



République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret
كلية علوم المادة
Faculté des sciences de la Matière
Département de Chimie



Mémoire

Présenté par
SENOUCI NADIA
HEDJAL NADIA

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : chimie

Spécialité: Chimie des Polymères

Thème

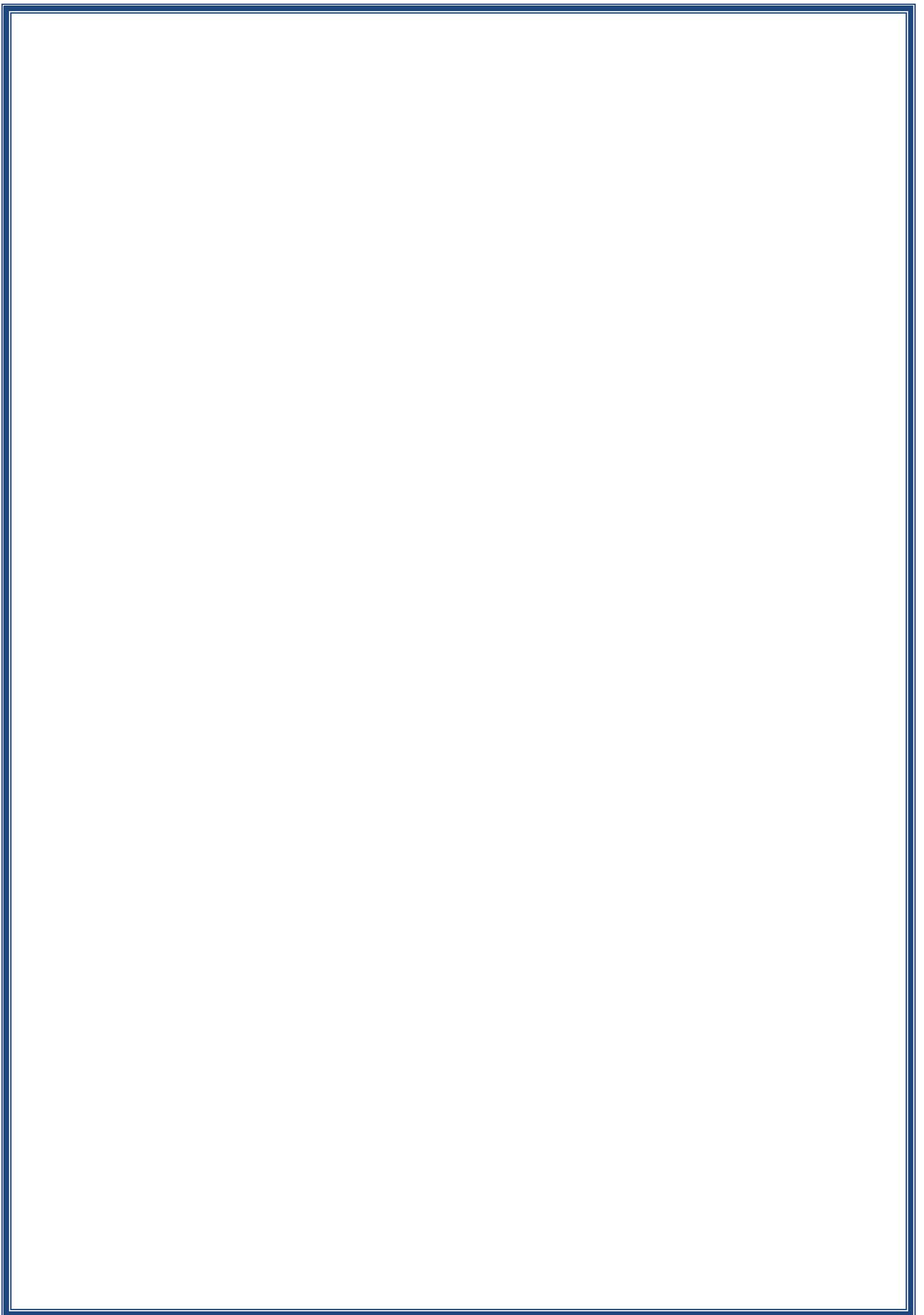
Etude Comparative de la Dégradation du PVC Poudre et Plastifié

Soutenue le : 8 juin 2015

Devant le jury:

| | | |
|---------------------------------|-----|----------------------|
| Mr BENHEBAL Hadj | MCB | Président |
| Mr CHADLI Elhadj | MAA | Examineur |
| M ^{elle} BENNABI Lamia | MAA | Examinatrice |
| M ^{elle} HENNI Meriem | MAA | Directeur de Mémoire |

ANNEE UNIVERSITAIRE 2014/2015



Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés

Ce travail à été réalisé au sein du laboratoire de chimie, de génie physique et de microbiologique de L'Université ibn khaldoune.

*Je remercie en premier lieu, mon encadreur Melle **M.Henni** maître assistance A à l'université de Tiaret, pour son encadrement et pour ses encouragements et ses conseils judicieux tout le long de la réalisation de ce mémoire.*

*Je remercie également **Monsieur BENHEBAL hadj** Maître de conférences B, pour avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et mon profond respect à la responsable de spécialité **Melle BENNABI Lamia** maître assistance A à l'université de Tiaret, pour son aide précieuse et ses encouragements chaleureux et je le remercie également d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie également **Monsieur CHADLI Elhadj** maître assistance A à l'université de Tiaret, tout en lui exprimant mon profond respect pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je suis très content d'exprimer ma profonde reconnaissance à **Monsieur Mr. SENOUSSI Djamel Eddine** le chef de département de chimie pour son aide précieuse.*

*Je tiens à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment: **M^r A.Larbi** et **M^r Hadidi** ainsi que **M^{elle} Somia** et **M^{elle} Fatiha** de nous avoir aidé pendant la réalisation de la partie expérimentale.*

Je tiens également à remercier toute l'équipe de laboratoire de genie physique pour leurs aides à réaliser ce travail.

*J'adresse mes remerciements à tous les ingénieurs des laboratoires de Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie notamment **M^{elle} Mebarka**, **M^{elle} Samira** et **M^{elle} Fatima M^{elle} Mabrouka** pour leurs aide à réaliser ce travail.*

Je remercie profondément tous les enseignants et les étudiants de la promotion 2014-2015.

Enfin, un grand merci à tous ceux qui de près ou du loin nous ont aidé pour réaliser ce travail.

DIDICACE

Je dédie ce travail :

A l'âme de mon très cher père qui a tant espéré voir ce jour.

A ma mère qui m'a soutenue durant mes études et ne m'a jamais privée de son amour, de son attention et de ses encouragements, à toi maman je dédie ce Travail.

A mes beaux-frères et ma belle-sœur

A toute ma famille

A tous mes amies et mes collègues.

Et à tous ceux qui m'ont aidé

SenouciNadia

Dédicaces

Je dédie ce travail :

En premier lieu à l'âme de ma mère, que dieu, le tout puissant l'accueille

en son vaste paradis.

A mon cher père

A mes frères et mes sœurs

A toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous les étudiants de master 2 promotion 2015.

.

HEDJAL NADIA

Liste des abréviations

PVC : poly (chlorure de vinyle)

PE : polyéthylènes

PP : polypropylène

PS : polystyrènes

PU : polyuréthannes

Tg : la température de transition vitreuse

DHC : déshydrochloruration

UFC/mL : Unités Formant Colonies

OCDE : **O**rganisation de **C**oopération et de **D**éveloppement **E**conomique

PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

PAA : acides polyacryliques

O₃ : l'ozone

PCL : poly(ϵ -caprolactone)

PET : polyéthylène téréphtalate

PEC : carbonate de polyester

PHA : polyhydroxyalcanoate

PLA : poly (acide lactique)

DBO : la demande biologique en oxygène

THF : tétrahydrofurane

Tables des matières

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Partie bibliographie

Chapitre I Généralité sur les matières plastiques

| | |
|---|---|
| 1.1 Introduction | 2 |
| 1.2 Définition des matières plastiques..... | 2 |
| 1.3 Préparation des matières plastiques | 2 |
| 1.3.1 Les polymérisations par étapes | 2 |
| 1.3.2 Les polymérisations en chaîne | 3 |
| I.4 Recyclage des matières plastiques..... | 3 |
| 1.5. Classification des polymères..... | 4 |
| 1.5.1. Selon leur origine..... | 4 |
| 1.5.1.1. Les polymères naturels | 4 |
| 1.5.1.2. Les polymères artificiels..... | 4 |
| 1.5.1.3. Les polymères synthétiques..... | 4 |
| 1.5.2. Selon leur domaine d'application..... | 4 |
| 1.5.2.1 Les polymères de grande diffusion..... | 5 |
| 1.5.2.2 Les polymères techniques..... | 5 |
| 1.5.2.3 Les polymères spéciaux(ou polymères de fonction)..... | 5 |
| 1.5.3 Selon leur structure (dimensionnalité)..... | 5 |
| 1.5.3.1 Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)..... | 5 |
| 1.5.3.2 Les polymères bidimensionnels..... | 5 |
| 1.5.3.3 Les polymères tridimensionnels | 6 |
| 1.5.4 Selon leurs propriétés thermomécaniques | 6 |
| 1.6 Les additifs..... | 7 |
| 1.6.1 Les stabilisants | 7 |
| 1.6.1.1 Les antioxydants | 7 |
| 1.6.1.2 Les antilumières | 8 |
| 1.6.2 Les adjuvants technologiques..... | 8 |
| 1.6.3. Les plastifiants | 9 |

| | |
|--|----|
| 1.6.4. Les charge | 9 |
| 1.7 Propriétés des polymères | 9 |
| 1.7.1 Propriétés thermiques..... | 9 |
| 1.7.2 Propriétés électriques | 10 |
| 1.7.3 Propriétés mécaniques | 10 |
| 1.8 Mises en forme des polymères | 10 |
| 1.9 Applications des polymères..... | 11 |

Chapitre II le polychlorure de vinyle

| | |
|---|----|
| II.1 Historique | 12 |
| II.2 Définition du PVC | 12 |
| II.3 Structure du PVC | 13 |
| II.4. Préparation du PVC..... | 13 |
| II.4.1 D'acétylène | 14 |
| II.4.2 D'éthylène | 14 |
| II.5 Polymérisation du PVC..... | 15 |
| II.5.1 Définition..... | 15 |
| II.6 Propriétés du PVC | 17 |
| II.6.1.Propriétés mécaniques | 17 |
| II.6.2 Propriétés physiques | 17 |
| II.6.3 Propriétés chimiques..... | 17 |
| II.6.3.1 Résistance aux agents chimiques | 17 |
| II.6.3.2 Tenue à la lumière : (Résistance photochimique) | 18 |
| II.6.4 Propriétés électriques | 18 |
| II.6.5 Propriétés thermiques | 18 |
| II.7 Production et transformation du polychlorure de vinyle P.V.C | 18 |
| II.7.1 Stabilisants | 19 |
| II.7.2 Plastifiants..... | 19 |
| II.7.3 Pigments | 19 |
| II.7.4 Charges..... | 19 |
| II.7.5 Lubrifiants..... | 19 |
| II.8 Mise en œuvre..... | 19 |
| II.8.1 Extrusion -calandrage | 20 |
| II.9 Dégradation du PVC..... | 20 |

Chapitre III Dégradation des matières plastiques

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 22 |
| III.2 Définition de la dégradation..... | 22 |
| III.3 Dégradation des polymères | 23 |
| III.4 Différents types de dégradation..... | 23 |
| III.4.1 Dégradation thermique | 23 |
| III.4.2 Dégradation hydrolytique | 24 |
| III.4.3 Dégradation oxydante | 24 |
| III.4.4 Dégradation photochimique | 24 |
| III.4.5 Dégradation mécanique | 25 |
| III.4.6 Dégradation microbiologique (biodégradation)..... | 25 |
| III.5 Biodégradations des polymères | 25 |
| III.5.1 Classes des polymères biodégradables | 26 |
| III.5.1.1 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles | 26 |
| III.5.1.2 Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables..... | 27 |
| III.6 Mécanisme général de la biodégradation des polymères..... | 28 |
| III.6.1 Première étape ou dégradation primaire..... | 28 |
| III.6.2 Seconde étape ou biodégradation ultime..... | 28 |
| III.7 Acteurs et facteurs de la biodégradation..... | 29 |
| III.7.1 Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation..... | 29 |
| III.7.2 La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau..... | 29 |
| III.7.3 Microbiologie du milieu de biodégradation..... | 29 |
| III.8 Méthodes de mesure de la biodégradabilité des matériaux..... | 31 |
| III.8.1 Méthodes qualitatives..... | 31 |
| III.8.1.1 La méthode des «zones claires»..... | 31 |
| III.8.1.2. La méthode d'envahissement..... | 32 |
| III.8.2 Mesure de la biodégradation par voie aérobie en milieu liquide | 32 |
| III.8.2.1 méthode respirométrique | 32 |

Parité expérimental

Chapitre I Dégradation thermique du PVC

| | |
|--|----|
| I.1 Introduction | 34 |
| I.2 Dégradation thermique de PVC..... | 34 |
| I.2.1 Mode opératoire | 35 |
| I.2.2 Interprétation des résultats..... | 39 |
| I.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge..... | 40 |

Chapitre II Etude de la biodégradation du PVC

| | |
|--|----|
| II.1 Biodégradation de PVC..... | 47 |
| II.2.1 Méthode d'étude de la biodégradabilité | 47 |
| II.2 Matériels..... | 47 |
| II.2.1 Préparation des échantillons polymère..... | 47 |
| II.2.1.1 Préparation des pastilles..... | 47 |
| II.2.1.2 Préparation des films..... | 48 |
| II.2.2 Les micro-organismes..... | 48 |
| II.2.2.1 Préparation des suspensions bactériennes..... | 49 |
| II.2.2.2 Préparation de suspension fongique..... | 49 |
| II.2.3 Un inoculum de la boue activée..... | 49 |
| II.2.3.1 Préparation de l'inoculum de la boue activée..... | 49 |
| II.2.3.2 Préparation de milieu de culture | 50 |
| II.3 Les essais de croissances microbiennes | 50 |
| II.3.1 Résultat et discussions..... | 51 |
| II.4 Tests de biodégradation en milieu solide | 54 |

Liste des schémas

Partie bibliographie

| | |
|---|----|
| Schéma II.1 : Formule chimique du PVC..... | 13 |
| Schéma II.2 : Procédés de l'obtention du PVC | 14 |
| Schéma II.3 : Chloration de l'éthylène en dichlorométhane..... | 14 |
| Schéma II.4 : Pyroles du 1,2dichloroéthane..... | 14 |
| Schéma II.5 : Oxychloruration de l'éthylène catalysée par Cu Cl_2 | 14 |
| Schéma II.6 : Oxychloruration de l'éthylène catalysée par Cu Cl_2 | 14 |
| Schéma II.7 : Oxychloruration de l'éthylène catalysée par Cu Cl_2 | 14 |
| Schéma II.8 : Polymérisation radicalaire du PVC | 15 |
| Schéma II.9 : Dégradation thermique (thermolyse) du PVC | 20 |
| Schéma II.10 : Déshydrochloruration du PVC | 21 |
| Schéma II.11 : Coloration du PVC durant la déshydrochloruration..... | 21 |

Liste des tableaux

Partie bibliographique

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Les différents types d'adjuvants | 8 |
| Tableau II.1 : Illustre les propriétés du PVC rigide et du PVC souple..... | 17 |
| Tableau III.1 : La famille des biopolymères d'origine naturelle..... | 27 |

Partie expérimentale

Chapitre I Dégradation thermique de PVC

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Matériels et produits..... | 34 |
| Tableau I.2 : Perte de masse de PVC plastifié à température 150°C..... | 35 |
| Tableau I.3 : Perte de masse de PVC plastifié à température 180°C | 35 |
| Tableau I.4 : Perte de masse de PVC plastifié à température 200°C..... | 36 |
| Tableau I.5 : Perte de masse de PVC plastifié à température 225°C | 36 |
| Tableau I.6 : Perte de masse de PVC plastifié à température 280°C | 36 |
| Tableau I.7 : Perte de masse de PVC plastifié à température 360°C | 36 |
| Tableau I.8 : Perte de masse de PVC plastifié à température 400°C | 36 |
| Tableau I.9 : Perte de masse de PVC poudre à température 150°C..... | 36 |
| Tableau I.10 : Perte de masse de PVC poudre à température 180°C..... | 36 |
| Tableau I.11 : Perte de masse de PVC poudre à température 200°C..... | 36 |
| Tableau I.12 : Perte de masse de PVC poudre à température 225°C..... | 37 |
| Tableau I.13 : Perte de masse de PVC poudre à température 280°C..... | 37 |
| Tableau I.14 : Perte de masse de PVC poudre à température 360°C..... | 37 |
| Tableau I.15 : Perte de masse de PVC poudre à température 400°C..... | 37 |
| Tableau I.16 : Perte de masse de PVC plastifié à des différentes températures | 37 |
| Tableau I.17 : Perte de masse de PVC poudre à des différentes températures..... | 37 |

Chapitre II Etude de la biodégradation de PVC

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Perte de masse de film du PVC enfouis dans la boue activée | 55 |
| Tableau II.2 : Perte de masse des films du PVC enfouis dans le sol | 55 |

Listes des figures

Partie bibliographie

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire..... | 5 |
| Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel | 6 |
| Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel..... | 6 |
| Figure II.2 : Polymérisation en émulsion..... | 16 |
| Figure III.1 : Classement des polymères biodégradables..... | 26 |
| Figure III.2 : Mécanisme de biodégradation des polymères..... | 28 |
| Figure III.3 : Organisation générale d'une bactérie..... | 30 |
| Figure III.4 : Edifice tridimensionnel d'une enzyme..... | 31 |
| Figure III.5 : Zones claires autour des colonies ayant dégradé le PLA..... | 32 |

Partie expérimentale

Chapitre I Dégradation thermique du PVC

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : le four de type Heraeus | 35 |
| Figure I.2 : Matière première PVC sous forme poudre et tube PVC(plastifié)..... | 35 |
| Figure I.3 : Le changement de couleur de PVC poudre blanche pendant le chauffe..... | 35 |
| Figure I.4 : Histogramme de perte de masse en fonction de température de PVC plastifié..... | 38 |
| Figure I.5 : Histogramme de perte de masse en fonction de température de PVC poudre..... | 38 |
| Figure I.6 : Cinétique de la dégradation du PVC plastifié..... | 39 |
| Figure I.7 : Cinétique de la dégradation du PVC poudre..... | 39 |
| Figure I.8 : spectre IR du PVC poudre..... | 40 |
| Figure I.9 : spectre IR du PVC plastifié..... | 41 |
| Figure I.10 : spectre IR du PVC plastifié à T= 180°C..... | 42 |
| Figure I.11 : spectre IR du PVC poudre à T= 180°C..... | 42 |
| Figure I.12 : spectre IR du PVC plastifié à T= 280°C..... | 43 |

| | |
|---|----|
| Figure I.13 : Spectre IR du PVC poudre à T= 280°C..... | 43 |
| Figure I.14 : Spectre IR du PVC plastifié à T= 400°C..... | 44 |
| Figure I.15 : Spectre IR du PVC poudre à T= 400°C..... | 44 |
| Figure I.16 : Spectre IR de film de PVC avec le THF..... | 45 |
| Figure I.17 : Spectre IR du PVC film de PVC avec le cyclohexanone..... | 46 |

Chapitre II Etude de la biodégradation de PVC

| | |
|---|----|
| Figure II.1 : Préparation des pastilles de PVC poudre et plastifié | 47 |
| Figure II.2 : Préparation des films à partir de PVC poudre avec le THF et cyclohexanone..... | 48 |
| Figure II.3 : Préparation de l'inoculum de la boue activée..... | 49 |
| Figure II.4 : Manipulation de la biodégradations de polychlorure de vinyle | 50 |
| Figure II.5 : Croissance de staphylococcus sur tous les échantillons..... | 51 |
| Figure II.6 : Croissance de Escherichia sur tous les échantillons..... | 51 |
| Figure II.7 : Croissance de Pseudomonas sur tous les échantillons..... | 52 |
| Figure II.8 : Croissance d'Aspergillus niger sur tous les échantillons..... | 53 |
| Figure II.9 : Croissance de suspension de boue sur les tous les échantillons..... | 53 |
| Figure II.10 : L'enfouissement des films de PVC dans la bous activée et dans le sol..... | 54 |
| Figure II.11 : Histogramme de perte de masse des films de PVC enfouis dans la boue..... | 55 |
| Figure II.12 : Histogramme de perte de masse des films enfouis dans le sol..... | 56 |

Introduction générale

The image features the title 'Introduction générale' in a bold, sans-serif font. The text is rendered in a vibrant rainbow gradient, starting with purple on the left, transitioning through red, orange, yellow, green, and ending in blue on the right. The letters are three-dimensional, with a slight shadow cast beneath them, giving the impression of floating or standing on a surface. The background is plain white.

Introduction générale

Les polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leur grande résistance à la biodégradation. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception des produits, soit, en utilisant moins de substances nocives dans les matériaux, en réduisant les consommations de ressources non renouvelables ou en augmentant la valorisation des produits en fin de vie.

L'aggravation des problèmes de pollution dus aux déchets de polymères synthétiques non-biodégradables a encouragé le développement et l'utilisation des polymères biodégradables, qui sous l'action des organismes vivants (bactéries, champignons, levures, insectes, ...) ou de leurs produits de sécrétions vont se décomposer et disparaître [1].

Dans le cadre de ce mémoire, nous sommes intéressés au polychlorure de vinyle qui est un polymère thermoplastique, il est utilisé sous deux formes : l'une, rigide, correspond au polymère ne contenant qu'une faible proportion d'additifs, tandis que l'autre, souple, possède une teneur en plastifiant pouvant atteindre 50 %. Le PVC polymère est largement utilisé dans le monde industriel, il se classe en deuxième position après le polyéthylène. On le retrouve dans de nombreux secteurs tels que le bâtiment (fenêtres, canalisations, tubes et raccords), l'automobile (revêtements de tableaux de bord), les équipements électriques (gainage de câbles électriques), l'agroalimentaire (emballages), ainsi que le secteur médical (poches de sang, tubes de dialyse, gants hospitaliers, emballages de médicaments, prothèses artificielles,).

Le présent manuscrit comprend deux parties :

- Partie bibliographie est consacrée aux rappels sur les matières plastiques, généralité sur le polychlorure de vinyle et la dégradation des matières plastiques.
- La partie expérimentale dans laquelle nous abordons les différentes méthodes pour évaluer la dégradation thermique de polychlorure de vinyle poudre et plastifié, ensuite une caractérisation des échantillons préparés par IR, cette partie a été finalisée par une étude de la biodégradabilité de polychlorure de vinyle poudre et dégradé à 400°C par certains microorganismes, suivi d'une biodégradation des films de PVC enterrés dans le sol naturel et dans une boue activée.

Partie Théorique

Chapitre I

Généralité sur les matières plastique

1.1 Introduction

Les matières plastiques occupent une partie importante de la vie moderne. Voitures, ordinateurs, biberons, téléphones, vêtements, emballages; aucun aspect de nos sociétés n'a été épargné par les plastiques. Leurs versatilités en termes de propriétés physiques et formabilité unique, qui rend le mot plastique tellement approprié, les ont rendues ubiquitaires. Avec la diversification de leurs utilisations et la baisse de leurs prix, les matières plastiques deviennent le symbole de la disponibilité dans le consumérisme et donc l'objet inévitable de la conscience publique de l'issue environnementale. Les plastiques ou les polymères organiques sont aujourd'hui la troisième composante de la science des matériaux avec les métaux et les céramiques. Leurs productions ne cessent d'augmenter. L'une des plus attractives propriétés de plusieurs structures polymériques est leurs caractéristiques mécaniques spécifiques [2].

1.2 Définition des matières plastiques

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulé. La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organiques ou semi-organique à caractère résineux, résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de polymérisation [3].

1.3 Préparation des matières plastiques

Le plastique prêt à l'emploi est souvent constitué de longues chaînes carbonées. Ils sont en générale dérivés de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon). Les matières plastiques sont synthétisées par polymérisation de monomères ou de pré-polymères :

La polymérisation est un processus important dans l'industrie car les polymères en résultant doivent présenter les propriétés souhaitées, notamment la durabilité, l'inertie chimique vis-à-vis de nombreux produit, l'élasticité, la transparence et les résistances mécaniques et thermiques. Il existe deux catégories de polymérisations [4] :

1.3.1 Les polymérisations par étapes

Faisant appel à des polycondensations (conduisant par exemple aux polyamides, la réaction se fait par élimination de molécules simples surtout l'eau) ou à des polyadditions (pour produire par exemple les polyuréthanes).les polymères obtenus contiennent souvent des hétéroatomes caténaire tels les polyamides avec l'atome d'oxygène.

1.3.2 Les polymérisations en chaîne

Concernent essentiellement les monomères vinyliques qui conduisent à des polymères constitués d'enchaînement (-c-c-).suivant le type du centre actif distingue les polymérisations :

- ❖ **Radicalaire** : Comprend trois étapes élémentaires, à savoir l'amorçage, la propagation et la terminaison. L'amorçage consiste en la création des centres actifs, par réaction d'un radical primaire issu par exemple de la décomposition thermique ou photochimique d'un amorceur sur une première molécule de monomère. La croissance de la chaîne polymère se fait alors par additions successives de molécule de monomères sur une macroradical en croissance. Enfin les macroradicaux disparaissent deux par deux lors des réactions de terminaison par couplage ou dismutation.
- ❖ **Cationique** : Les centres actifs sont des carbocations (polymérisation des oléfines) ou des cations issus d'hétéroatomes (polymérisation des hétérocycles).ces centres actifs sont des électrophiles.
- ❖ **Anionique** : Les centres actifs sont des anions. La réaction de base est une attaque nucléophile de l'anion sur le monomère. Les monomères impliqués sont des oléfines et des hétérocycles.
- ❖ **Coordinative** : Dans ce cas le centre actif est un complexe de coordination entre le monomère et un atome de métal de transition tel le titane ou le zirconium.

Il existe quatre procédés de préparation des polymères : polymérisation en masse, en solution, en suspension et en émulsion. Exemple : les polymères thermoplastiques PE, PVC et PS peuvent être synthétisés par ces quatre méthodes de polymérisation [5].

I.4 Recyclage des matières plastiques

Les motivations pour recycler au sens large les matières plastiques incluent des raisons écologiques, la demande des consommateurs, la législation et un coût réduit par rapport aux matières neuves. Le développement de l'intérêt pour l'environnement et la réduction de la capacité des sites d'enfouissement ont suscité un programme de recyclage des matières plastiques dans la plupart des pays développés depuis plus d'une dizaine d'années [6].

Le recyclage des matières plastiques est un challenge car il existe une dizaine de familles de polymères qui contiennent chacune des centaines de grades différents, pures ou en mélangés. De plus, ces polymères contiennent très souvent des additifs (anti-UV, antistatiques, retardateurs de flamme, colorants, pigments, charges, etc.). L'industrie du recyclage des plastiques est en pleine croissance. Toutefois dans les faits, toutes les matières plastiques ne sont pas concernées par ce type de

valorisation [7]. En effet, certaines sont également valorisées par voie énergétique. Deux procédés de recyclage existent :

- ❖ **le recyclage mécanique** : qui consiste à transformer des déchets. Les déchets en matières plastiques sont lavés, broyés et refondus pour devenir des granulés ou des produits finis. Il ne modifie pas la structure chimique des plastiques ;
- ❖ **le recyclage chimique** : qui consiste à traiter les déchets par une technique de décomposition. Les polymères sont décomposés et on retrouve parfois les monomères de départ [8]. Il faut distinguer deux types de recyclage :
- ❖ **le recyclage en boucle** : la matière provenant d'un produit est réutilisée dans la fabrication du même type de produit ;
- ❖ **le recyclage en cascade** : la matière provenant d'un produit est recyclée dans la fabrication d'un produit différent [9].

1.5. Classification des polymères

1.5.1. Selon leur origine

On peut les classer en trois catégories :

1.5.1.1. Les polymères naturels

Sont issus des règnes végétal ou animal, leur importance est Considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille polysaccharides (Cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc[10].

1.5.1.2. Les polymères artificiels

Sont obtenus par modification chimique de polymères Naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; l'ester cellulosique (nitrocellulose, Acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

1.5.1.3. Les polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Leur variété est extrême et ce sont eux qui seront le plus souvent considérés par la suite [11].

1.5.2. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories

1.5.2.1 Les polymères de grande diffusion: appelés (polymères de commodité)

Dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenu emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable [10].

1.5.2.2 Les polymères techniques : Ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour de nombreuses applications ; les polyamides, les poly acétals... font partie de cette famille.

1.5.2.3 Les polymères spéciaux(ou polymères de fonction)

Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour application particulière. C'est dans cette catégorie se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

Tous les spécialistes ne donnent pas la même définition à chacune de ces catégories même s'ils s'accordent sur les termes.

1.5.3 Selon leur structure (dimensionnalité)

Polymères peuvent encore être classés en trois catégories [12] :

1.5.3.1 Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation des monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure I. 1) chaînes polymères sont constituées de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molarité ;

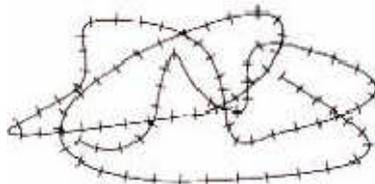


Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire [12].

1.5.3.2 Les polymères bidimensionnels

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...); dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnelles, d'épaisseur comparable à celle molécules simples (figure 1.2).

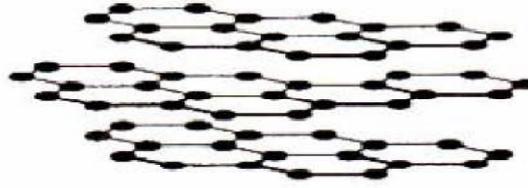


Figure I.2: Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite[12].

1.5.3.3 Les polymères tridimensionnels

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté sur la (figure 1.3)[12].

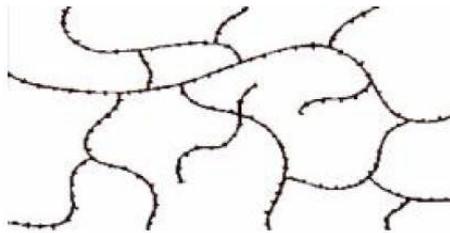


Figure I.3: Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel [13].

1.5.4 Selon leurs propriétés thermomécaniques

Une autre propriété qui est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [8].

- ❖ **Les thermoplastiques** : sont malléables et fusibles à des températures élevées. Les plus courants sont le polyéthylène, le plexiglas, les textiles de type nylon. Chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent [14].
- ❖ **Les thermodurcissables** : se solidifient à des températures élevées et gardent leurs formes lorsque Celle-ci décroît. Les plus utilisés sont le polyuréthane, les résines phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés [14].

- ❖ **Les élastomères** : ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenter leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante [15].

1.6 Les additifs

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [16].

1.6.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est à dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types de stabilisants [17]:

1.6.1.1 Les antioxydants

Ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxydent et enfin des groupements hydro peroxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxyde pour donner des Hydro peroxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en les transformant en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.

1.6.1.2 Les antilumières

Ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur.

1.6.2 Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des polymères. Il en existe une grande diversité, que l'on peut classer par leur mode d'action [17] :

- **Les modificateurs de propriétés mécaniques** : qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants... etc.).
- **Les additifs de mise en œuvre** (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agent de réticulation... etc.).
- **Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère** : (Antistatique, lubrifiants... etc.) [18].

Le Tableau 2 regroupe les principaux additifs ajoutés aux polymères thermoplastiques.

| Types d'adjuvants | Fonctions | Nature | Polymères les incorporant |
|----------------------|--|---|--|
| Réticulant | Modifier la structure | Anhydrides phtaliques, polyamides aliphatiques, sels de zirconium, dérivés d'étain. | Polyesters silicones, PEhd |
| Gonflants | Augmenter la structure cellulaire | Azodiocarbonamides, CO ₂ , Pentane, fluorocarbures | PSE |
| Solvants | Faciliter l'enduction | Toluène, xylène, phthalate de diméthyle, cyclohexane, éthanol | PVC cellulosiques |
| Anti-UV | Retarder la dégradation photochimique | Benzophénone, complexe organométallique | Tous |
| Antistatique | Diminuer l'énergie électrostatique | Alkylphénol, alkylsulfonate, dérivés aminés. | Styréniques, Vinyliques, oléfiniques |
| Fongicides | Augmenter la résistance aux micro-organismes | Dérivés organiques d'étain, dérivés halogénés du phénol. | Vinyliques, polyesters |
| Lubrifiants internes | Faciliter le moulage | Oléamine, acide palmitique, stéarate de butyle. | PE, PP, vinyliques, styréniques |

Tableau I.1 : Les différents types d'adjuvants ajoutés en faible proportion dans le polymère [19]

1.6.3. Les plastifiants

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères et occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère [20].

Un plastifiant doit remplir deux conditions élémentaires :

- il doit être miscible avec le polymère considéré. En d'autres termes, il doit être solvant de ce polymère ;
- il doit avoir une température de transition vitreuse inférieure à celle du polymère considéré [21].

1.6.4. Les charges

Sont désignées par « charges » toutes substances inertes ajoutées à un polymère dans le but de modifier les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, et d'améliorer l'état de surface ou de réduire le prix de revient (du produit fini). Il s'agit généralement de substances minérales (principalement des carbonates de calcium) mais elles peuvent parfois être également végétales [22], [23]. En général, les charges minérales permettent une amélioration des propriétés diélectriques, par un effet « barrière » au transport des charges électriques ou aux arborescences électriques, ainsi qu'une augmentation du transfert thermique. Ce dernier permet d'améliorer une bonne tenue en température du matériau en augmentant sa conductivité thermique [24].

1.7 Propriétés des polymères

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes, dont leur domaine d'utilisation qui sont très large et très varié.

1.7.1. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des polymères sont, comme les métaux, reliées au coefficient de dilatation linéique et la conductivité thermique. Le coefficient de dilatation linéique est fonction du type de liaisons qui assurent la cohésion de l'ensemble des atomes ou des molécules du matériau, et il sont autant plus élevées que l'intensité des liaisons est plus faible. Si les polymères sont partiellement cristallisés, leurs macromolécules sont très rapprochées, mais la cohésion du polymère n'est due qu'à des liaisons de faible intensité (liaison de Van der Waals ou ponts hydrogène). Si par contre, les polymères amorphes, ramifiés ou réticulés, leurs macromolécules ont peu de points de contact et la cohésion totale en est diminuée. Les coefficients de dilatation linéique des matériaux polymériques sont par conséquent bien plus élevés que ceux des métaux. La conductibilité thermique des polymères

est relativement faible. Cette caractéristique rend les matières plastiques intéressantes quand on les utilise comme isolants thermiques [25].

1.7.2. Propriétés électriques

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [25].

On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

1.7.3 Propriétés mécaniques

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de dimensionner correctement les pièces de structures, afin d'assurer une bonne résistance mécanique et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [26].

1.8 Mises en forme des polymères

Une fois synthétisés, les polymères se présentent sous forme de poudres ou granulées, prêtes à être transformés en demi-produits ou en produits finis. Il existe également de nombreux procédés de transformation adaptés à la nature du polymère à mettre en œuvre et à la forme finale souhaitée :

- **Injection** : ce procédé permet de donner aux matières plastiques une fois ramollies la forme – simple ou complexe - du moule dans lequel elles ont été injectées ; exemples : palettes, coques de télévisions, boîtes, pots, tableaux de bord, ...
- **Extrusion** : cette méthode permet de fabriquer des produits en continu ; exemples : profilés, tubes, films, feuilles, sacs, plaques,....
- **Extrusion-soufflage** : les matières plastiques extrudées cette fois en discontinu (préformes) sont ensuite soufflées dans un moule pour en prendre la forme ; exemples : bouteilles, flacons, bidons, réservoirs, conteneurs,....

- **Rotomoulage** : La matière plastique en poudre est introduite dans un moule clos puis est centrifugée sur les parois chaudes. On obtient par cette méthode des corps creux de gros volume ; exemples : cuves, réservoirs, conteneurs, ...
- **Expansion** : le moussage ou expansion des polystyrènes et des polyuréthanes permet de fabriquer des produits alvéolaires ; exemples : calage, sièges automobiles, ameublement, cassettes, ...
- **Compression** : cette méthode sert à mettre en forme les polymères thermodurcissables ; exemples : pièces plates (vaisselle, accessoires électriques,...).
- **Calandrage** : ce procédé permet d'obtenir des produits plats de grande largeur par laminage de la matière plastique entre plusieurs séries de rouleaux ; exemples : feuilles, plaques, films, sols plastiques.
- **Enduction** : couplée au calandrage, cette méthode permet de déposer une résine plastique sur un support continu (papier, carton, tissu) en décoration ou en protection ; exemples : revêtement de sols, de murs, mobilier, ...
- **Thermoformage** : après avoir été ramollis sous la chaleur, les demi-produits thermoplastiques (plaques ou feuilles) sont emboutis sur une forme ; exemples : gobelets, pots de yaourts, cuves [27].

1.9 Applications des polymères

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres;
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites ;
- les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques [28].

Chapitre II

Le polychlorure de vinyle

II.1 Historique

Les matières plastiques sont des composés principalement des macromolécules, qui ont la propriété de se modeler facilement. On leur donne les formes souhaitées par extrusion, moulage, coulage ou filage. Les matières plastiques peuvent être naturelles (cellulose, cire, caoutchouc) ou synthétique.

Elles peuvent être classées en deux catégories :

Les thermodurcissables durcissent à la chaleur, et les thermoplastiques qui ramollissent à la chaleur. Les macromolécules qui les composent peuvent être linéaires, ramifiées ou réticulées [29].

En 1909 l'américain Léo Hendrik Baekeland fut le premier à fabriquer une forme de Bakélite, à partir des dérivés phénolique et de formol [30].

L'arrivée des plastiques a beaucoup simplifié la manipulation de plusieurs choses, il a remplacé les bouteilles de verre cassables, le bois dans la construction de nos meubles et maintenant, même nos pots sont en PVC. Ce dernier est l'un des polymères les plus anciens au monde [31].

En 1912, un chimiste Allemand, Fritz Klatt, décida d'essayer d'en faire quelque chose, et fut réagir de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique (HCl). Cette réaction produit du chlorure de vinyle.

En 1913, les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste Allemand Fritz Klatt [32].

En 1926, un chimiste Américain, Wald Semons travaillait à B.F. Goodrich quand il inventa de son côté le PVC .mais contrairement à ses prédécesseurs il lui parut que ce matériau ferait un très bon rideau de douche. Lui et ses patrons de B.F. Goodrich déposèrent un brevet sur le PVC aux états unis (les chefs de Klatt n'avaient apparemment jamais déposé de brevet en dehors de l'Allemagne). Des tonnes de nouvelles applications furent trouvées pour ce merveilleux matériau waterproof, et le PVC fut cette fois ci un grand succès [30].

II.2 Définition du PVC

Le poly (chlorure de vinyle) dont le symbole international PVC d'écoule l'appellation anglaise (PVC) [33], est une poudre blanche [34]. Thermoplastiques [33,34], inodore, insoluble et inflammable [34]. Composé de carbone d'hydrogène et de chlore, le carbone et l'hydrogène proviennent de pétrole (43%), tandis que le chlore est originaire de sel (57%) [33].

Le PVC, c'est un produit solide très dangereux en raison notamment de ses propriétés concérogènes : l'inhalation de vapeur de PVC susceptibles de provoquer de lésions osseuses et angioneurotiques et d'induire certains cancers (angiosarcomes) notamment du foie [35].

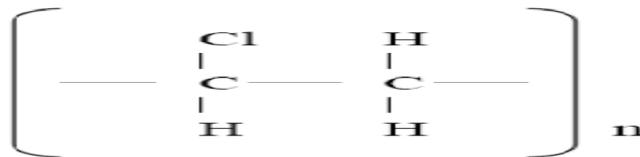
Le PVC utile car il résiste a deux choses que les autres polymères détestent : l'eau et le feu. Du fait de sa résistance à l'eau il est utilisé pour faire des imperméables et des rideaux de douche, et bien sur des tuyaux d'eau. Il résiste au feu parce qu'il contient des atomes de chlore, quand on essaye de brûler le PVC, les atomes de chlore sont relâchés et ils inhibent la combustion [30].

II.3 Structure du PVC

La structure de PVC est une chaîne hydrocarbonée avec un atome de chlore lié alternativement à un atome de carbone sur deux.

Le PVC n'est pas totalement amorphe, vu qu'il présente des zones microcristallines basées sur la configuration syndiotactique, dont le taux dépend de la température de polymérisation qui peut atteindre jusqu'à 20% de l'ensemble structural [36].

La formule structurale de base et la suivante [37]:



Il existe deux puissantes forces de cohésion dans le PVC dues en grandes parties aux moments de dipôle exercés par les atomes de chlore, cette polarité rend le PVC incompatible avec les hydrocarbures non polaires par contre celle-ci rend de polymère soluble dans les solvants fortement polaires (par exemple les hydrocarbures chlorés) [34].

On distingue, habituellement le PVC non plastifié, qu'on appelle « PVC rigide », du PVC plastifié qui contient une grande quantité de plastifiant et qu'on appelle « PVC souple » [38].

II.4. Préparation du PVC

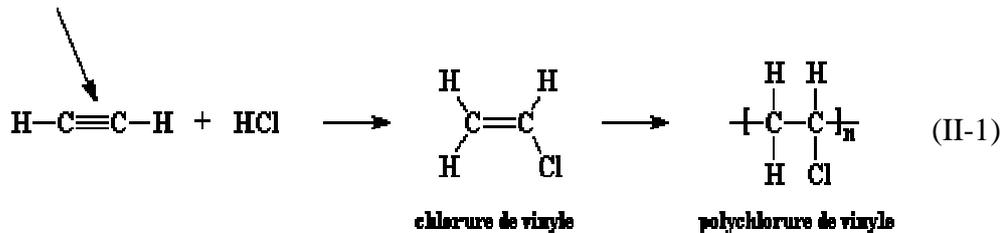
Le chlorure de vinyle (CH₂-CHCl) est un gaz [39] a T = -14 °C, qui peut être produit par addition de (HCl) sur l'acétylène [39,40].

On l'obtient par des procédés classiques suivants [39].

II.4.1 D'acétylène

La réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène [40,41], se fait par voie sèche soit par voie humide, avec l'acide en solution, dans les deux cas en présence de catalyseurs appropriés (sels de Hg, d'étain, Cu, AlCl_3 ...) comme la réaction suivante [41].

acétylène restant du fiasco des
lampes à acétylène



II.4.2 D'éthylène

Ilya deux réactions :

a. Chloruration de l'éthylène en dichloréthène [40,42].



Suivie d'une pyrolyse du 1,2 – dichloroéthane [40].



La production d'acide chlorhydrique peut être utilisée pour réagir avec de l'acétylène dans un procédé mixte acétylène- éthylène [42]

b. Oxychloruration de l'éthylène : catalysée par Cu Cl_2 [39].

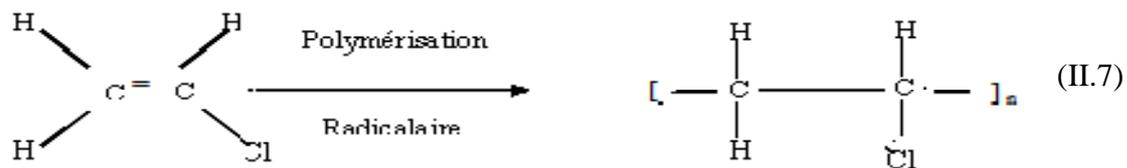


II.5 Polymérisation du PVC

II.5.1 Définition

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres, pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur. Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymères. Lorsque la polymérisation s'effectue en présence des mélanges de monomères différents, on réalise une copolymérisation, qui conduit à des copolymères [42].

La réaction de polymérisation de PVC monomère par voie radicalaire [43] a formé soit par des photons (énergie lumineuse), soit par des électrons, soit par des catalyseurs [42]



La polymérisation de PVC est aujourd'hui pratiquée selon quatre méthodes.

a-Polymérisation en suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo –soluble) est dispersé sous forme des gouttelettes dans un milieu dispersant (eau + colloïde protecteur) [43], de 10 à 100 μm de diamètre [42]. En fin de polymérisation, on le retrouve pour une large part sous forme de PVC plastifié [43].

b. Polymérisation en masse

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant.

- Un initiateur organo – soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère.

Le PVC insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Ce procédé comporte deux étapes :

- Une étape de prépolymérisation dans laquelle environ 10% du monomère est polymérisé dans des conditions spécifiques, pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies.

- Une étape de polymérisation au cours de laquelle des grains de (semence) sont transférés dans le réacteur principal ou sont ajoutés au monomère et des initiateurs, la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux. Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le chlorure de vinyle est tamisé [42]. Il se présente sous forme des grains de 120 à 150 μm de diamètre moyen [43,44]. Ce procédé conduit à un polymère très pur [41,42,44].

c. Polymérisation en émulsion

Ce procédé est le plus ancien [42]. La réaction a lieu en milieu aqueux ou le monomère est maintenu en émulsion à l'aide des agents tensioactifs [40,43] du type savon [43]. La Polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieure des micelles (agrégats des molécules de tensioactif en milieu alcalin). Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée des particules des dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm appelée latex [41,43]. Après séchage dans des sècheurs atomiseurs (cémosphères) de faible diamètre (10 à 100 μm), qui peuvent être classifiées et broyées [43].

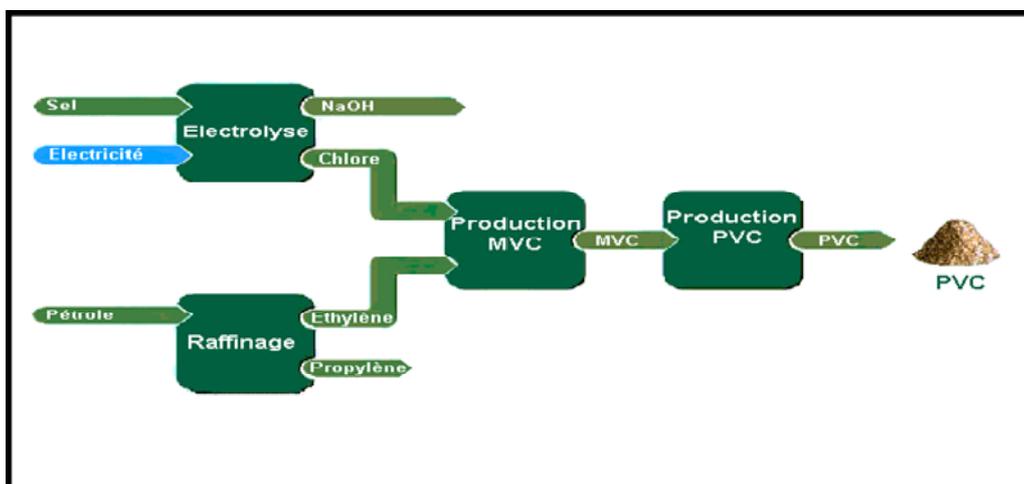


Figure II.2 : Polymérisation en émulsion [45]

d. Polymérisation en solution

Dans une réaction de polymérisation en solution, les molécules monomères sont ajoutées dans un solvant inerte [40,41,44] dont la température d'ébullition coïncide avec la température souhaitée ou requise pour la polymérisation. Une partie du solvant s'évapore pendant les processus de polymérisation, ce qui permet un bon dégagement thermique lors de la réaction [41].

II.6 Propriétés du PVC

II.6.1. Propriétés mécaniques

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse, il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température (-10 °C) [41].

Tableau II.1 : Illustre les propriétés du PVC rigide et du PVC souple [41].

| Propriétés | Unités | PVC rigide | PVC souple |
|------------------------------------|-------------------|-------------|------------|
| Masse volumique | g/cm ³ | 1,36 | 1,16 -1,35 |
| Module d'élasticité | M Pa | 2700 - 3000 | 25 -1600 |
| Contrainte à la rupture | M Pa | 50 - 60 | 8- 25 |
| Allongement à la rupture | % | 10 - 50 | 170 - 400 |
| Allongement à la rupture | % | 4 - 6 | / |
| Température de transition vitreuse | °C | 80 | -50-80 |

II.6.2 Propriétés physiques

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15% [46]. La masse volumique du PVC est de l'ordre de 1.38g/cm³. Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau. Sa masse moléculaire moyenne du PVC est généralement donnée par la «valeur K». Lorsque la valeur K augmente, la résilience, la stabilité dimensionnelle à chaud et la résistance au fluage augmentent alors que la transformation devient plus difficile [46].

II.6.3 Propriétés chimiques

II.6.3.1 Résistance aux agents chimiques

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance

primordiale. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés).

II.6.3.2 Tenue à la lumière : (Résistance photochimique)

Compte tenu des précautions spéciales prises au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [47].

II.6.4 Propriétés électriques

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence [48].

II.6.5 Propriétés thermiques

- **Conductivité thermique** : Elle est d'environ $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- **Capacité thermique massique** : Elle est d'environ $1\,046 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- **Pouvoir calorifique** : Il est de 17 kJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- **Coefficient de dilatation linéique** : Il est d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ à $8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les PVC

Non plastifiés et moins significatif pour les PVC plastifiés.

- **Température de ramollissement Vicat** : La température de ramollissement Vicat pour les PVC non plastifiés se situe entre 65 et $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour des mélanges de PVC et de PVC chloré, elle peut atteindre des valeurs supérieures à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
- **Température de fléchissement sous charge** : Elle ne s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de 55 à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ selon les formulations et peut atteindre $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pour celles contenant du PVC chloré [45].

II.7 Production et transformation du polychlorure de vinyle P.V.C

L'utilisation variée du PVC repose sur des propriétés intéressantes du polymère qui peut être fabriqué sur mesure grâce au procédé de transformation et à l'ajout d'additifs. C'est pourquoi il existe une grande quantité de types de PVC aux propriétés diverses. Les propriétés mécaniques du PVC peuvent varier d'une extrême rigidité à une très grande souplesse par l'addition contrôlée de plastifiants. L'ajout de toutes sortes de pigments permet de colorer le PVC [49].

II.7.1 Stabilisants

Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou du zinc. Autrefois, on utilisait également le cadmium mais celui-ci a été remplacé en raison de sa toxicité. A l'heure actuelle, on utilise également des stabilisants organiques dans certaines applications. Les Co-stabilisants augmentent encore davantage la stabilité du PVC[50].

II.7.2 Plastifiants

Le principal rôle des plastifiants est de diminuer la température de transition vitreuse (T_g) du PVC par une diminution des forces d'interactions entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Il en résulte l'obtention d'un matériau présentant un comportement souple à température ambiante[38]. Les plastifiants les plus utilisés dans le PVC sont des esters organiques à haut point d'ébullition comme les phtalates, les adipates et les organophosphates [50].

II.7.3 Pigments

Certains pigments sont toxiques (surtout ceux contenant des métaux lourds) et leur utilisation est dès lors réglementée dans la législation nationale et internationale. Ils ne se dégagent pas du PVC en cas d'utilisation normale ou sous l'action des conditions atmosphériques.

II.7.4 Charges

Les charges sont utilisées pour réduire le prix de revient du PVC, augmenter sa résistance au feu et renforcer certaines propriétés physiques. Les charges les plus utilisées sont la craie, le talc et la dolomite. Ces charges ne présentent aucun danger pour la santé et l'environnement [51].

II.7.5 Lubrifiants

Les lubrifiants facilitent la transformation du PVC et contribuent à ce que ce dernier n'adhère pas aux surfaces de contact métalliques des machines. Il s'agit de cires organiques, d'alcools gras, d'acides gras, d'esters ou de sels métalliques. Ils ne présentent aucun risque pour la santé et n'interviennent qu'à très faibles concentrations dans le PVC [52].

II.8 Mise en œuvre

Dans le cas du PVC, le comportement des matériaux mis en œuvre est dominé par des problèmes de rhéologie des polymères fondus et de gélification. De plus, la température de transition vitreuse T_g (voisine de 80 °C pour le PVC non plastifié) et la température de

décomposition thermique (très variable suivant les formulations et les conditions opératoires), interviennent directement. La gélification est une prise en masse et une homogénéisation sous une forme donnée de la matière transformée. La cohésion qui caractérise la gélification est assurée par l'enchevêtrement et la polarité des chaînes. De la même façon, il faut signaler que la technique des poudres, qui est applicable à un certains nombres de matières thermoplastiques, peut être utilisée avec le PVC plus ou moins plastifié, sous forme d'une pâte appelée plastisol [53,54] , le PVC se prête à de nombreuses techniques de mise en œuvre par exemple :

II.8.1 Extrusion -calandrage

Cette méthode est prête à la fabrication de feuilles et de plaques. Des produits plats de plus grande largeur (feuilles, plaques en PVC, crêpes) sont obtenus par calandrage d'un matériau thermoplastique ou élastique entre des cylindres peut-être chauffants. Cette opération est par exemple utilisée pour fabriquer des revêtements de sols.

II.9 Dégradation du PVC

est une réaction organique diminuant la richesse en carbone d'une molécule. Elle résulte en générale par un changement indésirable des propriétés (mécaniques, électriques et optiques) [55].

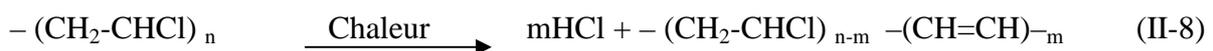
La dégradation commence par une réaction d'initiation sur des points faibles de la structure des polymères (ramification [56], insaturation [57], groupe oxydes [58]). Il existe deux types de dégradation de PVC [42] :

- ✓ La dégradation thermique (thermolyse).
- ✓ La dégradation par la lumière (photolyse).

a. Dégradation thermique (thermolyse)

Le PVC appartient aux polymères qui se dégradent sous l'influence de la chaleur. Il dégage l'acide chlorhydrique comme produit volatil.

Le mécanisme général est le suivant :



Les manifestations fondamentales de la destruction thermique du PVC sont:

La déshydrochloruration (DHC), l'oxydation, la réticulation et la coloration, l'élimination d'HCl, se produit à des stades en série d'alkyl actifs (réaction de zip). Les polymères sont formés à des longueurs variées [59].

La dégradation thermique de PVC est causée par des structures irrégulières qui créent des atomes de chlore labiles. Un départ d'HCl, est observé dès que les polymères sont chauffés à 80°C, alors que sa température de transformation est généralement comprise entre 120-180°C domaine qui est en dessus de sa température de fusion [60].

b. Déshydrochloruration du PVC

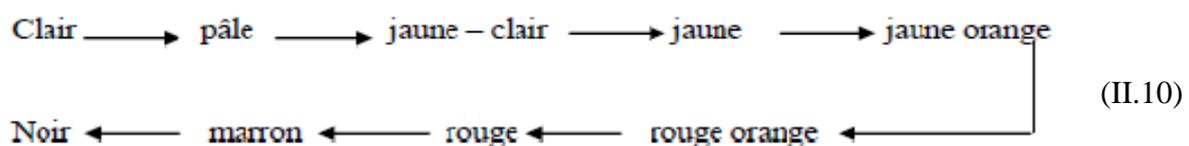
Sous l'effet de lumière, le cisaillement, à la chaleur voisine de 160°C. Le PVC se décompose en libérant de chlorure d'hydrogène HCl. Simultanément ce procédé de dégagement rapide d' HCl, provoque l'apparition de plusieurs autres atomes de chlore labiles et par conséquent un dégagement d' HCl de molécule du PVC par une réaction en chaîne, s'accompagnant éventuellement de doubles liaisons conjuguées. Ce qui se traduit par un changement successif de la couleur du polymère [61].

La réaction est comme suit [42].



- **Coloration du PVC durant la déshydrochloruration**

La coloration du PVC, se produit lorsque la longueur de séquences polyéniques conjuguées dépasse cinq unités, et la couleur devient de plus en plus intense avec l'augmentation du dégagement d' HCl, le changement de la couleur évolue comme suit [42]:



Chapitre III

Dégradation des matières plastiques

III.1 Introduction

La production des matières plastiques s'est élevée à près de 169 millions de tonnes dans le monde en 2003. Ces matières plastiques sont utilisées sur une période de temps très réduit et génèrent rapidement un volume de déchets important. Malgré un développement considérable des filières de gestion des déchets, leur traitement et leur élimination posent encore de nombreux problèmes.

Plusieurs types de valorisation des déchets de matières plastiques sont envisagés :

- La valorisation matière par recyclage ou régénération permet la réutilisation réversible de la matière plastique issue de déchets. Toutefois des produits recyclés présentent une qualité inférieure à celle des produits de départ.
- La valorisation chimique : Cette valorisation consiste à décomposer les macromolécules constitutives des polymères en matières premières réutilisables.
- La valorisation énergétique : Les déchets plastiques possèdent un pouvoir calorifique important et peuvent donc être valorisés par incinération avec récupération d'énergie. Cette valorisation peut présenter certains inconvénients comme la génération de polluants dans les fumées.
- La biodégradation : Cette voie consiste à dégrader des matières plastiques une fois leur fonction remplie et ne s'applique qu'à une gamme particulière de matières des polymères biodégradables.

Cette voie qui implique l'utilisation des polymères biodégradables intéresse de plus en plus les industriels, plus particulièrement l'industrie de l'emballage à cause de la durée de vie très courte et des exigences spécifiques liées au cahier de charges de leurs produits [62].

III.2 Définition de la dégradation

La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau ; ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (masse molaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux qui se déroule en une ou plusieurs étapes ». Le terme dégradation rassemble donc les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine [63].

III.3 Dégradation des polymères

La durabilité des matériaux ou la constance de performance durant leur cycle de vie dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini. Un domaine où la température, les contraintes mécaniques et les agents physicochimiques comme l'oxygène et les radiations jouent un rôle central et très complexe [64,65].

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc.

III.4 Différents types de dégradation

Lorsqu'un polymère est en cours de dégradation, les unités monomères peuvent subir une agression de toute espèce réactive mais, en général on ne considère que celles résultant de l'exposition du polymère à un milieu naturel comme par exemple l'eau, l'oxygène, la température, la lumière, ... ainsi que toute combinaison entre d'où la multiplicité des types de dégradations dont on distingue [66]:

III.4.1 Dégradation thermique

La dégradation thermique revient à l'évolution de la structure chimique liée à l'exposition des polymères à des températures élevées conduisant souvent à la diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire [67].

➤ Classification des réactions de la dégradation

La dégradation thermique des polymères peut suivre deux principaux chemins : la rupture des groupements et la dépolymérisation. Il y a deux types de réaction de dépolymérisation.

- **Dépolymérisation par rupture de la chaîne principale pour donner de monomères:**

Cette réaction est généralement rencontrée dans le cas des polymères formés à partir des alcènes 1,1-disubstitués et certains monomères cycliques. Dans le cas des poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du poly (α -méthyl-styrène), la dépropagation donne à 100% le monomère. D'autre part, dans le cas où la structure du polymère et la réactivité du radical favorise le transfert, l'abstraction de l'hydrogène se fait le long de la chaîne à différents points pour donner un dimère, trimère, etc., et la réduction du poids moléculaire suite au transfert intramoléculaire.

- **Réaction de ramification** : La dégradation peut aussi être associée à la réaction de groupements de ramification attachés à la chaîne principale qui réalisent deux types de réactions :
- **L'élimination** d'une partie ou toutes les ramifications pour libérer un produit volatil à bas point de vaporisation tels que le PVC et le poly (isobutyl acrylate) [68], qui se décomposent pour produire du chlorure d'hydrogène et de l'isobutène, respectivement.
- **La cyclisation** : Ce procédé fait intervenir une réaction entre les groupements avec ou sans perte de petites molécules. Les polymères contenant une cyclisation par réarrangement pour former un hexa-cycle contenant l'atome d'azote. Cependant, dans le cas des acides polyacryliques (**PAA**) le même phénomène se produit avec libération de la molécule d'eau [69].

III.4.2 Dégradation hydrolytique

Comme son nom l'indique c'est une dégradation par H₂O réservée principalement aux polymères possédant des hétéro-éléments dans la chaîne principale : polyesters, polyamides, polyéthers, ...etc. elle est due à l'existence d'équilibres pour les réactions de polymérisation par étapes correspondantes. La vitesse de cette dégradation est liée à la nature des substituants de la fonction hydrolysable, à la température, à la valeur du pH et à la concentration de l'eau dans le système, ainsi les polysaccharides peuvent être rapidement dégradés en milieu acide et la cellulose peut être dégradée jusqu'à l'état de glucose.

III.4.3 Dégradation oxydante

Elle est à l'origine de la limitation principale à l'utilisation à long terme de plusieurs familles de polymère. L'oxygène atmosphérique et surtout l'ozone O₃ sont susceptibles de réagir avec les liaisons C-H des atomes de carbones tertiaires. La dégradation oxydante induit une modification de la matière et ainsi des propriétés mécaniques et physiques du plastique, par exemple un plastique dur peut devenir comme un verre.

III.4.4 Dégradation photochimique

La lumière est un risque majeur de la dégradation chimique menant à la modification visuelle et à terme une perte quasi-totale de la matière. Les matières plastiques sont toutes susceptibles de posséder des défauts chromophores prêts à réagir avec une énergie lumineuse selon la nature des rayonnements, leur interaction avec la matière est plus ou moins

importante les ultraviolets sont les plus redoutés car leur énergie est suffisante pour entraîner la scission de la chaîne macromoléculaire.

III.4.5 Dégradation mécanique

Les manipulations inadaptées des matériaux sont à l'origine de la majorité des dégradations mécaniques. Leurs effets sont : l'apparition de rayures, d'enfoncement, de manque de déformations,....etc.

III.4.6 Dégradation microbologique (biodégradation)

C'est une dégradation causée par une activité biologique, particulièrement par action enzymatique. La biodégradabilité signifie pour les matériaux exposés à un environnement naturel, la perte des propriétés mécaniques et des modifications chimiques. Deux modes de dégradation sont à citer : abiotique (dégradation due à l'oxygène, l'eau, le soleil,...) et biotique (dégradation due aux micro-organismes). La plus part de ces matières plastiques couramment utilisées ne se dégradent pas (ou très lentement) sous l'action des micro-organismes [70].

III.5 Biodégradiations des polymères

La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂ et ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique.

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

Conditions aérobiques :



Conditions anaérobiques :



Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux [71, 72]:

III.5.1 Classes des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

III.5.1.1 Polymères biodégradables issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le polyéthylène téréphtalate (PET) modifié, le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques. Dans cette catégorie, sont placés les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tel que le polyéthylène, avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose [73].

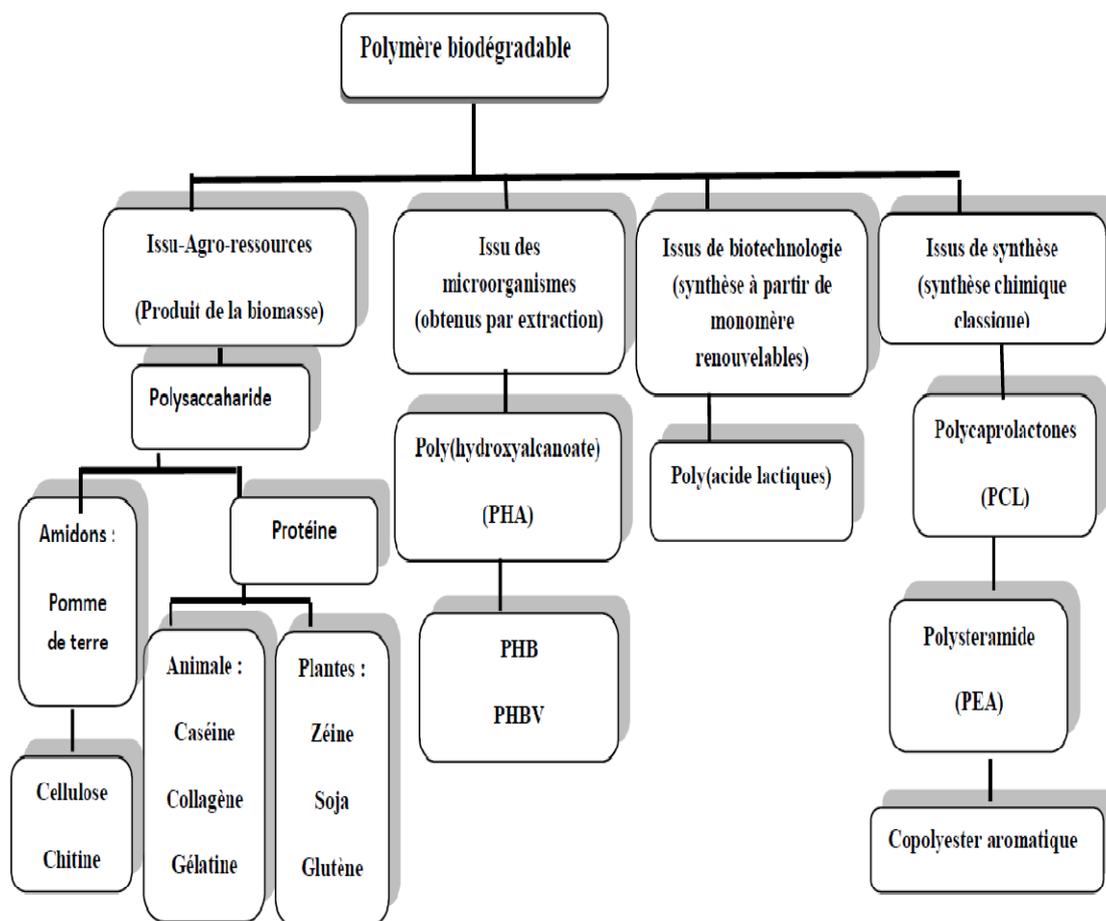


Figure III.1 : Classement des polymères biodégradables [74]

III.5.1.2 Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories:

- les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels les polyhydroxyalcanoates (PHA);
- les polymères issus directement des ressources végétales: polysaccharides, protéines et lipides.
- les polymères seuls dont les monomères sont issus de la biomasse tels que les polymères dérivés des acides lactiques: le poly (acide lactique) noté PLA.

Ces biopolymères, aussi dénommés biomatériaux, sont synthétisés dans les plantes ou les Microorganismes par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. Le tableau III.1 donne un aperçu de la large gamme des biopolymères naturels. En général, ces molécules peuvent être fournies par le bétail, les cultures, les végétaux forestiers, les formes de vie marine (ex. algues,), les bactéries et les champignons microscopiques [75].

Tableau III.1 : La famille des biopolymères d'origine naturelle

| | |
|--|--|
| <p>Polyesters PLA(polymères d'acides lactiques) PHA(polyhydroxyalcanoates)</p> <p>Protéines Zéine, Gluten, Polyacides aminés Silks, Collagène/gélatine, Élastine Résiline, Adhésives, Sérum d'albumine Soya, caséine</p> <p>Polysaccharides bactériens Gellane, Dextrane, Xanthane Curdlane, Lévané, Polygalactosamine Celluloses bactériennes</p> <p>Polysaccharides fongiques PGlucane de levure Pullulane, Elsinane</p> | <p>Polysaccharides (plantes /algues) Amidon, Cellulose, Pectine, Agar, Alginate, Carraghénane, Konjac, Gommés</p> <p>Polysaccharides (d'origine animale) Acide hyaluronique, Chitine / chitosane</p> <p>Lipides / surfactants Acétoglycérides, cires, Emulsan</p> <p>Polyphénols Lignines, Tannins, Acides humiques</p> <p>Autres polymères Shellac PGA (poly-gamma-glutamique) Polymères synthétisés à partir de graisses et d'huiles (ex :. nylon à partir de l'huile de ricin)</p> |
|--|--|

III.6 Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes (figure III.2):

III.6.1 Première étape ou dégradation primaire

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [76].

Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [77, 76].

III.6.2 Seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont les transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. [76]. Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaires produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [77, 76].

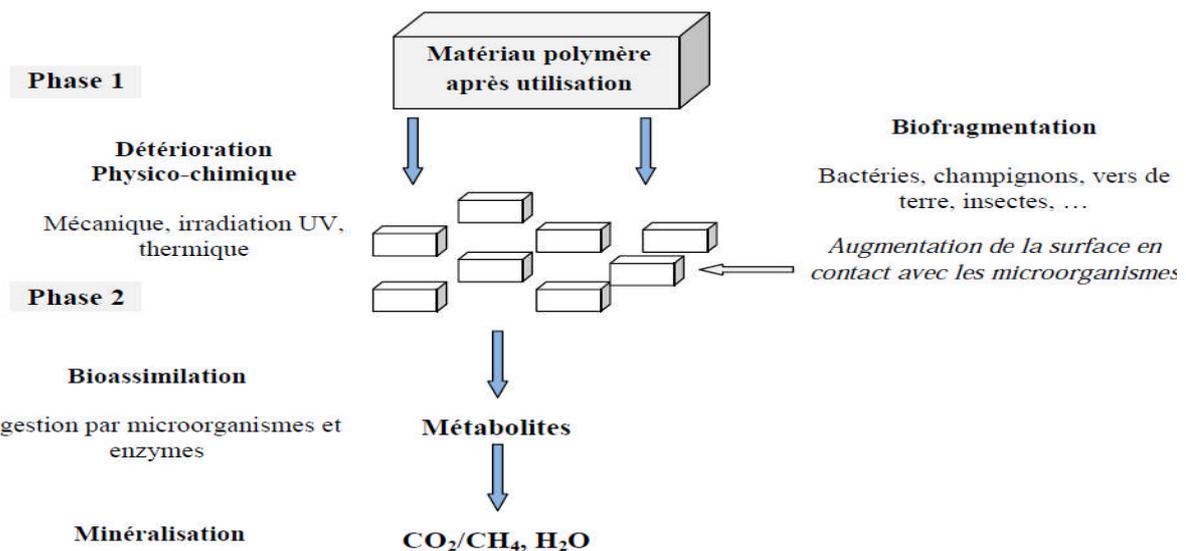


Figure III.2 : Mécanisme de biodégradation des polymères [76]

III.7 Acteurs et facteurs de la biodégradation

Après avoir établi un inventaire des différents types de polymères biodégradables et dits « Biodégradables », il convient de décrire les trois grandes familles de facteurs qui influencent le processus de biodégradation d'un matériau [78, 79], à savoir la physico-chimie du milieu, sa microbiologie et la nature du matériau.

III.7.1 Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des micro-organismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment :

- la température
- l'humidité
- le pH
- la présence ou non d'oxygène
- l'approvisionnement en différents nutriments [80].

III.7.2 La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation influence fortement la biodégradation. Un polymère faiblement cristallin et de masse molaire peu élevée est plus facile à dégrader. Par contre il sera difficile d'hydrolyser un polymère dont la structure est bien organisée (cristalline) [81].

III.7.3 Microbiologie du milieu de biodégradation

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

a. Les micro-organismes

Le terme « micro-organisme » couvre un groupe hétérogène d'être vivants de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer l'appartenance des micro-organismes à deux principaux groupes :

- les procaryotes qui n'ont pas de noyau (les eubactéries et archéobactéries).
- les eucaryotes qui ont un système membranaire interne enfermant des organites dans un noyau (protozoaires (unicellulaire), algues et champignons). Les eucaryotes présentent un cytosquelette interne d'actine et de tubuline absent chez les procaryotes.

Les deux types de micro-organismes qui jouent un rôle déterminant dans la biodégradation des polymères naturels et synthétiques sont les champignons et les bactéries [82].

▪ Les champignons

Les champignons, ou mycètes, sont des eucaryotes thallophytes non chlorophylliens. Les microbiologistes utilisent le terme « mycète » pour désigner des organismes eucaryotes, porteurs de spores, dépourvus de chlorophylle, dont la nutrition se fait par absorption. Les Champignons sont principalement des organismes terrestres ; plus de 80 000 espèces sont identifiées [83]. Avec les bactéries et quelques autres groupes d'organismes hétérotrophes, les mycètes jouent un rôle important comme agents de décomposition. Ils dégradent des matières organiques complexes de l'environnement en substances organiques simples et en composés inorganiques. Les mycètes, en particulier les levures, sont essentiels à beaucoup de procédés industriels impliquant une fermentation (exemple : la fabrication d'antibiotiques et de boissons alcoolisées). Présents partout où des matières organiques sont disponibles, les mycètes se développent surtout dans des habitats sombres et humides [84].

▪ Les bactéries

Les bactéries sont des êtres unicellulaires de structure simple (Fig. 3). Elles sont aérobies ou anaérobies. Les bactéries peuvent présenter une morphologie variable bien qu'elles soient souvent sous formes de coques et de diplocoques à peu près sphériques ou en bâtonnets. La taille des bactéries varie autant que leur forme. Les plus petites ont de 100 à 200 nm de diamètre. Certaines peuvent atteindre 500 μ m de longueur. Elles peuvent se développer à une température comprise entre -12°C et $+112^{\circ}\text{C}$, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à une saturation du milieu environnant. Cultivées sur des milieux appropriés, les bactéries s'organisent en colonies dont l'aspect sera caractéristique d'une souche donnée. Les bactéries constituent, par leur multiplication rapide et la variété de leurs activités biochimiques, un groupe d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant [84].



Figure III.3 : Organisation générale d'une bactérie [85]

▪ Les enzymes

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Ces derniers se lient entre eux par l'intermédiaire de liaisons amide, résultant de la réaction des fonctions amine sur les fonctions acides, pour constituer de proche en proche la chaîne peptidique. Cette chaîne se replie pour donner un édifice tridimensionnel spécifique pour chaque enzyme (figure 4), dans lequel se trouve le site actif. C'est dans cette cavité que se déroule la réaction catalysée par l'enzyme. Le substrat vient s'insérer dans le site actif et est maintenu dans une certaine position par l'intermédiaire de liaisons non covalentes [84].

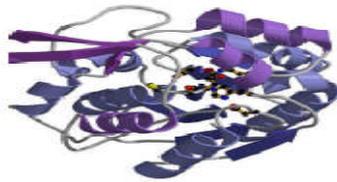


Figure III.4 : Edifice tridimensionnel d'une enzyme

III.8 Méthodes de mesure de la biodégradabilité des matériaux

Ces méthodes permettent l'évaluation de la biodégradabilité des matériaux par des Microorganismes aérobies ou anaérobies qualitativement en se basant sur l'observation visuelle ou quantitativement en mesurant la perte de masse, la quantité d'O₂ ou de CO₂ consommée par les microorganismes lors de l'assimilation du substrat à dégrader. Pour cela, il y a différentes méthodes qui peuvent être utilisées :

III.8.1 Méthodes qualitatives

Ce sont des méthodes qui se basent sur le développement microbien pour déterminer la capacité des microorganismes (bactéries ou champignons) à dégrader un polymère particulier. Dans ce but, la croissance de ces microorganismes est mise en évidence en mesurant l'utilisation du polymère comme source de carbone.

III.8.1.1 La méthode des «zones claires»

C'est une méthode utilisée pour les tests réalisés sur un milieu gélosé. Le polymère constitue la seule source de carbone dans le milieu de culture et il peut être déposé à la surface sous forme de film [86] ou ajouté à la gélose sous forme de poudre [87], ce qui rend dans ce cas la gélose opaque (figure III.5). Après inoculation avec le surnageant d'une boue active ou d'un sol, la croissance des souches ayant le pouvoir de dégrader le polymère provoquera

l'apparition de zones claires. En utilisant cette méthode, Jarerat et al. (2003) on peut les isoler *Saccharothrix waywayandensis* qui a la capacité de dégrader jusqu'à 95% l'acide polyLactique (PLA) après 7 jours d'incubation dans un milieu liquide [88].

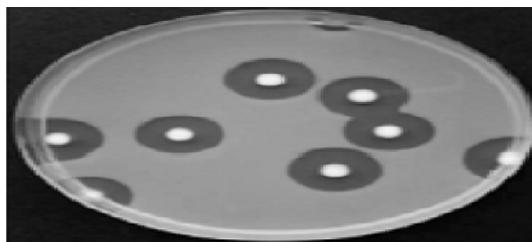


Figure III.5 : Zones claires autour des colonies ayant dégradé le PLA [87]

III.8.1.2 La méthode d'envahissement

L'envahissement des polymères par les microorganismes permet de mettre en évidence la sensibilité des matériaux étudiés à l'attaque microbienne. Le film plastique à tester est déposé à la surface d'un milieu gélosé après étalement d'une suspension microbienne à une concentration d'environ 10^7 UFC/mL [89]. Grâce à cette méthode, il a été démontré que la souche ATCC 3118 appartenant au genre *Amycolatopsis* est capable de dégrader 50% d'un film de PLA après 8 semaines d'incubation à 30 °C [90].

L'estimation de la biodégradabilité basée sur la méthode d'envahissement est fondée sur l'observation directe du matériau envahi par les microorganismes.

Que ce soient les zones claires ou l'envahissement, ces méthodes restent qualitatives mais sont faciles à mettre en œuvre. Elles constituent un test rapide qui permet l'orientation des formulations polymériques vers du biodégradable et la sélection des souches dégradant ces matériaux.

III.8.2 Mesure de la biodégradation par voie aérobie en milieu liquide

III.8.2.1 méthode respirométrique

Les mesures respirométriques permettent de quantifier, en conditions aérobies, la dégradation du matériau plastique dans un milieu liquide jusqu'à sa disparition grâce à son assimilation par des microorganismes. La durée du test est de 28 jours, en revanche, selon l'OCDE, le test peut être prolongé si nécessaire [86]. Des études ont montré qu'avec cette méthode la cellulose est biodégradée à 100% après 50 jours en utilisant une boue issue d'une station d'épuration d'une usine [91].

- **Mesure de la consommation d'oxygène**

Les microorganismes aérobies consomment de l'oxygène pour oxyder le carbone du polymère sous forme de dioxyde de carbone. La mesure de la quantité d'oxygène consommée permet d'évaluer le pourcentage de minéralisation. Cette quantité peut être mesurée par une électrode à oxygène en l'introduisant dans le milieu de culture [91] ou par un respiromètre [92]. Dans le deuxième cas, le pourcentage de minéralisation (*Dtm*) est calculé en utilisant la formule suivante :

$$Dtm = \frac{Net\ DBO}{Total\ ThOD} \times 100$$

Avec :

DBO est la demande biologique en oxygène .

Net DBO : Différence entre la quantité d'oxygène consommée dans le flacon contenant le matériau et le blanc (inoculum sans matériau pour soustraire la consommation d'oxygène endogène par l'inoculum) ;

Total ThOD : Demande d'oxygène théorique.

Partie expérimentale

The image features the text "Partie expérimentale" in a bold, sans-serif font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum, starting with purple for 'P', transitioning through red, orange, yellow, green, and blue, and ending with purple for 'e'. The text is presented in a 3D perspective, with a soft, grey shadow cast beneath it onto the white background.

Chapitre I

Dégradation thermique de PVC

I.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter : i) les composants de base (les produits commerciaux) qui ont été initialement utilisés pour la préparation des échantillons, ii) les techniques de préparation des échantillons tels que les films de polychlorure de vinyle, les pastillés iii) les techniques de caractérisations qui sont utilisées dans les analyses des polymères, et également les conditions expérimentales pour chaque technique.

I.2 Dégradation thermique de PVC

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'analyse de l'effet de la chaleur sur les propriétés du polychlorure de vinyle et en particulier l'effet des stabilisants sur sa résistance thermique. Le PVC est l'une des matières plastiques les plus utilisées, c'est un polymère thermoplastique, obtenu par une polymérisation radicalaire de chlorure de vinyle.

- **Matériels et produits**

Les produits et matériels utilisés sont résumés ci-dessous :

Tableau I.1 : matériels et produits.

| Matériels | | Produits |
|---|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Four • plaques chauffantes • Etuve • Barreau magnétique • Réfrigérateur • Creusé | <ul style="list-style-type: none"> • Bec Bunsen • Autoclave • Boite pétri • Anse de platine • Ecouvillons • Pipette Pasteur | <ul style="list-style-type: none"> • PVC poudre blanche • PVC plastifié • Solvant THF • Solvant cyclohexanone • Gélose nitrifiée |

I.2.1 Mode opératoire

Pour réaliser une dégradation thermique, nous avons utilisé un four de type Heraeus, la manipulation comprend deux parties :

a. Première partie : Différents échantillons de polychlorure de vinyle poudre et plastifié de masse 0,5g sont soumis à différentes températures de chauffage dans un four (figure 1) pendant 30min, suivi d'une prise de masse.

b. Deuxième partie : nous avons réalisé un suivi cinétique pondérale toutes les 30 min de chaque échantillon de polychlorure de vinyle poudre et plastifié et cela jusqu'à 150min.



Figure I.1 : le four de type Heraeus



Figure I. 2: Matière première PVC sous forme poudre et tube PVC (plastifié)



Figure I.3: Le changement de couleur de PVC poudre blanche pendant le chauffe

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

- **Polychlorure de vinyle plastifié**

| | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Perte de masse Δm | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tableau I.2 : Perte de masse de PVC plastifié à température 150°C

| | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.498 | 0.495 | 0.490 | 0.487 | 0.483 |
| Perte de masse Δm | 0.002 | 0.005 | 0.010 | 0.013 | 0.017 |

Tableau I.3 : Perte de masse de PVC plastifié à température 180°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.384 | 0.378 | 0.369 | 0.359 | 0.353 |
| Perte de masse Δm | 0.116 | 0.122 | 0.131 | 0.141 | 0.147 |

Tableau I.4 : Perte de masse de PVC plastifié à température 200°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.389 | 0.352 | 0.333 | 0.319 | 0.312 |
| Perte de masse Δm | 0.111 | 0.148 | 0.167 | 0.181 | 0.188 |

Tableau I.5 : Perte de masse de PVC plastifié à température 225°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.275 | 0.271 | 0.270 | 0.269 | 0.267 |
| Perte de masse Δm | 0.225 | 0.229 | 0.230 | 0.231 | 0.233 |

Tableau I.6 : Perte de masse de PVC plastifié à température 280°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.258 | 0.252 | 0.241 | 0.236 | 0.230 |
| Perte de masse Δm | 0.242 | 0.248 | 0.259 | 0.264 | 0.270 |

Tableau I.7 : Perte de masse de PVC plastifié à température 360°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.217 | 0.183 | 0.168 | 0.158 | 0.139 |
| Perte de masse Δm | 0.283 | 0.317 | 0.332 | 0.342 | 0.361 |

Tableau I.8 : Perte de masse de PVC plastifié à température 400°C

- Polychlorure de vinyle poudre

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.500 | 0.492 | 0.489 | 0.488 | 0.484 |
| Perte de masse Δm | 0 | 0.008 | 0.011 | 0.012 | 0.016 |

Tableau I.9 : Perte de masse de PVC poudre à température 150°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.481 | 0.474 | 0.466 | 0.465 | 0.456 |
| Perte de masse Δm | 0.019 | 0.026 | 0.034 | 0.035 | 0.044 |

Tableau I.10 : Perte de masse de PVC poudre à température 180°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.333 | 0.240 | 0.217 | 0.209 | 0.210 |
| Perte de masse Δm | 0.167 | 0.260 | 0.283 | 0.291 | 0.290 |

Tableau I.11 : Perte de masse de PVC poudre à température 200°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.226 | 0.214 | 0.212 | 0.211 | 0.207 |
| Perte de masse Δm | 0.274 | 0.286 | 0.288 | 0.289 | 0.293 |

Tableau I.12 : Perte de masse de PVC poudre à température 225°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.206 | 0.183 | 0.180 | 0.167 | 0.165 |
| Perte de masse Δm | 0.294 | 0.317 | 0.320 | 0.333 | 0.335 |

Tableau I.13 : Perte de masse de PVC poudre à température 280°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.112 | 0.102 | 0.099 | 0.095 | 0.093 |
| Perte de masse Δm | 0.388 | 0.398 | 0.401 | 0.405 | 0.407 |

Tableau I.14: Perte de masse de PVC poudre à température 360°C

| Temps | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.100 | 0.091 | 0.086 | 0.075 | 0.068 |
| Perte de masse Δm | 0.400 | 0.409 | 0.414 | 0.425 | 0.432 |

Tableau I.15 : Perte de masse de PVC poudre à température 400°C

| Température | 150C° | 180C° | 200C° | 225C° | 280C° | 360C° | 400C° |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0 | 0.483 | 0.353 | 0.312 | 0.267 | 0.230 | 0.139 |
| Perte de masse Δm | 0 | 0.017 | 0.147 | 0.188 | 0.233 | 0.270 | 0.361 |

Tableau I.16 : Perte de masse de PVC plastifié à des différentes températures

| Température | 150C° | 180C° | 200C° | 225C° | 280C° | 360C° | 400C° |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Masse initiale m_0 (g) | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 | 0.500 |
| Masse finale m (g) | 0.484 | 0.456 | 0.207 | 0.210 | 0.165 | 0.093 | 0.068 |
| Perte de masse Δm | 0.016 | 0.044 | 0.293 | 0.290 | 0.335 | 0.407 | 0.432 |

Tableau I.17 : Perte de masse de PVC poudre à des différentes températures

Le tracé des histogrammes de perte de masse du PVC poudre et plastifié en fonction de la température sont représenté ci dessous :

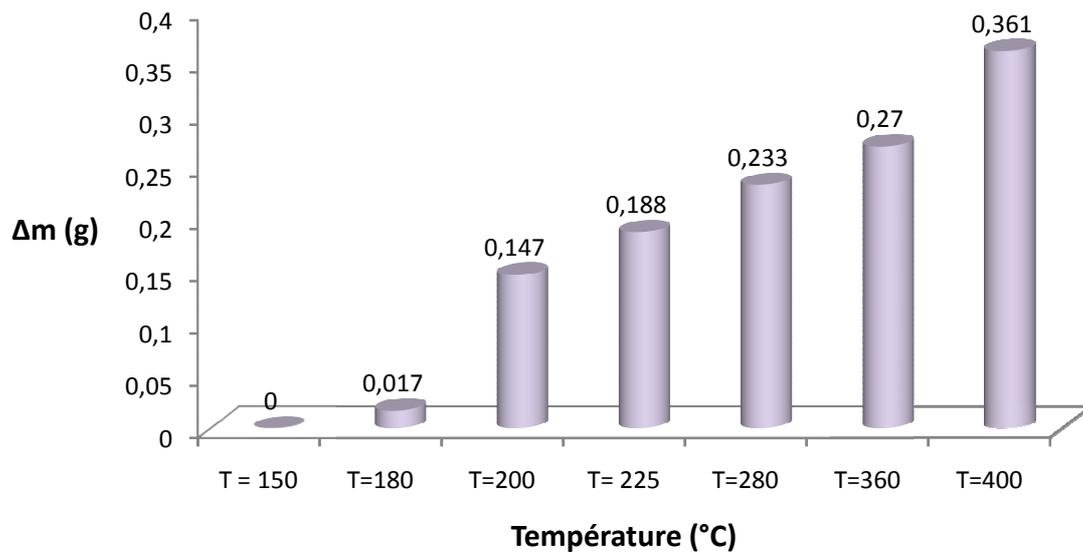


Figure I.4: Histogramme de perte de masse en fonction de température de PVC plastifié

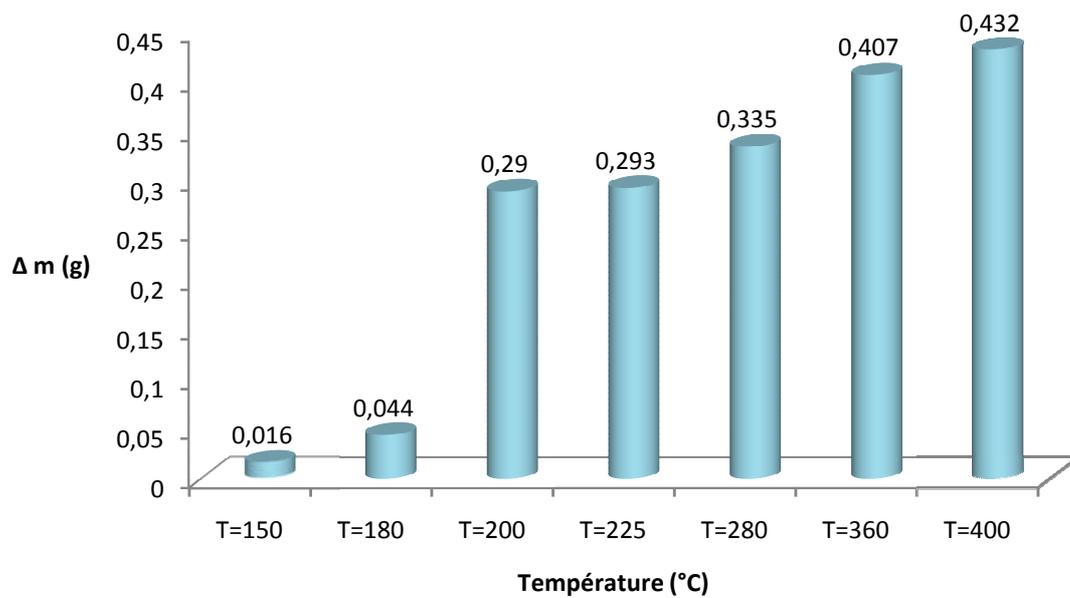


Figure I.5 : Histogramme de perte de masse en fonction de température de PVC poudre

Les courbes de la cinétique de la dégradation de polymère sont représentées ci-dessous

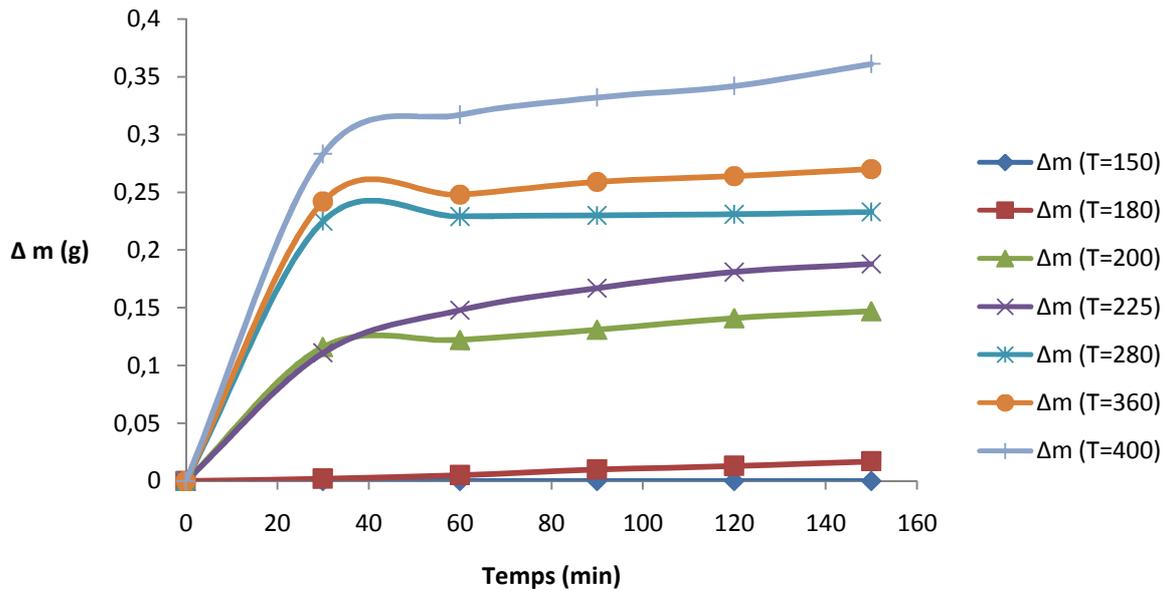


Figure I.6 : Cinétique de la dégradation du PVC plastifié

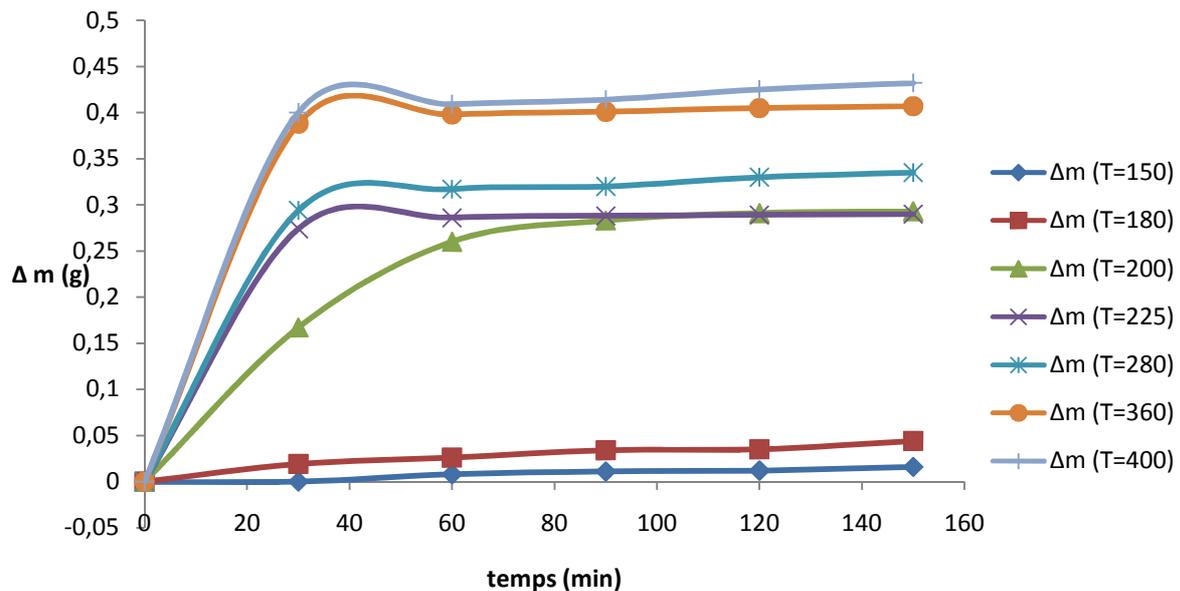


Figure I.7 : Cinétique de la dégradation du PVC poudre

I.2.2 Interprétation des résultats

- Le polychlorure de vinyle poudre montre une sensibilité à ces températures donc perte de masse en premier, l'ajout du plastifiant diminue la température de transition vitreuse donc une souplesse pour le polymère plastifié ce qui conduit à une stabilisation des polymères à une perte de masse décroissante.

- Pour les deux échantillons nous constatons que la perte de masse est importante à une température entre 180°C et 200°C.
- La dégradation thermique du PVC poudre est plus significative que pour celle du polymère plastifié cette différence qui provient de la nature et la qualité du plastifiant ajouté ou encore des additifs (colorant) qui influe sur la masse du polymère.
- Les courbes de la cinétique montrant l'augmentation rapide de perte de masse dans les 60min première ensuite elle se ralentie de plus en plus pour le reste du temps.
- On peut conclure, qu'on observe une augmentation de perte de masse avec l'augmentation de temps de chauffe pour les deux échantillons.

I.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'analyse des polymères par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire des polymères de l'Université d'Oran, afin d'identifier le plus complètement possible Les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type ALPHA-P BRUKER utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de polychlorure de vinyle.

Les spectres Infrarouge obtenus sont présentés ci-dessous :

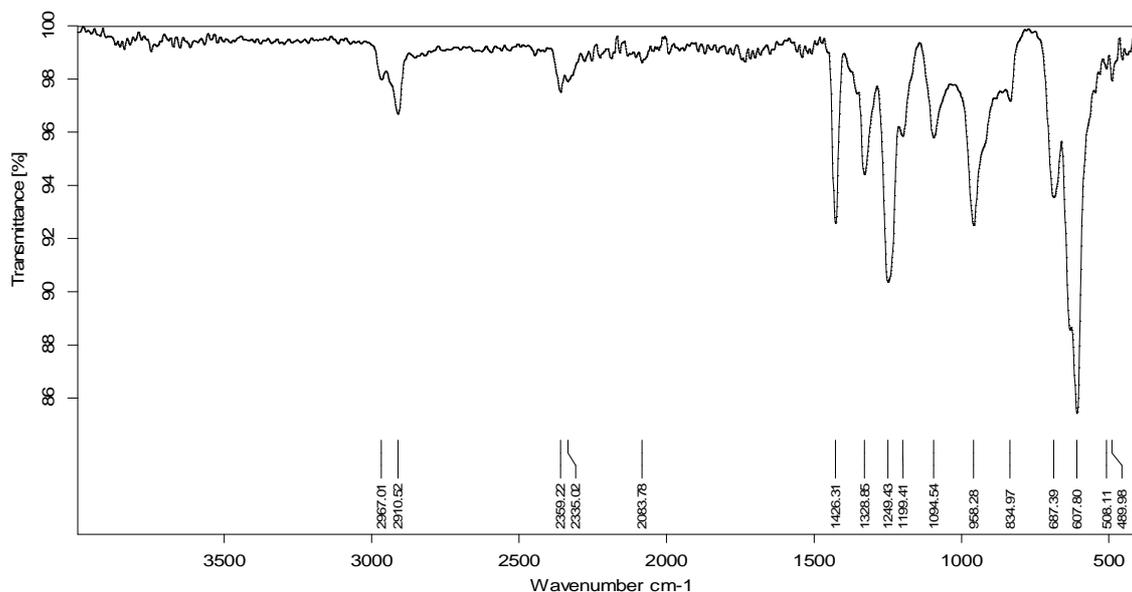


Figure I.8 : spectre IR du PVC poudre

Le spectre IR de PVC poudre montre les bandes caractéristiques suivantes :

- ✓ Deux bandes faibles à $2967,01\text{ cm}^{-1}$ et $2910,52\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à une vibration de la liaison $\text{CH}_2\text{—C}$.
- ✓ Trois bandes moyennes à $1417,85\text{ cm}^{-1}$, $1249,43\text{ cm}^{-1}$ et $958,28\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à une vibration de la liaison C—C .
- ✓ Une bande faible vers $687,39\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration Elongation CH—Cl
- ✓ Une bande forte vers $607,80\text{ cm}^{-1}$ correspond à une vibration de la liaison C—Cl .

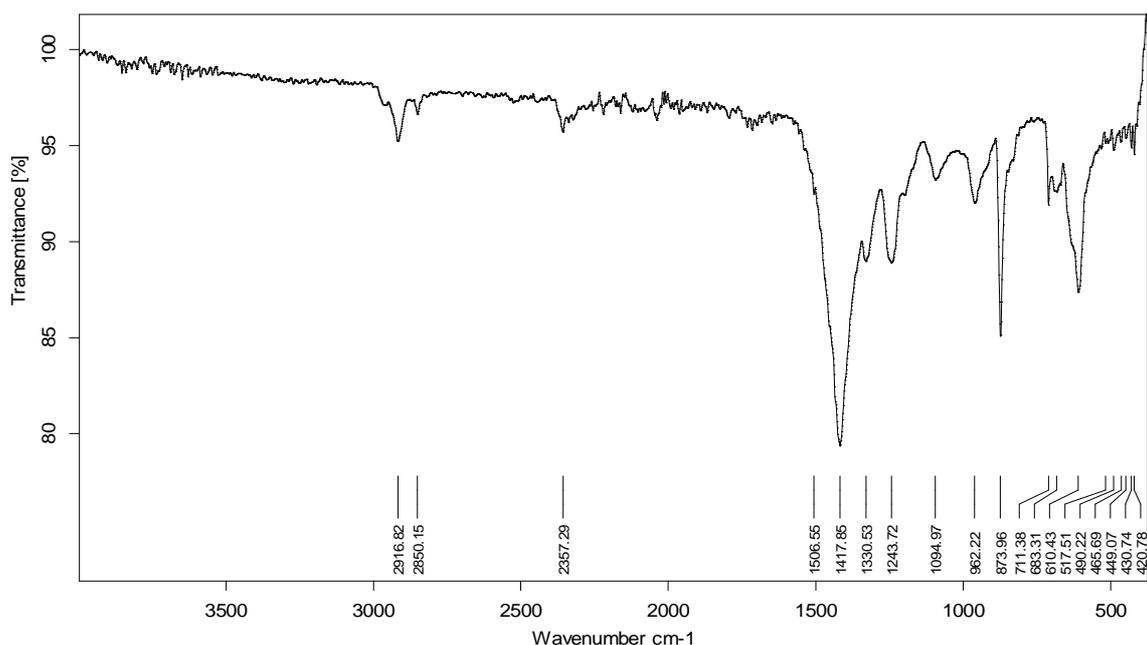


Figure I.9 : spectre IR du PVC plastifié

Le spectre de PVC plastifié montre les bandes caractéristiques suivantes :

- ✓ la présence de deux bandes faibles à $2916,82\text{ cm}^{-1}$ et $2850,15\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à une vibration de la liaison $\text{CH}_2\text{—C}$.
- ✓ Une bande forte vers $1417,85\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration de la liaison C—C .
- ✓ Une bande faible à $683,31\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration d'élongation de la liaison CH—Cl
- ✓ Une bande moyenne à $610,43\text{ cm}^{-1}$ correspond à vibration d'élongation de la liaison C—Cl .

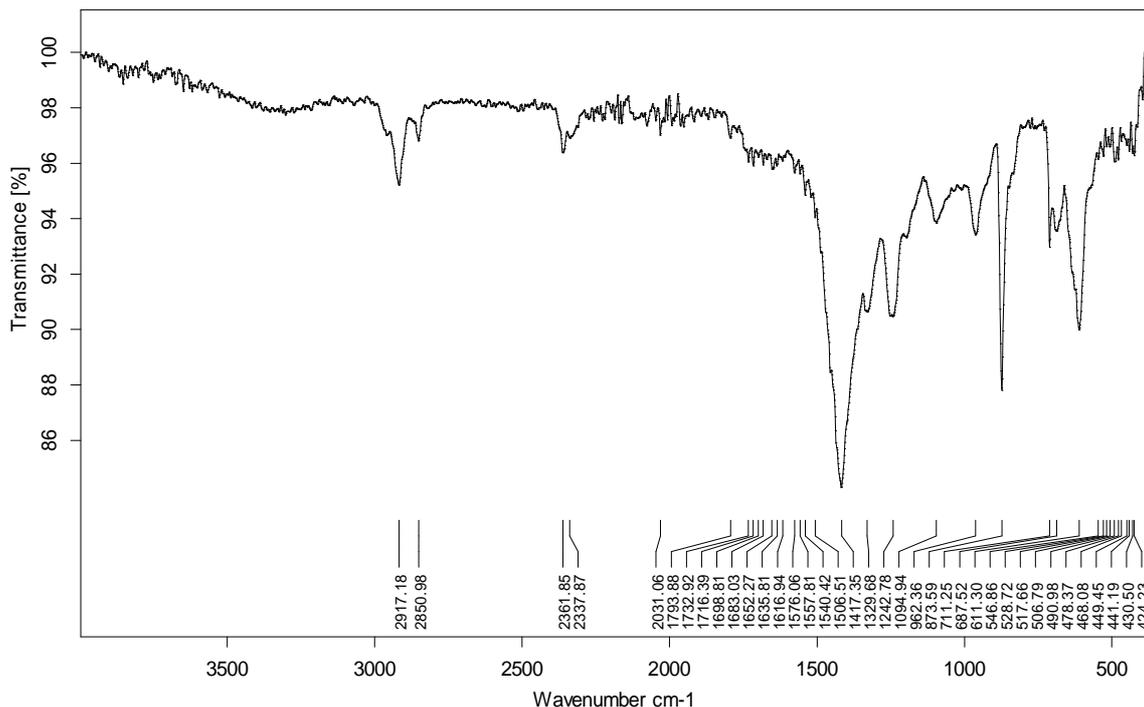


Figure I.10 : spectre IR du PVC plastifié à T= 180°C

Pour de PVC plastifié le changement des pics du spectre IR débite à partir de la température 180°C et elle est significative à partir de 225°C .Cela est du au rôle du stabilisant qui à fait retarder la dégradation du PVC.

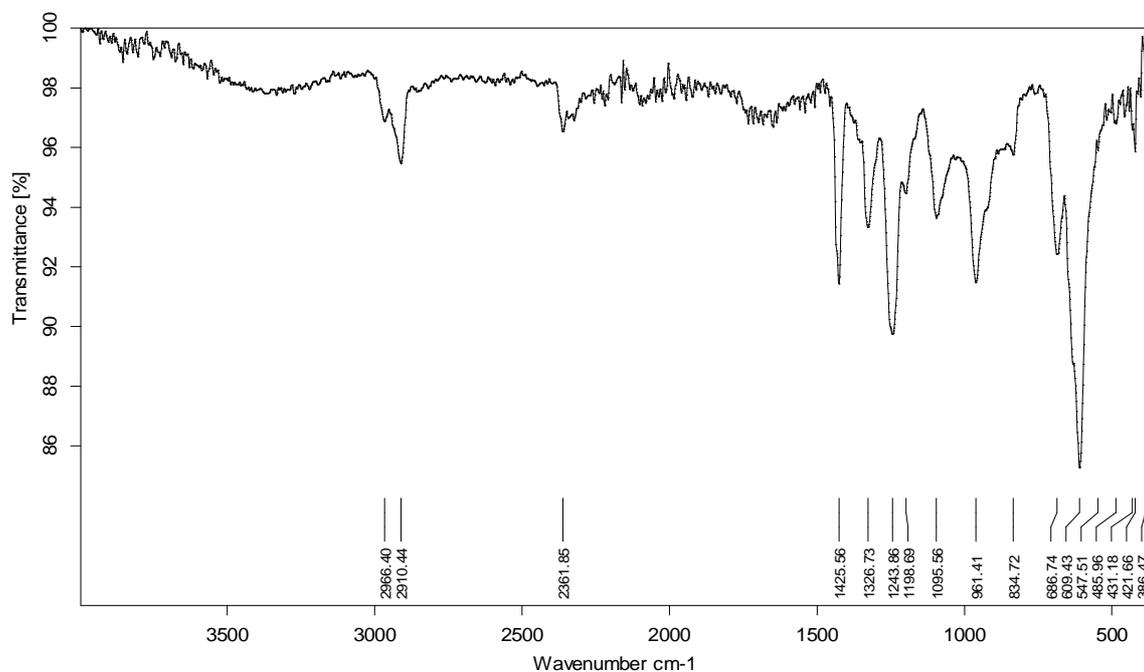


Figure I.11 : spectre IR du PVC poudre à T= 180°C

On remarque bien, par changement du spectre, que pour PVC poudre blanche, la dégradation commence à partir de la température 150°C, et elle est notamment visible à 225°C.

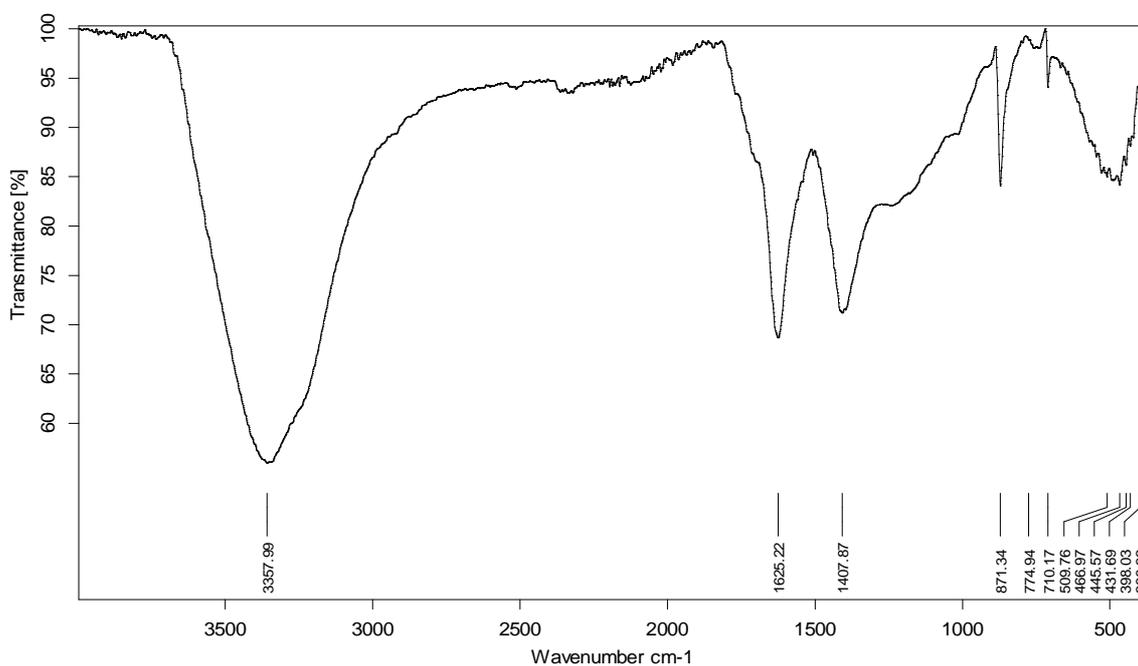


Figure I.12 : spectre IR du PVC plastifié à T= 280°C

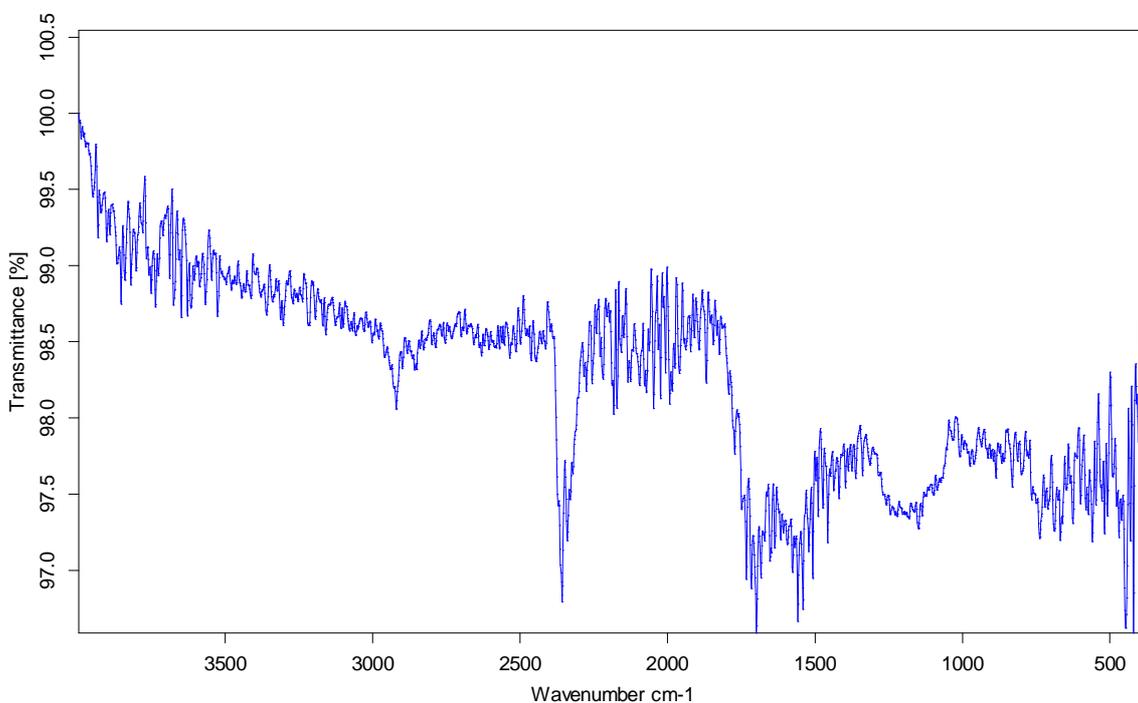


Figure I.13 : spectre IR du PVC poudre à T= 280°C

D'après ces résultats nous pouvons constater que la température de décomposition du polychlorure de vinyle est comprise entre 180°C et 200°C.

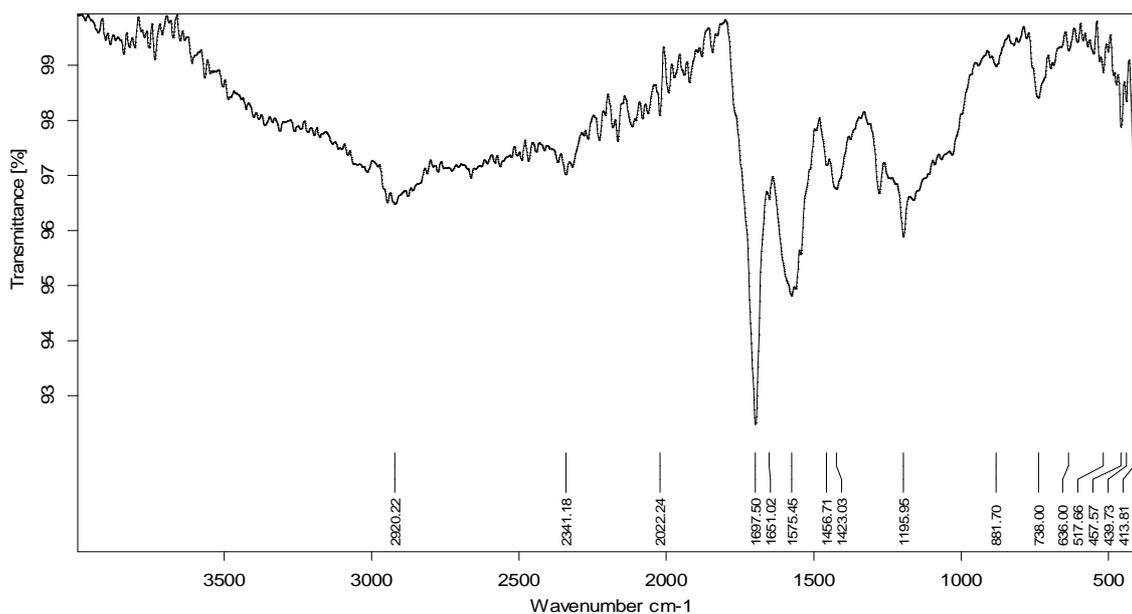


Figure I.14 : spectre IR du PVC plastifié à T= 400°C

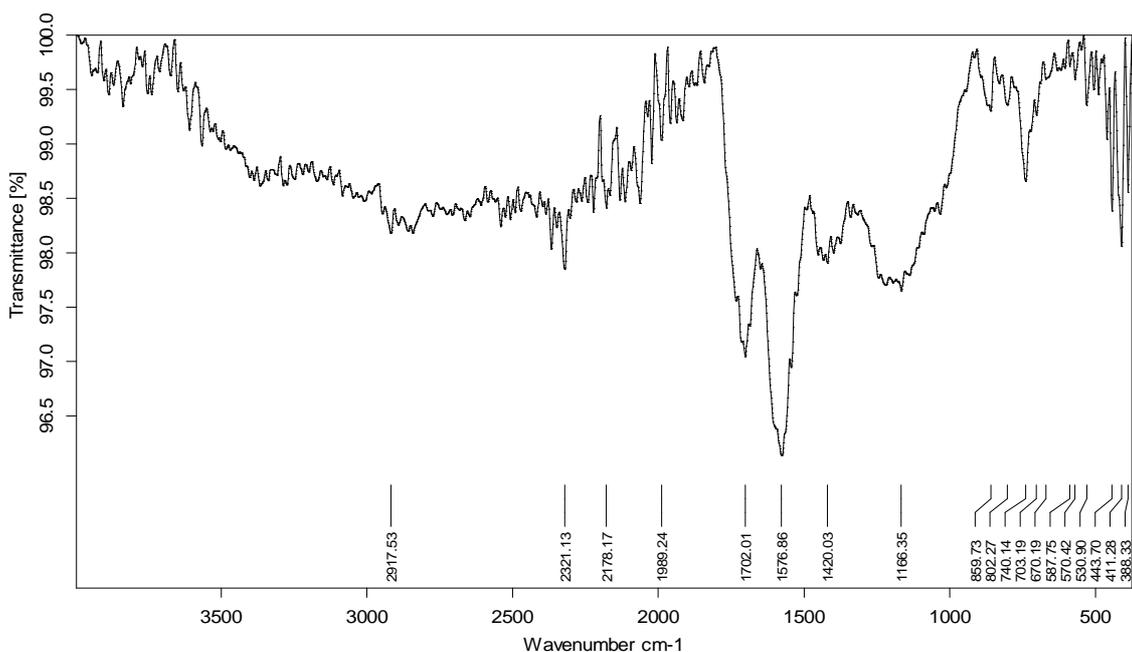


Figure I.15 : spectre IR du PVC poudre à T= 400°C

Les spectres IR à T = 400°C montre pour le PVC poudre et plastifié ont été complètement dégradés puisque l'intensité des pics défectés auparavant est presque nulle due à la dégradation thermique.

D'après les résultats obtenus pour les deux échantillons de PVC, nous constatons qu'il y a diminution d'intensité de la bande d'absorption C —Cl, après traitement thermique, donc le polymère libère facilement le gaz :chlorure d'hydrogène.

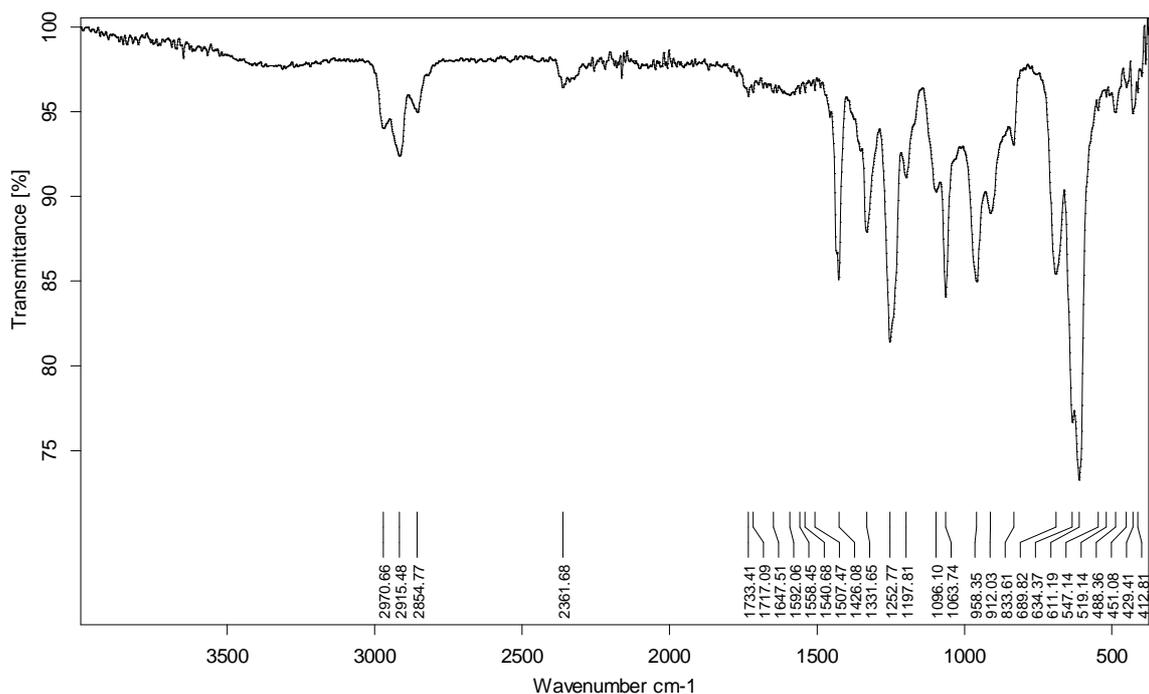


Figure I.16 : spectre IR de film de PVC avec le THF

Le spectre IR de film de PVC avec le THF montre les bandes caractéristiques suivantes :

- ✓ Trois bandes faibles à $2970,66\text{ cm}^{-1}$, $2915,48\text{ cm}^{-1}$ et $2854,77\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à une vibration de la liaison $\text{CH}_2\text{—C}$.
- ✓ Cinq bandes moyennes à $1426,08\text{ cm}^{-1}$, $1331,65\text{ cm}^{-1}$, $1252,77\text{ cm}^{-1}$, $1063,74$ et $958,35\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent à une vibration de la liaison C—C .
- ✓ Une bande moyenne vers $689,82\text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration Elongation CH—Cl
- ✓ Une bande forte vers $611,19\text{ cm}^{-1}$ correspond à une vibration d'élongation de la liaison C—Cl .

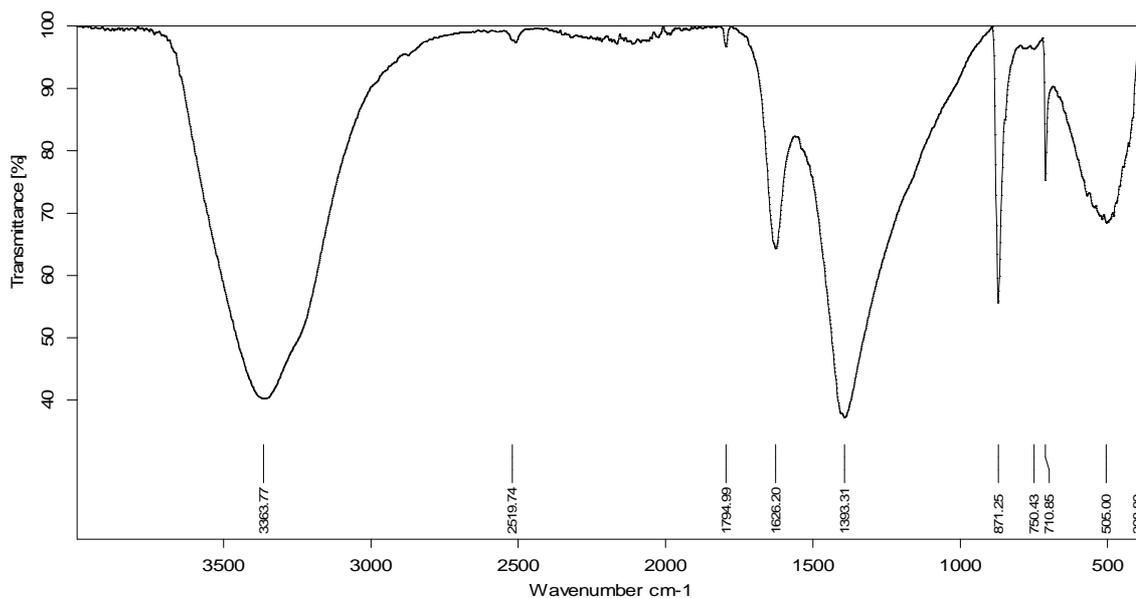


Figure I.17 : spectre IR du PVC film de PVC avec le cyclohexanone

L'analyse du spectre de film de PVC avec le cyclohexanone révèle l'existence de plusieurs bandes caractéristiques suivantes :

- ✓ Une bande forte vers $1393,31 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration de déformation symétrique de cycle benzénique.
- ✓ Une bande forte à $871,25 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à une vibration de déformation de CH_2
- ✓ Une bande moyenne à $710,85 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une vibration d'élongation de la liaison C—Cl.

Une large bande à $3363,77 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux H_2O liées.

Chapitre II

Etude de la Biodégradation du PVC

II.1 Biodégradation de PVC

Le but de cette partie est de présenter les différents matériaux utilisés dans cette étude, le processus expérimental et les méthodes employées pour l'évaluation du taux de biodégradation de polychlorure de vinyle.

II.2.1 Méthode d'étude de la biodégradabilité

Les tests réalisés pour mesurer la biodégradabilité diffèrent généralement par le choix de l'environnement (liquide, solide) et de la méthode employée (qualitative, quantitative). Ces tests sont menés au laboratoire d'où le matériau testé est placé dans un milieu qui simule à l'environnement naturel ou le matériau est placé *in situ* (sol, compost, décharge, eau de mer, effluent de rejet). Les tests au laboratoire sont mieux maîtrisés et plus reproductibles que ceux réalisés en milieu naturel qui se déroulent en conditions connues mais non maîtrisées.

II.2 Matériels

II.2.1 Préparation des échantillons polymère

Afin de réaliser les différents tests de la dégradation, les échantillons de polymères sont préparés comme suit :

II.2.1.1 Préparation des pastilles

On pèse des différentes masses de 0,2g à 0,5g pour le PVC poudre et de 0,3g à 0,5g pour le PVC dégradé à 400°C, puis on les compresse par une pastilleuse pour former des pastilles de 13mm de diamètre.



Figure II.1 : Préparation des pastilles de PVC poudre et plastifié

II.2.1.2 Préparation des films

a) Film de PVC avec THF

Dans un béchère on ajoute 2,5g de PVC poudre plus 15ml de THF, on place un barreau magnétique aimanté, ensuite on le chauffe à 40 - 45°C jusqu' à obtention d'un mélange homogène, puis on verse le mélange homogène au fond d'une boîte de pétri et on étale dessus à l'aide d'une spatule, laisser sécher à l'étuve à 60°C pendant une trentaine de minutes. On obtient alors un film plastique.

b) Film de PVC avec Cyclohexanone

Dans un béchère on ajoute 0.558g de PVC poudre avec 15ml de cyclohexanone, on place un barreau magnétique, on le chauffe le mélange pour dissoudre le film à préparer sous hotte ventilée, puis on verse le mélange au fond d'une boîte de pétri et on étale dessus à l'aide d'une spatule, laisser sécher à l'étuve. On obtient alors un film plastique.

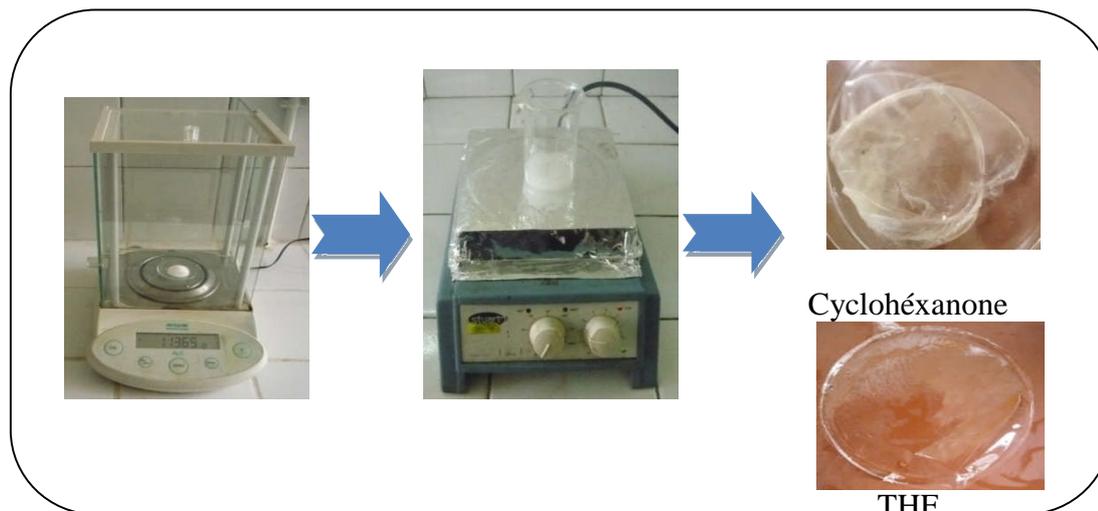


Figure II.2 : Préparation des films à partir de PVC poudre avec le THF et le cyclohexanone

II.2.2 Les micro-organismes

Les souches choisies pour cette étude sont, trois souches bactéries, une bactérie à Gram positif (*Staphylococcus aureus*) et deux bactéries à Gram négatif (*E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*), et une souche fongique qui est : *Aspergillus Neiger*. Ces souches nous ont été fournies par le laboratoire d'Amélioration et valorisation des productions animales locales de l'université de Tiaret.

II.2.2.1 Préparation des suspensions bactériennes

Les bactéries à tester sont ensemencées sur des boîtes de Pétri contenant la gélose nutritive (GN) et incubées pendant 24 heures, afin d'obtenir une culture jeune des bactéries et des colonies isolées. A partir de ces boîtes, à l'aide d'une anse de platine quelques colonies bien isolées et parfaitement identiques sont prélevées et mises dans 5ml d'eau physiologique stérile. La suspension bactérienne est bien homogénéisée.

II.2.2.2 Préparation de suspension fongique

Dans une boîte de Pétri, contenant le milieu GN solide, on dépose un disque de la souche fongique au centre de la boîte pétri, et on les incube jusqu'à ce que la croissance mycélienne atteind les bords des boîtes de Pétri.

II.2.3 Un inoculum de la boue activée

Les boues activées sont prélevées in situ a la station d'épuration des eaux usées de "L'OROLAIT" de TIARET, une quantité de boues activées est prélevée in situ et laisser séché a l'aire libre pendant 20 jour ensuite cette boues est divise en deux fractions : une fraction est utilisée pour prépare l'inoculum bactérienne, l'autre partie est utilisée pour le test de la biodégradation des films.

II.2.3.1 Préparation de l'inoculum de la boue activée

Une masse $m = 5g$ de la boue activée à été mise dans un volume 100ml de l'eau distillée est agitée dans un bécher pendant 24h à température ambiante 20°C. Un prélèvement de 50 mL est effectuée en conditions stériles a partir du surnageant résultant de la filtration de ce volume de boue activée. Ce surnageant dépourvu de matières en suspension et d'aspect limpide, est utilise comme inoculum pour réaliser les tests de biodégradation en milieu solide avec la communauté bactérienne des boues activées.



Figure II.3 : Préparation de l'inoculum de la boue activée

II.2.3.2 Préparation de milieu de culture

Dans un bécher de 1000 mL, on met une masse $m = 25\text{g}$ de milieu nutritif GN et 26g d'agar dans 1L d'eau stérile soumis à une agitation magnétique pendant 15 min. Le milieu est ensuite reparti dans les flacons stériles avant d'être autoclave (à 121°C pendant 20mn). Les flacons sont stockés, au moment de l'emploi, ils sont fondus au bain-marie bouillant. Celle-ci est laissé au repos à température ambiante près de la flamme d'un bec Bunsen jusqu'à gélification de l'agar.

II.3 Les essais de croissances microbiennes

Le milieu d'incubation contient : le polymère sous forme film ($1 \times 1\text{ cm}$) ou des pastilles, la suspension fongique ou bactérienne d'un milieu gélosé contenant 26 g d'agar pour 1 litre. On fait fondre le milieu dans l'autoclave, le gélosé est coulé dans des boîtes de Pétri stériles à raison de 15ml par boîte, ensuite refroidissement du milieu à température ambiante on laisse solidifier sur la paillasse. On ensemence avec une suspension fongique ou bactérienne (figure.4). Les films et les pastilles du polymère sont ensuite déposées au centre de chaque boîte à l'aide d'une pince stérile (à raison d'une pastille ou film par boîte). L'ensemble (milieu nutritif – polymères - suspension fongique ou bactériennes) est maintenu à 37°C pendant de 2 à 8 jours pour les bactéries et de 5 à 15 jours pour le champignon et l'inoculum de la boue activée.

L'évolution Des micro-organismes seuls sur la gélose (le témoin) a également été suivie afin de s'assurer que celle-ci n'affecte pas les phénomènes de croissance observés sur les polymères.



Figure II.4 : Manipulation de test de croissances microbiennes sur le PVC

II.3.1 Résultats et discussions

➤ L'examen des différentes boîtes de Pétri après 2 jours d'incubation, a révélé la croissance des bactéries autour du polymère pour les trois souches testées, (figure 5, 6,7) et annexe 2. Ce phénomène est encore plus marqué après 5 jours d'incubation.

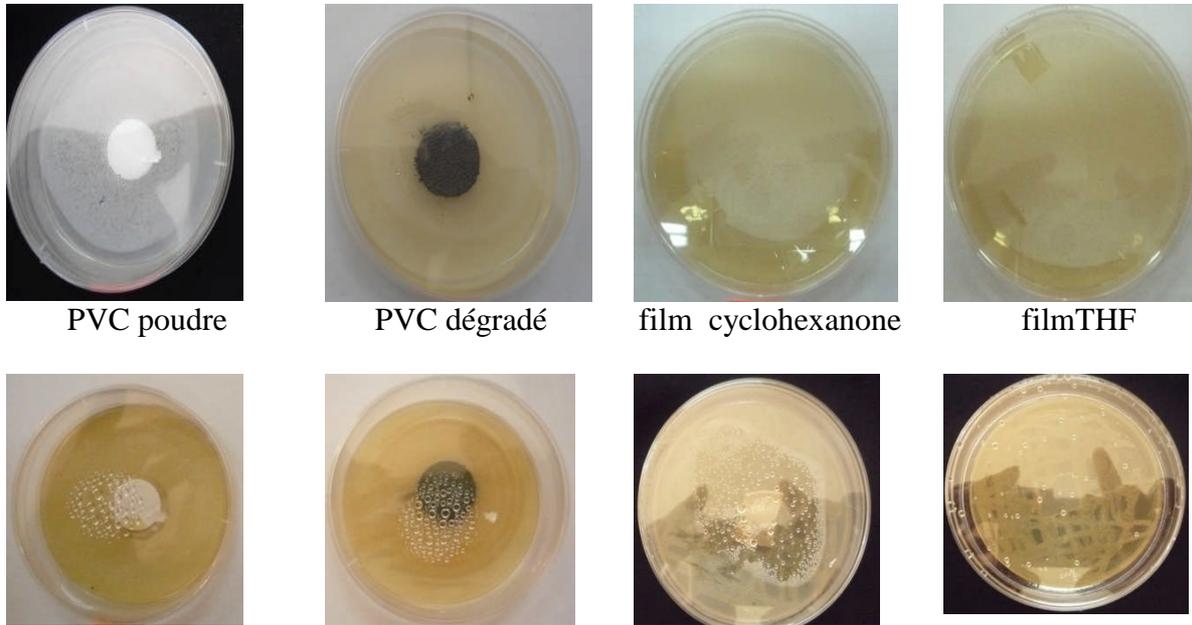


Figure II.5: Croissance de staphylococcus sur tous les échantillons

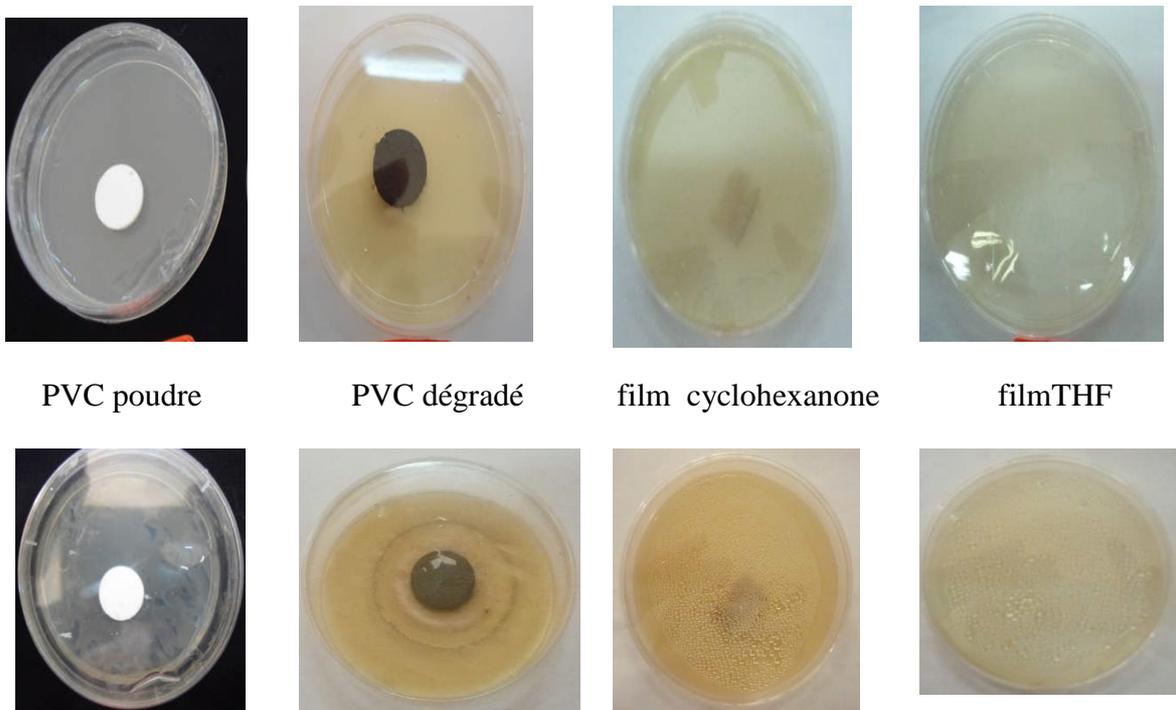


Figure II.6 : Croissance de Escherichia sur tous les échantillons

- Cependant, la souche *Pseudomonas aeruginosa* a développées une résistance contre le PVC , par la formation d'une zone hydrolyse au tour de polymère, surtout pour les pastilles de PVC dégradé à 400°C ,ce la peut été expliqué par la nature de sa membrane externe.

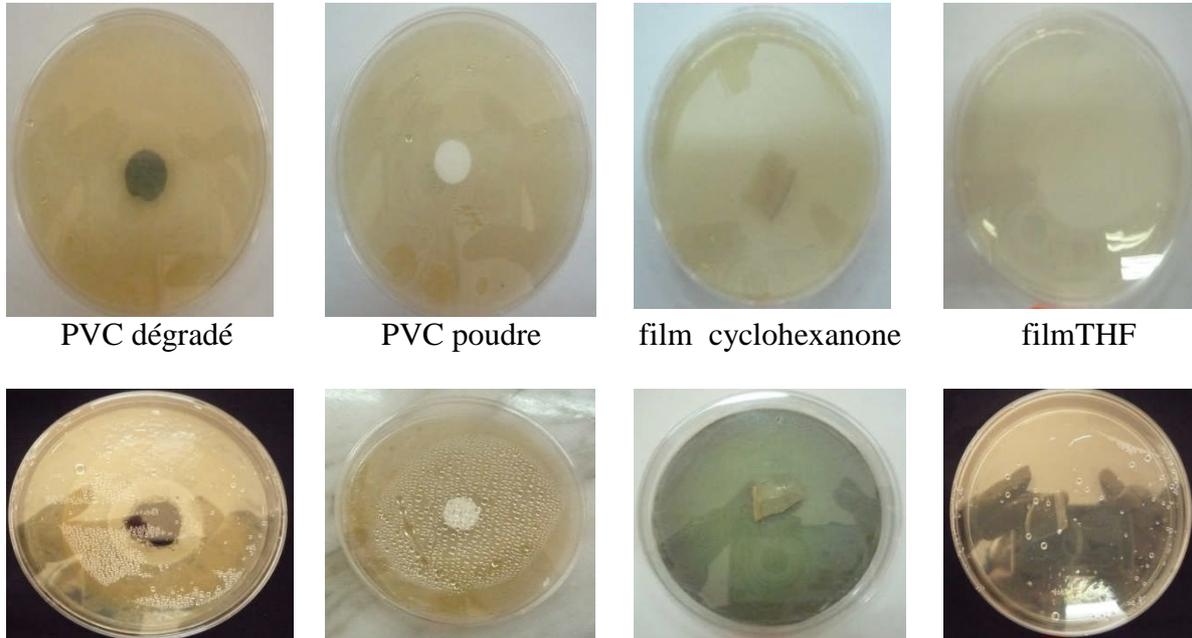


Figure II.7 : Croissance de *Pseudomonas aeruginosa* sur tous les échantillons

- An effet, le développement des bactéries pourrait s'expliquer par la résistance développée par ces souches et qui réagissent différemment aux diverses formes de polychlorure de vinyle.

L'examen effectué sur les échantillons de polymères exposées à une suspension de champignon *Aspergillus niger* après 9 jours d'incubation (figure 8) atteste d'une forte croissance fongique visible à l'oeil nu .ce qui confirme la biodégradation fongique effective de ce polymère.

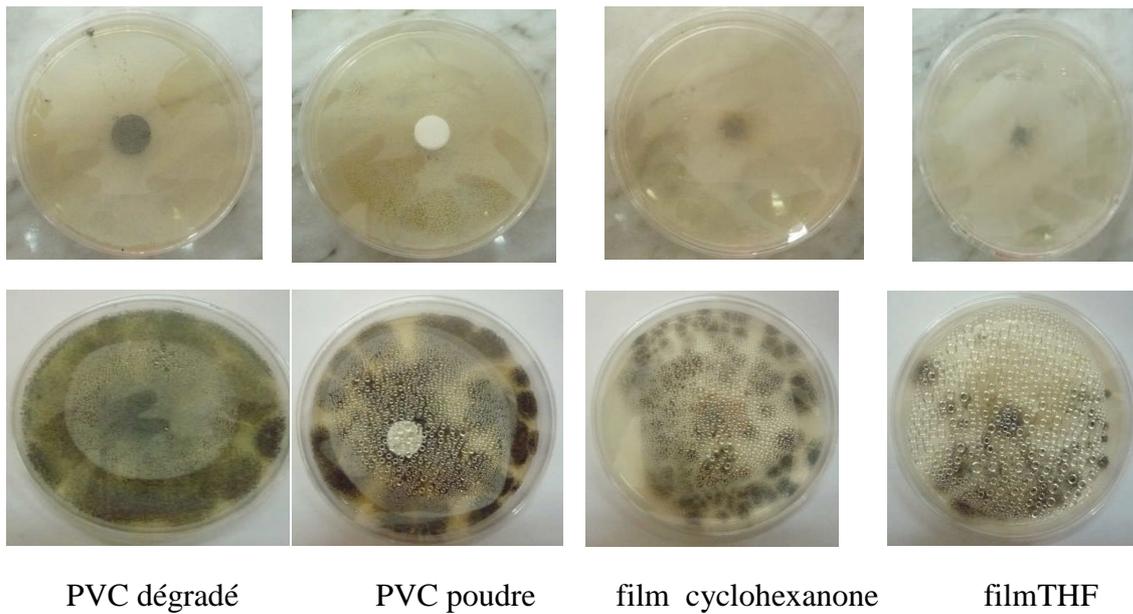


Figure II.8 : Croissance d'Aspergillus niger sur tous les échantillons

L'envahissement microbiennes total pour tous les échantillons de polymère. Ce phénomène est encore plus marqué après 15 jours d'incubation.

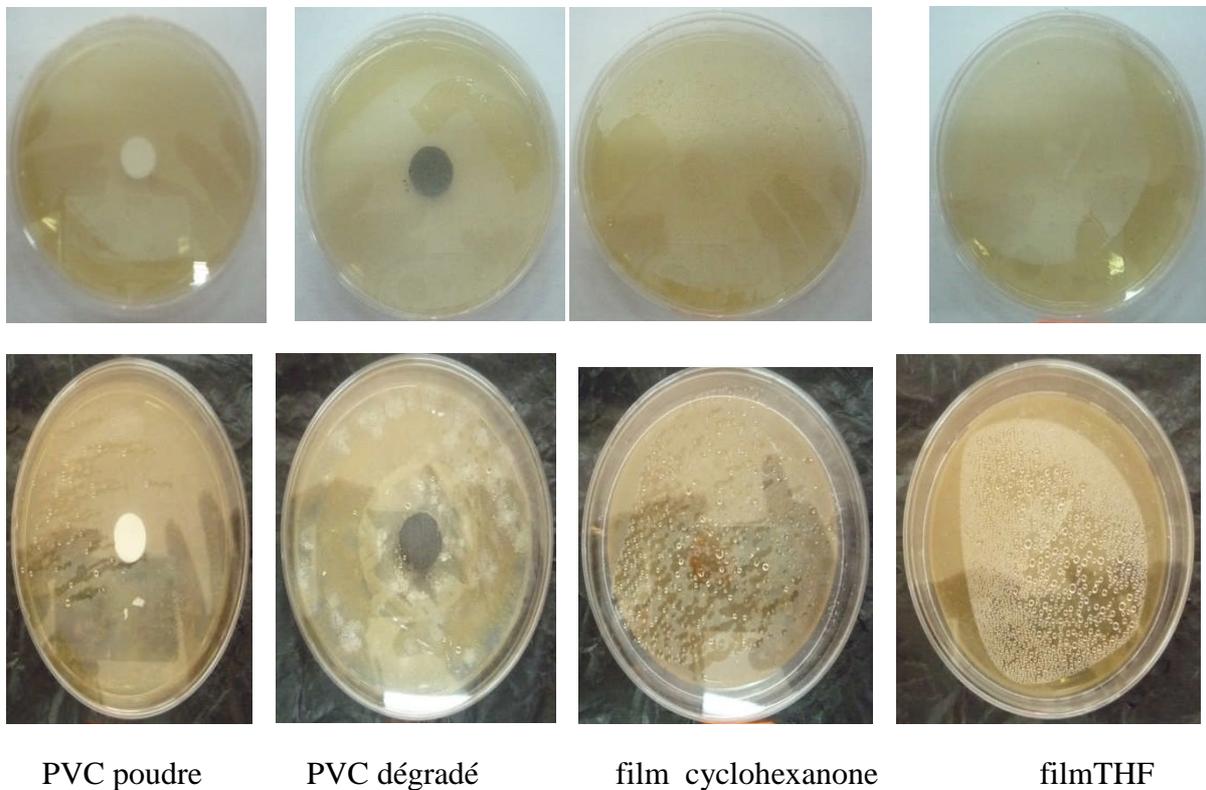


Figure II.9 : Croissance de suspension de boue sur les tous les échantillons

II.4 Tests de biodégradation en milieu solide

Les films de polychlorure de vinyle ont été exposés au préalable à la lumière du soleil pendant 48h à température ambiante 15°C, en suite ces films sont coupées en bandes avec des différentes masses. La dégradation de polychlorure de vinyle ont été évalués dans deux milieux :

1. un sol de jardin saupoudré de carbonate de calcium CaCO_3
2. une boue activée.

Les Films plastiques ont été enterrés dans le sol de jardin et la boue activée pendant deux mois de 18 mars jusqu'à 18 mai à la température ambiante $T = 20^\circ\text{C}$, dans des pots.

L'addition de l'eau de robinet a été effectuée une fois chaque semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale.

Après cette période de temps, les films ont été retirés du sol rincés avec l'eau du robinet, après immersion dans l'eau distillée puis dans l'éthanol en suite séchage en étuve à 60°C pendant 30 min. La biodégradation de polymère a été évaluée en mesurant la perte de masse des films (la masse de chaque échantillon a été mesurée avant et après la dégradation).



Figure II.10 : L'enfouissement des films de PVC dans la boue activée et dans le sol

Les résultats sont regroupés dans les figures et les tableaux ci dessous:

- **La boue activée**

| Masse | m_1 | m_2 | m_3 | m_4 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| m_0 (g) | 0,1065 | 0,1642 | 0,1865 | 0,4069 |
| m_f (g) | 0,095 | 0,1544 | 0,1743 | 0,3833 |
| Δm (g) | 0,0105 | 0,0098 | 0,0122 | 0,0236 |

Tableau II.1 : Perte de masse de film du PVC enfouis dans la boue activée

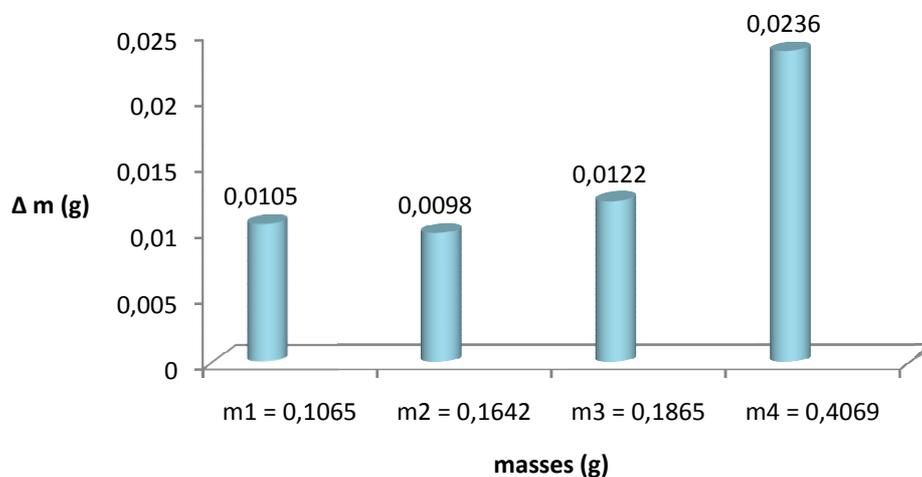


Figure II.11 : Histogramme de perte de masse des films de PVC enfouis dans la boue

- **Sol de jardin**

| masse | m'_1 | m'_2 | m'_3 | m'_4 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| m'_0 (g) | 0,1183 | 0,1340 | 0,1600 | 0,2422 |
| m'_f (g) | 0,0945 | 0,1070 | 0,1470 | 0,1922 |
| $\Delta m'$ (g) | 0,0238 | 0,027 | 0,013 | 0,05 |

Tableau II.2 : Perte de masse des films du PVC enfouis dans le sol

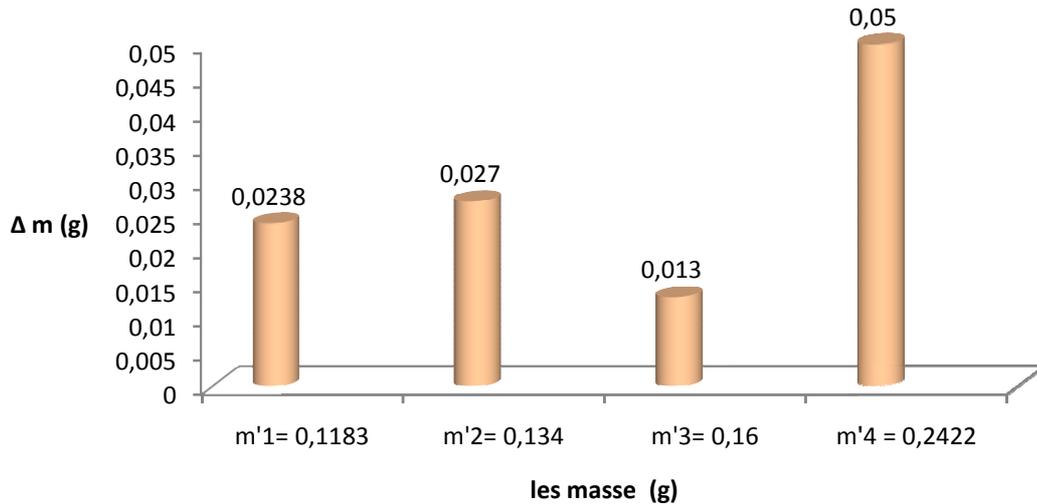


Figure II.12 : Histogramme de perte de masse des films enfouis dans le sol

- Ces résultats indiquent clairement que la perte de masse de polymère est notable pour tous les échantillons de PVC enterré dans la boue et le sol.
- Les résultats obtenus indiquent que La biodégradation des films de PVC est beaucoup plus importante dans la boue activée à cause de sa richesse en bactéries.
- on constate que la biodégradation se manifeste dans le sol d'une manière remarquable par une perte de masse moyenne. Cela indique que le sol renferme des micro-organismes capables d'attaquer les films de polychlorure de vinyle.

Conclusion générale

The text 'Conclusion générale' is rendered in a 3D, blocky font. Each letter is filled with a different color from a rainbow spectrum: 'C' is purple, 'o' is pink, 'n' is red, 'c' is orange, 'l' is yellow, 'u' is light green, 's' is green, 'i' is blue, 'o' is dark blue, 'n' is purple, 'é' is green, 'n' is blue, 'é' is dark blue, 'r' is purple, 'a' is blue, and 'l' is purple. The letters are slightly offset from each other, creating a sense of depth. Below the text, there are several horizontal, parallel grey lines that create a shadow effect, suggesting the text is floating above a surface.

Conclusion générale

Notre travail à été réalisé en deux parties, la première partie est consacrée au suivie de la dégradation thermique du polychlorure de vinyle poudre et plastifié ainsi que la caractérisation du polymère.

La deuxième partie vise le suivies de la dégradation du polymère en premier lieu par des souches bactériennes et une souche fongique en deuxième lieu par évaluation de la biodégradation dans le sol et dans la boue activée.

L'étude expérimentale nous montre que l'ensemble des résultats obtenus, mis en évidence que :

- Sous l'influence de la chaleur le polychlorure de vinyle subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique.
- la température de dégradation de polychlorure de vinyle est comprise entre 180°C et 200°C.
- la dégradation thermique du polychlorure de vinyle provoque une diminution de sa masse moléculaire en brisant les chaînes polymériques et en altérant la régularité des chaînes.
- L'étude comparative de la dégradation thermique de polychlorure de vinyle poudre et plastifié à mis en évidence le rôle important du stabilisant thermique sur la résistance du PVC à la chaleur.
- Les microorganismes testés ont approuvées leur capacité de dégradation du polychlorure de vinyle.
- Les expériences d'enfouissement dans la boue activée confirment que la biodégradation des films est considérable durant cette phase d'incubation.
- La biodégradation dans de sol se manifeste d'une façon notable. Ceci indique que le sol renferme une certaine quantité de micro-organismes susceptible d'attaquer les films de polychlorure de vinyle.

Caractérisation par spectroscopie IR : pour PVC poudre et plastifié.

- à T = 150°C

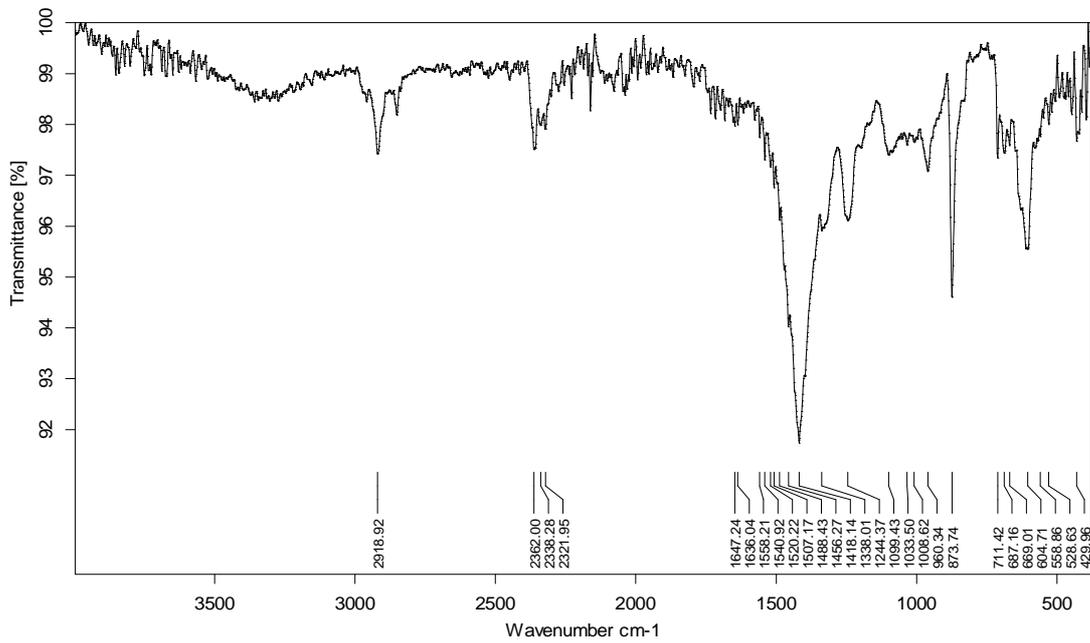


Figure 1 : spectre IR du PVC plastifié à T= 150°C

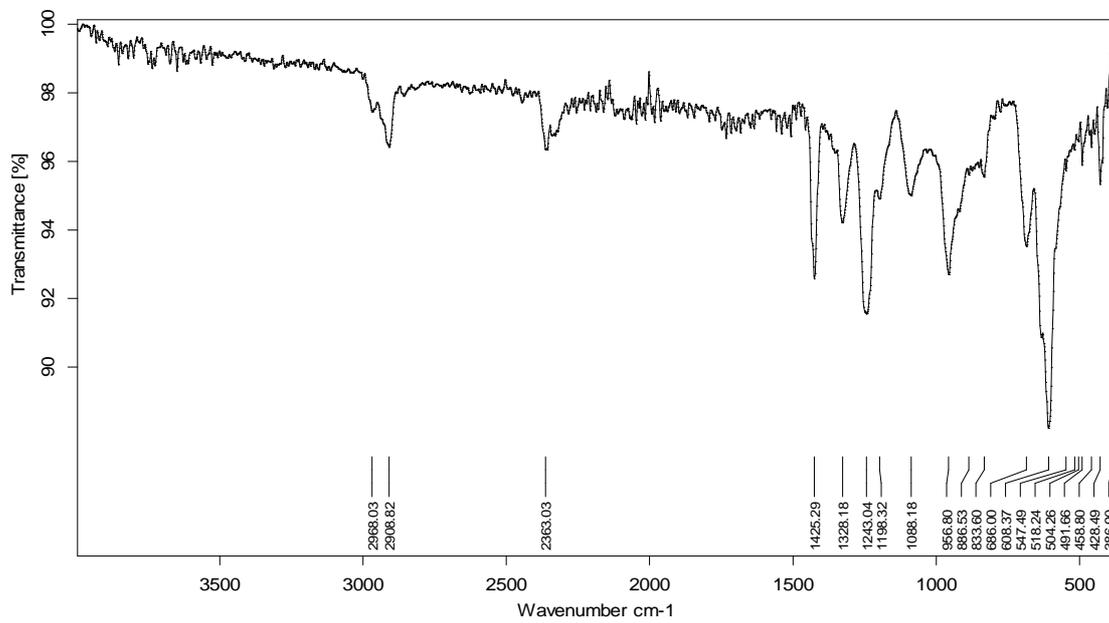


Figure 2 : spectre IR du PVC poudre à T= 150°C

à T = 200°C

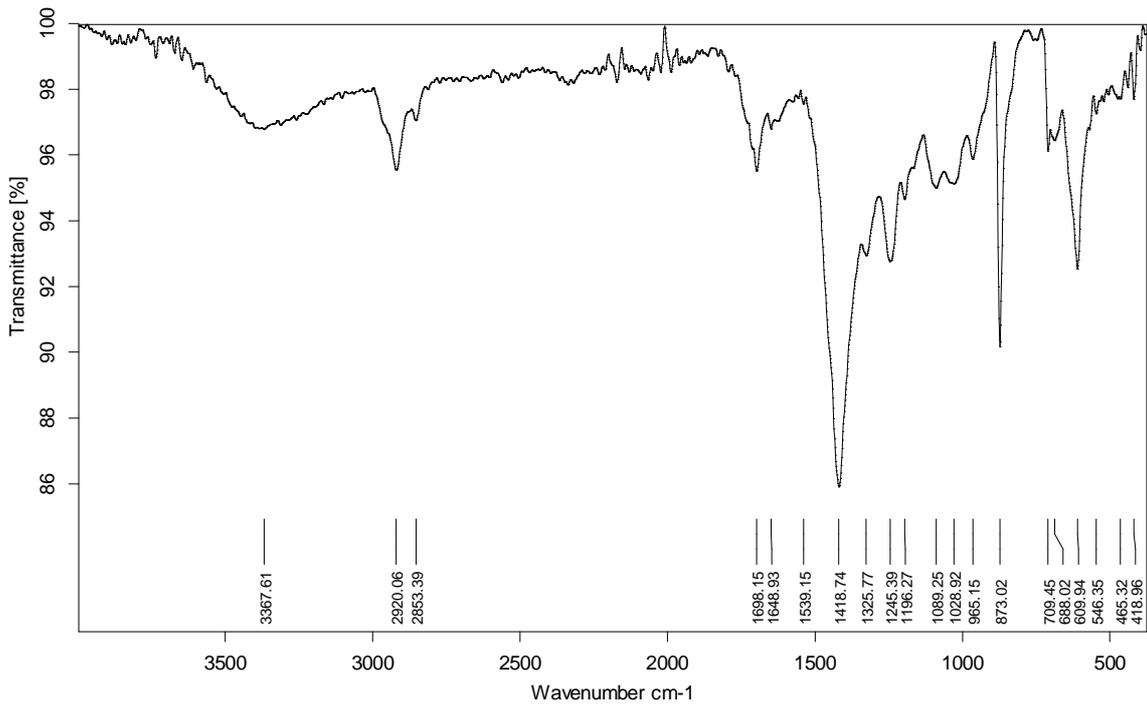


Figure I.10 : spectre IR du PVC plastifié à T= 200°C

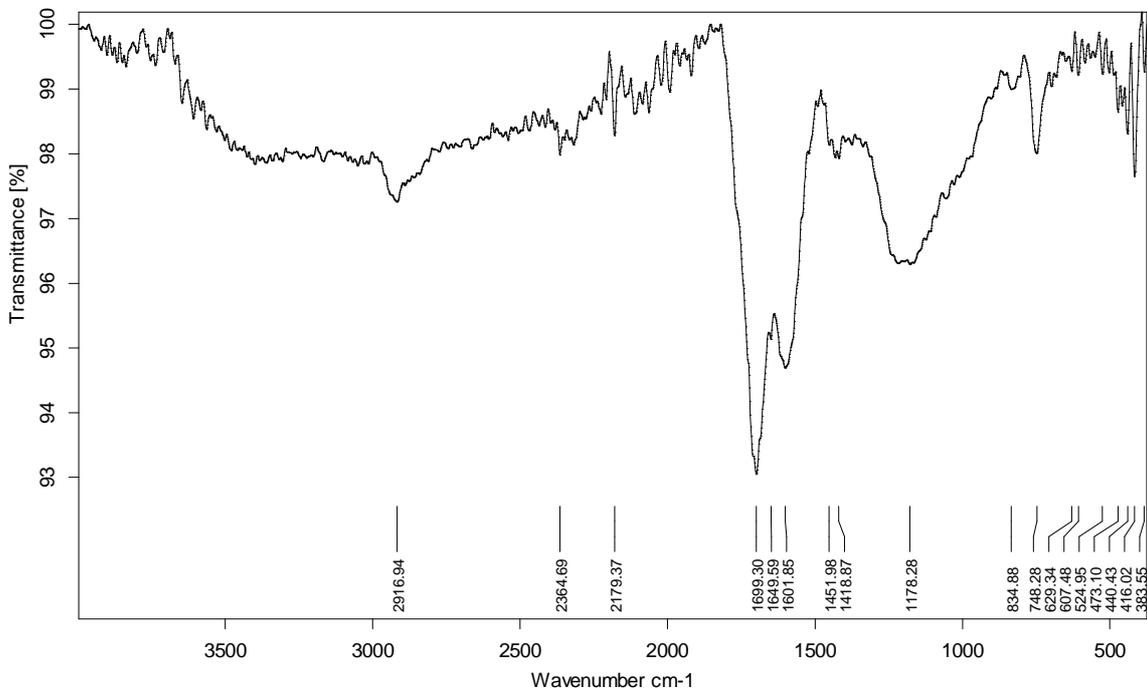


Figure I.11 : spectre IR du PVC poudre à T= 200°C

à T = 225°C

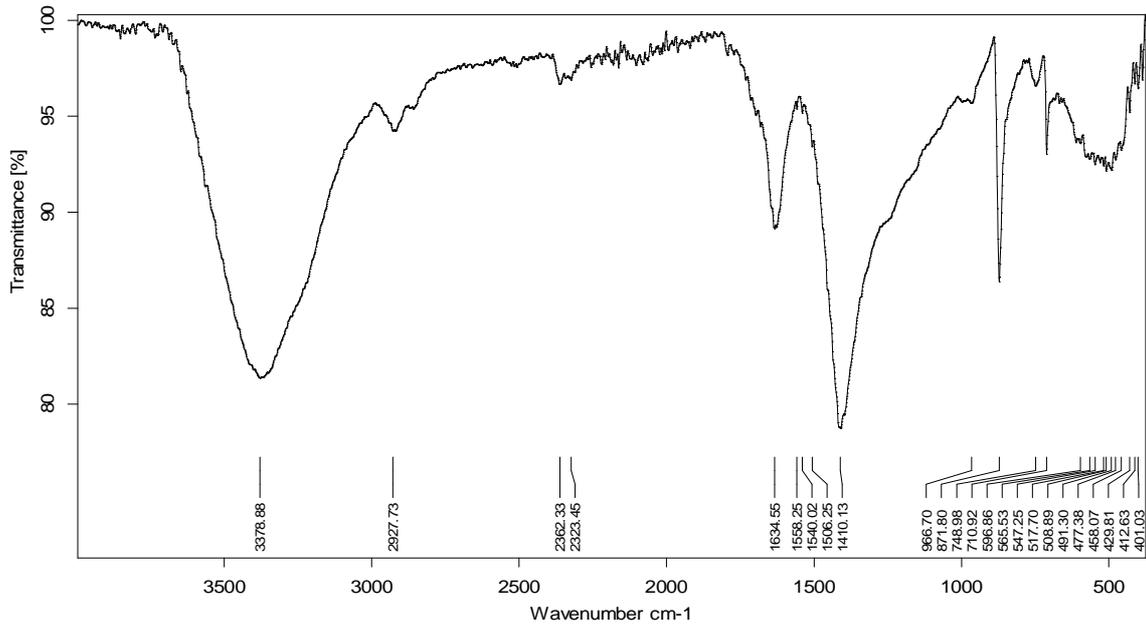


Figure 3 : spectre IR du PVC plastifié à T= 225°C

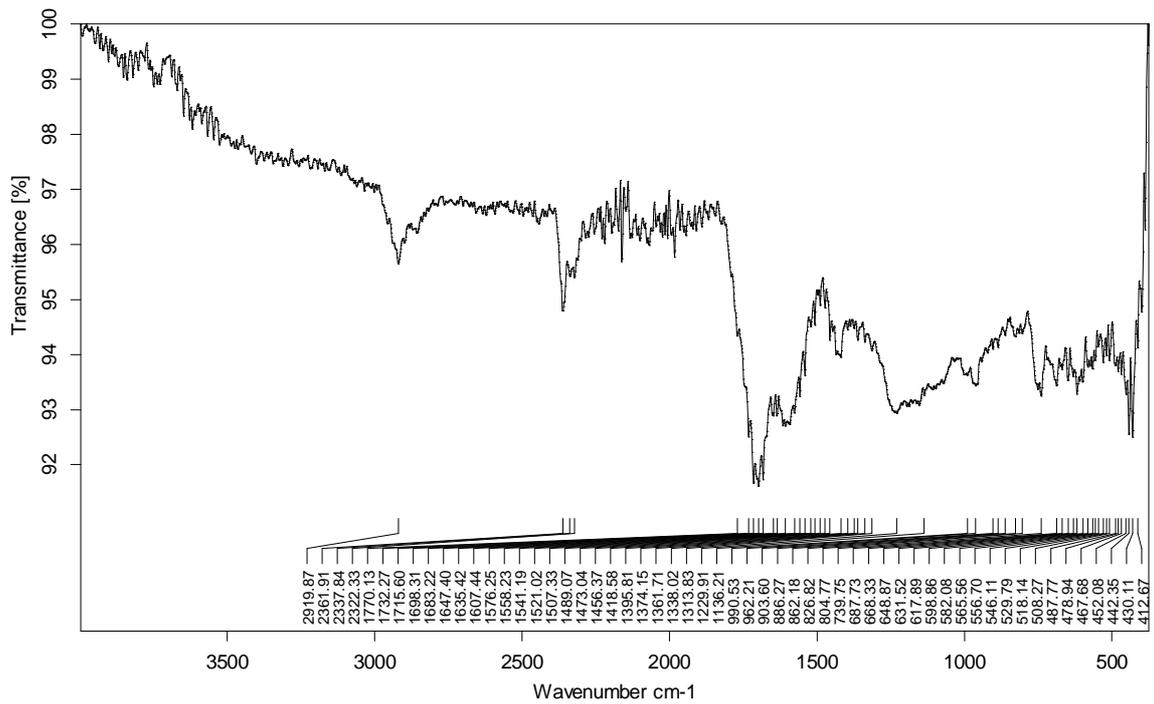


Figure 4 : spectre IR du PVC poudre à T= 225°C

à T = 360°C

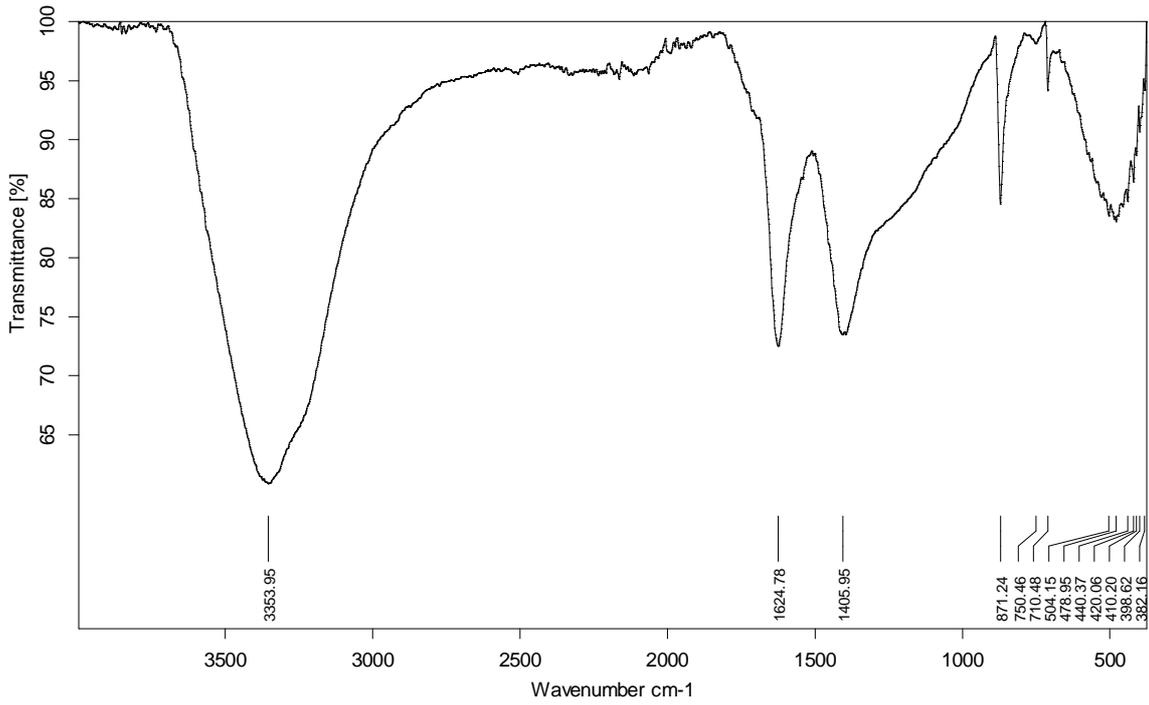


Figure I.10 : spectre IR du PVC plastifié à T= 360°C

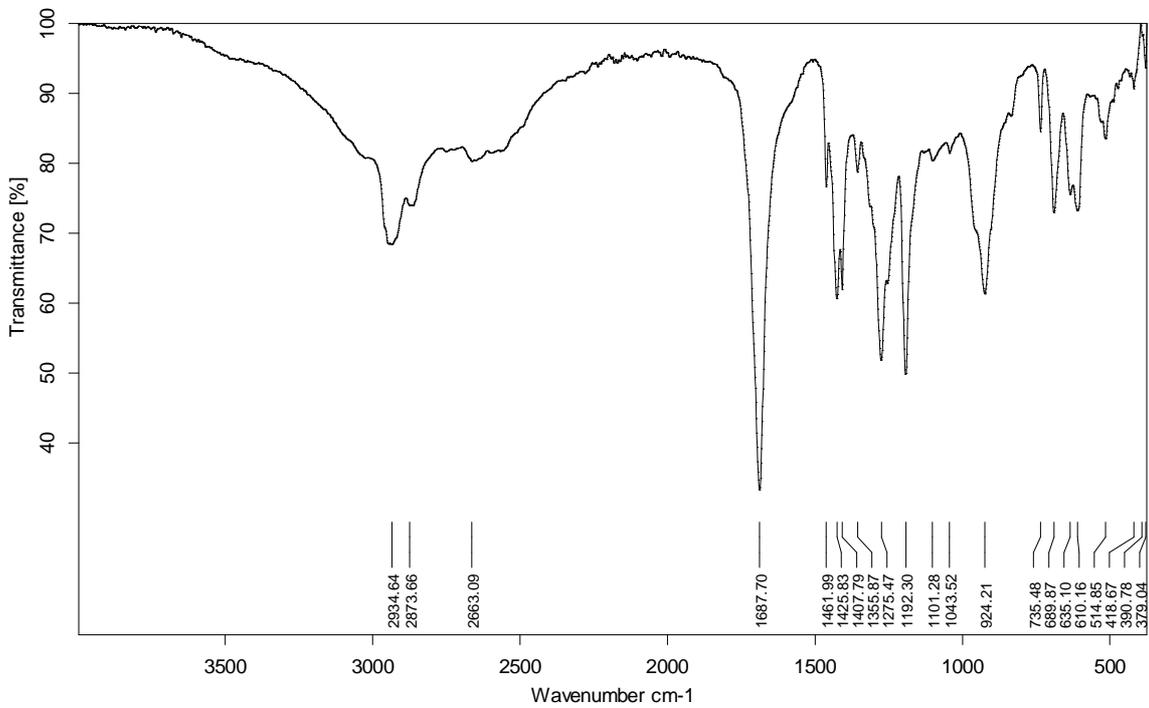


Figure I.11 : spectre IR du PVC poudre à T= 360°C

Les Résultats de croissance microbienne :

1. pour les pastilles du PVC plastifié

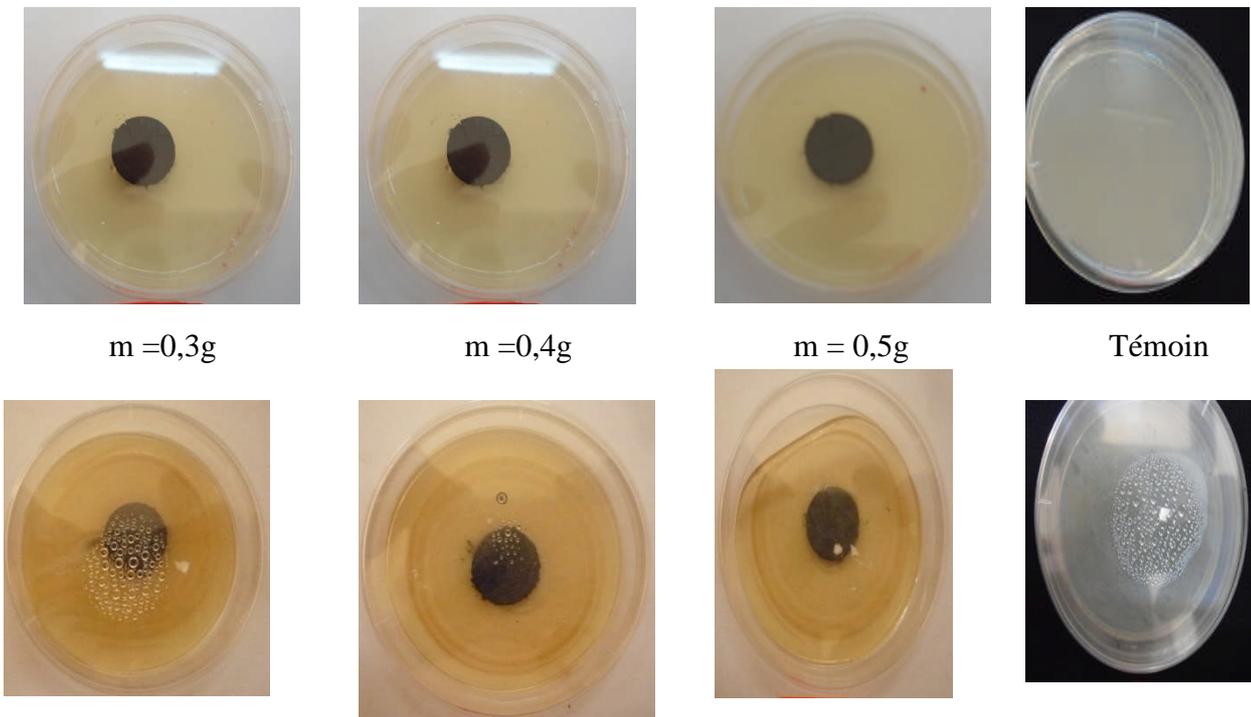


Figure 1 : Croissance de staphylococcus sur le PVC plastifié après 72h 'incubation

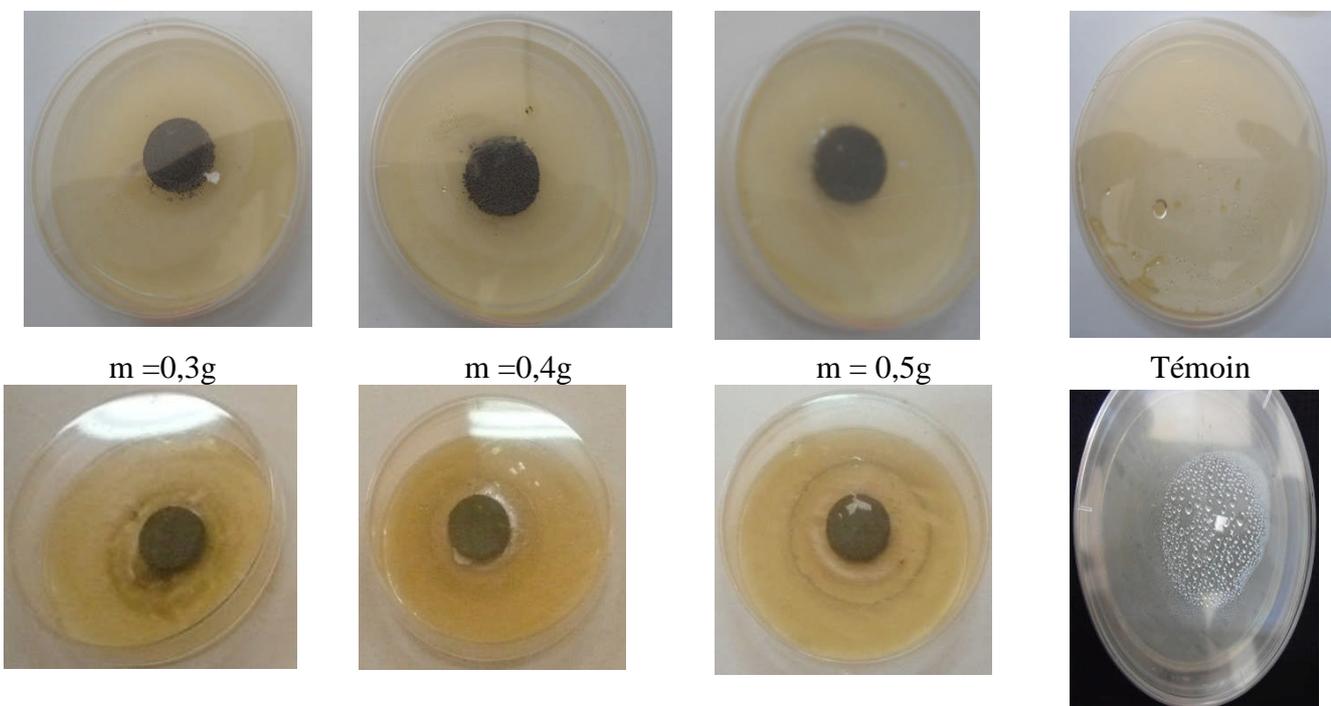


Figure 2 : Croissance d'Escherichia sur les échantillons de PVC plastifié après 72h d'incubation

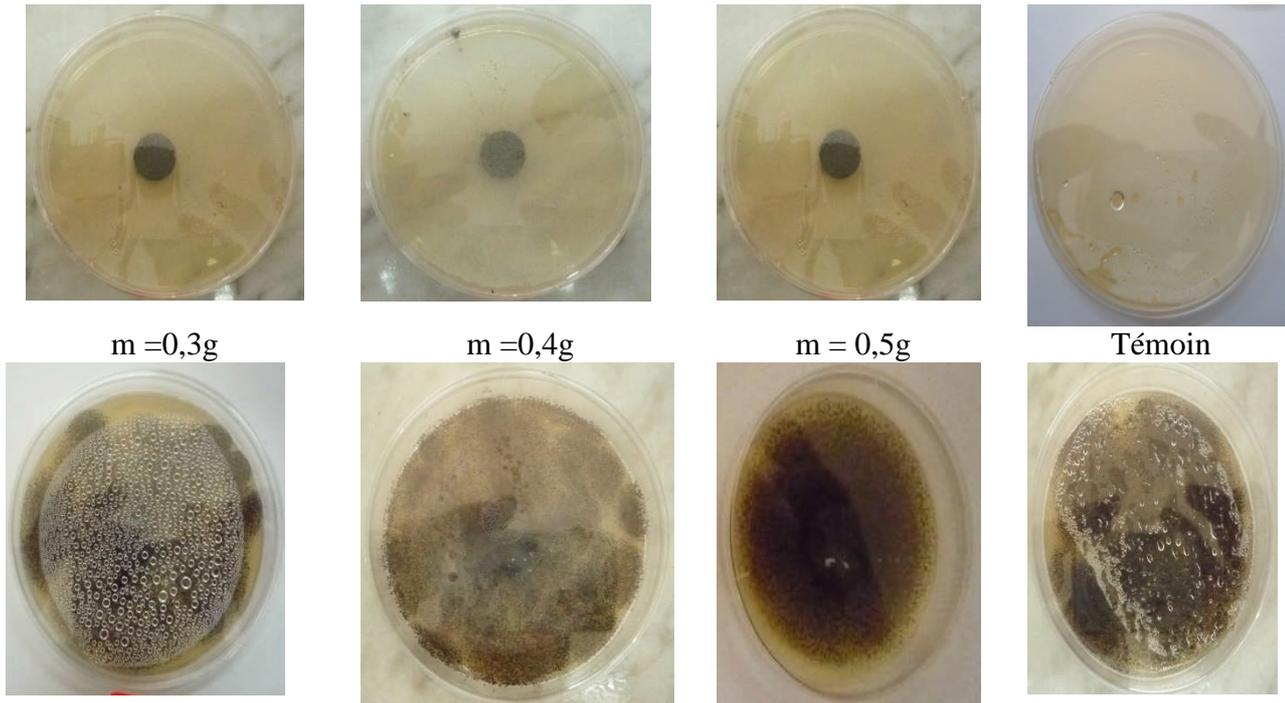


Figure 3 : Croissance d' *Aspergillus niger* sur le PVC plastifié après 72h d'incubation

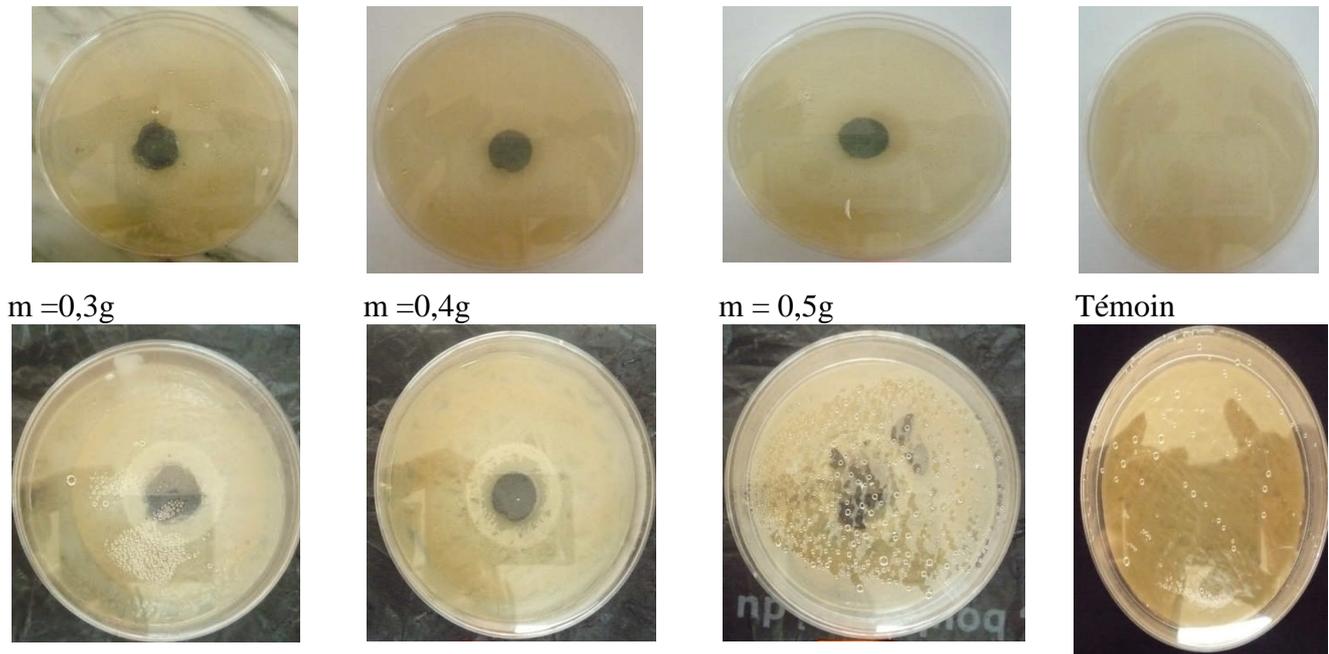


Figure 4 : Croissance de *Pseudomonas aeruginosa* sur le PVC plastifié après 9 j d'incubation

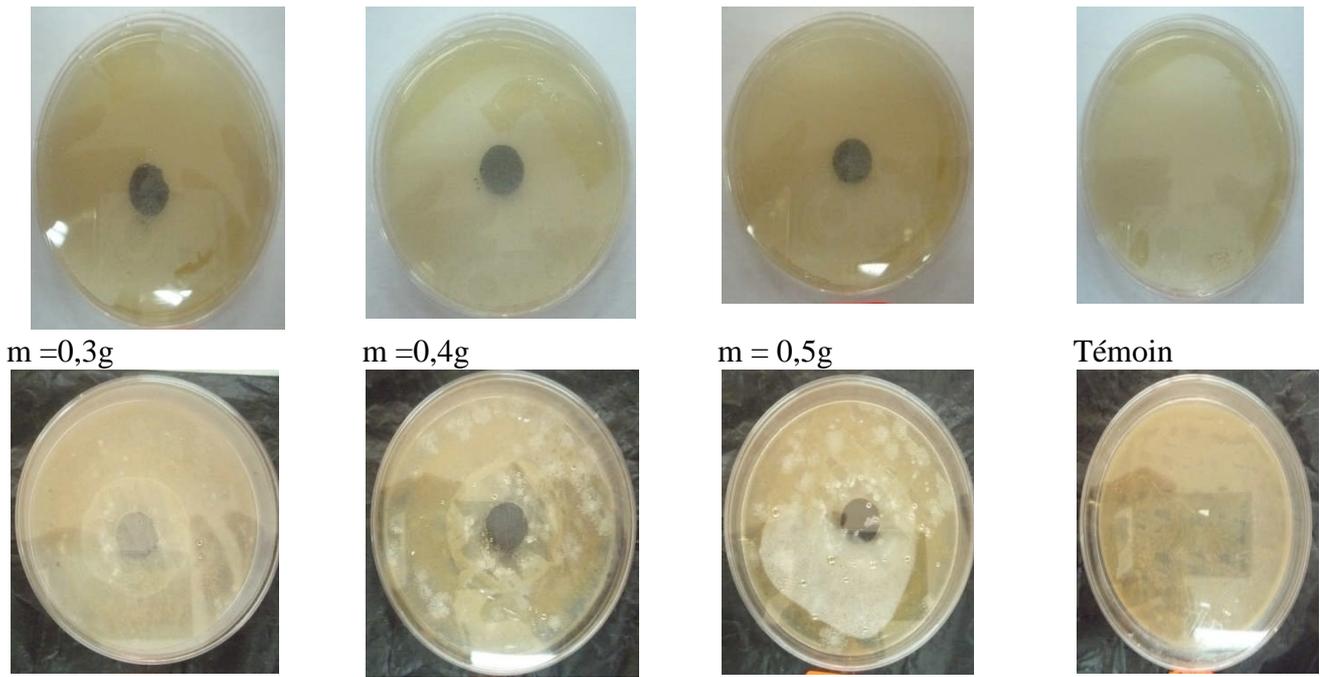


Figure 5 : Croissance de suspension de boue sur le PVC plastifié après 9j d'incubation

1. pour les pastilles du PVC poudre

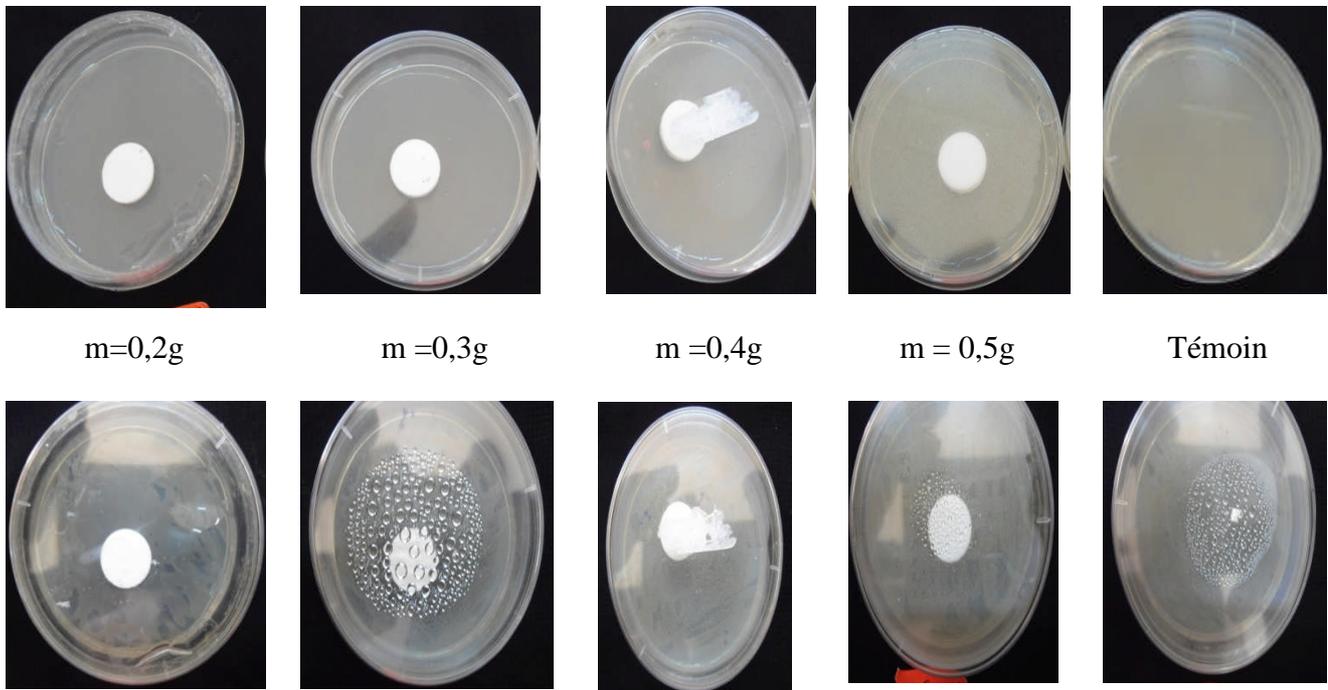


Figure 6 : Croissance d'Escherichia Coli sur le PVC poudre après 72h d'incubation

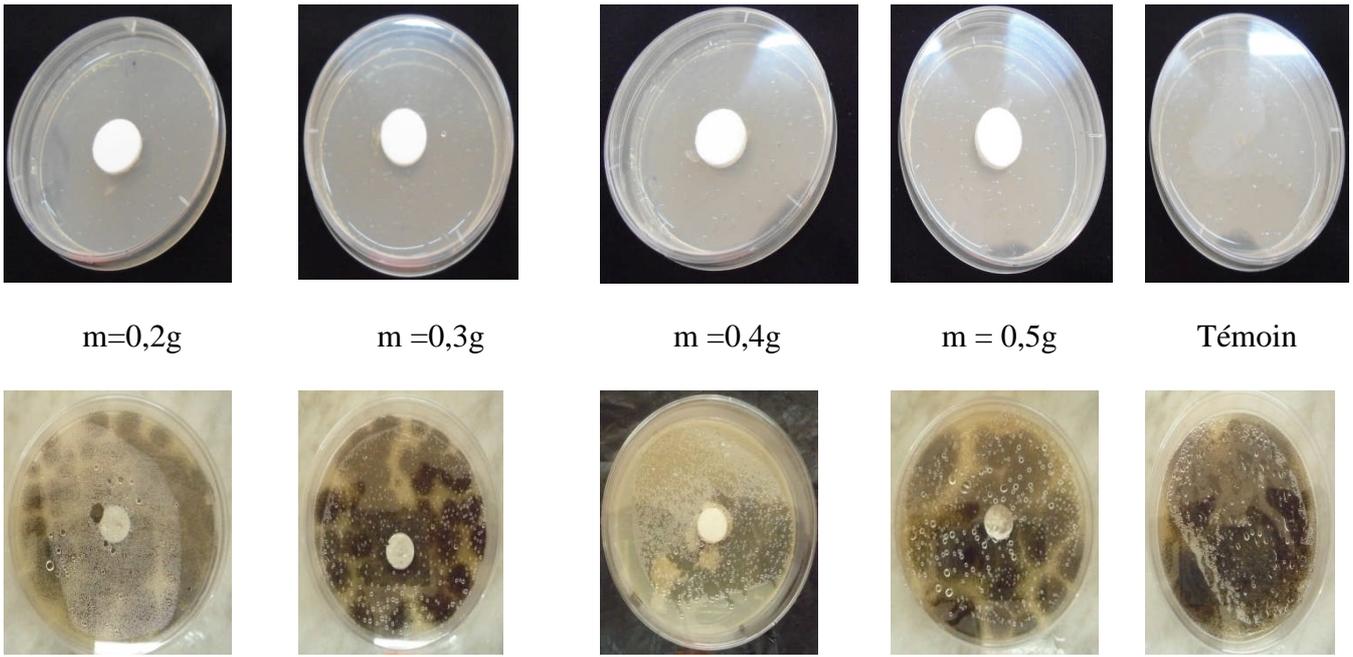


Figure 7 : Croissance d' *Aspergillus niger* sur tous les échantillons le PVC poudre après 8j d'incubation

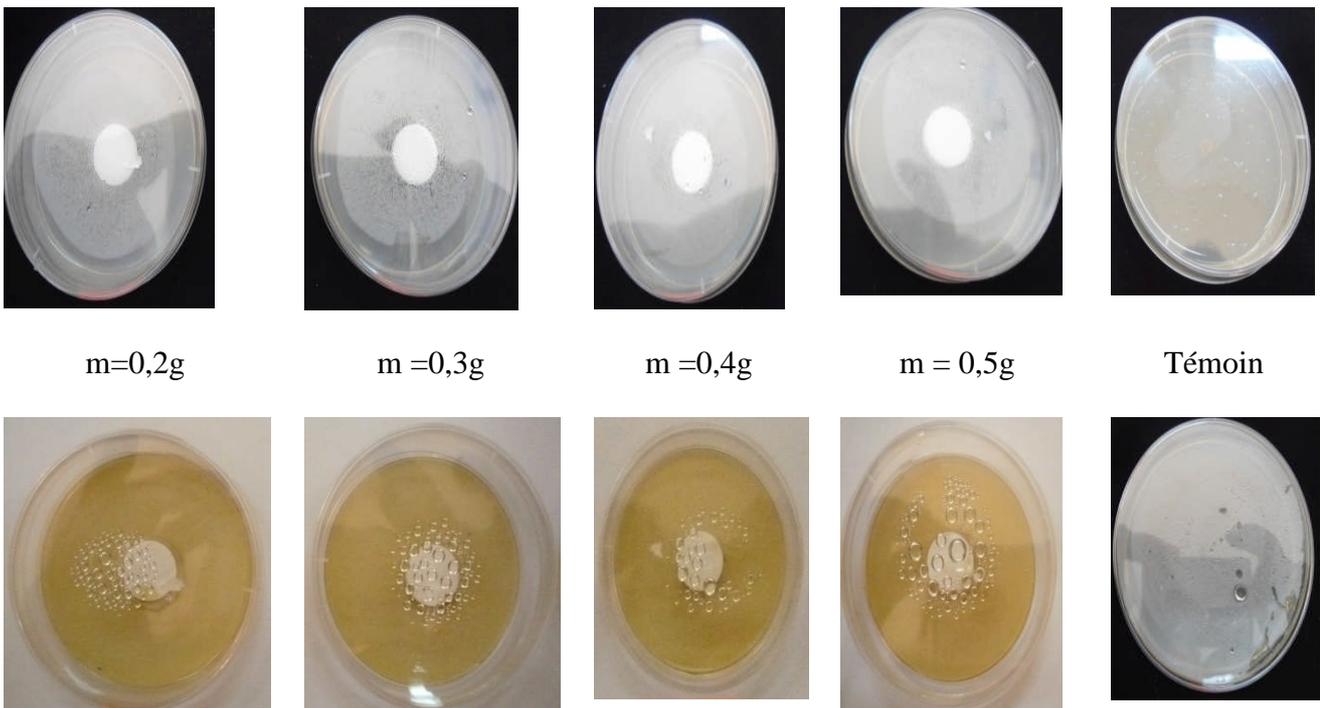


Figure 8 : Croissance de *staphylococcus* sur le PVC poudre après 72h d'incubation

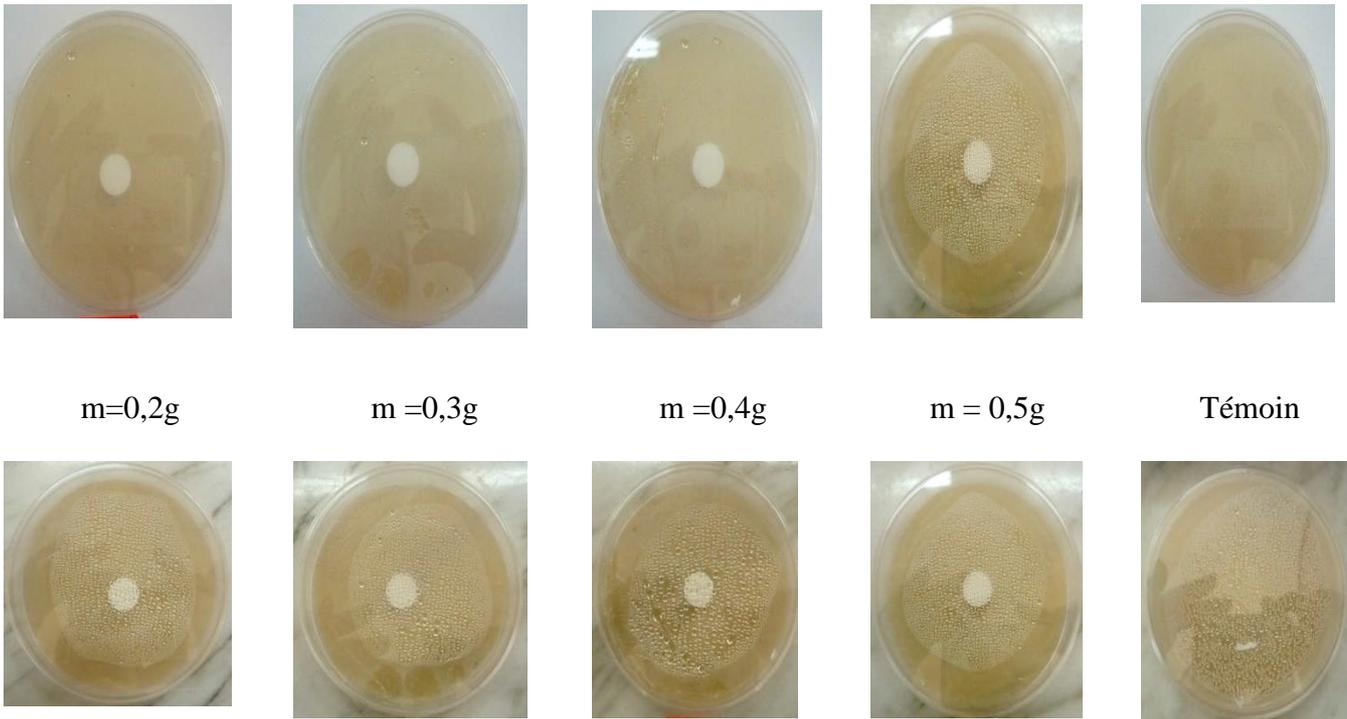


Figure 9 : Croissance de **Pseudomonas** sur le PVC poudre après 72h d'incubation

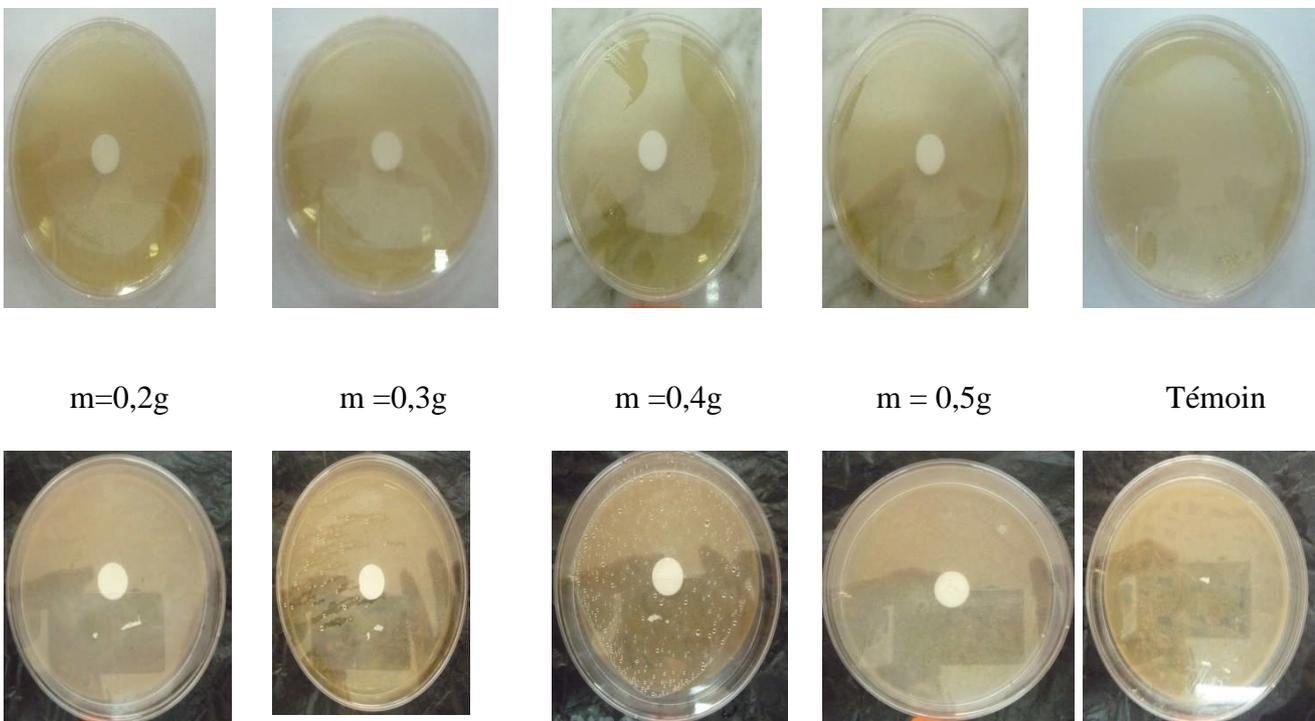


Figure 10 : Croissance de suspension de boue sur le PVC poudre après 9 j d'incubation

Références Bibliographiques

- [1] Djellali Souad ; Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA ; thèse de doctorat université Setif ; 2014
- [2] Cherfa nassima ; université de Boumerdas, Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé ; mémoire de magister option polymères et composites 2007
- [3] matières plastiques (chimie. Applications)/JEAN BOST
- [4] matières plastiques / wiki pedia, l'encyclopédie libre.
- [5] Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire/H. THIERRY, M. BARTHOLI 1999. [79, 171,129].
- [6] SCHEIRS J., Polymer Recycling – Science, Technology and Applications, Eds. WILEY J.and sons, 1998.
- [7] TANGE L., DROHMANN D., Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants – from legislation to separate treatment – thermal process, Polymer Degradation and Stability, 88, 35-40, 2005.
- [8] DELAVELLE C., MARTIN S., CHARTON P., Caractérisation des plastiques contenus dans les DEEE et Etat des lieux de la valorisation de ces plastiques, Direction Déchets et Sols - Département Prévention, Recyclage et Organisation des Filières, Etude réalisée par AJIEurope pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 03 02 C 008, 2005.
- [9] PASQUIER J.L., DUPUY J.P., Bilan du recyclage 1996 – 2005, Partie 2, données détaillées par filière, Direction Déchets et Sols - Département Prévention, Recyclage et Organisation des Filières, Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 03 02 C 0014, 2006.
- [10] C. Zhong, Y. Jiang, F. Guo, P. Liu, W. Wu, J. Liao, "Effect of Humidity on Transport Mechanism in Ag/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Bilayer Films", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 4A, P. 2722–2725, (2006).
- [11] C. Zhong, Y. Jiang, F. Guo, P. Liu, W. Wu, J. Liao, "Effect of Humidity on Transport Mechanism in Ag/7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane Bilayer Films", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 45, No. 4A, P. 2722–2725, (2006).
- [12] Michel Fontanille., Yves Gnanou., Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2^e et 3^e cycles. Dunod, Paris, 4-8, (2005).
- [13] J.Mertin et al ; traité des matériaux □ ; tome 14, (2001).
- [14] Matériaux pour l'ingénieur. A-F. Gourgues-Lorenzon et J-M. Haudin. 2006.
- [15] Incendies et explosions d'atmosphère ; traité de sécurité intérieure. JeanClaud Martin. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008.

Références Bibliographiques

- [16] J. Dorlot, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'école polytechnique des matériaux, Juillet, (1995).
- [17] LAU, O., WONG, S. Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography A*, 2000, Vol. 882, 255-270
- [18] CARETTE, L., DEFOSSE, R. *Techniques de l'ingénieur*, 1996, Vol. A32
- [19] Souccar T., 1997, "Emballage alimentaire et Santé", *L'aliment santé*, Axis industrie, 38-39
- [20] Danials, C.A. *Polymers: Structure and properties*; Technomic: Lancaster, Pennsylvania, p21-27.1989
- [21] Pierre QUENNEHEN ; Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC, thèse de doctorat ; université de Grenoble ; 2006
- [22] Hruska Z., Guesnet P., Salin C., Couchoud J-J. Poly (chlorure de vinyle ou PVC). *Techniques de l'Ingénieur*. AM3325 v2.
- [23] Nass, L.I. et Heiberger, C.A. *Encyclopedia of PVC*, Vol. 2, Compound, design and additives. Marcel Dekker Inc. chap. 6, 1986, pp. 503-546.
- [24] Benhabiles, K. Evolution de la résistivité électrique des isolations PVC des câbles de centrales en fonction du vieillissement thermique et de la diffusion des plastifiants des différents constituants. 1994. thèse de l'ENSAM.
- [25] Oussama ZAKI, Université Paris-Est 2008 ; Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène
- [26] *Des matériaux*, troisième édition. Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.
- [27] *Caractérisation expérimental des matériaux I*, propriétés physiques, thermiques et mécaniques. Suzanne Degallaix et Bernhard Ilschner. 2007, première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [28] Gottfried W. Ehrenstein, Fabienne Montagne *matériaux polymères : Structure, propriétés et applications* ; Hermès science publications, 2000.
- [29] F. Stephen, *plastic (the making of a synthetic century)* Harper Collins, New York, 1996.
- [30] B. James, *Matières plastiques*, disponible sur <<http://www.dromadaire.com>> New York, 1996.
- [31] [http // inventros about com / Science /inventros / library / b1 / b112 2 h tm](http://inventros.com/Science/inventros/library/b1/b1122.htm). (Page consulté le 15 novembre 2000) Inventros.

Références Bibliographiques

- [32] J. Bost. Matières plastiques, Tome I, Chimie application, 75384, Paris.
- [33] D. Ausseur, Polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM 3323, Paris, 1999.
- [34] J. Véne, Les plastiques. Dépôt légal, France, 1976.
- [35] J. Chéron, risques présentes par les polymères et leur adjuvants au cours de la mise en Œuvre, Technique de l'ingénieur, AM 3498, Paris, 1996.
- [36] J.P.Arlie, Les thermoplastiques de grand tournage, Nathan, Paris, 1969.
- [37] S. Maiza et M. Toumi, Mémoire de fin d'étude (DEUA). Université FERHAT-ABBES, Sétif, 1994.
- [38] Pierre QUENNEHEN ; Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC, thèse de doctorat ; université de Grenoble ; 2006
- [39] J. P. Troticrono, Matières plastiques (structure, propriétés), Nathan, Paris, 1996.
- [40] M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-Chimie des Polymères, DUNOD, Paris, 2002.
- [41] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères (structure et application), HERMES Science Publication, Paris, 2000.
- [42] C. Geigy, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, 1971.
- [43] M. Fontanille. J. Pierre viron, polymérisation, Technique de l'ingénieur, AM 3040. France, 1996.
- [44] J. Bost, Les matières plastiques, tome II, chimie et application, Technique documentation, LAVOISIER, Paris, 1985.
- [45] MAOU Samira, Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC - PEHD et les phénomènes de dégradation. Mémoire de MAGISTER ; UNIVERSITE OUARGLA ; 2012
- [46] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, «Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 3 : Inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme» sur <http://monographs.iarc.fr>, CIRC, 16 janvier 2009. Consulté le 22 août 2009.
- [47] «Chlorure de polyvinyle» dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009.
- [48] Peacock A.J. Handbook of polyethylene: Structure, Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker, 534, (2001)
- [49] Ghetas Mourad ; Influence d'huile de tournesol époxyde comme co-plastifiant sur la stabilité thermique du PVC ,mémoire de Master ; université de OUARGLA(2013)

Références Bibliographiques

- [50] Wilkes, Charles E. ; Summers, James W. ; Daniels, Charles Anthony; Berard, Mark T., PVC Handbook, Hanser Verlag, (2005).
- [51] Entrée du numéro CAS «9002-86-2» dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la BGIA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) (allemand, anglais), accès le 8 février 2009.
- [52] J. G. Speight, Norbert Adolph Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, (2005).
- [53] Gonneau, D., Emballage des matières dangereuses. A9880, 18 p., volume 5, traité Génie industriel, août (1993).
- [54] Cools, F., réglementation concernant les conditionnements alimentaire et pharmaceutique et le domaine de la santé. A3840, Doc. A3840, 14 p., volume 4, traité Matériaux non métalliques, août (1993).
- [55] C.R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Techniques et documentation, Paris, 1978.
- [56] F.ROCABOY, comportement thermique des polymères synthétique, Massan et Cie, 1972.
- [57] N. Bensemra, Thèse de Doctorat, Université claud Bernard, Lyon, 1989.
- [58] M .T .Benaniba, Thèse de Doctorat, Université FERHAT-ABBES, Sétif, 2003.
- [59] L. Khodour, Mémoire de fin d'étude, Université FERHAT-ABBES, Sétif, 2000.
- [60] L. Garette, Stabilisation thermique du PVC, Technique de l'ingénieur, AM 3232, Paris, 1992.
- [61] A. Garici, N. Baouta, Mémoire de fin d'étude (DEUA), Université FERHAT-ABBES, Sétif, 1997
- [62] Andréa stanojlovic-davidovic ; Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire, thèse de doctorat l'Université du Sud Toulon-Var ; 2006
- [63] Itavaara, M., S. Karjomaa, and J.F. Selin, Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. Chemosphere, 2002. **46**(6): p. 879-885.
- [64] Jean Pierre Mercier Ernest maréchal «chimie des polymères » vo,13, chap10 ; Presses polytechniques et universitaires Romandes 1993
- [65] J.Verdu, » Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux » ,Technique de l'Ingénieur,
- [66] Chimie et physicochimie des polymères/M.Fontanille,Y.Gnanou.Donod.2005.[499-500],[443,448,502].
- [67] W.L.Hawkins«Polymer degradation and stabilization», Ed Spring.Venlag , Belin, heidel Berg, 1984.
- [68] P.H. Grantand, N.Grassie, *Polymer*, 1960, p 1 ,445.

Références Bibliographiques

- [69] N.Grassie, « Developpement in polymer degradation-1», N.Grassie, Applied. Sci, London,1977, pp 137.
- [70] Etude de la dégradation de biomatériaux/Pr. K. Guemra ;université de D.LIABES de SBA.2011
- [71] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P., Fundamentals of biodegradables polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), Biodegradables polymers and packing, Tecknining publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42, (1993)
- [72] Van der Zee M., Strusture-Biodegradability relationchips of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas, (1997)
- [73] Feuilloley P., Cesar G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin H., Bewa S., Jamal M., Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, J. Polym. Environ.,13: 349-355, (2005)
- [74] Schwach E., Avérous L., Starch-based biodegradable blends: morphology and Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch, J. Macromol. Sci. Part C, Polym. Rev., C4: 231 - 274, (2004)
- [75] Rabetafika H., Paquot M.et Dubois P., Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 10: 185-196, (2006)
- [76] Lehman, R., Idol, J., Nosker, T. et coll., Co-Continuous Phase Composite Polymer Blends for In vivo and In vitro Biomedical Applications, WO Patent 2003103925, 2003.
- [77] Smith, C., Les mesures pyrolyse, In: Recueil des techniques instrumentales pour la chimie analytique, Settle (Ed.) 1997
- [78] Van der Zee, M., Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials.Thèse à l'université de Twente. Pays-Bas, 1997.
- [79] Mayer, J.M., et al., Development of Biodegradable Materials – Balancing Degradability and Performance. Abstracts of Papers of the American Chemical,Society, 1993. **205**: p. 466-POLY.
- [80] American Standard ASTM D-5338-92, Standart test methode for determining the aerobi biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions, in Annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA. 1994. p. 406-411.

- [81] ADEME: Direction des Energies Renouvelables, des Reseaux et des Marches Energetiques Hilaire BEWA: Materiaux polymeres biodegradables et applications ; Note de Synthese II (2006).
- [82] Schelgel H. G., Jannasch H. W., 1992. Prokaryotes and their habitats. In: Balows A., Truper H.G., Dworken M., Harder W., Scheifer K.-H. editors. The prokaryotes. New York: Springer Verlag, p. 75-125.
- [83] Chandra, R. and R. Rustgi, *Biodegradable polymers*. Progress in Polymer Science, 1998. **23**(7): p. 1273-1335.
- [84] Cavalier-Smith, T., A revised six-kingdom system of life. Biological Reviews, **73**(3): p. 203-266,1998.
- [85] Sandra LEFAUX ; Biodégradation de films polymères a usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bacteries actives thèse de doctorat Université de MAINE ; 2005
- [86] Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V., & Silvestre, F. (1998). Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials. Review and Perspectives. Dans Blockcopolymers - Polyelectrolytes - Biodegradation Advances in Polymer Science (Vol.135, p. 207-226).
- [87] Tokiwa, Y., & Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). Applied Microbiology and Biotechnology, *72*(2), 244-251.
- [88] Jarerat, A., & Tokiwa, Y. (2003). Poly (L-lactide) degradation by *Saccharothrix waywayandensis*. Biotechnology letters, *25*(5), 401-4.
- [89] Coma, V. (1992). Proposition d'une méthodologie pour l'estimation de la biodégradabilité de matériaux d'emballage. Thèse de l'Université Champagne-Ardennes.
- [90] Ikura, Y., & Kudo, T. (1999). Isolation of a microorganism capable of degrading poly-(Llactide).The Journal of General and Applied Microbiology, *45*(5), 247-251.
- [91] Mezzanotte, V., Bertani, R., Innocenti, F. D., & Tosin, M. (2005). Influence of inocula on the results of biodegradation tests. *Polymer Degradation and Stability*, *87*(1), 51-56.
- [92] Reuschenbach, P., Pagga, U., & Strotmann, U. (2003). A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. *Water Research*, *37*(7), 1571-1582.

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier la dégradation thermique du polychlorure de vinyle poudre et plastifié dans un four allant jusqu'à 400°C, une cinétique à montrer que le temps influe largement sur la dégradation du polychlorure de vinyle plastifié et non plastifié et ceci par une perte de masse notable. Cette étude est complétée par une biodégradation du polymère poudre et dégradé à 400°C sous forme film et des pastilles en premier lieu avec des inoculum d'une boue activée, trois souches bactériennes et un champignon ; qui révèle la capacité des microorganismes à dégrader le polychlorure de vinyle poudre est dégradé à une température de 400°C, en deuxième lieu les films de PVC sont enterrés dans un sol naturel et dans une boue activée, qui résulte l'attaque du polymère par les microorganismes.

Mots clés : polychlorure de vinyle , dégradation thermique, biodégradation , bactéries, film, micro- organisme, boue activée

Abstract:

The objective of this thesis is to study the thermal degradation of polyvinyl chloride powder and polyvinyl chloride plasticized in an oven up to 400 °C. kinetic show that the time largely influences the degradation of polyvinyl chloride plasticized and non-plasticized and this by a significant loss of mass. The study is completed with a polymer powder of biodegradation and degraded at 400 ° C and pelletized in film form with an activated sludge inocula, three bacterial strain and a fungus, which reveals the ability of micro organisms to the gradient powder polyvinyl chloride gradient and 400 ° C. Secondly PVC films are buried in the natural soil and activated sludge, the resulting polymer attack by microorganisms.

Keywords: polyvinyl chloride, thermal degradation, biodegradation, bacteria.