

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

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

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par :

M^{me} BELOUANAS Née BENBELKACEM OUARDIA

Ingénieur d'Etat en Traitement des eaux et fluides industriels
de l'université de Boumerdès

Pour l'obtention du titre de
Magister En Génie de l'Environnement

Option : Génie de l'Environnement

Thème

*ETUDE DES INTERACTIONS
TUYAUX D'ADDUCTION A BASE
DE POLYCHLORURE DE VINYLE -
EAU POTABLE*

Soutenu le 20 Septembre 2005 devant la commission d'examen :

Président : M ^f . R.Kerbachi	Professeur	ENP
Rapporteur : M ^{me} N. Belhaneche	Professeur	ENP
Examineur : M ^f . M. Mouzali	Professeur	USTHB
Examineur : M ^f . L.Nouri	Maître de conférences	UMBB
Examineur : M ^f . A. Chergui	Chargé de cours	ENP
Invité : M ^{me} : S.Bizet	Chef de service	ENPC
Invité : M ^{elle} : L.Bessaih	Chef de laboratoire	ADE
Invité : M ^{elle} : Y.Abbad	Ingénieur de laboratoire	LCI

ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.

ملخص

يتمثل مضمون هذا البحث في دراسة التفاعلات محتوي- حاوي للفتوات البلاستيكية المصنوعة من الـ PVC و الذي يحتوي على عدة مواد إضافية. و لهذا الهدف قمنا بتجارب النزوح النوعي بوضع عينات الـ PVC في سبع وسائط تشبيهيية و هي: محلول ماء مقطر، محلول ماء حمضي، محلول ماء قاعدي، محلول ماء معتدل، محلول ماء جافيل، محلول ماء حمضي مضاف إليه ماء جافيل و محلول ماء مقطر ساخن (60 د.م). المعايير المقاسة هي: تركيز نترات الأمونيوم (NH_4^+)، نترات النترات (NO_3)، نترات النتريت (NO_2)، نترات الكلورير (Cl^-)، و المواد المؤكسدة (MO). دراسة ظاهرة النزوح النوعي للمواد المضافة لفتوات الـ PVC، تتم باستعمال تقنيات متنوعة، نذكر منها: التحليل الطيفي الذري (SAA)، التحليل الطيفي لأشعة ما تحت الحمراء (IRTF)، و أخيرا الكروماتوغرافيا الغازية المزوجة مع السباكتروسكوب الكتلية (CG-SM). تأثير عدة عوامل، كدرجة الحرارة و نوع الوسط التشبيهي، قد تم التطرق إليهما.

كلمات مفاتيح: فتوات توزيع المياه الصالحة للشرب، PVC، التفاعلات، اختلاف الكتلة، IRTF، SAA، CG-SM، المعايير الفيزيوكيميائية.

Abstract:

The aim of this work is to study the interactions between PVC pipes used for the adduction of water intended to the human consumption; these pipes are manufactured by the National Company for Plastics and Rubbers (ENPC) and contain different additives. For that purpose we have proceeded to migration tests. The preliminary interaction studies were based on the mass variation of the PVC samples into seven liquids which are distilled water, acidulated water, alkaline water, neutral water, chlorinated water, acidulated chlorinated water, and warm water for ten days.

The Physico-chemical parameters evaluated are: pH, conductivity, turbidity, ammonium ions (NH_4^+), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), chloride (Cl^-), and oxidizable stuffs (MO).

The study of the specific migration of PVC additives used in this study was carried out by using different analytical methods such as atomic absorption spectrometry (AAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS).

The influence of temperature and nature of liquid simulator was considered.

The results showed the penetration of liquid simulators in the PVC samples which led to the migration of the additives present in the formulation. The physico-chemical characterization of the liquids simulators showed that in spite of the variation observed the standards of water potability are respected.

Key words: Adduction pipes, PVC, interaction, variation of masse, FTIR, AAS, GS-MS, physico-chemical parameters.

Résumé:

Cette étude traite des interactions entre les tuyaux d'adductions à base de polychlorure de vinyle et l'eau destinée à la consommation humaine. Ces tuyaux sont fabriqués par l'Entreprise Nationale des Plastiques et du Caoutchoucs (ENPC) et renferment plusieurs additifs.

Pour cela on a procédé à des essais de migration. L'étude préliminaire est basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec sept liquides d'essais qui sont l'eau distillée, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau neutre, l'eau chlorée, l'eau acidulée chlorée et l'eau chaude pendant 10 jours.

Ensuite, nous avons procédé à l'analyse des liquides d'essais prélevés. Les paramètres physico-chimiques sont mesurés sont : le pH, les ions ammoniums (NH_4^+), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), chlorures (Cl^-), et les matières oxydables (MO), la conductivité et la turbidité.

L'étude de la migration spécifique a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques d'analyses telles que la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

L'influence de la température et du milieu simulateur a été considérée.

Les résultats obtenus ont montré qu'il y a eu pénétration des liquides d'essais dans les éprouvettes de PVC qui a entraîné la migration de certains additifs présents dans la formulation.

L'analyse physico-chimique des liquides d'essais a permis de montrer que malgré les variations observées, les normes de potabilité de l'eau sont respectées.

Mots clés :

Tuyaux d'adduction, PVC, interaction, variation de masse, IRTF, SAA, CG-SM, paramètres physico-chimiques.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier dieu le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la patience, la force et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction de Madame le Professeur N.Belhaneche.

Qu'elle trouve ici mes vifs remerciements et le témoignage de ma gratitude pour les conseils avisés qu'elle m'a prodigués tout le long de cette étude, pour le sérieux, la politesse, la gentillesse et la patience dont elle a fait preuve à mon égard.

◆ *Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à :*

- *Monsieur R.Kerbachi professeur à l'ENP pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*
- *Monsieur M.Mouzali, professeur à l'USTHB, Monsieur A.Chergui chargé de cours à l'ENP, et Monsieur E.Nouri, maître de conférences à l'UMBB, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*
- *Madame S.Bizet chef de service à l'ENPC d'El-mohammadia, Mademoiselle L.Bessayah chef de laboratoire à l'ADE de Boumerdes et Mademoiselle Y.Abbad ingénieur de laboratoire au laboratoire central de l'intendance (LCI) Beau lieu.*

◆ *Je tiens aussi à remercier Madame R.Kesri (Rectrice de l'université M'hamed Bougra de Boumerdes U.M.B.B), Monsieur M.S.Zaoui (Doyen de la faculté des sciences de l'ingénieur U.M.B.B) et Monsieur K.Benrachedi (Chef de département génie de l'environnement U.M.B.B) pour m'avoir autorisée à poursuivre mes études de magister.*

◆ *Je tiens à remercier Madame S.Bizet de l'unité TP 1/G d'El – mohammadia pour m'avoir procuré les éprouvettes de PVC utilisées dans cette étude.*

◆ *J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le capitaine Djebairia, directeur du Laboratoire Central de l'Intendance pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) au sein de son laboratoire et pour ses conseils avisés.*

◆ *Mes vifs remerciements vont aussi au commandant Nacer responsables des laboratoires d'analyse par (SAA) et (CPG), et au capitaine Elhadj et tout le personnel du laboratoire textile sans oublier Ahmed.*

◆ *Ma gratitude va également au personnel technique du laboratoire central de l'intendance pour l'aide apportée lors des analyses par spectrométrie d'absorption atomique et je cite plus particulièrement Monsieur M'hamed, mademoiselle Yamna, et mademoiselle Hakima.*

◆ *J'adresse également tous mes remerciements à Madame Si Salah, chef du département chimie industrielle de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP, Boumerdes), pour m'avoir autorisée à réaliser les analyses des films par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par couplage CG – SM et Monsieur H.Meriouli pour son aide à l'accès au laboratoire d'analyse de l'IAP.*

◆ *Je remercie également Monsieur H.Nazef et Mademoiselle Aldjia pour m'avoir aidée lors des analyses par IRTF et SAA.*

◆ *Que soient particulièrement remerciés :*

Remerciements

• Monsieur A.Tazrouti, Madame N.Hachemi, Madame M.Belmaksene, Madame N.Atti, Monsieur Hamid, Monsieur R.Baiteche, Madame A.Kennar, Mademoiselle M.Boutiche, Mademoiselle H.Maiza, le personnel des laboratoires des départements de technologie alimentaire et génie de l'environnement de l'université de Boumerdes, pour leurs aides très bénéfiques.

◆ Des remerciements particuliers sont adressés à mes parents qui m'ont ouvert largement leurs portes dès que j'avais besoin de leur aide et se sont occupés et s'occupent toujours de mon fils Mohamed Hani qui a trouvé l'affection et l'entretien dont il avait besoin en mon absence.

◆ Et la personne à laquelle je ne trouverais jamais de mots qui pourraient exprimer mes sentiments de respect les plus forts est mon mari Monsieur A.Belouanas, Maître de conférences à la faculté de droit et sciences commerciales de l'université de Boumerdes, qui sans son aide morale et surtout matérielle, ce mémoire n'aurait jamais abouti.

◆ Enfin, je remercie surtout Mademoiselle D.Atek pour son aide, ses conseils et sa compagnie qui m'ont beaucoup aidé dans mon travail.

◆ Que tous mes amis (es) trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur soutien moral.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ◆ *A mes parents, pour leur soutien moral et leur patience au long de toutes mes années d'études, qu'ils sachent qu'ils ont toujours été des modèles pour moi.*
- ◆ *A mon mari Abdellah, pour son encouragement, qui m'a rendue ambitieuse.*
- ◆ *A mes frères « Soulimane et Abderrahim ».*
- ◆ *A mes sœurs « Dahbia et Khadidja ».*
- ◆ *A mon petit ange Mohamed Hani.*
- ◆ *A tout mes collègues de travail.*
- ◆ *A tous mes amis (es) sans exception.*

Ouarda

Liste des principaux
SIGLES ET ABREVIATIONS

à l'exception des unités de mesure

ABS: Acrylonitrile – butadiène – styrène.

ASTE: Acide stéarique.

BCZ: Complexe Baryum, Cadmium, Zinc.

C : Concentration de la substance dans la matière.

CEE : Communauté Economique Européenne.

$C_{i,\infty}^P, C_{i,\infty}^E$: Concentrations de l'additif dans le polymère et l'eau à l'équilibre, respectivement.

CG-SM : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Cl : Ions chlorures.

CVM : chlorure de vinyle monomère.

D : Coefficient de diffusion de la substance considérée.

E : Eau.

EN : European norm.

ENPC : Entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs.

HCl : Acide chlorhydrique.

HSE : Huile de soja époxydée.

(i) : Additif.

I : Faisceau transmis.

I₀ : Faisceau incident.

IRTF: Infrarouge à transformée de Fourier.

ISO : International Standard Organisation.

J : Flux de matière.

JOCE : Journal Officiel de la Communauté Européenne.

K : Coefficient de partition.

K_{P/A} : Coefficient de proportionnalité.

KBr : Bromure de potassium.

L : Chemin parcouru par le faisceau.

LFD : Antioxydant.

MBS : Méthacrylate – butadiène – styrène.

MO : Matières oxydables.

NH₄⁺ : Ions ammoniums.

NO₂⁻ : Ions nitrites.

NO₃⁻ : Ions nitrates.

N_N : Nombre d'atomes dans un état excité.

N_{mol} : Nombre d'atomes combinés sous forme moléculaire.

N_{ion} : Nombre d'ions de l'analyse.

NTU : Nephelometric Turbidity Unit (Unité de Turbidité Néphéломétrique).

N₀ : Autres espèces pouvant exister dans la flamme ($N_0 = \alpha N$).

OSHA : Organisation de la Santé et de l'hygiène Américaine.

P : Polymère.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PP : Polypropylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

THF : Tetrahydrofuranne.

UV : Ultraviolet.

α : Coefficient de proportionnalité.

Liste des principaux
SIGLES ET ABREVIATIONS

Liste des figures

<u>Figure II.1</u> - Matériaux utilisés dans le réseau AEP en France (1998).....	15
<u>Figure II.2</u> - Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC.....	18
<u>Figure II.3</u> - Migration spécifique et migration globale.....	19
<u>Figure III.1</u> - Pénétration d'un polluant au travers de la barrière fonctionnelle	24
<u>Figure III.2</u> - Diffusion en régime transitoire	25
<u>Figure III.3</u> - Schéma d'une plaque d'épaisseur Lx avec une concentration constante sur les faces.....	27
<u>Figure III.4</u> - Plaque plane d'épaisseur L avec une concentration initiale uniforme et des concentrations égales au niveau des deux faces.....	28
<u>Figure IV.1</u> - Schéma d'un interféromètre de MICKELSON.....	31
<u>Figure IV.2</u> - Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse.....	33
<u>Figure IV.3</u> - Schéma de base de la source d'ionisation d'un spectromètre de masse...	33
<u>Figure IV.4</u> - Schéma de fonctionnement d'un chromatographe gazeux / spectromètre de masse	34
<u>Figure IV.5</u> - Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique....	35
<u>Figure IV.6</u> - principe général de l'absorption atomique.....	35
<u>Figure V.1</u> - Schéma de l'installation expérimentale des essais de migration spécifique.	39
<u>Figure VI.1</u> - Taux de variation de la masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec de l'eau distillée à 23°C et 60°C.....	45
<u>Figure VI.2</u> - Taux de variation de la masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.....	46
<u>Figure VI.3</u> - Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau distillée.....	50
<u>Figure VI.4</u> - Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau acidulée.....	50
<u>Figure VI.5</u> - Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau alcaline.....	50
<u>Figure VI.6</u> - Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau neutre	51
<u>Figure VI.7</u> - Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau chlorée	51
<u>Figure VI.8</u> - Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau acidulée chlorée	51
<u>Figure VI.9</u> - Variation de la concentration des métaux des échantillons d'eau chaude ..	53
<u>Figure VII.1</u> - spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC).....	60
<u>Figure VII.2</u> - Spectre infrarouge de l'acide stéarique.....	61
<u>Figure VII.3</u> - Spectre infrarouge de l'huile de soja époxydée (HSE).....	62
<u>Figure VII.4</u> - Spectre infrarouge de du BCZ.....	63
<u>Figure VII.5</u> - Spectre infrarouge de du LFD.....	65
<u>Figure VII.6</u> - Spectre infrarouge de la charge CaCO ₃	66
<u>Figure VII.7</u> - Spectre infrarouge du noir de carbone.....	67
<u>Figure VII.8</u> - Spectres infrarouges du PVC avec et sans additifs.....	68
<u>Figure VII.9</u> - Spectres infrarouges globaux des films de PVC mis en contact avec de l'eau chaude et prélevés au bout de différents temps en jours.....	69
<u>Figure VII.10</u> - Variation du rapport d'absorbance A1470/A1426 en fonction du temps	70

Liste des figures

des sept liquides d'essais.....	
<u>Figure VII.11</u> - Variation du rapport d'absorbance A1552/A1426 en fonction du temps des sept liquides d'essais.....	70
<u>Figure VII.12</u> - Variation du rapport d'absorbance A1732/A1426 en fonction du temps des sept liquides d'essais.....	71
<u>Figure VII.13</u> - Variation du rapport d'absorbance A2342/A1426 en fonction du temps des sept liquides d'essais.....	71
<u>Figure VII.14</u> - Variation du rapport d'absorbance A2392/A1426 en fonction du temps des sept liquides d'essais.....	72
<u>Figure VII.15</u> - Spectres infrarouges globaux de l'ASTE, du BCZ et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau alcaline et prélevées au bout de différents temps de contact en jours (J).....	72
<u>Figure VII.16</u> - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1480 –1460 cm^{-1} des spectres infrarouges de l'ASTE (a), du BCZ (b), et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau alcaline et prélevées en fonction du temps de contact en jours (J) : 0 J (c), 3J (d), 6 J (e), et 10 J (f).....	73
<u>Figure VII.17</u> - Spectres infrarouges globaux de l'HSE, du BCZ, du LFD, de l'ASTE et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau neutre et prélevées au bout de différents temps de contact en jours (J).....	74
<u>Figure VII.18</u> - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1760 –1680 cm^{-1} des spectres infrarouges de l'HSE (a), BCZ (b), LFD (c), ASTE (d) et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau neutre et prélevées en fonction du temps de contact en jours (J) : 0 J (e), 10J (f).....	75
<u>Figure VIII.1</u> - Variation du pH des liquides d'essai en fonction du temps.....	79
<u>Figure VIII.2</u> - Variation de la conductivité des liquides d'essai en fonction du temps..	79
<u>Figure VIII.3</u> - Variation de la turbidité des liquides d'essai en fonction du temps.....	80
<u>Figure VIII.4</u> - Variation des matières oxydables des liquides d'essai en fonction du temps.....	81
<u>Figure VIII.5</u> - Variation des chlorures des liquides d'essai en fonction du temps.....	81
<u>Figure IX.1</u> - Spectre du produit d'extraction de l'éprouvette de PVC témoin.....	85
<u>Figure IX.2</u> - Spectre du produit d'extraction de l'éprouvette de PVC mise en contact avec l'eau distillée au bout de 10 jours.....	86
<u>Figure IX.3</u> - Spectre du produit d'extraction de l'éprouvette de PVC mise en contact avec l'eau acidulée au bout de 10 jours.....	87

LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau I.1</u> - Propriétés et utilisation des principales charges dans les plastiques.....	08
<u>Tableau I.2</u> - Propriétés du PVC.....	09
<u>Tableau II.1</u> - Utilisation du PVC en France.....	16
<u>Tableau V.1</u> - Produits utilisés.....	38
<u>Tableau V.2</u> - Gamme de concentrations des solutions étalons.....	41
<u>Tableau VI.1</u> - Teneurs en métaux lourds des additifs entrant dans la composition des tuyaux de PVC.....	46
<u>Tableau VI.2</u> - Eléments détectés dans les échantillons : a) d'eau distillée, b) d'eau acidulée, c) et d'eau alcaline.....	48
<u>Tableau VI.3</u> - Eléments détectés dans les échantillons : a) d'eau neutre, b) d'eau chlorée, c) d'eau acidulée chlorée.....	49
<u>Tableau VI.4</u> - Eléments détectés dans les échantillons d'eau chaude.....	53
<u>Tableau VI.5</u> -Variation de la teneur en métaux des éprouvettes mises en contact avec : a) eau distillée, b) eau acidulée, c) eau alcaline, d) eau neutre, e) eau chlorée, f) eau acidulée chlorée.....	55
<u>Tableau VI.6</u> - Variation de la teneur en métaux des éprouvettes mises en contact avec l'eau chaude à 60°C.....	57
<u>Tableau VI.7</u> . Normes des concentrations maximales admissibles des métaux dans l'eau potable	57
<u>Tableau VII.1</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.....	60
<u>Tableau VII.2</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique..	61
<u>Tableau VII.3</u> -Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de soja époxydée.....	63
<u>Tableau VII.4</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques du BCZ.....	64
<u>Tableau VII.5</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques du LFD.....	65
<u>Tableau VII.6</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques de la charge CaCO ₃	66
<u>Tableau VII.7</u> - Bandes des additifs présents distinctes dans le spectre de PVC avec additifs.....	67
<u>Tableau VII.8</u> - Bandes des additifs présents distinctes dans le spectre de PVC avec additifs.....	68
<u>Tableau VIII.1</u> - Normes de potabilité.....	78
<u>Tableau VIII.2</u> -Variations des ions nitrates, nitrites.....	82
<u>Tableau IX.1</u> - Composés détectés dans les produits d'extraction des éprouvettes de PVC.....	88

*Introduction
Générale*

Les polymères constituent, aujourd'hui, l'un des secteurs les plus importants de l'industrie chimique et les matériaux qui en sont issus envahissent, de plus en plus, notre vie quotidienne. En effet, ce sont des matériaux de choix : ils sont légers, ne rouillent pas, résistent aux chocs, et si leur faible densité permet de réduire les coûts de transport, ils se caractérisent également par leur facilité de transformation.

Toutefois, il faut reconnaître que toutes ces qualités nécessitent l'adjonction aux polymères d'un certain nombre d'additifs. Ainsi, le polychlorure de vinyle (PVC), qui fera l'objet de cette étude, aura des propriétés physiques très différentes selon les modes de synthèse et la nature des additifs ajoutés lors de sa transformation. Stabilisants, lubrifiants, anti-oxydants, pigments et polymère vont constituer une formulation qui donne lieu à un type de matériau particulier. De ce fait il sera possible de fabriquer un grand nombre de matériaux à base de PVC aux propriétés les plus variées, et c'est ainsi que le PVC pourra être utilisé dans des domaines aussi différents que la maroquinerie, l'habillement intérieur de l'automobile, l'emballage alimentaire et le bâtiment, particulièrement les tuyaux d'adduction de l'eau potable [1].

En ce qui concerne les tuyaux d'adduction de l'eau potable, il y a lieu, du point de vue de la nature du matériau, de distinguer les quatre catégories suivantes [1] :

- ✚ Les tuyaux en polychlorure de vinyle non plastifié (PVC) ;
- ✚ Les tuyaux en polyéthylène basse densité type 32 (PEBD) ;
- ✚ Les tuyaux en polyéthylène haute densité type 50 (PEHD) ;
- ✚ Les tuyaux en polypropylène (PP).

Au cours des dernières années, l'utilisation des tuyaux en PVC pour le transport et la distribution de l'eau potable ont connu une augmentation rapide due aux caractéristiques avantageuses qu'offre le matériau.

Les stabilisants thermiques tels que les mélanges de baryum, cadmium et zinc, et les composés organo-étains sont utilisés pour éviter la dégradation des tuyaux durant les processus de fabrication et d'utilisation [2].

La majorité des normes, concernant les tuyaux en PVC non plastifié, limitent la quantité de stabilisants toxiques pouvant être incorporés dans les tuyaux en spécifiant une concentration maximale des composés toxiques [3].

Le contact eau – tuyaux peut poser un défaut de deux façons [1] :

- ✚ Par réaction chimique des composés des tuyaux avec les constituants de l'eau transportée produisant ainsi des caractéristiques organoleptiques différentes des propriétés usuelles.
- ✚ Par addition ou migration de composés relargués par le tuyau.

Dans le cas de ce type d'applications, la réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur.

Pratiquement cela suppose [1] :

- ✚ Des additifs alimentaires agréés ;

✚ L'inertie des matériaux de transport de l'eau potable vis-à-vis du contenu et la non altération de ses propriétés organoleptiques (goût, odeur, aspect visuel).

Par ailleurs, la réglementation envisage deux notions [3] :

- ✚ La migration globale qui évalue la masse de migrants perdus par le tuyau sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants.
- ✚ Les migrations spécifiques qui, au contraire, visent à identifier et à estimer quantitativement chaque élément migrant.

Au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques peuvent apporter des informations importantes [4].

Les tuyauteries en PVC qui ont l'avantage de supprimer les risques de corrosion, et de réduire, dans certains cas le nombre de joints, donc de fuites, peuvent altérer la qualité de l'eau, d'où il n'est désormais plus suffisant de s'inquiéter de produire une eau de qualité à la sortie des sites de production, mais il faut s'assurer en plus du maintien de cette qualité jusqu'à l'arrivée au consommateur.

En effet, la qualité de l'eau distribuée peut être altérée lors de son transport entre le lieu de production et le robinet du consommateur. Ces altérations résultent des interactions entre l'eau et les tuyaux de distribution de l'eau potable [1,5].

L'obligation de répondre à des normes de plus en plus strictes sur la qualité de l'eau entraîne une réflexion sur les réseaux d'adduction de l'eau potable, et l'étude des interactions entre les tuyaux en matières plastiques et les eaux potables devient un sujet de recherche important [6].

Notre travail s'inscrit dans l'optique de mettre en évidence les interactions susceptibles d'avoir lieu dans le cas des tuyaux d'adduction à base de PVC fabriqués par l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC).

Pour cela des essais de migration spécifique ont été, d'abord, effectués dans sept liquides d'essai : une eau distillée, une eau acidulée, une eau alcaline, une eau neutre, une eau chlorée, une eau acidulée chlorée, et une eau chaude, des prélèvements réguliers ont été effectués et analysés. Pour mener à bien cette étude, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques d'analyse telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

De plus la variation de masse des éprouvettes en PVC ayant été en contact avec les différents liquides d'essai considérés a été suivie en fonction du temps. Il en est de même en ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques des liquides d'essai prélevés (pH, conductivité, turbidité, nitrites, nitrates, ammonium, chlorures et matières oxydables).

Le présent mémoire est constitué de deux grandes parties :

Dans la première partie, les quatre premiers chapitres comportent des notions bibliographiques sur le PVC, les canalisations plastiques, la théorie de la diffusion dans les liquides ainsi que les techniques d'analyse utilisées. La deuxième partie comporte le cinquième chapitre qui traite de la méthodologie expérimentale adoptée et les quatre derniers chapitres qui regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin une conclusion générale est donnée.

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des principaux sigles et abréviations	
Liste des figures	
INTRODUCTION GENERALE	

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I.- GENERALITES SUR LE PVC

I.1.Historique-----	05
I.2.Différents modes de polymérisation du PVC-----	05
I.2.1. Polymérisation en masse -----	05
I.2.2.Polymérisation en suspension-----	05
I.2.3. Polymérisation en émulsion-----	05
I.2.4. Polymérisation en solution-----	06
I.3 Mise en œuvre du PVC -----	06
I.4. Les additifs de transformation-----	06
I.4.1.Stabilisants-----	06
I.4.1.1 Anti-oxygènes-----	06
I.4.1.2 Stabilisants thermiques-----	06
I.4.1.3 Stabilisants de lumière-----	06
I.4.2.Colorants et pigments-----	07
I.4.3. Antichocs-----	07
I.4.4. Lubrifiants-----	07
I.4.5. Charges-----	07
I.5. Les propriétés du PVC-----	09
I.6.Caractéristiques du PVC-----	09
I.7.Usages actuels du PVC-----	09
I.8. PVC et environnement-----	10
I.9. Aspect toxicologique du PVC, du monomère et des additifs -----	10
I.9.1. Toxicité du polymère-----	10
I.9.2. Toxicité du monomère-----	11
I.9.3.toxicité des additifs-----	12
I.9.3.1.Stabilisants thermiques-----	12
I.9.3.2. Lubrifiants-----	12
I.9.3.3. Colorants-----	13
I.9.3.4. Charges-----	13

Chapitre II. - NOTIONS SUR LES CANALISATIONS PLASTIQUES

II.1. Introduction-----	15
II.2. Canalisations plastiques destinées à l'adduction d'eau potable -----	15
II.3 Facteurs physico- chimiques influençant la dégradation de la qualité de l'eau-----	16
II.3.1. pH et minéralisation-----	16
II.3.2.Température-----	16
II.3.3 Oxygène dissous-----	16
II.3.4 Turbidité-----	17

Sommaire

II.3.5 Ammonium-----	17
II.3.6. Matières organiques-----	17
II.4. Réglementation-----	17
II.5. Interactions matières plastiques - eau potable-----	18
II.6. Phénomène de migration-----	18
II.7. Paramètres influençant les migrations d'additifs-----	19
II.8. Principes des tests de migration et réglementation-----	19
II.8.1. Liquides d'essais de migration -----	20
II.8.1.1 Essais à l'eau froide à 23 °C -----	20
II.9. Travaux antérieurs sur les canalisations à base de PVC -----	20

Chapitre III. – THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES LIQUIDES

III.1.Introduction-----	24
III.2. Théorie de la diffusion dans les liquides -----	24
III.3. Lois de la diffusion-----	25
III.3.1_Première loi de Fick_-----	25
III.3.2. Deuxième loi de Fick-----	25
III.4.Processus de transfert de matière-----	26
III.4.1 Traversée de l'interface-----	26
III.4.2. Transfert au sein des phases-----	27
III.5. Diffusion dans une plaque plane-----	27
III.5.1. Etat non stationnaire avec une diffusivité constante-----	27
III.5.2. La distribution initiale dans la plaque a pour fonction $f(x)$, la concentration sur les faces est constante-----	27
III.5.3. La distribution initiale est uniforme dans le matériau (C_i), les concentrations au niveau des deux faces sont égales à C_1 -----	28

Chapitre IV. - DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE

IV.1. La spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier -----	31
IV.2. Couplage chromatographique en phase gazeuse - spectrométrie de masse-----	32
IV.2.1. Chromatographie en phase gazeuse-----	32
IV.2.2. Spectrométrie de masse -----	32
IV.2.3 Couplage chromatographie en phase gazeuse spectrométrie de masse	34
IV.3 Spectrométrie d'absorption atomique-----	34
IV.3.1. Principe et fonctionnement-----	34
IV.3.2. Loi de proportionnalité-----	35

Chapitre V. – PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES

V.1. Produits utilisés-----	38
V.2 Mode opératoire des essais de migration-----	38
V.3. Appareillage et méthodes d'analyse de la migration-----	40
V.3.1. La spectrométrie d'absorption atomique -----	40
V.3.1.1. Matériel utilisé -----	40
V.3.1.2. Mode opératoire-----	40

Sommaire

V.3.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier-----	41
V.3.2.1 Matériel utilisé-----	41
V.3.2.2. Mode opératoire-----	41
V.3.3. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-MS-----	41
V.3.3.1. Produits utilisés-----	42
V.3.3.2. Conditions d'analyse-----	42
V.3.4. Evolution des caractéristiques physico - chimiques des liquides d'essai -----	42
V.3.4.1. Mesure du pH-----	42
V.3.4.2. Mesure de la conductivité -----	42
V.3.4.3. Mesure de la turbidité-----	42
V.3.4.4. Dosage des nitrites-----	42
V.3.4.5. Dosage des nitrates-----	42
V.3.4.6. Dosage de l'ammonium-----	42
V.3.4.7. Dosage des chlorures-----	43
V.3.4.8. Dosage des matières oxydables-----	43

Chapitre VI. – EUDE PRELIMINAIRE BASEE SUR LA VARIATION DE MASSE ET LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

VI.1 Etude préliminaire des interactions basée sur la variation de masse-----	45
VI.1.1 Introduction-----	45
VI.1.2 Essais de migration a 23°C -----	45
VI.2 Etude préliminaire des interactions basée sur la spectrométrie d'absorption atomique-----	46
VI.2.1- Détermination de la teneur en métaux des additifs et des éprouvettes de PVC-----	47
VI.2.2- Détermination de la teneur en métaux des liquides d'essai lors des essais de migration à 23°C-----	47
VI.2.3- Détermination de la teneur en métaux des liquides d'essai après les essais de migration à 60°C-----	52
VII.2.4 - Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essai à 23°C-----	54
VII.2.4 - Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes de PVC mises en contact avec le liquide d'essai à 60°C-----	57
VI.2.5 Comparaison des teneurs en métaux détectés aux valeurs tolérées-----	57
VI.3. Conclusion-----	58

Chapitre VII.- APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE

VII.1. Caractérisation préliminaire du pvc et des additifs-----	60
VII.1.1. Le polychlorure de vinyle (PVC) -----	60

Sommaire

VII.1.2. L'acide stéarique-----	61
VII.1.3. l'huile de soja époxydée-----	62
VII.1.4 Le BCZ-----	63
VII.1.5. Le LFD-----	65
VII.1.6 La charge CaCO ₃ -----	
VII.1.6 Le noir de carbone-----	67
VII.2. Etude du phénomène de migration spécifique a partir des films de PVC-----	68
VII.2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC-----	68
VII.2.2. Analyse de la migration spécifique à partir des films de PVC : Rapports d'absorbances -----	69
VII.2.3. Analyse de la migration spécifique par déconvolution des bandes-----	72
VII.2.3.1. Etude du phénomène de la migration spécifique de l'acide stéarique et du complexe Ba, Ca, Zn dans l'eau alcaline-----	72
VII.2.3.2. Etude du phénomène de la migration spécifique du BCZ, du LFD, de l'ASTE, et de l'HSE dans l'eau alcaline-----	72
VII.3. Conclusion-----	76

Chapitre VIII. – EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES LIQUIDES D'ESSAIS

VIII.1. Introduction-----	78
VIII.2. Variation du pH-----	78
VIII.3. Variation de la conductivité-----	79
VIII.4. Variation de la turbidité-----	80
VIII.5. Variation des matières oxydables -----	80
VIII.6. Variation des chlorures-----	80
VIII.6. Variation des chlorures-----	81
VIII.7. Variaton des nitrates et nitrites-----	81

Chapitre IX.- APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE

IX.1. Introduction-----	85
IX.5. Conclusion-----	88
CONCLUSION GENERALE-----	90
Références bibliographiques-----	93
Annexes-----	99

Chapitre I.
Généralités sur le PVC

I.1.HISTORIQUE

Le polychlorure de vinyle a été découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault. Grâce à Fritz Klatte qui mit au point des procédés de fabrication, le PVC fit l'objet d'un développement industriel à partir de 1912. La production industrielle à grande échelle débute en 1938 et la première unité française de production de PVC démarre un an plus tard. La multiplication des familles et des types de plastiques adaptés à chaque application a été suivie par la multiplication des procédés de mise en œuvre [7].

I.2.DIFFERENTS MODES DE POLYMERISATION DU PVC

Dans la synthèse d'une macromolécule par polymérisation d'un monomère vinylique, on trouve presque toujours un ou plusieurs amorceurs de polymérisation qui génèrent des centres actifs très réactionnels. Ces centres actifs sont produits par rupture de l'amorceur en deux fragments [8].

Cette rupture peut être homolytique comme en polymérisation radicalaire, comme elle peut être hétérolytique et amorcer une polymérisation ionique [9,11].

La polymérisation du chlorure de vinyle monomère est du type radicalaire et elle peut se réaliser par différentes méthodes en masse, en suspension, en émulsion ou en solution [12].

I.2.1. POLYMERISATION EN MASSE

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. Un initiateur organosoluble 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 [12].

Le procédé comporte deux étapes [12] :

- Une étape de polymérisation 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 les grains de semence sont transférés dans le réacteur où sont ajoutés du monomère et des initiateurs, la polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux. Le PVC se présente sous forme de grains de 120 à 150 μm de diamètre moyen.

I.2.2.POLYMERISATION EN SUSPENSION

Pour faciliter le maintien d'une température définie, on recourt souvent à la polymérisation en suspension. Le monomère, dans lequel le catalyseur est soluble, est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes à l'aide d'un agent tensioactif et d'une forte agitation. Ainsi on polymérise des sphères de diamètre variant entre 120 et 150 μm ; ces perles sont facilement lavées et essorées [13,14].

I.2.3. POLYMERISATION EN EMULSION

La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin). Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm [15].

Après séchage dans des sècheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (cénoosphères) de faible diamètre (10 à 100 μm) qui peuvent être classifiés et broyés [15].

I.2.4. POLYMERISATION EN SOLUTION

Un solvant organique dans lequel monomère et polymère sont solubles remplace l'eau des procédés en émulsion et suspension. Le solvant le plus courant est le n-butane, mais bien d'autres sont possibles tels que le benzène le cyclohexane ou des solvants aliphatiques chlorés [7].

Le catalyseur doit être simultanément soluble dans le monomère et le solvant. Le polymère est séparé par décantation et filtration [12].

I.3 MISE EN ŒUVRE DU PVC

Le PVC se présente sous forme de poudre blanche, inodore, inflammable, de masse volumique apparente comprise entre 350 et 650 kg/m³.

A partir de la matière première qui est constituée du PVC en poudre, des stabilisants, plastifiants, charges..., on peut utiliser les procédés de mise en œuvre classiques pour les thermoplastiques [13].

Le PVC doit être séché avant mise en œuvre pour présenter un taux d'humidité inférieur à 0,3%. Le PVC est sensible à la stagnation à haute température car il se dégrade. Il faut donc, dans tous les outillages de transformation, éviter les zones de stagnation de matières [11].

I.4. LES ADDITIFS DE TRANSFORMATION

Les additifs sont des produits organiques en général, que l'on mélange aux polymères pour modifier leur propriétés physiques (par exemple plastifiant) ou chimiques (par exemple stabilisants) [2, 16].

I.4.1. Stabilisants

Les stabilisants sont destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. Les principaux types de stabilisants sont les suivants :

I.4.1.1 Anti-oxygènes

Les anti-oxygènes sont utilisés dans la plupart des polymères hydrocarbonés. Leur but est de retarder l'oxydation thermique au cours de la transformation et de l'utilisation, les plus utilisés sont les phénols, les amines et les phosphites [2, 17, 18].

I.4.1.2 Stabilisants thermiques

Spécifiques des polymères chlorés, ses stabilisants retardent le dégagement de HCl et la formation des structures conjuguées très colorées. On les emploie en concentration de 1 à 3% environ. On utilise fréquemment le stéarate de zinc, le stéarate de calcium, le stéarate de plomb, des mélanges de stéarate zinc, baryum et cadmium, des combinaisons des stéarates métalliques avec l'huile de soja époxydée sont aussi utilisés [2, 18].

I.4.1.3 Stabilisants lumière

Les principaux stabilisants lumière appartiennent à trois familles [2,16, 18] :

✚ les pigments et en particulier le noir de carbone ou « carbon black ». Historiquement,

Le noir de carbone est utilisé dans les caoutchoucs naturels pour leur apporter une résistance au vieillissement ultraviolet. Le «carbon black » est aujourd'hui un stabilisant d'usage courant dans bon nombre de polymères [1].

✚ les absorbeurs UV (qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau),

✚ les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes [2, 18].

I.4.2. COLORANTS ET PIGMENTS

On distingue les colorants solubles dans la matrice polymère et les pigments insolubles, mis en œuvre sous forme de dispersions. Ces derniers sont opaques, alors que les premiers peuvent être utilisés pour la réalisation de formules colorées transparentes.

Les pigments les plus utilisés sont [12, 15] :

- ✚ pigments blancs : TiO_2 (variété utile, généralement enrobé de silices)
 ZnO (pouvoir couvrant moins important que TiO_2),
- ✚ pigments jaunes : sulfure de cadmium, chromate de plomb,
- ✚ pigments rouges : oxyde de fer,
- ✚ pigments bleu-vert : phtalocyanines, aluminates de cobalt
- ✚ pigments noirs : noir de carbone.

Pour les colorants :

- ✚ antraquinoniques : diverses couleurs en fonction des substituants sur les noyaux.
- ✚ azoïques : diverses couleurs (jaunes et rouges).

I.4.3. ANTICHOCS

Les antichocs sont des polymères (polyéthylène ou polyéthylène chloré) et surtout des copolymères du type acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ou méthacrylate-butadiène-styrène (MBS) qui forment des systèmes multiphasés avec le polymère à renforcer et améliore de ce fait sa résistance au choc. On les utilise en concentration de quelques pour cent, en particulier dans le PVC [16, 19].

I.4.4. LUBRIFIANTS

On distingue les lubrifiants internes, destinés à réduire les frottements du polymère sur lui-même, et les lubrifiants externes destinés à diminuer le frottement polymère- métal. Dans ce dernier cas, l'adjuvant doit être insoluble dans le polymère et exsuder rapidement pour former une couche en surface. Les lubrifiants sont utilisés en très faibles concentrations, souvent de l'ordre de 0,1% en masse [16, 19].

I.4.5. CHARGES

On désigne sous le nom général de **charge** toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de la surface ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé.

Les charges incorporées dans les matières plastiques sont divisées en sept groupes qui sont : les charges organiques naturelles, les charges organiques synthétiques, les charges minérales, les oxydes et hydrates métalliques, le verre, le carbone, et les charges métalliques.

Les types de charges, leurs propriétés, leur utilisation et le taux d'incorporation de ces additifs dans les matières plastiques sont donnés dans le tableau I.1 [20].

Tableau I.1- Propriétés et utilisation des principales charges dans les plastiques [20].

Type de charges	Propriétés	Utilisation dans les résines	Taux d'incorporation (% en masse)
Produits organiques naturels			
– Farine de bois	Réduit le retrait au moulage. Confère de bonnes propriétés électriques et de résistance aux chocs.	phénoliques, alkydes, mélamine, polyesters insaturés, aminoplastes.	4 à 5
– Farine d'écorces de fruits	Améliore l'écoulement ainsi que la brillance. Diminue l'absorption d'eau.	alkydes, mélamine, phénoliques, polyesters insaturés, PP, PE, ABS.	4 à 5
– Amidon	Permet d'obtenir des matériaux biodégradables.	PVAC, PE.	7
Poudres organiques synthétiques			
– Élastomère styrène/butadiène	Accroît la résistance aux chocs.	phénoliques, polyesters, insaturés, polyacétals, PA, PC, PPS.	1 à 2
– PTFE et polymères fluorés	Améliorent la résistance aux chocs et la lubrification.		
– Acéto-butyrates de cellulose	Réduit le retrait au moulage.	polyesters renforcés.	1 à 2
– Polyéthylène	Améliore l'état de surface.		
Carbone			
– Noir de carbone (<i>carbon black</i>)	Stabilisant aux ultraviolets. Facilite la réticulation.	PVC, PE, PUR, PI.	jusqu'à 50 (en volume)
– Graphite	Améliore la rigidité et la résistance au fluage.	époxydes, PI, PPS, PTFE.	
– Coke de pétrole	Améliore la résistance en traction et la résistance à la chaleur.	époxydes, phénoliques, PVC.	
– Sphères creuses de carbone (carbosphères)	Abaissent la densité.	polyesters insaturés, époxydes, phénoliques.	30 à 50
Métaux : aluminium, acier, cuivre, zinc, nickel, bronze	Améliorent la résistance à la chaleur et la conductivité électrique.	polyacétals, polyamides, polypropylène.	
Oxydes métalliques			
– Oxyde d'aluminium	Améliore la résistance au feu.	polyesters, insaturés, PVC.	
– Oxyde de magnésium	Augmente la viscosité des <i>prémix</i> , ainsi que la dureté et la rigidité des pièces.	polyesters insaturés.	
– Oxyde de zinc	Augmente la conductivité électrique et la résistance aux rayons ultraviolets.	PP, PUR, polyesters insaturés.	
– Oxyde de béryllium	Augmente la conductivité électrique.	époxydes.	
Silices			
– Sables de silice	Réduisent le retrait au moulage.	époxydes phénoliques, polyesters, silicones.	
– Quartz	Améliore la résistance à l'humidité et la résistance à la fissuration.	époxydes, polyoléfines, PVC, polyamides, polyesters insaturés, phénoliques, polymères fluorés.	
– Farine de diatomées (<i>tripoli</i>)	Agent <i>glissant</i> pour les films. Augmente la résistance à la compression des produits alvéolaires. Améliore l'isolation thermique, électrique et phonique.	polyuréthanes, polyesters insaturés, PVC, époxydes.	
– Silice thermique (ou de pyrogénéation)	Augmente la viscosité, améliore la thixotropie.	thermodurcissables et thermoplastiques.	
Silicates			
– Talcs	Apportent une pigmentation blanche à gris clair. Améliorent l'écoulement. Accroissent la rigidité des pièces.	PUR, polyesters insaturés, PVC, époxydes. PE, PS, PP et PA.	
– Micas	Accroissent la rigidité et la dureté des pièces. Facilitent le démoulage.	PUR, polyesters insaturés.	> 25

I.5. LES PROPRIETES DU PVC

Les propriétés du PVC sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2- Propriétés du PVC [12, 21]

Propriétés physiques et chimiques	Unités	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g/cm ³	1,38 - 1,40	1,30 - 1,70
Température maximale d'emploi	°C	60 - 70	60 - 70
Transition vitreuse Tg	°C	75 - 85	-10 à -40
Plage de température	°C	60	-35 à 70
Conductivité thermique	w/m.K	0,16	0,16
Allongement à la rupture	%	2 - 80	200 - 450

I.6. CARACTERISTIQUES DU PVC

Le choix d'une matière plastique pour une application déterminée se fait en fonction des caractéristiques et des performances que devra présenter le produit fini. En fonction des applications, les fabricants recherchent des qualités bien précises qui se regroupent dans le PVC [13, 21] :

- résistance mécanique ;
- légèreté ;
- non biodégradabilité ;
- faible inflammabilité naturelle ;
- résistance (chaleur, UV, corrosion) ;
- inertie ;
- imperméabilité ;
- facilité d'entretien ;
- isolation électrique.

I.7. USAGES ACTUELS DU PVC

Le PVC est utilisé pour une multitude d'applications rigides ou souples. Le PVC produit par extrusion est destiné à la fabrication des tubes et des tuyaux de toutes sortes et des profilés trouvant de nombreuses applications dans l'automobile, l'aviation ou le bâtiment. Par calandrage, on prépare les feuilles destinées à la confection de

vêtements imperméables, de tissu d'ameublement, et de rideaux. Le moulage par dépression permet la fabrication de jouets, d'articles ménagers et d'objets utilitaires [13, 21].

Par les multiples applications du PVC on cite pour [12] :

a- emballage :

- flacons, bouteilles ;
- films thermoformés pour le conditionnement des aliments ;

b- bâtiment :

- tubes rigides et raccords ;
- revêtement des sols et des murs ;
- volets roulants, portes pliantes ;

c- bagagerie, maroquinerie, chaussures ;

- valises, sacs, portefeuilles ;
- bottes, sandales, talons de chaussures ;
- articles de mode ;
- simili cuir.

d- câbles électriques :

- isolation de câbles de moyenne et basse tension.

e- plasticulture :

- films, serres ;
- réserves d'eau ;
- tubes pour irrigation et drainage.

f- automobile :

- revêtement des sièges, tableau de bord, accourcis.

g- loisirs :

- articles de camping et de plages.

h- tissu (chlorofibre) :

- ameublement et vêtements.

i- applications médicales :

- matériel de transfusion et de perfusion ;
- tables de radiologie imperméables aux rayons x.

I.8. PVC ET ENVIRONNEMENT

Le PVC est au centre d'un débat controversé depuis plusieurs décennies. Un certain nombre d'avis scientifiques, techniques et économiques divergents ont été exprimés concernant le PVC et ses effets sur la santé humaine et sur l'environnement. D'où il s'est avéré nécessaire d'évaluer le cycle de vie complet du PVC, afin de développer les mesures nécessaires pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement [22].

I.9. ASPECTS TOXICOLOGIQUES DU PVC, DU MONOMERE, ET DES ADDITIFS

Les polymères purs ou après transformation sont inertes, non volatiles, peu solubles et ne sont pas toxiques. Par contre, certains monomères et additifs sont toxiques et nécessitent des précautions lors de leur manipulation. La transmission des toxiques dans l'organisme peut se faire par voie digestive, pulmonaire ou cutanée. Les effets de toxicité peuvent être observés à plus ou moins longue échéance lorsque les expositions sont répétées [23].

I.9.1. TOXICITE DU POLYMER

L'importance du poids moléculaire du polychlorure de vinyle lui confère une inertie chimique et une insolubilité dans beaucoup de milieux réactionnels.

Ainsi les enzymes digestives des parois intestinales ne dégradent pas les longues chaînes macromoléculaires, le polymère est rejeté en totalité. Dans l'ensemble, les macromolécules à poids élevé sont démunies de toxicité [23].

I.9.2. TOXICITE DU MONOMERE

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) est gazeux à la température ambiante (le point d'ébullition du liquide est $-13,8^{\circ}\text{C}$). Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses. Lors de son élaboration, le PVC contient toujours du monomère résiduel qui peut se désorber du polymère et migrer dans le milieu avec lequel il est en contact [23].

Le chlorure de vinyle monomère est narcotique ; l'exposition à des concentrations élevées (25 g/l) peut entraîner l'évanouissement. Une exposition très élevée à de fortes concentrations dans l'air cause aussi chez l'être humain une dépression du système nerveux central, accompagnée de symptômes tels que des étourdissements, des vertiges, des nausées, des maux de tête, de l'irritabilité, des troubles de mémoire, une perte de poids, l'irritation des voies respiratoires et des bronchites chroniques [24].

Depuis une trentaine d'années, on emploie des tuyaux de PVC pour acheminer l'eau potable. L'organisation mondiale de la santé a conclu que la présence de chlorure de vinyle monomère dans l'eau potable est principalement associée à l'emploi de conduites d'eau en PVC fabriquées avec du chlorure de vinyle monomère incomplètement polymérisé. De l'eau potable ayant circulé dans des tuyaux de PVC contenait du chlorure de vinyle monomère à la concentration de $1,4\mu\text{g/l}$ [3,25].

Il existe plusieurs normes qui spécifient quelle doit être la qualité des conduites d'eau en PVC pour que la quantité de monomère libre présent reste limitée [25].

La Communauté Economique Européenne (CEE) a établi une réglementation spécifique au CVM sous forme de quatre directives suivantes publiées au journal officiel de la communauté européenne (JOCE) :

- Directive 78/142/CEE du 30 Janvier 1978, JOCE du 15 Février 1978. « Directive relative aux rapprochements des législations des états membres en ce qui concerne les matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ». Cette directive fixe la teneur maximale en CVM des matériaux et objets à 1mg/Kg de produit fini (soit 1ppm) et prescrit que ces matériaux et objets ne doivent pas céder aux denrées alimentaires mises à leur contact des traces de CVM décelables par une méthode d'analyse capable de détecter une teneur de $0,01\text{mg/Kg}$.
- Directive 80/766/CEE du 8 Août 1980, JOCE du 16 Août 1980 : « Directive relative à la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel de la teneur en chlorure de vinyle monomère dans des objets et matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ».
- Directive 81/432/CEE du 29 Avril 1981, JOCE du 24 Juin 1981 : « Directive relative à la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel du chlorure de vinyle monomère cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires ».
- Directive 98/83/CEE du 3 novembre 1998, JOCE du 5 Décembre 1998 : « Directive du conseil de l'union européenne relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine » qui fixe la valeur de la concentration résiduelle en monomère dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau (concentration du CVM $< 0,5\mu\text{g/l}$).

I.9.3. TOXICITE DES ADDITIFS

I.9.3.1. STABILISANTS THERMIQUES

Les stabilisants sont ajoutés au polymère PVC afin d'empêcher la dégradation par la chaleur et la lumière. Différents types de stabilisants sont utilisés et leur teneur dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application à laquelle ce produit est destiné.

Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus largement utilisés, en particulier le sulfate de plomb et le phosphite de plomb. Environ 112000 tonnes de stabilisants à base de plomb ont été utilisées en Europe en 1998, contenant environ 51000 tonnes de métal de plomb et représentant 70% de la consommation totale de stabilisants [26, 27].

Environ 14500 tonnes de stabilisants solides à base de métaux mélangés et 16400 tonnes de stabilisants liquides ont été utilisés en France en 1998. Parmi ces types de stabilisants, les systèmes à base de calcium/ zinc et de baryum/ zinc sont les plus communément utilisés [26].

Les composés à base d'étain représentent, avec une consommation de 15000 tonnes, 9,3% de la consommation européenne de stabilisants. Différents types de composés à base d'étain, en particulier des mélanges de composés mono- et di- organostanniques, sont utilisés comme stabilisants.

Selon la directive 67/548/CEE la plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la santé, nocifs, dangereux, pour l'environnement (écotoxiques) et présentent un danger d'effets cumulés. Le plomb est persistant et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes.

La plupart des composés à base de cadmium sont classés selon la directive 67/548/CEE du conseil comme nocifs et dangereux pour l'environnement (écotoxiques). D'autres composés à base de cadmium sont classés comme nocifs, toxiques ou très toxiques. Certains composés sont également classés cancérigènes. Le cadmium est persistant et certains composés à base de cadmium s'accumulent dans l'organisme [26, 28].

Certains fabricants emploient encore des stabilisants à base de cadmium, c'est le cas des tuyaux de PVC destinés à l'adduction de l'eau potable utilisés pour notre étude. L'utilisation des stabilisants à base de cadmium reste permise par la législation communautaire. Cependant, elle a fortement diminuée d'environ 600 tonnes/ an en 1992 à 100 tonnes/an en 1998 [26].

Les données relatives aux composés à base d'étain utilisés comme stabilisants dans le PVC montrent que le dioctyl étain est toxique pour le système immunitaire et représentent localement un risque environnemental possible en milieu aquatique [26].

Dans le cas de l'huile de soja époxydée utilisée comme stabilisant, sa toxicité est faible à cause de son encombrement stérique qui réduit fortement sa diffusion et donc sa migration dans l'eau. Il faut toutefois préciser que la toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec leur indice d'époxy, taux d'oxygène époxydique encore appelé taux d'oxygène oxirane alors que leur valeur stabilisante est proportionnelle, théoriquement du moins, à ce même taux [29].

I.9.3.2. Lubrifiants

La très grande majorité des lubrifiants sont des dérivés d'acides gras et d'alcools gras naturels ou des substances synthétiques (cires). Les esters d'acides gras et d'alcools à bas poids moléculaires tels que les stéarates d'éthyle et de butyle sont compatibles avec le PVC rigide. Aux taux généralement utilisés (0,2% à 1%), leur toxicité est faible [30].

I.9.3.3 COLORANTS

Le noir de carbone est un colorant qui est utilisé dans les tuyaux de PVC destinés à l'adduction de l'eau potable. Comme ils sont mis en contact avec les eaux destinées à la consommation humaine, ils doivent répondre aux conditions suivantes : « Pour le noir de carbone, la teneur maximale (Q_{max}) est de 50% en poids du matériau fini. Le noir de carbone doit présenter un extrait toluénique inférieur ou égal à 0,15% et les matériaux, chargés en noir de carbone, ne doivent pas donner lieu à une migration spécifique en benzo 3-4 pyrènes, dans l'eau supérieure à la limite de détection de la méthode analytique employée (L.D. = 0,05 g/Kg.)».

Le noir de carbone est cancérigène d'après l'annexe A « Clarifications and Interpretations of the Hazard Communication Standard » de la Directive CPL 2-2.38D de l'Organisation de la Santé et de l'Hygiène Américaine (OSHA) (États-Unis) [31].

I.9.3.4 CHARGES

Le CO_2 produit de la décomposition de $CaCO_3$ est néfaste pour la vie aquatique, et donne une eau plus corrosive. La présence de Ca^{2+} participe, avec d'autres anions et cations comme : NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , et aussi des micro éléments tels que : B, Cl, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Na, Si, V, Zn, à la prolifération des algues et à l'étouffement des lacs [31].

Chapitre II

Notions sur les canalisations plastiques

II.1. INTRODUCTION

Il n'est désormais plus suffisant de s'inquiéter de produire une eau de qualité à la sortie des sites de production.

En effet, la qualité de l'eau distribuée peut être altérée lors de son transport entre le lieu de production et le robinet du consommateur. Ces altérations résultent des interactions entre l'eau et les canalisations utilisées pour les installations de distribution de l'eau potable.

L'obligation de répondre à des normes de plus en plus strictes sur la qualité de l'eau entraîne une réflexion sur les réseaux d'adduction de l'eau potable et leur influence sur la qualité de l'eau et donc sur la santé humaine.

Nettoyage, réhabilitation ou remplacement des canalisations, traitement de l'eau peuvent s'avérer indispensables pour dispenser une eau de bonne qualité au consommateur [1,32].

II.2. CANALISATIONS PLASTIQUES DESTINEES A L'ADDUCTION D'EAU POTABLE

Au cours des dernières années, l'utilisation du PVC pour les canalisations d'adduction d'eau potable a augmenté d'une manière très rapide ; cela est dû à ses qualités avantageuses telles que : la longévité, la résistance au feu, la facilité d'entretien, la souplesse d'adaptation, la facilité de mise en œuvre et au facteur économique important. La variété des canalisations en plastiques est attribuée à l'utilisation des additifs qui lui confèrent une large gamme de produits [6, 32, 33].

Le PVC a constitué 48% des matériaux utilisés pour l'adduction d'eau potable (AEP) en France en 1998 comme le montre la figure II.1. Le tableau II.1 représente l'utilisation du PVC en France depuis 1999 à 2001 [33].

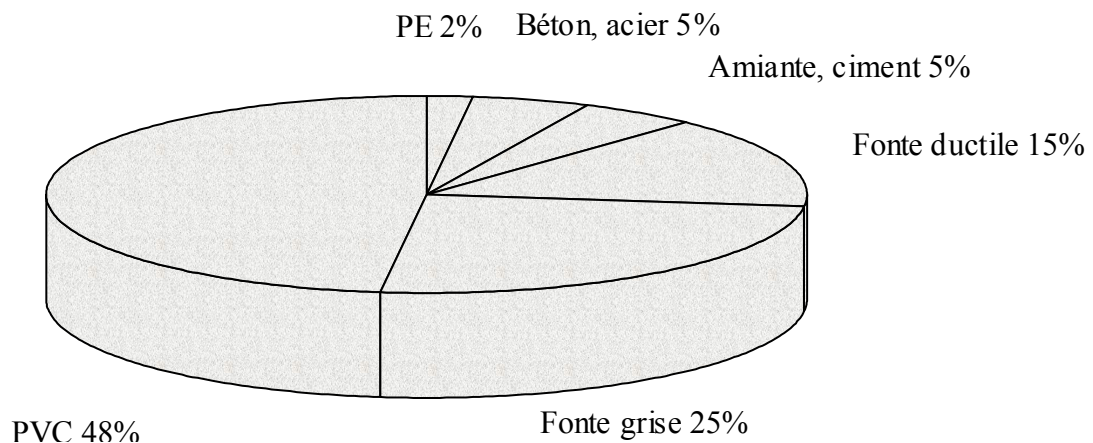


Figure II.1. - Matériaux utilisés dans le réseau AEP en France (1998).

Tableau II.1. Utilisation du PVC en France [31].

	1999	2000	2001
PVC rigide	459000	463000	491000
Tubes	194000	194000	214600
Corps creux	45000	47000	65000
Profils	163000	166000	150000
Plaques/ Feuilles	27000	23000	27000
Raccords	2000	20000	21000
Divers	10000	13000	14000

Enfin il faut noter que les tuyauteries ou matières plastiques qui ont l'avantage de supprimer les risques de corrosion, et de réduire dans certains cas le nombre de joints, donc de fuites, peuvent dans des situations d'emploi particulières entraîner une dégradation de la qualité de l'eau, par exemple dans des zones à risque de pollution par les hydrocarbures ou solvants (stations services, teintureriers, industrie de la chimie organique...).

En effet les matières plastiques sont, pour certains, perméables à ces produits organiques, qui migrent alors en phase gazeuse ou liquide à travers la paroi des tuyaux (perméabilité). Outre des risques de contamination chimique de la qualité de l'eau, ces contaminants constituent parfois, suivant leur biodégradabilité, des nutriments pour la flore bactérienne [31].

II.3 FACTEURS PHYSICOCIMIQUES INFLUANCANT LA DEGRADATION DE LA QUALITE DE L'EAU

II.3.1. pH et minéralisation

Dans le réseau le pH et la minéralisation sont importants pour le contrôle de la corrosion, l'agressivité de l'eau, l'action du désinfectant et la précipitation des éléments dissous. Mais le pH peut varier le long de la distribution du fait d'une évolution de la concentration de CO₂ dissous, ou bien parce que l'eau traitée n'était pas forcément à l'équilibre calcocarbonique en sortie de station, et cela va influencer l'interaction canalisation- eau [1, 31].

II.3.2. Température

La température des eaux peut varier de plusieurs degrés pendant le transit en réseau. A titre d'exemple, on observe un écart de 4°C entre les points extrêmes du réseau en région parisienne. Les variations de température saisonnières peuvent affecter les eaux. Une température élevée donne des goûts ou odeurs désagréables. De plus elle accélère la plupart des réactions physico-chimiques et biologiques dans le réseau, influence la croissance bactérienne et dissipe l'effet du désinfectant résiduel en agissant sur les constantes d'équilibres [31].

II.3.3 Oxygène dissous

De l'état de saturation à l'entrée du réseau, l'oxygène dissous peut considérablement

diminuer en cours de distribution avec des réactions d'oxydation ou une prolifération bactérienne. Toute baisse de la teneur en oxygène dissous détectée sur le réseau peut être interprétée comme un signe de croissance biologique [31].

II.3.4 Turbidité

Si la turbidité de l'eau est supérieure 0,4NTU, l'action des bactéricides est ralentie, voir annulée. Les colloïdes responsables de la turbidité peuvent protéger les bactéries des oxydants. Ainsi un traitement de chlore libre à 0,4 ppm pendant une heure, qui donne normalement une garantie bactériologique à l'eau, n'est actif que si la turbidité est inférieure à 0,4 NTU [31].

II.3.5 Ammonium

Il est important d'éliminer l'ammonium avant l'introduction de l'eau dans le réseau parce que l'ammonium réagit avec le chlore pour produire des chloramines, qui sont des désinfectants moins efficaces et peuvent provoquer des goûts désagréables. Certaines bactéries prolifèrent aussi en transformant l'ammonium en nitrites puis en nitrates [31].

II.3.6. Matières organiques

Source nutritive essentielle pour la prolifération bactérienne, le contenu en éléments organiques carboné est aujourd'hui considéré comme un facteur primordial dans la maîtrise de la qualité microbiologique de l'eau dans le réseau. Une consommation de la matière organique s'accompagne de l'accroissement de la densité bactérienne présente au niveau du biofilm, tout comme dans l'eau circulant. Plusieurs mesures du potentiel nutritif carboné ont été effectuées, afin de déterminer des valeurs guides indicatives pour assurer une croissance bactérienne dans les réseaux [1, 31].

II.4. REGLEMENTATION

Indispensable à la santé et l'hygiène de l'homme, l'eau peut être un vecteur de maladies plus ou moins graves. Etant donné les risques sanitaires importants, la mise en place d'une réglementation autour de l'eau potable et des matériaux en contact avec l'eau distribuée s'est vite imposée aux pouvoirs publics, à tous les échelons [6, 34].

La directive n° 80/778-CEE du 15 juillet 1980, relative aux eaux destinées à la consommation humaine, fixe des concentrations maximales admissibles pour des substances pouvant être issues du contact avec les matériaux (Pb, Cu, Cd,...).

La révision de cette directive, publiée en 1998, traite plus clairement de l'effet des matériaux. La nouvelle directive prévoit [35] :

- un durcissement des valeurs pour certains paramètres comme le plomb. Conformément aux recommandations de l'O.M.S, la teneur maximale en plomb sera abaissée à 10µg/l dans un délai de 15 ans, en passant par une valeur transitoire de 25 µg/l à atteindre dans les cinq ans.
- la prise en compte de nouveaux paramètres, notamment de substances apportées par des matériaux plastiques constitutifs de certains tuyaux.

La directive n°89/106-CEE du 27 décembre 1988 précise que « la contamination (de l'eau) par les polluants organiques et minéraux engendrés par les composants en contact avec l'eau peut être évitée en limitant la migration des polluants à partir des matériaux ».

Concernant les listes positives, il n'existe pas actuellement de liste spécifique relative aux substances pouvant entrer dans les matériaux mis au contact des eaux. En pratique, un industriel choisit les substances entrant dans la composition d'un matériau (en particulier des additifs) dans les différentes listes positives relatives aux matériaux en contact des aliments. Il n'existe pas de cloisonnement comme dans les emballages alimentaires [35,36].

II.5. INTERACTIONS MATIERES PLASTIQUES - EAU POTABLE

Les matières plastiques peuvent contenir deux groupes de produits de nature non polymère [11] :

- ✚ Additifs intentionnels ou adjuvants qui servent à changer ou à améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du plastique afin d'obtenir une optimisation pendant la fabrication, l'usage et le recyclage tels que les plastifiants, les stabilisants,

- ✚ Additifs non intentionnels tels que :

- Les résidus de polymérisations (monomères, catalyseurs, solvants).
- Les impuretés des produits de base.
- Toute substance dérivée des polymères et additifs formée lors de la fabrication des tuyaux, et par le contact avec l'oxygène et le sol lors de l'utilisation des tuyaux en plastique.

Le contact de l'eau ne se limite pas à la canalisation lors de la distribution. Il faut considérer également le sol dans lequel la canalisation est plongée et les radiations lumineuses en ce qui concerne les tuyaux d'irrigation.

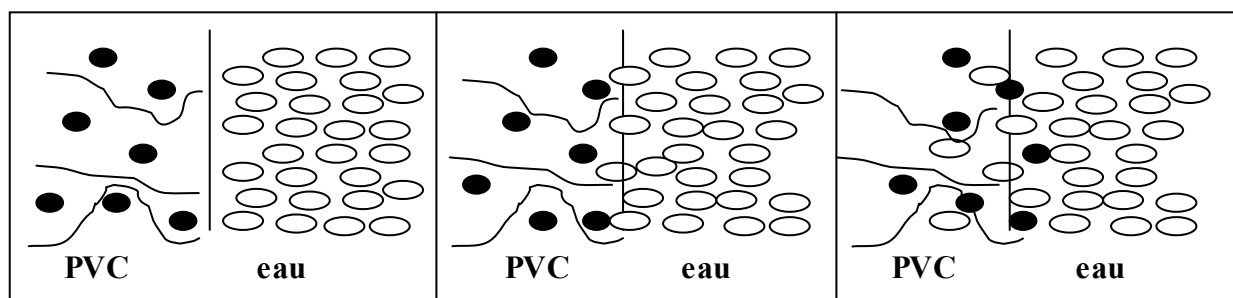
Les interactions qui peuvent avoir lieu entre l'eau potable et la canalisation sont classées en deux types [35] :

a- La migration ou transfert des constituants de la canalisation vers l'eau au cours de la distribution.

b- Des interactions dues à la perméabilité de la canalisation aux gaz qui entrent dans la constitution du sol.

II.6. PHENEMENE DE MIGRATION

On entend par le terme **migration** le transfert de substances provenant de la paroi de la canalisation vers l'eau par des effets de nature physico-chimique (figure II.2). En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de la canalisation vers l'eau transportée ; inversement des phénomènes d'adsorption et d'absorption de l'eau à la surface ont été mentionnés [4,35].



a : contact

b : pénétration

c : migration

● : adjuvant du plastique susceptible de contaminer l'eau

○ : constituant d'eau

Figure II.2 – Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC.

La définition légale de l'aptitude d'un matériau à être utilisé au contact de l'eau repose en grande partie sur l'étude des migrations qui doivent être inférieures aux limites réglementaires. On distingue deux types de migration (figure II.3) [4, 35] :

❖ La **migration spécifique** d'une substance donnée qui est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

❖ La **migration globale** qui est la masse totale cédée par la canalisation à l'eau transportée. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

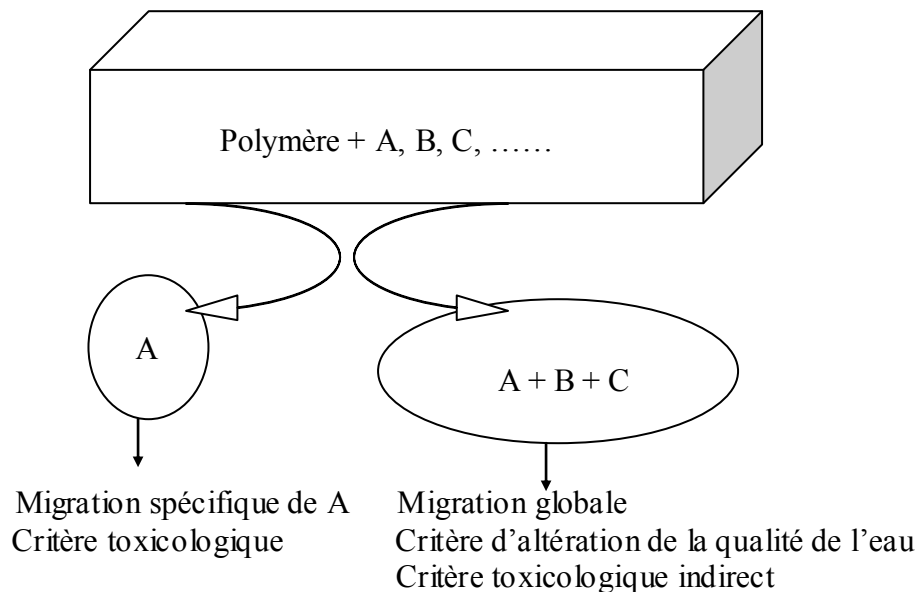


Figure II.3 : Migration spécifique et migration globale

II.7. PARAMETRES INFLUENÇANT LES MIGRATIONS D'ADDITIFS

Les facteurs pouvant influencer la migration sont résumés comme suit [35] :

- Le polymère qui intervient par sa nature, sa masse moléculaire et ses propriétés physiques.
- La nature de l'additif en question, ses interactions possibles avec les autres additifs (stabilisant, plastifiant, colorant, lubrifiant, antioxydant) et / ou le milieu en contact.
- La compatibilité de la matière plastique (polymère et additifs) avec la nature de l'eau.
- les conditions opératoires.

II.8 PRINCIPES DES TESTS DE MIGRATION ET REGLEMENTATION

Ces tests doivent permettre de juger si les matériaux utilisés sont inertes vis-à-vis de l'eau destinée à la consommation humaine, c'est-à-dire, que le matériau ne doit pas céder à l'eau des composés en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine et entraîner une modification inacceptable des caractéristiques physicochimiques, organoleptiques et microbiologiques de l'eau [37].

Dans le bulletin officiel N° 99/25 de la circulaire DGS/VS4 N°2000-232 de la Communauté Economique Européenne (CEE), on introduit le concept de « listes positives ».

L'élaboration des listes positives des constituants utilisés pour la fabrication des matériaux repose sur une évaluation toxicologique de chacun des constituants, en considérant toutefois leur capacité à se transformer en cours de fabrication, à se fixer dans le matériau fini ou à migrer au contact de l'eau.

Une liste positive de constituants initiaux autorisés pour la fabrication d'un matériau fini est établie dans le cas des matières plastiques.

En ce qui concerne les eaux destinées à la consommation humaine, la directive N° 89-3 de la CEE regroupe dans cette définition [38] :

- Les eaux destinées à la consommation, conditionnées ou non, à l'exclusion des eaux minérales naturelles.
- Les eaux utilisées dans les entreprises alimentaires à des fins de fabrication, de traitement, de conservation ou de mise sur le marché de produits ou de substances destinées à être consommés par l'homme et qui peuvent affecter la salubrité de la denrée alimentaire finale.
- La glace alimentaire d'origine hydrique.

La législation européenne (Directive N° 90-333) exige que les eaux destinées à la consommation humaine doivent satisfaire aux exigences de qualité [39].

La directive N° 98-83/ CEE incite à prendre les mesures appropriées pour limiter les effets des matériaux sur la qualité des eaux, « Garantie de la qualité du traitement des équipements et des matériaux, il faut prendre toutes les mesures nécessaires pour que les constituants et les impuretés des matériaux utilisés pour la distribution des eaux destinées à la consommation humaine ne demeurent pas présents dans ces eaux à un niveau de concentration supérieur au niveau nécessaire pour atteindre le but dans lequel ils sont utilisés et qu'ils ne réduisent pas, directement ou indirectement, la protection de la santé humaine » [38].

La directive N° 89-106 de la CEE indique que « la contamination de l'eau par les polluants organiques et minéraux engendré par les composants en contact avec l'eau peut être évitée en limitant la migration des polluants à partir des matériaux ».

II.8.1. Liquides d'essais de migration :

Pour étudier la migration dans l'eau potable, sept liquides d'essais sont envisagés selon la norme ISO 8795 éditée le 01/03/2003 [40].

II.8.1.1 Essais à l'eau froide à 23 °C :

- Eau, conforme au grade 3 de l'EN ISO 3696 :1995 ;
- Eau chlorée avec une teneur en chlore actif de $(1 \pm 0,2)$ mg/l ;
- Eau acidulée avec un pH de 4,5 ;
- Eau acidulée chlorée dont le pH est égal à 4,5 et une teneur en chlore actif de $(1 \pm 0,2)$ mg/l ;
- Eau alcaline dont le pH est égale à 11 ;
- Eau neutre avec un pH de 7.

II.8.1.2. Essais à l'eau chaude à 60°C

Pour les essais à l'eau chaude, on utilise uniquement l'eau conforme au grade 3 de la norme EN ISO 3696/1995 [40, 41].

II.9. – TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES CANALISATIONS A BASE DE PVC

Les travaux réalisés par Pacham se composent de deux parties [3,5] :

- La première partie consistait en une étude critique des tests de laboratoire. R.F.Pacham s'est intéressé à la migration des stabilisants à base de plomb, afin de déterminer la quantité de plomb susceptible de passer de la surface interne de la conduite de PVC non plastifié à l'eau potable. Le but de ce travail était d'élaborer des procédures de tests de laboratoire à suivre pour quantifier le plomb migrant dans l'eau potable. Pour cela, il a

procédé à l'extraction du plomb de la surface interne de la conduite par de l'eau acidifiée par le dioxyde de carbone (CO₂).

- La deuxième partie consistait en l'étude du taux de la concentration du plomb dans les tuyaux de PVC rigide destinés à l'adduction de l'eau potable (AEP). Les résultats obtenus montrent que la concentration du plomb mesurée dans l'eau mise en contact avec les éprouvettes de PVC variait entre 0,07 et 0,09 mg/l. Après trois ans de service de ces tuyaux, la quantité du plomb est passée à 0,01 mg/l.

Berens & Daniels [42], ont combiné dans leur travail de recherche les données de la solubilité et la diffusion du chlorure de vinyle monomère, dans la résine de PVC avec les équations de Fick afin de prédire la quantité et le taux du CVM migrant à partir des tuyaux de PVC rigide, sous stockage et dans les conditions de service. Les facteurs nécessaires pour contrôler la concentration initiale et la migration du CVM, sont : l'épaisseur du tuyau, la température de l'eau et l'âge du tuyau. Des solutions analytiques ont été présentées pour mesurer le CVM résiduel émis dans l'environnement ou dans le contenu du tuyau [42].

Stevens & Littewood [37] ont souligné, dans leur rapport que les seuls thermoplastiques autorisés en Grande Bretagne pour le transport de l'eau potable sont [37] :

- + Le PVC non plastifié (UPVC) ;
- + Le polyéthylène basse densité (PEBD) ;
- + Le polyéthylène haute densité ;
- + Le propylène.

Ando & Sayoto [43] ont étudié la migration du CVM dans l'eau pour déterminer les conditions de migration du chlorure de vinyle monomère des tuyaux de PVC dans l'eau potable et examiner sa réaction avec les chlorures.

Ils ont remarqué que la quantité du CVM pouvant subir l'action des chlorures dans l'eau, diminue d'une façon marquée avec l'âge des tuyaux et quand le pH diminue. Le CVM passé dans l'eau est transformé en chloroacétaldehyde et en acide chloracétique. En réagissant avec les chlorures, les quantités de ces produits varient avec la variation du pH [43].

Sadiki et al. [44] ont analysé les composés organoétains dans les tuyaux en PVC récemment installés.

Les composés organoétains, principalement le méthylétain et le diméthylétain ont été détectés dans dix maisons sur vingt à des concentrations respectives de 0,5 à 0,6 ng Sn/l. les concentrations les plus élevées ont été remarquées dans les nouvelles installations, pour des durées inférieures à trois mois.

Sadiki et al [45] ont collecté des échantillons d'eau au niveau de 45 municipalités au Canada, afin d'analyser les composés organoétains et organoplomb puis les comparés avec de l'eau brute et traitée. Les composés organoétains, principalement le méthylétain et le butylétain, ont été détectés dans l'eau distribuée à partir de six municipalités, à des concentrations de 22 ng Sn/l et 43,6 ng Sn/l respectivement. Aucune trace de composés organoétains n'a été détectée dans les échantillons d'eau brute, ce qui indique que ces composés ont été cédés par les tuyaux de distribution d'eau potable.

Vandenburg & Costley [46] ont procédé à optimiser les méthodes d'extraction des additifs des polymères. Les techniques utilisées et leurs propriétés sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Méthodes d'extraction des aditifs.

	Soxhlet	SFE	Micro-ondes	Sonique	ASE
Solvant	Hexane	CO ₂	Doit contenir un élément absorbant (micro-ondes)	Tous les solvants	Tous les solvants
Durée de l'analyse	6-24 heures	20 min – 2 heures	30-60 min	40-60 min	15 min
Volume de solvant	50-100 ml	10 ml	30 ml	30-50 ml	50 ml
Masse de l'échantillon	1-5 g	10-100 mg	1-5 g	1-5 g	1-10g
Avantages	Méthode non coûteuse	Rapide, économise le solvant, peut être automatisée	Rapide, économise le solvant, peut remplacer plusieurs	Economique	Economique
Inconvénients	Lente, grande quantité de solvant à utiliser	Chaire, met beaucoup de temps pour optimiser la méthode	Chaire, elle n'est pas commode pour les plastiques	N'est pas toujours efficace	Chaire, elle n'est pas commode pour les plastiques

SFE: Superficial Fluid Extraction, ASE: Accelerated Solvent extraction.

Forsyth et Jay [47], ont mis en évidence la migration des composés organoétains des tuyaux de PVC. Ils ont remarqué, au cours de leur étude, que le taux des composés organoétains est plus élevé dans les tuyaux de PVC chloré que dans ceux en PVC destinés à l'adduction de l'eau potable, et ils ont examiné le taux et la nature des composés organoétains dans l'eau potable mise en contact avec les tuyaux en PVC chloré [47].

Al-malack et al. [6] ont étudié la migration du CVM à partir des tuyaux de PVC non plastifié. Une concentration de 2,5 ppb est détectée après 30 jours d'exposition à 45°C. La concentration initiale du CVM dans les tuyaux est prédite en utilisant les équations dérivées de FICK, la température de l'eau n'affecte pas la migration du CVM mais qu'elle augmente à 45°C. Les matières dissoutes et le pH affectent la migration du CVM.

Beardsley et Adam [48], ces derniers ont réalisé des tests sur des tuyaux en PVC destinés à l'adduction de l'eau potable pour examiner la concentration initiale du CVM dans les tuyaux qui est comprise entre 50 et plus de 600 mg/kg. En se basant sur les lois de diffusion un protocole est désigné, pour prédire un moyen de gérer utilement le calibrage du modèle pour des tuyaux spécifiques.

Chapitre III

Théorie de la diffusion dans les liquides

III.1. INTRODUCTION

Parallèlement à l'ensemble des études effectuées sur le phénomène de migration entre un contenu et son contenant, un certain nombre d'approches théoriques du processus ont été formalisées. Toutes issues des lois de Fick, elles sont également nombreuses et variées, suivies ou non d'une confrontation avec l'expérience.

De manière générale, le potentiel responsable du mouvement entre liquide et polymère est un gradient de concentration. La progression des substances, dans un sens ou dans l'autre, est contrôlée par la diffusion [49].

III.2. THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES LIQUIDES

Le processus de diffusion aura lieu tant qu'un gradient de concentration sera présent. Ce processus de diffusion se termine lorsque pour un produit (par exemple un additif), un équilibre s'établit entre la concentration des deux phases (la paroi de la canalisation et l'espace à l'intérieur ou à l'extérieur de la canalisation). Il est d'ailleurs plus correct de dire qu'une diffusion s'effectuera à partir du milieu de potentiel chimique le plus élevé jusqu'au moment où une valeur moyenne sera atteinte [50].

Le transfert de matière est la migration d'un constituant d'un système depuis une région où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre (Figure III.1).

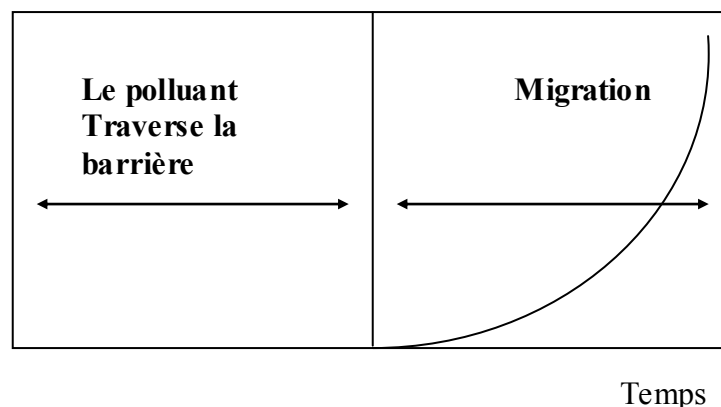


Figure III.1 – Pénétration d'un polluant au travers de la barrière fonctionnelle [30].

Cette migration peut avoir lieu sous l'effet brownien il s'agira alors d'une diffusion moléculaire ou sous l'influence de turbulence à l'intérieur du fluide, et dans ce cas, on aura une diffusion turbulente [51] :

✚ Diffusion brownienne :

La diffusion déplace les molécules dans l'espace dès que la température s'écarte du zéro absolu. Elle est brownienne dans un système homogène, ce qui veut dire qu'elle effectue des échanges de particules à flux résultant nul ($J = 0$), l'homogénéité est conservée.

✚ Diffusion de translation :

Elle s'observe lorsque le transfert de matière s'effectue au sein d'une phase en mouvement turbulent, elle s'accompagne d'un déplacement de matière à l'intérieur d'une phase. Ce type de transfert peut être naturel (provoqué par un gradient de concentration) ou forcé (favorisé par une cause extérieure au système telle que l'agitation).

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides, mais se généralisent au cas des gaz et des solides [51].

III.3. - LOIS DE LA DIFFUSION

III.3.1 Première loi de Fick

Si nous appelons la constante D « coefficient de diffusion de translation », nous établissons la première loi de FICK :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (\text{III.1})$$

J : Flux de matière

D : Coefficient de diffusion de la substance considérée

C : Concentration de la substance dans la matière plastique

X : Epaisseur de la matière plastique

La relation n'est expérimentalement linéaire que dans les écarts de concentrations faibles [52].

III.3.2. Deuxième loi de FICK

En régime transitoire, c'est-à-dire lorsque le flux varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation bilan, pour des espèces conservatrices, c'est l'équation de continuité [52] :

$$\frac{\partial J}{\partial X} = - \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{III.2})$$

Démonstration

Considérons un cylindre parallèle à la direction de la diffusion et dont la section est l'unité. Soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses x et x+dx à travers lesquels les flux de particules dirigés de gauche à droite valent respectivement J(x) et J(x+dx). La quantité de matière accumulée pendant l'intervalle de temps dt dans le cylindre limité par P et P' vaut :

$$[J(X) - J(X + dX)]dt = - \frac{\partial J}{\partial X} dXd t \quad (\text{III.3})$$

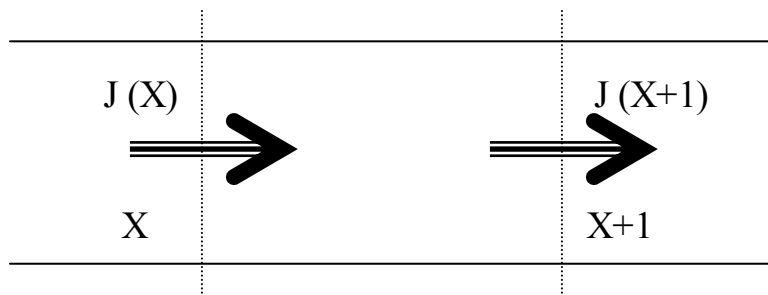


Figure III.2 – Diffusion en régime transitoire [52].

Par application de la formule des accroissement finis, cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume $L.dX$, soit :

$$[C(t + dt) - C(t)]dX = \frac{\partial C}{\partial t} dt dX \quad (\text{III.4})$$

En égalant les expressions (III.3) et (III.4), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial X} \quad (\text{III.5})$$

En injectant l'équation (III.1) dans (III.5) on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (\text{III.6})$$

C'est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D dépend de la concentration et donc de X et t. Mais dans le cas où D est indépendant de la concentration alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (\text{III.7})$$

où :

D : Coefficient de diffusion de la substance qui migre

C : Concentration de la substance qui migre à l'abscisse X et au temps t.

Il existe des expressions analytiques différentes pour la résolution de l'équation (III.7), elles dépendent des conditions initiales et des conditions aux limites spécifiques au problème étudié.

III.4. PROCESSUS DE TRANSFERT DE MATIERE

Lors du transfert de matière, une substance qui migre d'une phase A vers une phase B passe successivement par les étapes suivantes :

- ✚ Le transfert au sein de la phase A ;
- ✚ La traversée de l'interface ;
- ✚ Le transfert au sein de la phase B ;

Il y'a donc deux processus distincts : les transferts au sein des phases et la traversée de l'interface.

III.4.1 Traversée de l'interface

Si le coefficient D gouverne l'étape de diffusion, la traversée de l'interface est régie par le coefficient de partition K. il sera donc un facteur déterminant dans l'étude de la migration des additifs du polymère vers le liquide d'essai.

Dans ce cas il est défini comme étant le rapport des concentrations de l'additif dans le polymère (P) et dans le liquide d'essai (L) à l'équilibre (temps ∞) [29] :

$$K_{P/A} = \frac{C_{i,\infty}^P}{C_{i,\infty}^A} \quad (\text{III.8})$$

avec :

$K_{P/A}$: Coefficient de partition de l'additif (i) entre le polymère et le liquide d'essai.

$C_{i,\infty}^P, C_{i,\infty}^A$: Concentrations de l'additif dans le polymère et dans le liquide d'essai à l'équilibre respectivement.

III.4.2. Transfert au sein des phases

Le transfert au sein des phases est dû à la diffusion moléculaire. Le déplacement des particules tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentration des divers constituants.

Comme en régime transitoire, le flux de diffusion n'est pas constant, il dépendra donc de la concentration, du temps, et de l'espace ; par conséquent l'accès aux valeurs de D est souvent difficile, en particulier dans les systèmes polymères-liquides, la loi de Fick ne peut pas décrire la diffusion de façon adéquate [53].

III.5. DIFFUSION DANS UNE PLAQUE PLANE

III.5.1. Hypothèses

On suppose que l'épaisseur de la plaque est assez petite de façon que le transfert du fluide ne se fasse pas à travers les faces.

La diffusion est unidimensionnelle selon l'axe des abscisses. Les plaques sont limitées par deux plans $X = 0$ et $X = L$. Le coefficient de diffusion est supposé constant [51, 53].

III.5.2. Etat non stationnaire avec une diffusivité constante

Toutes les solutions des équations de diffusion sont obtenues soit par l'utilisation de la transformée de Laplace, soit par la méthode de séparation de variables [51, 53].

III.5.2.1. La distribution initiale dans la plaque a pour fonction f(x), la concentration sur les faces est constante

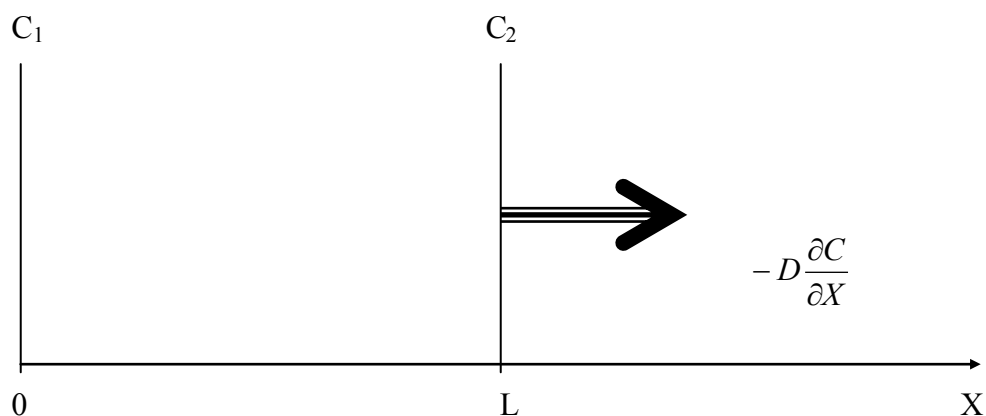


Figure III.3 – Schéma d'une plaque d'épaisseur L avec une concentration constante sur les faces.

Conditions initiales :	$t = 0$	$0 < x < L$	$C = f(x)$
Conditions aux limites :	$t \geq 0$	$x = 0$	$C = C_1$
		$x = L$	$C = C_2$

La solution de l'équation (III.7) est une série trigonométrique, obtenue par la méthode de séparation de variables.

$$C_{x,t} = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_n \frac{1}{n} (C_2 \cos n\pi - C_1) \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \int_0^L f(x') \sin \frac{n\pi x'}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) dx' \quad (III.9)$$

Lorsque la plaque est symétrique par rapport à son centre, les conditions aux limites sont :

$$t \geq 0 \quad x = 0 \quad C = C_1 \quad (C_1 = C_2)$$

$$C_{x,t} = C_1 - \frac{4C_1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt\right] \quad (III.10)$$

III.5.2.2. La distribution initiale est uniforme dans le matériau (Ci). Les concentrations au niveau des deux faces sont égales à C1

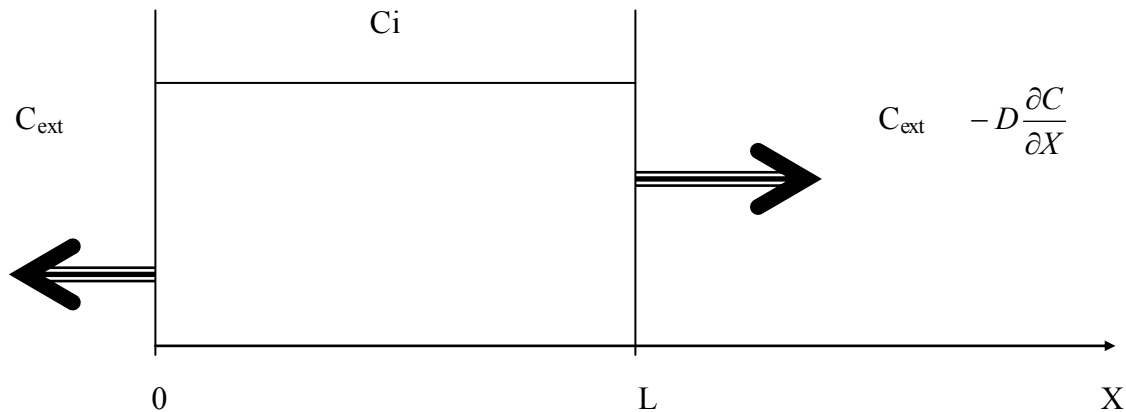


Figure III.4 – Plaque plane d'épaisseur L avec une concentration initiale uniforme et des concentrations égales au niveau des deux faces.

Ce cas est très fréquent : le matériau ($0 < x < L$) est initialement à une concentration uniforme (C_i) et la concentration aux faces est maintenue constante (C_1) durant tout le processus [51,53].

$$\text{Conditions initiales : } \quad t = 0 \quad 0 < x < L \quad C = C_i$$

$$\text{Conditions aux limites : } t \geq 0 \quad \begin{cases} x = 0 \\ x = L \end{cases} \quad C = C_1$$

La solution $C(x,t)$, au temps t et à la position x s'écrit :

$$\frac{C_1 - C(X,t)}{C^1 - C_i} = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \text{EXP} \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (\text{III.11})$$

La quantité totale de matière ayant diffusé à travers la plaque plane au temps t , M_t est :

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (\text{III.12})$$

M_t étant la quantité ayant diffusé à l'infini, c'est-à-dire à l'équilibre.

Chapitre IV

Description des techniques expérimentales d'analyse

IV.1. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Les interactions entre la matière et un rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption [54,55].

La spectrométrie infrarouge est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été codé par un interféromètre. Le signal enregistré ou l'intérférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de l'intérférogramme.

Le composant central de la plupart des spectrophotomètres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) est un interféromètre de MICKELSON, dont le schéma est donné par la figure IV.1. [56].

L'interféromètre de MICKELSON est formé de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est fixe (M_f) et l'autre est mobile (M_m). Une lame semi réfléchissante, Se , appelée séparatrice, inclinée à 45° par rapport à la direction de la propagation du rayonnement incident, est placée au centre du montage [54,56].

Les deux miroirs sont disposés de façon à recombinaison les faisceaux au niveau du beamsplitter (diviseur de faisceaux de lumière), l'un est ensuite orienté vers la source tandis que l'autre est dirigé vers un détecteur.

Le déplacement du miroir mobile crée un déphasage entre les deux rayons produisant ainsi un intérférogramme, les données de ce dernier sont converties en spectre infrarouge IR par le processus mathématique de transformation de Fourier [56].

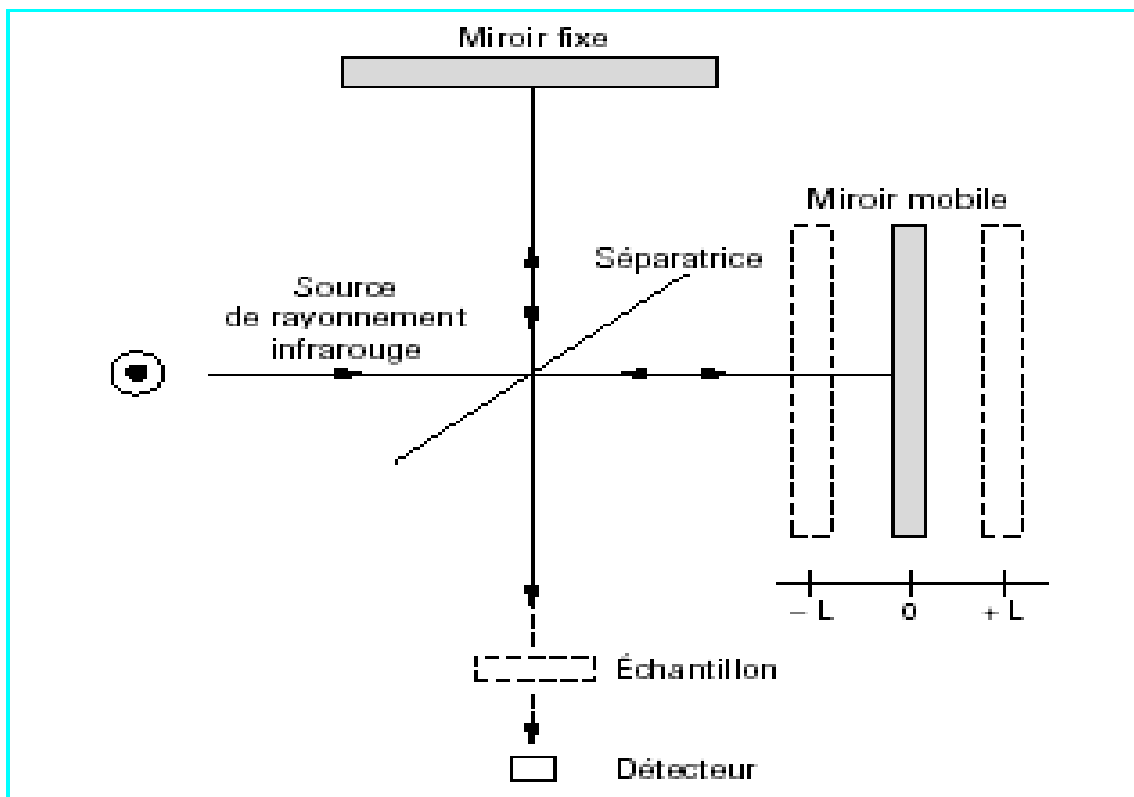


Figure IV.1- Schéma d'un interféromètre de MICKELSON [56].

IV.2.COUPLAGE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE - SPECTROMETRIE DE MASSE

La chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse sont des techniques analytiques qui ont connu des développements historiques très différents. Le premier couplage CG-SM fut réalisé en 1957 par Holmes en suède, depuis des progrès spectaculaires ont été réalisés.

Les deux techniques analytiques sont compatibles dans la mesure où elles analysent toutes deux des composés en phase gazeuse. L'ionisation en spectrométrie de masse est réalisée après évaporation de l'échantillon.

En CPG, l'échantillon est volatilisé dès l'injection dans le bloc injecteur ou en cours d'analyse lors de l'injection à froid en tête de colonne. L'échantillon est donc prêt immédiatement à être introduit dans la chambre d'ionisation du spectromètre [57].

IV.2.1.CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie consiste à séparer les produits à analyser en les déposant sur une phase stationnaire (plus ou moins polaire) contenue dans une colonne (capillaire ou remplie) et en les éluant avec une phase mobile gazeuse (gaz vecteur, azote, hélium, hydrogène). Si la phase stationnaire a été correctement choisie, les constituants du mélange sont plus ou moins retenus en fonction de leur affinité avec cette phase, et la phase mobile les extrait successivement et plus ou moins rapidement, ce qui conduit à leur séparation [58].

La CPG permet de séparer des quantités de produits comprises entre 10^{-3} g et 10^{-9} g. Plus le détecteur sera sensible, plus la quantité de produits à séparer pourra être réduite et plus la séparation sera facile. Dans le cas de la CG-SM, les colonnes utilisées sont des colonnes capillaires et la phase stationnaire est un solide poreux [58].

Un chromatographe est composé de trois éléments principaux, un injecteur, une colonne dans une enceinte réglée en température, un détecteur.

- L'injecteur permettra de déposer les produits à analyser en tête de colonne chromatographique dans le circuit gazeux sans introduire de fuites, et de contrôler la quantité de produits injectés.
- La colonne positionnée dans un four sera réglée très précisément en température ($0,2^{\circ}\text{C}$), le temps de rétention d'un produit dépendant considérablement de la température à laquelle il se trouve, la colonne est l'élément le plus important du chromatographe.
- Le système de détection a pour rôle d'émettre un signal enregistrable et quantifiable. Il est choisi spécifiquement en fonction des produits à analyser.

Les plus classiques sont [57, 58] :

- les détecteurs à ionisation de flamme (FID) ;
- les cataromètres (détecteur de conductivité thermique, les détecteurs à capture d'électrons).

IV.2.2.SPECTROMETRIE DE MASSE

La chromatographie permet de séparer les constituants d'un mélange, mais si l'on souhaite obtenir une identification structurale, il est nécessaire d'avoir recours à des techniques de caractérisation comme la spectrométrie de masse. Le spectromètre peut être considéré, dans le cas d'un couplage avec un CG, comme un détecteur dont le but est d'analyser en continu la composition de l'éluant de la colonne. Cet éluant est constitué par une succession de solutés dans le gaz vecteur (phase mobile) et le signal obtenu est en fonction du débit massique de la substance.

Le spectromètre permet, à partir du rapport masse/charge d'ion (m/e), une identification et un dosage [58,59].

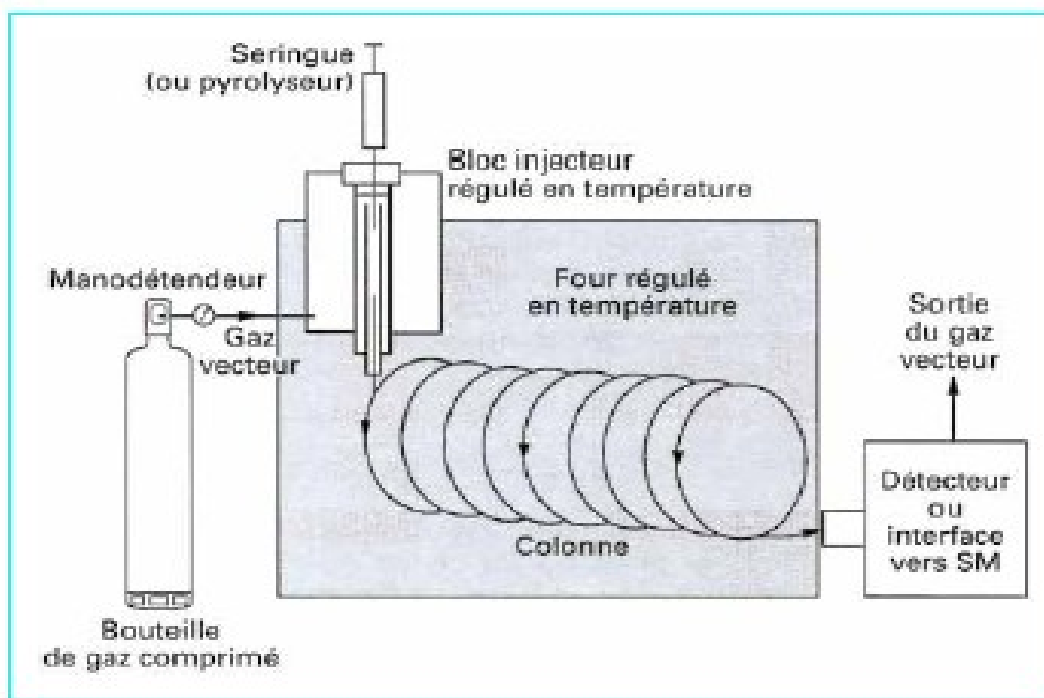


Figure IV.2- Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse [59]

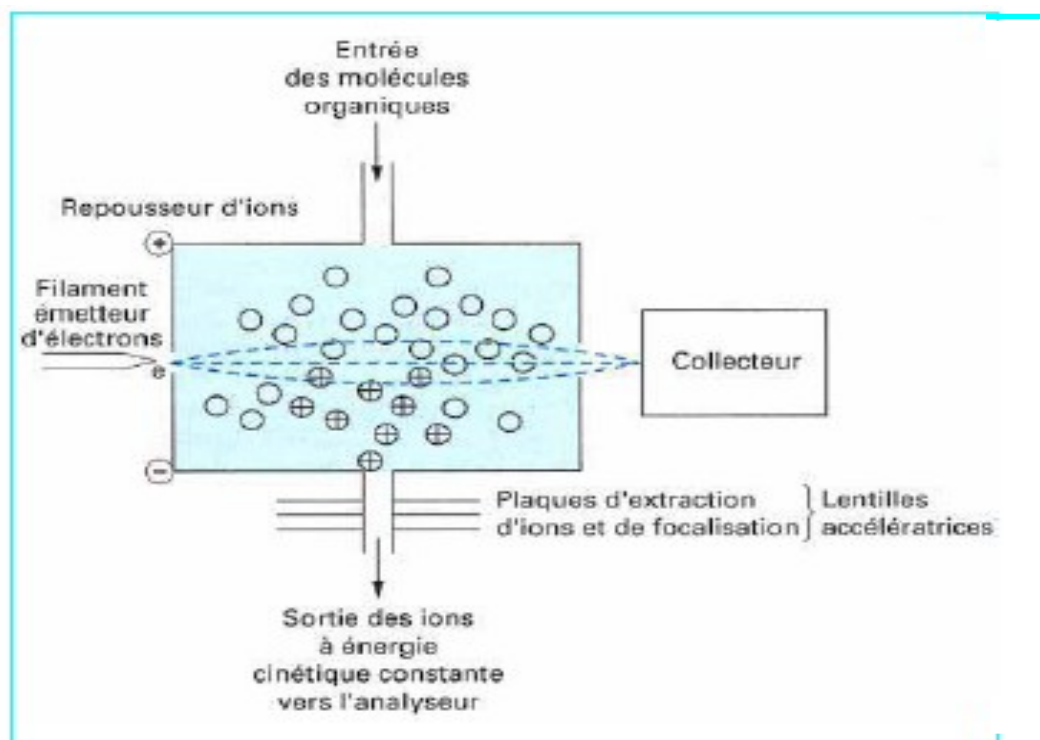


Figure IV.3 – Schéma de base de la source d'ionisation d'un spectromètre de masse [59].

IV.2.3 COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE - SPECTROMETRIE DE MASSE

Le problème du couplage dépend du type de colonne employée et de la capacité de pompage du spectromètre. Pour réaliser un interphasage correct, il faut pouvoir transmettre intégralement les constituants à analyser, sans les dégrader et sans modifier la séparation chromatographique [58].

Plusieurs éléments sont à prendre en compte pour le choix d'une colonne chromatographique dans un couplage avec un spectromètre de masse :

- la phase stationnaire, qui doit être adaptée au type de produit à analyser ;
- l'épaisseur de la phase dont dépend la capacité de la colonne à séparer des quantités plus ou moins importantes d'analytes. Plus l'épaisseur de la phase est importante, plus on peut injecter des produits [59].

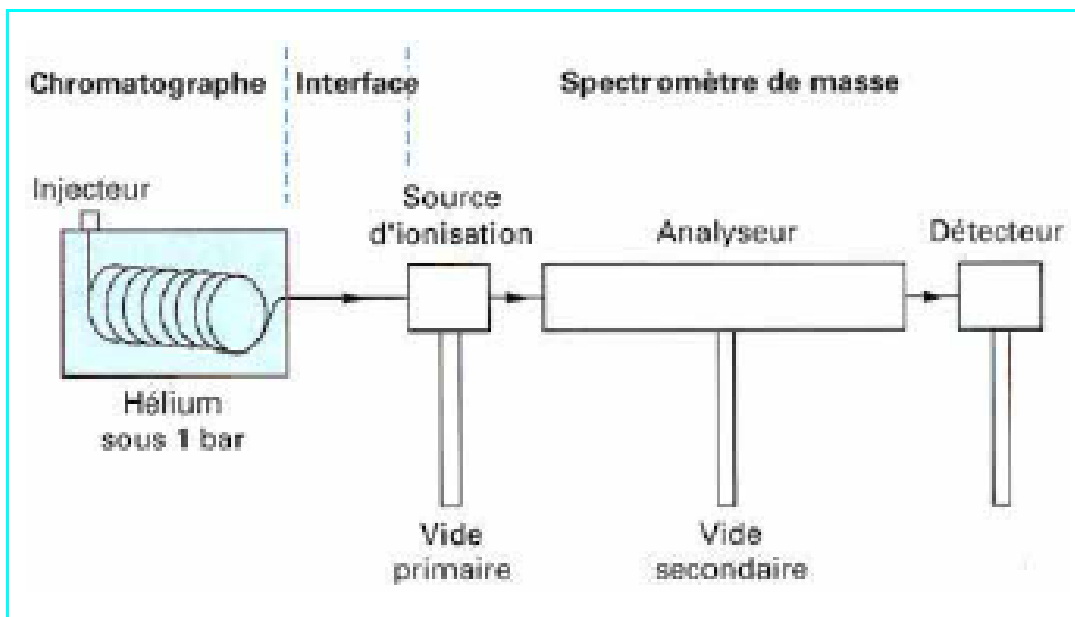


Figure IV.4 – Schéma de fonctionnement d'un chromatographe gazeux / spectromètre de masse [58, 59].

IV.3 SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode basée sur l'excitation des particules, suite à l'absorption de l'énergie fournie par une lampe à cathode creuse. Cette méthode permet d'analyser et de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme (μg) de la plupart des éléments du tableau périodique.

La SAA couvre un large éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments [60, 61].

IV.3.1. PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT

La figure IV.5 présente le schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique qui est constitué [62] :

- d'une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 ;
- d'un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;

Mémoire de magister : Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle – eau potable.

- d'un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
 - d'un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde λ_0 ;
 - un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.
- A coté de ces éléments essentiels, nous trouvons l'un ou l'autre complément suivant le degré de perfectionnement de l'appareil. Il peut s'agir [63] :
- d'un diviseur de faisceaux lumineux dans des appareils à double faisceaux ;
 - d'un correcteur d'absorption non spécifique ;
 - d'un système permettant la visualisation des faisceaux spécifiques.

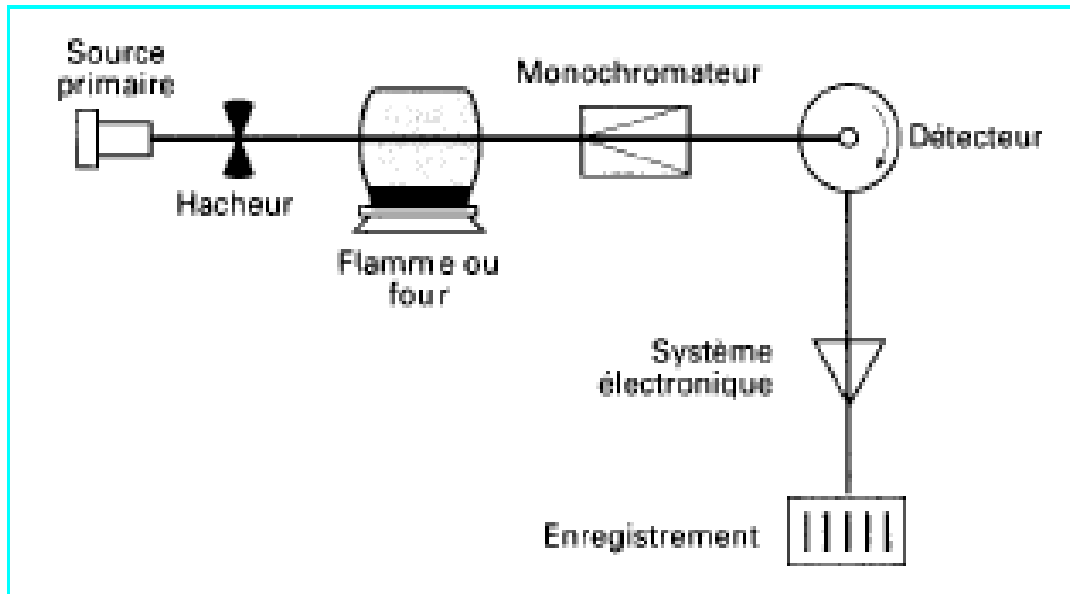


Figure IV.5 – Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [62,63].

IV.3.2. LOI DE PROPORTIONNALITE

On a pu montrer que l'intensité transmise à la sortie de l'atomiseur obéit à une loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp. - (k l N_0) \tag{IV.1}$$

- I: intensité transmise ;
- I_0 : intensité incidente ;
- N_0 : nombre d'atomes à l'état fondamental par unité de volume dans l'atomiseur ;
- L : longueur du chemin optique dans l'atomiseur ;
- K : coefficient d'absorption.

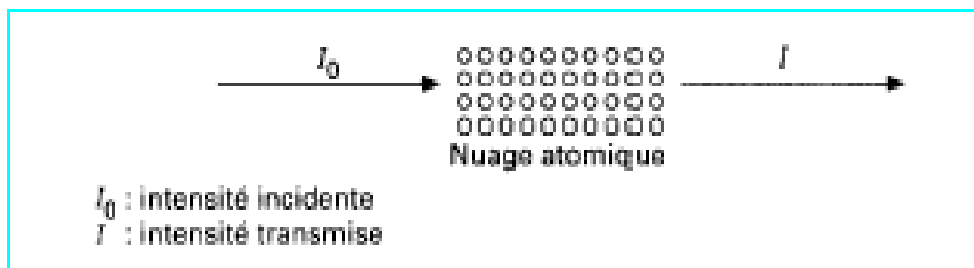


Figure IV.6 – principe général de l'absorption atomique [62, 63]

Mémoire de magister : Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle – eau potable.

Dans la flamme, il y a toute une série d'espèces présentes. Soit N le nombre d'atomes présents sous quelle forme que ce soit :

$$N = N_0 + N_n + N_{\text{mol}} + N_{\text{ion}} + \dots \quad (\text{IV.2})$$

Avec N_n nombre d'atomes à l'état excité ;

N_{mol} nombre d'atomes combinés sous une fore moléculaire ;

N_{ion} nombre d'ions de l'analyte.

On en déduit :
$$N_0 = \alpha N \quad (\text{IV.3})$$

où α est un coefficient de proportionnalité dépendant de la température, et par conséquent, de la composition de la flamme ainsi que la hauteur d'observation. Les atomes arrivent dans la flamme sous forme de gouttelettes produites lors de la nébulisation. Seule une fraction β de la solution est utile à la mesure, le reste étant évacué par le drain. On peut déduire que :

$$N = \beta N_T \quad (\text{IV.4})$$

où N_T est le nombre d'analyte aspiré dans le nébuliseur par unité de temps.

Ce nombre N_T est directement relié à la concentration C de la solution étudiée par un facteur γ :

$$N_T = \gamma C \quad (\text{IV.5})$$

Nous pouvons donc en déduire que :

$$N_0 = \alpha \beta \gamma C \quad (\text{IV.6})$$

Et par conséquent, que :

$$I = I_0 \exp. - (K'C) \quad (\text{IV.7})$$

Et après transformation :

$$A = \text{Log} (I_0/I) = K'C \quad (\text{IV.8})$$

L'absorbance est directement proportionnelle à la concentration de la solution et indépendante de l'intensité incidente [62].

Chapitre V

Produits utilisés et modes opératoires

V.1. PRODUITS UTILISES

Les produits sont regroupés dans le tableau V.1. La formulation considérée est une formulation industrielle confidentielle.

Tableau V.1. Produits utilisés

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PVC	Polychlorure de vinyle	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	4000 M	ENIP SKIKDA (ALGERIE)	Poudre blanche
Charge	Carbonate de calcium	CaCO_3	BSH	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Poudre blanche
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$	—	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Poudre blanche
Lubrifiant Stabilisant	Huile de soja époxydée	$\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{OCOR}_1 \\ \text{CH} - \text{OCOR}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{OCOR}_3 \end{array}$	HSE	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Liquide jaune clair
Stabilisant thermique	Complexe de Ba, Cd, Zn.	—	BCZ	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Poudre blanche
Inter stabilisant	—	—	LFD	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Liquide jaune clair
Antichoc	Polymère	—	Paraloide K120	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Poudre blanche
Pigment	Noir de carbone	—	NC	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Poudre noire

V.2 MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION

Un tuyau de PVC, de diamètre 80 mm, a été découpé en plusieurs anneaux de 2 cm de hauteur destinés à subir les essais de migration. Dix anneaux sont immergés dans un volume de liquide d'essai de 2l [41]. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration est donné dans la figure V.1. Chaque anneau est pesé avant et après immersion dans le liquide d'essai à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision 0,0001 g.

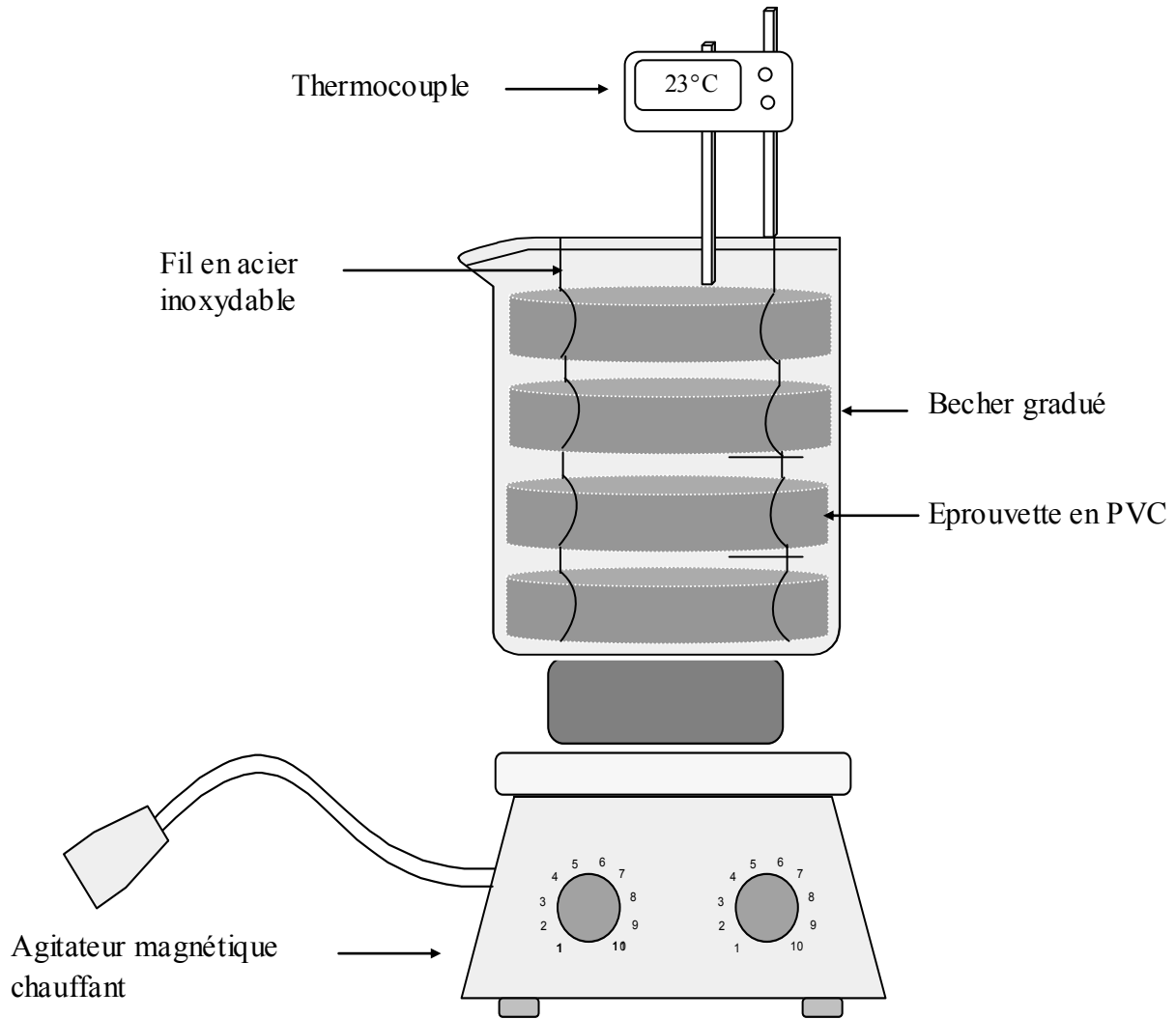


Figure V.1 – Schéma de l'installation expérimentale des essais de migration spécifique.

Les essais de migration sont effectués sans agitation à deux températures :

- ✚ A $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$, six liquides d'essai sont utilisés :
 - ❖ Eau distillée avec les caractéristiques suivantes :
 - a) conductivité $\leq 10\text{mS/m}$, à 25°C ;
 - b) teneur totale en composés organiques (TOC) $\leq 0,2 \text{ mg/l}$ (en carbone) ;
 - ❖ Eau acidulée, c'est une eau distillée, ajustée à pH $(4,5 \pm 0,1)$, avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) ;
 - ❖ Eau alcaline, c'est une eau distillée, ajustée à pH $(11 \pm 0,1)$, avec une solution tampon d'hydroxyde de sodium (NaOH) / tetraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ;
 - ❖ Eau neutre, c'est une eau distillée, ajustée à pH $(7 \pm 0,1)$, avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) ;

- ❖ Eau chlorée, c'est une eau distillée, à une teneur en chlore actif de $(1 \pm 0,2)$ mg/l ;
- ❖ Eau acidulée chlorée, c'est une eau distillée, ajustée à pH $(4,5 \pm 0,1)$, avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4), et une teneur en chlore actif de $(1 \pm 0,2)$ mg/l ;

✚ A (60 ± 2) °C un seul liquide d'essai est utilisé :

- ❖ Eau distillée avec les caractéristiques citées ci-dessus.

Les prélèvements de l'eau et des éprouvettes ont été effectués chaque 24 heures pour l'eau chaude et chaque 72 heures pour les autres liquides d'essai. Chaque prélèvement est constitué d'un anneau de PVC et de 450 ml de liquide d'essai.

V.3. APPAREILLAGES ET METHODES D'ANALYSE DE LA MIGRATION

V.3.1. La spectrométrie d'absorption atomique

La S.A.A a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de liquides d'essais ainsi que dans le plastique.

V.3.1.1. Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est de marque PHILIPS PYE UNICAM SP6.

La préparation des solutions mères et des solutions filles nécessite l'utilisation de fioles de 100 ml.

V.3.1.2. Mode opératoire

La minéralisation des échantillons de PVC a été réalisée de la manière suivante :

On place 2 g de plastique dans un four à 550°C pendant environ 16 heures. Les cendres récupérées sont attaquées par 5 ml d' HCl (5 mol/l). Après dissolution, une dilution par 50 ml d'eau distillée est effectuée suivie d'une filtration dans une fiole jaugée de 100 ml (le volume de la solution obtenue est complété jusqu'à 100 ml d'eau distillée).

Pour l'analyse des additifs, on pèse 0,1g de chacun, on les place dans le four à la température de 550°C pendant 16 heures, les cendres sont récupérées à l'aide de 2ml d' HCl à 5mol/l. Les liquides d'essai sont analysés directement.

Un étalonnage de l'appareil est effectué par une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de concentration de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures (CaCl_2 , NaCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 , CrCl_2 , MgCl_2 , PbCl_2 , FeCl_2 , NiCl_2).

Les gammes de concentrations pour chaque série de solutions étalons sont données dans le tableau V.2.

Pour chaque élément dosé, on utilise une lampe à cathode creuse appropriée et on utilise de l'air – acétylène comme flamme.

La lecture de la teneur des différents éléments se fait en absorbance, la concentration en $\mu\text{g/ml}$ est obtenue après avoir établi la courbe d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage obtenues sont données en annexe.

Tableaux V.2. – Gammes de concentrations des solutions étalons.

Type de solution	Gamme de concentration ($\mu\text{g/ml}$)
CdCl_2	[1 - 10]
CaCl_2	[0,2 – 20]
NaCl_2	[0,2 – 10]
ZnCl_2	[0,2 – 20]
CuCl_2	[1 – 20]
CrCl_2	[1 – 15]
MgCl_2	[0,2 – 10]
PbCl_2	[0,5 – 20]
FeCl_2	[0,5 – 10]
NiCl_2	[1 - 15]

V.3.2. LA spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

V.3.2.1 Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est de marque PHILIPS PU 9800 relié à un ordinateur du même constructeur (PHILIPS P3202) par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques sont réalisés.

Nous avons eu recours également à une presse de marque SPECAC couplée à une pompe de marque Alcatel pour la préparation des pastilles de KBr sous une pression de 10 bars. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de balayage égale à 10.

V.3.2.1 Mode opératoire

L'analyse infrarouge a été faite sur les additifs ainsi que sur les films de PVC des éprouvettes qui ont subies des essais de migration.

En ce qui concerne les additifs (liquides et solides), ils sont placés entre deux pastilles de KBr, puis analysés. Cette analyse a pour objectif d'identifier les bandes spécifiques aux additifs qui apparaissent ou qui évoluent en fonction du temps de contact.

Les films transparents de PVC sont préparés de la manière suivante :
0,1g d'éprouvette de PVC vieillie ou non sont dissous dans 1 ou 2ml de tétrahydrofuranne (THF). Après dissolution complète, centrifugation et filtration, on prélève quelques gouttes sur support en verre que l'on introduit en étuve pendant 30 min à une température de 40°C . Le film transparent est ensuite décollé et analysé. Nous avons eu recours à cette méthode car l'analyse directe de l'éprouvette de PVC s'est avérée impossible du fait de son épaisseur.

V.3.3. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-MS

Cette technique a été utilisée dans le but de mettre en évidence ; c'est-à-dire identifier et quantifier les additifs présents dans les éprouvettes de PVC.

V.3.3.1. Matériel utilisé

L'appareil utilisé est de marque PERKIN ELMER, la colonne utilisée est une colonne capillaire du type SPB-5, 15 m x 0,53 mm dont le diamètre intérieur est de 0,50 µm. L'appareil est équipé d'un détecteur d'ionisation à flamme (FID).

V.3.3.2. Produits utilisés

- Cyclohexane de marque PROLABO.
- Cartouches d'extraction.

V.3.3.3. Conditions d'analyse

- La température d'injection est de 300°C ;
- La température de la colonne est de 260°C ;
- La température du détecteur est de 260°C.
- Le volume injecté est de 0,5 µl ;
- La vitesse du gaz vecteur est de 20 cm/s.

V.3.4. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DES ECHANTILLONS D'EAU PRELEVES

Les paramètres physico - chimiques mesurés sont :

- Le pH ;
- La conductivité ;
- La turbidité ;
- Les nitrites (NO_2^-) ;
- Les nitrates (NO_3^-) ;
- L'ammonium (NH_4^+) ;
- Les chlorures (Cl^-) ;
- Les matières oxydables (MO).

V.3.4.1. Mesure du pH

La mesure des pH a été faite à l'aide d'un pH mètre de marque HACH (ISO certified).

V.3.4.2. Mesure de la conductivité

La mesure de la conductivité a été faite à l'aide d'un conductimètre de marque METTLER TOLEDO.

V.3.4.3. Mesure de la turbidité

On a mesuré la turbidité à l'aide d'un turbidimètre de marque HACH 2100N.

V.3.4.4. Dosage des nitrites

On procédé au dosage des nitrites selon la norme ISO 7151[64]. La méthode est décrite en annexe 1.

V.3.4.5. Dosage des nitrates

Le dosage des nitrates a été fait selon la norme ISO 7160 [65]. La méthode est décrite en annexe 2.

V.3.4.6. Dosage de l'ammonium

On a procédé au dosage des ions ammoniums selon la norme ISO 7150 [66]. La méthode est décrite en annexe 3.

V.3.4.7. Dosage des chlorures

Les chlorures ont été déterminés selon la norme T 90 – 014 [67]. La méthode est décrite en annexe 4.

V.3.4.7. Dosage des matières oxydables

Le dosage des matières oxydables a été fait selon la norme T 90 – 050 [68]. La méthode est décrite en annexe 5.

Chapitre VI

*Etude préliminaire des interactions basée
sur la variation de masse et la spectrométrie
d'absorption atomique*

VI.1 ETUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA VARIATION DE MASSE**VI.1.1 INTRODUCTION**

Après chaque prélèvement effectué sur les différents liquides d'essai, les éprouvettes de PVC sont essuyées, puis pesées. L'évolution du taux de variation de la masse des éprouvettes $(m_t - m_0) / m_0$ en fonction du temps de contact (en heures) a été suivie. m_0 représente la masse de l'éprouvette avant immersion dans le liquide d'essai et m_t représente la masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage. L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que, s'il y a augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a pénétration du liquide d'essai dans l'éprouvette de PVC. La décroissance de ce taux est synonyme de la diminution de m_t (au bout d'un temps t l'éprouvette aura perdu du poids); ceci s'expliquera alors par le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le liquide d'essai. Le sens de variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide – liquide) [4, 69].

VI.1.2 ESSAIS DE MIGRATION A 23 et 60°C

La figure VI.1 représente l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps pour les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée à 23°C et à 60°C, ces courbes ont une allure croissante et le taux de variation de masse est plus important à 60°C qu'à 23°C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de pénétration de l'eau dans les éprouvettes en PVC.

La figure VII.2 représente l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps pour les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau neutre, l'eau chlorée, et l'eau acidulée chlorée. Ces courbes sont toutes croissantes, cela revient à dire que m_t a augmenté en fonction du temps. Ce gain de masse bien que faible s'explique par le fait que le liquide d'essai a pénétré dans les éprouvettes en PVC.

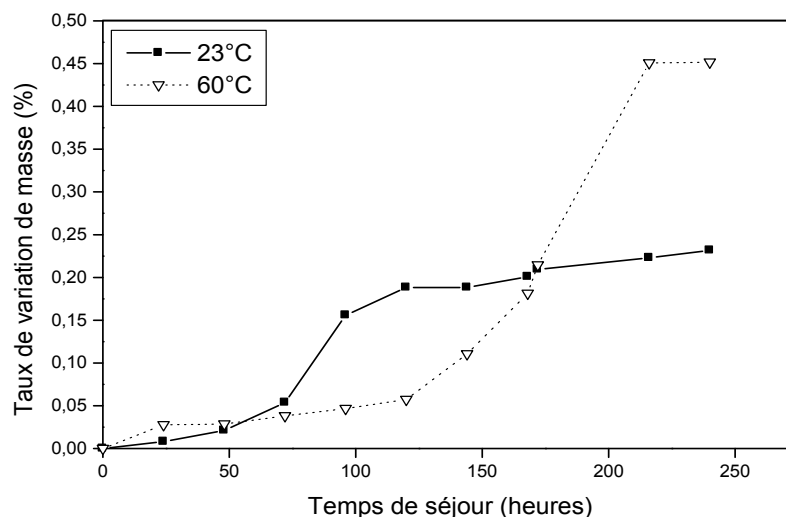


Figure VI.1. – Taux de variation de la masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec de l'eau distillée à 23°C et 60°C.

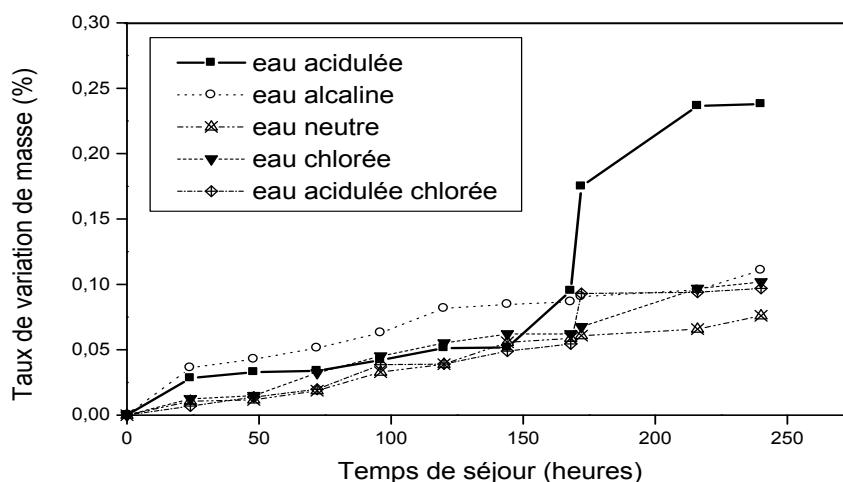


Figure VI.2. – Taux de variation de la masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d’essai à 23°C.

VI.2 ETUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

VI.2.1- Détermination de la teneur en métaux des additifs et des éprouvettes de PVC

Dans un premier temps, la SAA a été appliquée à la détermination de la teneur en métaux des différents additifs entrant dans la formulation utilisée pour cette étude. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1 – Teneurs en métaux lourds des additifs entrant dans la composition des tuyaux de PVC.

Additifs	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
HSE	<0,02	<0,03	3,40	<0,01	<0,01	19,60	1,08	<0,01	0,30	1,04
BCZ	<0,02	<0,03	40,00	<0,01	<0,01	11,23	2,47	<0,01	50,00	<0,05
K120	<0,02	<0,03	4,80	<0,01	<0,01	67,62	<0,06	<0,01	0,50	<0,05
LFD	<0,02	<0,03	5,70	<0,01	<0,01	<0,05	3,11	0,70	0,40	2,02
Acide stéarique	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	<0,05	<0,06	<0,01	<0,02	<0,05
CaCO ₃	<0,02	<0,03	0,80	<0,01	<0,01	400,00	<0,06	1,60	0,01	<0,05

De ce tableau, il ressort que l'huile de soja époxydée (HSE) contient du Mg, du Ca, du Na, du Zn et du Cd. La présence de ces éléments peut être d'origine naturelle ou liée au procédé d'époxydation de l'huile de soja [4].

Quant aux autres additifs, le complexe baryum, cadmium et zinc (BCZ) contient, en plus du zinc et du cadmium, du calcium et du sodium, l'antichoc praloid K120 renferme du zinc, du calcium et du cadmium et on observe la présence du chrome dans le LFD en plus du Zn, du Mg, et du Cd. Par contre aucune trace de métal n'a été détectée dans l'acide stéarique.

VI.2.2- Détermination de la teneur en métaux des liquides d'essai lors des essais de migration à 23°C

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les différents échantillons d'eau ayant subi les essais de migration à 23°C. Il s'agit des échantillons prélevés au bout du 3^{ème}, 6^{ème}, 9^{ème} et 10^{ème} jour.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VI.2, VI.3, et illustrés par les figures VI.3, VI.4, VI.5, VI.6, VI.7, et VI.8.

Toutes les courbes obtenues ont une allure croissante en fonction du temps de contact, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'additifs a migré dans les différents milieux d'essais considérés. Ainsi, la pénétration préliminaire des liquides d'essais dans les éprouvettes en PVC, mise en évidence par l'étude du taux de variation de masse, favorise la migration des additifs présents dans les éprouvettes.

La comparaison des résultats des tableaux VI.1 et VI.2 - a et l'allure générale des courbes de la figure VI.3, correspondant aux essais dans l'eau distillée, permettent de faire les observations suivantes :

1. Les concentrations de Ca et Mg dans les échantillons d'eau distillée du 3^{ème}, 6^{ème}, 9^{ème} et 10^{ème} jours sont supérieures à celles du témoin, ce qui serait dû à un éventuel phénomène de migration des additifs contenant ces éléments (HSE, BCZ, K120 pour le Ca et HSE et LFD pour le Mg) à partir de l'éprouvette de PVC, mais ces concentrations diminuent au bout du dixième jour, tout en restant supérieures à celles du témoin, ce qui s'explique par le phénomène de pénétration dans l'éprouvette de PVC.

2. En ce qui concerne le Na, une augmentation de la concentration a eu lieu au bout du 3^{ème} jour, suivie d'une diminution mais qui reste toujours supérieure à la concentration du sodium dans le témoin. Comme le liquide d'essai ne renferme que 0,23 µg/ml de sodium et les valeurs de Na détectées au bout du 3^{ème} et 10^{ème} jours sont de 1,55 et 1,01 µg/ml respectivement, donc on peut dire qu'un phénomène de migration a eu lieu à partir des additifs qui renferment cet élément (HSE, BCZ, et LFD).

3. Quant au zinc, il n'a été détecté qu'au bout du 9^{ème} jour et sa concentration augmente pour le 10^{ème} jour. Comme le liquide d'essai (témoin) ne contient pas de Zn, la présence de cet élément ne peut être associée qu'au phénomène de migration des additifs contenant cet élément (HSE, BCZ, K120, et LFD).

4. Le même phénomène que celui du zinc s'est produit pour le cadmium, sauf que la concentration détectée est de 8,70 au bout du 10^{ème} jour. Comme le Cd est présent en majorité dans le stabilisant BCZ, sa présence est associée à la migration à partir de cet additif.

Le tableau VI.2 - b et la figure VI.4 montrent dans le cas de l'eau acidulée que :

1. Les valeurs des concentrations du Ca et Mg dans les échantillons de l'eau acidulée pendant les quatre prélèvements sont supérieures aux concentrations de ces éléments dans le témoin, d'où on peut conclure que le phénomène de migration a eu lieu, mais on observe toujours, comme pour l'eau distillée, une légère diminution pour le 10^{ème} jour, ce qui laisse supposer que le phénomène inverse s'est produit.

Tableau VI.2 – Eléments détectés dans les échantillons : a) d'eau distillée, b) d'eau acidulée, c) et d'eau alcaline.

a)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	0,11	<0,01	<0,02	0,04
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	9,28	1,55	<0,01	<0,02	0,27
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	9,66	1,30	<0,01	<0,02	0,42
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,50	<0,01	<0,01	11,23	1,26	<0,01	8,25	0,47
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,80	<0,01	<0,01	10,15	1,01	<0,01	8,70	0,30

b)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	0,11	<0,01	<0,03	0,04
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,05	<0,01	<0,01	8,98	1,05	<0,01	<0,03	0,75
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,22	<0,01	<0,01	9,66	1,10	<0,01	<0,03	0,78
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,78	<0,01	<0,01	9,70	1,15	<0,01	11,71	0,80
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	2,12	<0,01	<0,01	8,50	1,96	<0,01	11,80	0,65

c)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	89,20	<0,01	<0,03	0,04
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	3,06	96,80	<0,01	<0,03	2,81
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	3,75	110,55	<0,01	<0,03	2,90
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,78	<0,01	<0,01	4,30	114,04	<0,01	11,25	2,95
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,79	<0,01	<0,01	2,64	115,56	<0,01	11,32	2,26

Tableau VI.3 – Eléments détectés dans les échantillons : a) d'eau neutre, b) d'eau chlorée, c) d'eau acidulée chlorée.

a)	Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
		[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
	Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	60,22	<0,01	<0,03	0,04
	3 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	4,60	130,45	<0,01	<0,03	0,23
	6 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	4,75	130,87	<0,01	<0,03	0,25
	9 ^{ème}	<0,02	<0,03	0,67	<0,01	<0,01	5,28	138,66	<0,01	3,22	0,27
	10 ^{ème}	<0,02	<0,03	0,65	<0,01	<0,01	4,98	140,50	<0,01	3,77	0,38

b)	Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
		[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
	Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	40,25	<0,01	<0,03	0,04
	3 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	8,50	41,65	<0,01	<0,03	0,28
	6 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	8,73	41,58	<0,01	<0,03	0,30
	9 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,67	<0,01	<0,01	9,78	45,23	<0,01	8,23	0,45
	10 ^{ème}	<0,02	<0,03	1,68	<0,01	<0,01	9,90	45,98	<0,01	8,42	0,37

c)	Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
		[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
	Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	0,11	<0,01	<0,03	0,04
	3 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	9,78	0,50	<0,01	<0,03	0,11
	6 ^{ème}	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	9,90	1,15	<0,01	<0,03	0,15
	9 ^{ème}	<0,02	<0,03	0,57	<0,01	<0,01	10,56	1,50	<0,01	12,27	0,25
	10 ^{ème}	<0,02	<0,03	0,68	<0,01	<0,01	10,21	1,89	<0,01	12,50	0,32

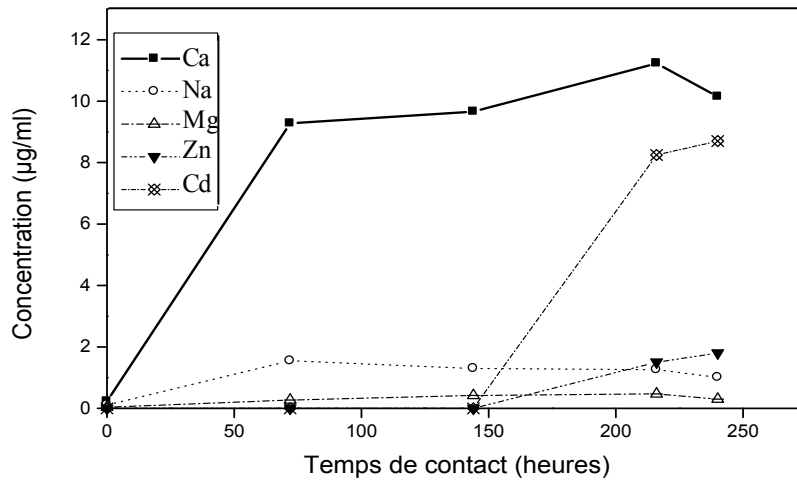


Figure VI.3 – Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau distillée.

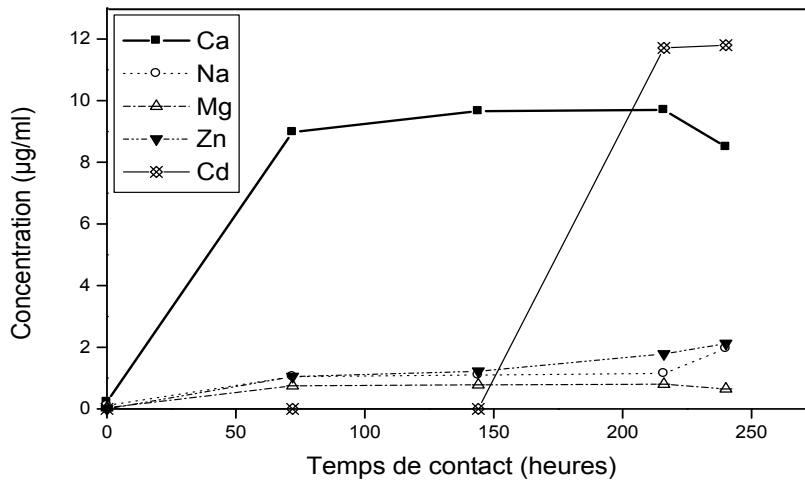


Figure VI.4 – Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau acidulée.

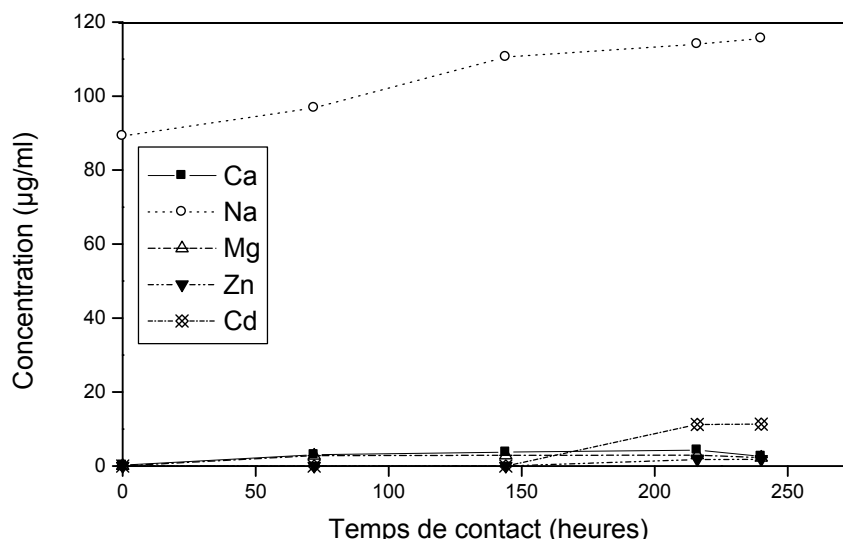


Figure VI.5 – Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau alcaline.

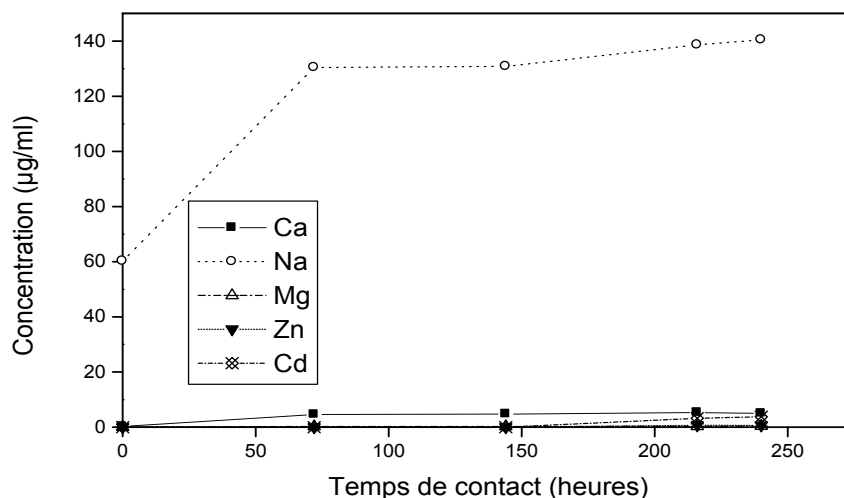


Figure VI.6 – Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau neutre.

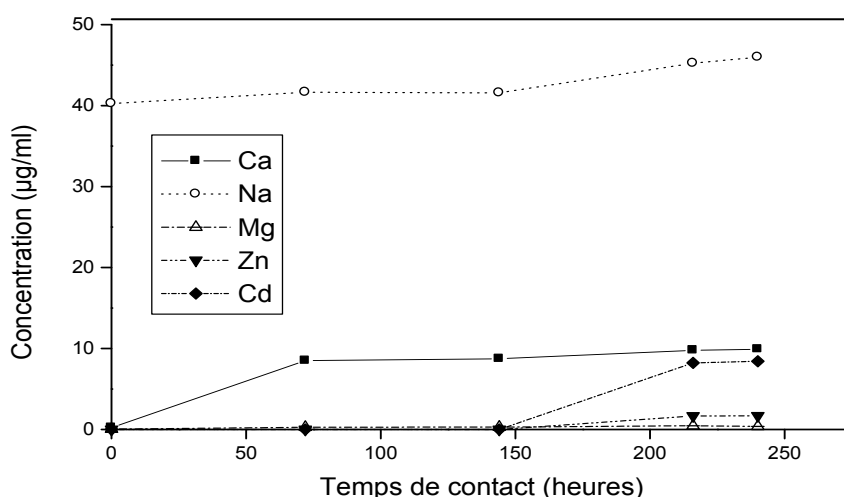


Figure VI.7 – Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau chlorée.

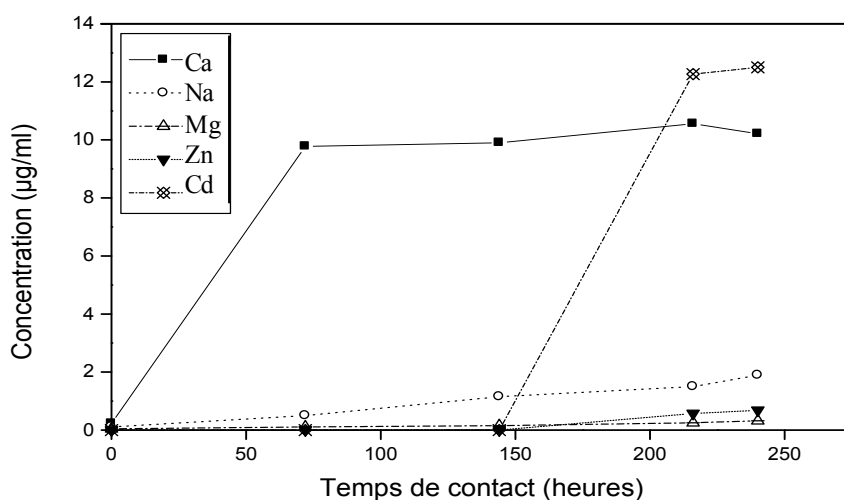


Figure VI.8 – Variation de la concentration des métaux dans les échantillons d'eau acidulée chlorée.

2. Pour le sodium et le cadmium, les mêmes observations que celles notées dans le cas de l'eau distillée sont à relever.

3. Quant au zinc, il a été détecté à partir du 3^{ème} jour, et sa concentration augmente jusqu'au 9^{ème} jour puis rechute au bout du 10^{ème} jour. Comme la solution mise en contact avec les éprouvettes de PVC est exempte de Zn, on peut dire que cet élément provient du passage de l'additif BCZ au liquide d'essai.

4. Le cadmium est présent dans l'eau acidulée à partir du 9^{ème} jour et sa concentration augmente au bout du dernier prélèvement. Sa détection est due à la migration des additifs qui le renferment.

Dans le cas de l'eau alcaline et l'eau neutre, on observe à partir des tableaux VI.2-c et VI.3-a et les figures VI.5 et VI.6 que :

1. Le calcium et le magnésium sont détectés à partir du 3^{ème} jour et leurs concentrations augmentent jusqu'au 9^{ème} jour et diminuent lors du dernier prélèvement. Les concentrations du Ca pour l'eau alcaline sont inférieures à celles de l'eau acidulée et supérieure à celles de l'eau neutre, mais pour le Mg elles sont supérieures aux valeurs détectées pour ces deux liquides d'essai. Comme ces valeurs sont supérieures à celles des témoins, donc la présence de ces métaux provient des additifs du PVC.

2. En ce qui concerne le sodium, la concentration élevée dans les témoins de l'eau alcaline et de l'eau neutre est due au fait d'avoir utilisé des solutions de tetraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour ajuster les pH. Les concentrations détectées au bout des quatre prélèvements indiquent que le phénomène de migration a eu lieu.

3. Quant au zinc et au cadmium, ils n'ont été détectés qu'à partir du 9^{ème} jour. La concentration du Cd dans l'eau neutre est inférieure à sa concentration dans l'eau alcaline et l'eau acidulée, mais on peut affirmer que la migration d'additifs à partir des éprouvettes de PVC a bien eu lieu.

Les résultats obtenus pour l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée et qui sont regroupés dans les tableaux VI.3-b et c et représentés par les figures VI.7 et VI.8 montrent que :

1. Les valeurs des concentrations du calcium sont croissantes jusqu'au 10^{ème} jour, tandis que la concentration du Mg diminue au bout du 10^{ème} jour pour l'eau chlorée et reste croissante pour l'eau acidulée chlorée pendant tous les prélèvements.

2. La concentration du sodium augmente le long des essais de migration pour ces deux solutions.

3. Le zinc et le cadmium sont détectés, comme pour tous les autres liquides d'essai, au bout du 9^{ème} jour, en observant que les valeurs du Cd mesurées pour l'eau acidulée chlorée sont supérieures à celle de l'eau chlorée.

On note que, parce que les valeurs des ces métaux sont supérieures à celles des témoins, le phénomène de migration de ces éléments à partir des additifs présents dans les éprouvettes de PVC a eu lieu.

VI.2.3- Détermination de la teneur en métaux des liquides d'essai après les essais de migration à 60°C

Le tableau VI.4 regroupe les teneurs en métaux détectés dans les échantillons d'eau chaude.

Tableau VI.4 – Eléments détectés dans les échantillons d'eau chaude.

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
Liquide d'essai	<0,02	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	0,23	0,11	<0,01	<0,03	0,04
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	5,22	<0,01	<0,01	15,54	3,47	<0,01	<0,03	1,37
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	6,56	<0,01	<0,01	15,75	3,8	0,20	<0,03	1,50
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	7,31	<0,01	<0,01	15,80	4,11	0,25	12,15	2,10
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	7,43	<0,01	<0,01	16,02	3,25	0,25	12,22	1,42

La figure VI.9 illustre la variation des concentrations du Ca, Na, Mg Zn et Cd en fonction du temps pour les échantillons d'eau chaude.

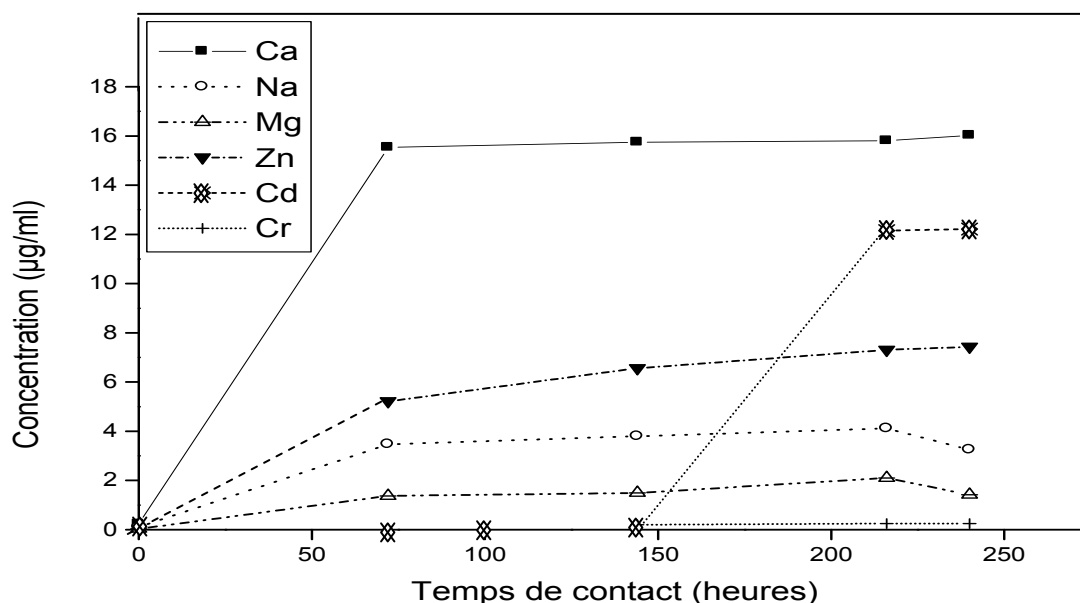


Figure VI.9 – Variation de la concentration des métaux des échantillons d'eau chaude.

D'après le tableau VI.4 et la figure VI.9, on observe que :

1. Les concentrations du Ca ne varient pas du 3^{ème} au 10^{ème} jour et elles sont plus importantes que celles mesurées pour les liquides d'essai à 23°C, ce qui indique que le phénomène de migration des additifs a eu lieu.

2. En ce qui concerne le Na et le Mg, leurs teneurs augmentent jusqu'au 9^{ème} jour, puis diminuent au bout du 10^{ème} jour, tout en restant supérieures aux valeurs détectées dans les liquides d'essai, ce qui suppose qu'il y a eu migration d'additifs.

3. Quant au zinc, il est détecté à partir du 3^{ème} jour de contact, et sa concentration augmente jusqu'au dernier jour. Puisque le liquide d'essai ne contient pas de Zn, cet élément provient de la migration des additifs le renfermant.

4. En ce qui concerne le cadmium, et contrairement aux résultats des essais à 23°C, il est observé à partir du 6^{ème} jour, mais sa concentration reste presque constante.

5. Le chrome, qui n'a pas été détecté dans aucun liquide d'essai à 23°C est retrouvé dans l'eau chaude à partir du 6^{ème} jour, mais sa teneur reste presque constante. Comme il n'y a que le LFD qui renferme le chrome, sa présence dans l'eau chaude est due à la migration de cet additif.

Globalement, la comparaison des résultats illustrés dans les tableaux VI.2.a et VI.4 et les figures VI.3 et VI.9 correspondant, respectivement, aux essais de migration à 23 et 60°C montre que les teneurs détectées à 60°C sont relativement plus importantes que celles détectées à 23°C, ce qui montre l'influence de la température sur le phénomène de migration des additifs.

VI.2.4 - Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essai à 23°C

D'après le tableau VI.5 qui regroupe les teneurs en métaux des éprouvettes de PVC après contact avec les différents liquides d'essais considérés, nous pouvons remarquer que :

1. Les concentrations en calcium diminuent du 3^{ème} au 9^{ème} jour puis augmentent au bout du 10^{ème} jour, et cela pour les éprouvettes mises en contact avec tous les liquides d'essais considérés, ce qui est en accord avec les résultats trouvés pour les liquides d'essais (tableau VI.2 et VI.3), dont les concentrations varient dans le sens inverse ce qui confirme le phénomène de migration.

2. En ce qui concerne le sodium, les valeurs des concentrations mesurées diminuent dans les éprouvettes de PVC mises en contact avec les six liquides d'essai utilisés à 23°C.

3. Quant au zinc, les mêmes observations que celles notées pour le sodium sont valables.

4. Les concentrations du magnésium diminuent jusqu'au 9^{ème} jour, puis augmentent légèrement pour le 10^{ème} jour.

5. En ce qui concerne le chrome de faibles variations ont été notées.

6. Le cadmium montre des concentrations invariables jusqu'au 6^{ème} jour, pour les éprouvettes mises en contact avec les six liquides d'essai, et une diminution est notée à partir du 9^{ème} jour.

Les observations notées, pour les métaux détectés, confirment qu'il y'a eu un phénomène de migration.

Tableau VI.5 – Variation de la teneur en métaux des éprouvettes mises en contact avec :

a) eau distillée, b) eau acidulée, c) eau alcaline, d) eau neutre, e) eau chlorée, f) eau acidulée chlorée.

(a)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,32	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,28	<0,01	<0,01	56,35	14,23	0,57	50,98	2,70
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,12	<0,01	<0,01	55,43	13,52	0,57	50,78	2,56
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,13	<0,01	<0,01	54,30	13,01	0,58	42,12	2,54
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,02	<0,01	<0,01	58,65	12,52	0,58	42,10	2,65

(b)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,37	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,20	<0,01	<0,01	50,45	15,13	0,57	50,78	2,80
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,10	<0,01	<0,01	45,25	14,52	0,58	50,87	2,56
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	13,27	<0,01	<0,01	42,56	13,20	0,57	39,12	2,45
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	13,20	<0,01	<0,01	50,30	13,12	0,58	38,99	2,65

(c)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,37	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,24	<0,01	<0,01	56,25	15,11	0,58	50,99	2,45
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,25	<0,01	<0,01	54,89	14,98	0,58	50,89	2,42
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,25	<0,01	<0,01	54,85	14,78	0,57	40,32	2,36
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,32	<0,01	<0,01	54,95	14,75	0,61	38,12	2,56

(d)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,37	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,66	<0,01	<0,01	56,54	14,25	0,59	51,30	2,78
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,34	<0,01	<0,01	55,46	14,10	0,58	51,17	2,65
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,22	<0,01	<0,01	55,45	13,25	0,63	40,13	2,54
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,25	<0,01	<0,01	55,90	13,21	0,62	40,10	2,45

(e)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,37	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,22	<0,01	<0,01	53,56	15,12	0,58	52,01	1,56
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,21	<0,01	<0,01	52,34	15,10	0,57	51,99	0,87
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,10	<0,01	<0,01	52,20	14,89	0,56	41,20	0,58
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,05	<0,01	<0,01	53,26	14,56	0,57	40,21	2,16

(f)

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,37	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,27	<0,01	<0,01	56,45	14,78	0,57	51,42	2,45
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	15,17	<0,01	<0,01	55,89	14,26	0,56	51,20	2,42
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,32	<0,01	<0,01	55,42	13,45	0,57	40,12	2,16
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	14,12	<0,01	<0,01	55,90	13,42	0,61	39,14	2,45

VI.2.5 - Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes de PVC mises en contact avec le liquide d'essai à 60°C

En ce qui concerne l'essai à 60°C, le tableau VI.6 montre que les teneurs en métaux dans les éprouvettes ont toutes diminué en fonction du temps de contact, d'une part, et que les diminutions sont plus notables que pour l'essai à 23°C, d'autre part, ce qui confirme l'influence de la température sur le phénomène de migration.

Tableau VI.6. - Variation de la teneur en métaux des éprouvettes mises en contact avec l'eau chaude à 60°C.

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
PVC vierge	<0,02	<0,03	15,37	<0,01	<0,01	57,20	15,22	0,59	51,20	2,85
3 ^{ème}	<0,02	<0,03	10,22	<0,01	<0,01	54,56	12,65	0,45	50,79	1,45
6 ^{ème}	<0,02	<0,03	9,37	<0,01	<0,01	52,12	10,12	0,40	50,78	1,35
9 ^{ème}	<0,02	<0,03	8,20	<0,01	<0,01	50,14	10,09	0,40	38,12	1,26
10 ^{ème}	<0,02	<0,03	7,85	<0,01	<0,01	50,15	10,01	0,39	37,15	1,45

VI.2.6 Comparaison des teneurs en métaux détectés aux valeurs tolérées

Tableau VI.7. Normes des concentrations maximales admissibles des métaux dans l'eau potable [75]

Paramètre	Consommation Maximale Admissible (CMA) µg/ml		
	CEE	O.M.S	U.S.P.H.S
Fer (Fe)	2	1,5	1
Cuivre (Cu)	2	1	1,5
Zinc (Zn)	5	15	5
Nickel (Ni)	0,1	0,2	0,1
Plomb (Pb)	0,5	0,5	-
Calcium (Ca)	50	100	-
Sodium (Na)	10	-	-
Chrome (Cr)	2,5	-	-
Cadmium (Cd)	1	-	-
Magnesium (Mg)	1	-	-
Fer (Fe)	2	-	-

D'après le tableau VI.7 représentant les concentrations maximales admissibles, nous observons que les concentrations des métaux détectés dans les liquides d'essais (Tableau

VI.2, VI.3, et VI.4) sont en dessous de ces valeurs limites admissibles sauf dans les cas suivants :

- Le Na dans l'eau alcaline et l'eau neutre ;
- Le Cd dans tous les liquides d'essais à partir du 9^{ème} jour de contact.
- Le Mg dans l'eau alcaline et l'eau chaude.

VI.3. CONCLUSION

Cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi de la variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence s'il y a ou non interaction entre les éprouvettes et les liquides d'essais. Les résultats obtenus ont montré que les taux de variation des masses, bien que faibles, pour les liquides simulateurs utilisés, sont positifs, ce qui signifie que ces derniers ont pénétré dans les éprouvettes de PVC.

Les résultats obtenus par la SAA ont confirmé que des interactions (pénétration des liquides d'essais et migration d'additifs) ont lieu entre le PVC rigide considéré et les liquides d'essais étudiés. Bien que faibles, ces interactions mériteraient d'être approfondies par d'autres techniques analytiques telles que l'infrarouge à transformée de Fourier et la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse.

Chapitre VII

*Application de la spectroscopie infrarouge
à transformée de Fourier
à l'étude de la migration spécifique*

VII.1. INTRODUCTION

L'infrarouge à transformée de Fourier est utilisée afin d'identifier les espèces susceptibles de migrer et de suivre leur évolution en fonction du temps de contact avec les liquides d'essais considérés.

VII.2. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DU PVC ET DES ADDITIFS**VII.2.1. Le polychlorure de vinyle (PVC)**

La figure VII.1 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau VII.1 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [70,71].

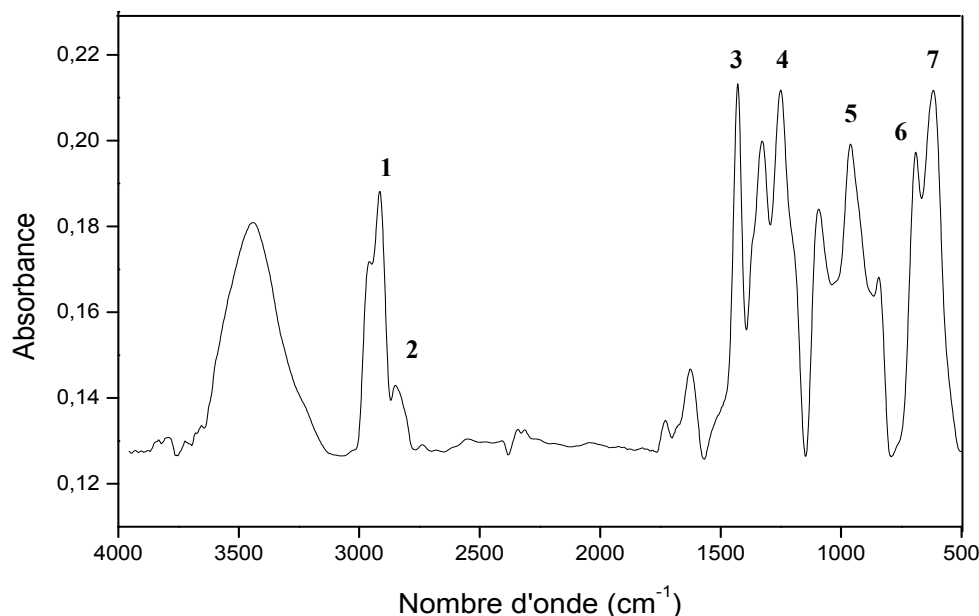


Figure VII.1 – spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC).

Tableau VII.1 – Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [70, 71].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	2916	Elongation des – CH –
2	2872 – 2782	Elongation des CH ₂
3	1426	Déformation des CH ₂
4	1386 – 1242	Déformation des CH ₂
5	1124 – 847	Déformation des CH
6	700 – 670	Déformation des CH ₂
7	644 -590	Elongation des C - Cl

VII.2.2. L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VII.2 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons regroupés dans le tableau VII.2.

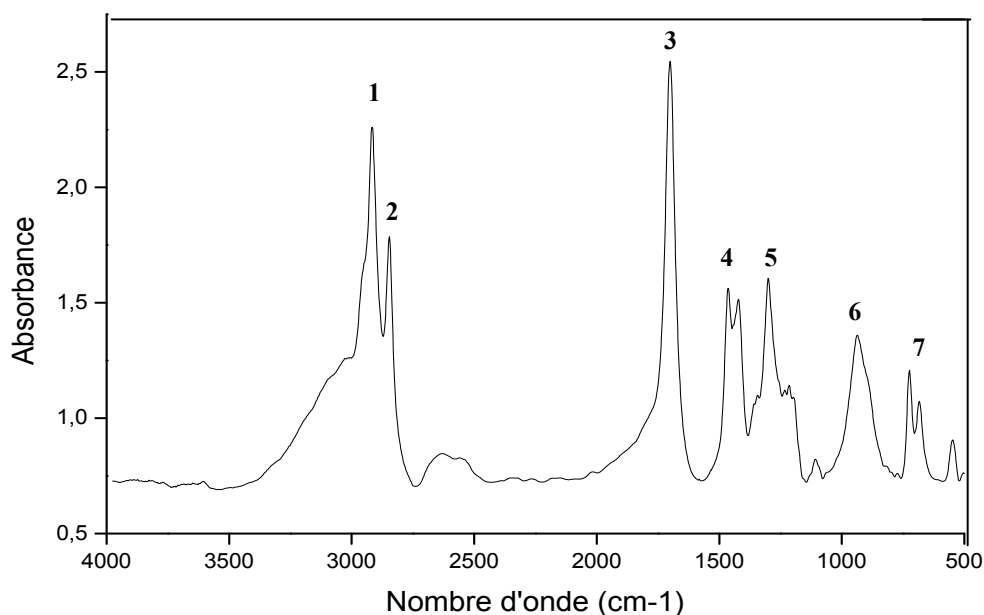


Figure VII.2 – Spectre infrarouge de l'acide stéarique

Tableau VII.2 – Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [72 -74].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	2916	Elongation de C – H
2	2846	Elongation de C- H ₂
3	1700	Elongation de C = O (acide dimère)
4	1463	Elongation de C – O , O- H
5	1422	Elongation de CH ₂ (Chaine aliphatique)
6	936	Elongation de O- H
7	724	(CH ₂) _n , n > 3

VII.2.3. l'huile de soja époxydée

La figure VII.3 représente le spectre infrarouge de l'huile de soja époxydée entrant dans la composition des éprouvettes de PVC utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et représenté dans le tableau VII.3.

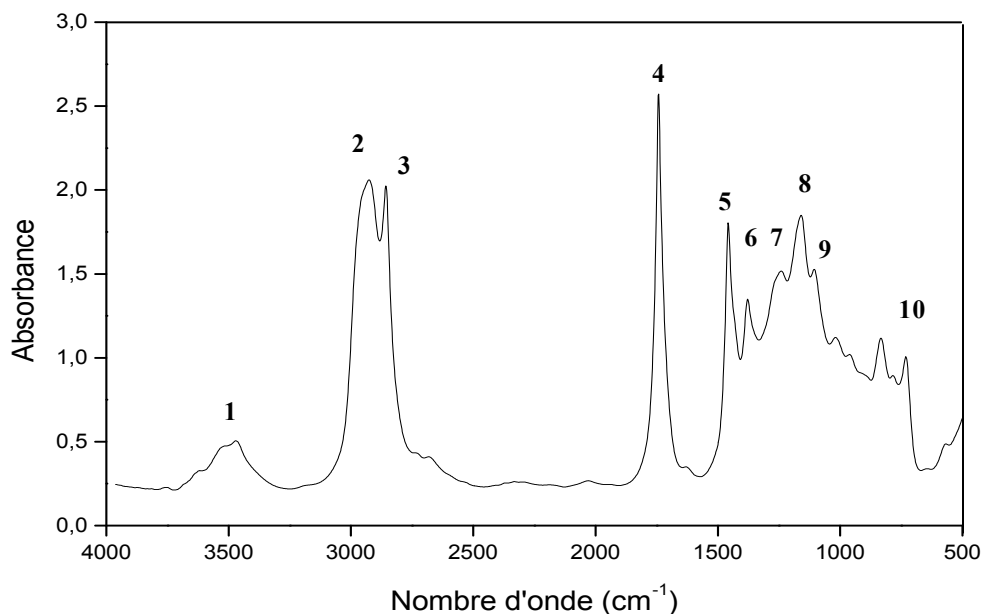
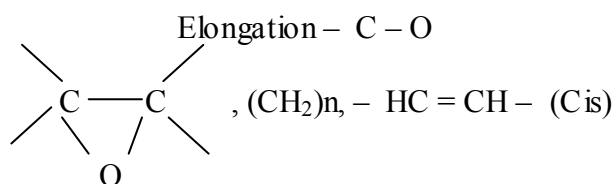


Figure VII.3 – Spectre infrarouge de l'huile de soja époxydée (HSE).

Tableau VII.3 – Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de soja époxydée [29, 74,75].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	3470	Elongation – C = O (ester)
2	2926	Elongation – CH –
3	2857	Elongation – CH –
4	1743	Elongation C = O (ester)
5	1458	Elongation – CH ₂ – (méthylène)
6	1378	Elongation – CH ₃ – (méthyle)
7	1240	Elongation – C – O (époxyde), – CH ₂ –
8	1160	Elongation – C – O (ester), – CH ₂ –
9	1106	Elongation – C – O
10	731	, (CH ₂) _n , – HC = CH – (Cis)

**VII.2.4 Le BCZ**

La figure VII.4 représente le spectre infrarouge du BCZ et le tableau VII.4 illustre les groupements fonctionnels caractéristiques d'après la littérature [74].

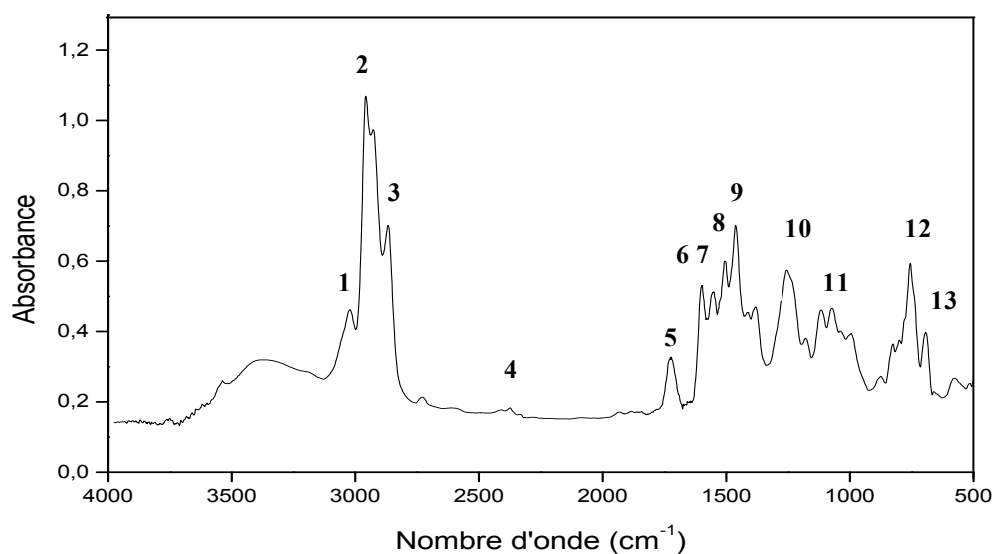
**Figure VII.4** – Spectre infrarouge de du BCZ.

Tableau VII.4 – Groupements fonctionnels caractéristiques du BCZ [74].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	3022	Elongation Métal-OH
2	2957	Elongation C-H
3	2867	Métal-CH ₂ -Métal, Elongation M-CH ₃
4	2396	Métal-CH ₂ -Métal, Elongation M-CH ₃
5	1726	Déformation OH, Déformation M-NO
6	1597	Elongation C=O
7	1550	COO, ester
8	1504	M-CH, déformation C-H
9	1462	Elongation C-H
10	1256	Zn-CH ₃
11	1117	Déformation OH, Métal-H
12	756	CH ₂ =CH-Métal, déformation C-H
13	694	CH ₂ =CH-Métal, déformation C-H

VII.2.5. Le LFD

Le spectre infrarouge du LFD est représenté par la figure VII.5 et le tableau VII.5 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques.

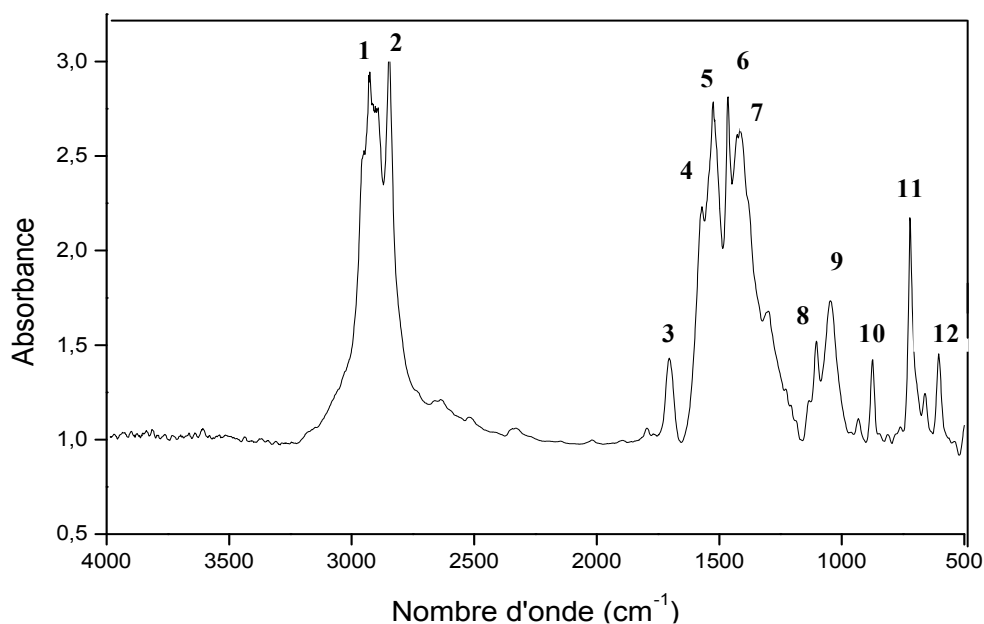


Figure VII.5 – Spectre infrarouge du LFD.

Tableau VII.5 – Groupements fonctionnels caractéristiques du LFD [74].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	2926	Elongation C-H, CH ₃ -M, M-CH ₂ -M
2	2846	Elongation O-H
3	1702	Elongation C-O
4	1575	M-CH ₃ , déformation CH ₃
5	1525	COO, ester
6	1465	Elongation C-H
7	1427	Elongation CH ₂
8	1103	Déformation O-H
9	1045	Déformation O-H
10	874	Déformation CH ₃
11	721	Déformation O-H
12	604	Elongation M-O

VII.1.6 La charge CaCO₃

La figure VII.6 et le tableau VII.6 illustrent respectivement le spectre infrarouge et les groupements fonctionnels de la charge CaCO₃.

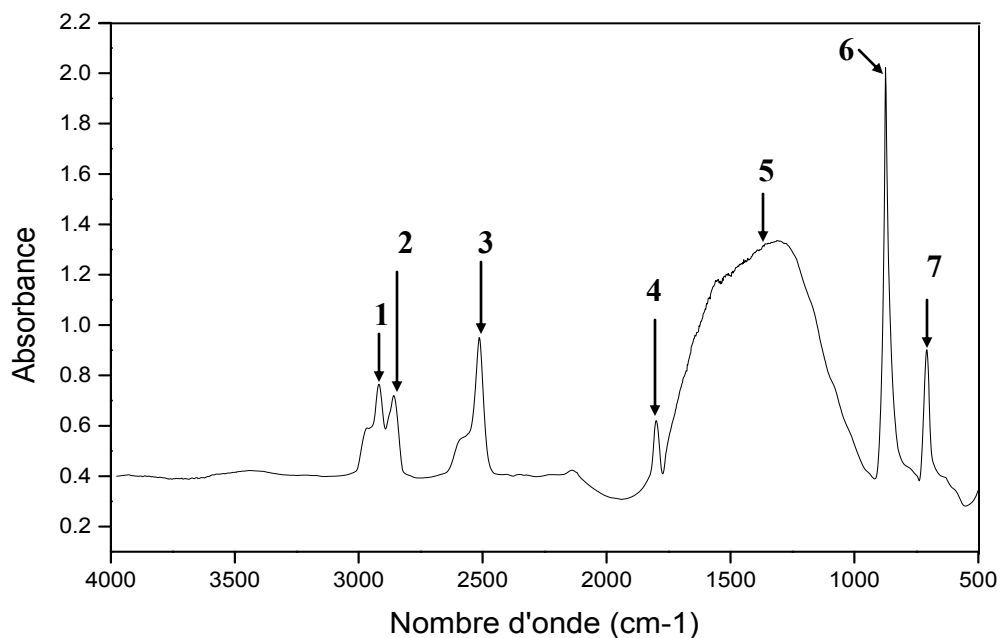


Figure VII.6 – Spectre infrarouge de la charge CaCO₃

Tableau VII.6 – Groupements fonctionnels caractéristiques de la charge CaCO₃ [74]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	2918	-
2	2858	-
3	2513	-
4	1799	Vibration C=O
5	1495	CO ₃ ²⁻
6	873	CO ₃ ²⁻
7	708	CO ₃ ²⁻

VII.1.7 Le noir de carbone

La figure VII.7 et le tableau VII.7 illustrent respectivement le spectre infrarouge et les groupements fonctionnels du pigment noir de carbone.

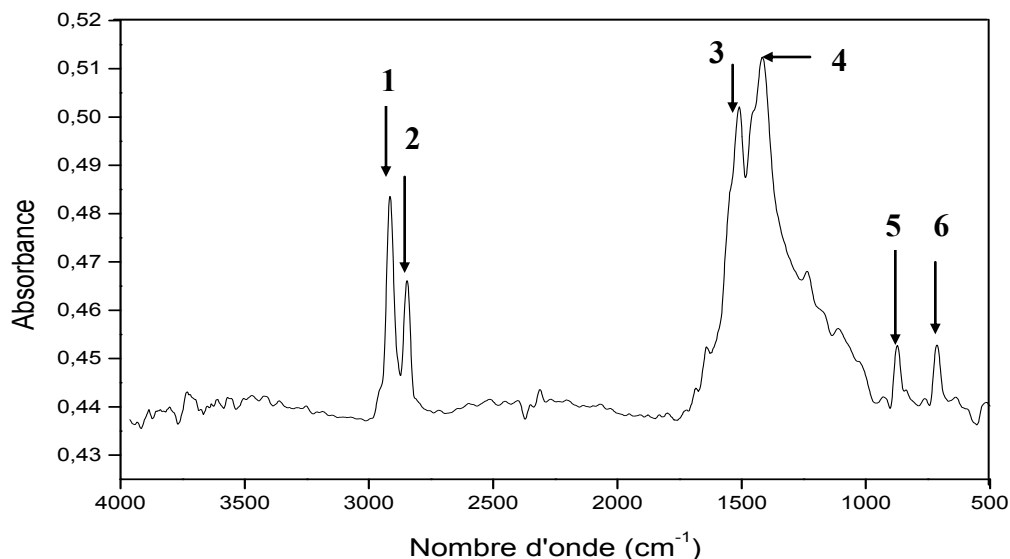


Figure VII.7 – Spectre infrarouge du noir de carbone

Tableau VII.7 – Groupements fonctionnels caractéristiques du noir de carbone [74]

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques
1	2915	Elongation C-H
2	2846	Elongation C-H
3	1509	Déformation C-H
4	1417	Elongation CH ₂
5	873	CO ₃ ²⁻
6	713	Déformation CH ₂

VII.3. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION SPECIFIQUE A PARTIR DES FILMS DE PVC

VII.3.1. Identification des additifs à partir des films de PVC.

La figure VII.7 représente les spectres infrarouges de la poudre de PVC et du film de PVC avec additifs. La comparaison des deux spectres a permis d'identifier les bandes caractéristiques de certains des additifs présents dans la formulation et qui sont regroupés dans le tableau VII.7.

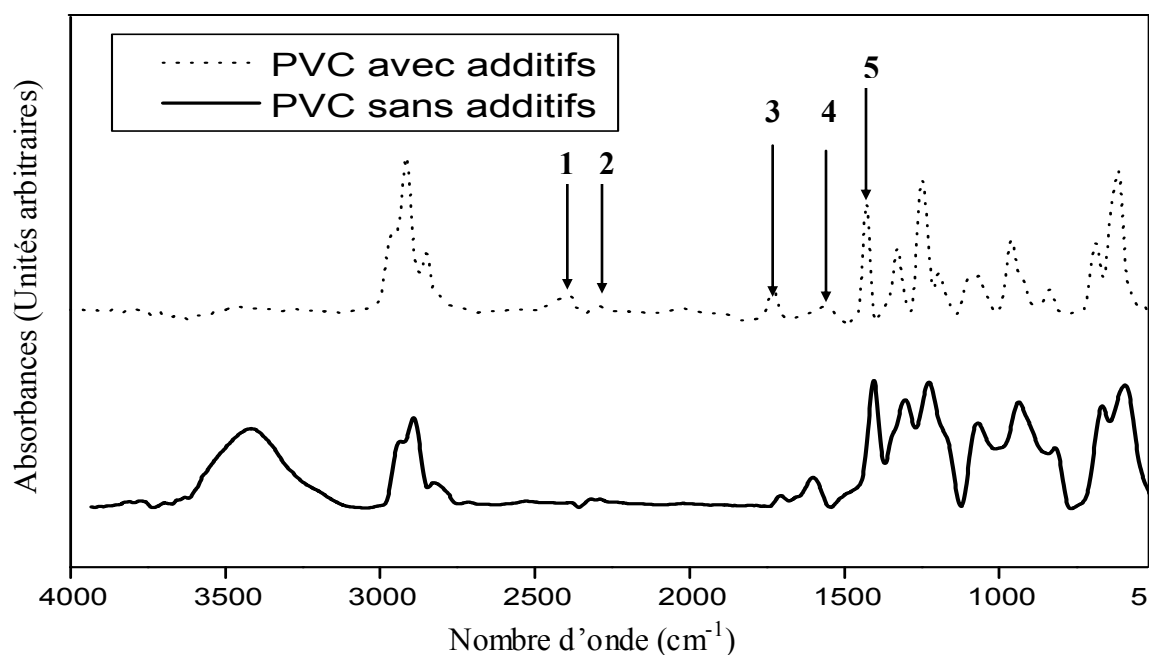


Figure VII.8. Spectres infrarouges du PVC avec et sans additifs.

Tableau VII.8 : Bandes des additifs présents distinctes dans le spectre de PVC avec additifs.

N°	Nombre d'onde	Groupements caractéristiques	Additif
1	2392	Metal-H Complexes M-CO	BCZ et LFD
2	2347	Metal-H Complexes M-CO	BCZ
3	1731	C=O	ASTE, BCZ, LFD, et HSE
4	1552	CO ²⁻	BCZ et LFD
5	1470	C-O, O-H	ASTE et BCZ

VII.3.2. Analyse de la migration spécifique à partir des films de PVC : Rapports d'absorbances

Les spectres des films de PVC en fonction du temps de contact avec l'eau chaude est représenté par la figure VII.8 et ceux des six autres liquides d'essais considérés sont donnés en annexe.

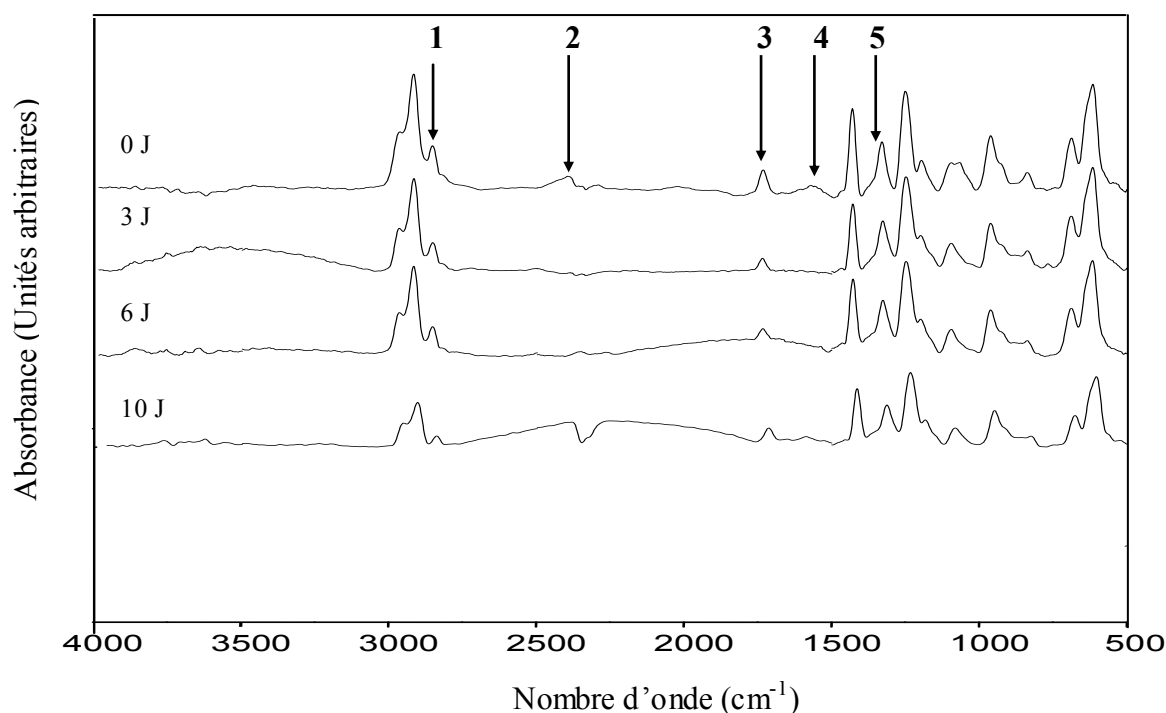


Figure VII.9. – Spectres infrarouges globaux des films de PVC ayant été en contact avec l'eau chaude et prélevés au bout de différents temps en jours.

Sachant que la bande à 1426 cm^{-1} d'après le tableau VII.1 correspond à la liaison CH_2 du PVC [70], une estimation semi – quantitative de la migration des additifs présents dans la formulation est effectuée en calculant les rapports d'absorbances suivants :

- A 1470 / A1426 : migration de l'acide stéarique et du complexe Ba, Cd, Zn ;
- A 1552 / A1426 : migration du complexe Ba, Cd, Zn et du LFD ;
- A 1731 / A1426 : migration de l'huile de soja époxydée, du complexe Ba, Cd, Zn, du LFD, et l'acide stéarique ;
- A 2347 / A1426 : migration du complexe Ba, Cd, Zn ;
- A 2392 / A1426 : migration du complexe Ba, Cd, Zn et du LFD.

Les figures VII.10, VII.11, VII.12, VII.13 et VII.14 représentent les rapports d'absorbances cités ci – dessus en fonction du temps de contact avec les différents liquides d'essais considérés. Toutes les figures ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs considérés dans tous les liquides d'essais étudiés.

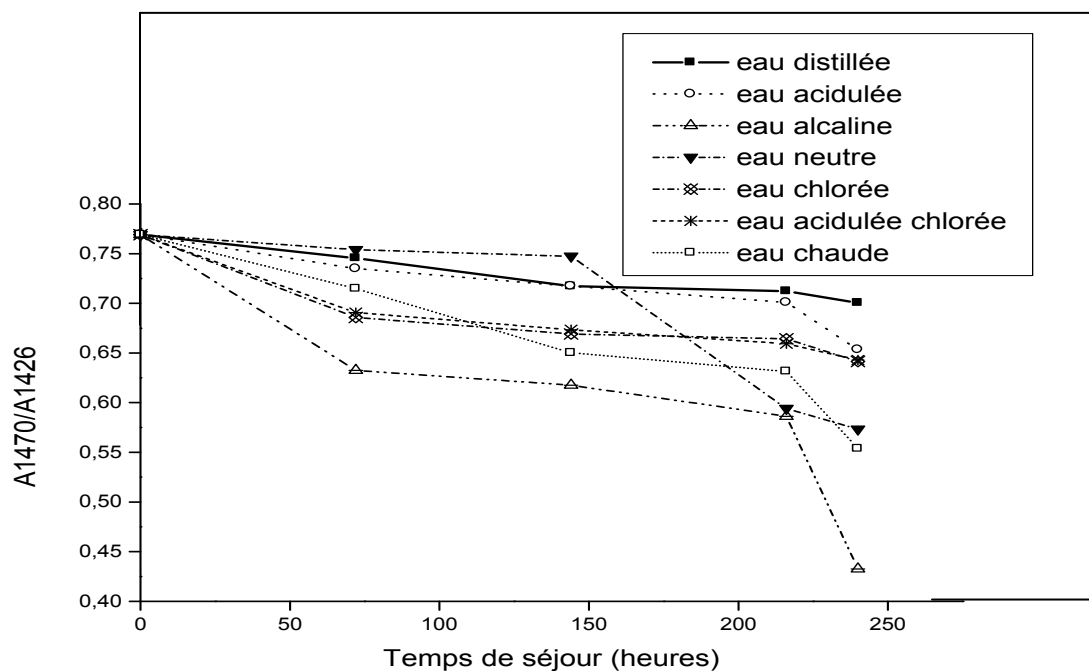


Figure VII.10. Variation du rapport d'absorbance A_{1470}/A_{1426} en fonction du temps pour les sept liquides d'essais.

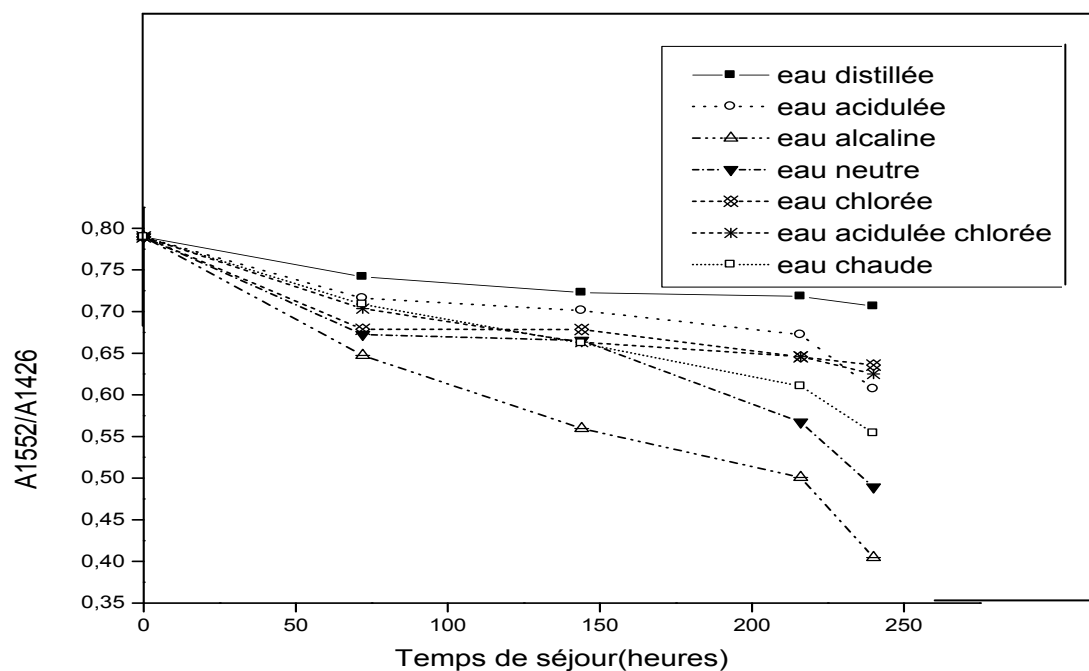


Figure VII.11. Variation du rapport d'absorbance A_{1552}/A_{1426} en fonction du temps pour les sept liquides d'essais.

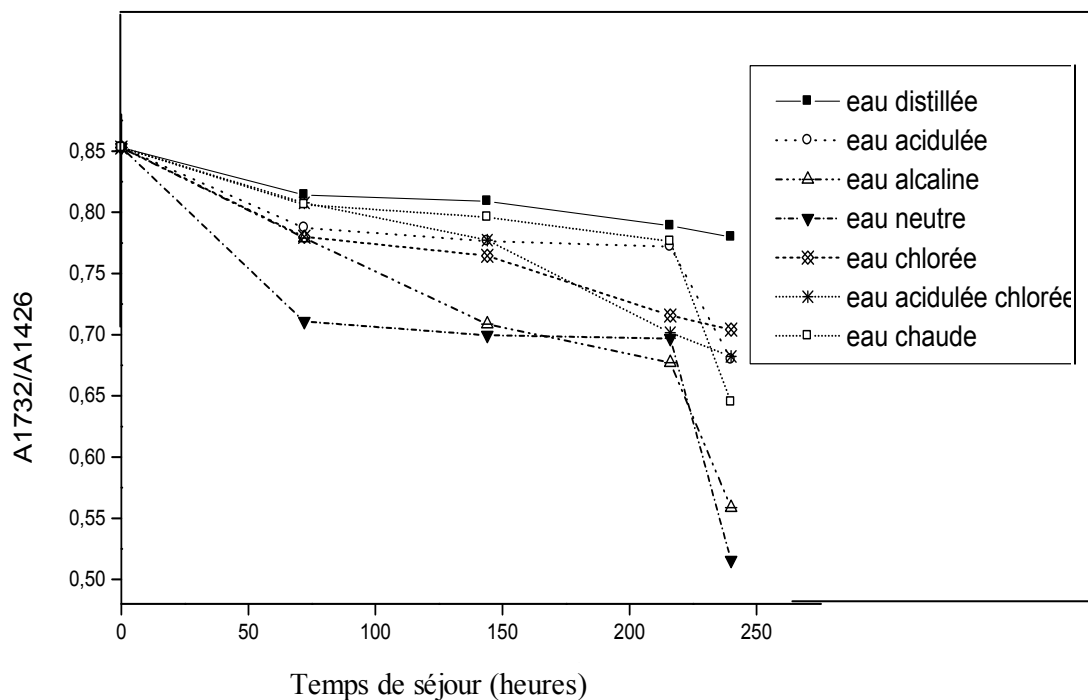


Figure VII.12. Variation du rapport d'absorbance A_{1732}/A_{1426} en fonction du temps pour les sept liquides d'essais.

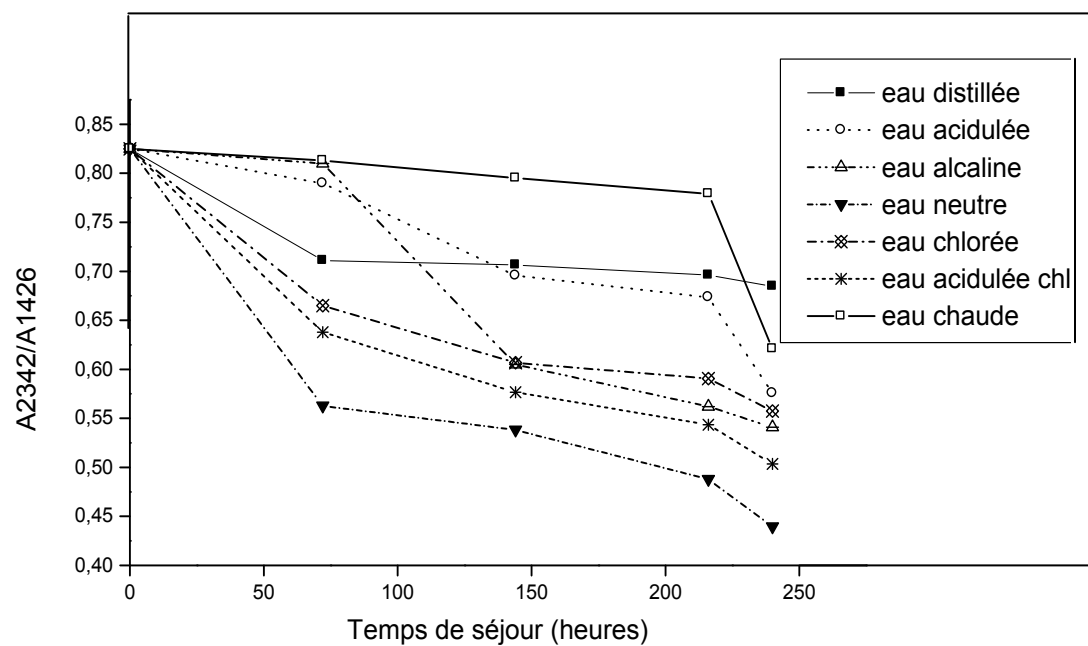


Figure VII.13. Variation du rapport d'absorbance A_{2342}/A_{1426} en fonction du temps pour les sept liquides d'essais.

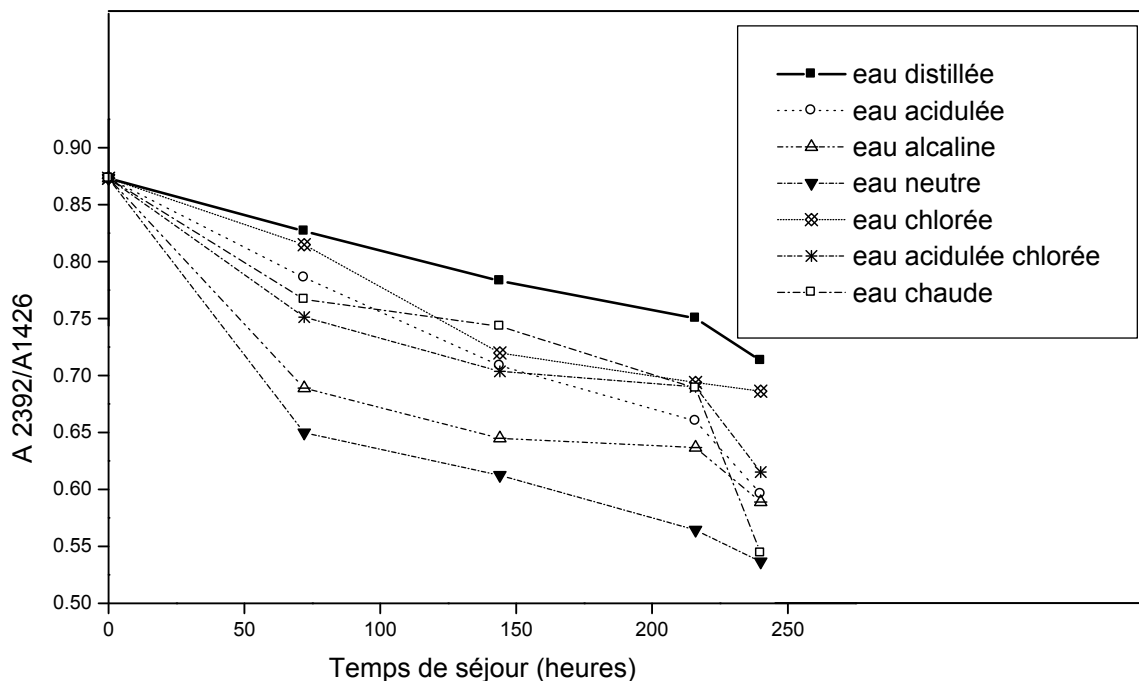


Figure VII.14. Variation du rapport d'absorbance A_{2392}/A_{1426} en fonction du temps pour les sept liquides d'essais.

VII.3.3. Analyse de la migration spécifique par déconvolution des bandes

Comme les bandes en question résultent de la superposition d'au moins deux bandes caractéristiques appartenant aux additifs présents dans la formulation (Tableau VII.8), les zones correspondantes ont été traitées à l'aide d'un logiciel (GRAMS 386), décrit en Annexe 9, afin de visualiser les éventuelles modifications dues à la migration et identifier les espèces migrantes.

VII.3.3.1. Etude du phénomène de la migration spécifique de l'acide stéarique et du complexe Ba, Ca, Zn dans l'eau alcaline

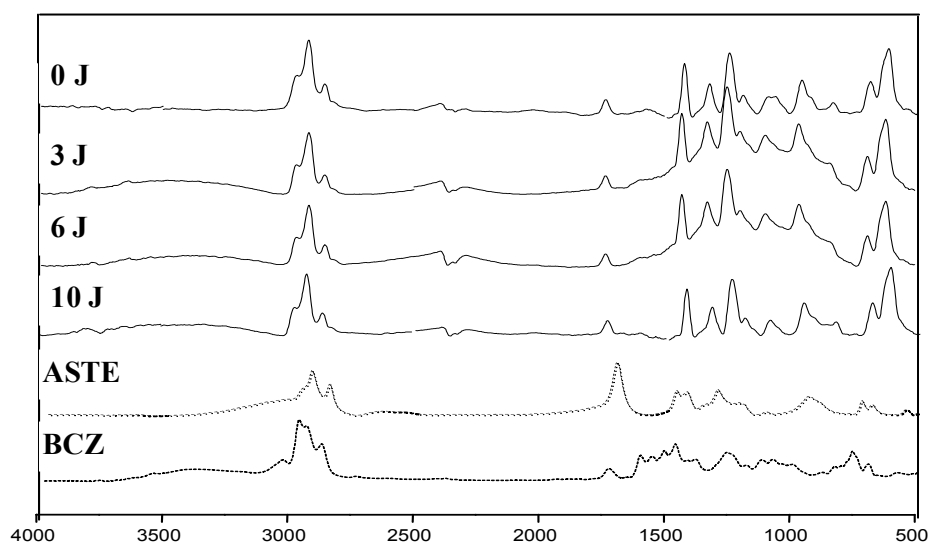


Figure VII.15. Spectres infrarouges globaux de l'ASTE, du BCZ et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau alcaline et prélevées au bout de différents temps de contact en jours (J).

Mémoire de magister : Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle – eau potable.

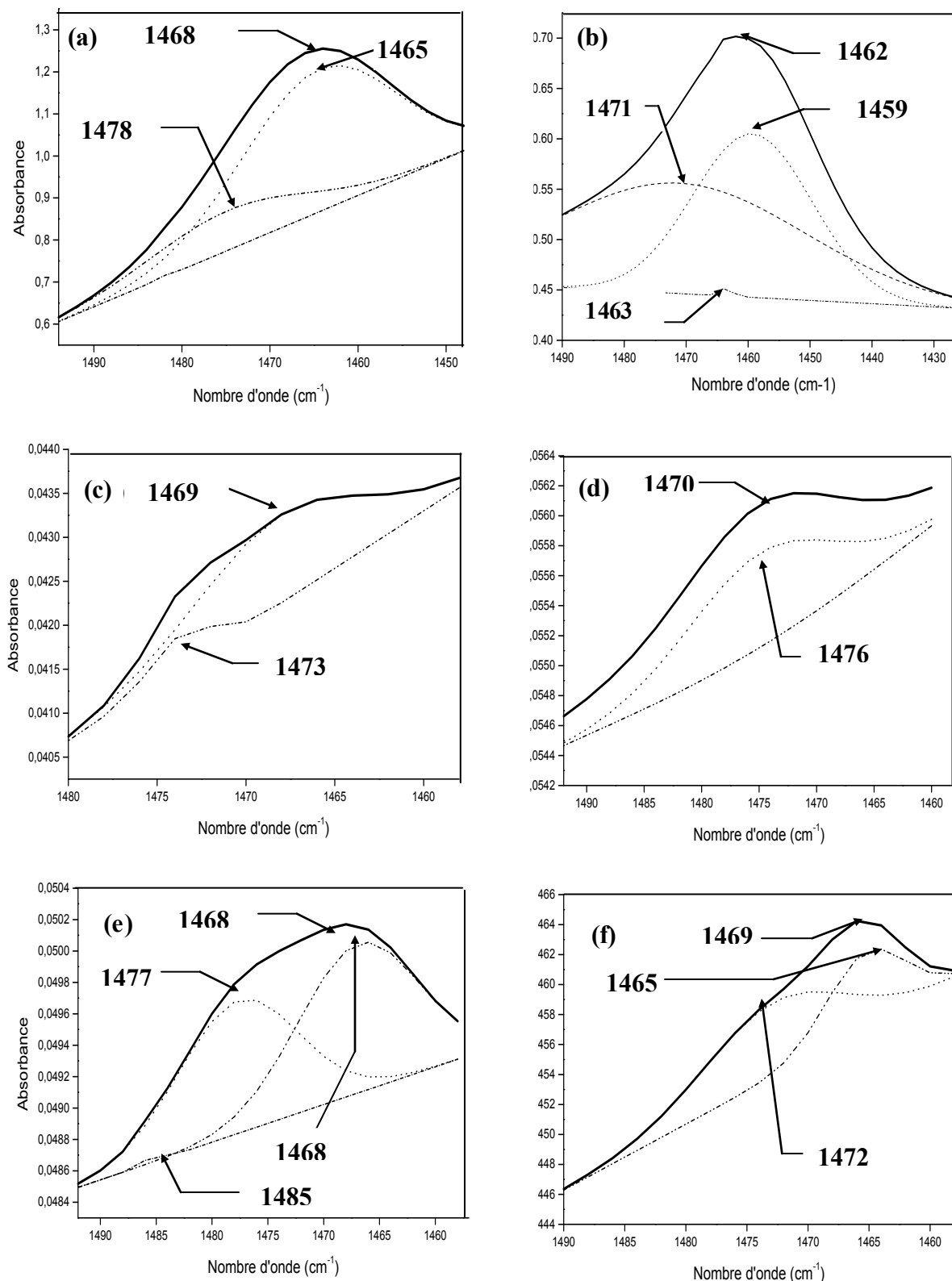


Figure VII.16. – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1480 – 1460 cm^{-1} des spectres infrarouges de l'ASTE (a), du BCZ (b), et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau alcaline et prélevées en fonction du temps de contact en jours (J) : 0 J (c), 3J (d), 6 J (e), et 10 J (f).

La figure VII.16 représente la déconvolution, à l'aide du logiciel GRAMS 386, des bandes de l'ASTE, du BCZ et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée, localisées entre 1480 et 1460 cm^{-1} . Elle montre que :

- La bande à 1468 cm^{-1} de l'acide stéarique (ASTE) résulte de la combinaison de deux bandes dont les maximums d'absorption sont localisés à 1465 cm^{-1} et 1478 cm^{-1} (Figure VII.16.a) et c'est la bande à 1465 cm^{-1} qui est la plus intense.
- La bande à 1462 cm^{-1} du (BCZ) est composée de trois bandes localisées à 1471 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 1459 cm^{-1} (Figure VII.16.b), la bande à 1459 cm^{-1} est la plus intense.
- La bande du témoin (0 J) est composée aussi de deux bandes localisées à 1467 cm^{-1} et 1473 cm^{-1} (Figure VII.16.c) et c'est aussi la bande à 1467 cm^{-1} qui est la plus intense.
- Par contre la déconvolution des bandes des éprouvettes de PVC prélevées (3 J, 6 J et 10 J) montre qu'elles sont constituées comme suit :
 - L'échantillon du 3^{ème} jour est composé de deux bandes localisées à 1476 cm^{-1} et à 1430 cm^{-1} (Figure VII.16.d), dans ce cas de figure c'est la bande à 1476 cm^{-1} qui est la plus intense.
 - L'échantillon du 6^{ème} jour est composé de trois bandes localisées à 1485 cm^{-1} , 1477 cm^{-1} et 1466 cm^{-1} (Figure VII.16.e), c'est la bande à 1466 cm^{-1} qui est la plus intense.
 - L'échantillon du 10^{ème} jour est composé de deux bandes localisées à 1472 cm^{-1} et à 1465 cm^{-1} (Figure VII.16.f), c'est la bande à 1465 cm^{-1} qui est la plus intense.

La comparaison de ces six figures montre que la bande à 1470 cm^{-1} résulte bien de la contribution, à la fois, de l'acide stéarique et du complexe BCZ et qu'elle évolue en fonction du temps de contact avec l'eau alcaline.

VII.3.3.2. Etude du phénomène de la migration spécifique du BCZ, du LFD, de l'ASTE, et de l'HSE dans l'eau neutre

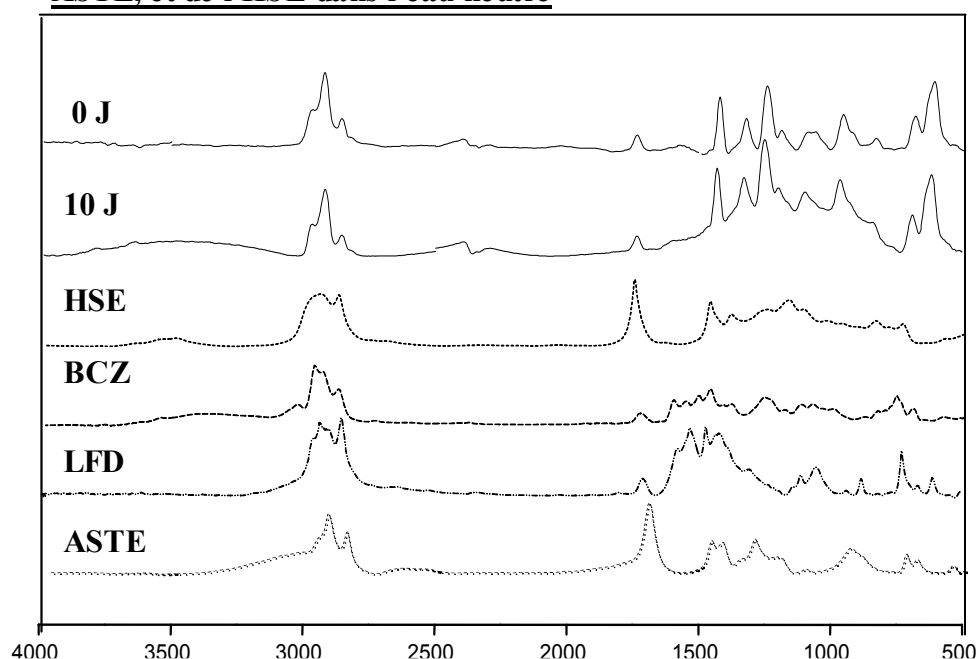


Figure VII.17. Spectres infrarouges globaux de l'HSE, du BCZ, du LFD, de l'ASTE et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau neutre et prélevées au bout de différents temps de contact en jours (J).

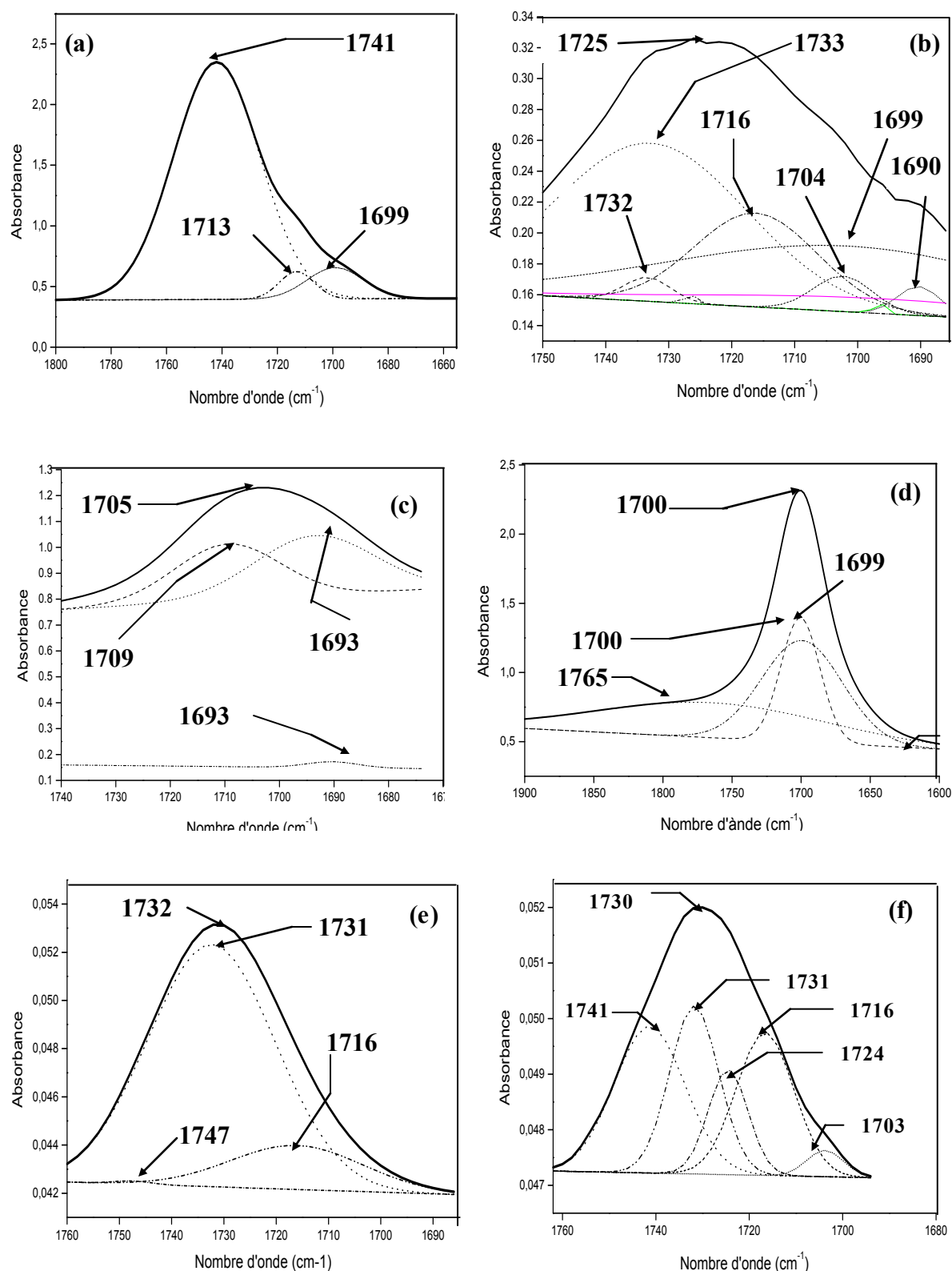


Figure VII.18. – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1760 – 1680 cm^{-1} des spectres infrarouges de l'HSE (a), BCZ (b), LFD (c), ASTE (d) et des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau neutre et prélevées en fonction du temps de contact en jours (J) : 0 J (e), 10J (f).

Mémoire de magister : Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle – eau potable.

La figure VII.18 illustre la déconvolution des bandes dans la zone 1600 – 1800 cm^{-1} .

- La bande à 1741 cm^{-1} de l'HSE résulte de la combinaison de trois bandes dont les maximums d'absorption sont à 1741 cm^{-1} , 1713 cm^{-1} et 1699 cm^{-1} (Figure VII.18. a) et c'est la bande à 1741 cm^{-1} qui est la plus intense.
- La bande du BCZ localisée à 1725 cm^{-1} est composée de six bandes situées à 1733 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} , 1704 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} et 1690 cm^{-1} et c'est la bande à 1733 cm^{-1} qui est la plus intense (Figure VII.18. b).
- La bande du LFD à 1705 cm^{-1} est composée de trois bandes localisées à 1709 cm^{-1} , 1693 cm^{-1} et 1693 cm^{-1} et c'est la bande à 1693 cm^{-1} qui est la plus intense (Figure VII.18. c).
- Par ailleurs la bande à 1700 cm^{-1} de l'ASTE est composée aussi de trois bandes à 1765 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} et 1699 cm^{-1} , c'est la bande à 1699 cm^{-1} qui est la plus intense (Figure VII.18. d).

Par contre la déconvolution des bandes des éprouvettes de PVC prélevées (0 jours et 10 jours) montrent qu'elles sont constituées comme suit :

✚ Le témoin est constitué de trois bandes localisées à 1747 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} et 1716 cm^{-1} et c'est la bande à 1732 cm^{-1} qui est la plus intense (Figure VII.18. e).

✚ L'échantillon du 10^{ème} jour est composé de cinq bandes localisées à 1741 cm^{-1} , 1731 cm^{-1} , 1724 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} et 1703 cm^{-1} et c'est la bande à 1731 cm^{-1} qui est la plus intense (Figure VII.18. f).

La comparaison de ces six figures laisse supposer que le maximum d'absorption à 1732 cm^{-1} résulte bien de la contribution des quatre additifs et que la bande évolue en fonction du temps de contact avec l'eau neutre.

VII.4. Conclusion

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence la migration des additifs présents dans la formulation (Complexe Ba, Cd, Zn, acide stéarique, LFD, huile de soja époxydée), et cela dans tous les liquides d'essais considérés, grâce à une méthode semi – quantitative basée sur des calculs de rapports d'absorbances. Ainsi, l'IRTF a confirmé les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique.

Chapitre VIII

*Evolution des paramètres physico-chimiques
des liquides d'essais*

VIII. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO – CHIMIQUES DES LIQUIDES D'ESSAIS

VIII.1. Introduction

Nous avons procédé à l'analyse des liquides d'essais après chaque prélèvement. Les paramètres mesurés sont : le pH, la conductivité, la turbidité, les nitrites (NO_2^-), les nitrates (NO_3^-), l'ammonium (NH_4^+), les chlorures (Cl^-), et les matières oxydables (MO). Le tableau VIII.1. récapitule les normes de potabilité de l'eau de consommation [76] auxquelles les résultats trouvés seront comparés.

Tableau VIII.1. – Normes de potabilité [75].

PARAMETRE	UNITE	CONCENTRATION
pH	-	6,5 – 8,5
Conductivité	$\mu\text{s}/\text{cm}$	2800
Turbidité	NTU	5
Chlorures	mg/l	500
Ammonium	mg/l	0,5
Matières oxydables	mg/l	3
Nitrates	mg/l	50
Nitrites	mg/l	0,1

NTU : Unité Néphélométrique de Turbidité.

VIII.2. Variation du pH

La figure VIII.1 illustre la variation du pH en fonction du temps pour l'eau distillée, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau neutre, l'eau chlorée, l'eau acidulée chlorée, et l'eau chaude.

D'après cette figure, on remarque que les pH de l'eau distillée, l'eau alcaline et l'eau chlorée augmentent pendant les premiers jours, puis diminuent tout en restant dans les normes de potabilité. Pour l'eau alcaline dont le pH était au début égal à 9, donc supérieur à la norme, une légère augmentation est d'abord observée pendant les premiers jours, suivie d'une diminution tout en restant au dessus de 9. En ce qui concerne l'eau chaude et l'eau acidulée, le pH augmente tout au long des essais, tout en restant dans les normes de potabilité. Les pH de l'eau neutre et l'eau acidulée chlorée sont restés presque invariables.

D'après Ando et Sayoto [24], qui ont mis en évidence la migration du chlorure de vinyle monomère (CVM), l'augmentation de la concentration du CVM dans l'eau conduit à

l'augmentation du pH. D'après ces mêmes auteurs, le CVM réagit avec les chlorures pour donner l'acide chloracétique et le chloroacétaldéhyde qui provoquent la diminution du pH.

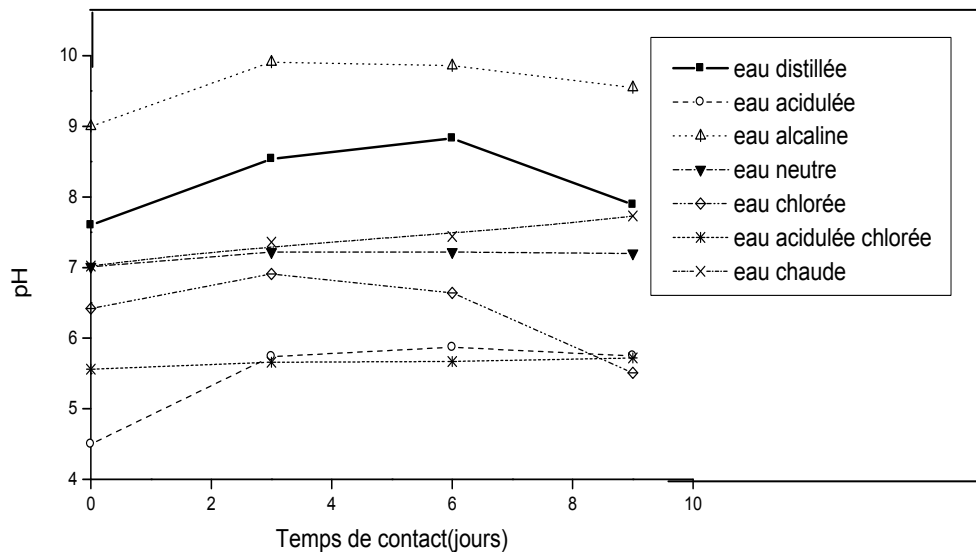


Figure VIII.1. – Variation du pH des liquides d'essai en fonction du temps.

VIII.3. Variation de la conductivité

La figure VIII.2 montre la variation de la conductivité des liquides d'essais en fonction du temps.

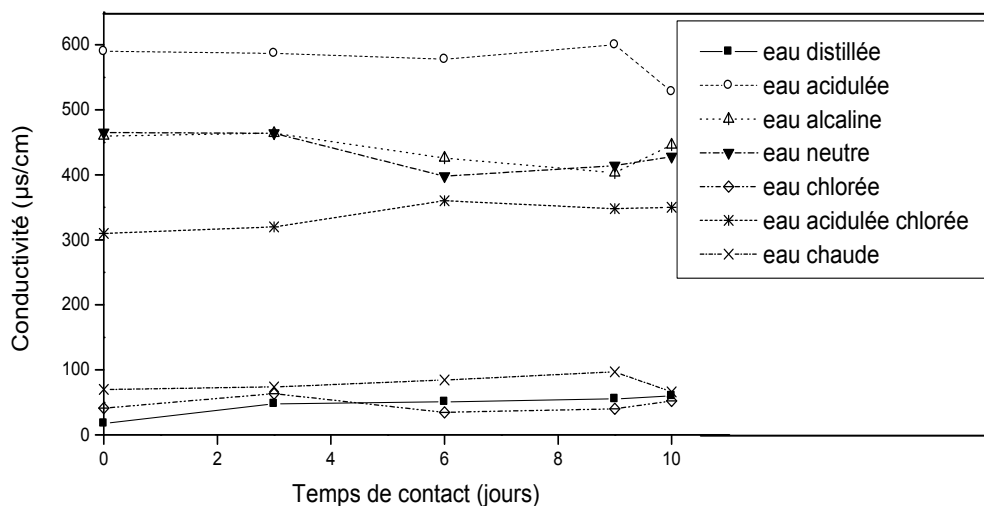


Figure VIII.2. – Variation de la conductivité des liquides d'essai en fonction du temps.

D'après cette figure les conductivités de tous les liquides d'essai considérés varient légèrement tout en restant plus petites que la valeur limite fixée par les normes de potabilité qui est de 2800 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

La conductivité de l'eau acidulée est la plus élevée. Cela est dû au fait qu'une eau acide est plus corrosive, donc elle extrait plus de matières, d'où la salinité de l'eau augmente, donc la conductivité électrique augmente. Toutefois la conductivité varie en fonction de la

nature des métaux et de leur concentration, et lorsque cette dernière atteint une certaine valeur, la conductivité diminue même si la salinité de la solution augmente [6, 77,78].

VIII.4. Variation de la turbidité

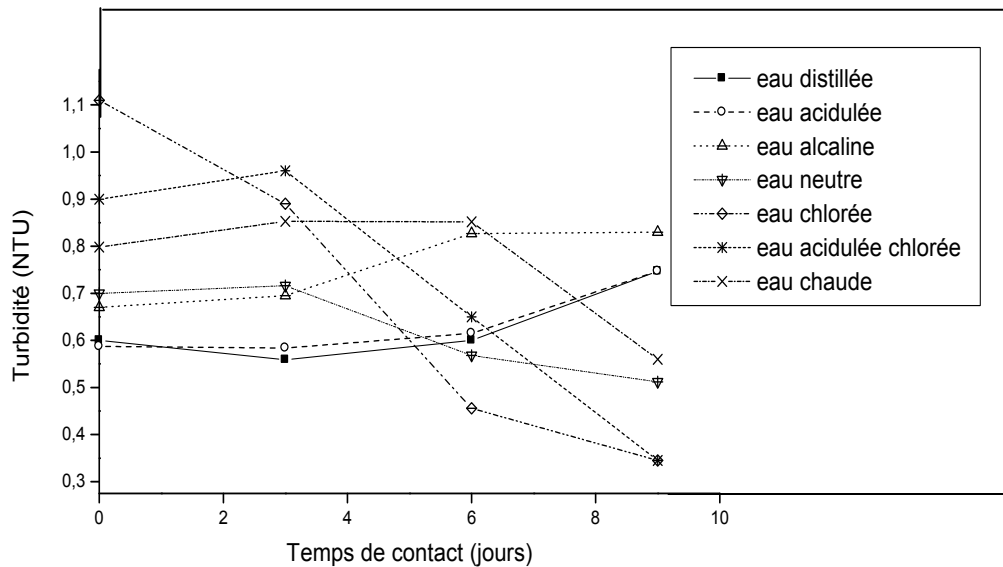


Figure VIII.3. – Variation de la turbidité des liquides d'essais en fonction du temps.

D'après la figure VIII.3, la turbidité varie différemment pour tous les liquides d'essai. Elle diminue, avec le temps, pour l'eau chlorée, augmente puis diminue pour l'eau acidulée chlorée, l'eau chaude, et l'eau neutre. Elle augmente, au cours de l'essai, pour l'eau distillée et l'eau acidulée chlorée. Néanmoins, les valeurs de la turbidité restent toutes dans les normes de potabilité de l'eau.

Le degré de turbidité ne correspond pas à une valeur proportionnelle à la concentration de matières en suspension, mais on l'utilise comme étant un effet des matières en suspension sur les caractéristiques de l'eau [6]. Les variations des valeurs mesurées de la turbidité, pour les différents liquides d'essai, indiquent qu'il y a eu un changement dans la composition de l'eau, suite à la migration de certains additifs initialement présents dans le PVC.

VIII.5. Variation des matières oxydables

La figure VIII.4 illustre la variation des matières oxydables en fonction du temps. Elle montre que les courbes des matières oxydables ont une allure croissante pour l'eau acidulée chlorée, l'eau chlorée, l'eau alcaline, l'eau chaude et l'eau neutre.

En ce qui concerne l'eau distillée et l'eau acidulée l'allure de la courbe est décroissante en fonction du temps. Par ailleurs, il est à noter que les normes de potabilité sont respectées seulement dans le cas de l'eau distillée, l'eau chaude, l'eau neutre et l'eau acidulée. Par contre pour l'eau alcaline, l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée la concentration préconisée par la norme est largement dépassée.

Les matières oxydables sont oxydées par les microorganismes et la diminution des valeurs est due à cet effet, mais comme les teneurs en microorganismes des liquides d'essais considérés sont faibles, l'oxydation devraient diminuer puis s'arrêter avec le temps. D'où la quantité des matières oxydables a augmenté du fait de la migration de certains additifs présents dans la formulation étudiée.

VIII.6. Variation des chlorures

D'après la figure VIII.5, on remarque que les valeurs des concentrations des chlorures ne varient que pour l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée, et elles ont une allure croissante.

Cela est dû au fait que ces eaux ont été chlorées pour les essais. La valeur limite de potabilité est de 500 mg/l, et les valeurs mesurées y sont inférieures.

Quant à l'eau distillée, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau neutre et l'eau chaude, ces liquides d'essais sont exempts de chlorures pour tous les temps de contact considérés.

L'hypochlorite de sodium est ajouté à l'eau de consommation pour la désinfecter, l'action du désinfectant sur les microorganismes conduit à la diminution de sa concentration, et comme l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée sont préparées à partir de l'eau distillée, leurs teneurs en microorganismes est faible, donc la dissolution du NaClO conduit à l'augmentation de la concentration des chlorures dans l'eau [78].

L'action des du NaClO sur les microorganismes conduit à leur diminution, d'où les valeurs croissantes des ions chlorures montrées dans la figure VIII.4 s'explique par une libération de ces ions par le PVC.

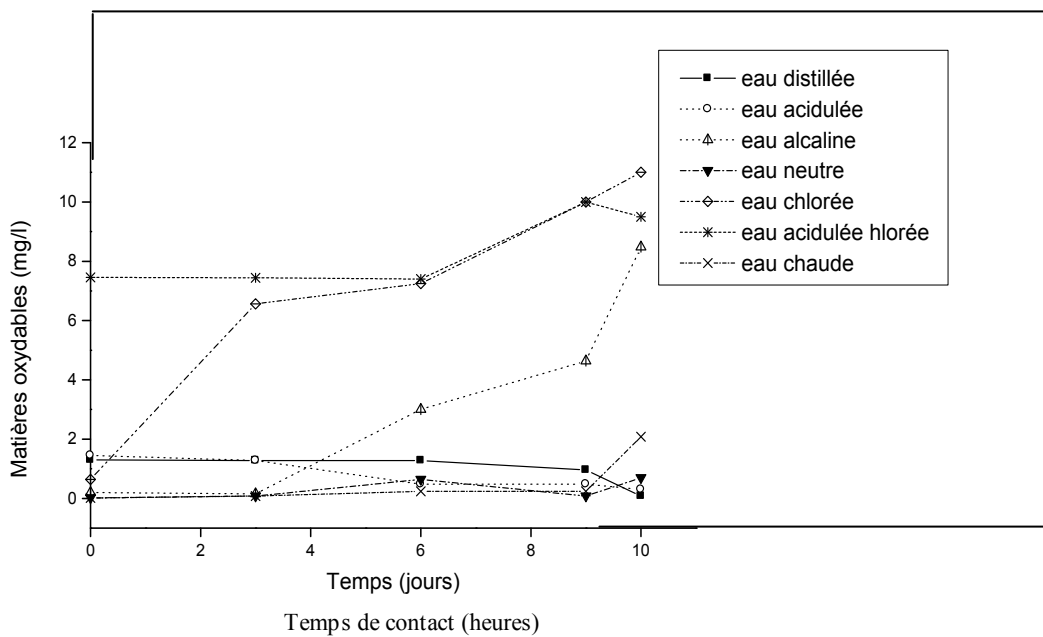


Figure VIII.4. – Variation des matières oxydables des liquides d'essais en fonction du temps.

VIII.6. Variation des chlorures

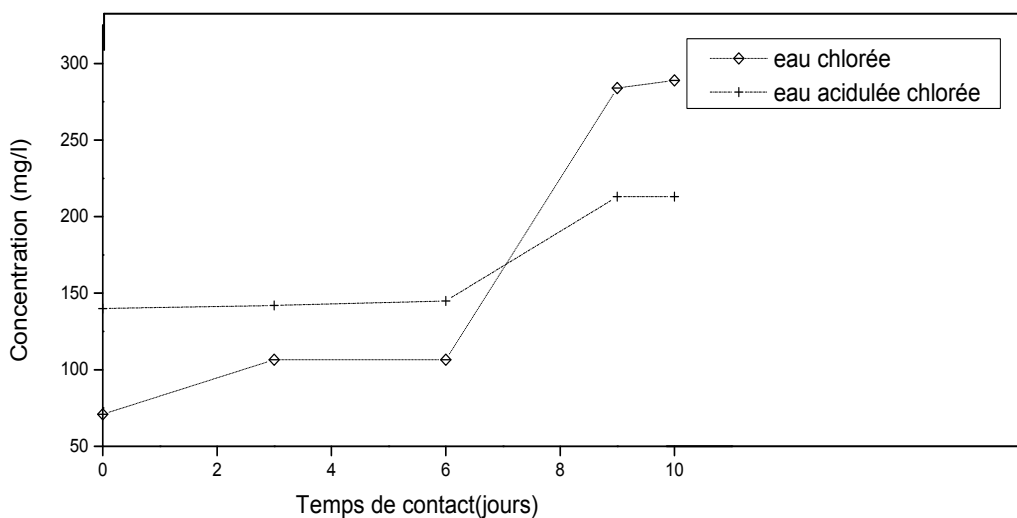


Figure VIII.5. – Variation des chlorures des liquides d'essais en fonction du temps.

VIII.7. Variaton des nitrates et nitrites

Les concentrations des nitrates et nitrites récapitulées dans le tableau VIII.2 sont inférieures à 30 mg/l et 0,02 mg/l respectivement, pour tous les liquides d'essai mis en contact avec les éprouvettes de PVC et ces valeurs sont dans les normes de potabilité, comme le montre le tableau VIII.1.

Nous pouvons dire d'après le tableau VIII.2, que tous les prélèvements des liquides d'essais utilisés sont exempts de nitrates et nitrites qui sont des indicateurs de pollution.

Tableau VIII.2. – Variations des ions nitrates, nitrites.

Liquide d'essai	NO ₃ ⁻ (mg/l)					NO ₂ ⁻ (mg/l)				
	0 jour	3 ^{ème} jour	6 ^{ème} jour	9 ^{ème} jour	10 ^{ème} jour	0 jour	3 ^{ème} jour	6 ^{ème} jour	9 ^{ème} jour	10 ^{ème} jour
Eau distillée	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau acidulée	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau alcaline	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau neutre	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau chlorée	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau acidulée chlorée	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau chaude	<30	<30	<30	<30	<30	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

VIII.9. Variation des ions ammonium.

En ce qui concerne l'eau distillée, l'eau acidulée, et l'eau alcaline, on remarque, d'après le tableau VIII.3, l'absence des ions ammonium dans tous les prélèvements d'eau. Une valeur de 0,01 mg/l est mesurées à partir du 6^{ème} jour, pour l'eau neutre, des valeurs de 0,05 et 0,09 mg/l sont mesurées respectivement au cours du 0 jour et 3^{ème} jour d'essai, pour l'eau chlorée. Une valeur de 0,13 mg/l pendant le 3^{ème} jour de prélèvement pour l'eau acidulée chlorée est détectée. Quant à l'eau chaude, on a détecté des valeurs de 0,01, 0,03 et 0,03 au cours du 6^{ème}, 9^{ème} et 10^{ème} jour respectivement.

Quoi qu'il en soit toutes les valeurs de concentrations des ions ammonium sont inférieures à la valeur de potabilité préconisée par la norme qui est de 0,5 mg/l.

Tableau VIII.3. – Variations des ions ammonium.

Liquide d'essai	NH ₄ ⁺ (mg/l)				
	0 jour	3 ^{ème} jour	6 ^{ème} jour	9 ^{ème} jour	10 ^{ème} jour
Eau distillée	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eau acidulée	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eau alcaline	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Eau neutre	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Eau chlorée	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00
Eau acidulée chlorée	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00
Eau chaude	0,00	0,00	0,01	0,03	0,03

VIII.8. Conclusion

Des variations des paramètres physico-chimiques mesurés ont été observées au cours de notre étude. Elles sont dus à la migration de certains additifs considérés (la variation de la conductivité par exemple est due à la présence des ions métalliques), d'où l'on confirme le phénomène de migration montré par la SAA et l'IRTF.

Toutefois, il faut préciser que les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurées sont inférieures à celle préconisées par la norme. D'où les tuyaux en PVC, étudiés dans notre cas, et qui sont utilisés pour le transport des eaux de consommation humaine n'altèrent pas la qualité de l'eau.

CHAPITRE IX

*Application de la chromatographie en phase
Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
à l'étude de la migration spécifique*

IX.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, le phénomène de migration spécifique des additifs des tuyaux de PVC utilisés pour cette étude a été abordé en utilisant la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse comme technique d'analyse après extraction des additifs au cyclohexane.

Les éprouvettes ayant subi les extractions sont :

- ✚ L'éprouvette de PVC témoin ;
- ✚ L'éprouvette de PVC mise en contact avec l'eau distillée pendant 10 jours ;
- ✚ L'éprouvette de PVC mise en contact avec l'eau acidulée pendant 10 jours.

IX.2. Résultats des analyses

Les figures IX.1, IX.2 et IX.3 illustrent les chromatogrammes des produits d'extraction du PVC témoin et du PVC au bout de 10 jours de contact avec l'eau distillée, et l'eau acidulée respectivement.

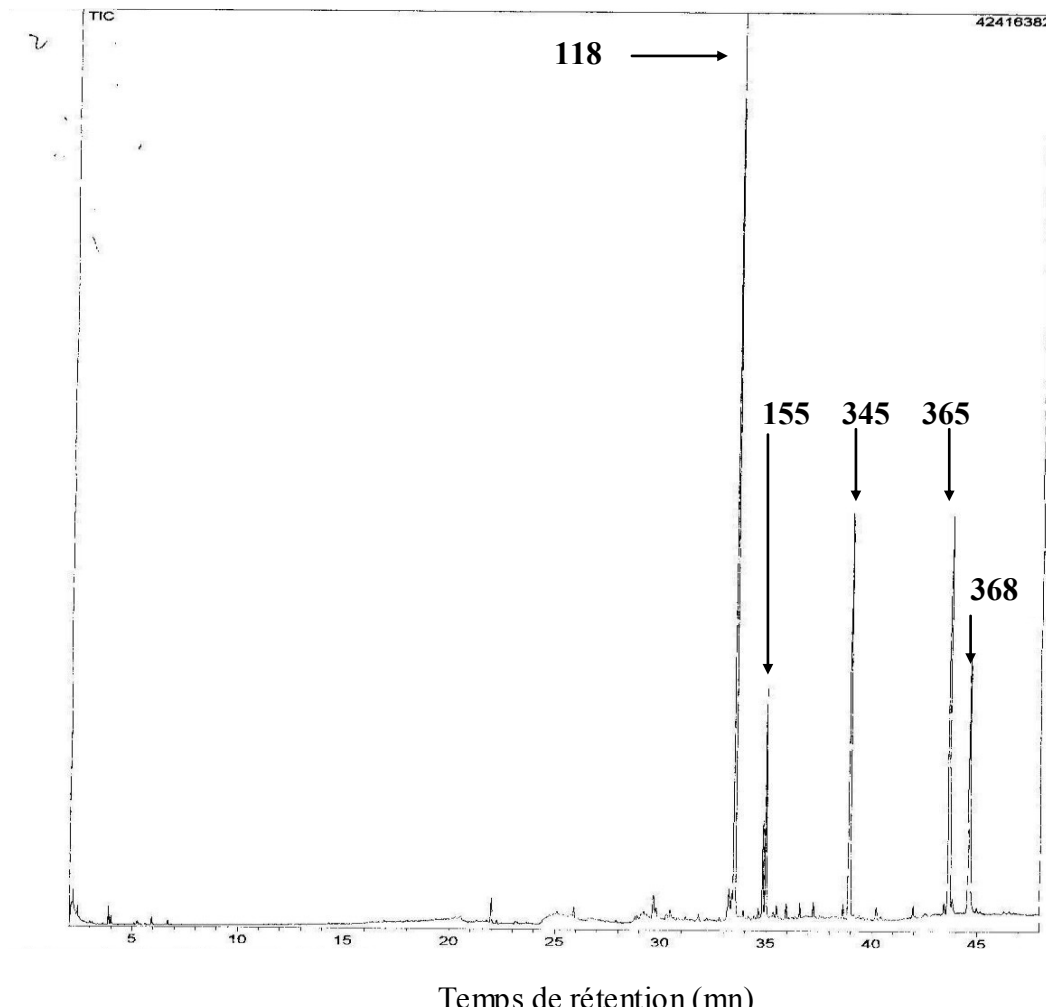


Figure IX.1. Chromatogramme du produit d'extraction de l'éprouvette de PVC témoin.

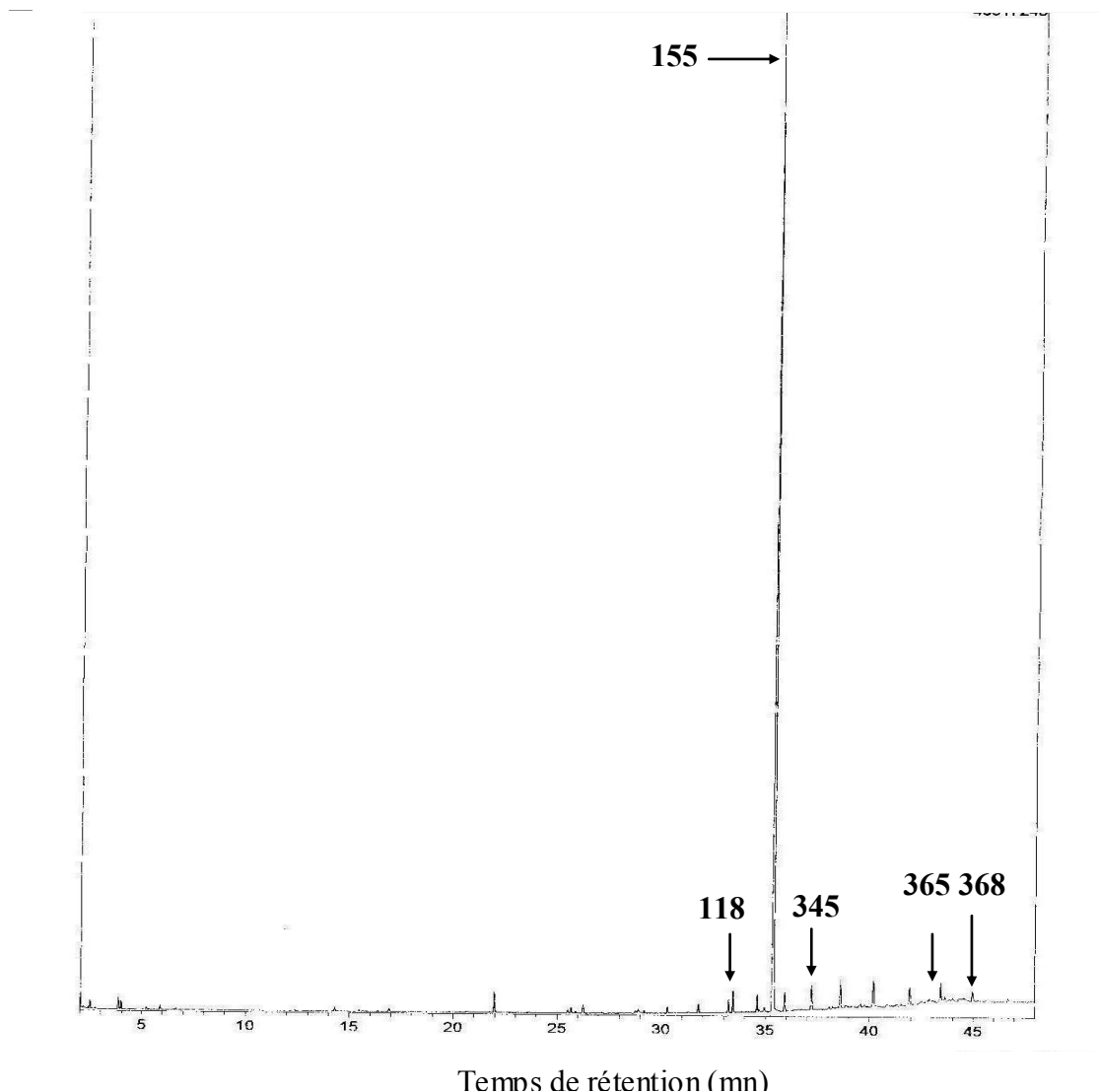


Figure IX.2. Chromatogramme du produit d'extraction de l'éprouvette de PVC mise en contact avec l'eau distillée pendant de 10 jours.

D'après les figures IX.1, IX.2 et IX.3, on remarque que les pics détectés dans le produit d'extraction de l'éprouvette de PVC témoin sont les mêmes que ceux détectés dans les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée et l'eau acidulée.

Le tableau IX.1 regroupe les composés, extraits par le cyclohexane, et contenus initialement dans les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée, l'eau acidulée prélevées au bout de 10 jours et l'éprouvette témoin. Nous donnons aussi la formule chimique et le nom du composé détecté, d'après la banque de données de l'appareil.

Parmi les composés détectés, on cite l'antioxydant qui est un additif du PVC mais qui n'a pas été donné par l'entreprise qui nous a fourni les éprouvettes utilisées pour les essais, les autres composés peuvent être des constituants de l'additif LFD dont on ne possède pas la formule chimique.

La diminution de la hauteur des pics correspond à une diminution de la concentration de ces composés dans les solutions analysées et donc dans les éprouvettes de PVC. Cette perte de masse dans les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée et l'eau acidulée ne peut être due qu'à la migration de certains additifs.

L'absence des autres additifs qui ont migré, et que les techniques précédentes ont montré est peut être due à l'utilisation d'un seul solvant qui est le cyclohexane, or, chaque produit utilisé a un solvant spécifique qui donne le rendement d'extraction le plus élevé.

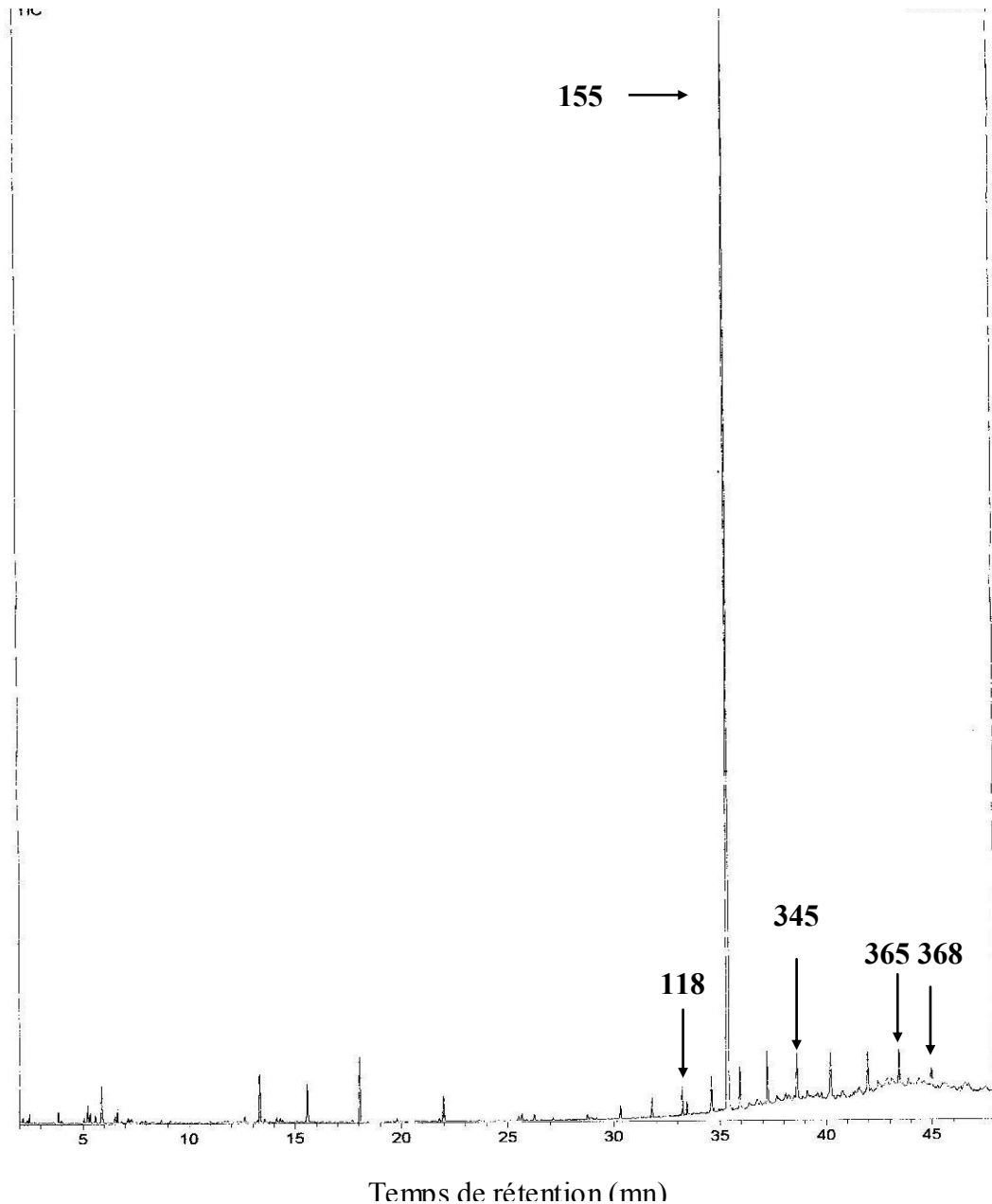


Figure IX.3. Chromatogramme du produit d'extraction de l'éprouvette de PVC mise en contact avec l'eau acidulée pendant 10 jours.

Tableau IX.1. Composés détectés dans les produits d'extraction des éprouvettes de PVC.

Poids moléculaire	Formule chimique	Nom du composé
368	$C_{25}H_{36}O_2$	<ul style="list-style-type: none"> • Antioxydant : Plastanox, chemanox • 2,2' – méthylène bis (6-tert- butyl-4-ethyl phénol)
365	$C_{24}H_{19}N_3O$	<ul style="list-style-type: none"> • 4 -Dicyanométhylène • Diméthyl amino styryl.
345	$C_{22}H_{35}NO_2$	<ul style="list-style-type: none"> • Acétamide • N – (3.beta, 5.alpha)-androstan-3-yl-N-ethyl.
155	$C_9H_{17}NO_2$	<ul style="list-style-type: none"> • Acide isocyanique • Octyl ester
118	$C_6H_{14}O_2$	<ul style="list-style-type: none"> • 2,5 – Hexandiol • Di - isoprpanol • 2,5 Dihydrocyclohexane

IX.3.Conclusion

A travers cette petite étude par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, il a été trouvé que pour détecter tous les additifs qui ont migré il faut utiliser un solvant approprié pour chaque additif afin d'améliorer le rendement et pouvoir mieux exploiter les résultats, surtout que pour l'analyse en CG –SM on n'utilise pas d'étalon pour détecter les produits. Toutefois, l'allure générale des chromatogrammes obtenus et la diminution d'intensité des pics des solutions d'extraction provenant des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec les liquides d'essais pendant 10 jours montrent clairement que le phénomène de migration a bien eu lieu, ce qui est conforme aux résultats obtenus par l'IRTF et la SAA.

*Conclusion
Générale*

Le travail réalisé dans cette étude a porté sur les interactions des tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle (PVC) et les eaux destinées à la consommation humaine, les additifs présents sont : le stabilisant complexe Ba, Cd, Zn., l'antichoc paraloïd K120, l'inter stabilisant LFD, le lubrifiant acide stéarique (ASTE), l'huile de soja époxydée (HSE), la charge CaCO_3 et le noir de carbone comme pigment.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- ◆ L'étude de la variation de masse a permis de mettre en évidence le phénomène d'interaction entre le PVC et les milieux aqueux considérés qui s'est manifesté par la pénétration de l'eau dans les éprouvettes de PVC suite au gain de masse de ces éprouvettes.
- ◆ La spectrométrie d'absorption atomique a permis de doser dans les échantillons des liquides d'essais considérés ainsi que les éprouvettes de PVC certains éléments initialement présents dans les additifs utilisés qui sont : le **Zn**, le **Mg**, le **Ca**, le **Na**, le **Cd** et le **Cr** et nous sommes arrivés à conforter le phénomène de migration dans le cas de ces métaux. Les résultats apportés par cette technique ont montré que la pénétration des liquides d'essais favorise la migration des additifs.
- ◆ Les analyses des films de PVC par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont confirmé le phénomène de migration aussi bien pour l'acide stéarique (ASTE) que pour les autres additifs tels que le complexe Ba, Cd, Zn., l'huile de soja époxydée (HSE), et le LFD grâce à une estimation semi – quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques en fonction du temps.
- ◆ L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse des extraits obtenus à partir des éprouvettes de PVC (témoin et après dix jours de contact avec l'eau distillée et l'eau acidulée) a permis de mettre en évidence le phénomène de migration conformément aux résultats obtenus par les deux autres techniques d'analyse (SAA et IRTF). Toutefois le solvant utilisé n'a pas permis la détection de tous les additifs qui ont migré.
- ◆ Les analyses des échantillons d'eau prélevés ont montré que, globalement et malgré les variations observées, les valeurs de tous les paramètres physico-chimiques mesurés (pH, ions ammoniums, nitrates, nitrites, chlorures, matières oxydables, turbidité et conductivité) sont restées inférieures aux valeurs préconisées par les normes.

D'où, on peut conclure que les tuyaux d'adduction de l'eau potable à base de polychlorure de vinyle utilisés dans cette étude n'altèrent pas la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.

Pour compléter cette étude, il serait utile :

- de suivre la qualité bactériologique de l'eau en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PVC.
- d'envisager des études plus détaillées en prenant chaque additif à part et en variant les paramètres initiaux tels que le pH, la température, la concentration des matières oxydables afin de connaître l'influence de ces paramètres un par un sur la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.

- de faire une analyse approfondie par couplage CG-SM.
- de s'intéresser de près à la migration du chlorure de vinyle monomère et aux facteurs susceptibles de la favoriser.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] : A.Leguen, « **Matériaux utilisés pour les canalisations d'adduction d'eau potable : influence sur la qualité de l'eau** », Office International de l'Eau, pp 1 – 13, Limoges, (1999).
- [2] : S.Girois, « **Sabilisation du PVC** », Techniques de l'ingénieur, AM 3840, pp 2 – 9, (2004).
- [3]: R.F.Pacham, « **The leaching of toxic stabilizers from unplasticised PVC water pipes: PART III- the measurement of extractable lead in uPVC pipes**», Wat. Treat. Exam, N° 20, pp 152 -160, (1971).
- [4]: D.Atek, « **Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée** », Thèse de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (2002).
- [5]: R.F.Pacham, « **The leaching of toxic stabilizers from unpractised PVC water pipes: PART II- a survey of lead levels in uPVC systems** », Wat. Treat. Exam, N° 20, pp 144 -151, (1971).
- [6]: M.H.Elmalack, S.I.Cheikheldin, N.M.Fayad & N.Khaja « **Effect of water quality on the migration of vinyl chloride monomer from PVC pipes**», water, air and soil pollution, 120:195-208, 2000.
- [7] : J.P.Arlie, « **les thermoplastiques de grand tonnage** », Editions Technip, pp 11 – 23, Paris, (1987).
- [8] : D.Ausseur, « **Polychlorure de vinyle** », Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp 2 – 14, (2004).
- [9] : J.P.Mercier, « **Polymérisation des monomères vinyliques** », Presses Polytechniques Romandes, pp 99 – 121, Lausanne, (1983).
- [10] : C.Corbet, « **Matières plastiques matériaux et outillage de mise en forme** », Casteilla, pp 56 – 62, Paris, (1995).
- [11] : M.Reyne, « **Technologie des matières plastiques** », Hermes sciences et publications, pp 30 – 58, Paris, (1998).
- [12] : G.Chretien & D.Hattat, « **Initiation aux plastiques et aux composites** », TECH & DOC., Lavoisier, pp 90 – 115, Paris, (1990).
- [13] : J.Gossot, « **Les matières plastiques, fabrication et technologie** », Dunod techniques, pp 89 – 112, Paris, (1977).
- [14] : S.Scheuer, « **Installations mettant en œuvre le chlorure de vinyle monomère**», pp 03 – 15, Infos pôle santé, N° 8, Novembre (2003).
- [15] : G.W.Ehrenstein, « **Matériaux polymères, structure, propriétés et applications**», Hermes sciences et publications, pp 45 – 60, Paris, (2000).
- [16] : J.P.Trotignon, « **Matières plastiques, structures - propriétés, mise en oeuvre**
-

-
- normalisation** », pp 10 – 60, Paris, (1996).
- [17] : L.Carette, « **Généralités sur les adjuvants** », Techniques de l'ingénieur, A3230, pp 2-3, (1993).
- [18] : S.Girois, « **Stabilisation des plastiques, principes généraux** », Technique de l'ingénieur, AM 3232, pp 2 – 18, (2004).
- [19] : L.Carette, « **Antistatiques, lubrifiants, antichocs** », Techniques de l'ingénieur, A3236, pp 2 - 7, (1996).
- [20] : C.A.Naudin & C.Clozza, « **Charges** », Techniques de l'ingénieur, A3220, pp 3 – 11, (1993).
- [21] : A.Dessarthe & M.Carayol, « **Usinage des matières plastiques** », CETIM, pp 25 – 45, Nantes, (1996).
- [22]: R.Lefaux, « **les matières plastiques dans l'industrie alimentaire** », Compagnie Française d'édition, pp 57 – 89, Paris, (1972).
- [23]: M.Derache, « **La sécurité alimentaire et la réglementation européenne** », TECH & DOC, Lavoisier, pp 121 –130, Paris, (1986).
- [24]: M.Ando & Y.Sayato, « **Studies on vinyl chloride migrating into drinking water from polyvinyl chloride pipe and reaction between vinyl chloride and chlorine** », Water Res. N° 3, pp 315 – 318, (1983).
- [25]: W.A.Cookaet & P.J.Gehring « **Occupational acroosteolosis, an industrial hygiene studies** », Arch.Environ.Health, 22, N°74, (1971).
- [26]: Livre vert « **Problèmes environnementaux du PVC**», Commission des Communautés Européenne, Bruxelles, 2000.
- [27]: D. Gilbert « **Impact des PVC** », ENVI- News, volume 1, N°2, Bruxelles, 2001
- [28]: C.Zeddani, « **Etude de la migration spécifique des constituants des emballages de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments** », Thèse de magister, ENP,Alger, (2001).
- [29]: C.Oriol, « **Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle** », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, (1997).
- [30]: R. Lefaux « **Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire** », Compagnie Française d'Édition, Paris, 1992.
- [31]: J.L.Celerier & J.A.Faby « **La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux** », Office International de l'eau (oieau), Paris, (2002).
- [32] : J.Delorme, « **Tuyauterie de distribution et d'évacuation des eaux** », Techniques de l'ingénieur, C3800, pp 2 – 25, (2001).
-

- [33] : H.Godart, « **Adduction et distribution d'eau** », Techniques de l'ingénieur, C3800, pp 2 - 18, (2000).
- [34]: J.L.Godet & P.Leroy, « **matériaux des réseaux publics en contact avec l'eau** », Techniques, Sciences et Méthodes, N° 2, pp 22-29, 1998.
- [35]: C.Jutelle, « **Rapport sur les matériaux au contact des eaux destinées à la consommation humaine** », Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'eau, Paris, (2003).
- [36]: Directive N° 90 / 128 / CEE du 23 février 1989, JOCE du 28 février 1990.
- [37]: T.C.Stevens & M.J.Littewood « **Plastics pipes for the transport and distribution of potable water in the UK** », Chemistry and Industry, N°8, pp 205 -210, (1979).
- [38]: Directive N° 89 / 3 / CEE du 3 janvier 1989, JOCE du 4 janvier 1989.
- [39]: Directive N° 90 / 333 / CEE du 10 avril 1990, JOCE du 13 avril 1990.
- [40]: Norme Internationale ISO 8795 : « **Systèmes de canalisations plastiques pour le transport d'eau destinée à la consommation humaine – Evaluation de la migration – détermination des valeurs de migration des tubes et raccords plastiques et leurs assemblages** ».
- [41]: Norme ISO 3696 :1995, « **qualité des eaux utilisées pour la détermination de lka migration spécifique** ».
- [42]: A.R.Berens & C.A.Daniels, « **Prediction of vinyl chloride monomer migration from rigid PVC pipe** », Polym.Eng. and Sc., N°8, pp 552 -558, (1976).
- [43]: M.Ando & Y.Sayato, « **Studies on vinyl chloride migrating into drinking water from polyvinyl chloride pipe and reaction between vinyl chloride and chlorine** », Water Res. N° 3, pp 315 – 318, (1983).
- [44]: A.Sadiki, D.T.Wiliams, R.Carrier & B.Thomas, « **Pilot study of the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials** », Chemosphere, N°12, pp 2389 – 2397, (1996).
- [45]: A.Sadiki & D.T.Wiliams, « **Speciation of organotin and organolead compounds in drinking water by Gas Chromatography – Atomic Emission Spectrometry** », Chemosphere, N°10, pp 1983 – 1991, (1996).
- [46]: H.J.Vandenburg & C.T.Costley « **Analytical extraction of additives of polymers** », J.Appl. Polym.Sci., N° 90, pp 4032 – 4037, (2003).
- [47]: D.S.Forsyth & B.Jay, « **Organotin leachates in drinking water from chlorinated polyvinyl chloride pipe CPVC** », Appl.organomet.chem.,N°11, pp 551 – 558, (1997).
-

-
- [48]: M.Bearbley & C.J.Adams, «**Modelling and control of vinyl chloride in drinking water distribution systems**», Env.Eng, N°23, pp 844 - 851, (2004).
- [49]: Norme Internationale ISO 175 – 198, «**Plastiques – Détermination de l'action des agents chimiques liquides y compris l'eau** ».
- [50]: J.L.Multon, « **Additifs et auxiliaires de fabrication des industries agroalimentaires** », Lavoisier, TECH & DOC, pp 59 – 63, (1992).
- [51]: J.Crank, « **The mathematics of diffusion** », Calrendson Press, Oxford, (1975).
- [52]: F.Loix, « **Echange entre le produit alimentaire et son emballage : migration** », TECH & DOC., Paris, (19989).
- [53]: P.Turq & J.P.Simonim, « **Mesure des coefficients de diffusion** », Techniques de l'ingénieur, P 1515, pp 1-16, (1990).
- [54] : M.Dalibart, « **Spectroscopie dans l'infrarouge** », Techniques de l'ingénieur, P2845, pp 2- 13, (2000).
- [55]: D.Atek & N.Belhaneche-Bensemra, « **FITR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride)** », Env. Polym. J., N° 41, pp 707-714, (2005).
- [56] : J.L.Gardette, « **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique** », Techniques de l'ingénieur, P3271, pp 2- 25, (1998).
- [57] : J.D.Graeve, F.Bertou & M.Prost, « **Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse**», Masson, pp 97 – 126, Paris, (1986).
- [58] : B.Mortaigne, « **Analyse structurale des polymères par couplage CG-MS** », Techniques de l'ingénieur, A3273, pp 2- 13, (1997).
- [59] : F.Maak & M.Sablier, « **Couplage chromatographie avec la spectrométrie de masse** », Techniques de l'ingénieur, P 2614, pp 02 – 10, (1994).
- [60]: M.Pinta, « **Spectrométrie d'absorption atomique** », Editions Masson, pp 99 – 130, Paris, (1979).
- [61]: J.P.Mercier, « **Chimie des polymères : synthèse, réaction et dégradation** », Edition Presses Polytechniques Romandes, pp 98 – 115, Suisse, (1996).
- [62]: J.Vandegans, « **Spectrométrie d'absorption atomique** », Techniques de l'ingénieur, P 2825, pp 2 – 25, (1997).
- [63]: F.Rouessac & A.Rouessac, « **Méthodes et techniques d'analyses instrumentales modernes** », Masson, pp 25 – 33, Paris, (1997).
-

-
- [64]: Norme Internationale ISO 7151 – 1995, « **Détermination des nitrites dans l'eau potable** ».
- [65]: Norme Internationale ISO 7160 – 1996, « **Détermination des nitrates dans l'eau potable** ».
- [66]: Norme Internationale ISO 7150 – 1995, « **Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau potable** ».
- [67]: Norme Internationale T90 - 014 – 1997, « **Détermination des chlorures dans l'eau potable** ».
- [68]: Norme Internationale T90 - 050 – 1998, « **Détermination des matières oxydables en milieu acide dans l'eau potable** ».
- [69]: S.Ouahmed, « **Etude de l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de la migration spécifique** », Mémoire de magister, Ecole Militaire Polytechnique, Alger, (2001).
- [70]: S.Krim, V.L.Folt, J.J.Shipman & A.R.Berens, « **Infrared spectro and assignments for polyvinyl chloride and denterated analogs** », J.Polym.Sci. : Part A, vol 1, pp 2621-2650, (1963).
- [71]: M.Beltran & A.Marcilla « **Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition** », Env.Polym.J. Vol 33, pp 1125 – 1142, (1997).
- [72]: R.Benavides, M.Edge, N.S.Allen, M.Mellor, H.Harvey & G.Schmets, « **The evaluation of an innovative co stabiliser for polyvinyl chloride** », Plym.Degr & Stab., N°53, pp 319 – 327, (1996).
- [73]: R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morrill, « **Spectrometry identification of organic compounds** », Third Edition, John Wiley & Sons, New Yotk, (1974).
- [74]: G.Socrates, « **Infrared characteristic group frequencies** », John Wiley & Sons, New York, (1998).
- [75]: A.Marcilla, S.Garcia, & J.C.Garcia-Quesada, « **Study of the migration of PVC plastizers** », J.Anal.Appl.Pyrolysis, N°71, pp 457-463, (2004).
- [76]: W.J.Masschelein, « **Processus unitaires de traitement de l'eau potable** », TEC & DOC, Paris, (1996).
- [77]: I.Zebger, A.B.Goikoetxea, S.Jensen, & J.P.Ogilby, « **Degradation of vinyl polymer films upon exposer to chlorinated water: the pronounced effect of sample's thermal history** », Polymer Degradation and Stability, N°80, pp 293-304, (2003).
- [78]: A. Ritter, E.Michel, M.Schmid, & S.Affolter, « **Interlaboratory test on polymers: determnation of heavy metals in polymer metrices** », Polymer Testing, N°23, pp 467-474, (2004).
-

ANNEXES