d'incubation se traduisent par des virages colorés spontanés ou révélés par l'addition de réactifs.

La lecture de ces réactions se fait à l'aide du tableau de lecture et l'identification est obtenue à l'aide du tableau d'identification.

#### ***Technique***

##### **□ Préparation de la galerie**

Réunir fond et couvercle d'une boîte d'incubation et répartir de l'eau dans les alvéoles pour créer une atmosphère humide, puis déposer stérilement la galerie dans la boîte d'incubation.

##### **□ Préparation de l'inoculum**

Faire une suspension bactérienne, dans un tube d'eau physiologique stérile, d'opacité légère avec une seule colonie prélevée sur un milieu gélosé.

##### **□ Inoculation de la galerie**

Remplir les tubes et les cupules des tests : CIT, VP, GEL avec la suspension bactérienne.

Remplir uniquement les tubes des autres tests.

Créer une anaérobiose dans les tests : ADH, LDC, ODC, URE, H<sub>2</sub>S en remplissant leur cupule d'huile de paraffine.

Refermer la boîte et l'incuber à 30 °C pendant 18 à 24 heures.

#### **Lecture**

Après incubation, la lecture de la galerie doit se faire en se référant au tableau de lecture (annexe 03).

### 3.2.6 Etude biochimique

#### a. Recherche de l'oxydase

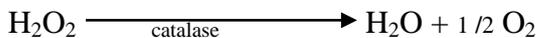
Le principe du test est de permettre la détection de la phénylène-diamine-oxydase ou le cytochrome oxydase; enzyme entrant dans divers couples d'oxydoréduction, agissant sur un substrat incolore, cet enzyme entraîne la formation d'une semi-quinone rouge. Cette dernière, très instable, s'oxyde rapidement pour donner un composé noirâtre.

Un disque oxydase contenant de l'oxalate N-diméthyl paranitro phénylène-diamine est déposé sur une lame, qui aura été préalablement imbibé d'une goutte d'eau distillée stérile et mis en contact avec une colonie bactérienne fraîchement cultivée.

A l'issue de quelques secondes, une coloration violette apparaît indiquant la présence de cytochrome oxydase (oxydase positive).

#### b. Recherche de la catalase

La catalase est une enzyme ayant la propriété de décomposer le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) avec dégagement d'oxygène selon la réaction suivante:



Cette enzyme empêche l'accumulation de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) à l'intérieur de la cellule dont la présence serait létale. Pour la mise en évidence de cette enzyme, une à deux gouttes d'eau oxygénées sont déposées sur une lame propre puis à l'aide d'une pipette Pasteur, une colonie est déposée par étalement sur la lame. La réaction positive s'observe par l'apparition de bulles gazeuses, et la réaction est négative dans l'absence d'effervescence.

#### c. Etude du type respiratoire

L'étude du type respiratoire d'une bactérie (c'est à dire ses rapports avec l'oxygène) nécessite un milieu de culture riche contenant un gradient de pression partielle en dioxygène. Le principal milieu utilisé à cette fin est la gélose viande-foie (gélose VF). Le milieu semi-solide est réparti dans des tubes à essai à raison de 10 ml. Le milieu est régénéré au bain Marie bouillant avant l'utilisation afin d'enchâsser l'oxygène dissous (dans le but d'abaisser le potentiel redox des milieux). Après refroidissement, les tubes sontensemencés par piqure centrale en décrivant des tours de spires très serrés à l'aide d'une pipette pasteur chargée de

colonies pures. L'incubation est faite à 30°C pendant 24 à 72h. La lecture des résultats se fait comme suit :

- Croissance en surface uniquement: souche aérobie stricte (AS) ;
- Croissance en profondeur uniquement: souche anaérobie stricte (ANS) ;
- Croissance tout au long du tube: souche aéro-anaérobie facultative (AF) ;
- Croissance légère en dessous de la surface: souche micro-aérophile (MA).

### 3.3 Caractérisation des échantillons de PVC

#### A/ Suivi de la variation de masse

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement a été suivie en utilisant la formule (03) suivante :

$$\zeta \% = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} * 100 \quad (03)$$

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

#### B /Analyse par FTIR

Les éprouvettes de PVC ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avant enfouissement à ( $t=0$ ) et à après six mois d'enfouissement à ( $t=6$  mois) et cela à l'aide d'un appareil de marque 100 FT-IR (figure 02) qui dispose d'un système optique qui permet de recueillir les données d'analyse sur un éventail total de 7800 à 370  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution idéale de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ , d'un détecteur infrarouge central et d'un système électronique pour le traitement du signal. L'équipement est connecté à un ordinateur qui permet le pilotage de l'instrument et le traitement des résultats d'analyse via utilisation du logiciel software Spectrum ES Perkin Elmer. L'équipement est ainsi doté de plusieurs accessoires à savoir l'UATR (Universel Atténue totale Reflectance Accessory). Les résultats sont donnés sous forme de spectres.

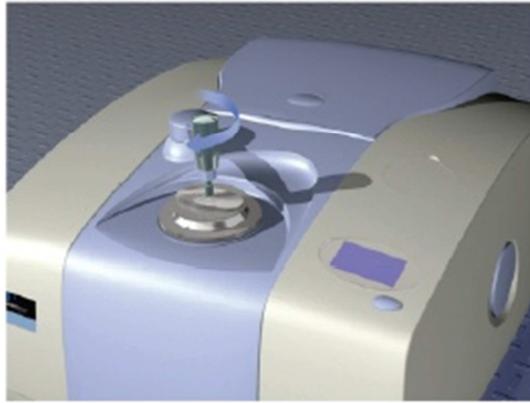


Figure 02: Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), (Originale, 2016)

### C/ Analyse par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat. Les échantillons de PVC ayant subi des essais de migration dans le sol ont été analysés par le MEB de marque PHILIPS de type XL30ESEM dans les conditions opératoires suivantes (figure 03) :

- **Détecteur** : Détecteur des électrons secondaires -SE : Secondary Electrons.

Les électrons secondaires reconstruisent le contraste de topographie : Image de surface ;

- **Tension d'accélération** : 30 KV ;

- **Agrandissement**:  $\times 800$ .



Figure 03: MEB ESEM XL 30 Philips à filament de tungstène (Originale, 2016)

## 4. Essai de migration

### 4.1 Description de l'essai

Pour mettre en évidence le comportement et la migration des additifs de nos trois formulations de PVC dans l'eau et les modifications induites sur les caractéristiques de l'eau et les éprouvettes du PVC, nous avons opté pour un vieillissement naturel du PVC dans l'eau et cela dans des conditions bien définies. Pour cela, des éprouvettes de forme rectangulaire de 20 mm de longueur et de 5 mm de largeur ont été découpées dans chaque plaque et placées dans des tubes contenant chacun 10 ml de l'eau de mer de salinité =1,025g/ml, pH =7,96 à température ambiante (figure 04) pendant 30 jours, des prélèvements réguliers ont été effectués chaque 5 jours.



Figure 04: Essai de migration dans l'eau de mer (Originale, 2016)

Les paramètres suivants ont été évalués avant et après immersion :

Variation de masse des éprouvettes, pH et conductivité du milieu simulateur sur chaque prélèvement avec une mise en évidence de la présence des métaux lourds.

### 4.2 Analyse du milieu simulateur

Après immersion, des modifications des caractéristiques physicochimiques sur le milieu simulateur peuvent avoir lieu :

#### A/ Suivi de la variation de masse

L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'immersion été suivie par la pesée des masses des échantillons de PVC avec une balance analytique (figure 05). Le taux de variation de masse a été calculé en utilisant la formule (04) suivante :

$$\zeta \% = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} * 100 \quad (04)$$



Figure 05 : Balance d'analyse Excellence Plus XP (Originale, 2016)

- $m_0$  : 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.

### B / Suivi du pH

La mesure de pH est effectuée avec un pH-mètre de marque Mettler Toledo par immersion de l'électrode dans le milieu simulateur après rinçage de la sonde avec de l'eau distillée. La valeur du pH est affichée automatiquement sur le potentiomètre après stabilisation.

### C/ Suivi de la Conductivité

La conductivité va déterminer l'ensemble des minéraux présents dans une solution. La mesure de conductivité est effectuée avec un conductimètre Mettler Toledo par immersion de la sonde de conductivité dans le milieu simulateur après vérification de cette dernière par une solution tampon  $84 \mu\text{s/cm}$ . La valeur de la conductivité en  $\mu\text{s/cm}$  est affichée automatiquement après stabilisation à une température de  $25 \text{ C}^\circ$ .

### D/ Métaux lourds

La présence ou l'absence des métaux lourds « nitrate de plomb »  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans le milieu simulateur est mise en évidence suivant un protocole précis et en utilisant les réactifs adéquats voir l'annexe N° 07.

**Le test est positif :** les solutions à examiner sont conformes à l'essai si la coloration brune éventuelle des solutions à examiner n'est pas plus intense par rapport à la solution témoin.

# CHAPITRE III

## Résultats et discussion

## 1. Etude de comportement des formulations dans le sol

### 1.1 Caractéristique du sol utilisé

#### 1.1.1 Texture du sol (granulométrie) et analyse physicochimique et biologique

Les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol, ainsi que la répartition granulométrique sont représentées dans les tableaux tableau 01 et tableau 02

Tableau 01 : Analyse granulométrique du sol

| Gamme granulométrique $\mu\text{m}$ | Argile % ( $< 2\mu\text{m}$ ) | Limon % (2-60) $\mu\text{m}$ | Sable % (60- 2000) $\mu\text{m}$ |
|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
|                                     | 27                            | 28                           | 45                               |

Le tableau 01 montre que l'analyse granulométrique du sol est de nature limono-argilo-sableux (RAMADE, 1982).

Tableau 02 : Analyse physicochimique et biologique du sol

| Paramètre                                       | résultat      |
|---|---------------|
| Profondeur (cm)                                 | $20 \pm 5$ cm |
| pH  | 7,65          |
| Carbone organique total COT (mg/l)              | 6,5           |
| Azote nitrique (nitrate) $\text{NO}_3^-$ (mg/l) | 210,4         |
| Phosphore total $\text{PO}_4$ (mg/l)            | 2,75          |
| Biomasse initiale $\text{N}_0$                  | $1.10^4$      |

### 1.1.2 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 01.

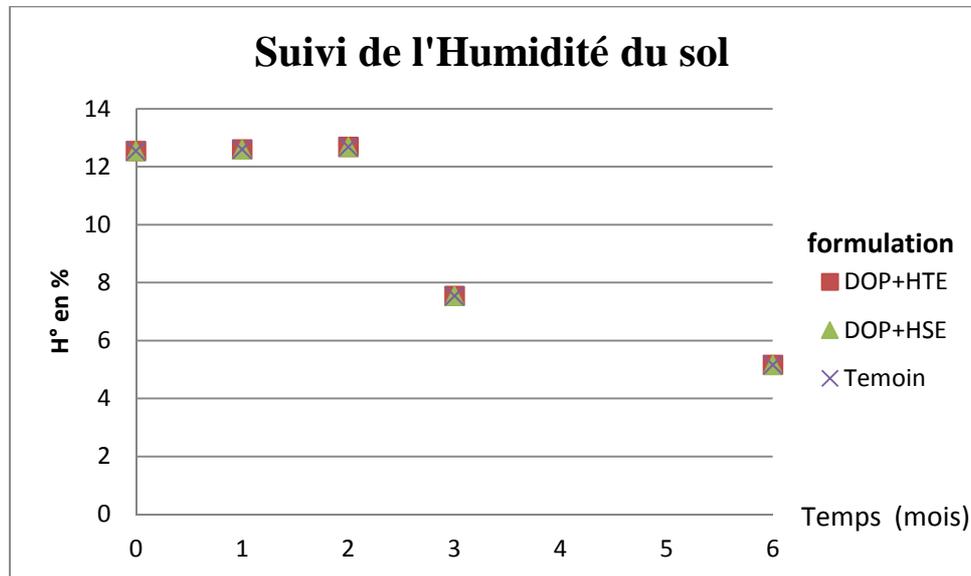


Figure 01 Evolution de l'Humidité en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.

Nous constatons que le taux d'humidité du sol varie entre 12,5 % durant le premier et le deuxième mois d'enfouissement puis une légère diminution de l'ordre de 7,5% a été observée à partir du troisième mois, cette diminution peut être expliquée par l'augmentation de la température saisonnière. L'humidité de notre sol d'essai est relativement faible mais elle reste suffisante pour la croissance bactérienne chose confirmée par LEAHY et COLWELL (1990).

### 1.2 Essai de variation de masse

Le résultat de l'étude préliminaire de la migration globale basée sur le taux de variation masse des éprouvettes en fonction du temps d'enfouissement dans le sol est représenté dans la figure 02.

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 l'éprouvette ;
- 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 02 montre une diminution du taux de variation de masse pour les trois formulations considérées sur le long de la période d'essai qui signifie une migration des additifs du PVC vers le sol.

D'après (BIKIARIS *et al.*, 1998), la diminution de la masse du PVC plastifié est directement liée à l'action des microorganismes sur le polymère.

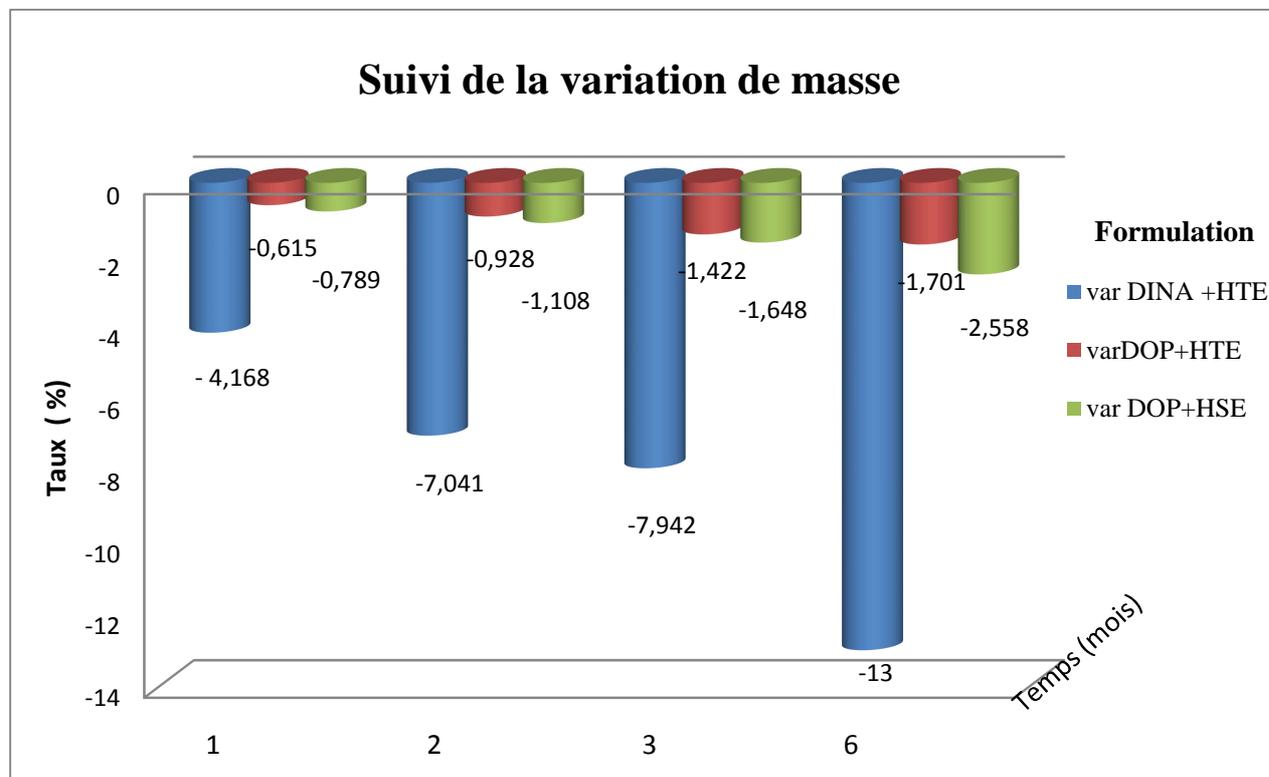


Figure 02 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol

Nous remarquons une migration importante pour la formulation (DINA + HTE) qui a atteint un taux de - 13% après six mois d'enfouissement. Cela s'explique par la perte des additifs du PVC et l'assimilation du plastifiant di-isononyle adipate (DINA) par les microorganismes, la biodégradation dans ce cas est rapide vu la structure linéaire de ce plastifiant par rapport au DOP qui possède un noyau aromatique résistants (Lardjane *et al.*, 2013). De plus, il peut être noté que la diminution de la masse des échantillons plastifiés par le DINA est supérieure à celle des échantillons plastifiés par le DOP. Ce comportement peut être expliqué par la différence de viscosité des deux plastifiants. En effet, le DINA présente une viscosité plus faible que celle du DOP, donc il peut s'insérer plus facilement entre les chaînes du polymère et réduire les interactions inter chaînes (MARCILA *et al.*, 2000). En outre, il peut être constaté, que les taux de variation de masse des échantillons du DOP stabilisés par l'HSE, sont légèrement supérieurs par rapport à ceux des échantillons du DOP

stabilisés par l'HTE -2,55% et -1,70% respectivement. Ce résultat laisse supposer, que l'effet du plastifiant de l'huile de soja époxydée est relativement supérieur à celui de l'huile de tournesol époxydée. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par (REAL et *al.*, 2003) lors de l'essai du vieillissement naturel du PVC à Lisbonne sur une durée de 3 ans.

### 1.3 L'évolution du pH dans le sol

L'évolution du pH en fonction du temps d'enfouissement dans le sol est représentée sur la figure 03. Au cours de la période d'essai qui a duré 6 mois, le pH du sol avant de lancer l'essai était légèrement alcalin 7,6 à 7,7 les graphes ont montré presque une même allure dans le cas des trois formulations considérées. La valeur du pH a subi une diminution progressive pendant les 2 premiers mois, puis une nette diminution à compter du 2<sup>ème</sup> mois ; cette diminution est due à la libération des acides gras des stabilisants thermiques contenant dans les différentes formulations et /ou à la libération d'HCl provenant du PVC. Nous remarquons une diminution du pH très importante pour le sol contenant la formulation DINA +HTE par rapport aux autres formulations et cela peut être expliqué par l'activité bactérienne quand il s'agit d'utiliser des substrats carbonés. Les acides ainsi libérés sont les principaux produits de la dégradation de PVC (CHOUREF, 2004). Le sol témoin n'a montré aucun changement significatif du pH.

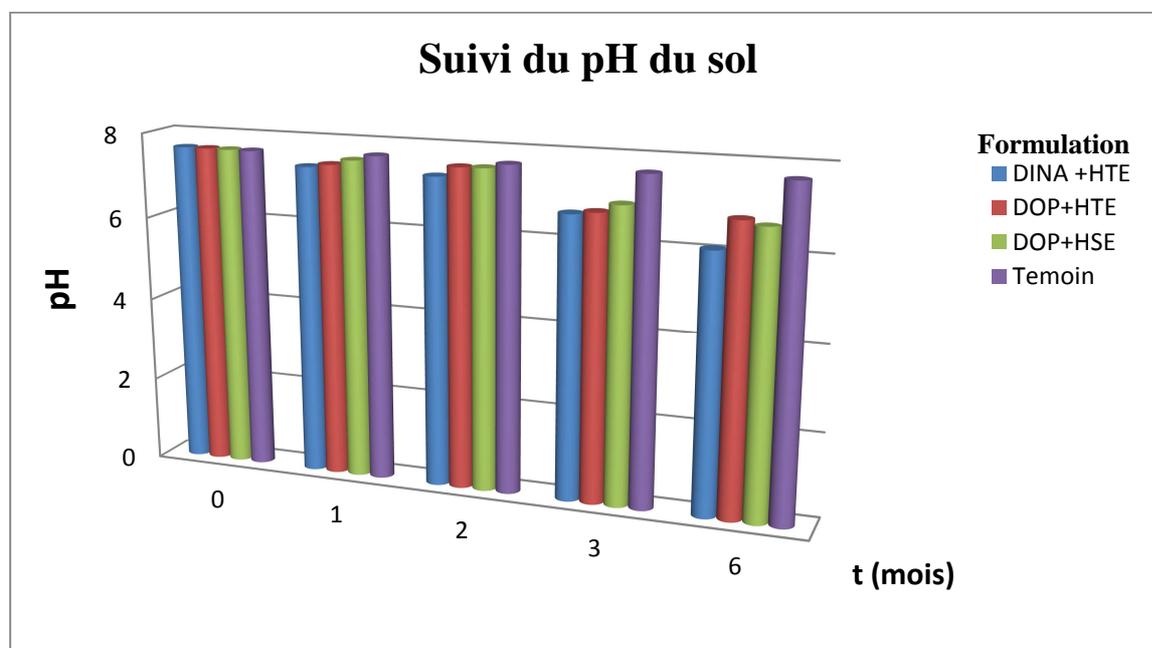


Figure 03 : Evolution du pH en fonction du temps d'enfouissement de PVC plastifié dans le sol.

### 1.4 L'évolution de la biomasse bactérienne

Le dénombrement des bactéries vivantes est réalisé par culture sur milieu nutritif solidifié coulé en boîte de Pétri, du prélèvement suffisamment dilué pour obtenir un bon nombre de colonies isolées, significatifs et facilement dénombrable (entre 30 et 300 colonies) (LAMBIN et GERMAN, 1998). Les concentrations initiales dans le sol correspondant aux différentes formulations étaient aux environs de  $0,1 \cdot 10^4$  UFC/ml.

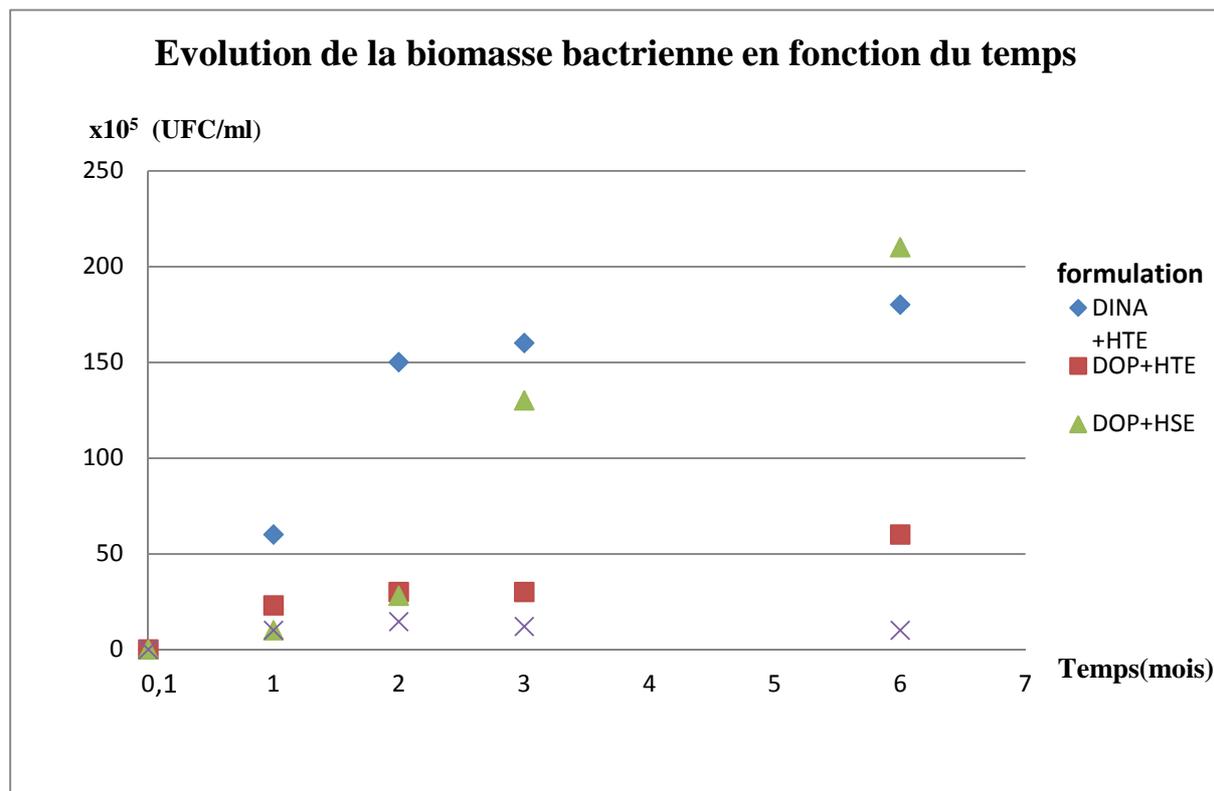


Figure 04 : Evolution de la concentration bactérienne en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

A partir des résultats représentés sur la figure 04, nous remarquons une légère augmentation dans la croissance bactérienne dès les deux premiers mois d'enfouissement dans les sols enrichis par les deux formulations (DOP+HTE et DOP+HSE) qui atteint  $28 \cdot 10^5$  UFC/ml qui s'explique par la phase d'adaptation des bactéries autochtones à la structure du substrat (PVC+ additifs) pour la préparation des enzymes nécessaires à la dégradation (LARPENT et GOURGAUD, 1970) (en vérité, la phase de latence est de l'ordre de quelques heures). En revanche, nous avons constaté une croissance bactérienne importante pour la formulation contenant DINA et l'HTE durant la phase exponentielle où nous avons enregistré une

concentration de  $15.10^6$  UFC/ml ; cela peut être due à l'accès facile des microorganismes pour la biodégradation du plastifiant DINA ( di-isononyl adipate ) qui possède une structure linéaire par rapport aux plastifiant DOP qui contient un noyau aromatique qui est résistants à la biodégradation voir minéralisation (LARDJANE *et al.*, 2013). A partir du deuxième mois jusqu'au sixième mois d'enfouissement, nous remarquons une augmentation considérable de la biomasse bactérienne notamment pour le DOP stabilisé par l'HSE et de DINA stabilisé par l'HTE à des valeurs de  $21.10^6$  UFC/ml et  $18.10^6$  UFC/ml respectivement, par contre une biomasse moyenne pour le DOP stabilisé par l'HTE à une valeur de  $6.10^6$  UFC/ml. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la température correspondant au mois de mai durant la période d'essai ce qui favorise le développement des microorganismes dans le sol (TEXIER, 2008). Le sol témoin n'a montré aucune augmentation considérable en biomasse durant toute la période de l'essai (LARPENT et GOURGAUD, 1970). Nos résultats sont conformes à ceux trouvés par GARCIA (2001) qui a prouvé que les bactéries utilisent les additifs du PVC comme source d'énergie. D'autre part, par GUO- LIANG (2005) a démontré que les huiles HSE et HTE sont biodégradables par les bactéries.

### 1.5 Résultats de l'identification des souches bactériennes

#### A / Etudes macroscopiques

Après 24 à 48 heures d'incubation à 30°C, une croissance bactérienne a été constatée par l'apparition des colonies sur la GN. Les résultats de l'étude macroscopique des colonies bactériennes des différentes souches sont représentés dans le tableau 03.

Tableau 03 : Caractères macroscopiques des colonies bactériennes.

| Souche       | S1                   | S2               | S3                        |
|--------------|----------------------|------------------|---------------------------|
| Aspect       | <1mm                 | 1 à 3 mm         | <1mm                      |
| Forme        | Irrégulière/muqueuse | Circulaire ronde | Ronde extensive           |
| Chromogénèse | Rose<br>(Pyrubrine)  | Jaunâtre         | Blanc cassé/ non pigmenté |
| Opacité      | Opaque               | Opaque           | Translucide               |
| Élévation    | Plate                | Convexe          | Plate                     |
| Consistance  | Sèche                | Crémeuse         | Visqueuse                 |
| Surface      | Lisse                | Lisse            | Granulaire                |
| Odeur        | +                    | +                | +                         |

**B/ Etudes microscopiques**

Les résultats de l'étude microscopique des cellules bactériennes sont représentés dans le tableau 04.

Tableau 04 : Résultats des observations microscopiques des colonies bactériennes étudiées.

| Caractères | Etat frais | Coloration au bleue de méthyle |                    | Coloration de Gram |
|------------|------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
|            |            | Forme                          | Arrangement        |                    |
| Souche     |            |                                |                    |                    |
| S 1        | Mobile     | Bacille                        | Isolé<br>Chaînette | Gram <sup>-</sup>  |
| S 2        | Mobile     | bacille                        | Isolé              | Gram <sup>-</sup>  |
| S3         | mobile     | Bacille                        | Isolé              | Gram <sup>-</sup>  |

**C/ Etude biochimique**

Les résultats des tests biochimiques sont résumés et illustrés dans le tableau 05 et la figure 05.

Tableau 05 : Résultats des tests biochimiques des souches bactériennes étudiées

| Souche                             |                                  | S 1        | S 2    | S 3 |
|------------------------------------|----------------------------------|------------|--------|-----|
| Test                               |                                  |            |        |     |
| <b>Métabolisme<br/>Energétique</b> | <b>Type respiratoire</b>         | AS         | AF/ANF | AF  |
|                                    | <b>Catalase</b>                  | +          | +      | -   |
|                                    | <b>Oxydase Ox</b>                | +          | -      | -   |
|                                    | <b>Nitrate réductase NO2</b>     | +          | +      | +   |
| <b>Métabolisme glucidique</b>      | <b>SAC</b>                       | -          | -      | -   |
|                                    | <b>GLU</b>                       | +          | +      | +   |
|                                    | <b>AMY</b>                       | -          | -      | +   |
|                                    | <b>ARA</b>                       | +          | -      | +   |
|                                    | <b>MEL</b>                       | -          | -      | +   |
|                                    | <b>H<sub>2</sub>S</b>            | -          | -      | -   |
|                                    | <b>INO</b>                       | -          | -      | -   |
|                                    | <b>ONPG</b>                      | -          | +      | +   |
|                                    | <b>CIT</b>                       | +          | +      | +   |
|                                    | <b>SOR</b>                       | -          | -      | +   |
|                                    | <b>RHA</b>                       | -          | -      | +   |
|                                    | <b>MAN</b>                       | -          | -      | +   |
|                                    | <b>VP</b>                        | -          | +      | +   |
|                                    | <b>Métabolisme<br/>protéique</b> | <b>LDC</b> | -      | +   |
| <b>ODC</b>                         |                                  | -          | +      | +   |
| <b>URE</b>                         |                                  | +          | +      | -   |
| <b>TDA</b>                         |                                  | -          | -      | -   |
| <b>IND</b>                         |                                  | -          | -      | -   |
| <b>ADH</b>                         |                                  | +          | +      | +   |
| <b>GEL</b>                         |                                  | +          | +      | -   |

(+): résultat positif. (-) : résultat négatif.



Figure 05 : Résultats d'identification des souches bactériennes par galerie biochimiques (Originale, 2016)

L'identification est réalisée à l'échelle du genre ou de la famille. Selon (BERGEY'S MANUAL, 1984) et à l'aide d'un logiciel de simulation bactériologique Bactolab (V1.13); nous avons pu identifier les souches suivantes:

- **Souche 1** : A partir de l'observation macro-microscopique présentée dans la figure 06 ci-dessous et les résultats obtenus des tests biochimiques dans le tableau 05, nous avons pu la rapprocher au genre *Pseudomonas* espèce *Pseudomonas aeruginosa* du fait de sa forme en bacille, Gram négatif, catalase positive, aérobic stricte, la pigmentation rose et l'odeur caractéristique.

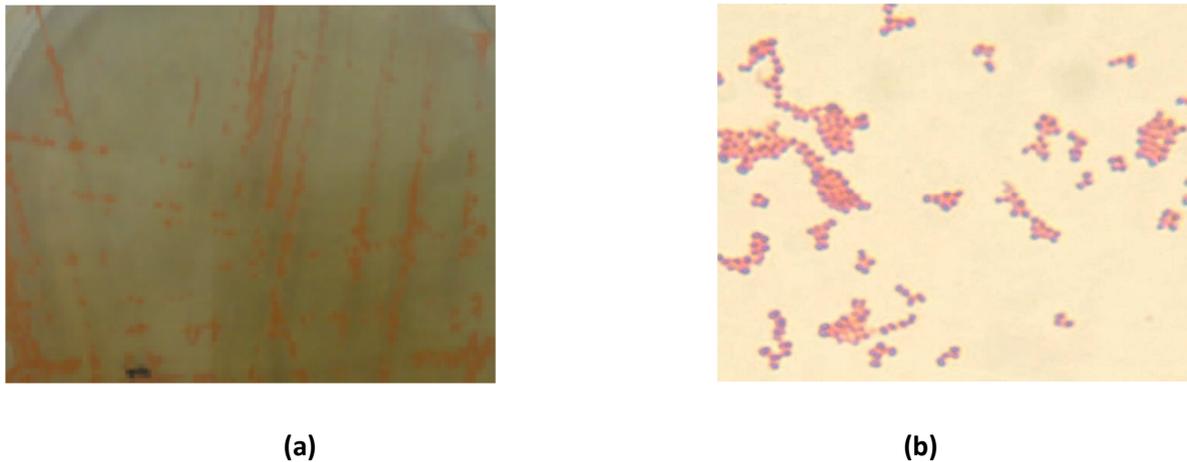


Figure 06 : Aspects macroscopique (a) et microscopique (b) (après coloration de Gram au grossissement GR× 100) de la souche 1 (Originale, 2016)

- **Souche 2** : A partir de l'observation macro-microscopique présentée dans la figure 07ci-dessous et les résultats obtenus des tests biochimiques dans le tableau 05 , nous avons pu la rapprocher au genre *Serratia* à la famille des Enterobacteriaceae espèce *Serratia marcescens* du fait de sa forme bacille, Gram négatif, C'est une bactérie oxydase négative, catalase positive, elle est positive pour la réaction de Voges-Proskauer VP (+) et L'orthonitrophényl- $\beta$ -galactoside ONPG (+), elle ne possède pas d'Arginine dihydrolase (ADH), ni de Tryptophan Deaminase (TDA), ni d'uréase, elle ne produit pas d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S).

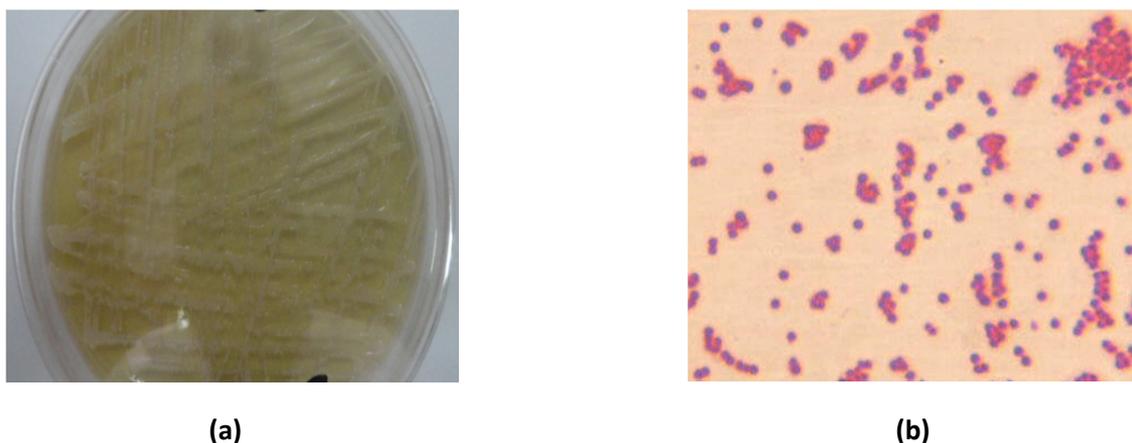


Figure 07: Aspects macroscopique (a) et microscopique (b) (après coloration de Gram au grossissement GR× 100) de la souche 2 (Originale, 2016).

- **Souche 3:** A partir de l'observation macro-microscopique présentée dans la figure 8 ci-dessous et les résultats obtenus des tests biochimiques dans le tableau 05, nous avons pu la rapprocher au genre *Enterobacter* espèce *Enterobacter amnigenus* 2 du fait de sa forme ronde, Gram négatif et oxydase négative, aérobic facultative, sa capacité de fermenter le sorbitol et non le saccharose.

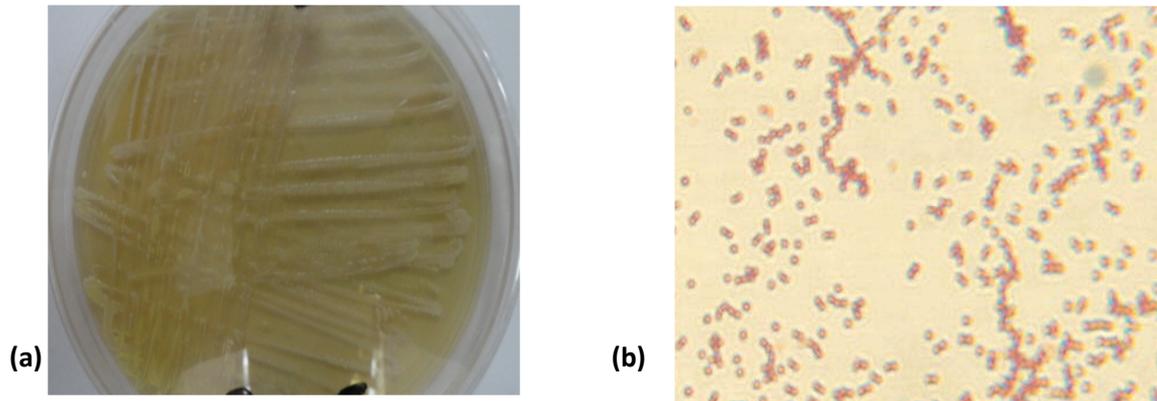


Figure 08 : Aspects macroscopique (a) et microscopique (b) (après coloration de Gram au grossissement GR× 100) de la souche 3 (Originale, 2016).

### 1.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Afin de mettre en évidence les modifications structurales subies par les échantillons, nous avons procédé à la caractérisation par Spectroscopie Infrarouge. Les spectres du PVC et de ses additifs sont donnés dans les figures et les tableaux ci-dessous :

### A/ Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure 09 représente le spectre infrarouge de PVC et le tableau 06 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature (HESSE *et al.*, 1997).

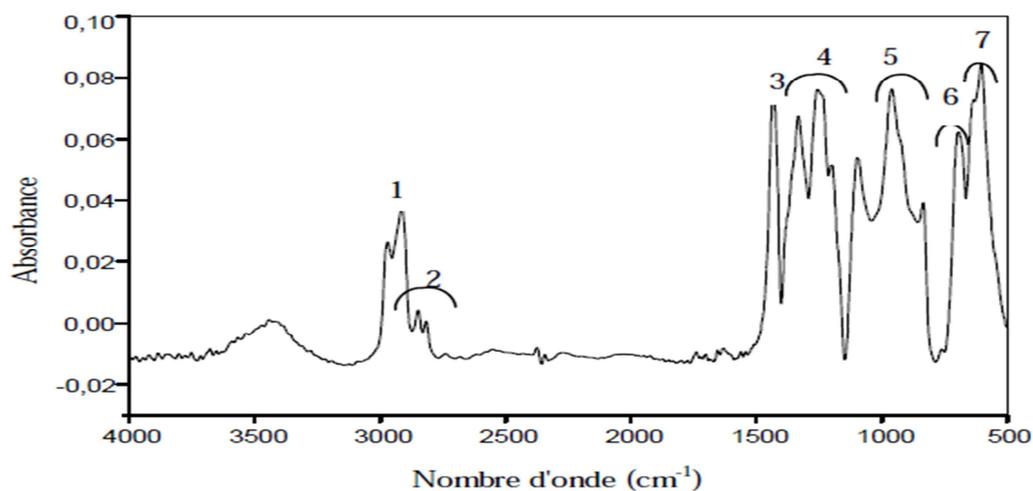


Figure 09 : spectre infrarouge de polychlorure de vinyle (PVC).

Tableau 06 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.

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

### B/ Le complexe du zinc et du calcium

La figure 10 représente le spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau 07 (LARDJANE *et al.*, 2013).

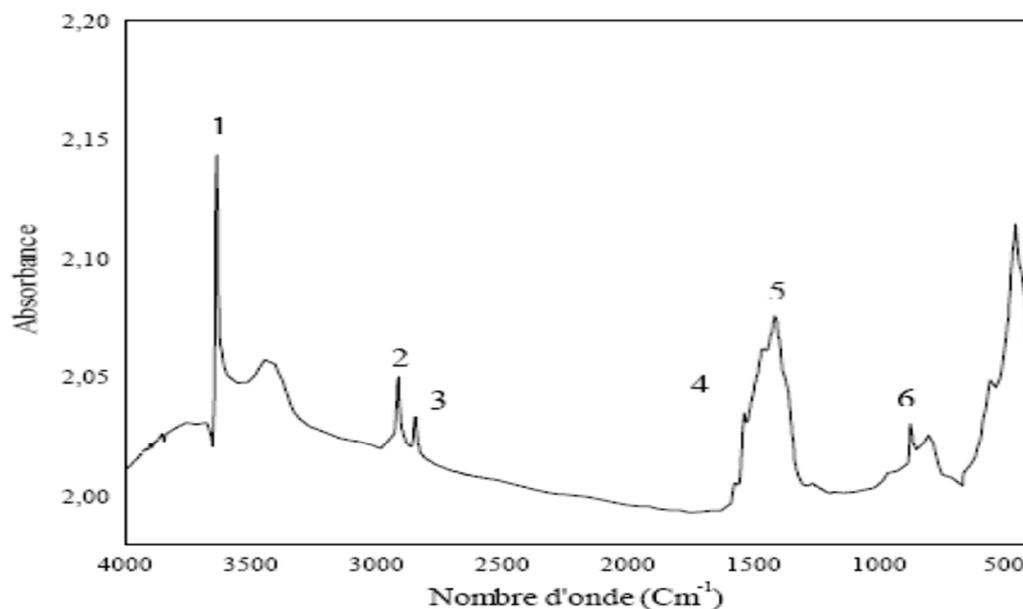


Figure 10 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn.

Tableau 07: Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn

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

### C/ L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 11 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau 08.

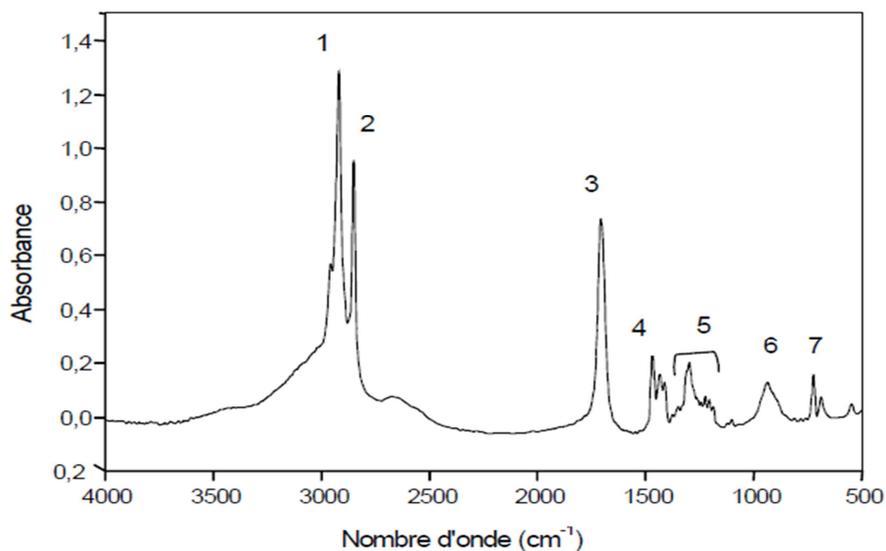


Figure 11: Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau 08 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique (KONDIL et al 1990)

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub> (chaîne aliphatique)    |
| 6  | 936                               | O - H                                   |
| 7  | 724                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3 |

### D/ L'huile de tournesol époxydée (HTE)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 12 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 09.

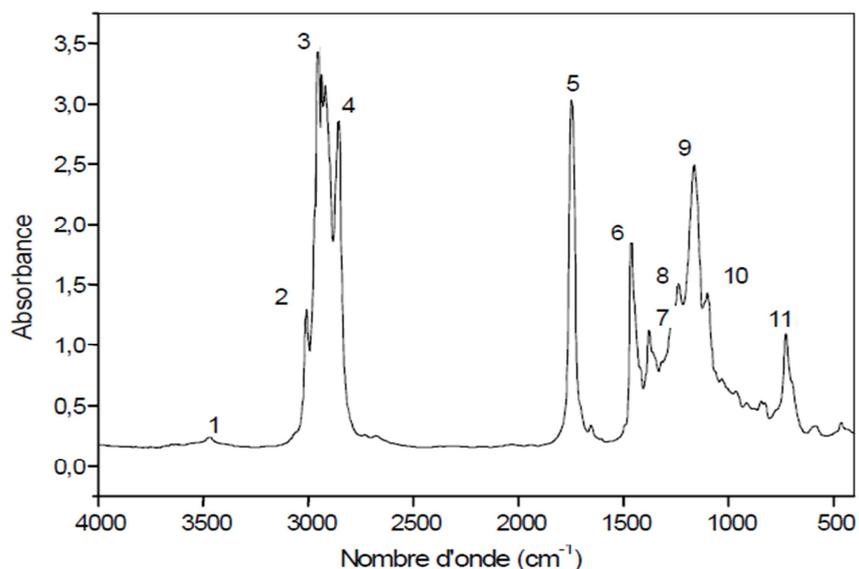
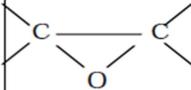


Figure 12 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau 09: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub> - (méthylène)   |
| 7  | 1378                              | - CH <sub>3</sub> (méthyle)  |
| 8  | 1238                              | -C - O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -  |
| 9  | 1163                              | - C - O (ester), - CH <sub>2</sub> -   |
| 10 | 1101                              | - C - O  |
| 11 | 726                               |  , (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis). |

### E/ Les plastifiants

Les figures 13 et 14 représentent, respectivement, les spectres infrarouges du DOP et du DINA et les tableaux 10 et 11 regroupent leurs principales bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature.

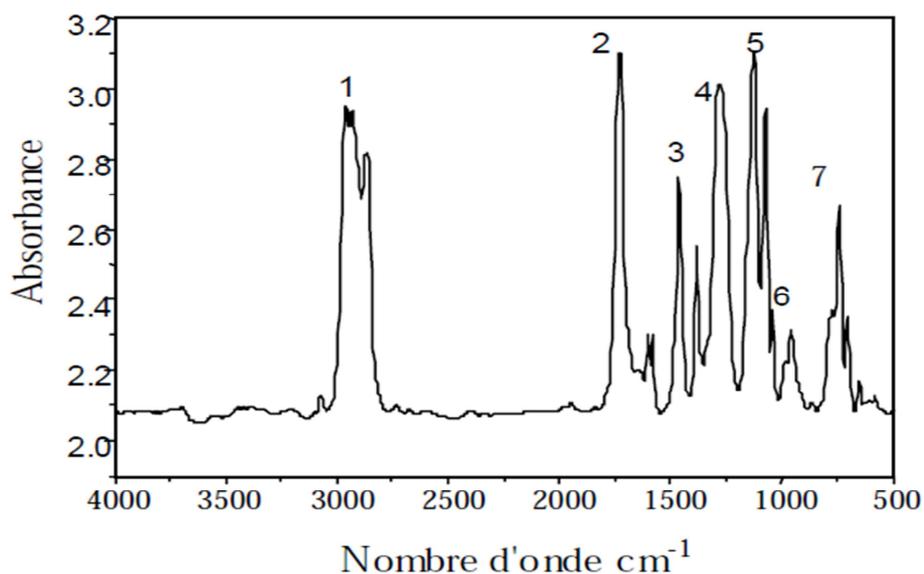


Figure 13: Spectre infrarouge de di- octyl phtalate (DOP).

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

| N° | Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Mode de vibration et attribution                   |
|----|------------------------------------|--|
| 1  | 2937 – 2863                        | Elongation de C-H                                  |
| 2  | 1722                               | COO (ester)  |
| 3  | 1468 – 1384                        | Déformation –C-H ( $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ ) |
| 4  | 1271                               | Elongation –C-O                                    |
| 5  | 1121                               | Elongation –C-O                                    |
| 6  | 960                                | Déformation –CH=CH-                                |
| 7  | 742                                | Déformation $(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$            |

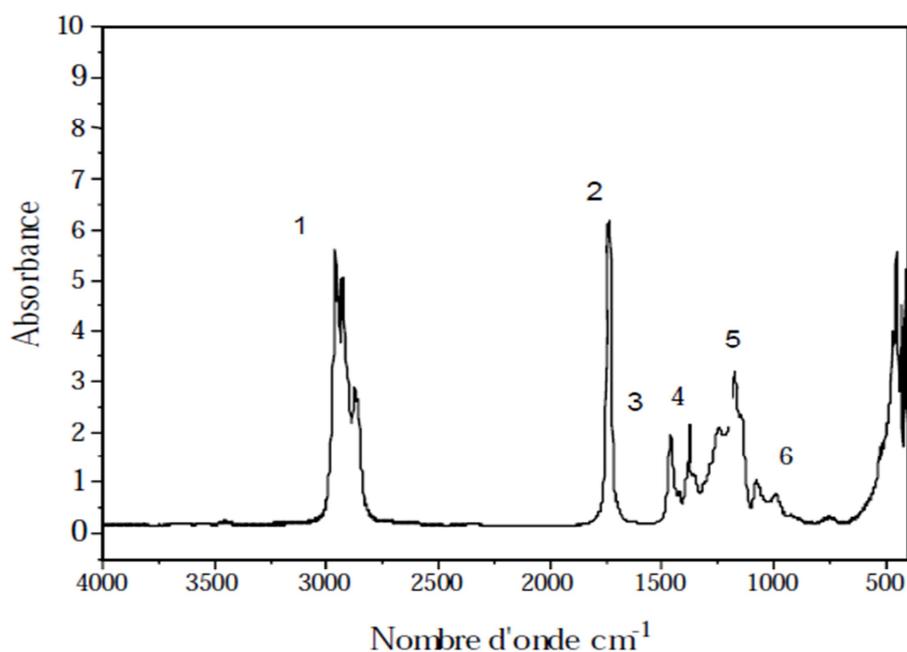


Figure 14 : Spectre infrarouge de di- iso nonyle adipate (DINA).

Tableau 11: Groupements fonctionnels caractéristiques du di- iso nonyle adipate (DINA).

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

### 1.6.1 Etude des films de PVC après enfouissement

L'étude des spectres IRTF des films de PVC après enfouissement a été effectuée dans le but de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs présents dans les différentes formulations. Les figures 15, 16 et 17 représentent les spectres infrarouges des formulations contenant le DINA et l'HTE, DOP et l'HSE et le DOP et l'HTE avant et après 6 mois d'enfouissement dans le sol.

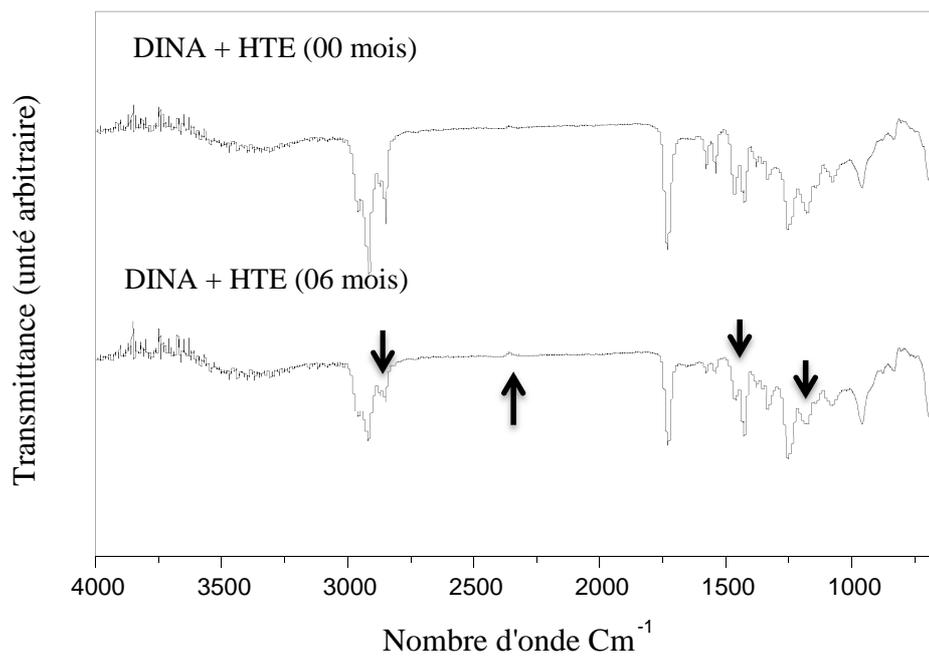


Figure 15: Spectres infra rouges des formulations contenant le DINA et l' HTE après six mois d'enfouissement dans le sol (Originale, 2016).

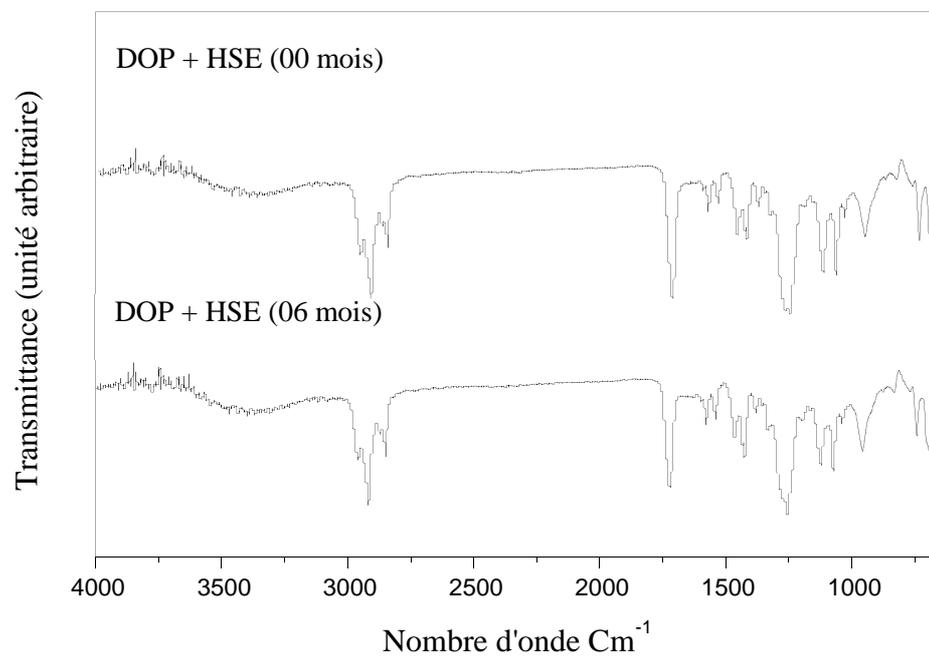


Figure 16 : Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après six mois d'enfouissement dans le sol (Originale, 2016).

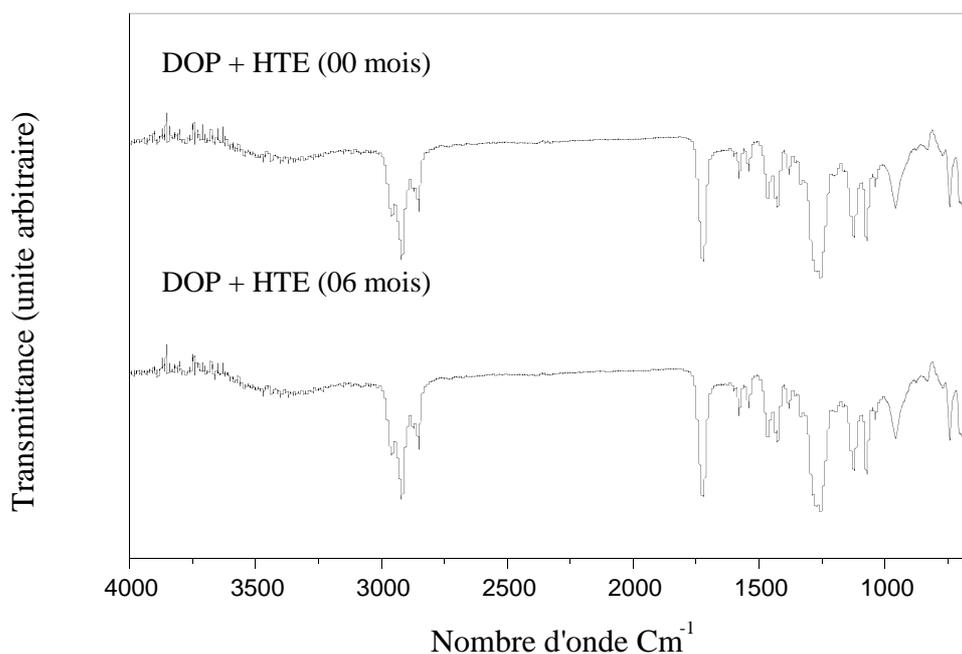


Figure 17: Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après six mois d'enfouissement dans le sol (Originale, 2016).

Les spectres des figures montrent clairement la présence des bandes caractéristiques des additifs du PVC dans tous les spectres qui se situent à 1728 ,1465,1337 et 1130  $\text{cm}^{-1}$ .

Tableau 12 : Bandes caractéristiques des additifs présents dans les films du PVC .

| N° | Nombre d'onde (cm-1) | Groupe ment caractéristique                | additifs                                   |
|----|----------------------|--|--|
| 01 | 1728                 | C=O (ester)                                | DOP et DINA                                |
| 02 | 1465                 | -CH <sub>2</sub> (méthyle, méthylène)      | HTE, HSE, complexe de stéarate de Zn et Ca |
| 03 | 1337                 | CO <sub>2</sub> (sel d'acide carboxylique) | Complexe de stéarate de Zn et Ca           |
| 04 | 1130                 | C-O-C                                      | HTE et HSE                                 |

Les modifications suivantes peuvent être notées :

- l'apparition d'une nouvelle bande dont le maxima d'absorption se situe à 2368  $\text{cm}^{-1}$  pour la formulation contenant le DINA et l'HTE, cette dernière serait due à des structures de type  $X = Y = Z$  (X, Y, Z pouvant représenter des atomes de C, N, O et S). Cette bande serait liée à la biodégradation des plastifiants (GATTIN et *al.*, 2001 ; ATEK, 2010) et à l'hydrolyse enzymatique (SAADI, 2008).

- La disparition partielle des bandes localisées à 1130 et 1855  $\text{cm}^{-1}$  relatives à l'HTE de l'élongation -C-H, après 06 mois d'enfouissement dans le sol pour les échantillons contenant le DINA et l'HTE, ce qui laisse supposer que l'HTE se biodégrade mieux en présence du DINA
- Diminution de l'intensité de la bande 1468 -1384  $\text{cm}^{-1}$  relative à la déformation -C-H ( $\text{CH}_2 \text{CH}_3$ ) des plastifiants DOP et DINA

Afin de détecter les modifications subies par chaque bande, nous avons procédé au calcul des rapports d'absorbances suivants :

A1728/A1436 ,A1465/A1436, A1337/A1436 et A1130/A1436 voir le tableau n° 13

La bande à 1436  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{CH}_2$  du PVC et elle est prise comme bande de référence (KRIMM et *al.*, 1963).

Tableau 13: Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps d'enfouissement du PVC plastifié dans le sol.

|            | A1728/A1436   |                | A1465/A1436   |                | A1337/A1436   |                | A1130/A1436   |                |
|------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
|            | t = 0<br>mois | t = 06<br>mois |
| DINA + THE | 1,623         | 1,079          | 0,90          | 0,647          | 0,732         | 0,789          | 0,620         | 0,589          |
| DOP + HTE  | 1,673         | 1,735          | 0,9           | 0,926          | 0,550         | 0,707          | 1,683         | 1,311          |
| DOP + HSE  | 1,934         | 1,387          | 0,989         | 0,797          | 0,767         | 0,722          | 1,428         | 1,138          |

A partir des résultats représentés dans le tableau 13 nous avons tracé les graphes correspondants (figures 18, 19, 20 et 21) Ci-dessous :

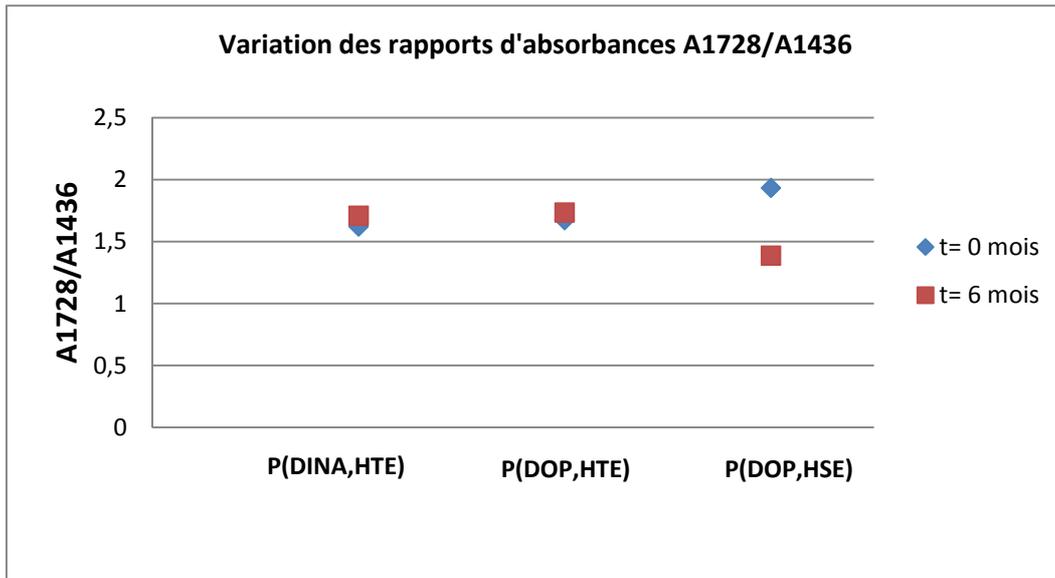


Figure 18 : Variation des rapports d'absorbances (A1726/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

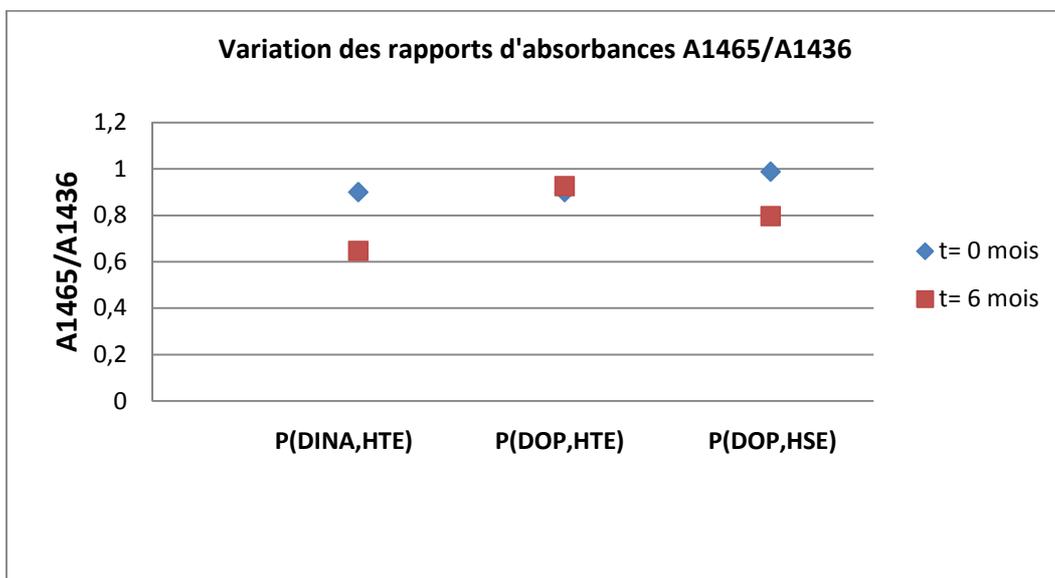


Figure 19 : Variation des rapports d'absorbances (A1465/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

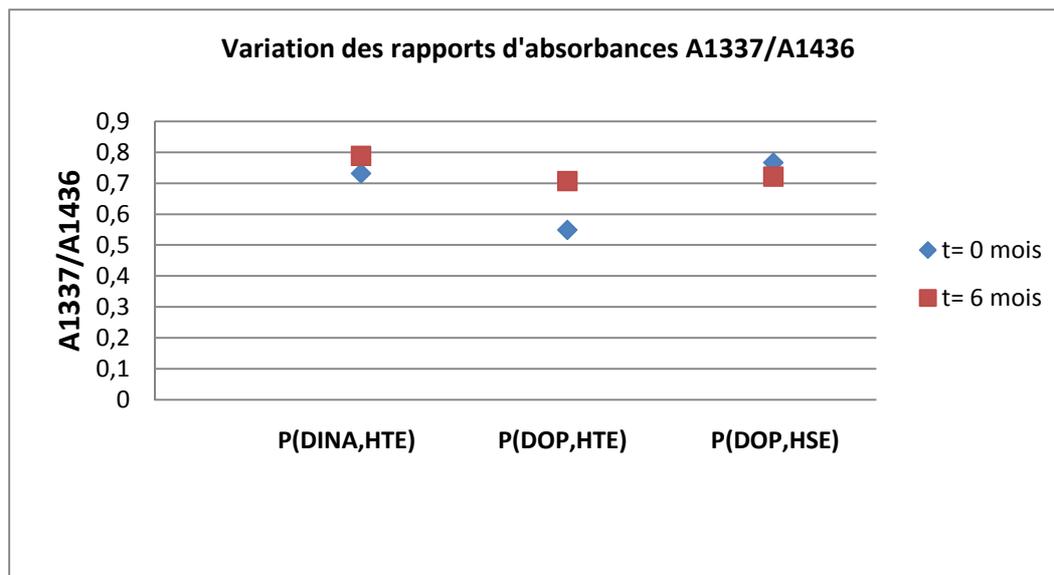


Figure 20 : Variation des rapports d'absorbances (A1337/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

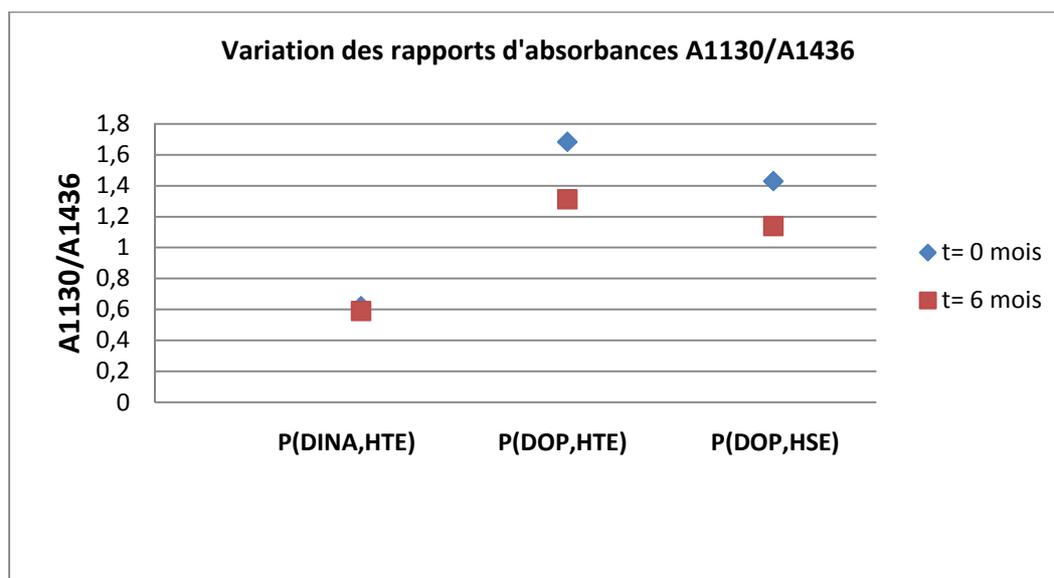


Figure 21 : Variation des rapports d'absorbances (A1130/A1436) en fonction du temps d'enfouissement dans le sol.

Les figures 18, 19, 20 et 21 illustrent les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de vieillissement de PVC 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 de toutes les 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).

### **1.7 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)**

Les figures 22 et 23 ci-dessous illustrent les images des échantillons de PVC analysés par microscopie électronique à balayage. L'examen des différentes images après 06 mois d'enfouissement permet de faire les observations suivantes:

- L'apparition de pores, ce qui confirme la migration et la biodégradation des additifs (MONNEY et *al.*, 2001) ;
- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le sol ;
- Les trous observés sont plus importants dans le cas des formulations contenant le DINA et l'HTE en comparaison aux formulations contenant DOP, HTE et DOP, HSE.
- Les surfaces des éprouvettes ayant subi un enfouissement dans le sol sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ce qui indique qu'il y a eu migration des plastifiants. La comparaison entre les formulations montre que le PVC plastifié par le DINA a subi un changement important par rapport aux autres formulations.

Pores (zones claires)

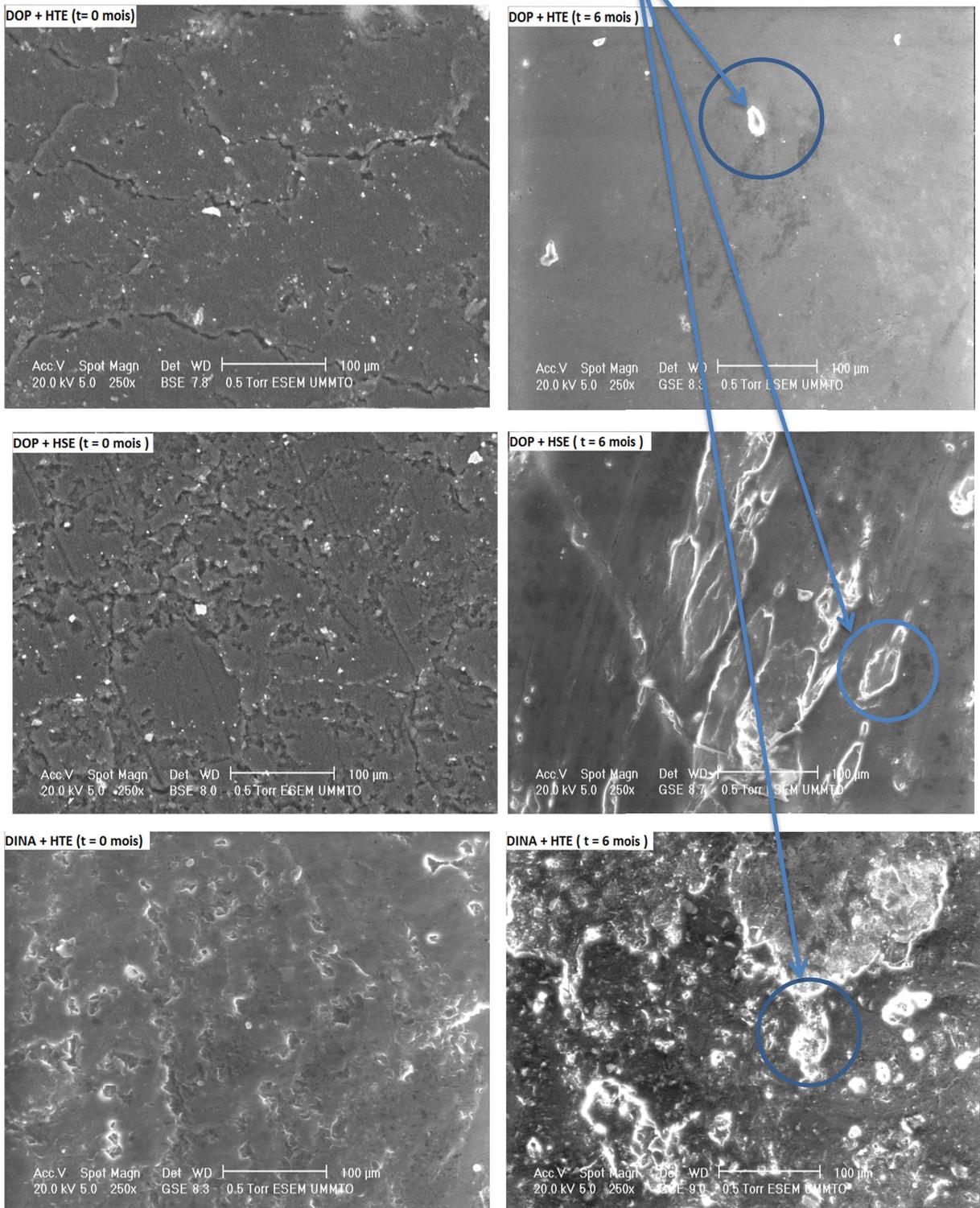


Figure 22 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été enfouies dans le sol G X 250 X 100 µm (Originale, 2016)

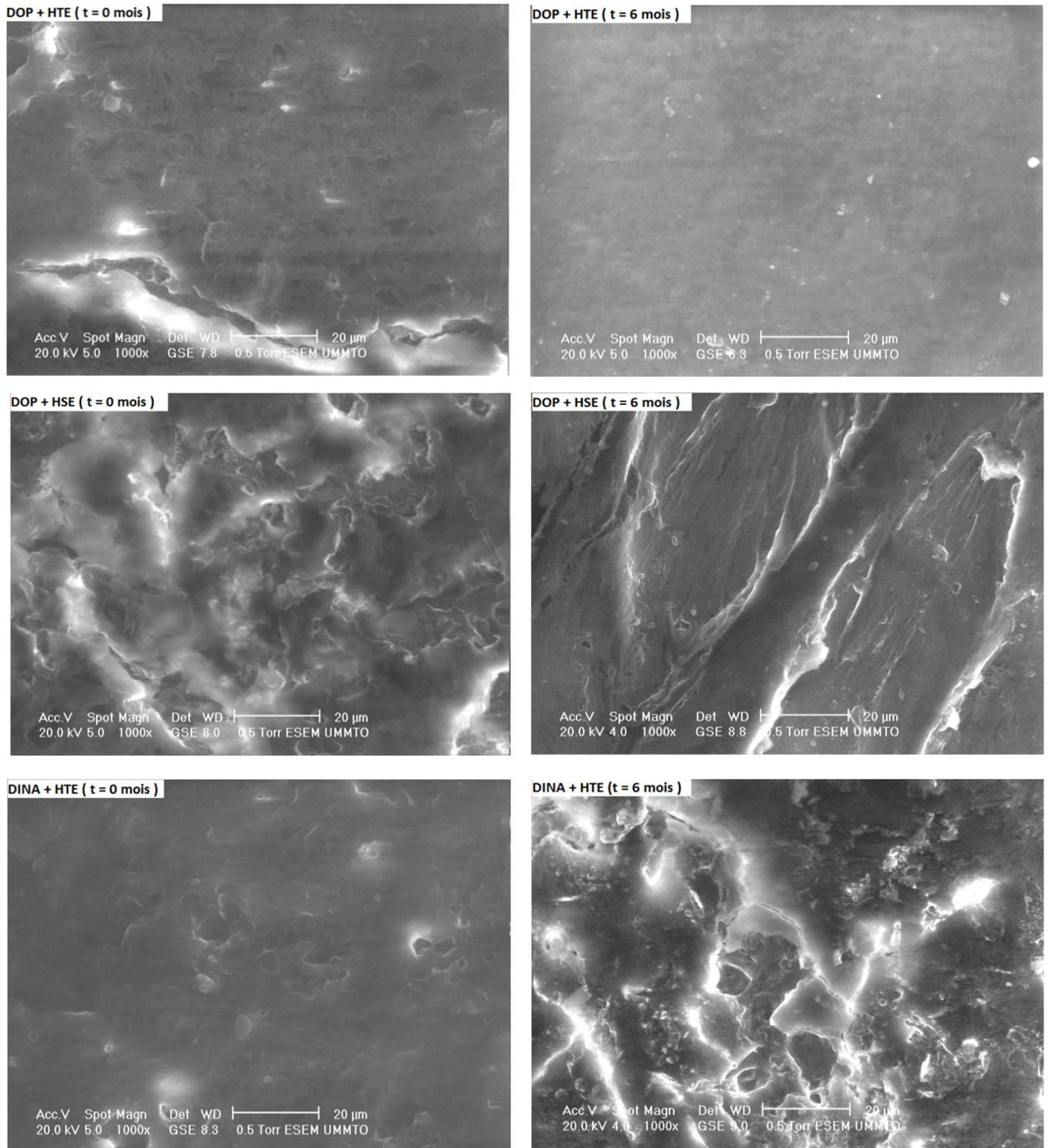


Figure 23 : Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été enfouies dans le sol G X 1000 X 20 µm (Originale, 2016)

## 2. Etude de comportement des formulations dans l'eau de mer

### 2.1 Evolution du taux de variation de masse

Le résultat de l'étude préliminaire de la migration globale basée sur le taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps d'immersion dans l'eau de mer est représenté dans la figure ci-dessous :

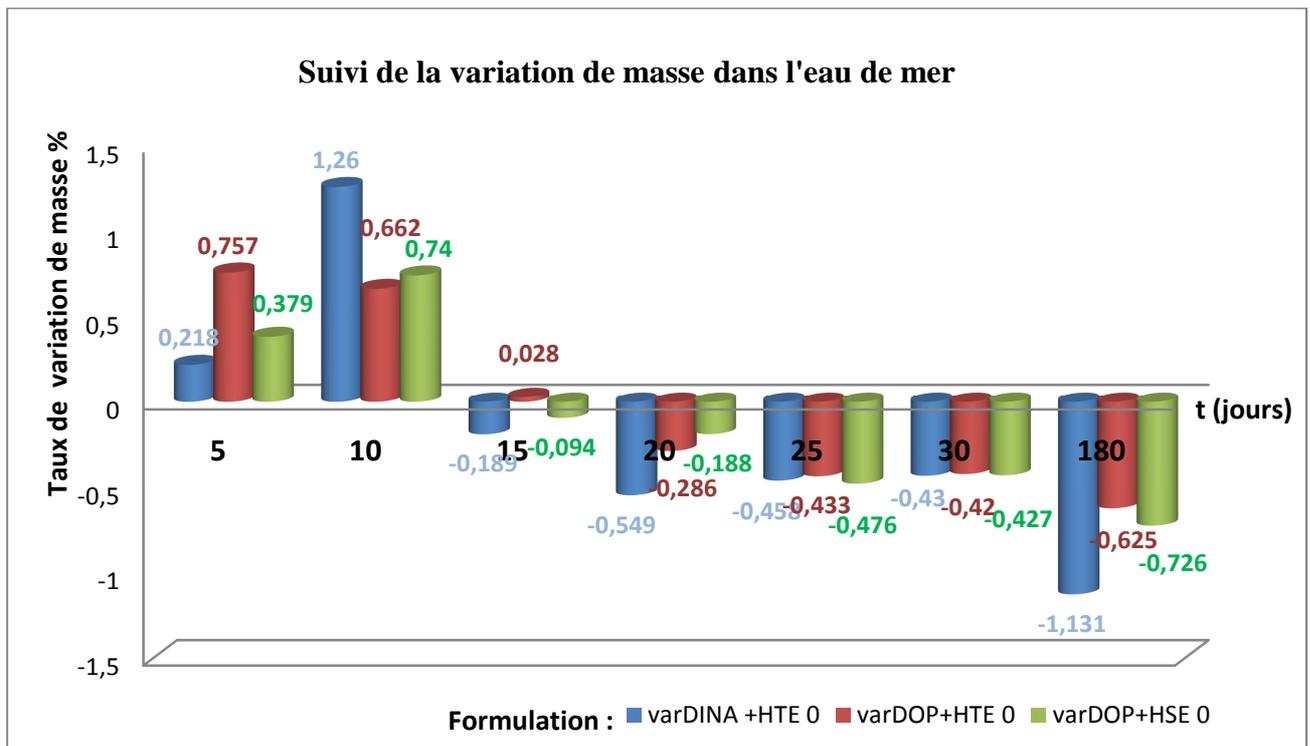


Figure 24 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact des éprouvettes de PVC avec l'eau de mer.

La figure 24 montre une augmentation du taux de variation de masse durant les dix premiers jours pour les trois formulations considérées ; cela peut être expliqué par l'absorption de l'eau et l'adsorption de NaCl du milieu simulateur sur les éprouvettes du PVC (BROWNIN, 1978). A partir du 15<sup>ème</sup> jour d'immersion, nous avons observé une diminution du taux de variation de masse pour les trois formulations considérées. Le résultat s'explique par le passage ou la migration des additifs du PVC dans le milieu simulateur (MOISAN, 1985). Nous remarquons une migration relativement importante du PVC plastifié par le DINA et l'HTE qui a atteint un taux de -1,13% après 180 jours d'immersion et de -0,72%, -0,62% pour les formulations plastifiées par le (DOP+HSE) et (DOP+HTE) respectivement. Cette différence s'explique par la plus grande polarité et le faible encombrement stérique du plastifiant DINA par rapport au plastifiant DOP. Ces résultats sont en accord avec ceux de

MONNEY *et al.*, (2001) qui ont démontré que la migration des phtalates est plus importante par rapport à celle des phosphates, cette différence est directement liée aux poids moléculaires de ces deux plastifiants. D'autre part, dans leur étude sur la migration de deux plastifiants DOA et DOP dans l'huile d'olive, KONDILI *et al.*, (1990) ont observé que la migration du DOA est plus importante en comparaison à celle du DOP, ce résultat est expliqué par la différence de solubilité des deux plastifiants ainsi que par leur poids moléculaire (LARDJANE *et al.*, 2013).

## 2.2 Evolution du pH dans l'eau de mer

Au cours de la période d'essai qui a duré 30 jours, le pH de l'eau de mer avant le lancement de l'essai était légèrement alcalin 7,96 ; l'histogramme (figure 25) a montré presque une même allure dans le cas des trois formulations immergées dans le milieu simulateur. La valeur du pH a subi une diminution progressive au cours de la période d'essai, cette diminution est due à la libération des acides gras des stabilisants thermiques contenant dans le milieu des différentes formulations et/ou à la libération d'HCl provenant de PVC (migration). Après une lecture du pH à 180 jours, nous remarquons une diminution du pH très importante dans le milieu simulateur contenant la formulation plastifiée par le DINA et l'HTE qui atteint un pH de 5,95 par rapport aux deux autres formulations 6,31 et 6,1 pour le PVC plastifié par HSE et HTE respectivement.

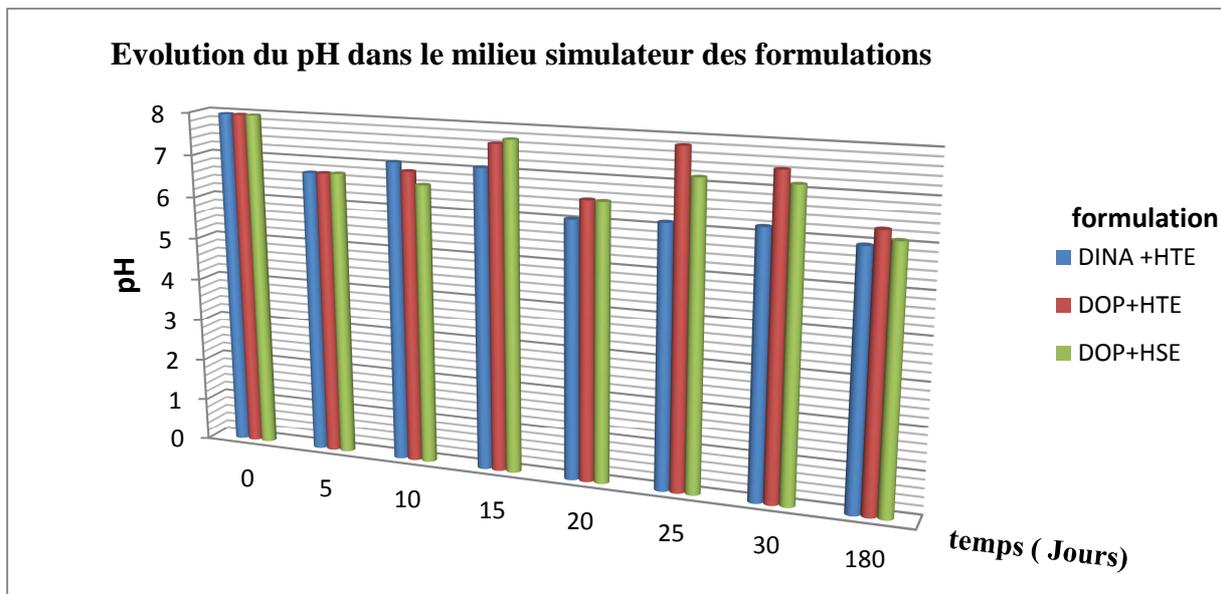


Figure 25 : Evolution du pH en fonction du temps de contact des éprouvettes de PVC avec l'eau de mer.

### 2.3 Evolution de la conductivité dans l'eau de mer

La conductivité au cours de l'essai n'a pas subi des changements importants comme le montre la figure 26.

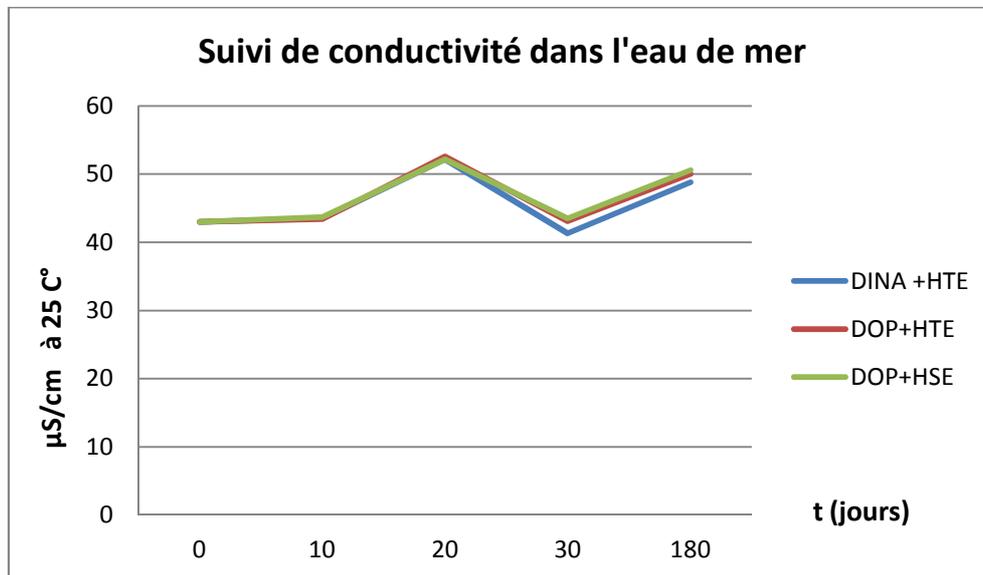


Figure 26 : Evolution de la conductivité en fonction du temps de contact des éprouvettes de PVC avec l'eau de mer.

La conductivité de l'eau de mer avant le lancement de l'essai était  $43 \mu\text{s} / \text{cm}$  ; le graphe nous montre presque une même allure dans le cas des trois formulations considérées. Après 180 jours d'immersion la conductivité a montré une légère augmentation voir  $50 \mu\text{s} / \text{cm}$  ce résultat est dû à la libération des sels (minéraux du pvc) de dans le milieu simulateur.

### 2.4 Métaux lourds

Les solutions du milieu simulateur des formulations considérées n'ont pas montré un virage vers la couleur brune en comparaison de la solution témoin ce qui signifie l'absence des nitrates du plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans les milieux examinés.

Au cours de cette étude, de nouvelles formulations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ont été réalisées et étudiées. Deux plastifiants ont été considérés : le di-octylephtalate (DOP) et le di-isononyle adipate (DINA). L'huile de tournesol époxydée a été utilisée comme stabilisant thermique, l'huile de soja époxydée (HSE) a été utilisée à titre de comparaison.

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

- L'évolution du pH au cours des périodes d'essai d'enfouissement des éprouvettes de PVC a montré une diminution progressive pour les trois formulations considérées notamment une diminution du pH importante pour le sol contenant la formulation (DINA, HTE) ;
- L'analyse granulométrique a montré que notre sol d'essai est de nature limono-argilo-sableux ;
- Le suivi de la microflore (flore totale) du sol a montré une augmentation considérable de la biomasse bactérienne notamment pour le DOP stabilisé par l'HSE et le DINA stabilisé par l'HTE à des valeurs de  $21 \cdot 10^6$  UFC/ml et  $18 \cdot 10^6$  UFC/ml respectivement, ce qui confirme le phénomène de biodégradation ;
- Les principaux microorganismes responsables de la biodégradation des additifs rentrant dans les différentes formulations en question ont été identifiés par les galeries API selon (Bergey's manual, 1984) et à l'aide d'un logiciel bioinformatique de simulation bactériologique « Bactolab » nous avons pu caractériser les trois souches suivantes : *Pseudomonas Aeruginosa*, *Serratia marcescens*, *Enterobacter amnigenus* 2.
- Le taux de variation de masse a diminué dans le cas des trois formulations considérées sur le long de la période d'essai qui signifie une migration des additifs du PVC vers le sol ;
- L'analyse des différents échantillons par le microscope électronique à balayage a permis d'observer une apparition de zones sombres (pores) ce qui confirme qu'il y a eu biodégradation et/ou migration des échantillons plastifiés notamment pour la formulation contenant le DINA et l'HTE ;
- La migration de certains additifs (stéarates de Ca et de Zn et HTE) dans le sol a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge. La variation des rapports d'absorbances accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande à  $2368 \text{ cm}^{-1}$  qui est liée à la biodétérioration du plastifiant a été observée. Nous avons également noté la

disparition des bandes localisées à 1130 et 1855  $\text{cm}^{-1}$  relative à l'HTE, après 06 mois d'enfouissement dans le sol pour les échantillons plastifiés par le DINA et l' HTE ;

L'essai de migration des additifs dans l'eau de mer a permis de tirer les constatations suivantes :

- Le taux de variation de masse a augmenté durant les dix premiers jours pour les trois formulations considérées ; cela peut être expliqué par l'absorption de l'eau et l'adsorption de NaCl du milieu simulateur sur les éprouvettes du PVC. A partir du 15<sup>ème</sup> jour d'immersion, nous avons observé une diminution du taux de variation de masse pour les trois formulations considérées ce qui confirme la migration des additif ;
- La comparaison de la migration des huiles epoxydées a montré que la variation de masse est plus importante dans le cas des formulations stabilisées par l'HSE par rapport aux formulations stabilisées par l'HTE à un résultat de - 2,55 et -1,70% respectivement, Ce qui laisse supposer que la migration des additifs est plus importante dans le cas des formulations à base d'HSE.

Ainsi, et par rapport aux objectifs visés par ce travail nous pouvons conclure que le PVC stabilisé à l'HTE a présenté un bon comportement en présence du DINA.

Enfin, pour approfondir ce présent travail nous suggérons :

- ✓ De faire une étude sur la toxicité du DINA en combinaison avec l'HTE ;
- ✓ D'identifier les métabolites issus de la biodégradation des additifs étudiés ;
- ✓ D'utiliser d'autres méthodes telles que la diffraction des rayons X pour mieux illustrer le comportement de PVC, notamment la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CGMS).

**ALIN et DESSARTHE**, <<usinage des matières plastiques des matériaux composites et des états élastomères>>, 263 p (1996).

**ALLINGER, CAVA, JOHNSON, DE JONGH, LE BEL et STEVENS**, « chimie organique (application) ». Edit. Mc GRAW-HILL V3. 977 p (1984).

**ANONYME (2002)** « fiche technique, USA 2002, shintech PVC resin grade SE1200 ».

**ANONYME (2003)** « fiche technique, Tunisie 2003, plastimed DOP ».

**ANONYME A, (2000)**, LIVRE VERT, <<Problèmes environnementaux du PVC >>, Commission des communautés européennes COM 469.

**ANONYME A, (2009)**, <<Microsoft ® encarta ® 2009. © 1993-2008 Microsoft corporation>>.

**ANONYME B, (2000)**, <<Problèmes environnementaux du PVC>>, Livre vert : Commission des Communautés Européennes. Bruxelles, le 26.7.2000, pp 1-43.

**ANONYME B, (2009)**, <<connaissances des matériaux : matières plastiques synthétiques et naturelles>>, Bruxelles, pp 1-24.

**ANONYME, (1992)**, <<Directive du conseil 78/142/CEE>>, journal officiel de la communauté européenne.

**ANONYME, (1998)**, DIRECTIVE 98/83/CE, << relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Journal Officiel des Communautés Européennes, L330 : pp 32-54.

**ANONYME, (1999)**, GROUPE DECEUNINCK, << Protection de l'environnement >>, France.

**ANONYME, (2006)**, <<CAP science, voyage en industrie (dossier enseignant) >> France.

**ATEK.D**, << étude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol Epoxydée>>, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique (2010).

**AUDIC.J.L, REYX.D, BROSSE.J.C et EPAILLARD.F.P**, << Nouvelle approche pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base de PVC >>, Ann. Fals. Exp. Ch !:mim, 93: pp 201-214 (2000).

**AUSSEUR.D**, « Poly (chlorure de vinyle) », techniques de l'ingénieur, AM 3325, PP 1- 14, Avril (2002).

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

**BENANIBA.M.T, BELHANECH.N, BENSEMRA et GELBARD.G**, <<Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride ) >>, Polym. Degr. Stab, 74 : pp 501-505 (2001).

**BIKIARIS.D, PAVLIDOU. E, PRINOS. J, ABURTO J., ALRIC I., BORREDONB E. et PANAYIOTOU.C**, "Biodegradation of octanoated starch and its blends with LDPE", Polym. Degr. Stab, 60: pp 437 - 447 (1998).

**BLIEFERT.C et PERRAUD.R**, << chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets>> Edit. De Boeck. 477 p (2004).

**BOUDET.A**, <<voyage au cœur de la matière plastique (les microstructures des polymères. Edit. CNRS, Paris. 196 p (2003).

**BOUSSOUM.M.O**, « étude de méthodes de traitement pour diminuer la migration à partir des emballages en pvc », Thèse doctorat, Ecole Nationale Polytechnique-ENP Alger ,(2012).

**BOUSSOUM.M.O**, « Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle »Thèse magister, Ecole Nationale Polytechnique-ENP Alger, (2007).

**BRENNER DON, J ET NOEL R, KRIEG et JAMES.T**, <<BERGEY'S MANUAL\_ OF Systematic Bacteriology Second Edition Volume Two. The *Proteobacteria* Part B The *Gammaproteobacteria*>> (1984).

**BROUILLET.S, FUGIT.J.L.**,« Solutions to reduce release behaviour of plasticizer out of PVC made equipments binary blends of plasticizers and thermal treatment ». Polymer Bulletin, 2009, 62, 6, PP (843-854).

**BROWIN C.E**, «The mechanism of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposure to high humidity environments», Polymers engineering and science (USA) 18 n° 1 1978 p. 16-24.

**BRUN.S**, «les matériaux en contact avec les aliments », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1983).

**CALAFAT.A.M, BROCK.J.W, SILVA.M.J, GRAY.L.E, REIDY.J.A, BARR.D.B et NEEDHAM.L**, << Urinary and amniotic fluid levels of phthalate monoesters in rats after the oral administration of di (2-ethylhexyl) phthalate and di-*n*-butyl phthalate>>, Toxicol,5: pp 22 30 (2006).

**CARETTE.L**, <<Antistatiques, lubrifiants, antichocs>>, Techniques de l'ingénieur :A3236, pp 1-10 (1993).

**CARETTE.L**, « Adjuvants des plastiques, stabilisants », techniques de l'ingénieur, A 3232, PP 1-20, (1992).

**CHEN.Y.C.H, GHULE.A, CHEN.W, WANG.CH.CH ,CHIANG.Y et Y LING.CH**, <<Rapid identification of phthalates in blood bags and food packaging using TOFSIMS>>Appl. Surf. Sci, 231: pp 447-451 (2004).

**CHOUIREF.C**, « étude de la biodégradabilité de l'huile de tournesol époxydée. Projet

**CHRETIEN.G**, « Initiation aux plastiques et aux composites », TEC & DOC, Paris (1991).

**DEOUX.S**, <<l'écologie c'est la santé>>, éd. Frison-Roche, Paris, 539 p (1993).

**DERRACHE.R**, « Toxicologie et sécurité des aliments », Edition Tec & Doc, Paris, Paris, (1986).

**DESACHY.C**, << les déchets : sensibilisation à une gestion écologique>>, Edit. TEC&DOC, Paris, 70 p (2001).

**DESSARTHE A., GUYOT H., JABIN L., YHUELIC D. et VENDEILLE. Y**, « plastiques composites et élastomères dans les industries agroalimentaire et connexes », centre technique des industries mécaniques (1996).

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

**DUCRUET.V, RIQUET.A.M et FEIGENBAUM.A**, « 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, (1992).

**DUVAL.C**, <<les matières plastiques et l'environnement>>, Edit. DUNOD, Paris, 310p (2004).

**EHTESHAM-UDDIN.A.F.M**, « The content of vinyl chloride monomere in food packed in Polyvinylchloride », Lebensm-Wiss Technol., 10, 1, PP 33-35, (1977).

**FALCY.M, HESBERT.A, JARGOT.D, PROTOIS.J.C, REYNIER.M et SCHNEIDER.O**, <<Phtalate de bis (2-éthylhexyle)>>, Fiche toxicologique n°161, édition Paris (2000).

**FONTANILLE.M et GNAOU.Y**, <<chimie et physicochimie des polymères>>, édit. DUNOD, Paris (2005).

**FRITSCH.P**, « Risques toxicologiques », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1989).

**FUGIT.J.L, TAVERDET.J.L et MAZELLIER.P**, << Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC >>, Ann. Fals. Exp. chim, 93 :pp 301-312 (2000).

**GATTIN.R, POULET.C, COPINET.A et COUTURIER.Y**, <<comparison of mineralization of starch in liquid, inert solid and compost media according to ASTM and CEN norms for the composting of packaging materials>>, Biotech.lett, 22: pp 1471-1475 (2001).

**GAUJOUS.D**, << la pollution des milieux aquatiques>>, aide-mémoire. Edit. TEC &DOC, Paris, 220 p (1995).

**GIBAUD.S** « fiche technique, laboratoire de pharmacie clinique et biotechnique UHP », Nancy (2009).

**GIRARD.M.C, CHRISTIAN.W, RIMY.J.C, BERTHELIN.J et MOREL.J.L**, Sols et environnement (cours, exercices et études de cas). Edition DUNOD (2007).

**GRAY.I, ROWLAND.I, FOSTER.P et GANGOLLIS**, <<Species differences in the testicular toxicity of phthalate esters>>, Toxico. lett 11: pp 141-147 (2000)

**GUILLOT. D, JANVIER**, « groupe de travail PVC, C.E.S », (1998)

**HAIDER.N et KARLSSON.S**, << Migration and release profile of chimassorb 944 from low-density polyethylene film (LDPE) in simulated landfills >>, Polym. Degr. Stab, 64 :pp 321-328 (1999).

**HAISHINA.Y, MATSUDA.R, HAYASHLY, HASEGAWA.C, TAKESHLY et YATOSHIE.T**, <<Risk assessment of di (2-ethylhexyl)phthalate released from PVC bloodcircuits during hemodialysis and pump-oxygenation therapy>>, Int. J. pharm, 274: , pp. 119-129 (2004).

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

**HESSE.M, MEIER.H et ZEEH.B**, <<Méthodes spectroscopiques pour la chimie Organique>>, Masson, Paris (1997).

**HOLLANDE.S et LAURENT.J.L**, << Study of discoloring change in PVC, plasticizer and plasticized PVC films >> , Polym. Degr. Stab, n° 55 , pp 141-145 ( 1997).

**HRUSKA.V, GUESNET.P et COUCHOUD.J.J**, << Poly (chlorure de vinyle) ou PVC >>, Techniques de l'Ingénieur, [AM 3 325] ,2 : pp 1-13 (2002).

**IKADA.E**, << Electron mictostructure microscope observation of biodegradation of polymer degradation of polymer >>, J. Env. Polym. Deg, 17: pp 197-201 (1999).

**JACOBS.M.A, AMIN.E.S et FISHER.N.O**, <<Persistence of vinyl chloride in groundwater at the Woodlawn landfill Superfund site, northeastern Maryland, USA>>, Environ.Geol, 52: pp 1253-1260 (2007).

**KONDILY.E et DEMERTZIS.G.P**, « Migration of dioctylphtalate& dioctyladipateplasticizers from food-grad PVC films into ground-meat products”, Food Chemisty, N° 4, PP 163-167, (1997).

**KONDILY.E, DEMERTIS.P.G et KONTOMINUS.M.G**, <<Migration of diocylphthalate and dioctyladipate plasticizers from polyvinylchloride film into olive oil>>, Food Cheme, 36: pp 1-10 (1990).

**KRIMM.S, FOLT.V.L, SHIPMAN.J.J et BERENS.A.R**, << Infrared spectroscopy and assignement for polyvinyl chloride and deuterated analogs>>, J. Polym. Sci: Part A, Vol 1 (1963).

**LAMBIN .S et GERMAN.A**, Précis de microbiologie. (1998). Technique de microbiologie, Caractéristiques physiques tome. 1.669p, Publié par : Masson (Paris).

**LARDJANE.N, BELHANECHÉ-BENSEMRA.N et MASSARDIER.V**, <<soil burial degradation of New-Bio Based additives. Par II plasticized poly (vinyl chloride films >>, journal of Vinyl & additives Technology, v: 19,183-191 P (2013).

**LARPENT, J et GOURGAUD, P.** « Microbiologie pratique », Edition Lavoisier, Paris, (1970).

**LAWRYS.R**, « Toxicologie industrielle des plastiques », Edition Tec & Doc, Paris, (1991).

**LEAHY.J.G et COLWELL.R.R**, <<Microbial degradation of hydrocarbons in the environment>>, Microbiological Reviews 54, 305-315 (1990).

**LEFAUX.R**, «Les matières plastiques dans l'industrie alimentaires », Compagnie Française d'édition, Paris, (1972).

**LORIN.P. A**, <<comportement des structures dans le domaine plastique>> (1978).

**MACQUART.P**, << Informer la fenêtre PVC impact sur la santé et l'environnement>>, Communication pour l'UF PVC Composites (2006).

**MARCHAL et BOURDON**, les milieux de culture pour l'isolement et l'identification biochimique édition, Doin éditeurs, paris, p.432, (1987).

**MARCILA.A, GARCIA.S, GARCIA.J.C et QUESADA**, << Study of the migration Of PVC Plasticizers >>, J. Anal. Appl. Pyro, 71: pp 457-463 (2004).

**MARÍN.M.L, LÓPEZ.J, SÁNCHEZ.A, VILAPLANA.J et JIMÉNEZ1.A**, << Analysis of Potentially Toxic Phthalate Plasticizers Used in Toy Manufacturing>>, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 60: pp 68-73 (1998).

**MCKEE.R, BUTALA.J, DAVID.R et GANS.G**, <<Ntp center of the evaluation of risks to human reproduction reports on phthalate addressing the gaps>>, Reprod. Toxicol, 18: pp 1-22 (2004).

**MCKEE.R, EL HAWARIM, STOLTZ.M, PALLAS.F et LINGTON.A**, << Absorption, disposition and metabolism of di isononyl phthalate (DINP)>>, In F -344, J . Appl. Toxicol. 22: pp 293-302 (2002).

**MERSIOWSKY.I**, << Long term fate of PVC products and their additives in landfills>>, Prog. Polym. Sci, 27 : pp 2227-2277 (2002).

**METALSI-TANIF**, <<étude de praticabilité d'utilisation d'engrenages plastiques dans une pompe >>, mémoire de doctorat en sciences appliquées (thèse de doctorat, université de Montréal, France) (1986).

**MIKULA.P, SVOBODOVÁ.Z et SMUTNÁ.M.I**, <<Phthalates: Toxicology and Food Safety – a Review>>, Czech. J. Food Sci, 23: pp 217–223 (2005).

**MIKURYA.H, KEMOTO.I, TANAKA.I**, << A urinary metabolites contributing to testicular damage induced by butylbenzyle phthalate>>. Jik. Med. j, 35: pp 403-409 (1995)

**MOISAN.J.Y**, «*Polymer permeability*», J.W. Comyn Ed. Applied Science Publ. Londres chap. 4, (1985).

**MONNEY.L, JAMOIS-TASSERIE.M , DUBOIS.C, LALLET.P, VILLA.F, MOREL.C et REYNIER.M,** « Chlorure de vinyle », Fiche toxicologique N° 184, Cahier des notes documentaires N° 104, INRS, (1981).

**NICAUD.P,** << les matières plastique >> , troisième projet ROB'OK, édit. © Hachette multimédia / hachette livre (2004). [www.google.fr](http://www.google.fr).

**PARKMAN.H et REMBERGER.M,** <<Phthalates in Swedish sediments, Stockholm>>, Swedish Environmental Research Institute, p 23 (1995).

**PERRY.J, STALEY.J et LORY.S,** « Microbiologie ; cours et questions de revision. » Edition Dunod, France, p.p 579, (2004).

**POHLAND.F,** <<Fundamental principles, management strategies for landfill codisposal practices. In: Christensen TH, Cossu R, Stegman R, editors. Third International Landfill>>, Sym. Imo, Gra.Gal, 2: pp 1145–60 (1991).

**PY.J.I,** « Sûreté des produits chimiques 'Toxicité' », Ecole Nationale Supérieure des industries chimiques de Nancy, (1988).

**RAMADE FRANÇOIS,** « précis d'écotoxicologie. Edit. MCGRAW-HILL. 300p »(1982).

**REAL.L. P, ROCHA .A. P et GARDETTE.J.L,** «Artificial accelerated weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: the evolution of the mechanical and molecular properties», Polym. Degr. Stab, 82: pp 235–243 (2003).

**RENAUD.C,** <<Plasticiser migration and structural changes in an aged poly(vinyl chloride) Coating>>, Polym. Degr. Stab, 72: pp 459-468 (2001).

**REYNE.M,** « Les plastiques : polymères, transformations et applications », édition HERMES, Paris (1991).

**REYNE.M,** «Les plastique dans l'emballage », édition HERMES, Paris (1991).

**RITSEMA.R, COFINO.W, FRINTROP.P, BRINKMAN.U,** << trace level analysis of phthalate esters in surface water and suspended particular matter by means of GC- ECD and GC – MSD>>, Chemosphere, 18: pp 2161-2175 (1989).

**ROSENSTIEL PAUL,** « les matières plastiques », (1984).

**ROTH.T, AEBISCHER.J, DUDLER.KUCHEN.A et ZIMMERSANN.H,** << Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p. méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène >>, Mitt. Lebe. Hyg, 91: pp 131- 145 (2000).

**SAADI.Z,** <<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 (2008).

**SADOUN.S,** « Contribution à l'étude expérimentale de polyéthylène à haute densité (PEHD)- Effet de la température et de la vitesse de déformation », Thèse de magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2007).

**SCOTT.G,** << Polymer Degradation and Stabilization >>, Elsev. Appl. Sci. Publ, London, 512 p (1990).

**SHASHOUA.Y.R,** << Corps de Barbie obtient collant pendant que le phtalate dibutylique émigre >>, Département de conservation, le musée national du Danemark (2004).

**SHEIEH.Y, HUSIAO.T.T, LUNG.T et YANG.H.S,** <<Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of phthalateplasticizers from PVC >>, J. Appl. Polym. Sci, 90: pp 4032-4037 (2003).

**SHIN.S.M, JON.H, KIM.Y.H et OKUWAKI.A** << Plasticizer leaching from flexible PVC in low temperature caustic solution >>, Polym.Degr.Stab, 78 : pp 511-517 (2002).

**SINGELTON. A.** Bactériologie 4<sup>ème</sup> édition, Dunod ,Paris P.415,(1999).

**STARNES.W.H,** <<Mechanistic aspects of the degradation and stabilisation of poly (vinyl chloride) >>, Bell laboratories, Murray Hill, New Jersey, USA, 578 p (1983).

**STEPHEN.F,** <<The making of a synthetic century, harpercollins>>, New York (1996) capturé par memo web <http://www.sfc.fr/données/mater/plast/texplst.htm>

**STMONS.T et POCOCK.G,** <<Lead enters bovine adrenal medullary cells through Calciumchannels>> .J. Neuro. Chem, 48: pp 383-389 (1987).

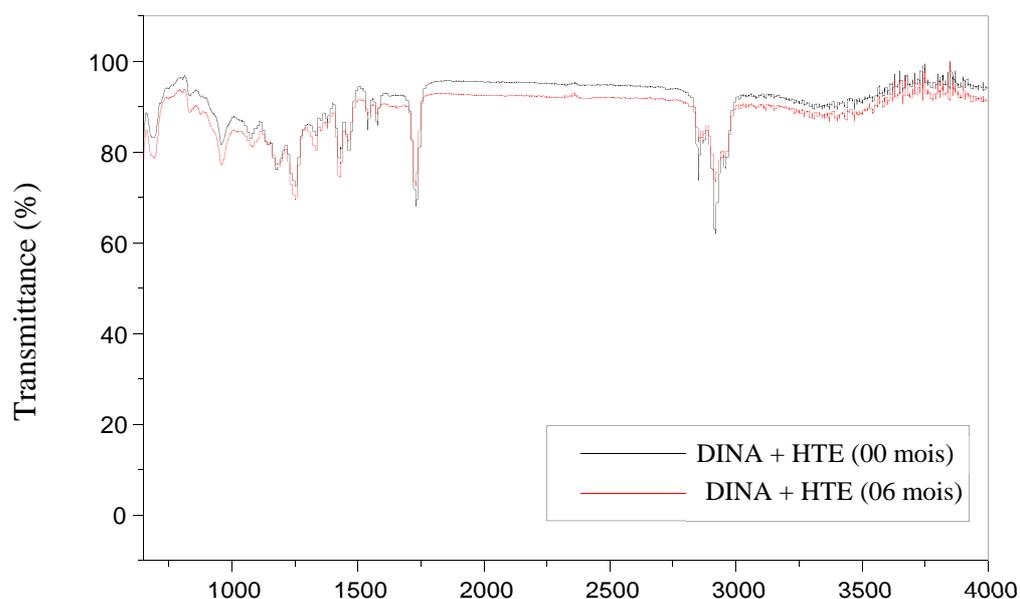
**TEXIER S.,** « Dispersion et survie des populations de bactéries fécales bovines dans le sol des écosystèmes pâturés subalpins : conséquences sur le transfert bactérien dans les bassins versants », thèse de doctorat, l'université de Savoie, Paris, 432 p, (2008).

**VE NE.J,** <<les plastiques>>, Edit. Q.S.J, Paris (1976).

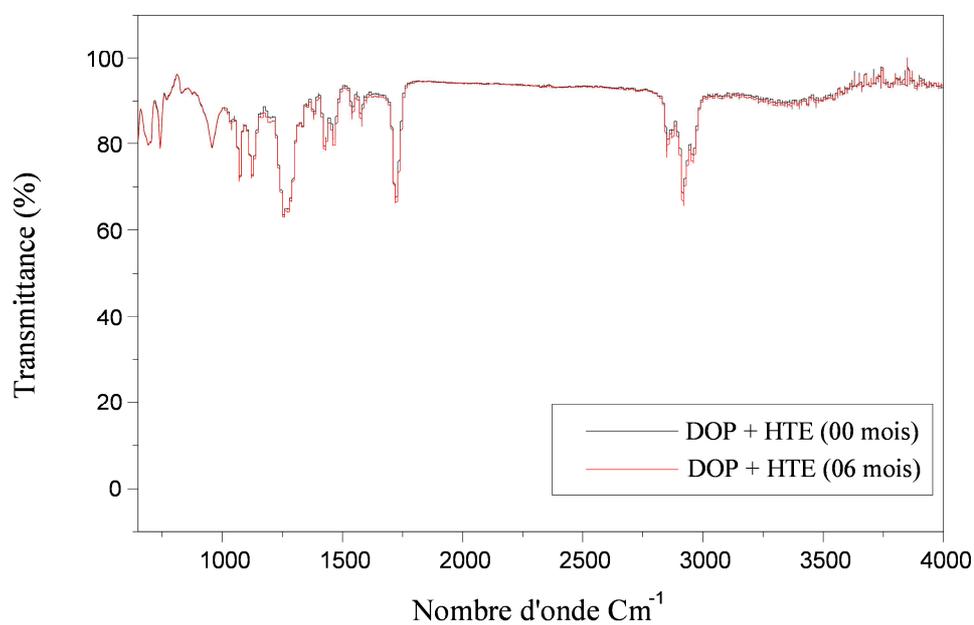
**VERRIER.P,** <<plastifiants >>, Techniques de l'ingénieur : A3231, pp 1-12 (1992).

**VIALA.A et BOTTA.A,** <<Toxicologie>>, Lavoisier, Pour la voie d'exposition, Paris,1122 p (2005).

## ANNEXE 01 : Spectres infrarouge avant et après enfouissements pour les trois formulations

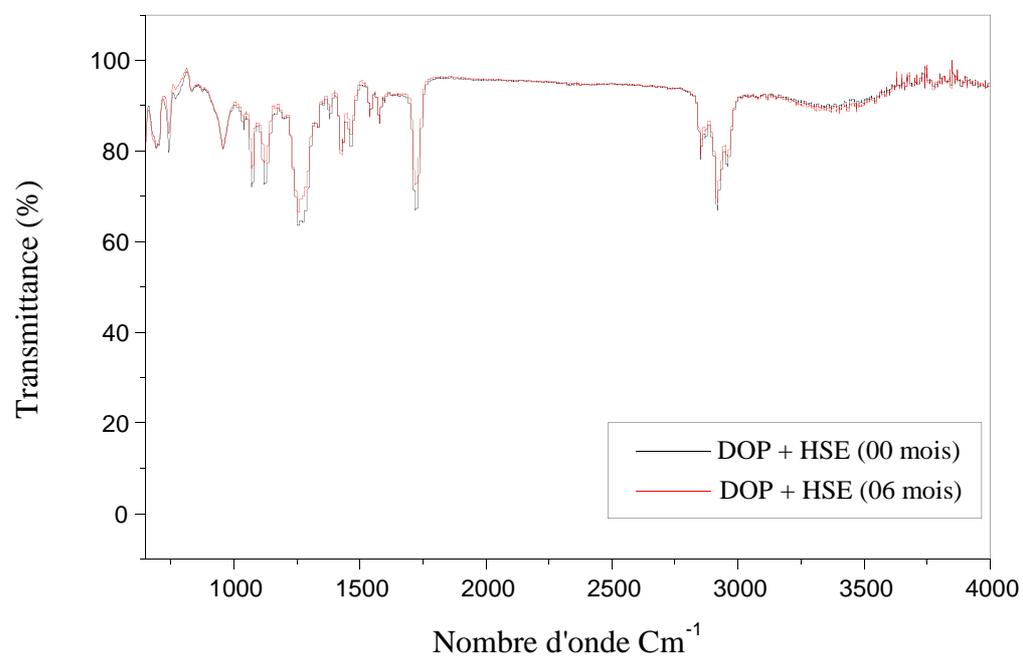


**Figure:** Spectres infra rouges des formulations contenant le DINÀ et l' HTE après six mois d'enfouissement dans le sol. Nombre d'onde Cm<sup>-1</sup>



**Figure:** Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HTE après six mois d'enfouissement dans le sol.

## ANNEXE 01 : Spectres infrarouge avant et après enfouissements pour les trois formulations



**Figure:** Spectres infra rouges des formulations contenant le DOP et l' HSE après six mois d'enfouissement dans le sol.

## **ANNEXE 02**

### **1. Appareillages et équipements**

- Autoclave.
- Agitateur magnétique.
- Bain Marie à thermostat.
- Balance analytique.
- Bec bunsen.
- Compteur de colonies.
- Etuve bactériologique.
- Unité de distillation.
- PSM : poste de sécurité en microbiologie (Hotte bactériologique).
- Incubateur à thermostat.
- Vortex.
- Microscope optique.
- Microscope électronique à balayage
- Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)
- pH mètre (électromètre).
- Conductimètre
- Plaque chauffante.
- Réfrigérateur.
- Tamis à 2mm de diamètre.
- Thermomètre.
- Dessiccateur halogène

### **2. Verrerie et matériel en plastique**

- Boîtes de Petri en plastique.
- Tubes à essai.
- Fioles jaugées de 1000ml.
- Erlen Meyer de 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml.

- Eprouvette de 50ml, 500ml.
- Pipettes Pasteur.
- Pipettes graduées.
- Lames et lamelles.
- Verre de montre.
- Entonnoir, pissette, spatules, barreaux-magnétiques, seringues de 1ml, 5ml et 10 ml.
- Bacs en plastique.

### **3. Solutions et réactifs**

- Acétone.
- Bleu de méthylène.
- Disques d'oxydase.
- Eau physiologique.
- Eau distillée et bidistillée.
- Ethanol à 70% et 95%.
- Lugol (iodo-ioduré).
- Réactif nitrate réductase I et II.
- Solution d'acide chlorhydrique HCl à 2N.
- Violet de Gentiane.

## ANNEXE 03

Tableau (II.3) : lecture de la galerie miniaturisée API 20E

| Tests                            | Substrat                       | Caractère recherché                              | Résultats                                  |                           |
|----------------------------------|--------------------------------|--|--|---------------------------|
|                                  |                                |  | Négatif                                    | Positif                   |
| ONPG                             | Ortho-nitro-phenyl-galactoside | Beta-galactosidase                               | incolore                                   | Jaune                     |
| ADH                              | Arginine                       | Arginine dihydrolase                             | Jaune                                      | Rouge/orangé              |
| LDC                              | Lysine                         | Lysine décarboxylase                             | Jaune                                      | Orangé                    |
| ODC                              | Ornithine                      | Ornithine décarboxylase                          | Jaune                                      | Rouge/orangé              |
| CIT                              | Citrate de sodium              | Utilisation du citrate                           | Vert pâle/jaune                            | Bleu-vert/vert            |
| H <sub>2</sub> S                 | Thiosulfate de sodium          | Production d'H <sub>2</sub> S                    | Incolore/grisâtre                          | Dépôt noir/ fin liseré    |
| URE                              | Urée                           | Uréase   | Jaune                                      | Rouge/orangé              |
| TDA                              | Tryptophane                    | Tryptophane désaminase                           | <b>TDA / Immédiat</b>                      |                           |
|                                  |                                |  | jaune                                      | Marron foncé              |
| IND                              | Tryptophane                    | Production d'indole                              | <b>IND / 2 mn, maxi</b>                    |                           |
|                                  |                                |  | jaune                                      | Anneau rouge              |
| VP                               | Pyruvate de sodium             | Production d'acétoïne                            | <b>VP 1 + VP 2 / 10 mn</b>                 |                           |
|                                  |                                |  | incolore                                   | Rosé-rouge                |
| GEL                              | Gélatine de Kohn               | Gélatinase                                       | Non diffusion                              | Diffusion du pigment noir |
| GLU                              | Glucose                        | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| MAN                              | Mannitol                       | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| INO                              | Inositol                       | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| SOR                              | Sorbitol                       | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| RHA                              | Rhamnose                       | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| SAC                              | Saccharose                     | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| MEL                              | Melibiose                      | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| AMY                              | Amygdaline                     | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| ARA                              | Arabinose                      | Fermentation/oxydation                           | Bleu/bleu-vert                             | Jaune                     |
| Ox                               | Sur papier filtre              | Cytochrome-oxydase                               | <b>Ox / 5-10 mn</b>                        |                           |
|                                  |                                |  | incolore                                   | Anneau violet             |
| NO <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> | Tube GLU                       | Production de NO <sub>2</sub>                    | <b>NIT 1 + NIT 2 / 2-3 mn</b>              |                           |
|                                  |                                | Réduction au stade N <sub>2</sub>                | Jaune                                      | Rouge                     |
|                                  |                                |  | <b>Zn</b>                                  |                           |
|                                  |                                |  | Rouge                                      | Jaune                     |
| MOB                              | Microscope                     | Mobilité   | Immobile                                   | Mobile                    |
| MAC                              | Milieu de MacConkey            | Culture sur                                      | Absence                                    | Présence                  |
| OF                               | Glucose                        | Fermentation : sous huile<br>Oxydation : à l'air | Vert                                       | Jaune                     |
|                                  |                                |  | Vert                                       | Jaune                     |
| CAT                              |                                | Possession d'une catalase                        | <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / 1-2 mn</b> |                           |
|                                  |                                |  | Pas de bulles                              | Bulles                    |

## ANNEXE 06

**Métaux Lourds**

Mise en évidence la présence ou l'absence des métaux lourds dans nos échantillons et ce en suivant un protocole précis et en utilisant les réactifs adéquats.

**Réactifs utilisés**

- **Solution à 0,1% de plomb  $Pb(NO_3)_2$**  : Dissoudre 4g de nitrate de plomb dans de l'eau purifiée et compléter avec le même solvant.
- **Solution à 100 ppm de plomb  $Pb(NO_3)_2$**  : Diluer la solution à 0,1% de plomb au 1/10 avec de l'eau purifiée immédiatement avant l'emploi.
- **Solution à 10 ppm de plomb  $Pb(NO_3)_2$**  : Diluer la solution à 100ppm de plomb au 1/10 avec de l'eau purifiée immédiatement avant l'emploi.
- **Solution à 1 ppm de plomb  $Pb(NO_3)_2$**  : Diluer la solution à 10ppm de plomb au 1/10 avec de l'eau purifiée immédiatement avant l'emploi.
- **Solution d'acide Nitrique ( $HNO_3$ )** : Dissoudre 96,6g d'acide nitrique R dans de l'eau purifiée et compléter à 100ml avec le même solvant.
- **Solution d'acide Nitrique ( $HNO_3$ ) 0,1 M** : Diluer la solution d'acide nitrique à 1M au 1/10 avec de l'eau purifiée.
- **Solution d'acide Chlorhydrique** : Dans une fiole jaugée de 100 ml remplie au 1/3 avec de l'eau purifiée ajouter 59 ml d'acide chlorhydrique et compléter jusqu'au trait de jauge avec le même solvant.
- **Solution d'acide Chlorhydrique diluée** : Dans une fiole jaugée de 100 ml remplie au 1/3 avec de l'eau purifiée ajouter 17 ml d'acide chlorhydrique et compléter jusqu'au trait de jauge avec le même solvant.
  
- **Solution tampon pH 3,5** : Dissoudre 25g d'acétate d'ammonium dans 25 ml d'eau purifiée et ajouter 38 ml d'une solution d'acide chlorhydrique. Ajuster le pH à 3,5 si nécessaire avec une solution d'acide chlorhydrique dilué ou d'ammoniaque dilué et compléter à 100ml avec de l'eau purifiée.
  
- **Solution d'Ammoniaque diluée** : Dans une fiole jaugée remplie au 1/3 avec de l'eau purifiée, mettre 41 g d'ammoniaque et compléter au trait de jauge avec le même solvant.
  
- **Eau exempte de dioxyde de carbone** : faire bouillir de l'eau purifiée pendant quelques minutes, laisser refroidir à l'abri de l'air et conserver dans les mêmes conditions.

- **Solution de Sulfure de Sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) :** Dans une fiole jaugée de 100 ml dissoudre 5 g de sulfure de sodium dans un mélange de 10 ml d'eau purifiée et 30 ml de glycérol.

### Mode opératoire

Dans une capsule de verre, introduire 200ml d'eau purifiée en vrac à laquelle on ajoute 0,15ml d'acide nitrique 0,1 M et chauffer dans un bain marie jusqu'à réduction du volume à 20ml. 12ml de la solution concentré satisferont a l'essaie limite A.

### Essai Limite A :

- ✓ **Solution à examiner :** 12 ml de la solution aqueuse prescrite de la substance à examiner.
- ✓ **Solution témoins :** Un mélange de 10ml de la solution à 0,1ppm de plomb (Pb) à laquelle on ajoute 0,075ml d'acide nitrique 0,1M et de 2ml de la substance prescrite à examiner.
- ✓ **Solution à blanc :** Un mélange de 10ml d'eau purifiée à laquelle on ajoute 0,075ml d'acide nitrique 0,1M et de 2ml de la substance prescrite à examiner.

A chaque solution, ajouter 2ml de la solution tampon pH 3,5. Puis, ajouter 0,1ml de la solution de sulfite de sodium.

Mélanger immédiatement. Examiner les solutions après 2min. L'essai n'est valable que si la solution témoin montre une légère coloration brune comparée à la solution à blanc.

La substance à examiner est conforme a l'essai si la coloration brune éventuelle de la solution à examiner n'est pas plus intense que celle de la solution témoin.

Si le résultat de l'essai est difficile à évaluer, filtrer les solutions sur un filtre à membrane (diamètre des pores 0,45 $\mu\text{m}$ ). Effectuer la filtration lentement et régulièrement par pression modérée et constante sur le piston. Comparer les taches obtenues sur les filtres avec les différentes solutions.