

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

***ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE***

***-ENP-***



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

**MEMOIRE DE MAGISTER**

**En génie de l'environnement**  
**Option : génie de l'environnement**

**Présenté par : M<sup>lle</sup> KEBBI Malika**  
**Ingénieur d'Etat en Traitement des Eaux et Fluides Industriels**  
**de l'université de Boumerdès**

**Thème**

**Etude des Interactions tuyaux d'adduction à base  
de PVC, PEHD – eau potable**

Soutenu : le 23/02/2010 devant le jury suivant :

Président :	M <sup>f</sup> R. KERBACHI	Professeur à l'ENP
Directrice :	M <sup>me</sup> N.BELHANECHÉ	Professeur à l'ENP
Examineurs :	M <sup>f</sup> K.BENRACHEDI	Professeur à l'université de Boumerdès
	M <sup>f</sup> A.NAMANE	Maitre de conférences à l'ENP
	M <sup>f</sup> N.MIRATI	Chargé de cours à l'EMP
Invités :	M <sup>f</sup> C. BOUZIANI	Directeur de la société TUBOPLAST, Oued-Smar
	M <sup>lle</sup> L.BESSAIH	Chef de service, Laboratoire de l'ADE, Boumerdès

**ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger**  
**Année universitaire 2008/2009**



*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 mon respect pour les conseils avisés qu'elle m'a prodigués tout le long de cette étude, pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'elle, le sérieux, la politesse, la gentillesse et la patience dont elle a fait preuve à mon égard.*

*Je remercie monsieur R. Kerbachi, professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail :*

*Monsieur K. BENRACHDI, professeur à l'UMBB, Monsieur N. MIRATI, chargé de cours à l'EMP, et Monsieur A. NAMANE maître de conférences à l'ENP, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*Je remercie également, monsieur CH. BOUZIANI, directeur de la société TUBOPLAST, Mademoiselle L. BESSAÏH, chef de service, laboratoire de l'ADE de Boumerdes pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invités, ainsi que pour toute l'aide qu'ils nous ont fournie pendant la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier, à nouveau, Melle L. BESSAÏH pour m'avoir autorisée à accéder au laboratoire et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la détermination des paramètres physico-chimiques.*

*Je remercie aussi :*

*Melle C. ZEDDAM, chargée de cours à l'université de Blida, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par infrarouge à transformée de Fourier au sien de leur laboratoire et pour ses conseils avisés.*

*Mr. TAMI, responsable de la spectrométrie d'absorption atomique à l'ORGM- Boumerdes pour, m'avoir permis d'effectuer des analyses par cette technique.*

*Mr. BENAYAD pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par CG/MS au niveau du laboratoire de la police scientifique.*

*Aussi je remercie Mr. MIRATI et Mr. KHEBAB pour leur aide et pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par le ME8.*

*Des remerciements particuliers sont adressés à la personne à laquelle je ne trouverais jamais de mots qui pourraient exprimer mes sentiments de respect les plus forts YOUCEF.*

*Enfin, qu'il me soit permis de remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, particulièrement, Mr H. LARBANI, N. LARJANE, N. GUERFI, mes deux frères ALI et ABDNOUR, NEDEMA, mes camarades de l'ENP, mes amis (es) pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés me permettant de finir à temps mon travail.*

## *Dédicaces*

*À la mémoire de mon père et ma mère qui sont  
toujours dans mon cœur,  
À ma mère qui m'a élevée,  
À Youcef,  
À mes deux frères, Abd nour et Ali, qui ont tout  
fait pour que je sois ce que je suis et qui ont  
toujours été présents lorsque j'avais besoin d'eux,  
À mes deux sœurs Safia, Salima et son fils Med  
Wail  
À mes frères,  
À toute ma famille,  
À toutes mes amies,  
À tous ceux que me sont chers, je dédie ce travail.  
Je dédie spécialement mon travail et tous mes  
sacrifices à chaque enfant qui a perdu ses parents,  
qu'il trouve ici toute mon affection.*

*Malika*

**ACS** : attestation de conformité sanitaires

**COV** : carbone organique totale

**CMA** : concentration maximale admissible

**CVM** : chlorure de vinyle monomère

**CG/MS** : chromatographie en phase gazeuse couplé a spectrométrie de masse

**DOC** : dioxyde de carbone

**ENPC** : entreprise nationale de plastique s et des caoutchoucs

**IRTF** : infrarouge a transformé de Fourier

**MEB** : microscopie électronique a balayage

**OMS** : organisation mondiale de la santé

**PE** : polyéthylène

**PP** : polypropylène

**PEBD** : polyéthylène basse densité

**PEHD** : polyéthylène haute densité

**PVC** : polychlorure de vinyle

**SAA** : spectrométrie d'absorption atomique

**T** : température

---

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1 :</b> Types et caractéristiques des principaux additifs utilisés .....	8
<b>Tableau II.1 :</b> Les propriétés physiques du PEHD.....	11
<b>Tableau II.2 :</b> Les principales propriétés mécaniques du PEHD.....	12
<b>Tableau II.3 :</b> Les Propriétés Mécaniques.....	14
<b>Tableau V.1.</b> Produits utilisés.....	44
<b>Tableau.VII.1.</b> Bandes des additifs présents dans le spectre du PVC et attributions .....	60
<b>Tableau.VII.2.</b> Bandes des additifs présents dans le spectre du PEHD et attributions.....	67
<b>Tableau VII.14.</b> Composé détecté dans les produits d'extraction de l'éprouvette de PEHD et de l'eau distillée, de l'eau chaude, et de l'eau acidulée.....	72
<b>Tableau VIII.1.</b> Normes de potabilité pour les éléments toxiques .....	73
<b>Tableau VIII.2. :</b> Teneurs en métaux des formulations étudiées et les additifs entrant dans la composition des tuyaux du PVC.....	74
<b>Tableau VIII.3. :</b> Teneurs en métaux des liquides d'essai.....	74
<b>Tableau VIII.4.</b> Teneur en métaux des éprouvettes en PEHD .....	75
<b>Tableau VIII.5.</b> Teneur en métaux des éprouvettes en PVC.....	76
<b>Tableau VIII.6.</b> Eléments détectés dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD.....	78
<b>Tableau VIII.7.</b> Eléments détectés dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PVC .....	80
<b>Tableau IX.1 :</b> Normes de potabilité.....	86
<b>Tableau IX.2 :</b> Variations des ions nitrates et nitrites dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD et PVC.....	93
<b>Tableau IX.3 :</b> Variations des ions ammonium dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD et PVC .....	94

---

Liste des figures

<b>Figure .I.1 :</b> Les grands marchés des plastiques .....	9
<b>Figure- II.1 :</b> Molécule de polyéthylène.....	10
<b>Figure II. 2.</b> Marché Européen des Tubes en PE.....	13
<b>Figure II.3 :</b> Schéma de Polymérisation.....	13
<b>Figure II.4:</b> Segmentation des Applications du PVC.....	15
<b>Figure III.1 :</b> Situation et tendance en Europe.....	23
<b>Figure III.2 :</b> Répartition du marché européen des canalisations en plastiques en 2005 .....	23
<b>Figure III.3.</b> Tubes PEHD pour eau potable, Consommation en PE80 et PE100 en Europe de l'Ouest.....	24
<b>Figure III.4 :</b> Représentation schématique de la migration des adjuvants du plastique.....	27
<b>Figure III.5 :</b> Migration spécifique et migration globale.....	28
<b>Figure IV.1 :</b> Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.....	36
<b>Figure IV.2.</b> - Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique. ....	37
<b>Figure IV.3.</b> Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse.....	38
<b>Figure IV.4.</b> Schéma de principe de la source d'ionisation d'un spectromètre de masse.....	39
<b>Figure .IV. 5 .</b> Schéma de fonctionnement d'un couplage Chromatographe gazeux / Spectromètre de masse.....	39
<b>Figure IV.6 :</b> Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....	41
<b>Figure IV.7.</b> Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.....	42
<b>Figure V.1 –</b> Schéma de l'installation expérimentale des essais de migration spécifique.....	45
<b>Figure VI.1.</b> Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'eau distillée .....	52
<b>Figure VI.2.</b> Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée .....	52
<b>Figure VI.3.</b> Taux de variation de masse des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 23°C.....	53
<b>Figure VI.4.</b> Taux de variation de masse des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 60°C.....	53

---

<b>Figure VI.5.</b> Taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.....	54
<b>Figure VI.6.</b> Taux de variation de masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.....	54
<b>Figure VI.7.</b> Influence de la température sur le taux de variation d'humidité des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'eau distillée.....	55
<b>Figure VI.8.</b> Influence de la température sur le taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée.....	55
<b>Figure VI.9.</b> Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 23°C.....	56
<b>Figure VI.10.</b> Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 60°C.....	56
<b>Figure VI.11.</b> Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PEHD mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.....	57
<b>Figure VI.12.</b> Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.....	57
<b>Figure VII.1.</b> Spectres infrarouges du PVC avec additifs (a) et sans additifs (b).....	59
<b>Figure VII.2.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau distillée et prélevées au bout de différents temps en jours.....	61
<b>Figure VII.3.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau chaude et prélevées au bout de différents temps en jours (J).....	61
<b>Figure VII.4.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau acidulée et prélevées au bout de différents temps en jours(J).....	62
<b>Figure VII.5.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau neutre et prélevées au bout de différents temps en jours (J).....	62
<b>Figure VII.6.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau alcaline et prélevées au bout de différents temps en jours (J).....	63
<b>Figure VII .7.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau acidulée chlorée et prélevées au bout de différents temps en jours (J).....	63
<b>Figure VII .8.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau chlorée et prélevées au bout de différents temps en jours (J).....	64
<b>Figure VII.9.</b> Variation des rapports d'absorbances A1799 /A1426 et en fonction du temps pour les différents liquides d'essais.....	64

---

<b>Figure VII.10.</b> Variation des rapports d'absorbances A1700 /A1426 et A1625/A1426 en fonction du temps pour les différents liquides d'essais.....	65
<b>Figure VII.11.</b> Variation des rapports d'absorbances A 1525/A1426 et A1495/A1426 en fonction du temps pour les différents liquides d'essais.....	65
<b>Figure VII.12.</b> Spectre infrarouge du PEHD.....	66
<b>Figure VII.13.</b> Zones zoomées Spectre infrarouge du PEHD.....	66
<b>Figure VII.14.</b> Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau distillée et prélevés au bout de différents temps en jours.....	68
<b>Figure VII.15.</b> Variation des rapports d'absorbances A1700 /A 1460 et A3610/A1460 en fonction du temps pour les différents liquides d'essais.....	68
<b>Figure VII.16.</b> Chromatogramme du produit d'extraction de l'éprouvette de PEHD témoin.....	69
<b>Figure VII.17.</b> Chromatogramme du produit d'extraction de l'eau distillée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.....	69
<b>Figure VII.18.</b> Chromatogramme du produit d'extraction de l'eau chaude mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.....	70
<b>Figure VII.19.</b> Chromatogramme du produit d'extraction de l'eau acidulée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.....	70
<b>Figure VII.20.</b> Fragmentation du pic (t=41.90 min) du produit d'extraction de l'eau distillée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.....	70
<b>Figure VII.21.</b> Fragmentation du pic (t= 41.80 min) du produit, d'extraction de l'eau chaude mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.....	71
<b>Figure VII.22.</b> Fragmentation du pic (t=41.10 min) du produit d'extraction de l'eau acidulée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.....	71
<b>Figure VIII.1.</b> Le graphe de microanalyse et la morphologie de PEHD témoin .....	81
<b>Figure VIII.2.</b> Le graphe de microanalyse et la morphologie de PEHD en contact avec l'eau chaude .....	81
<b>Figure VIII.3.</b> Le graphe de microanalyse et la morphologie de PEHD en contact avec l'eau acidulée .....	82
<b>Figure VIII.4.</b> Le graphe de microanalyse et la morphologie de PVC témoin.....	83
<b>Figure VIII.5.</b> Le graphe de microanalyse et la morphologie de PVC en contact avec l'eau chaude .....	83

---

---

<b>Figure VIII.6.</b> Le graphe de microanalyse et la morphologie du PVC en contact avec l'eau acidulée .....	84
<b>Figure VIII.7.</b> Le graphe de microanalyse du PVC minéralisé.....	84
<b>Figure VIII.8.</b> Le graphe de microanalyse du PEHD minéralisé.....	85
<b>Figure IX.1 :</b> Variation du pH des liquides d'essais en fonction de temps du contact avec le PEHD.....	87
<b>Figure IX.2 :</b> Variation de pH des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC.....	88
<b>Figure IX.3 :</b> Variation de la conductivité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD.....	89
<b>Figure IX.4 :</b> Variation de la conductivité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC.....	89
<b>Figure IX.5 :</b> Variation des matières oxydables des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD .....	90
<b>Figure IX.6 :</b> Variation des matières oxydables des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC .....	90
<b>Figure IX.7 :</b> Variation de la turbidité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD.....	91
<b>Figure IX.8 :</b> Variation de la turbidité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC.....	91
<b>Figure IX.9.</b> Variation des chlorures des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD.....	92
<b>Figure IX.10.</b> Variation des chlorures des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC.....	92

---

## SOMMAIRE

I. INTRODUCTION GENERALE.....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les Matières plastiques</b>	
I.1. INTRODUCTION .....	04
I.2. MATIERES PLASTIQUES .....	04
I.3. CLASSES DE MATIERES PLASTIQUES .....	04
I.4. ADDITIFS DES MATIERES PLASTIQUES .....	04
I.4.1. Les lubrifiants .....	05
I.4.2. Les stabilisants et les anti-oxydants .....	05
I.4.2.1. Les stabilisants .....	05
I.4.2.2. Les antioxydants .....	06
I.4.3. Les plastifiants .....	06
I.4.4. Les charge.....	07
I.4.5. Les Colorants et les pigments .....	07
I.5. GRANDS MARCHES DES MATIERES PLASTIQUES.....	09
I.6. PRODUCTION MONDIALES DES MATIERES PLASTIQUES .....	09
<b>Chapitre II : Les Polymères Etudiés</b>	
II.1. INTRODUCTION .....	10
II.2. LE POLYETHYLENE .....	10
II.2.1. Historique .....	10
II.2.2. Procédés de Polymérisation .....	11
II.2.3. Présentations Commerciales .....	11
II.2.4. Propriétés du PEHD .....	11
II.2.4.1. Les propriétés physiques .....	11
II.2.4.2. Les Principales Propriétés Mécaniques .....	11
II.2.5. Applications .....	12
II.3. LE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC) .....	13
II.3.1. Préparation .....	13
II.3.2. Propriétés du PVC .....	14
II.3.2.1. Propriétés Physiques .....	14
II.3.2.2. Propriétés Mécaniques .....	14
II.3.3. Applications du PVC .....	15
II.3.3.1. Bâtiment .....	15
II.3.3.2. Santé- Biens de Consommation .....	15
II.3.3.3. Emballages .....	15
II.3.3.4. Electricité, Electronique .....	16
II.3.4. Le PVC et l'environnement .....	16
II.4. ASPECTS TOXICOLOGIQUES DES POLYMÈRES, DES MONOMÈRES, ET DES ADDITIFS.....	16
II.4.1. La toxicité des polymères .....	16
II.4.2. La toxicité des monomères .....	17
II.4.3. LA TOXICITE DES ADDITIFS .....	18
II.4.3.1. Les Stabilisants .....	18

---

II.4.3.2. Les Anti-oxydants .....	20
II.4.3.3. Les Charge .....	20
II.4.3.4. Les Pigments et les colorants .....	20
II.4.3.5. Les Lubrifiants .....	21

### Chapitre III : Notions Générales sur les Canalisations en Matières plastiques

III.1. INTRODUCTION .....	22
III.2. CANALISATIONS EN MATIERES PLASTIQUES DSTINEES À L'ADDUCTION D'EAU POTABLE .....	22
III.3. FACTEURS PHYSICOCHIMIQUES INFLUANCANT LA QUALITE DE L'EAU .....	24
III.3.1. Le pH et la minéralisation .....	25
III.3.2. La température .....	25
III.3.3. L'oxygène dissout .....	25
III.3.4. La turbidité .....	25
III.3.5. L'ammonium .....	25
III.3.6. Les matières organiques .....	25
III.4. LA REGLEMENTATION SUR L'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE .....	25
III.5. INTERACTION MATIERES PLASTIQUES –EAU POTABLE .....	27
III.5.1. phénomène de migration .....	27
III.5.2. les paramètres influençant la migration des additifs .....	28
III.5.3. Essais de migration.....	28
III.6. TRAVEAUX ANTERIEURS SUR LES CANALISATIONS A BASE DE PVC ET PEHD....	29
III.7. CONCLUSION .....	34

### Chapitre IV : Techniques D'analyse Utilisées

IV.1. INTRODUCTION .....	35
IV.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER .....	35
IV.3. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE .....	36
IV.4. COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE- SPECTROMETRIE DE MASSE .....	37
IV.4.1. Chromatographie en phase gazeuse .....	37
IV.4.2. Spectrométrie de masse .....	38
IV.4.3. Couplage CG-SM .....	39
IV.5. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	40
IV.5.1. Principe .....	40
IV.5.2. Rappels sur les interactions électron – matière.....	42
IV.5.3. Préparation des échantillons .....	43
IV.5.4. MEB muni d'un EDS (Energy dispersive spectrometry) .....	43
IV.5.5. Protocole d'une microanalyse X (EDS sur MEB) .....	43

### Chapitre V : Produits Utilisés et Méthodologie Expérimentale

V.1. PRODUITS UTILISÉS .....	44
V.2. MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION .....	44

---

V.2.1. Principe .....	44
V.2.2. Mode opératoire .....	45
V.2.3. Liquides d'essais utilisés .....	46
V.2.4. Mesure de la variation de masse des éprouvettes .....	46
V.2.5. Mesure de la variation du taux d'humidité des éprouvettes .....	46
V.3. APPAREILLAGES ET METHODES D'ANALYSE DE LA MIGRATION .....	47
V.3.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier .....	47
V.3.1.1 Matériel utilisé .....	47
V.3.1.2 Mode opératoire .....	47
V.3.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG-MS.....	47
V.3.2.1. Analyse des additifs dans les éprouvettes .....	47
V.3.2.2. Analyse des additifs dans les liquides d'essais .....	48
V.3.2.3. Matériel utilisé pour l'analyse CG/MS.....	48
V.3.2.4. Conditions d'analyse par CG/MS.....	48
V.3.3. Spectrométrie d'absorption atomique .....	48
V.3.3.1. Matériel utilisé .....	48
V.3.3.2. Mode opératoire .....	48
V.3.4. Caractérisation au microscope électronique à balayage .....	49
V.3.4.1. Les échantillons sans minéralisation .....	49
V.3.4.2. Les échantillons avec minéralisation .....	49
V.3.4.3 Matériel utilisé .....	49
V.3.5. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS D'EAU PRELEVES.....	50
V.3.5.1. Mesure du pH.....	50
V.3.5.2. Mesure de la conductivité.....	50
V.3.5.3. Mesure de la turbidité.....	50
V.3.5.4. Dosage de l'ammonium.....	50
V.3.5.5. Dosage des nitrites.....	50
V.3.5.6. Dosage des nitrates .....	50
V.3.5.7. Dosage des matières oxydables.....	50
V.3.5.8. Dosage des chlorures.....	50

**Chapitre VI : Etude Préliminaire des Interactions basée sur la Variation de masse et d'humidité**

VI.1. INTRODUCTION .....	51
VI.2. EVOLUTION DU TAUX DE VARIATION DE MASSE .....	51
VI.2.1. Effet de la température .....	51
VI.2.2. Effet de la nature du polymère .....	53
VI.2.3. Effet du liquide d'essai .....	54
VI.3. EVOLUTION DU TAUX D'HUMIDITÉ .....	55
VI.3.1. Effet de la température .....	55
VI.3.2. Effet de la nature du polymère .....	56
VI.3.3. Effet du liquide d'essai .....	57
VI.4. Conclusion.....	58

## **Chapitre VII : Application de la Spectroscopie IRTF et du Couplage CG/SM à L'étude des Interactions**

VII.1. INTRODUCTION .....	59
VII.2. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION A PARTIR DES FILMS DE PVC & PEHD	
VII .2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC .....	59
VII .2.2. Analyse de la migration spécifique à partir des films de PVC.....	60
VII .2.3. Identification des additifs à partir des films de PEHD .....	66
VII .2.4. Analyse de la migration spécifique à partir des films de PEHD .....	67
VII.3. APPLICATION DE LA CG/SM À L'ÉTUDE DE LA MIGRATION .....	69

### Chapitre VIII : Application de la SAA et de la MEB- microanalyse EDS à l'étude des Interactions

VIII.1. INTRODUCTION .....	73
VIII.2. ANALYSE DES INTERACTIONS PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE .....	74
VIII.2.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs, des formulations étudiées et des milieux simulateurs utilisés.....	75
VIII.2.2. Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes en PEHD et des liquides d'essai en contact avec eux .....	75
VIII.2.2.1. Cas des éprouvettes en PEHD .....	76
VIII.2.2.2. Cas des liquides d'essai en contact avec les éprouvettes en PEHD.....	76
VIII.2.3 Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes en PVC et les liquides d'essai en contact avec eux .....	78
VIII.2.3.1. Cas des éprouvettes en PVC .....	78
VIII.2.3.2. Cas des liquides d'essai en contact avec les éprouvettes en PVC.....	79
VIII.3. ANALYSE DES INTERACTIONS PAR LA MEB –MICROANALYSE.....	81
VIII.3.1. Echantillons sans minéralisation.....	81
VIII.3.2. Echantillons avec minéralisation.....	84
VIII.4. CONCLUSION .....	85

### Chapitre IX : Evolution des Paramètres physico-chimiques des Liquides d'essais

IX.1. INTRODUCTION .....	86
IX.2. Variation du Ph .....	87
IX.3. Variation de la conductivité .....	88
IX.4. Variation des matières oxydables .....	89
IX.5. Variation de la turbidité .....	90
IX.6. Variation des chlorures .....	92
IX.7. Variation des nitrates et nitrites .....	93
IX.8. Variation des ions ammonium .....	94
IX.9. Conclusion .....	94
CONCLUSION GENERALE .....	95

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

---

# Introduction Générale

## INTRODUCTION GENERALE

Les matières plastiques sont des matériaux synthétiques dérivés des polymères organiques. Les pièces et objets en plastique sont fabriqués à partir de matières premières appelées compounds qui sont des mélanges contenant un ou plusieurs polymères et divers additifs tels que les lubrifiants, les stabilisants, les plastifiants, les charges, les colorants, etc. L'incorporation de ces derniers a pour but d'améliorer la mise en forme ou de modifier les propriétés physiques, chimiques ou électriques du produit fini [1].

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. Les possibilités variées d'utilisation des plastiques, leurs qualités d'adaptation, leur facilité de transformation et leurs avantages technologiques les ont fait rechercher, en particulier, dans les secteurs d'activités touchant à l'emballage des denrées alimentaires, au conditionnement des eaux minérales naturelles ainsi qu'à la distribution de l'eau potable [2].

Aujourd'hui, il existe plusieurs types de plastiques pour l'adduction de l'eau potable. Du point de vue de la nature du matériau, on distingue les catégories suivantes [1] :

- ❖ Le polychlorure de vinyle (PVC)
- ❖ Le polyéthylène (PE)
- ❖ Le polypropylène (PP)

Le polychlorure de vinyle non plastifié (PVC U) et le polyéthylène haute densité (PEHD) sont les plus utilisés dans les réseaux de distribution d'eau potable grâce aux caractéristiques avantageuses qu'offre chaque matériau [3].

Le contact eau- tuyaux peut poser un défaut de deux façons [4] :

- ❖ Par réaction chimique des composés des tuyaux avec les constituants de l'eau transportée.
- ❖ Par addition ou migration de composés relargués par le tuyau.

La réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur en termes de matériaux pour le transport de l'eau potable et de qualité de l'eau distribuée [4].

Aussi, la réglementation envisage deux notions [5] :

- ❖ La migration globale qui évalue la masse de migrants perdus par le tuyau sans distinguer la nature et la qualité 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 [6].

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. 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 [7].

Comme dans le reste du monde, le PVC a été la première matière plastique à être utilisée en Algérie pour la fabrication des tubes destinés au transport de l'eau. Pratiquement, 36 entreprises publiques et privées ont été mises en place pendant la décennie 1980/1990 pour une capacité de production en tubes PVC de l'ordre de 90.000 tonnes/an [8].

A partir de la fin des années 1990, une partie de ces entreprises et des entreprises nouvellement créées ont engagé d'importants investissements pour la fabrication des tubes en PEHD destinés surtout au transport de l'eau potable et du gaz [8].

Ces investissements ont été réalisés en tenant compte [8]:

- ❖ De l'essor au niveau mondial pour ce type de produit inhérent aux avantages offerts par le PEHD par rapport aux autres matériaux traditionnels.
- ❖ De l'encouragement des pouvoirs publics algériens des secteurs de l'eau et du gaz.

Actuellement, ces entreprises publiques et privées disposent d'installations complètes de fabrication de tubes en PEHD avec une capacité de production estimée à 60.000 tonnes /an [9].

La croissance de la demande en eau potable des centres urbains a nécessité depuis plusieurs décennies la fourniture et la pose de plusieurs milliers de mètres linéaires de canalisations d'eau potable en différents matériaux dans le cadre de l'extension et de la réhabilitation des réseaux anciens. Aujourd'hui, ce patrimoine se chiffre à plus de 60.000 km de canalisations tous types de matériaux confondus pour l'eau potable [9].

Le PE connaît un essor considérable depuis quelques années. A ce titre, le ministère des ressources en eau a initié en 2006 un document technique réglementaire ayant pour objet de fixer les caractéristiques et les spécifications des canalisations en PE et en PVC non plastifié destinés aux réseaux de branchement d'eau potable [10].

Dans le souci d'apporter une contribution à la connaissance du comportement des canalisations plastiques utilisées en Algérie, notre laboratoire a initié des travaux sur les interactions canalisations plastiques- eau potable. Une première étude a été réalisée par Belouanas [4].

Elle a permis de conclure que les tuyaux d'adduction de l'eau à base de PVC fabriqués par l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC) n'altèrent pas la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine.

Le présent 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 et PEHD fabriqués par la société **TUBOPLAST** sise à Oued Smar.

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), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et la microscopie électronique à balayage-microanalyse (MEB-microanalyse).

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

Le présent mémoire est constitué de deux grandes parties :

La première partie est constituée de quatre chapitres portant respectivement sur des généralités sur les matières plastiques, les polymères étudiés, des notions générales sur les canalisations en matières plastiques, 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.

# *Chapitre I*

***GÉNÉRALITES SUR LES MATIÈRES  
PLASTIQUES***

## CHAPITRE I :

### GÉNÉRALITES SUR LES MATIERES

### PLASTIQUES

#### I.1. INTRODUCTION

Les plastiques sont nés en 1868 avec l'invention du celluoid, puis, malgré quelques découvertes importantes comme la bakélite, ils ont végété une soixantaine d'années jusqu'à ce que les chercheurs disposent de bases physico-chimiques suffisantes pour se lancer dans toutes les voies possibles de la polymérisation.

Maintenant, rigides ou souples, transparents ou opaques, prenant les formes les plus complexes, isolantes, résistantes aux intempéries, ils ont envahi tous les secteurs [11].

#### I.2. MATIERES PLASTIQUES

Dans un sens général, on dit qu'une matière est « plastique » lorsqu'elle peut se déformer sous l'action d'une force sans perdre sa cohésion, mais dans le langage usuel, le terme « plastique » désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. La matière de base, en général, un mélange de macromolécules caractérisées par un très grand nombre de répétitions du même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Ce dernier diffère d'un polymère à l'autre et détermine en grande partie les propriétés physiques et mécaniques du polymère qui résulte le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polymérisation ou de polycondensation [11,13].

#### I.3. CLASSES DE MATIERES PLASTIQUES :

Selon le mode de polymérisation, la structure des polymères peut prendre plusieurs formes, La polymérisation par addition entraîne la formation de macromolécules linéaires, qui peuvent se ramifier alors que la polycondensation engendre en général un réseau tridimensionnel. Le comportement des matières plastiques dépend en grande partie du type de structure et de son degré de réticulation [14,16]. Ainsi on distingue deux grandes classes [13,16]:

- **Les thermoplastiques :** Ce sont des composés constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules linéaires.
- **Les thermodurcissables :** ce sont des composés macromoléculaires s'étendant dans les trois directions de l'espace. Ils sont d'autant plus rigides que les réseaux tridimensionnels qui les constituent sont plus denses. Les thermodurcissables se transforment chimiquement, de façon irréversible, en un objet fini, infusible insoluble, et thermodurci.

#### I.4. ADDITIFS DES MATIERES PLASTIQUES

En plus des propriétés essentielles inhérentes à chaque polymère et étroitement liées à sa structure moléculaire, il existe un grand nombre de propriétés pouvant être qualifiées de secondaires par lesquelles un polymère peut remplir sa fonction de matériau. Ces propriétés peuvent être optimisées ou modifiées par le biais de la formulation, c'est-à-dire par l'incorporation au polymère brut de substances étrangères miscibles ou non avec lui [17].

Le terme additif ou adjuvant sert à désigner toute substance incorporée aux polymères, soit pour modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en forme ou la mise en œuvre, soit pour changer les propriétés spécifiques, mécaniques, thermiques, électriques, du produit fini [18].

Les différents types d'additifs utilisés sont :

#### **I.4.1. Les lubrifiants :**

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité ; c'est pourquoi on doit faire appel à des adjuvants de transformation parmi lesquels les lubrifiants [13,19].

Les effets attendus des lubrifiants sont de deux sortes [18] :

- a. Eviter ou atténuer le contact avec les parties métalliques chaudes pour éviter le collage superficiel, la stagnation et la décomposition, on emploie des lubrifiants externes. Tous les thermoplastiques sont concernés.
- b. Faciliter l'écoulement des polymères en abaisse leur viscosité par addition de lubrifiants internes.

Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires synthétiques et naturelles, les stéarates métalliques. L'une des principales applications de la lubrification interne se trouve dans le polychlorure de vinyle rigide où il est nécessaire d'éliminer le taux élevé de cisaillement qui se produit dans la masse fondue au cours de la mise en forme. L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme et affecte la performance adéquate du matériau en service [19,20].

#### **I.4.2. Les stabilisants et les anti-oxydants**

Ils sont tous deux destinés à s'opposer au vieillissement. On parle plus spécifiquement de stabilisants lorsqu'il s'agit de polychlorure de vinyle et d'antioxydants pour le polyéthylène [20].

**I.4.2.1. Les stabilisants :** sont plus spécifiquement destinés à empêcher la dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation. Les pratiques standards de l'industrie amènent généralement les stabilisants à s'ajouter pendant la mise en œuvre. Ils peuvent s'utiliser seuls ou en combinaison, en quantités généralement faibles, quelques pour cent [21].

Leurs modes d'action sont très variés et ils peuvent [21] :

- Agir en renforçant la stabilité initiale du polymère comme certains stabilisants du PVC.
- Inhiber tout type de résidus pro dégradants présents initialement dans le polymère.
- Être des désactivateurs d'une oxydation souvent autoaccélérée.
- Agir comme une barrière à l'agression extérieure comme le cas des absorbeurs UV.

La complexité du mécanisme de dégradation du PVC amène à imaginer un stabilisant qui aurait des fonctions multiples, par exemple [22] :

- L'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la déshydrochloruration.
- Le blocage des radicaux responsables de l'oxydation du polymère.

Les grandes familles de stabilisants commercialisés aujourd'hui sont basées sur des sels métalliques plus ou moins complexes (stéarates d'aluminium, de zinc, de plomb, de magnésium, ou de sodium, stéarates de baryum, de cadmium et d'étain).

Les stabilisants au plomb sont certainement les plus anciens et toujours les plus utilisés de par le monde. Ils sont généralement sous forme solide et souvent composés d'un mélange de plusieurs structures pré faites contenant non seulement les dérivés du plomb (mélange de sels de plomb) mais aussi les lubrifiants [22].

**I.4.2.2. Les antioxydants :** Ce sont des stabilisants qui s'opposent généralement à la rupture des liaisons dans les macromolécules sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air, au cours du vieillissement des matières plastiques. On distingue deux grandes classes d'antioxydants [23].

- Les antioxydants primaires qui favorisent les réactions de terminaison. Il s'agit de dérivés phénoliques à empêchement stérique comme les phénols, les crésols, les xylénols, ou les amines aromatiques comme les phénylnaphtylamines. Ces deux types de produits ainsi que le noir de carbone pulvérulent dominant largement le marché des antioxydants primaires.
- Les antioxydants secondaires (ou cosynergistes) qui permettent de décomposer les hydroperoxydes. On les appelle également désactivateurs ou inhibiteurs de radicaux libres. Il s'agit en général de dérivés soufrés comme les thioéthers et esters de l'acide thiodipropionique ou de phosphites comme les triesters de l'acide orthophosphoreux qui ralentissent l'apparition de coloration au cours du vieillissement thermique.

### **I.4.3. Les plastifiants**

Le plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, ou faciliter son extensibilité. Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifier [24].

Un bon plastifiant ne doit pas se volatiliser, exsuder ou migrer du polymère l'incorporant [20].

Les plastifiants sont des produits chimiques organiques synthétiques qui sont employés dans la fabrication de beaucoup d'articles (câbles et fils électriques, emballages divers, jouets). Le PVC est la matière plastique qui utilise la plus grande quantité de plastifiants de toutes sortes (85%). Les autres polymères se partagent l'utilisation d'un peu plus de 10% des plastifiants [24].

Les principaux types de plastifiants sont [24] :

- **Les phtalates :** les phtalates d'alcools en C6 à C12 peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble de propriétés requises acceptables. Le DOP, DIOP, DINP, DIDP, sont les plus courants

- **Les époxydes** : ce sont le plus souvent les dérivés époxydes d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée et les époxy stéarates.
- **Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques, adipates, sébaçates, azélates etc....**
  
- **Les polyesters ou plastifiants polymériques.**
- **Les phosphates**

#### I.4.4. Les charges

On désigne sous le nom général de charge toute substance 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 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, les charges minérales, les oxydes et hydrates métalliques, le verre, le carbone et les charges métalliques [19,25].

Les plus utilisées sont [26] :

- Les billes de verre
- Les carbonates de calcium
- Les céramiques
- Les billes de bronze
- Le sulfate de baryum
- Le mica

Le carbonate de calcium est le plus répandu dans l'industrie des matières plastiques du fait de ses propriétés physico-chimiques, son inertie, sa blancheur, sa faible abrasivité, sa granulométrie variable et son traitement de surface universel. On l'utilise dans l'industrie des PVC rigides [27].

#### I.4.5. Les Colorants et les pigments

Les polymères sont, par nature, dans leur grande majorité, peu ou pas colorés. Leur coloration doit satisfaire à des exigences très diverses [28] :

- Esthétique : tissus enduits, ameublement
- Technique : amélioration de certaines caractéristiques physiques du polymère ou protection contre la lumière visible ou les radiations ultraviolettes.
- Sécurité : signalisations fluorescentes des véhicules et des travaux routiers
- Repérage : câblerie
- Camouflage : armement

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 [28] :

**Colorants** : matière colorante sous forme de poudre de couleur ou noire « soluble » dans les solvants et les substrats.

**Pigments** : matière colorante sous forme de poudre de couleur blanche ou noire « insoluble » dans les solvants et les substrats.

Dans l'industrie, les pigments utilisés peuvent être organiques ou minéraux, ces derniers sont généralement des oxydes, des sels ou plus rarement des complexes métalliques obtenus par précipitation de solution. Les plus utilisés sont [28,29] :

- Les pigments blancs : le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).
- Les pigments jaunes : sulfate de cadmium, chromate de plomb.
- Les pigments rouges : oxyde de fer.
- Les pigments noirs : le noir de carbone est le pigment noir le plus utilisé dans toutes les industries.

Les pigments organiques sont constitués de chaînes carbonées aliphatiques ou aromatiques substituées. Leur force colorante élevée, leurs nuances très vives et leur transparence font qu'ils sont généralement utilisés en association avec des pigments minéraux. Ils sont regroupés en trois familles : dérivés azoïques, phtalocyanines et autres [28,29].

Le tableau I.1 récapitule les principaux types d'additifs et leurs effets [30].

**Tableau I.1 :** Types et caractéristiques des principaux additifs utilisés [30]

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs
Renforts	Accroître la résistance mécanique	Fibre de verre Fibre de carbone
Charges	Diminuer le prix de revient Affecter une propriété particulière : -Résistance à la chaleur -Résistance aux chocs -et à l'abrasion -Résistance chimique	Craie, $\text{CaCO}_3$ Farine de bois.... Kaolin, mica, silice Cellulose, coton... Graphite
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates Adipates, sébacates, stéarates
Stabilisants : anti UV Anti chaleur	Résistance au Vieillissement Sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de plomb, de ba, ca, Sn, stéarates, huile de soja époxydée
Stabilisants : anti -oxydants	Lutter contre l'oxydation	Amines aromatiques Dérivés phénoliques
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigment minéraux et organiques Oxydes métalliques

### I.5. GRANDS MARCHÉS DES MATIÈRES PLASTIQUES

Les objets en matières plastiques ou composites peuplent notre vie quotidienne qu'il s'agisse des châssis des fenêtres dans le bâtiment, des éléments de carrosserie dans l'automobile du matériel médical, des moyens de transport.....etc. Partout, l'utilisation des matières plastiques apporte des solutions de fabrication simples de réalisation, fiables et esthétiques, de prix de revient compétitifs, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois [31].

La figure I.1. Récapitule les grands marchés des plastiques [32]

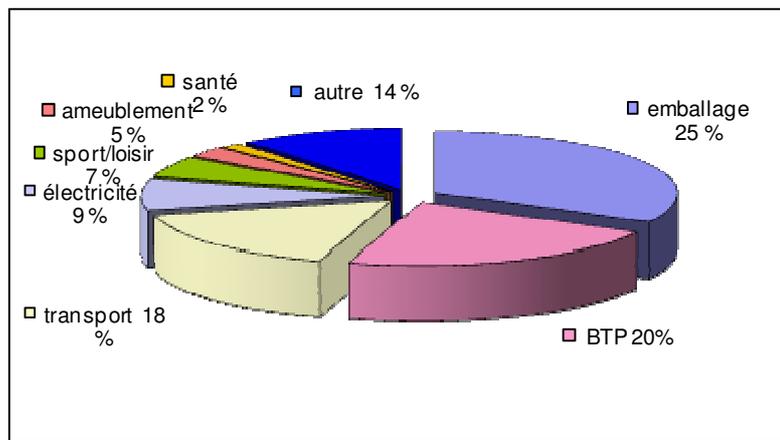


Figure .I.1. : Les grands marchés des plastiques [32]

### I.6. PRODUCTION MONDIALE DES MATIÈRES PLASTIQUES

A partir de 1970 la production mondiale des matières plastiques a connu une croissance très importante, supérieure à 300 %, pour atteindre un volume de 155 millions de tonnes en 2002 [32].

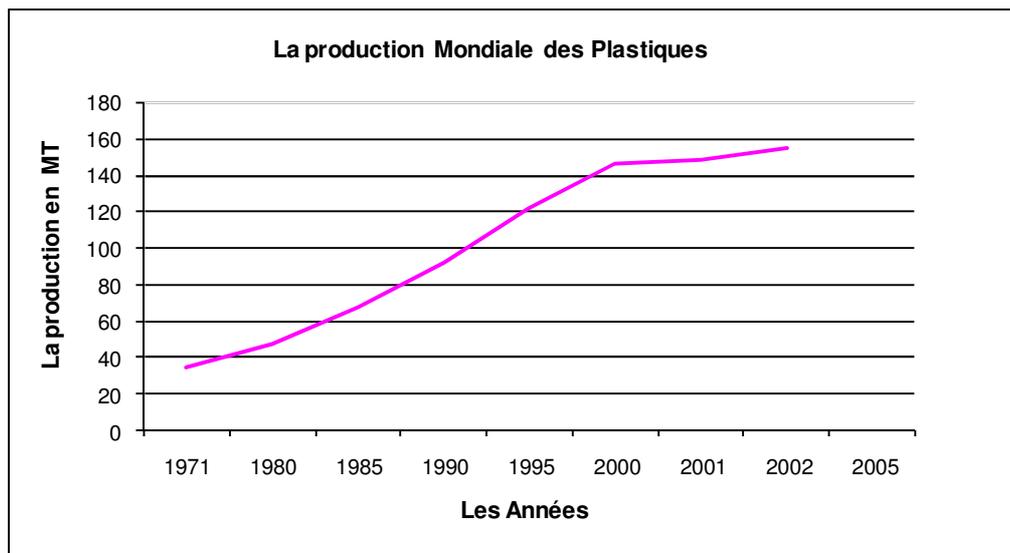
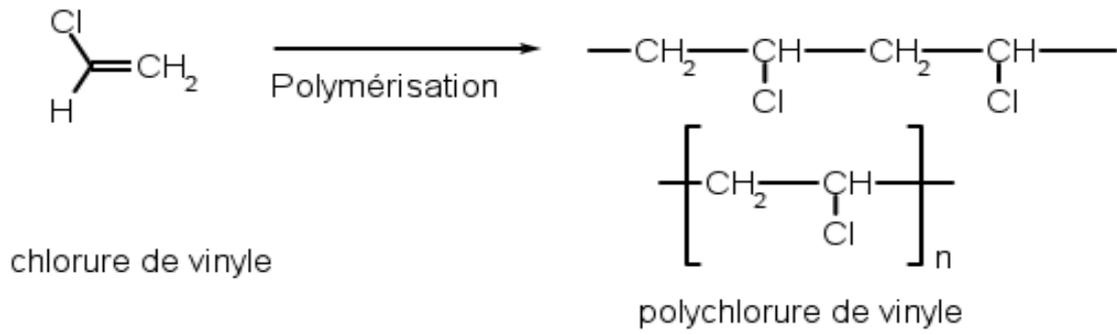
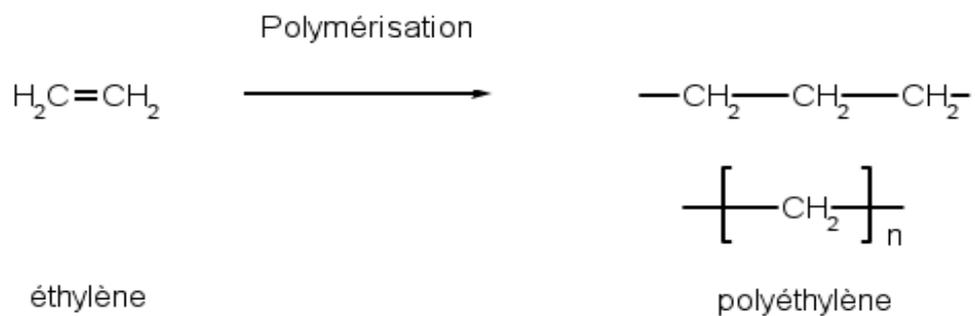


Figure. I.2. : La production mondiale des matières plastiques [32]



## *Chapitre II*

### ***LES POLYMERES ETUDIÉS***



## CHAPITRE II :

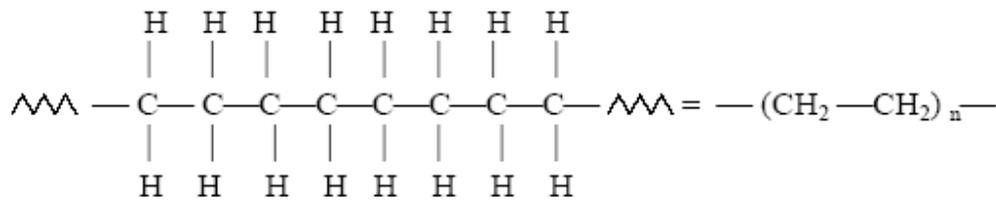
### LES POLYMERES ETUDIÉS

#### II.1. INTRODUCTION

Les possibilités variées d'utilisation des plastiques, leurs qualités d'adaptation, leur facilité de transformation et leurs avantages technologiques les ont fait rechercher, en particulier dans la distribution de l'eau potable. Afin de mieux comprendre les choix effectués pour préserver la santé de l'homme, il a semblé utile de rassembler ici les notions de base pour deux types de matériaux utilisés pour l'adduction de l'eau potable, le polychlorure de vinyle et le polyéthylène [5].

#### II.2. LE POLYETHYLENE

Une molécule de polyéthylène n'est qu'une longue chaîne d'atomes de carbone, avec deux atomes d'hydrogène attachés à chaque atome de carbone [33].



**Figure- II.1 :** Molécule de polyéthylène [34].

Les polyéthylènes sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par polymérisation de l'éthylène. Ils ont des usages variés et une structure très simple, la plus simple de tous les polymères commerciaux [30,34].

Dans la famille du polyéthylène, les produits se différencient par leur structure moléculaire issue de leur mode de synthèse [34] :

**-Le polyéthylène basse densité PE-BD :** il est obtenu par des procédés opérant sous haute pression leur densité est comprise entre 0,915 et 0,935 g/cm<sup>3</sup>. Les chaînes obtenues comportent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire [33,34].

**-Le polyéthylène haute densité PE-HD :** il est synthétisé en utilisant des procédés opérant à basse pression, les densités des produits varient de 0,95 à 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements longs [33,34].

##### II.2.1. Historique :

Le polyéthylène haute densité a été obtenu par des procédés de polymérisation de l'éthylène à basse pression au milieu des années cinquante. La première usine fut construite en 1955 par la société Philips au Texas, ce fut ensuite Hoeschst qui démarra la première unité selon le procédé Ziegler en 1956.

Dans les années soixante, des améliorations furent apportées au procédé Ziegler par l'utilisation de catalyseurs super actifs permettant de supprimer la coûteuse opération d'élimination des résidus catalytiques.

Les développements les plus récents proviennent des procédés de polymérisation en phase gazeuse, aujourd'hui de nombreuses licences utilisent cette technologie [35,36].

### II.2.2. Procédés de Polymérisation

**-Le Procédé standard oil :** Basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de molybdène, il est maintenant, totalement abandonné [35].

**-Le Procédé Phillips :** il est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent  $\text{CrO}_3$  sur un support de silice et /ou d'alumine [35,37].

**-Le Procédé Ziegler :** il est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique, un chlorure d'alkyl aluminium. Les températures de réaction sont généralement légèrement inférieures à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  [35].

**-Les récents procédés en phase gazeuse et à lit fluidisé :** Basés sur des catalyseurs Phillips ou Ziegler, ce sont les plus intéressants car, d'une part, ils ne nécessitent plus l'emploi de grandes quantités de solvant et, d'autre part, la capacité des réacteurs est beaucoup plus importante. En outre, ils permettent d'obtenir dans le même réacteur les autres polyéthylènes linéaires moyenne densité et basse densité [35].

### II.2.3. Présentations Commerciales

Le PEHD est habituellement présenté sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaires de quelques millimètres. Ces granulés sont incolores et translucides à l'état naturel. Certaines applications nécessitent l'utilisation de compounds colorés dans la masse, qui sont livrés ainsi par certains producteurs. En sortie de réacteur de polymérisation, le PEHD se présente sous forme de poudre. Il peut être commercialisé sous cette forme pour certaines applications [35].

### II.2.4. Propriétés du PEHD

#### II.2.4.1. Les propriétés physiques

Les principales propriétés physiques sont regroupées dans le tableau II.1

**Tableau II.1 :** Les propriétés physiques du PEHD [35]

Propriétés	Unité	Valeur
Indice de réfraction	/	1,54
Densité	$\text{g/cm}^3$	0,95-0,97
Absorption d'eau sur 24 h	%	<0,01

### II.2.4.2. Les Principales Propriétés Mécaniques

Les principales propriétés mécaniques sont regroupées dans le tableau II.2:

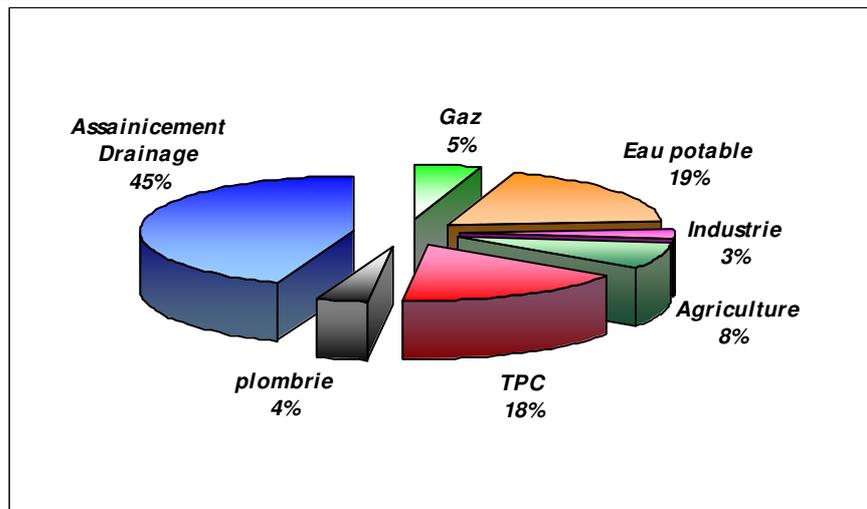
**Tableau II.2** : Les principales propriétés mécaniques du PEHD [38].

Propriétés	Unité	Valeur
Module d'élasticité	Mpa	800 - 1200
Contrainte à la rupture	Mpa	35
Elongation à la rupture	%	200 – 800
La dureté	Shore/D	60-73

### II.2.5. Applications

Selon les caractéristiques mécaniques souhaitées, on fait appel à des PE de densités variables, par exemple, ceux de « basse densité » étant caractérisés par une résistance au choc remarquable. L'emballage à l'aide des films est le domaine d'utilisation privilégié du polyéthylène, le PEHD détient quelques créneaux d'application dans ce domaine [5]. Parmi les applications les plus importantes du PEHD, on peut citer [20,35] :

- **Articles de Manutention** : les principales applications sont les bacs à ordures, les caisses de manutentions et les casiers à bouteilles.
- **Articles ménagers** : le PEHD est fortement concurrencé dans ce marché par le polypropylène qui présente une meilleure rigidité. En fonction des prix respectifs de ces deux matières concurrentes, le choix porte naturellement sur le produit le meilleur marché.
- **Récipients de petite contenance** : il s'agit essentiellement de flacons pour le conditionnement des produits d'hygiène et de santé, des produits d'entretien et des bidons et des cuves de stockage de grandes capacités et réservoirs à carburants.
- **Emballages alimentaires** : par ses caractéristiques, le PEHD possède les qualités requises pour l'emballage du lait et des produits lactés.
- **Câblerie** : par ses bonnes propriétés d'isolation et sa bonne résistance à la fissuration sous contrainte, le PEHD est utilisé pour le gainage des câbles
- **Extrusion de tubes** : il s'agit d'une des applications les plus techniques du polyéthylène haute densité. On distingue les applications « pression » pour distribution des gaz, l'adduction d'eau potable, l'irrigation, les applications industrielles et les applications sans pression pour le gainage de câbles, l'évacuation etc..... Les concurrents principaux sont les matériaux traditionnels (fonte et béton), ainsi que le PVC qui garde une position prédominante pour les tuyaux d'évacuation, d'assainissement et d'adduction d'eau potable de grands diamètres. Des normes internationales régissent les tubes sous pression. Les tubes doivent être fabriqués avec des compositions de PEHD admises pour les groupes concernés. Les transformateurs admis sont audités, leurs usines et leurs fabrications sont contrôlées régulièrement.



**Figure II. 2.** Marché Européen des Tubes en PE [39]

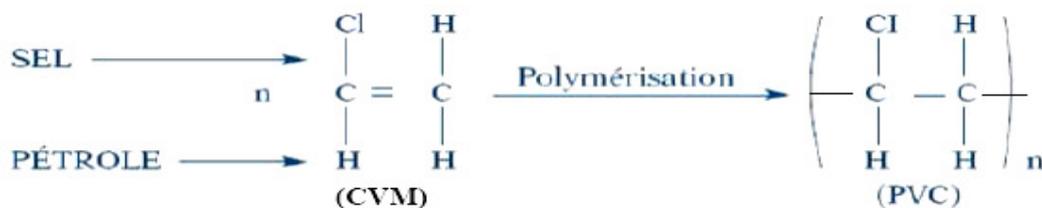
- **Films :** pour la fabrication de films, le PEHD est utilisé seul ou en mélange avec d’autres polyéthylènes. Grâce à sa bonne résistance à la perforation et au déchirement, le PEHD de masse molaire élevée permet de fabriquer des films minces (10 à 12 µm).
- **Textiles :** on distingue les bandelettes pour tissage de toiles industrielles ou agricoles, les bandelettes pour tricot et celles pour ficelles.
- **Divers :** on peut citer les cartouches de classe, les semelles de ski, les feuilles d’étanchéité, les jouets, les porteurs balises routières .....etc.

**II.3. LE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC)**

Le polychlorure de vinyle, dont le symbole international PVC découle de l’appellation anglaise « polyvinyl chloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d’hydrogène et de chlore. Le carbone et l’hydrogène provenant du pétrole (43%) tandis que le chlore est originaire du sel (57%). La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930. C’est un polymère qui occupe une place importante dans l’industrie des matières plastiques. Ses propriétés mécaniques, physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages [40,41].

**II.3.1.Préparation**

Le polychlorure de vinyle est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) [5,30].



**Figure II.3 :** Schéma de Polymérisation [5]

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires. Industriellement, il existe plusieurs techniques de polymérisation : émulsion, suspension, masse qui ont en commun les points suivants [36,40,42].

- la chaleur de polymérisation est très élevée.
  - le polymère est insoluble dans le monomère.
  - le monomère et le polymère sont insolubles dans l'eau.
  - la polymérisation est effectuée en discontinu dans la plupart des cas
- **Polymérisation en suspension** : Le système réactionnel (monomère+ initiateur organosoluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau+colloïde protecteur). A la fin, le PVC est séparé de l'eau par essorage ou décantation, puis séché et tamisé.
  - **Polymérisation 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 selon les deux étapes suivantes :
    - ✓ Une étape de pré-polymérisation où environ 10 % du monomère sont polymérisés dans des conditions spécifiques pour former des grains de caractéristiques définies.
    - ✓ Une étape de polymérisation au cours de laquelle les grains de « semence » sont transférés dans le réacteur principal où sont ajoutés du monomère et des initiateurs. La polymérisation se poursuit par croissance des grains initiaux.
  - **Polymérisation en émulsion** : la réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tension actifs du type savon. Après séchage de l'émulsion, on obtient des grains de PVC de (1 à 200µm).

## II.3.2. Propriétés du PVC

### II.3.2.1. Propriétés Physiques

La masse volumique pour les mélanges plastifiés (souples), est d'environ 1,2 à 1,3 g/cm<sup>3</sup> et pour les mélanges non plastifiés (rigides) elle est d'environ 1,4 g/cm<sup>3</sup> [40].

### II.3.2.2. Propriétés Mécaniques

Les principales propriétés mécaniques sont données dans le tableau II.3 :

**Tableau II.3** : Les Propriétés Mécaniques [40]

propriétés	Unité	PVC rigide	PVC souple
Dureté	Shore/A,D	30-80	40-80
Module de traction	MPa	2500-3000	<1500
Contrainte à la rupture	MPa	30 à 50	10 à 25
Allongement a la rupture	%	100	500

### II.3.3. Applications du PVC

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus variés. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus strictes en matière de santé publique, d'emballages de produits alimentaires ou de transport d'eau potable. C'est aussi toujours l'un des plus utilisés puisqu'en 2003, avec une consommation mondiale de 28 millions de tonnes, dont près de 6 millions de tonnes dans l'union européenne et 710000 tonnes en France, il se plaçait au troisième rang derrière le polyéthylène et le polypropylène [41,43].

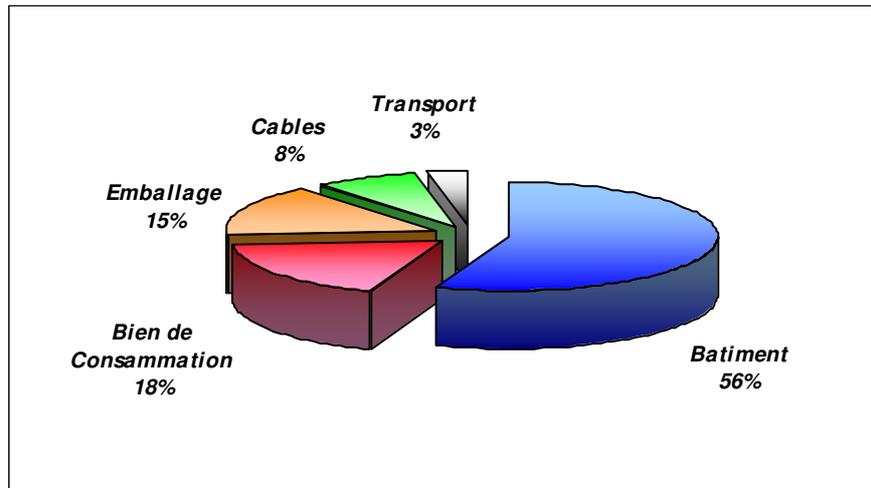


Figure II.4: Segmentation des Applications du PVC [40]

#### II.3.3.1. Bâtiment

Le PVC est généralement employé dans des applications durables, comme les châssis de fenêtres, les canalisations d'eau, les gouttières, les membres d'étanchéité d'eau et des toits, les toiles de soubassements d'étangs, les revêtements de sols, de même que comme matière isolante pour les câbles et fils électriques [42].

#### II.3.3.2. Santé- Biens de Consommation

L'ensemble de ces deux secteurs consomme, 18 % du PVC dont il constitue le second débouché [40-42].

- Il est utilisé pour les poches à sang et à urine
- Les cathéters, les blisters pour médicaments
- Les tubulures de perfusion, les gants chirurgicaux

Quant au secteur de biens de consommation, voici quelques applications :

- Jouets, tissus enduits, bagages, Chaussures, bottes,.....

#### II.3.3.3. Emballages

C'est le troisième débouché de ce polymère avec 9% de sa consommation [40] :

#### Le PVC non plastifié se trouve dans :

- les barquettes thermoformées pour denrées alimentaires fraîches.
- les flacons pour produits d'entretien et cosmétiques.
- les corps creux et blisters pour l'industrie pharmaceutique.

**Le PVC plastifié, plutôt dans :**

- les berlingots pour produits d'entretien.
- les poches pour conservation du sang
- les films rétractables pour palettes de transports
- les films de protection d'articles de quincaillerie.

**II.3.3.4. Électricité, Electronique**

Les principaux marchés concernent [40] :

- Les câbles et les fils électriques, les tubes lisses.
- les cartes de crédits, les accessoires de bureautique.

**II.3.4. Le PVC et l'environnement**

La consommation au cours des dernières décennies a connu un fort développement. Le confort et le bien être qu'elle a apportés ont aussi eu pour conséquence une augmentation du volume de déchets après usage. La prise de conscience de cette situation, au début des années 90, a conduit les autorités publiques à prendre des mesures visant à [40] :

- réduire à la source la génération de déchets (prévention)
- favoriser la réutilisation.
- valoriser les déchets.

Dans cette problématique, le PVC présente deux atouts majeurs par rapport à bon nombre de matériaux, y compris les matières plastiques [40] :

- le PVC est, en effet, constitué pour 51% de sel, matière très abondante qui permet d'économiser le pétrole.
- La longévité de ses applications dans le bâtiment, son principal marché, évite non seulement le renouvellement prématuré des fenêtres, des clôtures, des tuyaux.....mais aussi l'utilisation de produits d'entretien dont l'impact sur l'environnement est connu.

Comme pour toutes les autres matières, l'impact réel du PVC sur l'environnement dans une application et un contexte donnés, peut être évalué par une analyse du cycle de vie complet afin de développer les mesures nécessaires pour assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement [40].

**II.4. ASPECTS TOXICOLOGIQUES DES POLYMÈRES, DES MONOMÈRES, 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. Le passage 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 [44].

**II.4.1. La toxicité des polymères**

L'emploi des matières plastiques n'a pas de limites, le potentiel de création et de développement des polymères est très important. Toutefois, l'utilisation des matières plastiques risque d'être freinée par des problèmes écologiques [29].

- ✓ **Le Polyéthylène** est généralement inflammable, la résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire [45].
- ✓ **Le polychlorure de vinyle** n'est pas considéré jusqu'à présent comme dangereux par lui-même à température ambiante. Cependant, une étude fondée sur l'expérimentation animale et une observation sur l'homme évoquent la possibilité de lésions granulomateuses pulmonaires par l'inhalation des poussières de polymère [45].

#### II.4.2. La toxicité des monomères

- **L'éthylène** est un gaz se liquéfiant vers  $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Il n'est pas vraiment toxique, il n'est pas irritant pour les yeux et le système respiratoire. Il peut cependant provoquer l'asphyxie par déplacement physique de l'oxygène [29].

- **Le chlorure de vinyle** est utilisé comme monomère dans la fabrication du PVC. Dans les conditions normales de température et de pression, le chlorure de vinyle est un gaz incolore, d'odeur légèrement étherée. Il est facilement liquéfié sous pression, forme sous laquelle il est habituellement utilisé. Il est peu soluble dans l'eau ( $1,1$  à  $2,7\text{ g/l}$  à  $20^{\circ}\text{C}$ ), soluble dans de nombreux solvants organiques [46].

Le chlorure de vinyle est narcotique. L'exposition à des concentrations élevées peut entraîner l'évanouissement. Une exposition très élevée à de fortes concentrations 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, de trouble de mémoire et une perte de poids, l'irritation des voies respiratoires et une bronchite chronique. Aucun effet sur la reproduction n'est rapporté [46,47].

Depuis plusieurs 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 dans l'eau potable est principalement associée à l'emploi des conduites d'eau en PVC fabriquées avec du chlorure de vinyle monomère. De l'eau potable qui avait circulé dans les tuyaux de PVC récemment installés contenait du chlorure de vinyle à la concentration de  $1,4\mu\text{g/l}$  [48].

Il existe plusieurs normes qui spécifient quelle doit être la qualité des conduites d'eau en PVC pour que la quantité de monomère libre reste limitée [50,49] ;

- La 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 » ;

- Le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, JOCE du 22 décembre 2001 ;

- L'arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine, articles mentionnées aux références R.1321-2, R.1321-3, R-1327-7 et R.1321-38, du code de la santé publique ; qui fixent 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  $< 0,5\text{ }\mu\text{g. l}^{-1}$ ) [51,52].

### II.4.3. LA TOXICITE DES ADDITIFS

Plusieurs propriétés dépendant de la présence des additifs, Nous nous contenterons de mentionner ici quelques problèmes dus à leur présence, et assez fréquemment rencontrés [19]:

- **migration** : contamination de matériaux en contact, modification de la surface par exsudation, pertes des propriétés d'utilisation.
- **réactions chimiques indésirables** : formation de produits colorés, photosensibilisation du polymère, formation de précipités au sein du polymère.
- **antagonisme** : entre deux adjuvants ayant des fonctions différentes.
- **modification** des propriétés d'utilisation.
- **problèmes d'odeurs, d'alimentarité, de toxicité, .....etc.**

#### II.4.3.1. Les Stabilisants

Les stabilisants du PVC sont très nombreux. Leur teneur dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application [53].

Les stabilisants à base de plomb et de cadmium sont les plus largement utilisés, les composés de ces deux éléments étant aujourd'hui respectivement classés en catégorie 2A et 1 par le centre international de recherche sur le cancer et l'agence de l'OMS. Ce qui signifie que les premiers sont probablement cancérigènes pour l'homme et que les secondes le sont indiscutablement [38].

Les stabilisants à base de plomb sont actuellement les plus utilisés en particulier le sulfate de plomb et le phosphate de plomb principalement utilisés pour fabriquer des tuyaux. Environ 112000 tonnes de stabilisants à base de plomb ont été utilisées en Europe en 1998 [53].

Selon la directive 67/548/CEE, la plupart de composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC sont classés comme toxiques pour la santé, nocifs, dangereux, persistants et certains composés à base de plomb s'accumulent dans certains organismes [53,54].

A cause de l'inquiétude suscitée par le plomb en tant que stabilisant du PVC utilisé dans les tuyauteries de l'eau potable, la confédération des industries productrices de tuyaux des pays nordiques « Norvège, Suède, Danemark, Finlande » a rédigé un document pour ouvrir un débat Scientifique concernant l'impact du Pb sur la santé car sa teneur dans une eau ayant stagné dans des conduites en PVC neuves peut dépasser 10 µg/l [55].

Suite à la recommandation de l'organisation mondiale de la santé (OMS), et la directive européenne 98 - 83 du 3 novembre 1998, qui limite la quantité du plomb dans l'eau à 10 µg/l, un commentaire indique qu'il faut agir sur les zones où les concentrations en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine sont les plus élevées c'est à dire les eaux à pH acide [56].

Cette contamination des eaux de distribution est liée à la corrosion du plomb mis au contact de l'eau. La corrosion conduit à la consommation d'oxygène et à l'émission d'ions de plomb dans l'eau. Ces réactions sont plus ou moins importantes selon l'ancienneté du matériau, mais surtout selon les caractéristiques de l'eau [55].

La solubilité du plomb dépend très largement de [55] :

- l'acidité de l'eau
- la dureté de l'eau
- la température de l'eau
- la teneur en phosphate
- la longueur des canalisations
- le temps de séjour de l'eau dans les conduites

La toxicité de certains métaux lourds :

**Plomb (Pb) et le fer (Fe):** la toxicité du plomb reste un sujet de préoccupation pour la santé publique même aujourd'hui en raison de l'omniprésence du plomb dans l'environnement et la prise de conscience de ses effets toxiques. L'exposition au plomb contaminant l'eau du robinet est un problème persistant et est un important risque pour la santé. Une fois ingéré par voie gastro-intestinale, le plomb s'accumule dans des organes vitaux et les os, et engendre un nombre de maladies allant de l'anémie à la dégénérescence du système nerveux [54,57].

Le fer également peut être présent dans l'eau potable à la suite de l'usage du fer coagulant (les sels de fer pour le traitement) ou de la corrosion des tuyaux de distribution d'eau. Le fer est un élément essentiel dans l'alimentation humaine. Ce métal à l'état ferreux est assez soluble dans l'eau, il précipite à la suite de dégagement de l'anhydride carbonique et par oxydation à l'air, suivant les cas il pourra exister en solution à l'état colloïdal, sous forme de complexe organique ou minéral. Le fer de l'eau ne présente aucun inconvénient au point de vue physiologique. Les besoins pour l'organisme humain se situent entre 2 et 3 mg/j [48,58]

La chimie du plomb dans l'eau étant de nature très complexe, d'autres paramètres sont à considérer. La température de l'eau entraîne une solubilité du plomb plus importante à chaud qu'à froid. Le temps de stagnation a aussi son importance. En pratique, il a été estimé que la quantité maximale de plomb susceptible d'être dissoute est généralement atteinte après 12 heures de contact. Il conviendra aussi de tenir compte de la surface de contact, c'est-à-dire du diamètre des canalisations ainsi que leur âge [58]. Ces résultats sont certifiés dans de nombreux travaux tels ceux de Laccheen et al. [57] où ils ont trouvé qu'après un temps de stagnation de 72 heures la libération de plomb et de fer est supérieure à celle libérée après 48 heures de stagnation, ce qui signifie que l'augmentation du temps de contact augmente la libération du fer et du plomb des tuyaux vers le liquide d'essai. Une autre étude réalisée par Al-Malčk [59] à montré, en utilisant une méthode de circulation, que la concentration de plomb migré à partir des tuyaux en PVC vers l'eau distribuée après 10 heures d'exposition atteint une valeur de 0,43 mg/l et à la fin de l'expérience (48 h), elle est passée à 0,78 mg/l.

Laschena et al [57] ont également indiqué que les conditions acides améliorent l'extraction du plomb des tuyaux en PVC par rapport aux pH alcalins où la libération du plomb et du fer diminue. Al-Malack [59] a aussi étudié la migration à pH égal à 5 et à trouvé 1 mg/l après 48 heures de temps d'exposition.

Les résultats ont montré que le plomb et le fer augmentent avec la diminution du pH. A pH élevé (pH=11) les résultats ont montré que le plomb et le fer diminuent avec l'augmentation du pH. Laschena et al [57] ont également montré aussi le PEHD est le matériau le plus sensible au changement des liquides d'essais et qui entraîne moins de pb et de fer par rapport au PVC.

Si l'eau est agressive c'est-à-dire peu minéralisée et légèrement acide  $\text{pH} < 6$ , une partie du plomb des canalisations est ionisée et passe en solution. Dans ce cas, la quantité de pb dissous est d'autant plus importante que le séjour dans la canalisation a été plus long [60].

**Zinc (Zn) :** dans l'eau la solubilité du chlorure et du sulfate de zinc est importante. Leur hydrolyse conduit à une diminution du pH. D'une façon générale, les eaux à pH faible ont des teneurs en zinc plus importantes. Il peut se retrouver dans les eaux de distribution à des teneurs pouvant dépasser 1 mg/l. Il provient généralement des canalisations attaquées par des eaux agressives ou riches en chlorures. Le zinc est considéré comme un élément essentiel dans la nutrition humaine et animale. La quantité journalière recommandée est de 15 mg pour un adulte et de 10 mg pour un enfant. D'un point de vue physiologique, et sans que la toxicité puisse entrer en jeu, il apparaît surtout que la quantité de zinc tolérable dans l'eau est rapidement limitée par le goût désagréable des sels de zinc (au-dessous de 5 à 10 mg/l) [48,58].

Le décret 89/3 fixe la norme pour le zinc à 5 mg/l et il faut savoir que ce métal peut contenir 1 % de cadmium [61].

Bien que l'homme peut ingérer des quantités importantes de zinc mais, trop de zinc peut provoquer des problèmes de santé comme des crampes d'estomac, des vomissements, de l'anémie,.....pouvant aller jusqu'à l'endommagement du pancréas et la perturbation du métabolisme des protéines [62].

**Cadmium (Cd):** d'une façon générale, les eaux ne contiennent que quelques microgrammes de cadmium par litre. Il peut être entraîné dans l'eau potable par dissolution à partir de certaines canalisations galvanisées ou en matières plastiques [61].

L'ingestion quotidienne d'une dose supérieure au mg est susceptible d'entraîner une intoxication. Le cadmium s'accumule principalement dans le foie et dans les reins sous forme de metallothionine. Sa toxicité relativement élevée avec effet cumulatif s'accompagne de troubles rénaux, d'altérations osseuses et d'hypertension artérielle [58,60].

**Cuivre (Cu):** biologiquement, ce métal joue un rôle important dans différents métabolismes (coenzymes et métalloprotéines) et dans la synthèse de l'hémoglobine. Les besoins quotidiens d'un adulte sont estimés à 2 mg. Ce métal provient habituellement dans l'eau potable de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/l), la directive de conseil des communautés européennes préconise un niveau guide de 3 mg/l après 12 heures de stagnation dans les canalisations. Il convient d'éviter un séjour trop long de l'eau en présence du cuivre [58].

**II.4.3.2. Les Anti-oxydants :** les amines aromatiques sont des sensibilisants et certaines sont cancérogènes. Les phénols sont corrosifs et toxiques par contact cutané, les composés à longues chaînes alkyles sont moins nocifs que ceux à chaînes courtes. Le lessivage des composés phénolique liés aux antioxydants dans l'eau potable peut entraîner un goût et odeur désagréables car si cette est traitée par le chlore, des chlorophénols peuvent apparaître, à l'origine de mauvaises goûts c'est la raison pour la quelle la CEE fixe une limite de 0.5  $\mu\text{g/l}$  [3, 45,61].

**II.4.3.3. Les Charges :** incorporées dans la matière plastique, la plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas. Les dangers qu'elles présentent apparaissent au moment de leur incorporation dans la résine, ou lors d'opérations d'usinage. L'inhalation des poussières dégagées a un effet sur l'appareil pulmonaire [45].

**II.4.3.4. Les Pigments et les colorants :** les composés à base de plomb sont des produits nocifs à effet cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestif, sanguin et sur les reins. Les chromates sont allergisants et irritants pour la peau, les voies respiratoires et peuvent avoir un rôle dans l'apparition de certains cancers du poumon [45].

**II.4.3.5. Les Lubrifiants :** on utilise le plus souvent des dérivés solides ou liquides de la chimie des corps gras d'origine animale ou végétale ainsi que certains polymères de faible masse moléculaire. 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 [63].

# *Chapitre III*

***NOTIONS GENERALES SUR LES  
CANALISATIONS EN MATIERES  
PLASTIQUES***

## CHAPITRE III :

### NOTIONS GENERALES SUR LES CANALISATIONS EN MATIERES PLASTIQUES

#### **III.1. INTRODUCTION**

L'eau potable est une eau qui est apte à être utilisée par l'être humain. Il n'est désormais plus suffisant de s'inquiéter de produire une eau de bonne qualité.

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 et donc sur la santé humaine [64,65].

#### **III.2. CANALISATIONS EN MATIERES PLASTIQUES DESTINEES À L'ADDITION D'EAU POTABLE**

Dans le monde entier, les tubes en matières plastiques gagnent de plus en plus de parts de marché pour les canalisations destinées au transport et à la distribution d'eau potable. Cette tendance reflète le développement des matières plastiques, l'amélioration de la connaissance de leurs propriétés et l'exploitation conséquente des avantages qu'elles offrent par rapport aux autres matériaux [8].

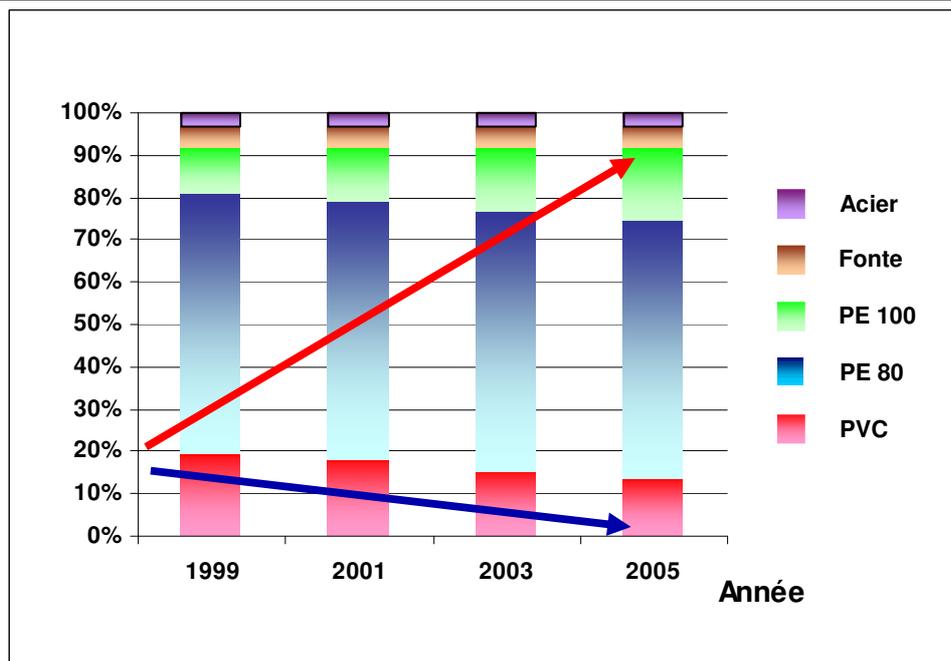
Le PVC a été la première matière plastique à être utilisée pour la fabrication de tubes destinés au transport de l'eau. Ce matériau a ainsi conquis d'importantes parts de marché grâce à ses propriétés, son faible coût, son faible poids et à la simplicité des techniques de pose et de raccordement [8].

L'utilisation du polyéthylène (PE) pour le transport des fluides s'est aujourd'hui largement généralisée au niveau mondial. Ses caractéristiques chimiques et physiques en ont fait un matériau de choix pour les réseaux d'adduction et de distribution d'eau potable. Le type de PE servant à fabriquer les conduites d'eau pression est appelé "haute densité", d'où l'appellation PEHD (ou HDPE en anglais) [31,64]

Par rapport aux autres matériaux, les tuyaux en PEHD présentent les principaux avantages suivants [8] :

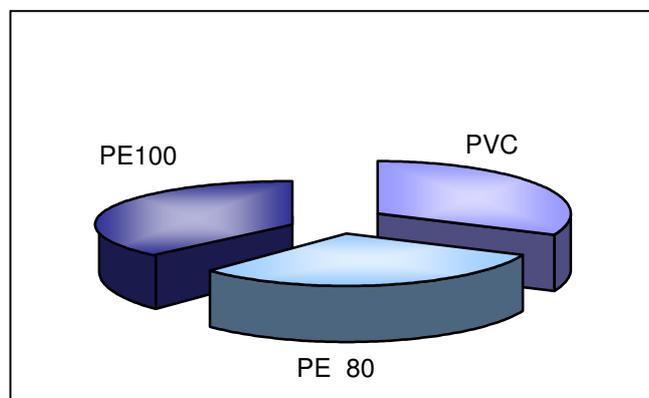
- Très peu de raccords à faire dans les petits diamètres (production en grande longueur) , zéro fuites, temps de pose diminué, facilité de mise en œuvre.
- Coût faible de transport et de manutention.
- Facilité de manutention et de pose grâce à son faible poids et sa flexibilité
- Résistance aux chocs largement supérieure au PVC.
- Résistance à la pression et aux mouvements de terrain.

Au final, c'est un matériau dont les propriétés en termes de résistance et de souplesse permettent une facilité de mise en œuvre et une durabilité supérieure au PVC [8].



**Figure III.1 :** Situation et tendance en Europe [66]

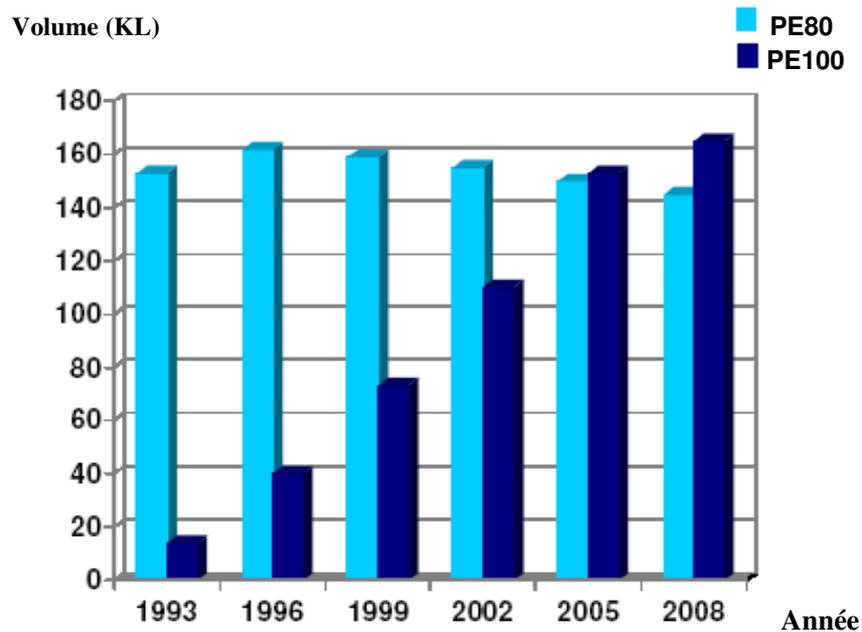
Le polyéthylène a constitué plus de 65% des matériaux utilisés pour l'adduction d'eau potable en Europe en 2005 comme le montre la figure III.1., avec une augmentation d'utilisation par rapport au PVC qui ne présente que moins de 20 % d'utilisation avec une décroissance remarquable [66].



**Figure III.2 :** Répartition du marché européen des canalisations en plastiques en 2005 [66].

Le marché tuyaux en PVC et polyéthylène pour l'eau potable en Europe à été estimé à 505 KL pour l'année 2005. Comme le montre la figure III.2, le polyéthylène est plus utilisé que le PVC [66].

Les projections de l'évolution mondiale des matériaux des tuyaux sur les prochaines années pour l'alimentation en eau potable et l'abandon de l'amiante-ciment (union européenne, depuis 2005) montrent que, au moins pour les réseaux jusqu'au diamètre 400 mm, les matériaux utilisés pour les tubes seront le PEHD, le PVC, et la fonte ductile avec une prédominance pour le PEHD [8].



**Figure III.3.** Tubes PEHD pour eau potable, Consommation en PE80 et PE100 en Europe de l'Ouest [8].

La consommation des tubes en polyéthylène en Europe de l'ouest a augmenté ces dernières années environ 140 KT pour le PEHD80 et 160 KL pour le PEHD100, comme le montre la figure III.3 [ 8 ].

Actuellement, en Europe le PE 100 s'est imposé comme le matériau de référence pour les applications suivantes, le transport de gaz, l'adduction d'eau, la réhabilitation des tuyauteries défectueuses.

Les interactions entre l'eau et les matériaux du réseau de distribution, c'est-à-dire le contenant, peuvent être à l'origine de la dégradation de la qualité de l'eau distribuée. Il faut noter que les tuyauteries en 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, teinturiers, industrie de chimie organique.....etc) [65].

En effet, les matières plastiques sont pour certaines perméables à ces produits organiques qui migrent alors en phase gazeuse ou liquide à travers la paroi des tuyaux. Outre les risques de contamination chimique de la qualité de l'eau, ces contaminants constituent parfois, suivant leur biodégradabilité, des nutriments pour la flore bactérienne [65].

### III.3. FACTEURS PHYSICOCHIMIQUES INFLUENÇANT LA QUALITE DE L'EAU

Le réseau de distribution de l'eau potable est souvent décrit comme un véritable réacteur où l'eau et son contenant (conduite,.....) sont le siège d'interactions physico-chimiques.

Les conditions qui contrôlent l'évolution de la qualité de l'eau dans le réseau sont complexes et ont fait l'objet ces dernières années d'une recherche approfondie.

Une bonne connaissance des facteurs qui peuvent influencer la qualité de l'eau dans les réseaux est indispensable afin d'éviter d'éventuels problèmes [65].

Les principaux facteurs qui peuvent affecter la qualité de l'eau sont [65] :

**III.3.1. Le pH et la minéralisation :** Dans le réseau, le pH et la minéralisation sont importants pour le contrôle de la corrosion, l'agressivité de l'eau. Le pH peut varier le long de la distribution du fait d'une évolution de la concentration de CO<sub>2</sub> dissous, ou bien parce que l'eau traitée n'était pas forcément à l'équilibre calcocarbonique en sortie de la station, et cela va influencer l'interaction canalisation- eau.

**III.3.2. La température :** La température des eaux peut varier de plusieurs degrés pendant le transit en réseau. Les variations de température saisonnières peuvent affecter les eaux. Une température élevée donne des goûts ou des odeurs désagréables. De plus, elle accélère la plupart des réactions dans le réseau.

**III.3.3. L'oxygène dissout :** De l'état de saturation à l'entrée du réseau, l'oxygène dissout peut considérablement diminuer en cours de distribution avec des réactions d'oxydation ou une prolifération bactérienne. Toute baisse de la teneur en oxygène dissout détectée sur le réseau peut être interprétée comme un signe de croissance biologique.

**III.3.4. La turbidité :** Le paramètre turbidité est suivi tout particulièrement par les producteurs d'eau car il est aujourd'hui facile à mesurer en continu. Les colloïdes responsables de la turbidité peuvent protéger les bactéries des oxydants.

**III.3.5. L'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.

**III.3.6. Les matières organiques :** Source nutritive essentielle pour la prolifération bactérienne, le contenu en éléments organiques carbonés 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 en circulation.

#### **III.4. LA REGLEMENTATION SUR L'EAU DESTINEE A LA CONSOMMATION HUMAINE**

**L'arrêté de la communauté européenne du 29 mai 1997** modifié spécifié que les matériaux utilisés dans les systèmes de production ou de distribution et qui sont au contact de l'eau destinée à la consommation humaine ne doivent pas être susceptibles d'altérer la qualité de l'eau telle que définie dans l'annexe du décret 89/3 du 3 janvier modifié [67,68].

La qualité de l'eau distribuée est définie par sa conformité par rapport à des limites et références de qualité, communément appelées « normes ». Ces valeurs sont réglementées par le **décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001** relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exception des eaux minérales. ce texte reprend pour l'essentiel les dispositions de la directive européenne **98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998** relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Parmi les nouvelles dispositions on peut citer [1, 55,70] :

-Le passage de 63 paramètres de la qualité à 48 paramètres.

-Le durcissement de certaines normes de qualité.

-Possibilité de réaliser des contrôles de la qualité de l'eau au robinet du consommateur.

- L'annexe I-1 détaille les limites fixes de la qualité que doivent impérativement respecter les eaux destinées à la consommation humaine.

En matière de qualité de l'eau distribuée, les objectifs doivent bien sûr être les mêmes dans tous les services : assurer en permanence au consommateur une eau conforme à la réglementation sanitaire. Même si l'eau qui y est introduite est parfaitement conforme, le réseau de distribution peut être à l'origine de non conformités (couleur, plomb, bactériologie...) [66,69].

Les eaux destinées à la consommation humaine doivent remplir trois conditions [1,55,70] :

- Elles ne doivent pas contenir un nombre ou une concentration de micro-organismes, de parasites ou toutes autres substances constituant un danger potentiel pour la santé des personnes.

- Elles doivent être conformes aux limites de qualité.

-Elles doivent satisfaire à des références de qualité (valeurs indicatives d'une bonne qualité mais dont le non ponctuel n'engendre pas de risque pour la santé).

La circulaire **DGS/94-9 du 25 janvier 1994** précise que « les matériaux peuvent influencer de manière significative, la qualité de l'eau livrée au consommateur ». Certains incidents trouvent leur origine dans les insuffisances de conception de mise en œuvre ou d'entretien des installations de distribution et de traitement, les difficultés sont très souvent la conséquence d'un choix de matériau inadapté à la qualité des eaux distribuées ou d'une mise en œuvre défectueuse [71].

L'altération des matériaux, résultant d'une migration plus ou moins rapide des substances qui les composent peut entraîner au niveau de l'eau un certain nombre de désordres, tels une modification des qualités organoleptiques. Une détérioration de la qualité microbiologique par une augmentation du nombre de germes et éventuellement un enrichissement progressif en substances toxiques ou indésirables, minérales ou organiques [71].

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 des traitements des équipements et des matériaux il faut prendre toutes les mesures nécessaire pour que les équipements et les 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 qu'ils ne réduisent pas, directement ou indirectement la protection de la santé humaine » [50].

Dans le cas des matériaux de type organique, les travaux de normalisation, les méthodes d'essai ont progressé rapidement du fait de l'expérience déjà acquise par les distributeurs d'eau, les fabricants de matériaux organiques et les autorités sanitaires, pour aboutir en **1996** à trois normes **AFNOR** expérimentales définies dans la circulaire **DGS/96-155 du 1<sup>er</sup> mars 1996**, ces normes consistent à réaliser [67,71] :

- Des essais de « criblage rapide » permettant notamment dévaluer les effets du matériau sur la qualité organoleptique des eaux distribuées.
- Des essais biologiques basés sur un test de cytotoxique.
- Des essais dits de « criblage fin » permettant de mesurer la migration éventuelle de micropolluants organiques et minéraux.

Les dispositions de la directive n°90/128/CEE relative aux matériaux et objets en matières plastiques destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires (incluent l'eau) prévoient des valeurs limites de migration globale de 10 mg par décimètre carré de surface du matériau [77].

Pour faciliter l'application de l'arrêté du 29 mai 1997, la circulaire DGS/N°99-217 du 12 avril 1999 relative aux matériaux utilisés dans la distribution d'eau destinée à la consommation humaine précise les modalités de l'évaluation de l'effet des matériaux sur la qualité de l'eau. Cette évaluation est réalisée dans le cadre d'attestation de conformité sanitaire (ACS) [67,73].

### III.5. INTERACTION MATIERES PLASTIQUES –EAU POTABLE

On désigne sous le terme général « matière plastique » un composé complexe formé d'un ou plusieurs polymères auxquels sont ajoutés divers adjuvants (stabilisant, lubrifiant, pigment,.....).

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais on a souvent les idées moins claires en ce qui concerne les matériaux polymères car ces effets peuvent se manifester de façon plus subtile et à long terme [2,74].

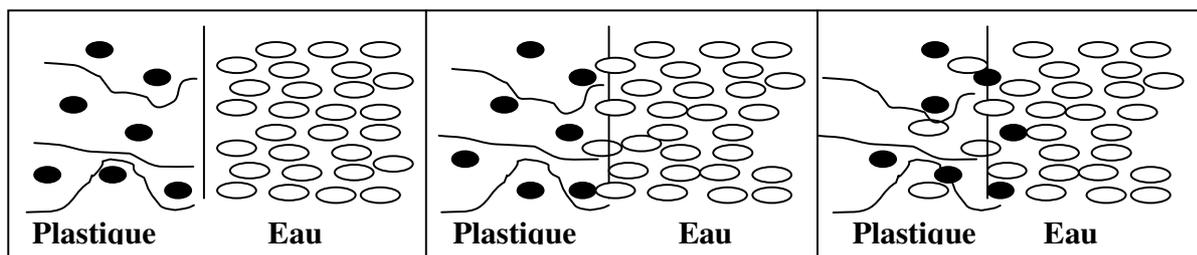
A titre exemple, en cas d'absorption d'eau par la matière plastique surtout dans le cas d'immersion, on peut observer l'extraction des adjuvants comme les plastifiants ou bien les stabilisants qui peut contribuer à raccourcir considérablement les durées de vie [73].

Lors du contact de l'eau potable avec les canalisations de la distribution des interactions qui sont classées en deux types peuvent avoir lieu [75].

- La migration ou transfert des constituants de la canalisation vers l'eau au cours de la distribution.
- Des interactions dues à la perméabilité de la canalisation aux gaz qui entrent dans la constitution du sol.
- 

#### III.5.1. phénomène 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. 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 [6,75].



a : contact

b : pénétration

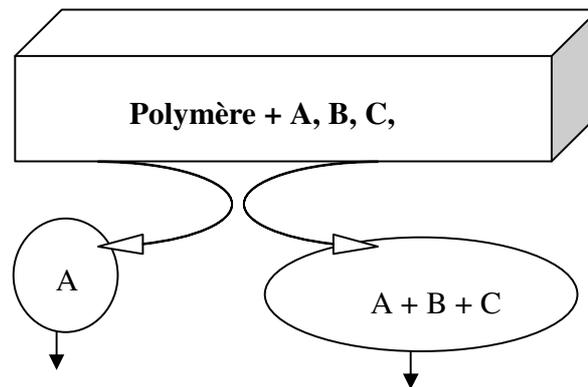
c : migration

- : Adjuvant du plastique susceptible de contaminer l'eau
- : Constituant d'eau

**Figure III.4** : Représentation schématique de la migration des adjuvants du plastique [6,75].

La définition 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 migrations [6,75].

- a) **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.
- b) **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.



Migration spécifique de A  
Critère toxicologique

Migration globale  
Critère d'altération de la qualité de l'eau  
Critère toxicologique indirect

**Figure III.5** : Migration spécifique et migration globale [6,75].

### III.5.2. les paramètres influençant la migration des additifs

Les facteurs pouvant influencer la migration sont résumés comme suit [75] :

- ❖ 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, stabilisant) ou le milieu au contact.
- ❖ La compatibilité de la matière plastique (polymère et additifs) avec la nature de l'eau
- ❖ Les conditions opératoires

### III. 5.3. Essais de migration :

La norme européenne ISO-8795 spécifie une méthode de détermination de la migration des constituants extraits des tubes, raccords et assemblages en matières plastiques utilisables pour le transport de l'eau destinée à la consommation humaine, de l'eau brute utilisée pour la production d'eau potable, les déterminations organoleptiques et microbiologiques ne sont pas comprises [76].

Les éprouvettes sont soumises à un repos et à un prélavage à l'eau potable pendant une durée spécifiée, elles sont ensuite remplies du liquide d'essai, à une température spécifiée et maintenues pendant une série spécifiée de périodes de migration. Le liquide de migration est ensuite analysé pour estimer tout constituant qui a pu migrer [76].

Pour étudier la migration dans l'eau potable, sept liquides d'essais sont envisagés selon la norme ISO 8795-2001 [76] :

❖ **Essai 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 ont le PH 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.

❖ **Essai 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 ISO 3696 - 1995 [76,77].

Les essais doivent être effectués avec des produits chimiques définis utilisés, soit seuls, soit en mélange et aussi représentatifs que possible de l'action des produits étudiés sur le plastique concerné.

La détermination de la variation de masse et d'aspect se fait immédiatement avant immersion, après retrait du liquide d'essai et après séchage [78].

### **III.6. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES CANALISATIONS A BASE DE PVC ET PEHD**

Lacheen et al. [57] ont étudié les facteurs ayant une influence sur la libération du plomb et du fer de certaines canalisations égyptiennes d'eau potable. Le principal objectif de cette étude a été d'évaluer l'effet du temps de stagnation, de l'âge des tuyaux des matériaux qui les constituent, et des paramètres de la qualité d'eau tels que le pH, l'alcalinité, sur la masse libérée à partir de différents types de conduites d'eau à savoir, PVC, PP et en fer galvanisé. Les principales conclusions sont :

- La libération du plomb et du fer augmente dans le cas de tous les tuyaux à faible pH.
- Alcalinité et pH élevé diminuent la libération du plomb et du fer à partir des tuyaux âgés.
- En général, les tuyaux en fer galvanisés sont les plus touchés par les paramètres de qualité de l'eau et donnent la libération de fer la plus élevée.
- Les tuyaux en PVC donnent une migration plus élevée.

Lahtola et al [79] ont étudié comment les matériaux des canalisations peuvent modifier l'efficacité des UV et du chlore de la désinfection dans l'eau et les biofilms. Cette étude a été réalisée avec deux types de matériaux, le cuivre et le polyéthylène à une échelle pilote de réseau de distribution d'eau. Le chlore a diminué d'une manière effective le nombre de bactéries dans l'eau et les biofilms des tubes en polyéthylène. Dans l'eau de sortie des tuyaux en cuivre, l'effet de la chloration a été le plus faible. La flore microbienne a augmenté au niveau d'avant la chloration en quelques jours dans les biofilms présents dans les tubes en cuivre. Le résultat signifie que les tubes en cuivre exigent une quantité plus élevée de chlore que les tuyaux en plastique pour réaliser une bonne désinfection.

Hassinen et al [80] ont étudié la détérioration des canalisations en polyéthylène exposées à l'eau chlorée. Les tuyaux en PEHD ont été exposés à l'eau chlorée à des températures élevées. Les matériaux ont été stabilisés avec des phénols et des phosphites. L'induction d'oxydation mesurée par DSC a montré que le système de stabilisation chimique est rapidement consommé par l'action de l'eau chlorée. La chromatographie d'exclusion stérique a montré que la dégradation des polymères est strictement limitée à la surface immédiate de la paroi intérieure et le taux de croissance de la couche de polymère dégradée a été constant.

Hem [81] a montré que la qualité de l'eau en contact avec des tuyaux en plastique, des revêtements de surface ou d'autres matériaux peut être affectée par la migration des constituants.

Al- Malack et al [82] ont étudié l'effet des paramètres de la qualité de l'eau sur la migration du chlorure de vinyle monomère (CVM) du PVC non plastifié. Ils ont utilisé des tuyaux de 33 cm de long dans différentes conditions. La concentration de CVM dans l'eau a été évaluée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse. Une concentration de CVM supérieure à 2,5 ppb a été détectée après 30 jours d'exposition à 45 °C. La température de l'eau n'a pas d'incidence sur la migration de CVM à moins qu'il ne soit porté à des températures élevées c-à-d plus de 45 °C. Le total des solides dissous et le pH de l'eau ont un effet sur la libération de CVM à partir de ces mêmes tuyaux.

Skjevraak et al [83] ont étudié les composés organiques volatils (COV) à l'intérieur du biofilm naturel de conduites en PEHD. Les canalisations ont été alimentées avec de l'eau de lac et de l'eau traitée du réseau de distribution. Les résultats ont permis d'identifier toute une gamme de composés volatils dans le biofilm, y compris des cyanobactéries et des algues, et des produits de dégradation des antioxydants.

Lehtola et al [84] ont étudié les changements qui se produisent dans la qualité de l'eau et la formation de biofilm dans un système pilote de distribution d'eau constitué de tuyaux en cuivre et en polyéthylène. Ils ont constaté que :

- Les nouveaux tubes en plastique libèrent du phosphore.
- Les tuyaux en cuivre réduisent la flore microbienne dans l'eau pendant les 200 premiers jours, cette dernière augmente au delà.
- La formation de biofilm a été plus lente dans les tuyaux en cuivre que dans les tuyaux en plastique
- Il y a des différences dans la structure de la communauté microbienne qui constitue les biofilms..

Hiem & al [85] ont étudié l'effet sur l'odeur de la libération des composés chimiques, de la formation de trihalométhane (THM) et la demande en chlore libre dans l'eau en contact avec les canalisations en PEHD et en PVC chloré. Les résultats ont montré que, pour un temps de séjour de 72-96 heures la concentration de carbone organique total (COT) augmente. Les échantillons d'eau en contact avec le PEHD produisent plus de COT que ceux exposés au PVC chloré. Les composés chimiques identifiés dans les lixiviats provenant des tuyaux en PEHD incluent spécifiquement des cétones, des phénols et des hydrocarbures. Les données indiquent que la libération de ces composés a modifié l'odeur de l'eau. Le THM n'a pas été détecté dans l'eau chlorée exposée à ces tuyauteries. Les résultats confirment la capacité des matériaux synthétiques à affecter la qualité de l'eau potable.

El- Jasser [86] a évalué l'impact de l'âge des tuyaux sur l'efficacité du chlore. Trois cent deux sections de canalisations de tailles différentes et huit différents matériaux de tuyauteries ont été collectés et testés. Les résultats ont montré que la durée de service a une influence négative dans le cas du PVC et du PEHD

Ando et Soyoto [87] ont étudié la migration du CVM dans l'eau potable et examiné sa réaction avec les chlorures. Ils ont remarqué que la quantité de 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 chlorocétique.

Les tuyaux en PVC et en fer sont affectés par les dépôts de manganèse à l'intérieur d'un système de distribution d'eau potable qui se traduit par la présence d'eau noire liée au manganèse qui subit le cycle biogéochimique. Cerrato & al [88] ont montré que les concentrations totales en fer étaient plus élevées dans l'eau provenant des tuyaux en fer. Par contre les échantillons d'eau provenant des tuyaux en PVC présentent une concentration total en Mn plus grande et une eau plus noire que celle obtenue à partir de tuyaux en fer. Les tuyaux en PVC contiennent une mince surface blanche et brune observée au microscope électronique à balayage. La couche brune était en contact avec l'eau contient 6% en poids de Mn, elle se détache facilement des conduites sous l'action de l'eau qui coule à l'intérieur. Cette étude montre que les interactions entre l'eau et les différents matériaux utilisés pour son transport peuvent entraîner des altérations qui affectent la qualité finale livrée aux consommateurs.

Skjevraak et al [3] ont étudié la migration des composés organiques volatiles (COV) à partir des canalisations en PEHD, PEX et PVC dans l'eau potable. L'odeur de l'eau en contact de ces tuyaux a été évaluée en fonction du nombre seuil quantitatif odeur concept. Ils ont trouvé que le 2,4-tertiobutyle qui est un produit de dégradation connu des antioxydants est le produit de migration le plus important à partir des tuyaux en PEHD.

- En outre, des esters, des aldéhydes, des cétones, des hydrocarbures aromatiques et des terpenoïdes ont été identifiés comme des produits de migration provenant des tuyaux en PEHD.
- Le test de l'eau de cinq des sept marques des tuyaux en PEHD a montré un nombre seuil d'odeur égale à 4 fois plus et donc l'odeur est significative.
- Les COV identifiés dans le test de l'eau provenant des tuyaux en PEX sont principalement constitués par des composés oxygénés.
- Dans le cas des tuyaux en PVC, de faibles concentrations de COV ont été détectées ce qui signifie une faible odeur.

Al-Malack et al [59-89] ont étudié la migration du plomb, à partir des tuyaux en PVC non plastifié dans l'eau potable. Les résultats ont montré que le PH de l'eau, la température, le taux de solides dissous et le temps de circulation de l'eau ont un effet sur la migration du plomb, de l'étain et d'autres métaux liés aux stabilisants comme le calcium, le cadmium, et le baryum. D'autre part, l'exposition aux rayons UV favorise la migration du plomb, de l'étain et des autres stabilisants. Al-Malack a aussi étudié l'effet de l'exposition directe au rayonnement solaire sur la migration du chlorure de vinyle monomère (CVM) à partir des canalisations en PVC non plastifié dans l'eau. La concentration du CVM dans l'eau a été évaluée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, une concentration de 2,5 µg/l a été détectée après 30 jours d'exposition à la lumière directe du soleil.

Les dépôts de manganèse dans les tuyaux de distribution peuvent altérer la qualité de l'eau et engendrer une réduction du diamètre des canalisations. Ces problèmes se produisent lorsque les résidus de manganèse dans l'eau s'oxydent pour former un précipité noir qui se dépose dans tout le système de distribution [90].

Murdoch et Smith [90] ont réalisé une étude sur l'interaction d'une bactérie oxydant le manganèse présent dans le biofilm sur la surface des canalisations en PEHD et en PVC. Après deux semaines, la formation de micronodules de manganèse a été observée au sein du biofilm. Ces micronodules ont un diamètre de 10 µm en moyenne et la plupart ont un trou central d'environ 2µm.

Arvin & al [91] ont combiné les données de la diffusion dans l'eau potable des additifs organiques de quatre types de canalisations en polyéthylène nouvellement installé. Différentes structures de produits chimiques organiques ont été identifiées dans les extraits d'eau au moyen de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La plupart d'entre eux présente une structure de base commune caractérisée par un noyau phénolique généralement substitué par des groupes alkyles en positions 2 et 6 sur le cycle aromatique.

La matière première non transformée a été également analysée afin de voir l'origine de ces produits. Les résultats ont montré que la présence de ces produits est liée aux impuretés ou aux sous produits de type phénolique utilisés comme antioxydants dans la production des canalisations.

Les canalisations en matière plastiques sont aussi utilisées pour le transport de l'eau chaude. Le PEHD réticulé est un matériau utilisé à cet effet. La durée de vie du polyéthylène non stabilisé varie de quelques mois dans l'eau chaude (30-40 °C), à deux ans dans l'eau froide (0-10°C). Hssanpour & Khoylou [92] ont mélangé le polyéthylène avec différents types de stabilisants afin d'augmenter sa durabilité. Différentes conditions opératoires ont été utilisées. Les résultats obtenus ont montré que certaines formulations ont donné une meilleure résistance lors du vieillissement thermique dans l'eau chaude.

La durée de vie des tuyaux en matières plastiques et les facteurs l'influençant a fait l'objet d'un intérêt considérable. Nagy et al [93] ont comparé deux antioxydants phénoliques afin de déterminer leur stabilité hydrolytique. Le Hostanox (H010) et le Hostanox (H03) sont hydrolysés en solution et les produits de réaction ont été identifiés. L'efficacité des deux additifs a été vérifiée par plusieurs cycles d'extrusion. Les échantillons ont été stockés dans l'eau pendant un an afin de déterminer leur hydrolyse. Les résultats montrent que le Hostanox (H010) est plus performant au cours de la transformation que le (H03). D'autre part, ce dernier résiste mieux à l'effet des conditions hydrolytiques, sa stabilité est plus grande. Les réactions d'hydrolyse provoquent la division en plusieurs groupes alkyles de la molécule d'origine et la diminution de l'efficacité de stabilisation à 80 °C.

Lahtola et al [94] ont étudié les effets de la vitesse d'écoulement sur la formation du biofilm et la concentration des bactéries dans l'eau qui s'écoule dans les tuyaux en cuivre et en plastique (polyéthylène). La formation de biofilms a augmenté avec la vitesse d'écoulement de l'eau. L'augmentation de la flore microbienne et le contenu de l'ATP est plus marqué dans les tubes en PE que dans les tuyaux en cuivre. Cela a été considéré comme une augmentation de la consommation des nutriments dans le système microbien des canalisations, et indique que le transfert de masse des éléments nutritifs a un rôle majeur dans la croissance des biofilms.

Les organoétain sont des composés organiques utilisés principalement comme stabilisants dans le polychlorure de vinyle (PVC). Certains ont été détectés dans l'eau provenant des maisons et des entreprises desservies par les tuyaux en PVC. Des composés organiques tels que le triméthyl et trééthylène sont bien connus comme neurotoxiques. La toxicité des mono et dialkyl étain n'est pas bien définie [95].

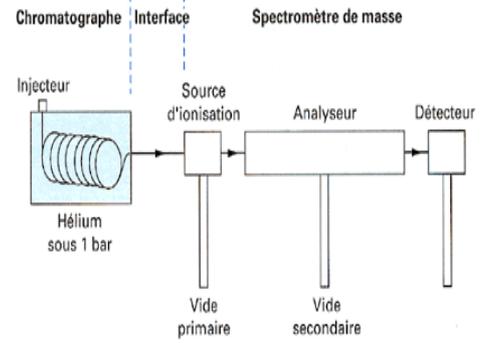
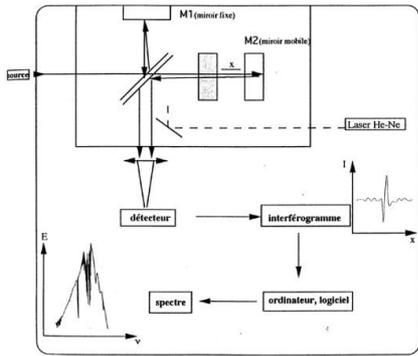
Une étude a été faite par Rudel et al [96] sur la conservation de l'eau du réseau aseptisée en sachets plastiques souples pendant un an à différentes températures. Après extraction liquide-liquide par le dichlorométhane, les composés organiques en solution ont été identifiés par CG/SM. Des micropolluants organiques apparaissent régulièrement dans la plupart des échantillons: ce sont essentiellement des dérivés d'antioxydants phénoliques, des additifs de fabrication de matières plastiques, des dérivés aliphatiques et phtaliques. Ces résultats montrent que de nombreuses migrations d'additifs non volatils se produisent à partir du matériau vers l'eau.

Rozental et al [97] ont étudié le vieillissement de tuyaux en polyéthylène transportant de l'eau désinfectée par le dioxyde de chlore (DOC). Le vieillissement en présence d'eau désinfectée par l'eau de javel a été également abordé. L'étude se limite à des profils de concentration de l'antioxydant tels qu'ils peuvent être établis à partir de mesures du temps d'induction à l'oxydation sur des couches minces prélevées à des distances connues de la surface de contact polyéthylène-eau. Quelques résultats d'essais mécaniques de traction sont aussi rapportés. Deux groupes d'échantillons ont été étudiés: les uns ayant subi un vieillissement accéléré isotherme (à 20 ou 40°C) en présence de fortes concentrations de désinfectant, les autres ayant subi un vieillissement naturel (jusqu'à 18 ans) sur leur site d'exploitation. Les résultats se résument comme suit: le DOC attaque l'antioxydant et le polyéthylène, dans une couche superficielle qui croît avec le temps et la concentration de DOC jusqu'à une épaisseur quasi asymptotique d'un millimètre; l'attaque du PE se traduit par l'apparition d'une couche superficielle oxydée d'épaisseur 100-200  $\mu\text{m}$  et par une fragilisation du polymère. L'eau de javel HClO présente une attaque de l'antioxydant apparemment plus lente que le DOC; toutefois, des investigations sont en cours afin de déterminer s'il s'agit des mêmes mécanismes réactionnels. Les résultats conduisent à proposer un modèle cinétique dans lequel l'attaque du matériau par le DOC est gouvernée par la diffusion de ce dernier. Dans les conditions de vieillissement naturel, la perte d'antioxydant par migration au travers de l'interface polyéthylène-air (ou polyéthylène-terre) a été prise en compte

Whelton et Dietrich [98] ont identifié les conditions de vieillissement avec l'eau chlorée qui permettent de réduire les variations dans la chimie de la solution et la sorption d'eau et également d'interpréter le changement chimique et physique du polyéthylène haute densité au cours de 20 semaines (388h) d'immersion. Sur dix conditions l'essai, trois conditions d'alcalinité à une concentration de 50 ppm de  $\text{CaCO}_3$  à un pH de 6,5 et à température de 23 °C et 37°C sont les plus efficaces. Ces trois conditions exposées à pH stable, le chlore libre, et la concentration de l'alcalinité durant 20 semaines d'immersion du PEHD à 72 h le vieillissement de la solution change. Le PEHD est régulièrement caractérisé par calorimétrie différentielle à balayage, analyse thermogravimétrique, analyse de l'humidité et la spectroscopie optique et infrarouge. La formation d'une bande carbonyle a été détectée ainsi que la sorption d'eau dans le PEHD. Le vieillissement de la solution et la sorption d'eau devraient être intégrés dans le protocole de vieillissement accéléré et considérés aussi dans la caractérisation des tuyaux âgés (vieillis) de d'adduction l'eau potable.

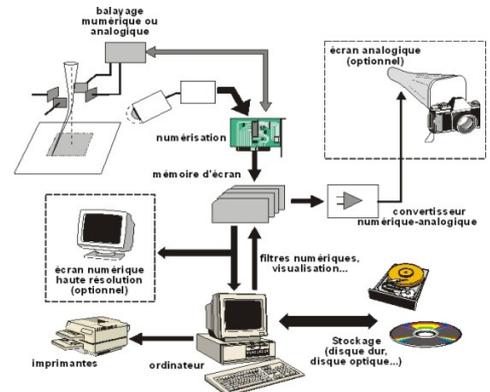
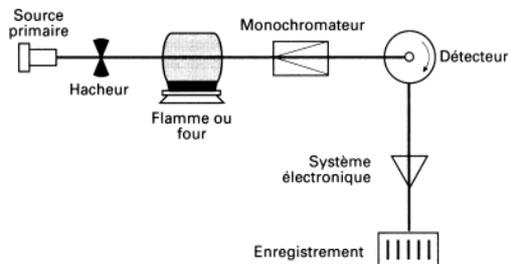
**III.7. CONCLUSION**

Tous les travaux cités ont montré que des interactions ont lieu entre les canalisations et l'eau transportée. Toutefois, la réglementation stipule que lorsqu'elles sont utilisées dans les conditions pour lesquelles elles ont été conçues, les canalisations en matières plastiques en contact avec l'eau potable ou susceptibles d'entrer en contact avec elle, ne doivent ni constituer un risque de toxicité, ni favoriser la croissance microbienne, ni engendrer des odeurs ou des goûts désagréables, une turbidité ou un changement de couleur de l'eau. Les concentrations en produits chimiques ou agents biologiques extraits des matières en contact avec l'eau potable, de même que les valeurs des facteurs organoleptiques, physico-chimiques et les substances toxiques ne doivent pas dépasser les limites maximales recommandées.



# Chapitre IV

## TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEES



## CHAPITRE IV :

### TECHNIQUES D'ANALYSES UTILISEES

#### IV.1. INTRODUCTION

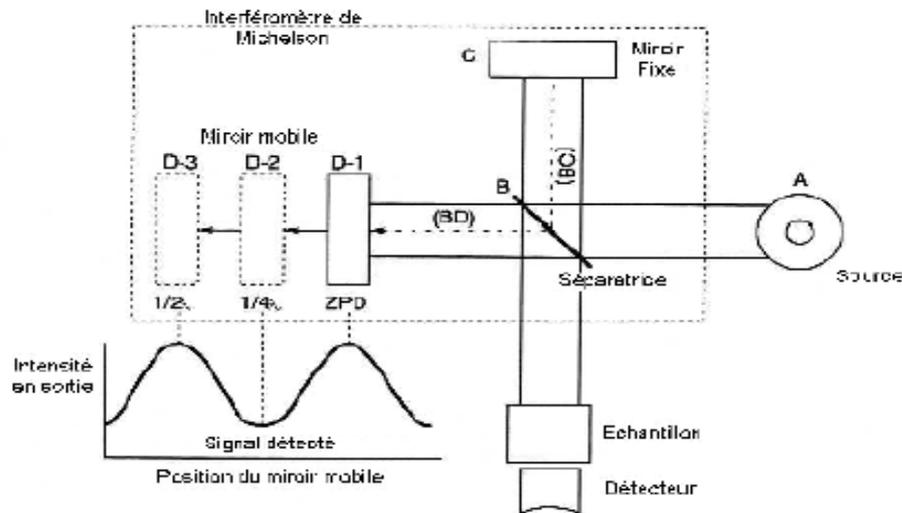
L'analyse d'éléments à l'état de traces concerne des secteurs d'activité aussi variés que les technologies de pointe, les domaines de la santé, des produits de consommation alimentaire, des fluides biologiques, de l'environnement (eau, sol, air,...), la géochimie.....La demande la plus communément formulée consiste en la détermination de la teneur globale en un ou plusieurs éléments dans des matrices de toutes natures, de toutes origines [99]. Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des éléments présents dans les canalisations étudiées sont décrites.

#### IV.2. SEPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Au début des années 50, des astronomes ont mis au point la spectroscopie par transformée de Fourier afin d'étudier le spectre infrarouge des étoiles lointaines. C'est uniquement l'utilisation de la transformation de Fourier qui a permis d'extraire les signaux extrêmement faibles du bruit de l'environnement. La première application chimique remonte au début des années 60. la technique à transformée de Fourier est un développement ultérieur de la spectroscopie IR grâce aux possibilités des techniques informatique modernes d'enregistrement et de traitement de grandes quantités de données. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé [100,101].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (2,5- 25  $\mu\text{m}$ ), correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption [102 ?103].

La figure IV.1. Décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [104]. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [105].



**Figure IV.1 :** Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [104].

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme. C'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [105,106].

### IV.3. SEPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

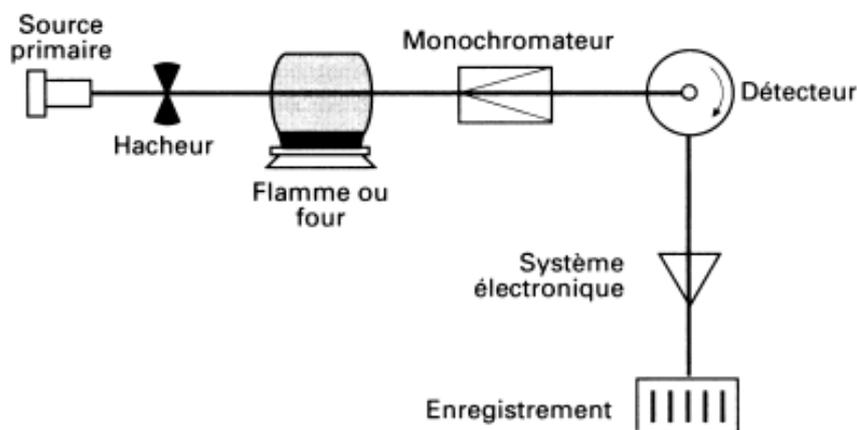
Parmi toutes les techniques disponibles à ce jour pour l'analyse minérale des éléments en solution, la plus répandue est la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). La SAA est une méthode basée sur l'excitation des particules suite à l'absorption de l'énergie fournie par une lampe à cathode creuse. Cette méthode permet d'analyser et de détecter de l'ordre du microgramme ( $\mu\text{g}$ ) 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 .....[107,108].

La figure IV.2. présente le schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique qui est constitué de [109] :

- Une source de lumière qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde  $\lambda_0$ .
- Un système pour moduler le rayonnement provenant de la source
- Un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental
- Un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde  $\lambda_0$
- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

A côté de ces éléments essentiels, nous trouvons l'un ou l'autre complément suivant le degré de perfectionnement de l'appareil. Il peut s'agir [109] :

- 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.2.** - Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [110].

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui est capable à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportions suffisantes pour utiliser la technique d'absorption [106].

#### IV.4. COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-SPECTROMETRIE DE MASSE

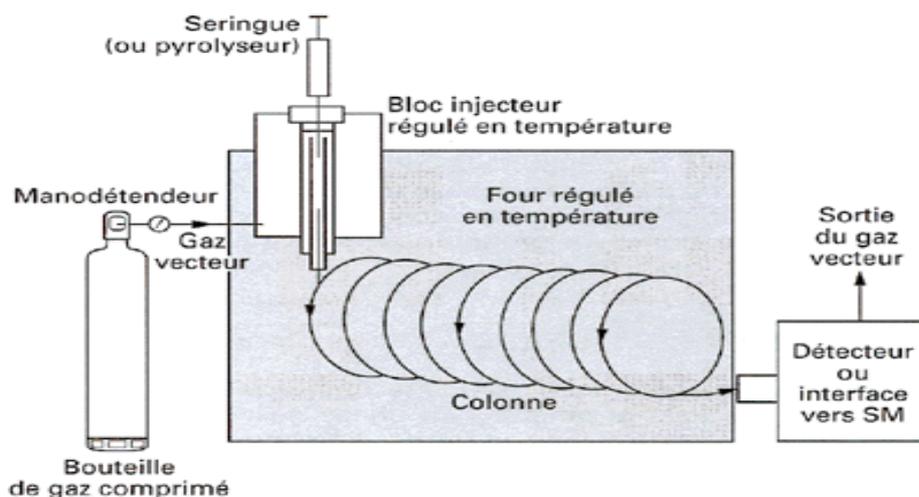
En raison de sa capacité à détecter de très grandes quantités de substances, le spectrométrie de masse est utilisée comme détecteur en chromatographie en phase gazeuse (CPG). Bien entendu, les échantillons élués par CPG peuvent être collectés puis analysés individuellement par spectrométrie de masse. Aujourd'hui, le couplage CG/SM est une méthode standard en chimie organique et est un des plus puissants outils d'identification de l'instrumentation analytique. Grâce à sa sélectivité et sa sensibilité, cette technique connaît un développement croissant dans la recherche scientifique [111,112].

##### IV.4.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire est une méthode de séparation des composés susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle consiste à faire migrer les composants d'un mélange à travers une colonne, en modifiant, thermiquement le rapport d'affinité des produits à séparer entre la phase stationnaire de la colonne et le gaz vecteur [118].

La chromatographie consiste à séparer les produits à analyser en les déposant sur une phase stationnaire 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 [112].

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 [112].



**Figure IV.3.** Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse [112]

Un chromatographe (Figure IV.3.) est composé de trois éléments principaux, un injecteur, une colonne dans une enceinte régulée 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 régulée 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 [112,113].

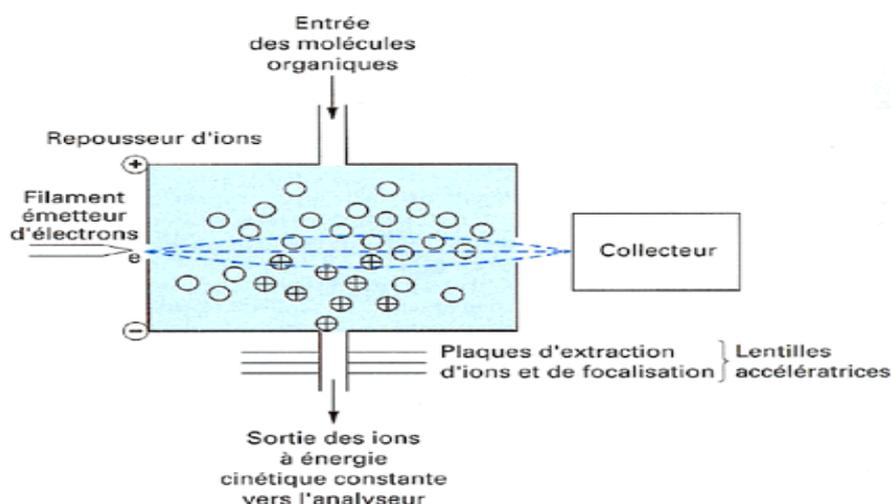
- les détecteurs à ionisation de flamme (FID).
- les cataromètres (détecteur de conductivité thermique, les détecteurs à capture d'électrons).

#### IV.4.2. Spectrométrie 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 [112,113].

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse basée sur la réactivité des ions organiques en phase gazeuse et le spectromètre est un analyseur d'ions en fonction de leur masse. Parmi toutes les techniques d'ionisation, l'impact électronique et l'ionisation chimique sont les plus couramment employés dans le couplage CG/ SM. L'identification des molécules qui se fait à partir de leur spectre de masse est basée sur leur ionisation et leur fragmentations qui sont elles même directement liées à leur stabilité énergétique [112,113].

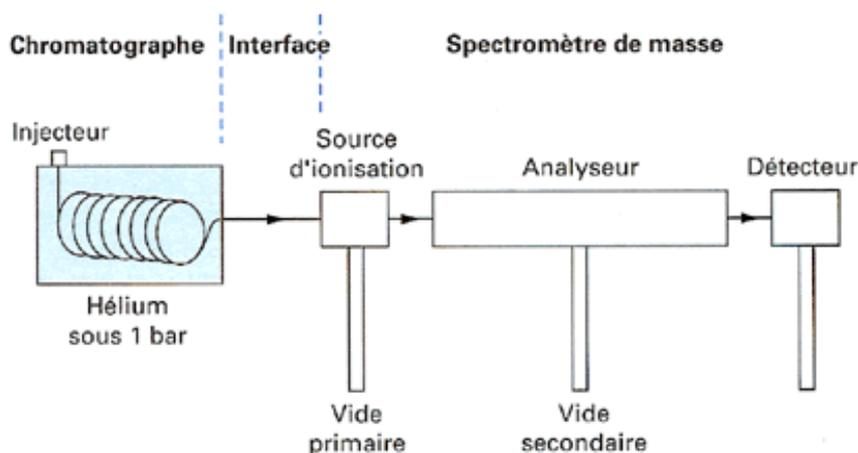
Le SM est constitué de trois éléments principaux [112,114] : une source d'ionisation, un analyseur de masse, un détecteur d'ions. A cet ensemble, un micro-ordinateur est associé pour l'acquisition des données et leur traitement ultérieur. Le schéma de principe de la source d'ionisation est illustré par la figure IV.4.



**Figure IV.4.** Schéma de principe de la source d'ionisation d'un spectromètre de masse [112].

#### IV.4.3. Couplage CG/SM

Un couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse (figure IV.5) consiste à réaliser un appareillage ou une méthodologie analytique, permettant de réunir en série plusieurs sous-ensembles traversés successivement par les échantillons à analyser [115].



**Figure IV. 5** .Schéma de fonctionnement d'un couplage Chromatographe gazeux / Spectromètre de masse [114].

La CG/SM permet d'obtenir, dans le cas des polymères, en se basant sur l'ensemble des produits détectés et identifiés par SM les informations suivantes [116] :

- Un chromatogramme pour l'identification du polymère analysé (à partir de la CG) et à partir de l'exploitation des spectres de masse ;
- Les branchements, les nœuds de réticulation et les substitutions latérales des chaînes polymères ;
- Les séquences des copolymères et les modifications induites par les systèmes de polymérisation ;
- Les additifs et les impuretés présentes dans les matériaux.
- Les séquences d'enchaînement des motifs monomères ;

## IV.5. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou « Scanning Electron Microscopy » (SEM) occupe une position privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner sur l'échantillon non seulement des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [117,118].

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives [118,119].

### IV.5.1. Principe

Cette technique est basée sur le principe des interactions électron-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse réémet certaines particules. Des détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire l'image de la surface de l'échantillon. Le MEB associé à tous ces périphériques, permet de recueillir des informations à caractères [119] :

- Cristallographique : taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions.
- Structurale : étude de l'organisation de la structure atomique.
- Morphologie : taille et forme de poudre ultrafine présence d'hétérogénéités

Le MEB permet d'observer la topographie de la surface d'un échantillon massif, en donnant aussi l'impression d'une vision en relief avec [117] :

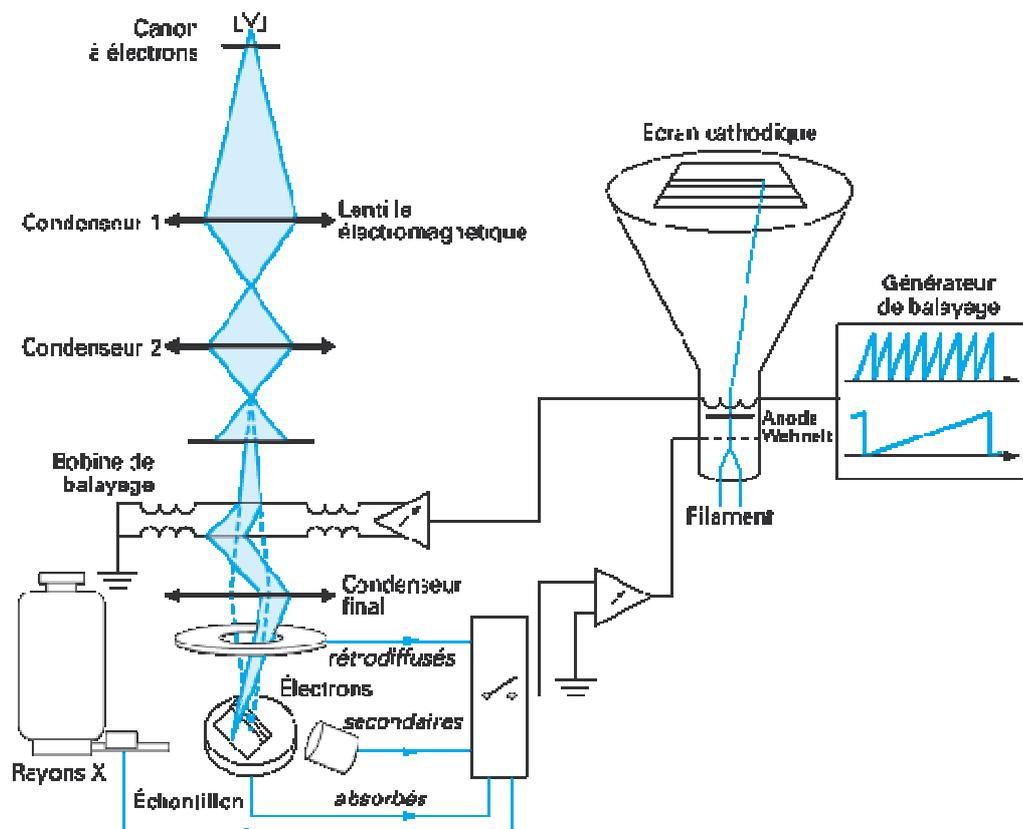
- un pouvoir de résolution latéral de l'ordre de 3 à 10 nm (et même voisin ou inférieur à 1 nm avec les sources d'électrons par émission de champ) ;
- un grandissement efficace de 10 000 à 40 000
- une profondeur de champ pouvant varier de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres maximal pour l'agrandissement.

Il permet également, à partir des autres types de contraste issus des interactions électrons-matière, d'obtenir des observations complémentaires (analytiques, magnétiques et électriques) sur la surface observée

Typiquement, comme le schématise la figure IV.5. Un microscope électronique à balayage est constitué de [117] :

- une colonne maintenue sous un vide suffisant (secondaire et éventuellement ionique au niveau du canon)
- une source d'électrons ;
- un dispositif de haute tension, accélérateur d'électrons
- un ensemble de lentilles électroniques (les condenseurs) destiné à former un pinceau fin et intense ;
- un condenseur final (appelé généralement « objectif ») et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser sur la surface à examiner un fin pinceau d'électrons presque parallèle ;
- un dispositif de déflection piloté par un générateur de balayage ;
- un platine porte-objet mobile
- un détecteur d'électrons (principalement secondaires) et un dispositif d'amplification du signal, rapide et à faible bruit ;
- un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

On y adjoint souvent un détecteur d'électrons rétrodiffusés et un détecteur de rayons X, plus rarement un détecteur d'électrons absorbés et un détecteur de photons de cathodoluminescence



**Figure IV.6 :** Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [117].

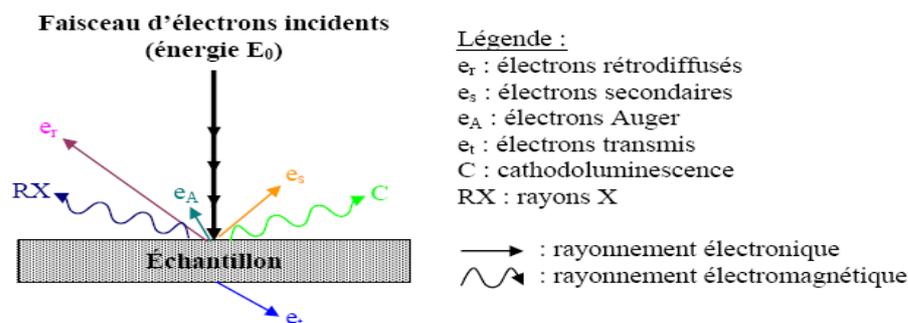
### IV.5.2. Rappels sur les interactions électron - matière

Lorsqu'un faisceau électronique d'énergie  $E_0$  pénètre dans un échantillon solide (figure IV.7), il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (le rayonnement de freinage) [120].

Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire. Par simulation numérique, suivant une méthode de Monte Carlo qui modélise les chocs aléatoires de l'électron incident avec les atomes de la cible, il est possible de visualiser des exemples de ces trajectoires.

Ces interactions conduisent globalement aux émissions suivantes [120]:

- Une émission **électronique rétrodiffusée**, constituée d'électrons primaires qui, après avoir subi un certain nombre de chocs élastiques avec les noyaux atomiques et inélastiques avec les électrons orbitaux, retrouvent la surface et ressortent de la cible (avec une énergie plus ou moins proche de  $E_0$ ).
- Une émission **électronique secondaire**, de faible énergie (typiquement de l'ordre de 10 eV) : celle-ci résulte soit de l'émergence d'électrons primaires très fortement ralentis par des chocs inélastiques, soit plus généralement de l'éjection d'électrons (principalement de valence) arrachés aux atomes par ionisation.
- Une émission d'**électrons Auger**, due à un mécanisme de désexcitation Auger après ionisation et constituée d'électrons d'énergie caractéristique (c'est-à-dire caractéristique de l'élément chimique excité).
- Un courant d'**électrons absorbés**, principalement constitué des électrons primaires qui ne se sont pas échappés et qui sont généralement évacués vers la masse ; mais aussi de courant induit dans les semi-conducteurs. Ce courant absorbé est à l'origine des phénomènes de charges dans les isolants.
- Une émission de photons très énergétiques (**rayons X**). Ils forment, d'une part, un spectre continu issu du freinage (*Bremsstrahlung*) des électrons incidents dans le champ électrique du noyau et, d'autre part, une émission caractéristique de chaque espèce d'atomes présents, issue de leur ionisation par les électrons incidents.



**Figure IV.7.** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [120].

### **IV.5.3. Préparation des échantillons**

L'un des avantages du MEB est une préparation d'échantillons relativement facile. Dans la plupart des cas, l'objet est collé ou vissé à un support conducteur. On observe alors ses surfaces externes, colorées au préalable si besoin est. Dans le MEB conventionnel, un contact est établi avec le support par une peinture contenant de l'argent colloïdal ou du noir de carbone. La surface à observer peut être rendue conductrice par évaporation d'une fine couche d'or ou de carbone [120].

### **IV.5.4. MEB muni d'un EDS (Energy dispersive spectrometry)**

Répondant aux caractéristiques propres au MEB, il permet à la fois une bonne image et une analyse assez riche.

L'EDS permet des analyses qualitatives très rapides et grâce à la longue histoire du développement des programmes de déconvolution exigés par la piètre résolution en énergie des SiLi, les mesures quantitatives peuvent être aussi bonnes que sur une microsonde, tant qu'il n'y a pas de superposition de raies entre un majeur et une trace. Le MEB peut par ailleurs être équipé d'un EDS, et devient alors plus ou moins une microsonde [121].

### **IV.5.5. Protocole d'une microanalyse X (EDS sur MEB)**

L'ordre des opérations est le suivant [121].

- 1) Mise en place de l'objet.
- 2) Obtention d'une image MEB.
- 3) Positionnement de la diode et paramètres d'analyse.
- 4) Choix de la plage analysée.
- 5) Acquisition du spectre.
- 6) Identification des éléments présents.
- 7) Calcul des concentrations.

# *Chapitre V*

***PRODUITS UTILISES ET  
METHODOLOGIE EXPERIMENTALE***

## CHAPITRE V :

### PRODUITS UTILISÉS ET MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

#### V.1. PRODUITS UTILISÉS

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
PEHD	Polyéthylène haute densité	$\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)_n\text{---}$	FINATHENE 3802 Blue	ATOFINA (Belgique)	Granules noirs
PVC	Polychlorure de vinyle	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	SE-950	Shintech (USA)	Poudre blanche
Charge	Carbonate de calcium	$\text{CaCO}_3$	C 115 S	Gran bianco carrara S.R.L (Italie)	Poudre blanche
Stabilisant Lubrifiant	Complexe de Sulfate de plomb, stéarate de plomb et de calcium	---	STABILOX EP 1028	Reagens Deutschland GmbH (Allemagne)	Granules
Lubrifiant	Acide Stéarique	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{16}\text{---COOH}$	---	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Poudre blanche
Pigment	Noir de carbone	---	N330 (HAF)	---	Poudre noire

#### V.2 MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION

##### V.2.1. Principe

Les étapes suivantes sont appliquées selon la norme ISO 8795 [76] :

**Repos :** les éprouvettes sont remplies avec de l'eau potable, obturées avec du papier aluminium et laissées reposer pendant 24 heures. Après cette période, l'eau est vidée et les éprouvettes prélevées.

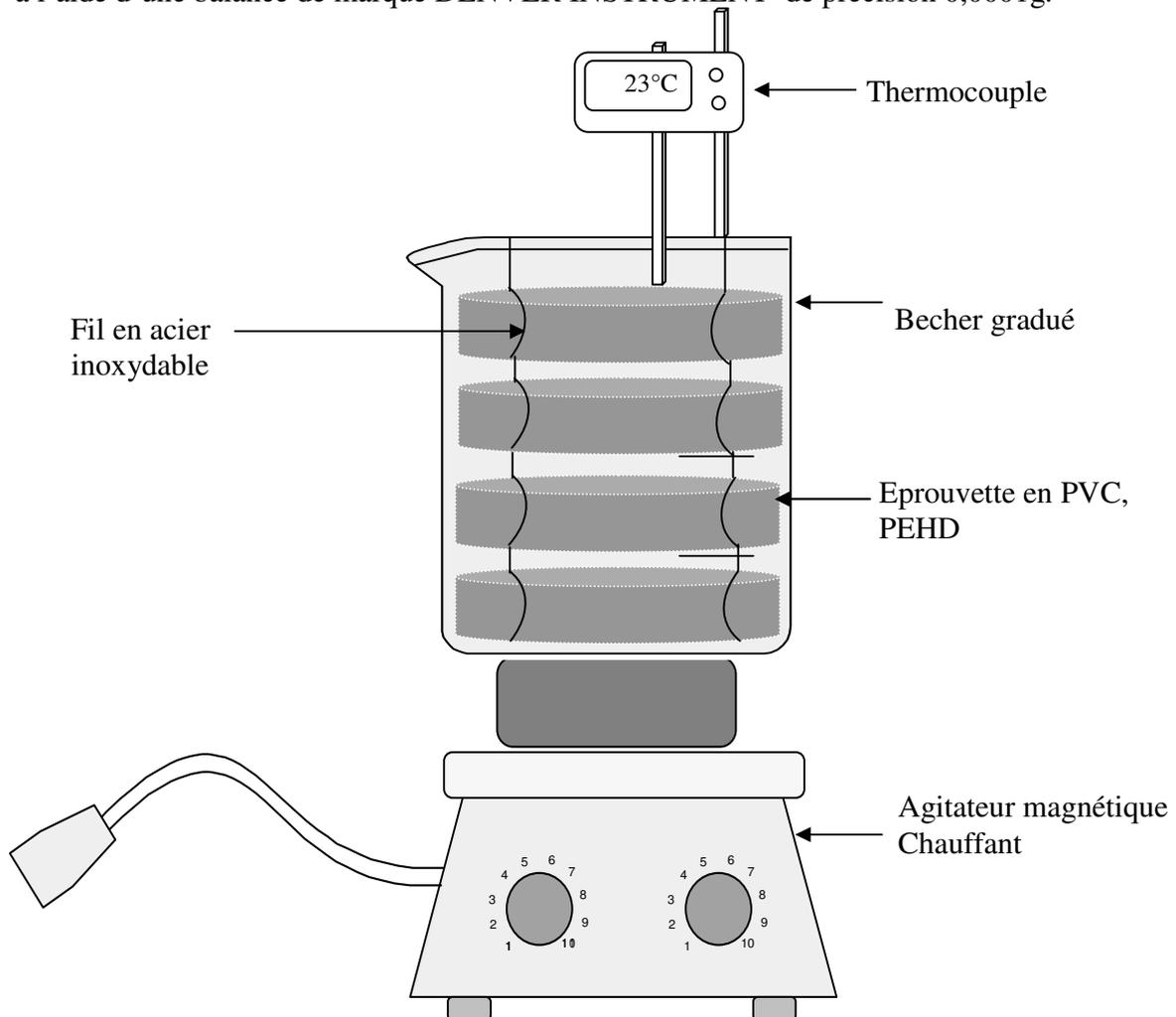
**Le prélavage :** l'éprouvette est reliée à une source d'eau potable de telle sorte que la surface à essayer soit entièrement immergée, pendant 60 s la circulation d'eau est arrêtée et l'éprouvette est rincée avec l'eau distillée.

**L'essai de migration :** les éprouvettes sont immergées dans le liquide d'essai spécifié, dans un récipient à la température et une période spécifiés. A la fin de l'essai, le liquide de migration est recueilli dans un récipient approprié et laissé refroidir à la température ambiante.

**Analyse des constituants :** les analyses requises sont effectuées sur le liquide de migration à l'aide de méthodes analytiques appropriées, et les substances extraites sont déterminées.

### V.2.2. Mode opératoire [76]

Les tubes de PVC et de PEHD, de diamètre 63 mm, ont été découpés en anneaux (éprouvettes) de 2 cm de hauteur, prélevés avec de l'eau potable. Dix anneaux sont immergés dans un volume de liquide d'essai de 1,5l pendant 10 jours [77,78]. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration est donné dans la figure V.1. Les prélèvements d'eau sont effectués chaque 72 heures et chaque prélèvement est constitué de 375 ml de liquide de migration. Une éprouvette est prélevée chaque jour. Elle est pesée avant et après immersion dans le liquide d'essai et après séchage total à l'aide d'une balance de marque DENVER INSTRUMENT de précision 0,0001g.



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

### V.2.3. Liquides d'essais utilisés

Les essais de migration sont effectués sans agitation à deux températures [76]:

#### **A (23 ± 2) °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)  $\leq 0,2\text{ mg/l}$  ;
- ❖ Eau acidulée, c'est une eau distillée, ajustée à pH (4,5 ± 0,1), avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ;
- ❖ Eau alcaline, c'est une eau distillée, ajustée à pH (11 ± 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 ± 0,1), avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ;
- ❖ Eau acidulée chlorée, c'est une eau distillée, ajustée à pH (4,5 ± 0,1), avec une solution tampon de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), et une teneur en chlore actif de (1± 0,2) mg/l ;
- ❖ Eau chlorée, c'est une eau distillée, à une teneur en chlore actif de (1± 0,2) mg/l ;

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

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

### V.2.4. Mesure de la variation de masse des éprouvettes :

La mesure de la variation de masse des éprouvettes est effectuée dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des éprouvettes avec les milieux liquides utilisés. L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps a été suivie. Elle est calculée selon la relation suivante [122,123]:

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = [(m_t - m_0) / m_0] * 100 \dots \dots \dots \text{(V.1)}$$

$m_t$  : masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse soit constante.

$m_0$  : masse de l'éprouvette avant l'immersion dans le milieu liquide.

### V.2.5. Mesure de la variation du taux d'humidité des éprouvettes

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui donne des informations sur le comportement des éprouvettes vis-à-vis du milieu liquide au contact. Elle est calculée selon la relation suivante :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = [(m_1 - m_t) / m_t] * 100 \dots \dots \dots \text{(V.2)}$$

$m_1$ : masse de l'éprouvette avant prélevée au temps t après essuyage.

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

#### V.3.1. Spectroscopie infrarouge a 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.3.1.1 Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est de marque SHIMADZU 1800 IR relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques sont réalisés.

##### V.3.1.2 Mode opératoire

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

Les films de PVC et PEHD sont préparés de la manière suivante [124]:

- 0,2g d'éprouvette de PVC sont dissous dans 7 à 10 ml de tétrahydrofurane (THF). Après dissolution complète, 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 est ensuite décollé et analysé.
- 0,15g d'éprouvette de PEHD sont dissous dans 7 à 10 ml de xylène à une température environ de 120°C, après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur support en verre que l'on introduit en étuve pendant 24 heures à une température de 40°C. Le film noir et mince est ensuite décollé et analysé.

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.

#### V.3.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG /MS

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier la nature des matières organiques dans les liquides de migration et d'identifier les additifs résiduels présents dans les éprouvettes de PEHD pour cela, les protocoles suivants ont été appliqués :

##### V.3.2.1. Analyse des additifs dans les éprouvettes

La préparation de l'échantillon en vue de son analyse a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [125].

Le solide (0.2g de l'éprouvette PEHD) à extraire est placé dans une cartouche d'extraction. Le solvant (chloroforme), contenu dans le ballon, est porté à ébullition par un chauffe-ballon, ce qui le transfère dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée d'extraction est fixée à 8 heures. Le solvant d'extraction est prélevé, stocké dans un flacon en verre et concentré pour l'analyse.

### V.3.2.2. Analyse des additifs dans les liquides d'essais

Prélever 100 ml de liquide de migration dans une ampoule à décanter dans laquelle on ajoute 15 ml de chloroforme. La solution est agitée manuellement pendant 15 min. La phase organique est stockée dans un flacon en verre et la phase aqueuse subit à nouveau une extraction avec 15 ml de chloroforme. Les deux fractions organiques sont réunies, le volume de la solution est réduit à quelques ml par l'incubation des flacons dans l'étuve à 40°C. Les extraits concentrés sont conservés au frigo jusqu'à l'analyse [91].

### V.3.2.3. Matériel utilisé pour l'analyse CG/MS

L'appareil utilisé est de marque Perkin Elmer CLARUS. 500.

### V.3.2.4. Conditions d'analyse par CG/SM

L'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée dans les conditions suivantes :

- Volume d'injection : 1,0 µl (injection automatique) ;
- Gaz vecteur : Hélium ;
- Colonne utilisée ELITE-5 MS (longueur 30 m, diamètre 0.25 µm)
- Pression : 31 kPa ;
- Mode d'ionisation : Impact électronique
- Potentiel d'ionisation : 70 eV ;
- Intervalle de scan M/Z: 20 à 650 UMA;
- Température d'interface : 280 °C ;
- Température de programmation : Au début, 1 min à 45°C, puis montée de 5 °C jusqu'à 300°C et maintenue à 300 °C pendant 10 min.

### V.3.3. Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de liquides de migration ainsi que dans le plastique.

#### V.3.3.1. Matériel utilisé

- Le spectromètre utilisé pour l'analyse est de marque PHILIPS PU 9200X.

La préparation des solutions mères et des solutions filles nécessite l'utilisation de fioles de 5 ml.

#### V.3.3.2. Mode opératoire

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

- Peser une prise d'essai de 0,2 g de l'éprouvette (PVC ou bien PEHD) dans un creuset en porcelaine,
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches,
- Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique supra pur,
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 5 ml avec le même solvant.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ). Pour chaque éléments dosés, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée. Les courbes d'étalonnage obtenues sont données en annexe.

#### V.3.4. Analyse par microscope électronique à balayage

Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) est basé sur la focalisation d'un faisceau d'électrons déplacé ligne par ligne de façon à balayer une surface carrée ou rectangulaire de l'échantillon à identifier. Tous les signaux captés sont issus de l'interaction des électrons du faisceau incident avec les atomes de l'échantillon générant de nombreux phénomènes secondaires :

- Les électrons secondaires reconstruisent le contraste topographique ;
- Les électrons rétrodiffusés caractérisent le contraste chimique ;
- Les rayons X fournissent l'information sur la composition chimique élémentaire.

L'analyseur X couplé au microscope électronique à balayage permet d'identifier tous les éléments chimiques du carbone à l'uranium grâce à leurs raies d'émission caractéristiques (K, L, M).

##### V.3.4.1. Les échantillons sans minéralisation

Les échantillons sont coupés de façon à avoir une surface plane. Les dimensions des échantillons (longueur, largeur, diamètre), doivent être égales à celles du porte échantillon qui est de l'ordre de 10 mm, l'échantillon est collé sur le porte échantillon par la laque d'argent. Puis il subit une métallisation par une fine couche d'or avant l'analyse.

##### V.3.4.2. Les échantillons avec minéralisation

Peser une prise d'essai de 0,2 g de l'éprouvette dans un creuset en porcelaine, introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches puis effectuer l'analyse par le MEB-microanalyse X.

##### V.3.4.3 Matériel utilisé

Un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS de type QUANTA 400 a été utilisé. Il est équipé comme suit :

- Un détecteur d'électrons secondaires qui permet la visualisation de l'effet topographique des échantillons (morphologie).

-Un détecteur d'électrons rétrodiffusés qui permet d'obtenir des images en contraste de numéro atomique (contraste chimique), ce qui veut dire que plus un élément est lourd, plus il apparait à l'écran.

- Deux écrans vidéo permettent de visualiser les différentes émissions électroniques caractéristiques de la topographie et de la composition chimique des différentes zones de l'échantillon étudié.

-Un microanalyseur X EDA X, (détecteur à énergie dispersive).

### **V.3.5. EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO - CHIMIQUES DES ECHANTILLONS D'EAU PRELEVES**

Les paramètres physico - chimiques analysés sont les suivants :

#### **V.3.5.1. Mesure du pH**

La mesure des pH a été faite à l'aide d'un pH mètre de marque Hanna Instruments pH 211.

#### **V.3.5.2. Mesure de la conductivité**

La mesure de la conductivité a été faite à l'aide d'un conductimètre de marque Jenway 4310.

#### **V.3.5.3. Mesure de la turbidité**

On a mesuré la turbidité à l'aide d'un turbidimètre de marque HACH 2100N. La méthode est décrite en annexe A1.

#### **V.3.5.4. Dosage de l'ammonium**

On a procédé au dosage des ions ammoniums selon la norme ISO 7150 [126]. La méthode est décrite en annexe A2.

#### **V.3.5.5. Dosage des nitrites**

On a procédé au dosage des nitrites selon la norme ISO 5667 [127]. La méthode est décrite en annexe A3.

#### **V.3.5.6. Dosage des nitrates**

Le dosage des nitrates a été fait selon la norme ISO 7160 [128]. La méthode est décrite en annexe A4.

#### **V.3.5.7. Dosage des matières oxydables**

Le dosage des matières oxydables a été fait selon la norme T 90 – 050 [129]. La méthode est décrite en annexe A5.

#### **V.3.5.8. Dosage des chlorures**

Les chlorures ont été déterminés selon la norme T 90 – 014 [130]. La méthode est décrite en annexe A6.

# *Chapitre VI*

***ETUDE PRELIMINAIRE DES  
INTERACTIONS BASEE  
SUR LA VARIATION DE MASSE ET  
D'HUMIDITÉ***

---

## CHAPITRE VI :

### ETUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA VARIATION DE MASSE ET D'HUMIDITÉ

#### VI.1. INTRODUCTION

Après chaque prélèvement effectué sur les différents liquides d'essai, les éprouvettes de PVC et PEHD sont essuyées, puis pesées avant et après séchage. L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes  $[(m_t - m_0)/m_0] * 100$  et du taux de variation d'humidité (absorption d'eau)  $[(m_1 - m_t)/m_t] * 100$  en fonction du temps de contact (Jours) a été suivie.  $m_0$  représente la masse de l'éprouvette avant immersion dans le liquide d'essai (masse initiale),  $m_1$  représente la masse de l'éprouvette prélevée au temps  $t$  après essuyage,  $m_t$  représente la masse de l'éprouvette prélevée au temps  $t$  après essuyage et pesée jusqu'à poids constant [122,123].

L'intérêt de suivre l'évolution du taux de variation de masse réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents liquides d'essais et les éprouvettes. En effet, s'il y a augmentation du taux de variation de masse, il s'agit d'un gain, de masse, ce qui indique la pénétration du liquide d'essai dans les éprouvettes.

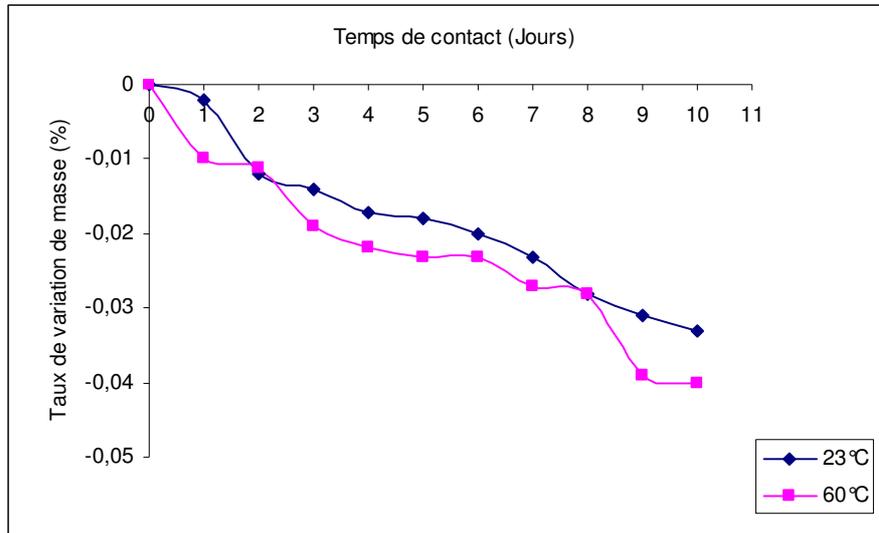
Au contraire, si le taux de variation de masse diminue, cela indique le passage d'une certaine quantité d'additifs vers les liquides d'essais.

#### VI.2. EVOLUTION DU TAUX DE VARIATION DE MASSE

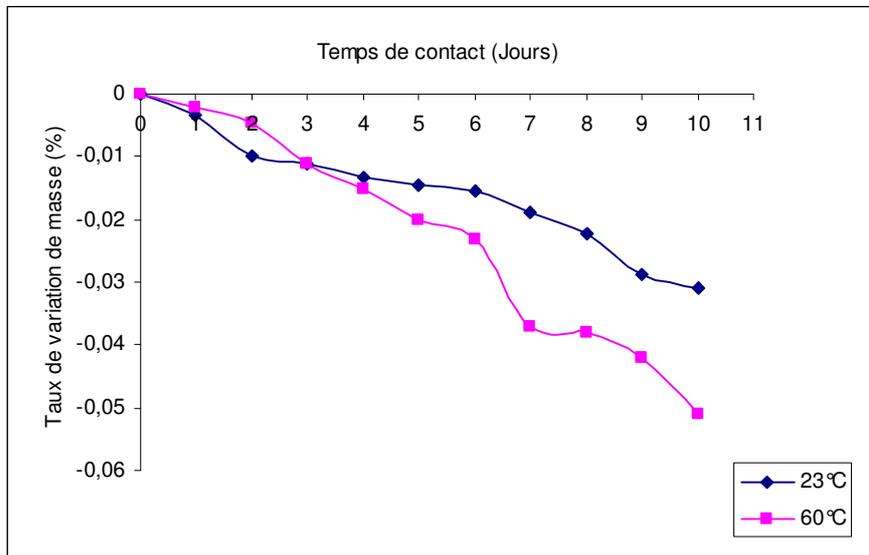
##### VI.2.1. Effet de la température

Les figures VI.1 et VI.2, illustrent, respectivement l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les éprouvettes de PEHD et de PVC mises en contact avec l'eau distillée à 23°C et à 60°C.

Ces courbes ont une allure décroissante avec un signe négatif, ce qui reflète le passage d'une certaine quantité d'additifs des éprouvettes vers le liquide d'essai. Il est à noter que la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée à 60°C qu'à 23 °C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de perte de masse des éprouvettes. Ce phénomène a déjà été observé dans les travaux de Atek [131] et de Boussoum [123]. Il est lié au fait que la température augmente la mobilité des composés de bas poids moléculaire, ce qui favorise leur passage dans le liquide d'essai.



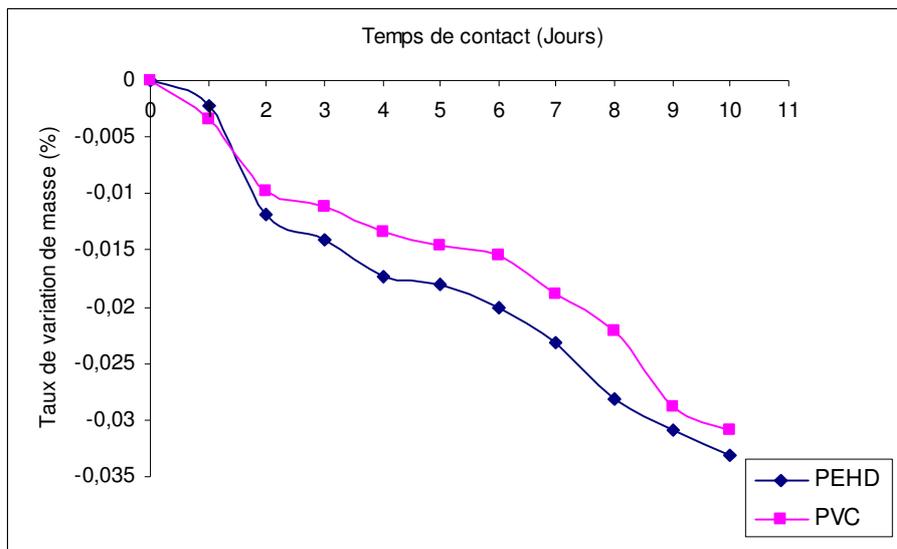
**Figure VI.1.** Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'eau distillée



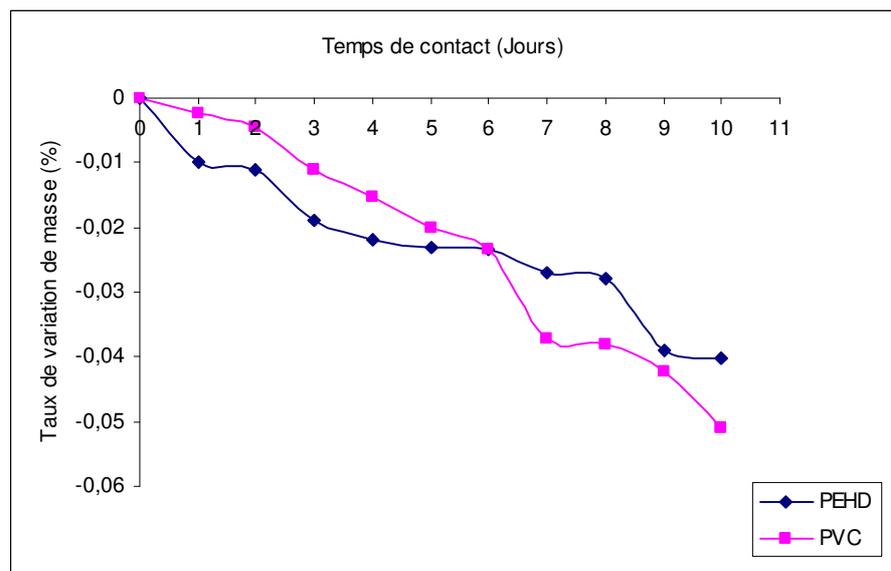
**Figure VI.2.** Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée

**VI.2.2. Effet de la nature du polymère**

Les figures VI.3 et VI.4, illustrent, respectivement l'influence de la nature du polymère sur l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les éprouvettes de PEHD et PVC mises en contact avec l'eau distillée à 23°C et à 60°C. À 23°C le taux de perte de masse est relativement plus important dans le cas de PEHD. Par contre, à 60°C, un écart notable est observé à partir du 6<sup>ème</sup> jour, ce qui revient à dire que les éprouvettes en PVC sont plus influencées par l'augmentation de la température du liquide d'essai.



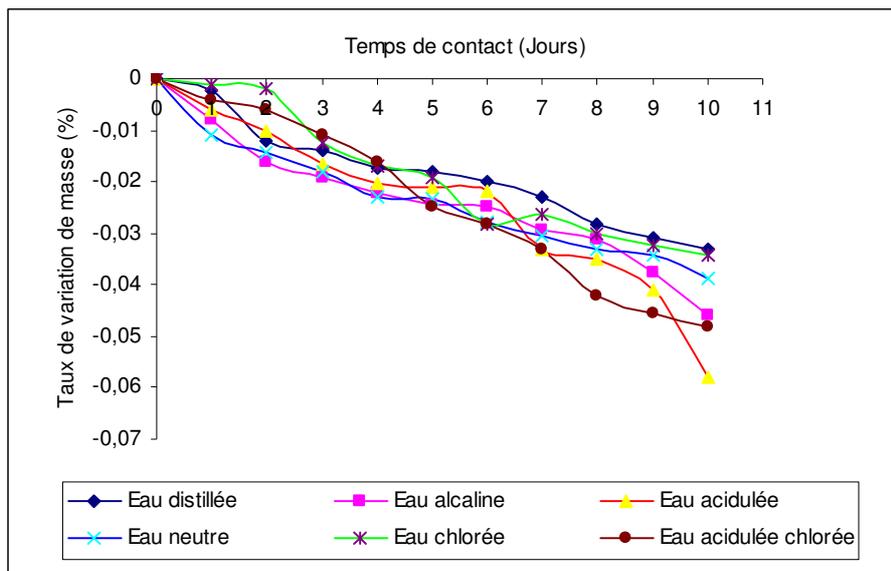
**Figure VI.3.** Taux de variation de masse des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 23°C.



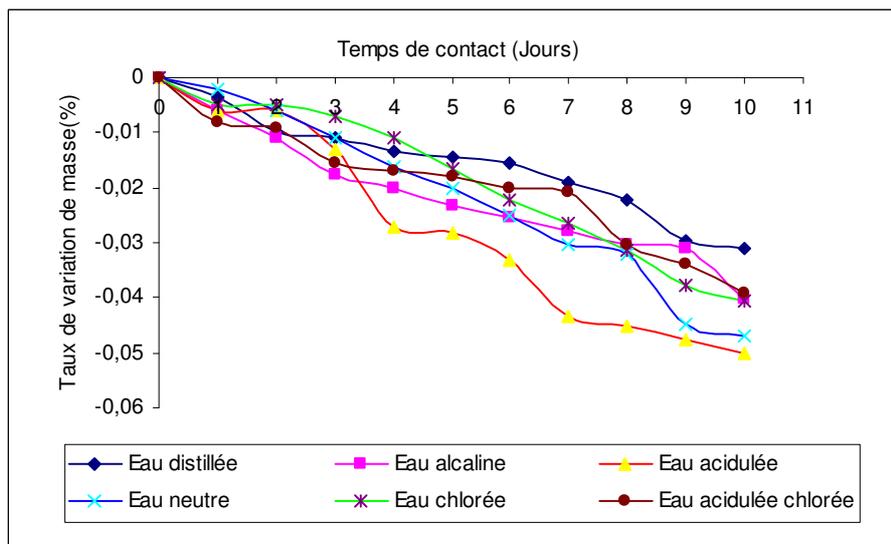
**Figure VI.4.** Taux de variation de masse des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 60°C.

### VI.2.3. Effet du liquide d'essai

Les figures VI.5 et VI.6, représentent l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les éprouvettes en PEHD et PVC mises en contact avec l'eau distillée, l'eau alcaline, l'eau acidulée, l'eau neutre, l'eau chlorée, et l'eau acidulée chlorée. Toutes les courbes sont décroissantes dans le cas des deux formulations. Cela revient à dire que la masse a diminué en fonction du temps. Cette perte de masse, bien que faible s'explique par le fait que les éprouvettes ont perdu une certaine quantité d'additifs en fonction de temps de contact avec les liquides d'essais.



**Figure VI.5.** Taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.

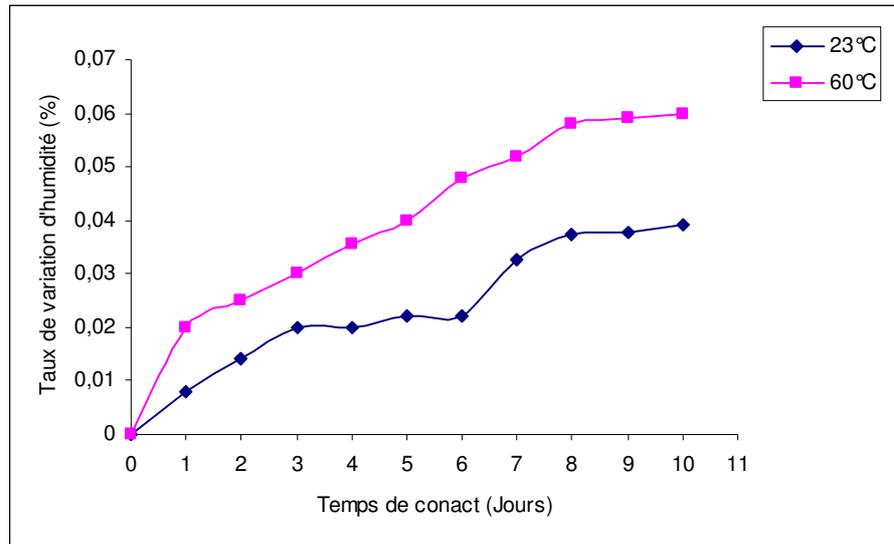


**Figure VI.6.** Taux de variation de masse des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.

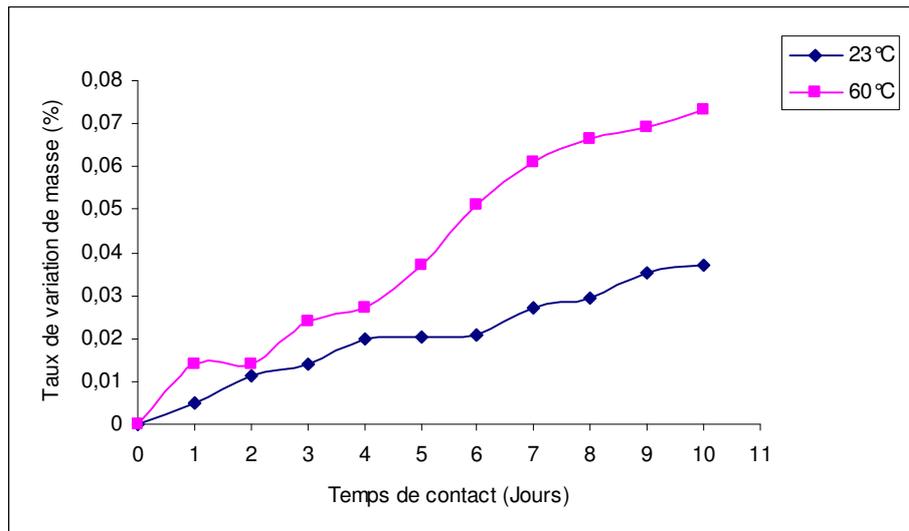
### VI.3. EVOLUTION DU TAUX D'HUMIDITÉ

#### VI.3.1. Effet de la température

Les figures VI.7 et VI.8, illustrent, respectivement, l'évolution du taux de variation d'humidité des éprouvettes de PEHD et PVC mises en contact avec l'eau distillée à 23°C et à 60°C. Toutes les courbes ont une allure croissante, ce qui reflète le passage du liquide d'essai vers les éprouvettes. Il est à noter que la cinétique d'augmentation est beaucoup plus marquée à 60°C qu'à 23°C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de pénétration du liquide d'essai dans les éprouvettes.



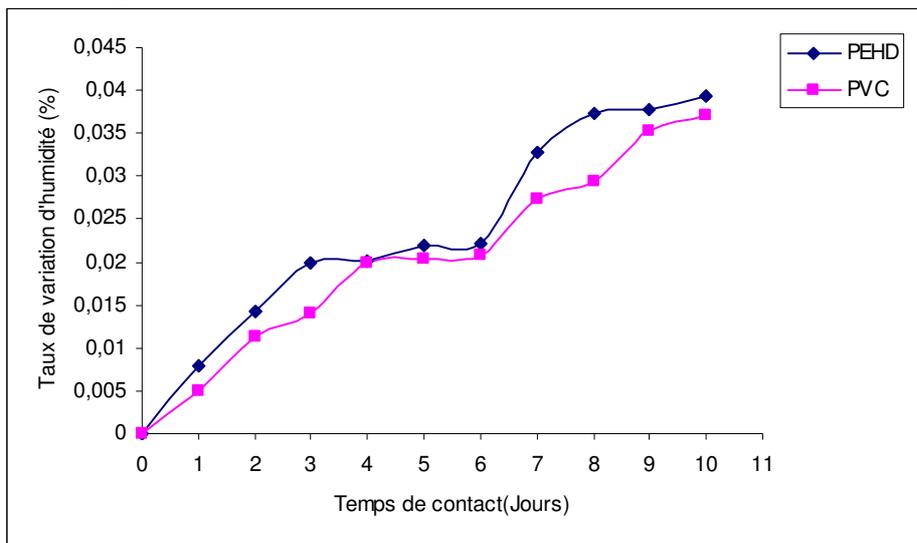
**Figure VI.7.** Influence de la température sur le taux de variation d'humidité des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'eau distillée.



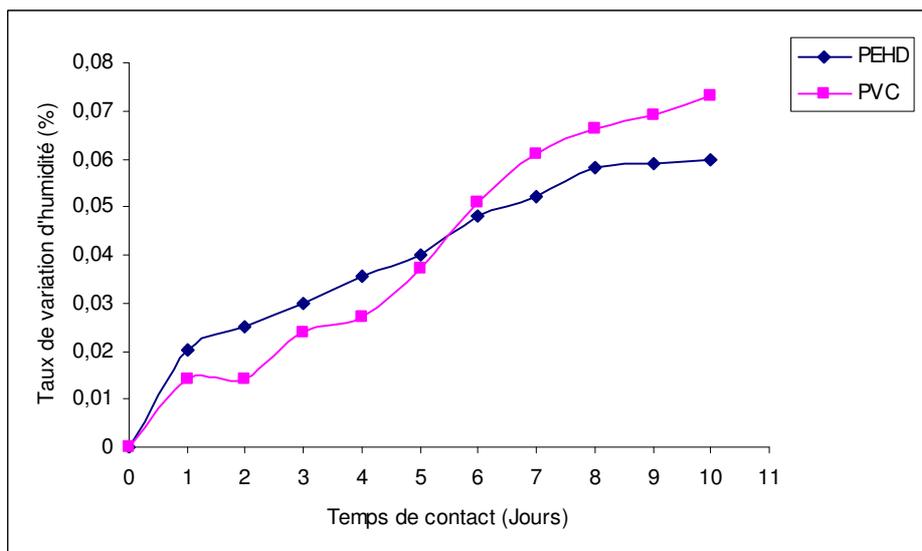
**Figure VI.8.** Influence de la température sur le taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC mises en contact avec l'eau distillée.

### VI.3.2. Effet de la nature du polymère

Les figures VI.9 et VI.10 illustrent, respectivement influence de la nature du polymère sur l'évolution du taux de variation d'humidité en fonction du temps de contact pour les éprouvettes de PEHD et PVC mises en contact avec l'eau distillée à 23°C et à 60°C. À 23°C le taux d'humidité est relativement plus important dans le cas du PEHD. Par contre, à 60°C, on remarque un écart notable à partir de 6<sup>ème</sup> jour, ce qui montre que les éprouvettes en PVC sont plus influencées par l'augmentation de la température du liquide d'essai.



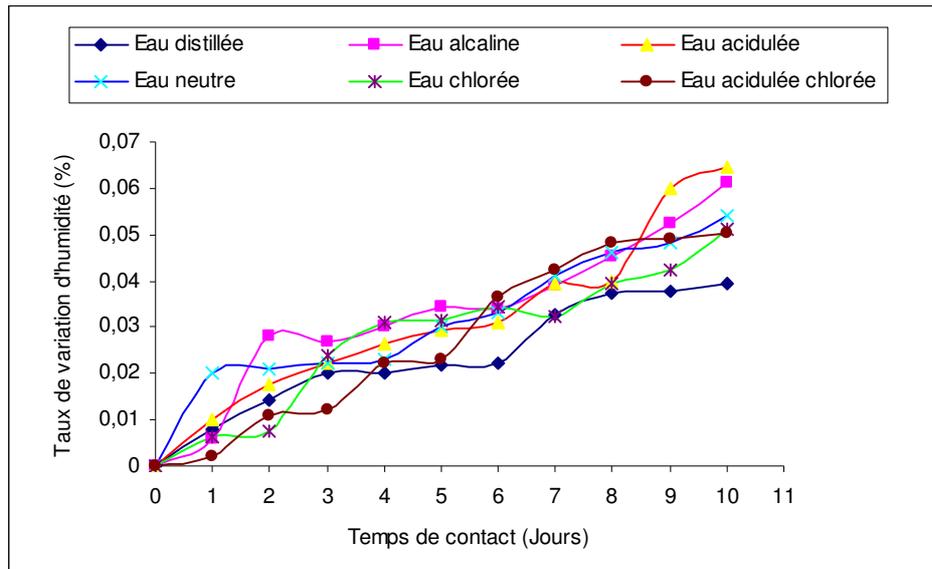
**Figure VI.9.** Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 23°C.



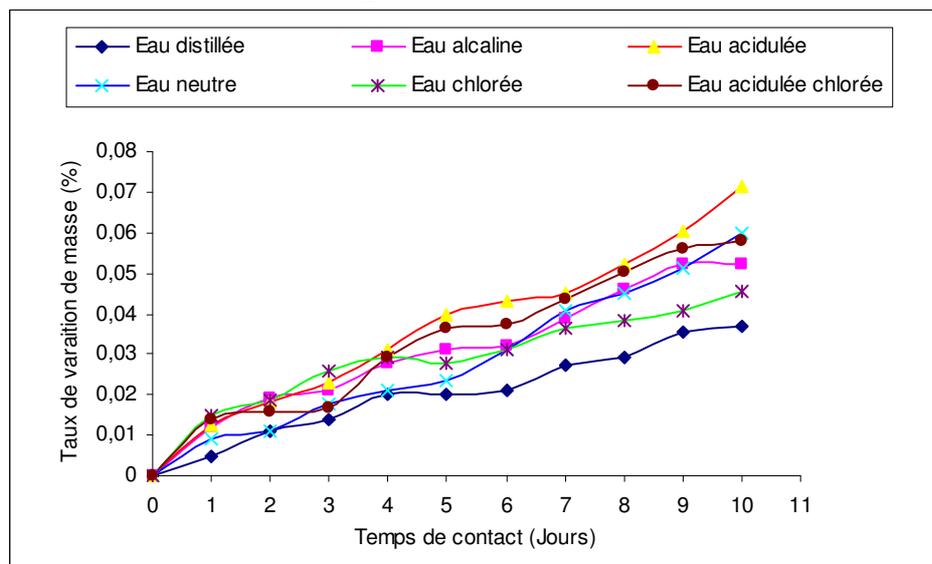
**Figure VI.10.** Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC et PEHD mises en contact avec l'eau distillée à 60°C.

### VI.3.3. Effet du liquide d'essai

Les figures VI.11 et VI.12, représentent l'évolution du taux du variation d'humidité en fonction de temps de contact pour les éprouvettes en PEHD et PVC mises en contact avec l'eau distillée, l'eau alcaline, l'eau acidulée, l'eau neutre, l'eau chlorée, et l'eau acidulée chlorée. Ces courbes sont toutes croissantes dans le cas des deux formulations. Cela revient à dire que la masse a augmenté en fonction du temps. Ce gain de masse, bien que faible, s'explique par la pénétration des liquides d'essais dans les éprouvettes.



**Figure VI.11.** Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PEHD mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.



**Figure VI.12.** Taux de variation d'humidité des éprouvettes de PVC mises en contact avec les liquides d'essais à 23°C.

**VI.4. Conclusion**

Cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi de l'évolution du taux d'absorption d'eau ainsi que du taux de variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence la présence ou non d'interactions entre les éprouvettes et les liquides d'essais, d'une part, et s'il y a migration des additifs vers le liquide ou pénétration de ce dernier dans le matériau, d'autre part.

Les taux de variation de masse et d'humidité les plus importants ont été observés dans l'eau chaude ce qui a mis en évidence l'influence de la température.

La diminution progressive des taux de variations de masse des éprouvettes a donné une preuve indirecte sur la migration des constituants des éprouvettes dans les milieux d'essais considérés.

L'augmentation progressive des taux de variation d'humidité a montré la pénétration des liquides d'essais dans les éprouvettes, cette pénétration favorise la migration des additifs.

# *Chapitre VII*

***APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE  
IRTF ET DU COUPLAGE CG/SM  
A L'ETUDE DES INTERACTIONS***

## CHAPITRE VII

### APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE IRTF ET DU COUPLAGE CG/SM À L'ÉTUDE DES INTERACTIONS

#### VII.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, l'étude des interactions entre les éprouvettes en PVC et PEHD et les liquides d'essais est abordée en utilisant, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

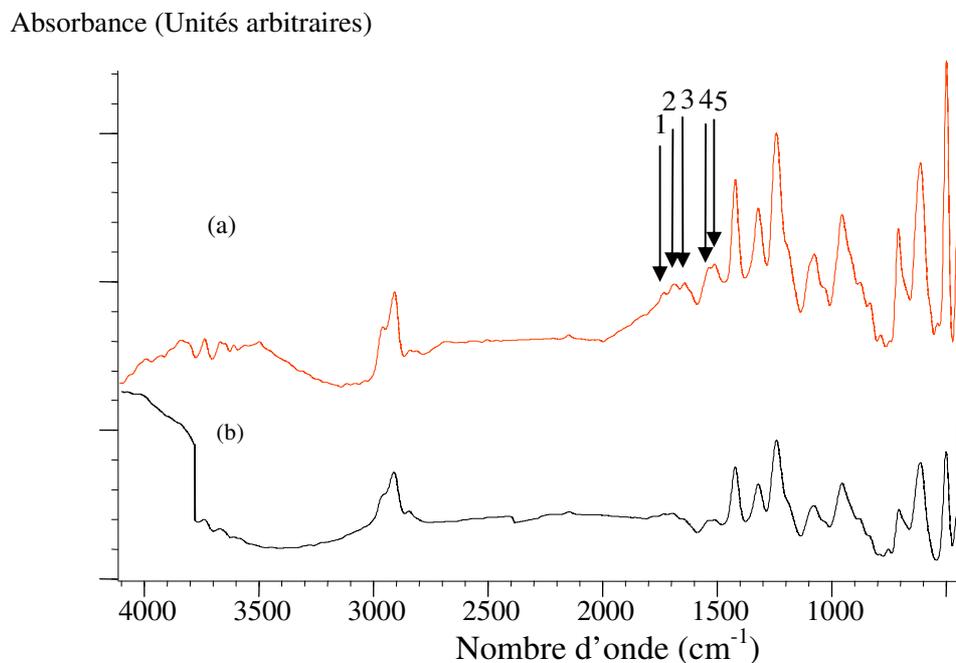
L'IRTF a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration.

Le couplage CG/SM a été effectué pour identifier les additifs présents dans les éprouvettes en PEHD et mettre en évidence leur migration.

#### VII.2. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION A PARTIR DES FILMS DE PVC & PEHD

##### VII .2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC

La figure VII.1 représente les spectres infrarouges du film de PVC avec additifs et sans additifs. La comparaison des deux spectres a permis d'identifier les bandes regroupées dans le tableau VII.1 avec leurs attributions aux additifs présents dont les spectres sont donnés en annexe.



**Figure VII.1.** Spectres infrarouges du PVC avec additifs (a) et sans additifs (b)

**Tableau.VII.1.** Bandes des additifs présents dans le spectre du PVC et attributions [100] :

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques	Additif
1	1799	Vibration C=O	CaCO <sub>3</sub>
2	1700	C=O	Acide stéarique
3	1625	C=C, C=O	Noir de carbone, acide stéarique,
4	1525	COO <sup>-</sup>	Stéarate de Pb et de Na
5	1495	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	CaCO <sub>3</sub>

### VII .2.2. Analyse de la migration spécifique à partir des films de PVC

Les figures VII.2 à VII.8 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec les différents liquides d'essais pendant 3 jours, 6 jours, et 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Sachant que la bande à 1426 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison CH<sub>2</sub> du PVC [100], une estimation semi – quantitative de la migration des additifs présents dans la formulation est effectuée en calculant les rapports d'absorbances suivants :

- A 1799 /A1426 : migration du carbonate de calcium
- A 1700 /A1426 : migration de l'acide stéarique
- A 1625 / A1426 : migration du noir de carbone, de l'acide stéarique
- A 1525 / A1426 : migration du Stabilox (Complexe de Sulfate de plomb, stéarate de plomb et de calcium)
- A 1495 / A1426 : migration du carbonate de calcium

Les figures VII.9 à VII.11 représentent les rapports d'absorbances cités ci – dessus en fonction du temps de contact avec les différents liquides d'essais considérés. Toutes les courbes 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

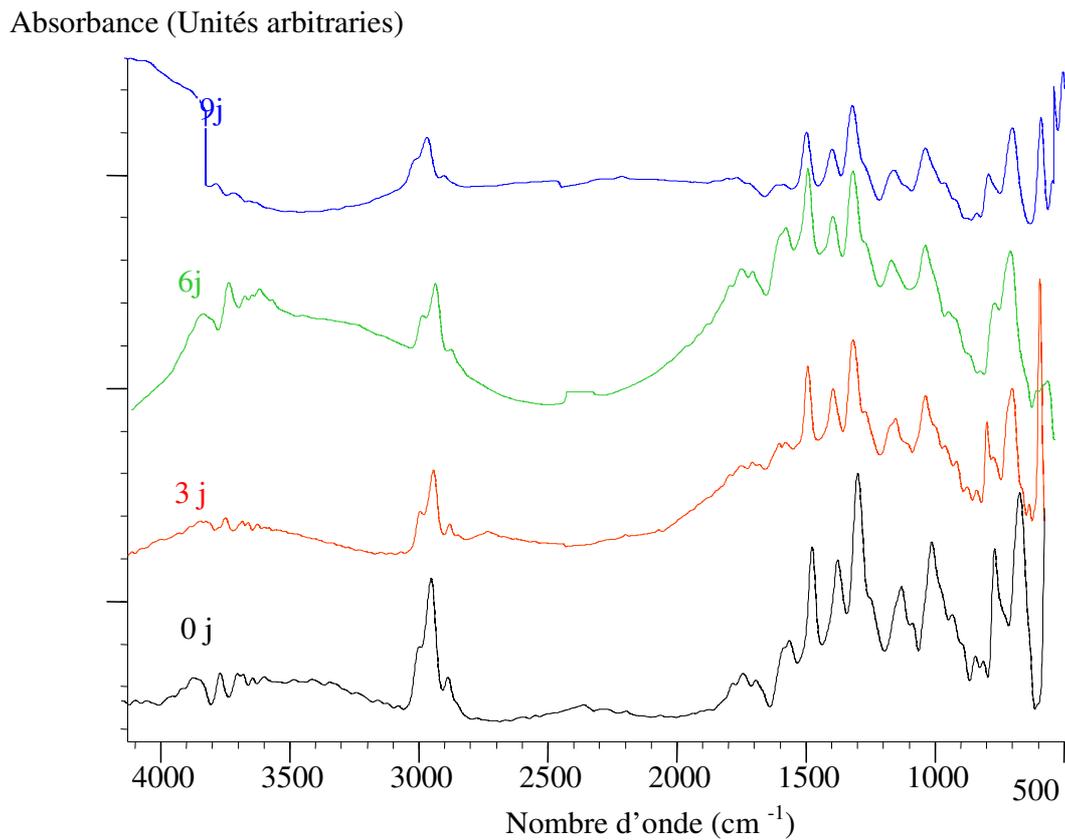


Figure VII.2. Spectres infrarouges des échantillons de PVC ayant été en contact avec l'eau distillée et prélevés au bout de différents temps en jours

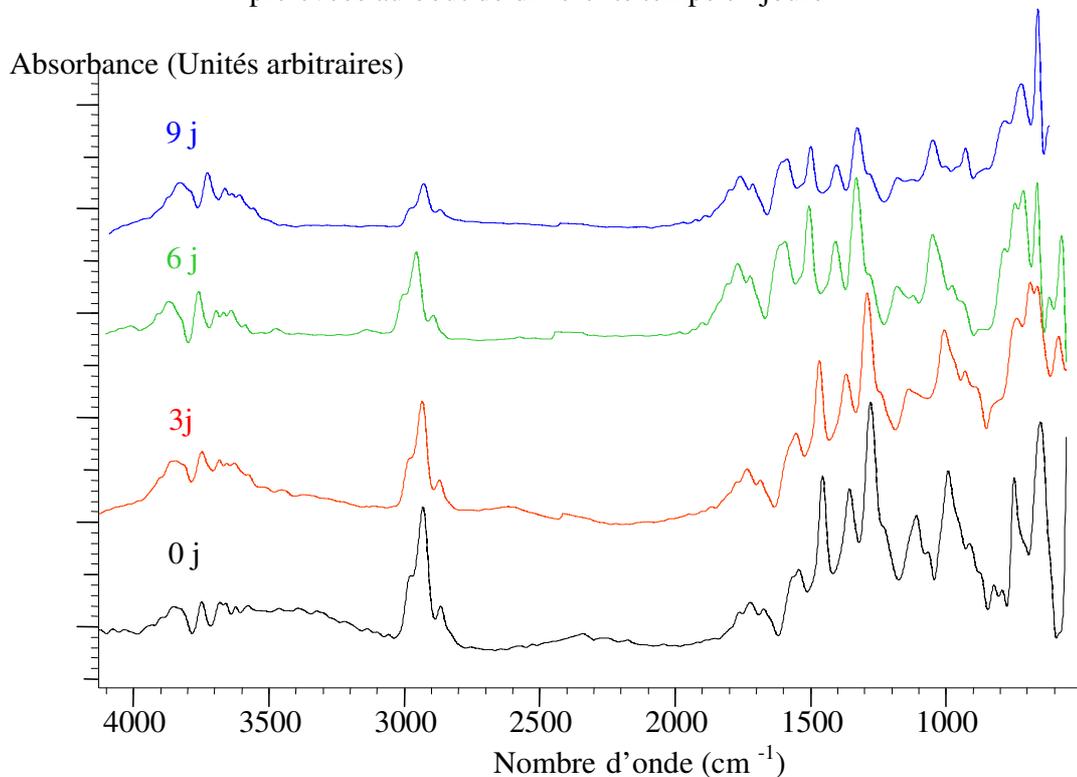


Figure VII.3. Spectres infrarouges des échantillons de PVC ayant été en contact avec l'eau chaude et prélevés au bout de différents temps en jours (J).

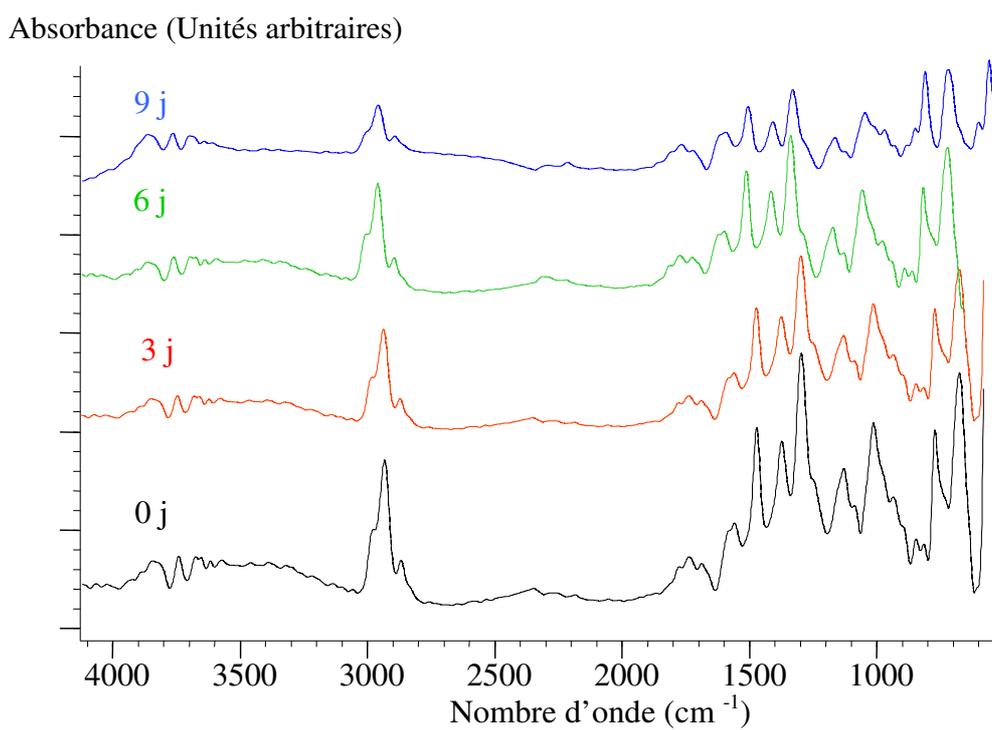


Figure VII.4. Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau acidulée et prélevées au bout de différents temps en jours(J).

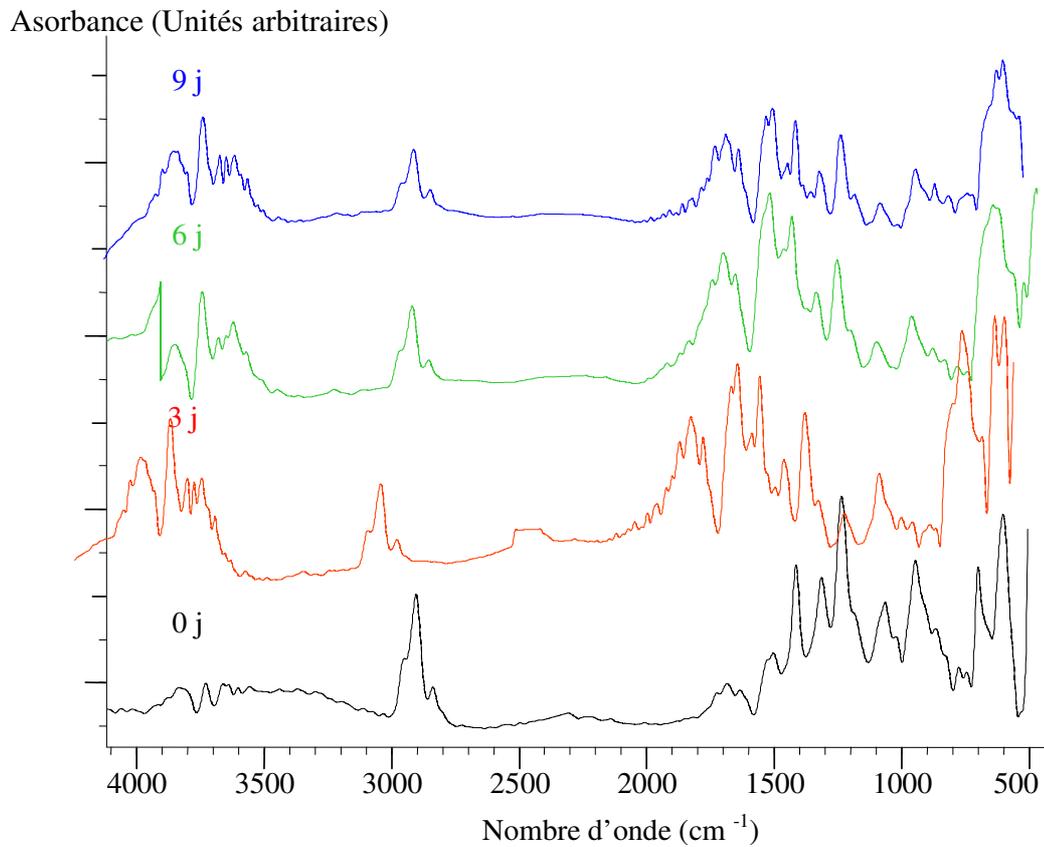
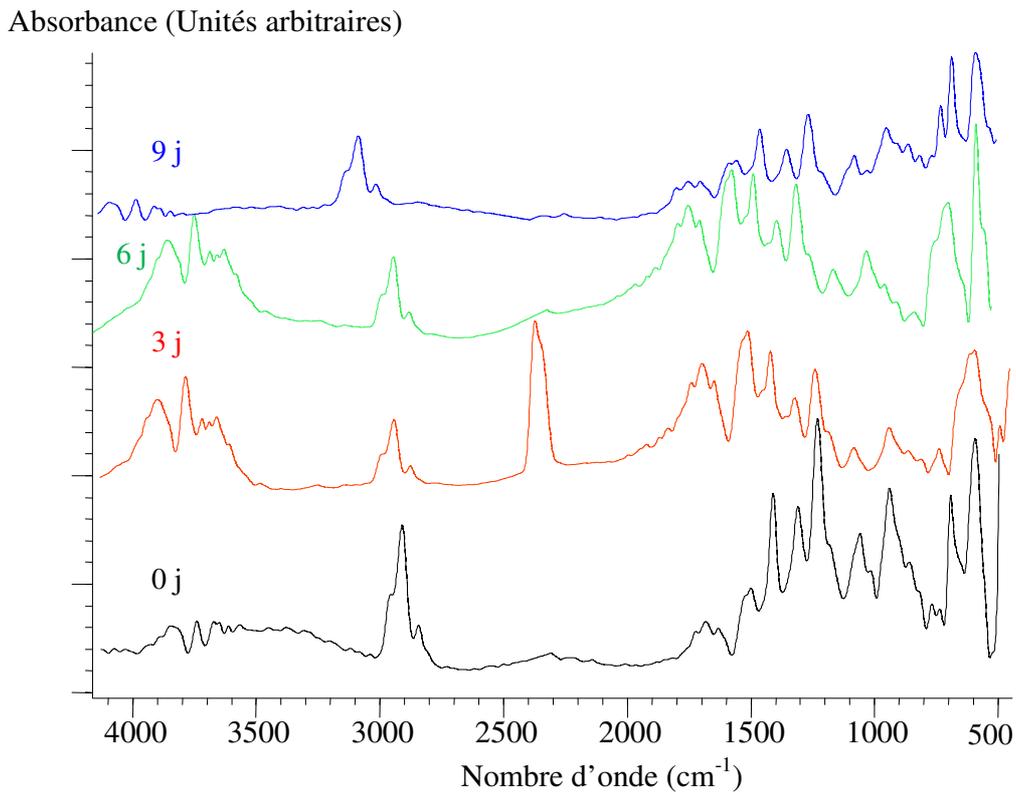
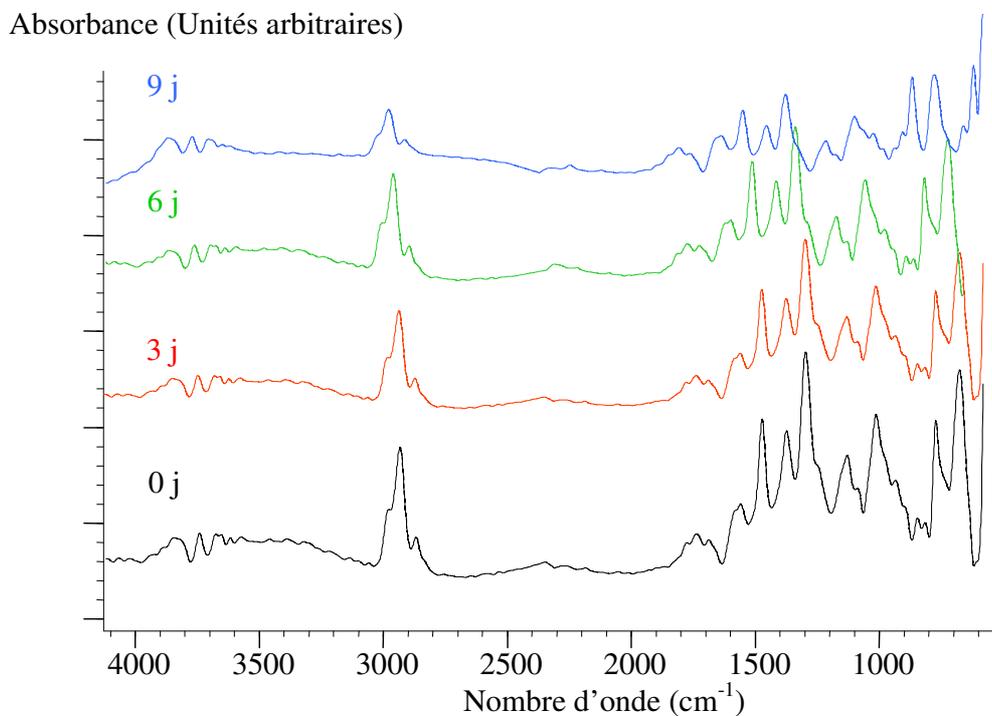


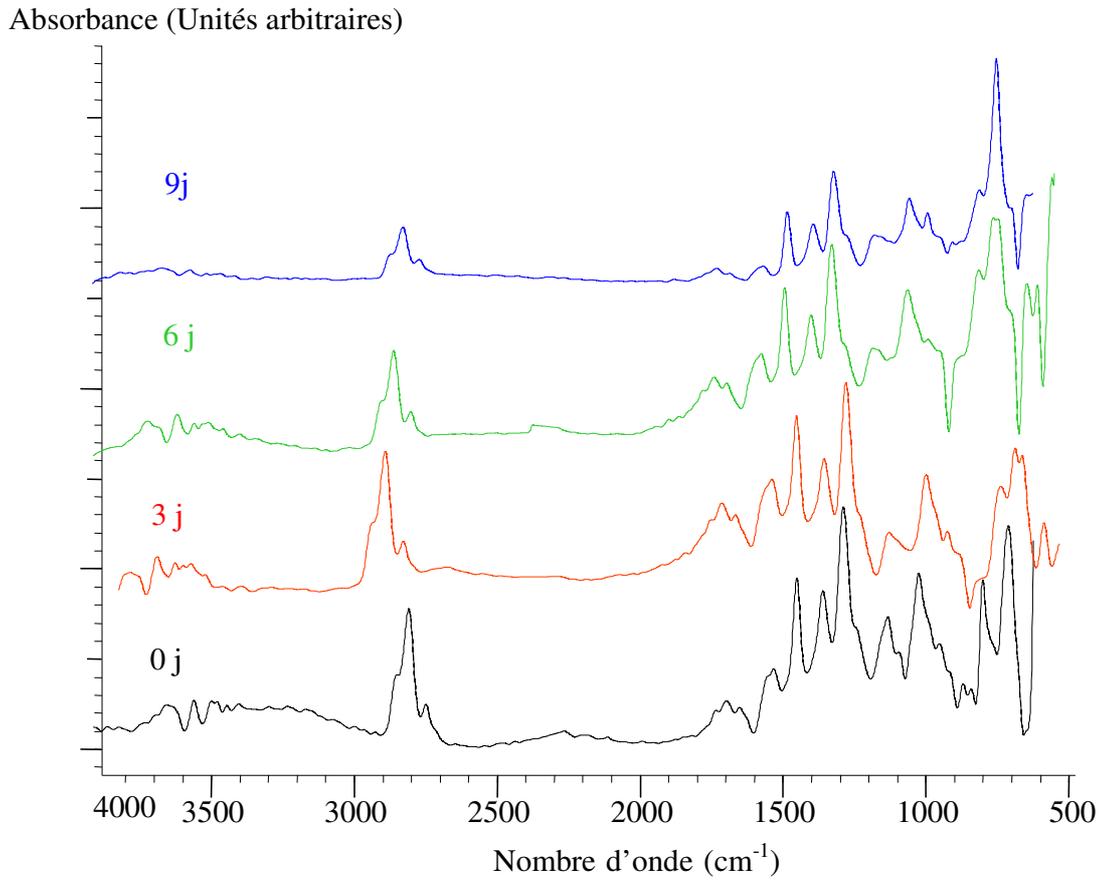
Figure VII.5. Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau neutre et prélevées au bout de différents temps en jours (J).



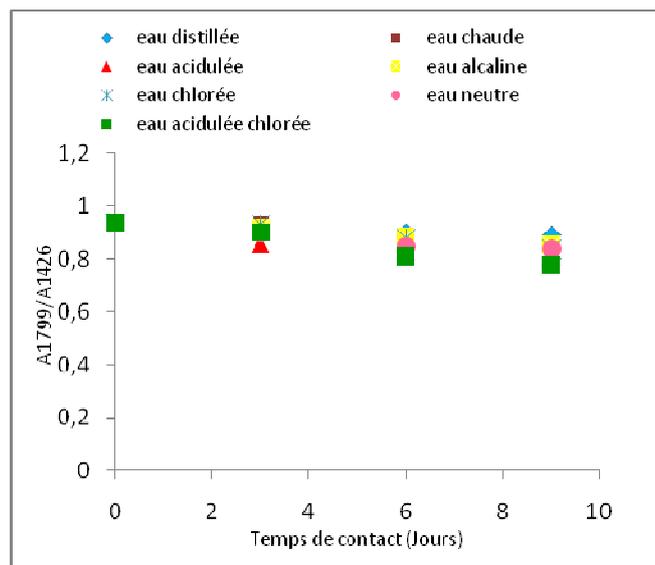
**Figure VII.6.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau alcaline et prélevées au bout de différents temps en jours (J).



**Figure VII.7.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau acidulée chlorée et prélevées au bout de différents temps en jours (J).



**Figure VII.8.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau chlorée et prélevées au bout de différents temps en jours (J)



**Figure VII.9.** Variation des rapports d'absorbances A1799 /A1426 et en fonction du temps pour les différents liquides d'essais

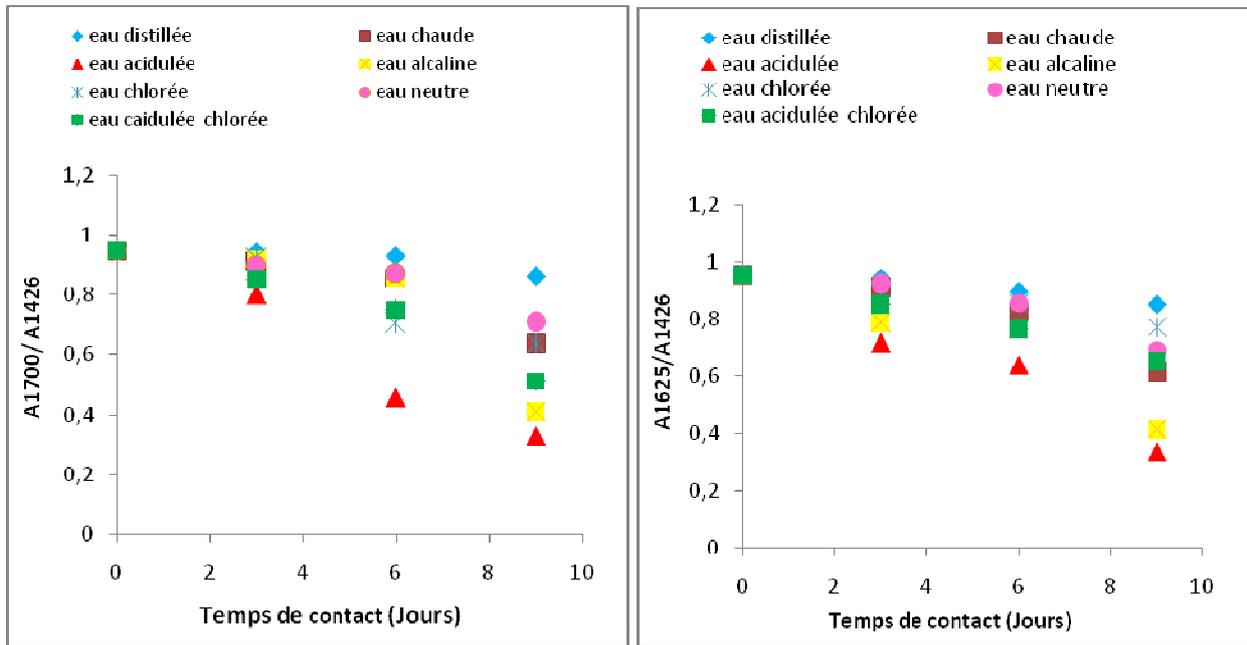


Figure VII.10. Variation des rapports d'absorbances  $A_{1700}/A_{1426}$  et  $A_{1625}/A_{1426}$  en fonction du temps pour les différents liquides d'essais

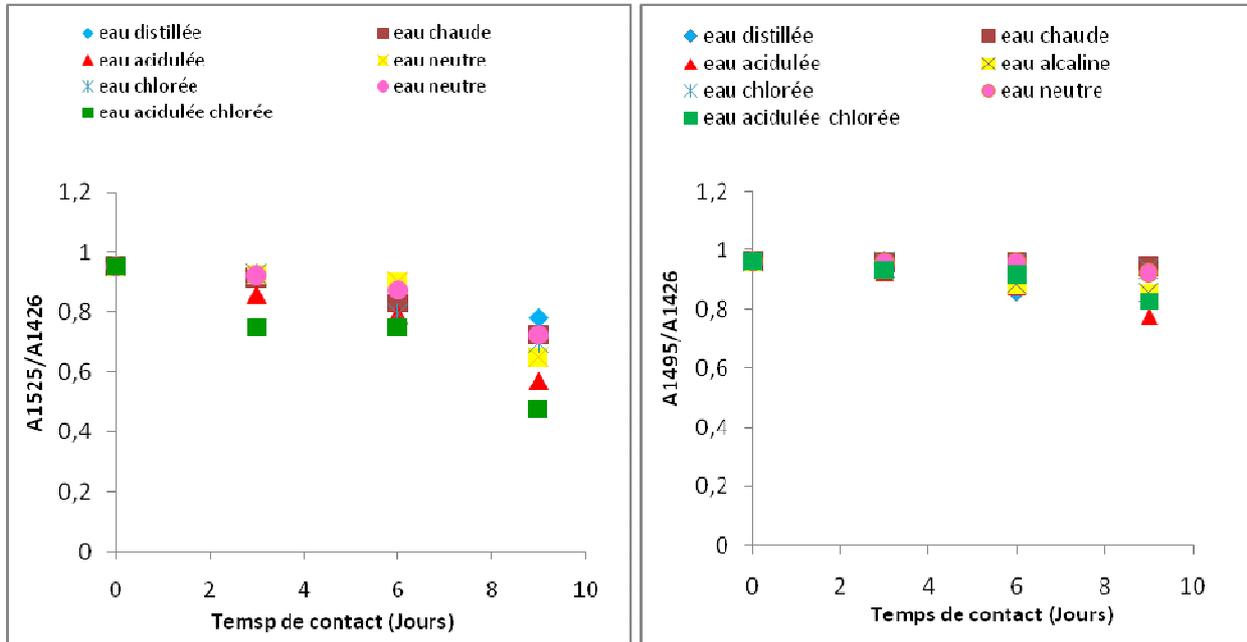


Figure VII.11. Variation des rapports d'absorbances  $A_{1525}/A_{1426}$  et  $A_{1495}/A_{1426}$  en fonction du temps pour les différents liquides d'essais

### VII.2.3. Identification des additifs à partir des films de PEHD

La figure VII.12 représente le spectre infrarouge du film de PEHD témoin (brut). Tel quel, le spectre n'a pas permis d'identifier les bandes des additifs présents dans la formulation de PEHD. Pour cela, on a zoomé certaines parties du spectre afin d'identifier les bandes des additifs. La figure VII.13 représente les parties zoomées.

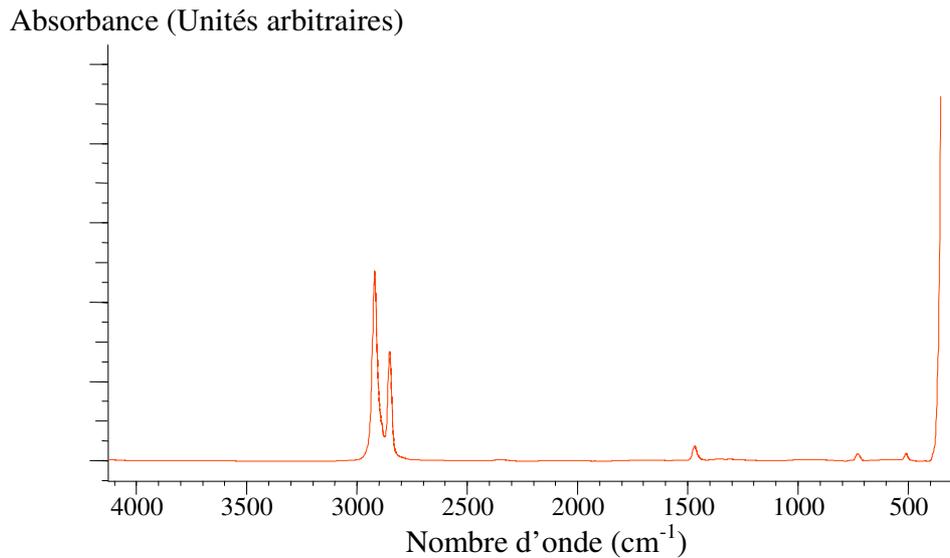


Figure VII.12. Spectre infrarouge du PEHD

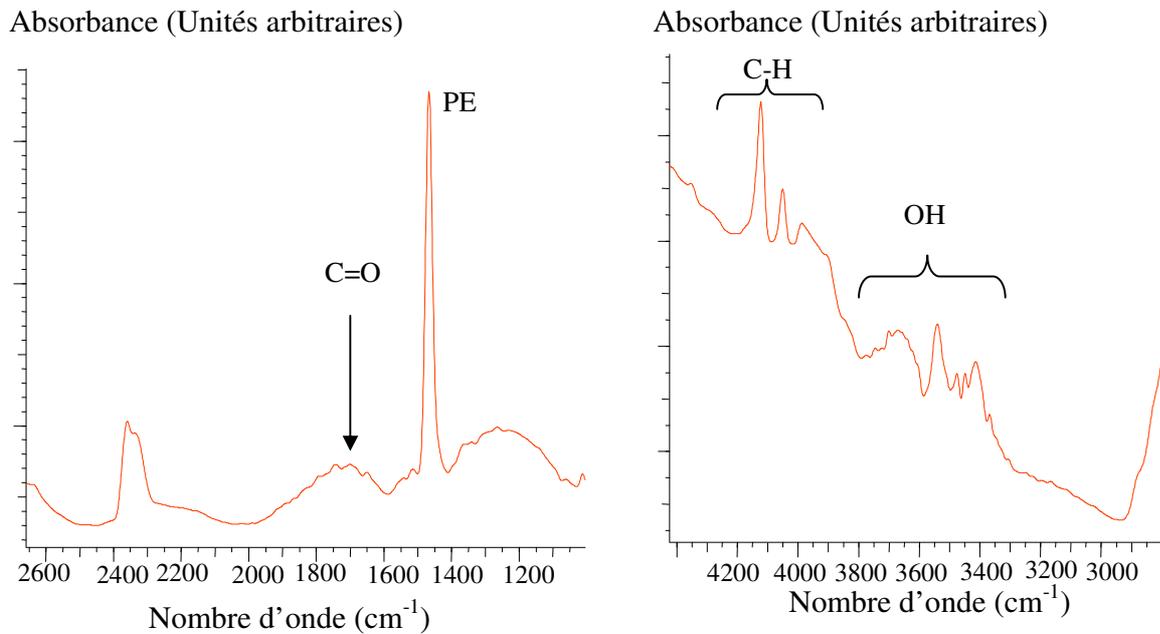


Figure VII.13. Zones zoomées Spectre infrarouge du PEHD

**Tableau.VII.2.** Bandes des additifs présents dans le spectre du PEHD et attributions [100]

N°	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupements caractéristiques	Additif
1	1700	C=O	Antioxydant phénolique, pigment noire
2	3450-4500	O-H	Antioxydant, pigment noir
3	4100-4500	C-H	Antioxydant, pigment noir

#### VII .2.4. Analyse de la migration spécifique à partir des films de PEHD

La figure VII.14 illustre, la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau distillée pendant 3 jours, 6 jours, et 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Les figures illustrant la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec les autres liquides d'essais pendant 3 jours, 6 jours, et 9 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour) sont données en annexe C.

Sachant que la bande à  $1460 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{CH}_2$  du PEHD [138], une estimation semi – quantitative de la migration des additifs présents dans la formulation est effectuée en calculant les rapports d'absorbances suivants :

A 1700 / A1460 : migration de l'antioxydant et du pigment noire

A 3610 / A1460 : migration de l'antioxydant et du pigment noir

La figure VII.15 représente les rapports d'absorbances cités ci – dessus en fonction du temps de contact avec les différents liquides d'essais considérés. Toutes les courbes 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.

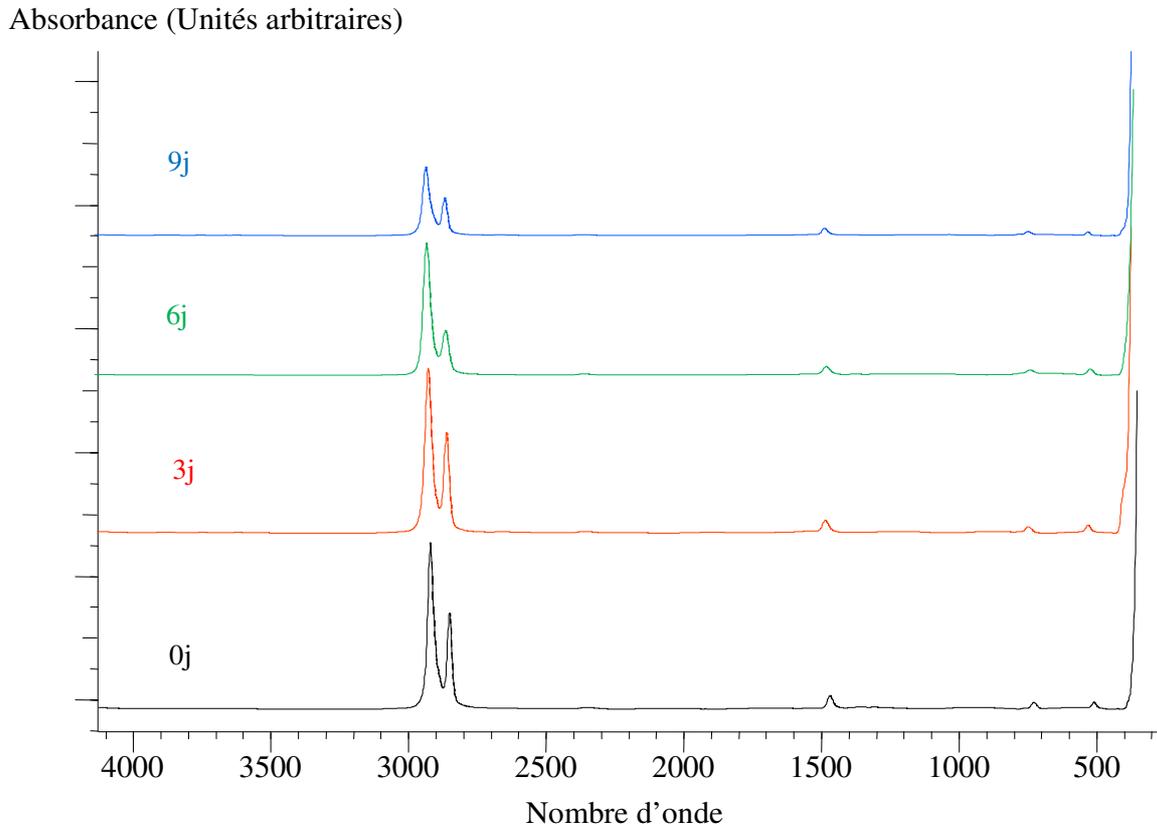


Figure VII.14. Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau distillée et prélevés au bout de différents temps en jours.

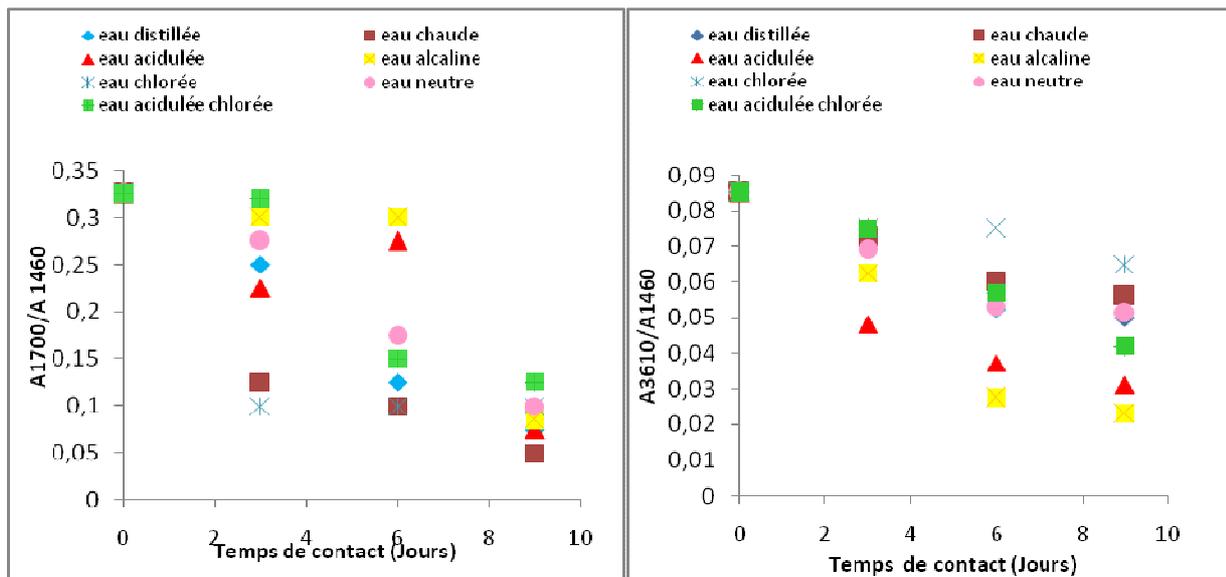


Figure VII.15. Variation des rapports d'absorbances  $A_{1700}/A_{1460}$  et  $A_{3610}/A_{1460}$  en fonction du temps pour les différents liquides d'essais

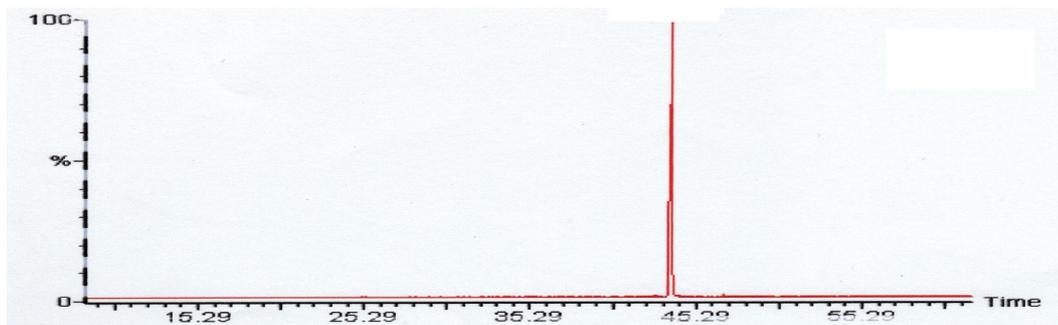
**VII.3. APPLICATION DE LA CG/MS À L'ÉTUDE DE LA MIGRATION**

Dans cette partie, le phénomène de migration spécifique des additifs des tuyaux de PEHD 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 chloroforme.

Les éprouvettes ayant subi l'extraction au SOXHLET sont :

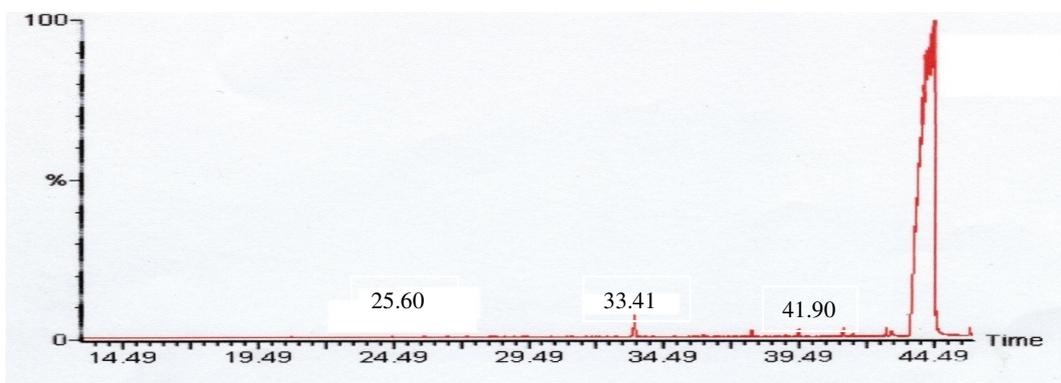
- ✚ L'éprouvette de PEHD témoin ;
- Les échantillons d'eaux ayant subi les extractions liquide-liquide sont :
  - ✚ l'eau distillée mise en contact avec les éprouvettes en PEHD pendant 10 jours ;
  - ✚ l'eau chaude mise en contact avec les éprouvettes en PEHD pendant 10 jours
  - ✚ l'eau acidulée mise en contact avec les éprouvettes en PEHD pendant 10 jours

La figure VII.16 illustre le chromatogramme des produits d'extraction du PEHD témoin. On remarque qu'un seul pic a été détecté dans le produit d'extraction de l'éprouvette de PEHD et ceci peut être expliqué par un mauvais choix du solvant d'extraction ou bien le temps d'extraction qui a été insuffisant pour extraire les additifs présents dans l'éprouvette de PEHD.

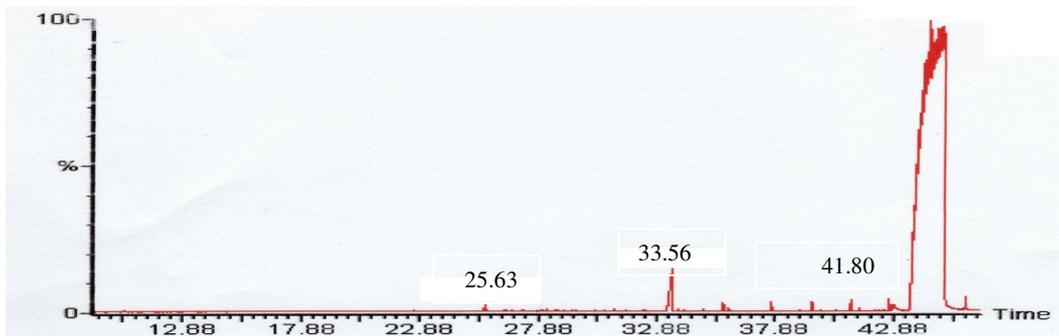


**Figure VII.16.** Chromatogramme du produit d'extraction de l'éprouvette de PEHD témoin.

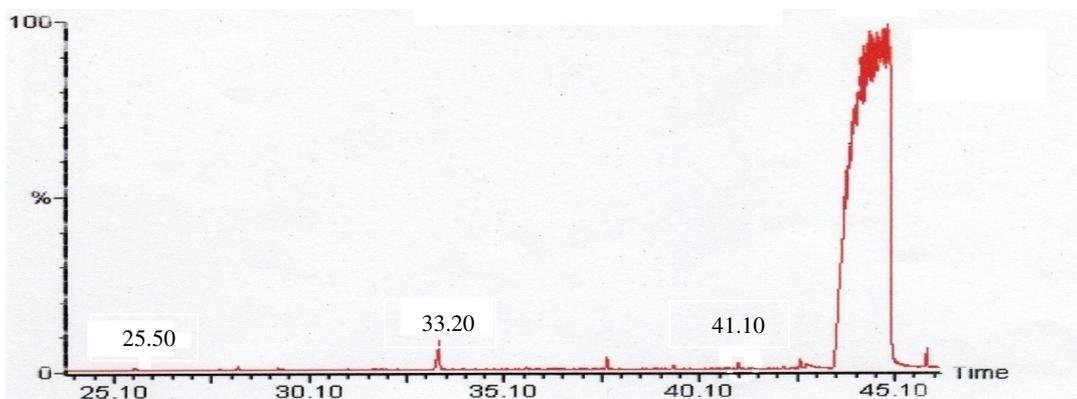
Les figures VII.17, VII.18 et VII.19 représentent, respectivement, les chromatogrammes de l'eau distillée, de l'eau chaude, et de l'eau acidulée qui ont été en contact avec les éprouvettes de PEHD pendant 10 jours



**Figure VII.17.** Chromatogramme du produit d'extraction de l'eau distillée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.

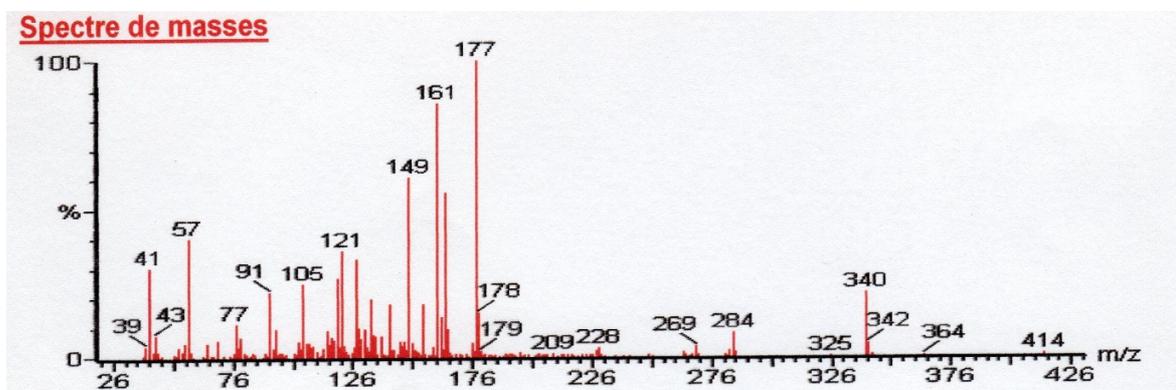


**Figure VII.18.** Chromatogramme du produit d'extraction de l'eau chaude mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours

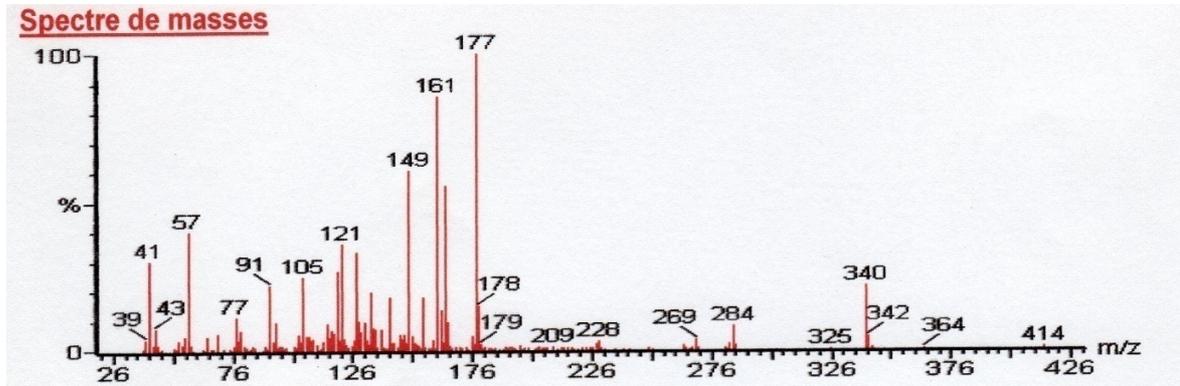


**Figure VII.19.** Chromatogramme du produit d'extraction de l'eau acidulée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours.

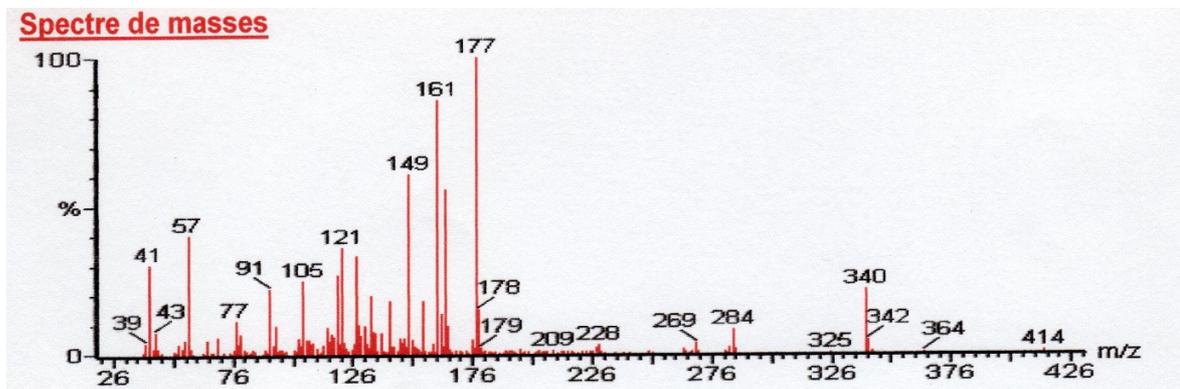
Les figures VII.19, VII.20 et VII.21 représentent, respectivement, les fragmentations des pics des produits d'extraction, de l'eau distillée, de l'eau chaude, et de l'eau acidulée ayant été en contact avec les éprouvettes de PEHD pendant 10 jours, ces pics correspondant au temps de rétention  $t = 41$  min



**Figure VII.20.** Fragmentation du pic ( $t=41.90$  min) du produit d'extraction de l'eau distillée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours



**Figure VII.21.** Fragmentation du pic ( $t=41.80$  min) du produit, d'extraction de l'eau chaude mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours



**Figure VII.22.** Fragmentation du pic ( $t=41.10$  min) du produit d'extraction de l'eau acidulée mise en contact avec l'éprouvette en PEHD pendant 10 jours

Le tableau VII.3 illustre l'identification du composé, extrait par le chloroforme, contenu initialement dans les éprouvettes de PEHD et détecté dans les échantillons d'eau. Nous donnons aussi la formule chimique et le nom du composé détecté, d'après la banque de données de l'appareil.

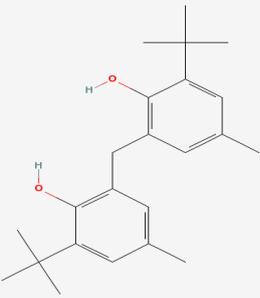
Parmi les composés détectés, on cite l'antioxydant qui est un additif du PEHD mais qui n'a pas été donné par l'entreprise qui nous a fourni les éprouvettes utilisées pour les essais, la formulation étant confidentielle.

L'apparition de cet additif dans les échantillons d'eau mis en contact avec les éprouvettes en PEHD ne peut être due qu'à la migration de ce dernier.

La détection de l'additif dans les échantillons d'eau nous a permis de confirmer le phénomène de migration de cet antioxydant présent initialement dans les éprouvettes en PEHD.

L'utilisation d'un seul solvant qui est le chloroforme, ne donne pas beaucoup d'informations. Il vaut mieux prendre pour chaque additif un solvant spécifique qui donne le rendement d'extraction le plus élevé.

**Tableau VII.14.** Composé détecté dans les produits d'extraction de l'éprouvette de PEHD et de l'eau distillée, de l'eau chaude, et de l'eau acidulée.

Poids moléculaire	Formule chimique	Structure chimique	Nom du composé
340.50	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>		-2,2'-Méthylènebis(4-méthyl-6-tert-butylphénol) (MBMBP)  - 2,2'-METHYLENEBIS(6-(1,1-DIMETHYLETHYL))-4-METHYLPHENOL

Le MBMBP : est aussi connu sous d'autres noms, y compris le 6,6-di-*tert*-butyl -2,2'- méthylènedi-*p*-crésol et le 2,2'-méthylènebis (6-(1,1-diméthyléthyl)-4- méthylphénol). C'est un antioxydant phénolique dont la masse moléculaire relative est de 340,51. Sa pression de vapeur est faible et a été estimée à  $4,7 \times 10^{-11}$  Pa; sa solubilité dans l'eau est faible (0,02 mg/L) [134].

Le MBMBP est surtout utilisé comme antioxydant dans les matières plastiques comme le copolymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène, le polypropylène et le polyacétal [134].

Il est aussi utilisé dans l'industrie comme stabilisant dans les polymères du styrène et des oléfines ainsi que dans les homopolymères et les copolymères du polyoxyméthylène, et comme antioxydant dans le caoutchouc, le latex et les adhésifs [134].

#### VII.4.Conclusion

Cette étude par spectroscopie IRTF a permis de mettre en évidence la migration des additifs présents.

A travers l'étude par le couplage CG/MS 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 de pouvoir mieux exploiter les résultats.

Cette technique nous a permis de détecter et d'identifier l'antioxydant qui compose les éprouvettes de PEHD à savoir le MBMBP.

L'apparition de cet additif dans les échantillons d'eau ayant été en contact avec l'éprouvette de PEHD montre clairement que le phénomène de migration a bien eu lieu.

# *Chapitre VIII*

***APPLICATION DE LA SAA ET DE LA MEB-  
MICROANALYSE A L'ETUDE DES  
INTERACTIONS***

**CHAPITRE VIII :****APPLICATION DE LA SAA ET DE LA MEB -MICROANALYSE EDS À  
L'ÉTUDE DES INTERACTIONS****VIII.1. INTRODUCTION**

La mise en évidence d'une substance toxique dans l'eau nécessite la détermination de sa concentration, l'identification de la source ainsi que la voie de dissémination dans l'eau.

Il peut être nécessaire de différencier du point de vue physique la forme soluble et insoluble et du point de vue chimique les caractéristiques des formes libres, composées, minérales ou organiques. L'action dangereuse de ces produits chimiques sur l'individu ne se manifesterait que dans certaines conditions d'exposition qu'il convient de bien préciser et de quantifier. C'est le but de la toxicologie que de définir les actions néfastes des substances chimiques sur l'homme et sa descendance et de préciser les effets à court terme (effets aigus), dans le cas d'une absorption unique, les effets à moyen terme dans le cas d'une absorption pendant plusieurs mois et les effets à long terme dans le cas d'une absorption tout au long de la vie (effets chroniques). En principe, tout produit chimique peut être considéré comme éventuellement toxique [60].

Dans le but de tenir compte la différence de la qualité des eaux et faciliter l'application des normes en prenant en considération tous les possibilités nationales et locales, les directives du conseil de communautés européennes, distinguent le niveau guide et la CMA, dans le but idéal à atteindre une eau dont les caractéristiques s'accordent avec les concentrations peut être considérée comme d'excellente qualité si un des paramètres dépasse la concentration limite autorisée, il y a absence de conformité au normes établies [63].

Dans ce chapitre, l'étude des interactions entre les éprouvettes en PVC et en PEHD et les milieux simulateurs est abordées en utilisant deux méthodes d'analyse, à savoir, la spectrométrie d'absorption atomique et la microscopie électronique à balayage – microanalyse EDS.

Le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des éprouvettes en PVC et PEHD ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans les additifs, à savoir, le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le plomb (Pb), le fer (Fe) et le cadmium (Cd).

Le tableau VII.1 récapitule les normes de potabilité de l'eau de consommation pour les métaux lourds auxquelles les résultats trouvés seront comparés.

**Tableau VIII.1.** Normes de potabilité pour les éléments toxiques

	Unité	ALGERIE [135]	FRANCE [52]	CEE [50]	OMS [48, 138]
<b>Zn</b>	<b>mg/l</b>	5	/	/	3
<b>Pb</b>	<b>µg/l</b>	50	10	10	10
<b>Cu</b>	<b>mg/l</b>	1,5	2,0	2,0	1,0
<b>Cd</b>	<b>µg/l</b>	10	5	5	3
<b>Fe</b>	<b>µg/l</b>	300	200	200	200

## VIII.2. ANALYSE DES INTERACTIONS PAR SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

### VIII.2.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs, les formulations étudiés et les milieux simulateurs utilisés

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est utilisée pour déterminer la teneur en métaux des éprouvettes en PVC et en PEHD, des différents additifs entrant dans les formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans les différents liquides d'essai. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VIII.2. et VIII.3.

Du tableau VIII.2 et VIII.3, il ressort que la formulation du PEHD contient du Zn en teneur élevée et on remarque la présence du Fe et du Cu qui sont liés aux additifs incorporés. Dans le cas du PVC, on remarque la présence du Zn et de Fe en quantités remarquables ainsi que Pb et Cu en faibles teneurs. Ces métaux entrent dans la formule chimique des additifs utilisés comme le stabiliox qui est un complexe du sulfate de plomb, stéarate de plomb et de calcium et le carbonate de calcium.

Dans le cas des liquides d'essais, aucun métal n'est détecté à cause de l'utilisation de l'eau distillée et des produits chimiques exempts de métaux lourds.

**Tableau VIII.2.** : Teneurs en métaux des formulations étudiées et les additifs entrant dans la composition des tuyaux du PVC:

	Teneurs en (mg/l)				
	[Zn]	[Pb]	[Cu]	[Cd]	[Fe]
PEHD	91,823	<0,05	0,148	<0,05	5,850
PVC	90,800	0,620	1,150	<0,05	9,800
Stabilox	<0,05	15,00	0,131	<0,05	0,15
Acide stéarique	0,977	0,016	1,788	0,018	/
Carbonate de calcium	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05

**Tableau VIII.3.** : Teneurs en métaux des liquides d'essai

	Teneurs en (mg/l)				
	[Zn]	[Pb]	[Cu]	[Cd]	[Fe]
Eau distillée	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
Eau chaude	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
Eau neutre	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
Eau alcaline	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
Eau acidulée	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
Eau chlorée	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
Eau acidulée chlorée	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05

**VIII.2.2. Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes en PEHD et PVC ayant été en contact avec les liquides d'essais****VIII.2.2.1. Cas des éprouvettes en PEHD**

La SAA a permis de doser les éléments métalliques présents dans les éprouvettes en PEHD mise en contact avec l'eau distillée, l'eau neutre, l'eau alcaline, et l'eau acidulée au bout de 0 jour (le témoin), 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> jour des essais de migration. Les courbes d'étalonnage sont données dans l'annexe D. Les résultats sont illustrés dans les tableaux VIII.4.

Nous pouvons remarquer que :

1. Les concentrations en zinc et le fer diminuent du 3<sup>ème</sup> au 9<sup>ème</sup>, et cela pour les éprouvettes mises en contact avec tous les liquides d'essais considérés.

2. Dans le cas de cuivre, de faibles diminutions ont été obtenues.

3. En ce qui concerne le cadmium et le plomb, ils n'ont pas été détectés dans les différents échantillons

Les observations notées précédentes, confirment qu'il y'a eu un phénomène de migration des additifs dans le cas de tous les liquides d'essais considérés.

**Tableau VIII.4. Teneur en métaux des éprouvettes en PEHD**

Teneur en (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Cu]	[Cd]	[Fe]
<b>Temps en (Jours)</b>	<b>L'eau distillée</b>				
0	91,823	<0,05	0,148	<0,05	5,850
3	90,866	<0,05	0,148	<0,05	5,750
6	90,330	<0,05	0,138	<0,05	4,690
9	89,771	<0,05	0,079	<0,05	4,250
	<b>L'eau alcaline</b>				
0	91,823	<0,05	0,148	<0,05	5,850
3	91,200	<0,05	0,138	<0,05	4,980
6	91,020	<0,05	0,138	<0,05	4,901
9	90,071	<0,05	0,066	<0,05	4,210
	<b>L'eau neutre</b>				
0	91,823	<0,05	0,148	<0,05	5,850
3	91,472	<0,05	0,140	<0,05	4,650
6	91,043	<0,05	0,139	<0,05	4,501
9	90,534	<0,05	0,065	<0,05	4,302
	<b>L'eau acidulée</b>				
0	91,823	<0,05	0,148	<0,05	5,850
3	91,573	<0,05	0,130	<0,05	5,800
6	90,200	<0,05	0,135	<0,05	4,200
9	90,020	<0,05	0,109	<0,05	4,030

**VIII.2.2.2. Cas des éprouvettes en PVC**

La SAA a permis de doser les éléments métalliques présents dans les éprouvettes en PVC prélevées de l'eau distillée, l'eau neutre, l'eau alcalin, et l'eau acidulée au bout du, 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> jour des essais de migration. Les courbes d'étalonnage sont représentées dans l'annexe D. Les résultats sont illustrés dans les tableaux VIII.5.

Nous pouvons remarquer que :

1. Les concentrations en zinc et en fer diminuent du 3<sup>ème</sup> au 9<sup>ème</sup>, et cela pour les éprouvettes mises en contact avec tous les liquides d'essais considérés.
2. pour le plomb, les mêmes observations que celle notées pour le zinc et le fer sont valables.
3. En ce qui concerne Le cuivre, de faibles variations ont été notées pour les éprouvettes mises en contact avec l'eau alcaline et l'eau acidulée.
4. le cadmium, n'est pas été détecté pour toutes les éprouvettes mises en contact avec les liquides d'essais considéré ce qui signifie son absence.

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

**Tableau VIII.5.** Teneur en métaux des éprouvettes en PVC

Teneur en (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Cu]	[Cd]	[Fe]
<b>Temps en (Jours)</b>	<b>L'eau distillée</b>				
0	90,800	0,620	1,150	<0,05	9,800
3	89,310	0,540	0,079	<0,05	9,600
6	88,780	0,511	0,079	<0,05	9,600
9	88,600	0,506	0,079	<0,05	9,501
	<b>L'eau alcaline</b>				
0	90,800	0,620	1,150	<0,05	9,800
3	88,010	0,591	0,079	<0,05	9,071
6	87,110	0,502	0,071	<0,05	9,030
9	87,032	0,489	0,071	<0,05	8,742
	<b>L'eau neutre</b>				
0	90,800	0,620	1,150	<0,05	9,800
3	90,590	0,601	0,079	<0,05	9,630
6	89,770	0,527	0,079	<0,05	9,510
9	88,830	0,482	0,079	<0,05	9,420
	<b>L'eau acidulée</b>				
0	90,800	0,620	1,150	<0,05	9,800
3	89,430	0,595	1,130	<0,05	9,630
6	89,010	0,591	1,087	<0,05	9,522
9	88,290	0,424	0,079	<0,05	9,311

### VIII.2.3. Détermination de la teneur en métaux dans les liquides d'essais

#### VIII.2.3.1. Cas des liquides d'essais en contact avec les éprouvettes en PEHD

La SAA a permis de détecter et doser les éléments métalliques présents dans les liquides d'essais, après contact avec les éprouvettes en PEHD prélevées, au bout du 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> jour d'essai de migration pour l'eau distillée, l'eau chaude, l'eau neutre, l'eau alcaline, l'eau chlorée, l'eau acidulée, l'eau acidulée chlorée. Les courbes d'étalonnage sont représentées dans l'annexe D. Les résultats sont illustrés dans les tableaux VIII.6.

Les résultats du tableau VIII.6, permettent de faire les observations suivantes :

1. Les concentrations de zinc dans les échantillons des liquides d'essais du 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, et 9<sup>ème</sup> jours sont supérieures à celles du témoin, ce qui serait due à un éventuel phénomène de migration des additifs contenant cet élément à partir de l'éprouvette de PEHD.

2. Quant au cuivre, il n'a été détecté qu'au bout du 9<sup>ème</sup> jour dans les différents liquides d'essais. Comme ces derniers ne contiennent pas de cuivre, la présence de cet élément ne peut être associée qu'au phénomène de migration des additifs contenant cet élément.

3. Le même phénomène que ce lui observé dans le cas du cuivre est noté pour le fer.

4. pour le cadmium et le plomb, ils sont restés inférieurs à la limite de détection.

Ainsi, tous les métaux sont détectés dans les échantillons des liquides d'essais sauf pour le cadmium et le plomb, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'additifs a migré dans les différents milieux d'essais considérés. La pénétration préliminaire des liquides d'essais dans les éprouvettes en PEHD, mise en évidence par l'étude du taux de variation de masse et d'humidité, favorise la migration des additifs présents dans les éprouvettes.

**Tableau VIII.6.** Eléments détectés dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD

<b>Teneur en (mg/l)</b>	<b>[Zn]</b>	<b>[Pb]</b>	<b>[Cu]</b>	<b>[Cd]</b>	<b>[Fe]</b>
<b>Temps en (Jours)</b>	<b>L'eau distillée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,110	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	0,200	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	0,360	<0,05	0,07	<0,05	0,05
	<b>L'eau chaude</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,430	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	0,435	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	0,706	<0,05	0,07	<0,05	0,23
	<b>L'eau neutre</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,550	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	0,619	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	0,620	<0,05	0,08	<0,05	0,15
	<b>L'eau alcaline</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,515	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	0,647	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	0,698	<0,05	0,11	<0,05	0,20
	<b>L'eau chlorée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,412	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	0,419	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	0,425	<0,05	0,03	<0,05	0,06
	<b>L'eau acidulée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	1,070	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	1,150	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	1,192	<0,05	0,03	<0,05	0,39
	<b>L'eau acidulée chlorée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	1,660	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	1,750	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	1,809	<0,05	0,04	<0,05	0,48

### VIII.2.3.2. Cas des liquides d'essai en contact avec les éprouvettes en PVC

La SAA a permis de détecter et doser les éléments métalliques présents dans les liquides d'essai après contact avec les éprouvettes en PVC prélevées, au bout du 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup> et 9<sup>ème</sup> jour d'essai de migration pour l'eau distillée, l'eau chaude, l'eau neutre, l'eau alcaline, l'eau chlorée, l'eau acidulée, l'eau acidulée chlorée. Les courbes d'étalonnage sont représentées dans l'annexe D.

Les résultats du tableau VIII.7, permettent de faire les observations suivantes :

1. Les concentrations de zinc et de fer dans les échantillons des liquides d'essais du 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, et 9<sup>ème</sup> jours sont supérieures à celles du témoin, ce qui serait dû à un éventuel phénomène de migration des additifs contenant cet élément à partir de l'éprouvette de PVC.

2. En ce qui concerne le plomb, il a été détecté au bout du 9<sup>ème</sup> jour pour l'eau chaude et l'eau alcaline, mais pour l'eau acidulée et acidulée chlorée, à partir de 6<sup>ème</sup> jour. En ce qui concerne l'eau distillée et l'eau neutre et l'eau chlorée, sa teneur est restée inférieure à la limite de détection.

3. Quant au cuivre, il n'a été détecté qu'au bout du 9<sup>ème</sup> jour dans tous les liquides d'essais à des concentrations variables allant de 0.056 mg/l dans l'eau distillée à 0,030mg/l pour l'eau acidulée et à 0,083 mg/l dans l'eau chaude. Comme les liquides d'essai ne contiennent pas de cuivre, la présence de cet élément ne peut être associée qu'au phénomène de migration des additifs contenant cet élément.

3. La teneur en cadmium est restée inférieure à la limite de détection.

Ainsi, tous les métaux sont détectés dans les échantillons des liquides d'essais, sauf pour le cadmium, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'additifs a migré dans les différents milieux d'essais considérés. La pénétration préliminaire des liquides d'essais dans les éprouvettes en PVC, mise en évidence par l'étude du taux de variation de masse et d'humidité, favorise la migration des additifs présents dans les éprouvettes.

**Tableau VIII.7.** Eléments détectés dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PVC

Teneur en (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Cu]	[Cd]	[Fe]
<b>Temps en (Jours)</b>	<b>L'eau distillée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,060	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
6	0,080	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
9	0,140	<0,05	0,056	<0,05	0,055
	<b>L'eau chaude</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,420	<0,05	<0,01	<0,05	0,082
6	0,700	<0,05	<0,01	<0,05	0,115
9	1,340	0,06	0,083	<0,05	0,161
	<b>L'eau neutre</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,080	<0,05	<0,01	<0,05	0,070
6	0,625	<0,05	<0,01	<0,05	0,140
9	0,721	<0,05	<0,01	<0,05	0,100
	<b>L'eau alcaline</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,080	<0,05	<0,01	<0,05	0,070
6	0,089	<0,05	<0,01	<0,05	0,200
9	0,089	0,07	0,070	<0,05	0,211
	<b>L'eau chlorée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,078	<0,05	<0,01	<0,05	0,055
6	0,089	<0,05	<0,01	<0,05	0,065
9	0,130	<0,05	0,012	<0,05	0,084
	<b>L'eau acidulée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,312	<0,05	<0,01	<0,05	0,115
6	0,430	0,09	<0,01	<0,05	0,417
9	0,490	0,13	0,030	<0,05	0,541
	<b>L'eau acidulée chlorée</b>				
0	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05
3	0,250	<0,05	<0,01	<0,05	0,126
6	0,420	0,070	<0,01	<0,05	0,205
9	0,500	0,10	0,035	<0,05	0,505

D'après les tableaux VIII.1 représentant les concentrations maximales admissibles, nous n'observons que les concentrations des métaux détectés dans les liquides d'essais (Tableau VIII.6 et Tableau VIII.7) sont en dessous de ces valeurs limites admissibles sauf dans les cas suivants :

- Le Pb dans l'eau chaude, alcaline, acidulée, acidulée chlorée et l'eau neutre à partir du 9<sup>ème</sup> jour de contact avec les éprouvettes en PVC.
- Le Fe dans l'eau acidulée et acidulée chlorée et l'eau chaude à partir du 9<sup>ème</sup> jour de contact avec les éprouvettes en PEHD. Et dans l'eau alcaline, acidulée, acidulée chlorée à partir du 9<sup>ème</sup> jour de contact avec les éprouvettes en PVC

### VIII.3. ANALYSE DES INTERACTIONS PAR LA MEB –MICROANALYSE

#### VIII.3.1. Echantillons sans minéralisation

Des observations microscopiques et la microanalyse ont été réalisées pour voir les variations obtenues sur la surface des formulations étudiées et connaître la composition minérale de chaque formulation.

Les observations ont été effectuées sur les échantillons témoins et ceux qui ont été en contact avec l'eau acidulée et chaude pendant dix jours les résultats sont présentés sur les figures VIII.1 à VIII.6.

Nous pouvons noter l'absence des métaux détectés par la SAA et la présence d'autres éléments tels que le Si et le Ca dans le cas de PEHD et le Si, le Ca, le Mg, le Al, le Cl, le Pb, le Na, dans le cas de PVC.

Pour la morphologie aucune variation n'est remarquée à cause de la couleur noire des éprouvettes.

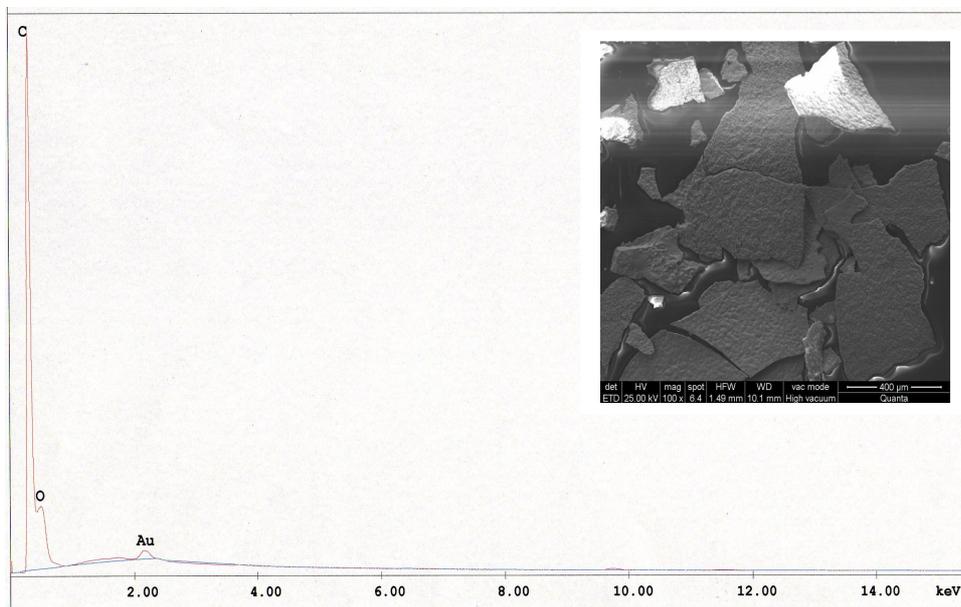
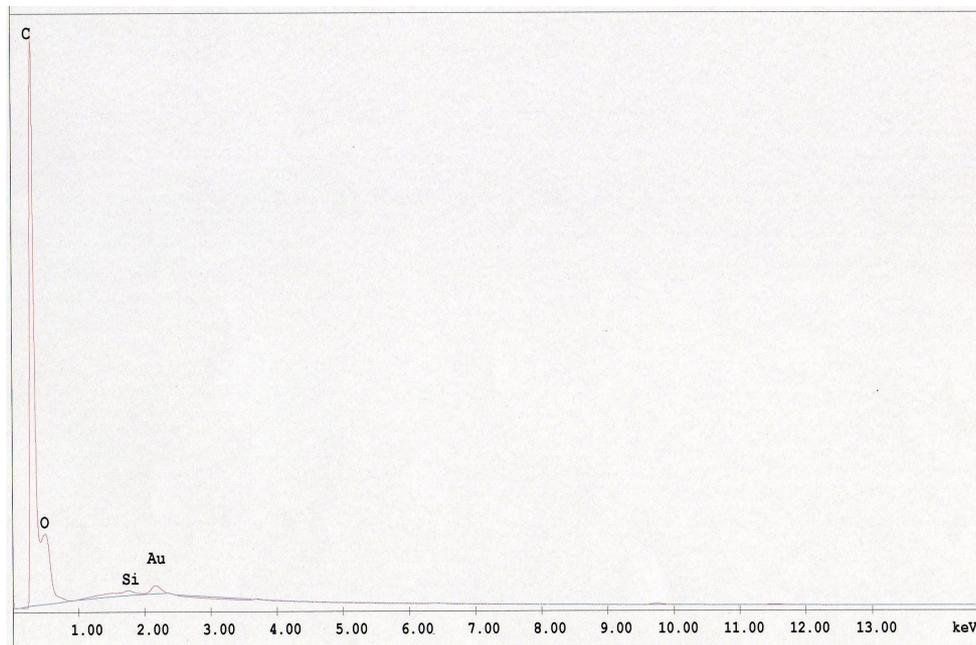
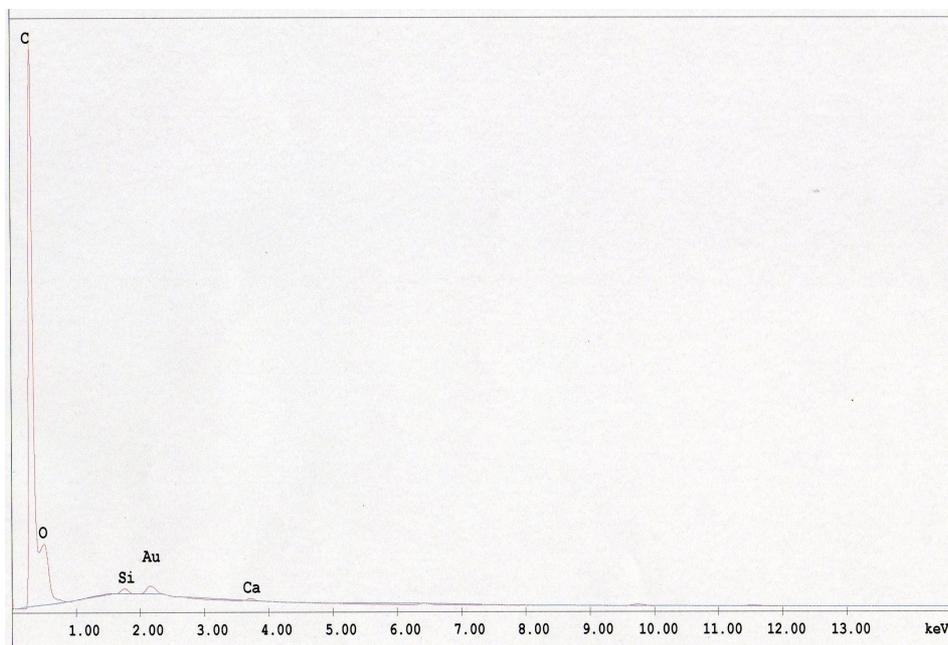


Figure VIII.1. Le graphe de microanalyse et la morphologie de PEHD témoin



**Figure VIII.2.** Le graphe de microanalyse et la morphologie de PEHD en contact avec l'eau chaude



**Figure VIII.3.** Le graphe de microanalyse et la morphologie de PEHD en contact avec l'eau acidulée

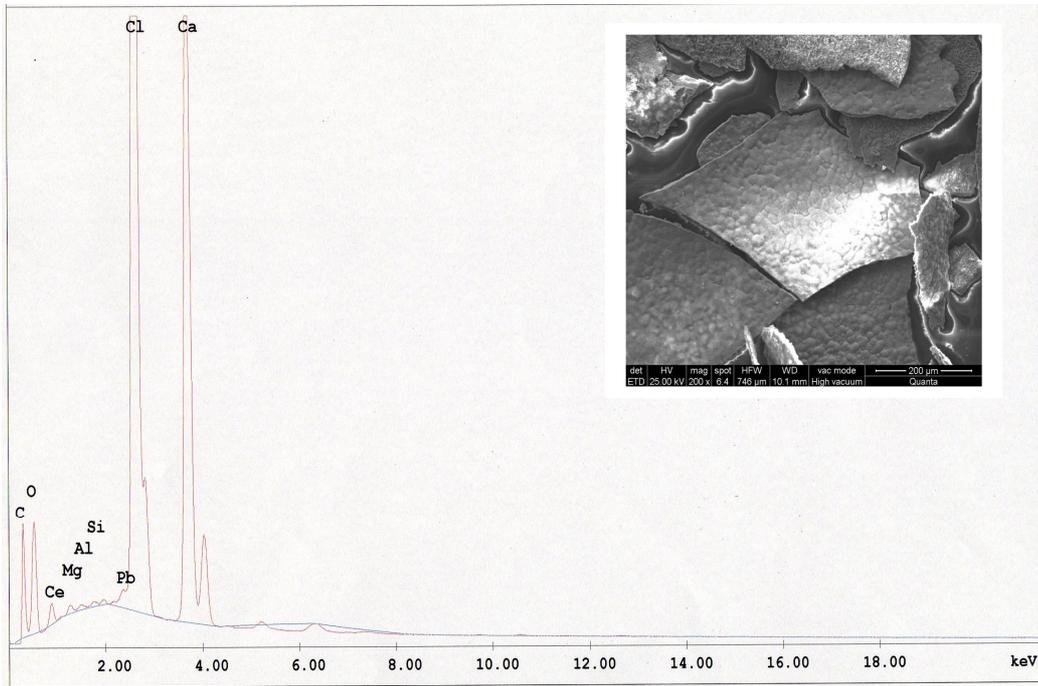


Figure VIII.4. Le graphe de microanalyse et la morphologie de PVC témoin

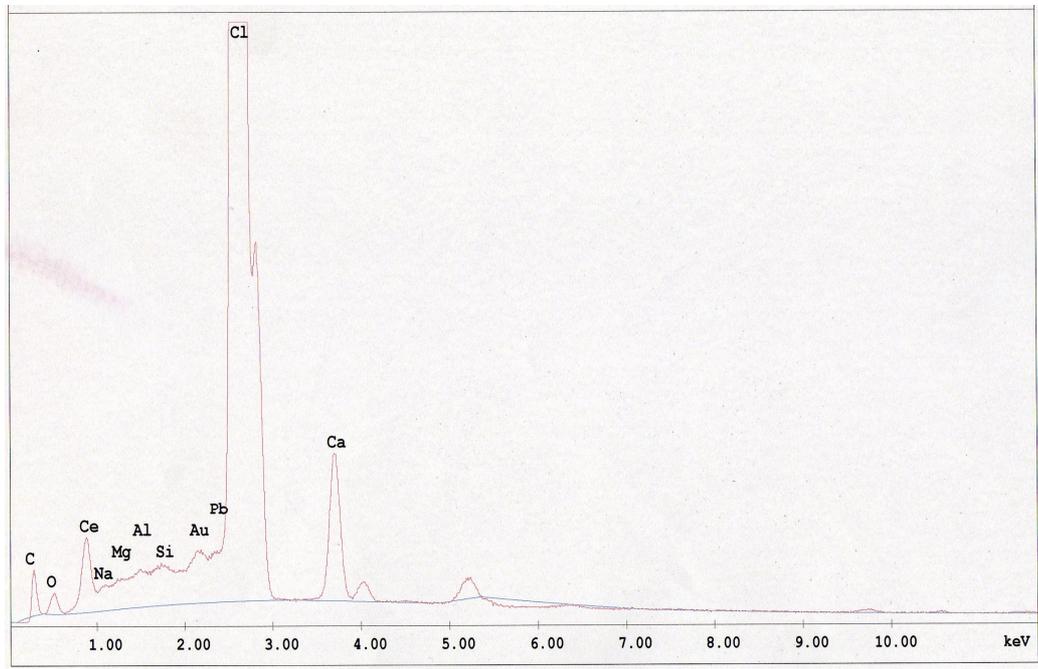
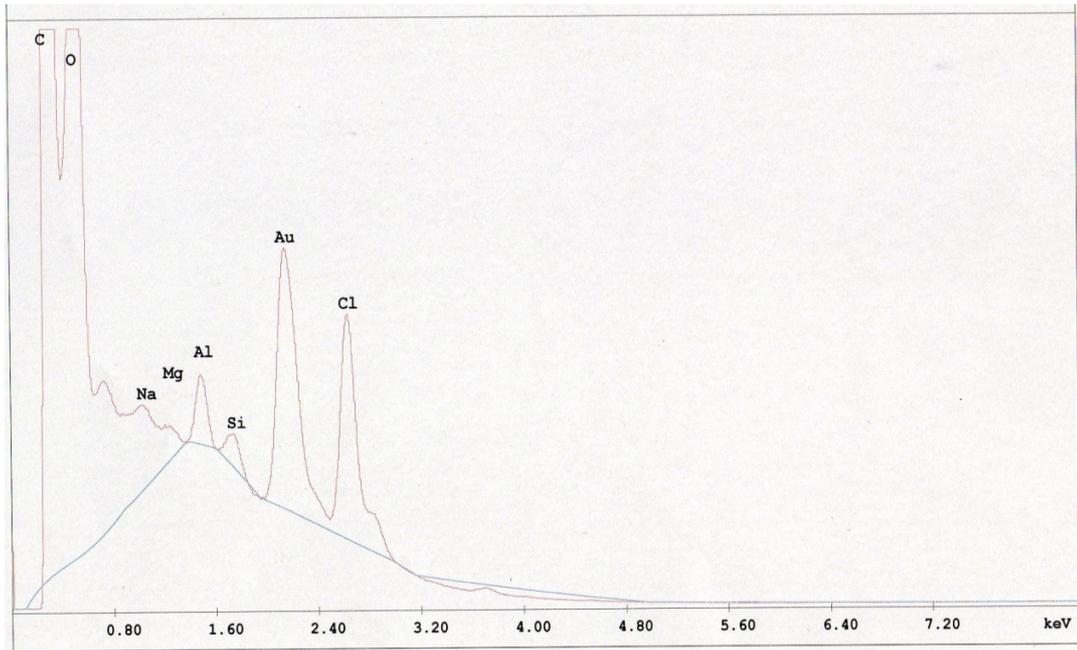


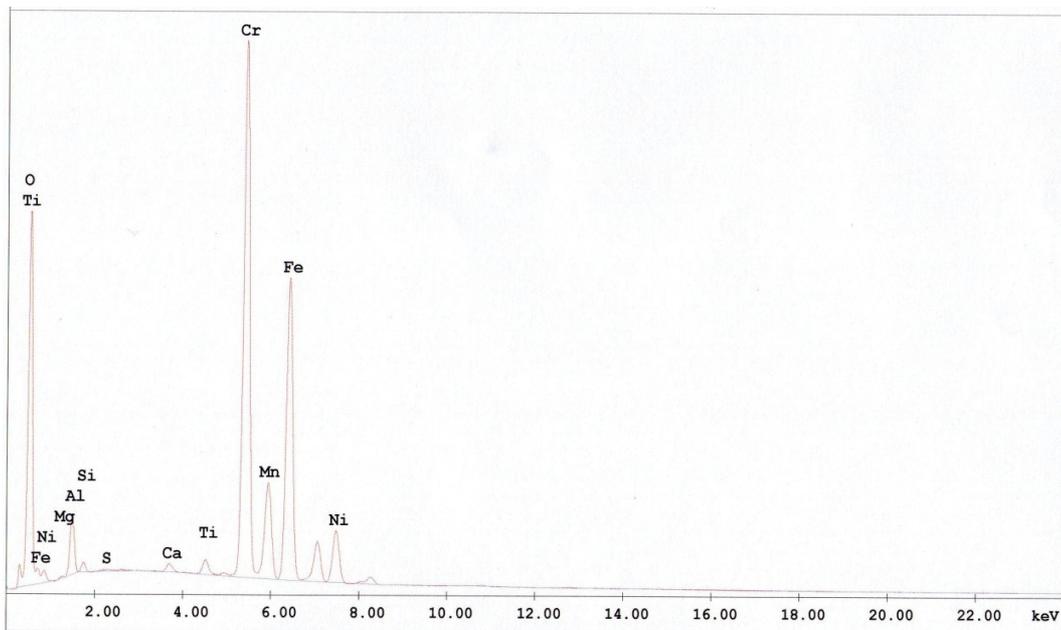
Figure VIII.5. Le graphe de microanalyse et la morphologie de PVC en contact avec l'eau chaude



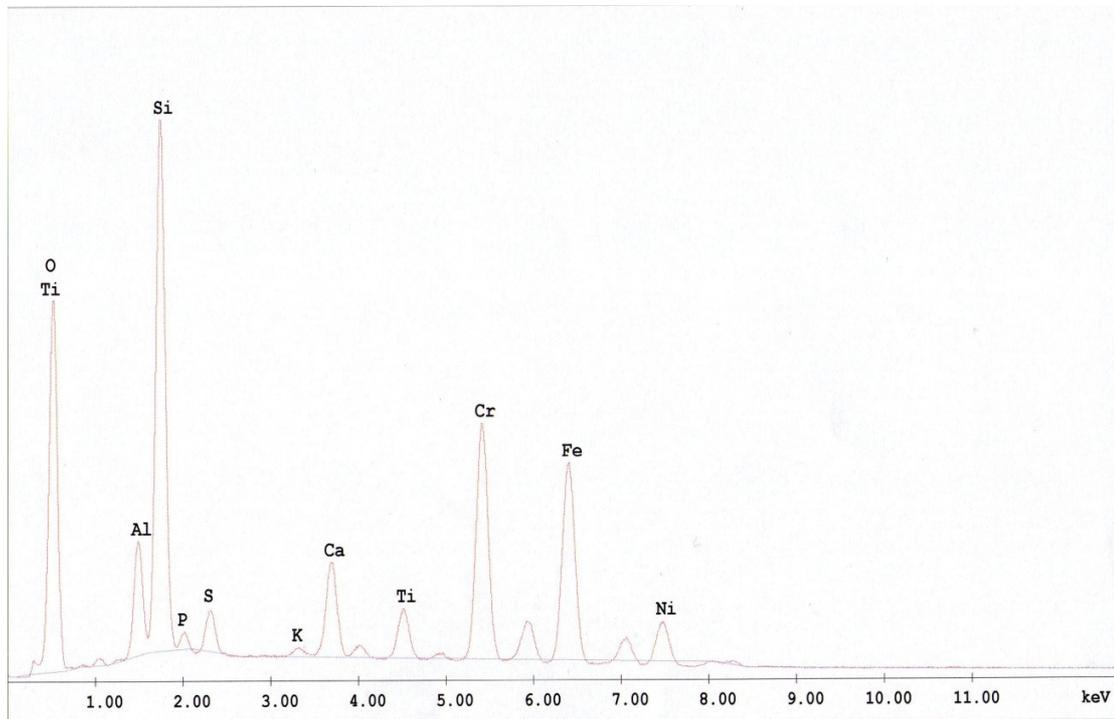
**Figure VIII.6.** Le graphe de microanalyse et la morphologie du PVC en contact avec l'eau acidulée

### VIII.3.2. Echantillons avec minéralisation

Dans le cas où les échantillons minéralisés on remarque l'apparition des autres éléments tels que le Mn, le S, le Ti, le Cr, le Ni, le Ca et le Fe dans le cas du PVC par contre dans le cas de PEHD l'apparition de le K, le Ni, le Al, le Ti, le P, le S, le Fe, le Ca, et le Cr.



**Figure VIII.7.** Le graphe de microanalyse du PVC minéralisé



**Figure VIII.8.** Le graphe de microanalyse du PEHD minéralisé

#### VIII.4. CONCLUSION

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, le PEHD et les liquides d'essais étudiés. Les résultats obtenus par le MEB- microanalyse ne sont pas concluants à cause du nombre réduit d'échantillons analysés.

# *Chapitre IX*

***L'EVOLUTION DES PARAMETRES  
PHYSICO-CHIMIQUES DES LIQUIDES  
D'ESSAIS***

**CHAPITRE IX :**  
**EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES**  
**DES LIQUIDES D'ESSAIS**

**IX.1. INTRODUCTION**

On attend souvent de l'eau potable qu'elle soit saine et d'un goût agréable. Il est en effet essentiel que l'eau ne perturbe pas la santé, elle doit être incolore, inodore et sans éléments minéraux et organiques en quantités excessives [58].

Nous avons procédé à l'analyse des liquides de migration après chaque prélèvement. Les paramètres mesurés sont : le pH, la conductivité, la turbidité, les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), et les matières oxydables (MO). Le tableau VIII.1 récapitule les normes de potabilité de l'eau de consommation auxquelles les résultats trouvés seront comparés

**Tableau IX.1 : Normes de potabilité.**

	<b>Unité</b>	<b>ALGERIE [135]</b>	<b>France [52]</b>	<b>CEE [50]</b>	<b>OMS [48,137]</b>
<b>pH</b>	Unité de pH	6,5-8,5	6,5-9	6,5-9,5	6,5-8,5
<b>Conductivité</b>	$\mu\text{s/cm}$	2800	2500	2500	2500
<b>Turbidité</b>	NTU	5	2	1	5
<b>Chlorures</b>	mg/l	200	250	250	250
<b>Ammonium</b>	mg/l	0,5	0,1	0,5	0,5
<b>Matières oxydables</b>	mg/l	3	5	5	5
<b>Nitrates</b>	mg/l	50	50	50	50
<b>Nitrites</b>	mg/l	0,1	0,5	0,5	0,1

NTU : Unité néphélométrique de turbidité

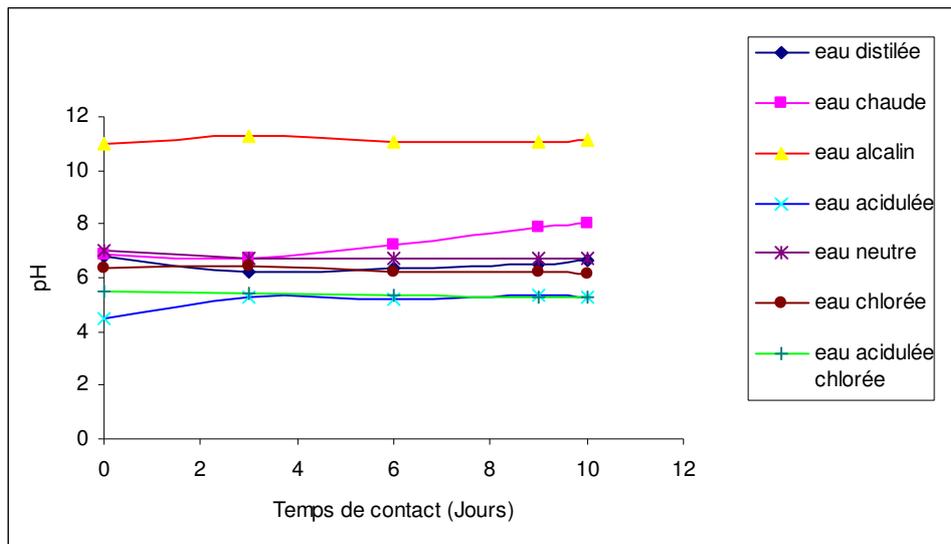
## IX.2.Variation du pH

Les figures IX.1 et IX.2 illustrent la variation du pH en fonction de temps de contact pour l'eau distillée, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau neutre, l'eau chlorée, l'eau acidulée chlorée, et l'eau chaude en contact des éprouvettes en PEHD et en PVC, respectivement.

D'après la figure IX.1, on remarque que les variations du pH restent dans les normes de potabilité sauf pour l'eau alcaline dont les pH sont de l'ordre de 11, donc supérieures aux normes, et également pour l'eau acidulée où le pH est acide, de l'ordre de 5. On remarque que les pH de l'eau distillée, de l'eau chaude et de l'eau acidulée augmentent avec le temps de contact. En ce qui concerne l'eau alcaline et l'eau neutre, le pH reste presque invariable. Dans le cas de l'eau chlorée et acidulée chlorée, on remarque une légère diminution du pH.

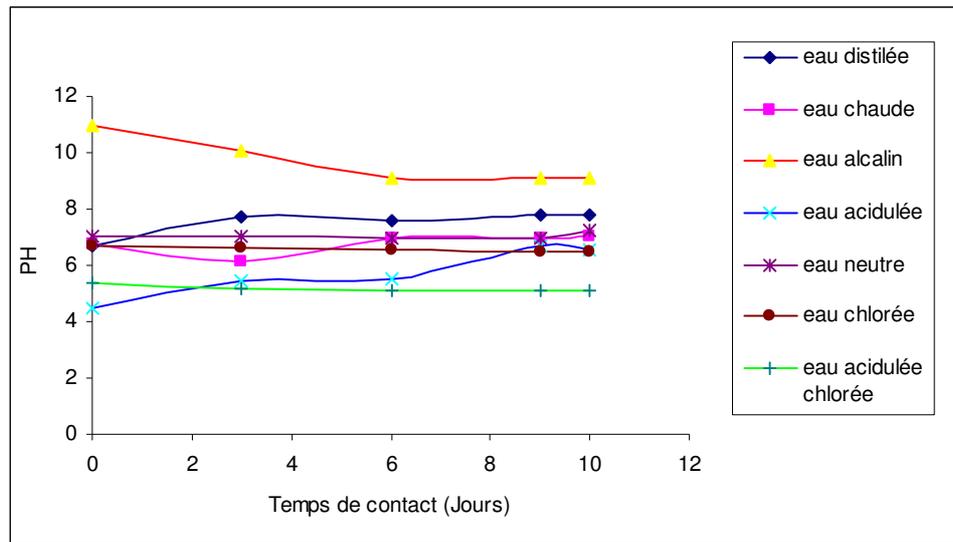
Le pH caractérise la notion d'acidité ou de basicité d'une eau, c'est un paramètre important de la qualité de l'eau. Il définit le caractère agressif ou incrustant d'une eau, un pH < 6,5 peut conduire à la détérioration des matériaux de la canalisation. Un pH élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les réseaux de distribution [138].

La diminution de pH de l'eau chlorée et acidulée chlorée peut être expliquée par l'ajout de chlore qui diminue le pH [58].



**Figure IX.1 :** Variation du pH des liquides d'essais en fonction de temps du contact avec le PEHD

La figure IX.2 permet de remarquer une augmentation de pH pour l'eau distillée, alors que pour l'eau neutre et l'eau acidulée chlorée et l'eau chlorée, le pH reste presque invariable. A pH acide, la libération de chlorure de vinyle monomère CVM augmente dans l'eau ce qui conduit à l'augmentation du pH de l'eau. Par suite, la présence de CVM dans l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée qui a réagi avec les chlorures pour donner l'acide chloracétique et le chloroacétaldéhyde qui provoque la diminution du pH [82].



**Figure IX.2 :** Variation de pH des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC

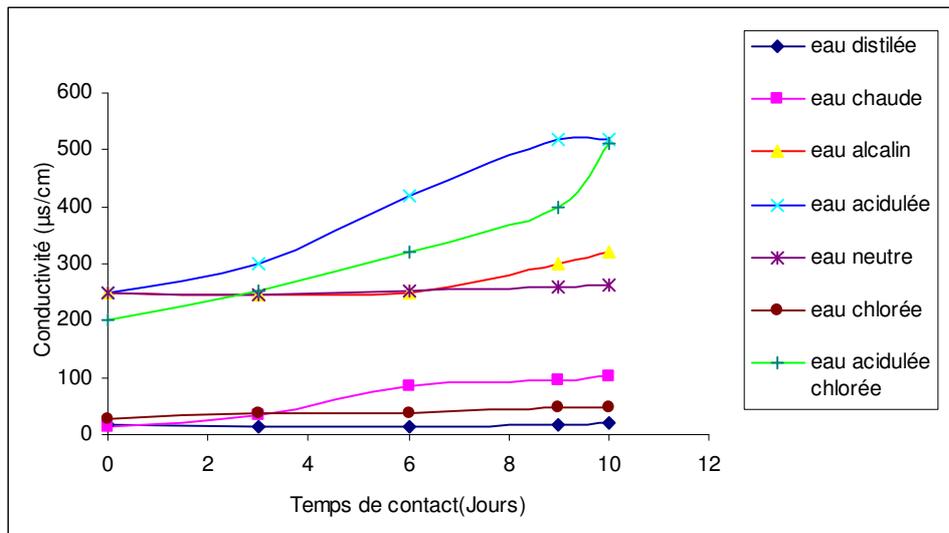
### IX.3. Variation de la conductivité

Les figures IX.3. et IX.4. illustrent la variation de la conductivité en fonction du temps de contact des liquides d'essais avec les éprouvettes en PEHD et PVC, respectivement.

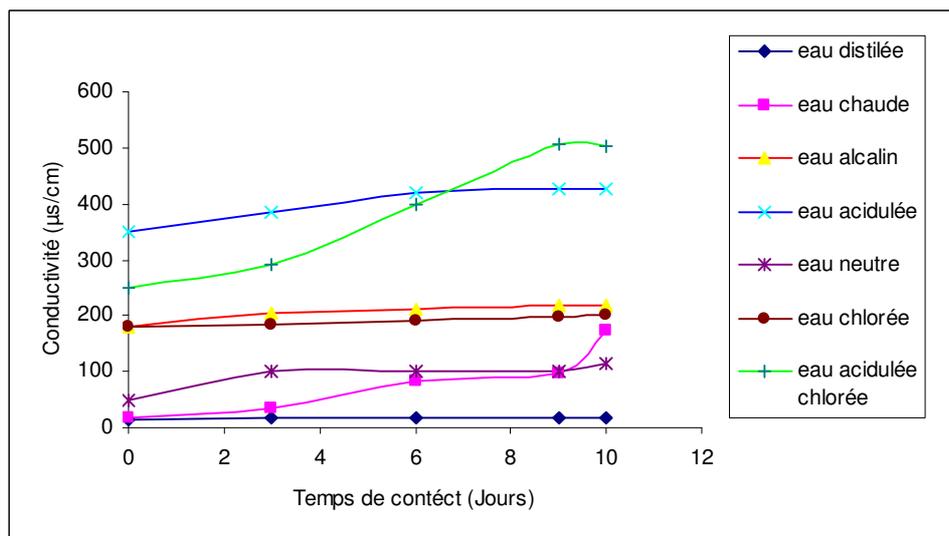
D'après tous les résultats obtenus pour les deux matériaux étudiés, la conductivité des liquides de migration considérés varie, tout en restant plus petite que la valeur limite fixée par les normes de potabilité ( $2500 \mu\text{s}/\text{cm}$ ).

Les conductivités de l'eau acidulée et l'eau acidulée chlorée sont les plus élevées. Cela est dû au fait qu'une eau acide est plus corrosive, donc elle extrait plus de matières, d'où la minéralisation augmente ce qui signifie que la conductivité électrique augmente. Toutefois, la conductivité varie en fonction de la nature des métaux et leur concentration dans le liquide d'essai [57,80, 82].

Dans le cas d'un contrôle de distribution d'eau potable, l'intérêt de cette mesure ne réside pas dans la seule mesure, mais dans une série de déterminations ou d'enregistrements en continu qui permet de signaler des arrivées d'eau susceptibles d'être polluées [58].



**Figure IX.3 :** Variation de la conductivité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD



**Figure IX.4 :** Variation de la conductivité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC

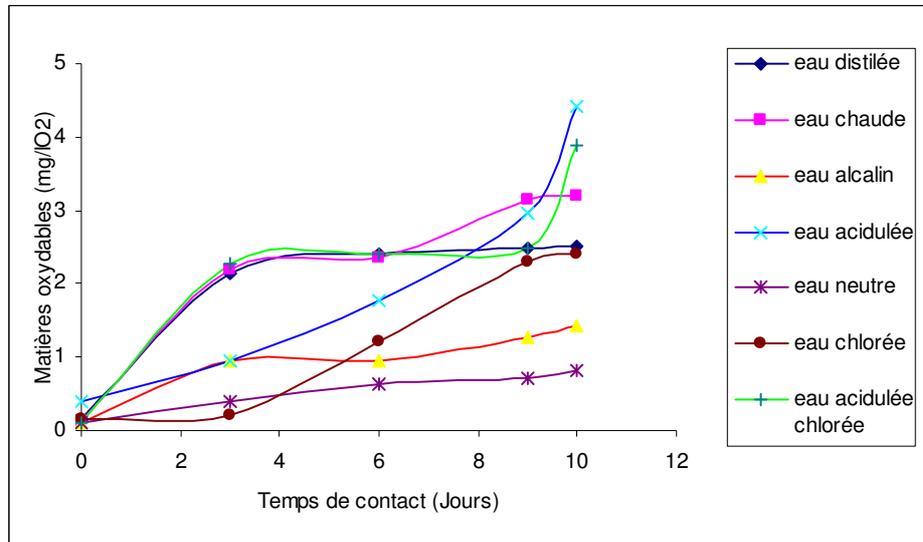
#### IX.4. Variation des matières oxydables

Les figures IX.5. et IX.6. illustrent la variation des matières oxydables en fonction du temps de contact des liquides d'essais avec les éprouvettes en PEHD et PVC, respectivement.

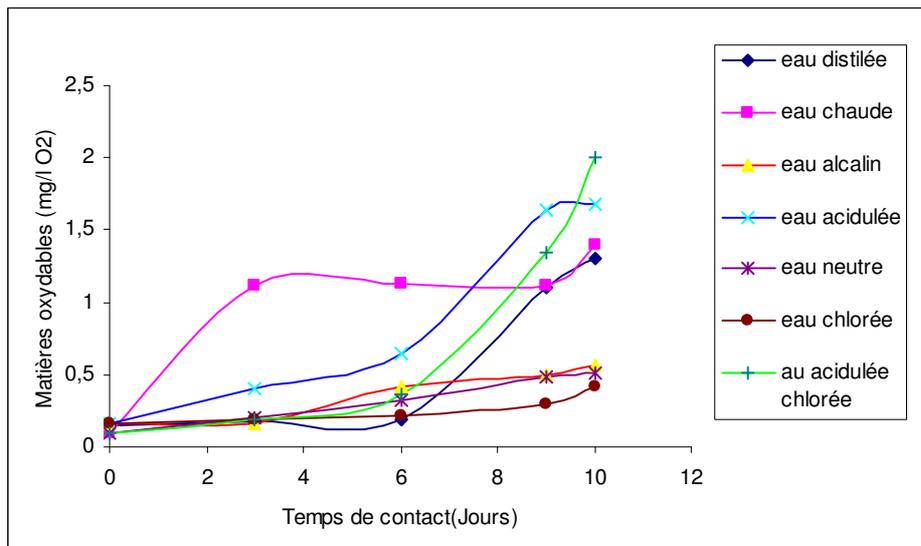
Ce test permet d'évaluer la teneur globale de matière organique présente dans l'eau, mais son intérêt est limité car il serait plus intéressant de connaître la nature des substances en cause [58].

Les deux figures montrent que les courbes des matières oxydables ont une allure croissante pour tous les liquides d'essais considérés. Toutefois, les teneurs sont inférieures aux normes de potabilité, et cela dans les deux types d'éprouvettes considérées.

Les quantités de matières organiques oxydables ont augmenté du fait de la migration de certains additifs présents dans les formulations étudiées.



**Figure IX.5 :** Variation des matières oxydables des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD



**Figure IX.6 :** Variation des matières oxydables des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC

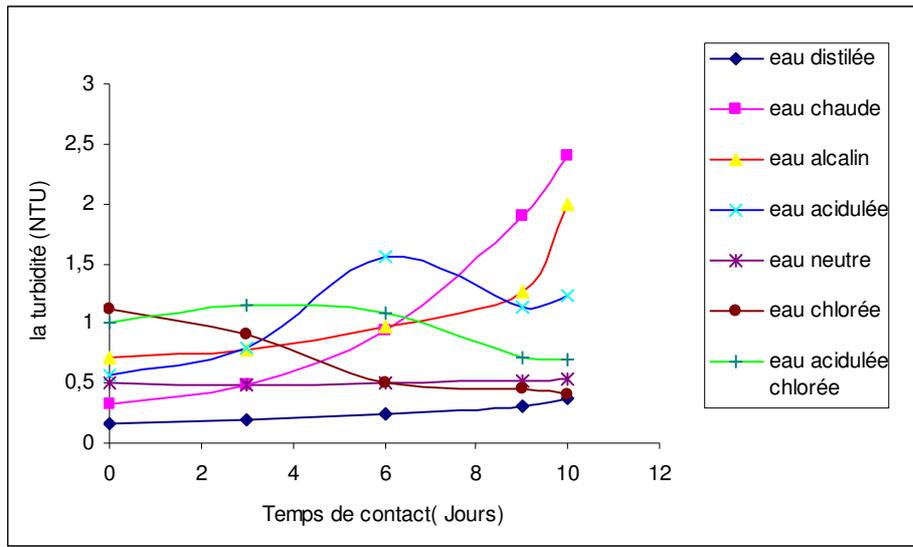
### IX.5. Variation de la turbidité

Les figures IX.7. et IX.8. illustrent la variation de la turbidité en fonction du temps de contact des liquides d'essais avec les éprouvettes en PEHD et PVC, respectivement

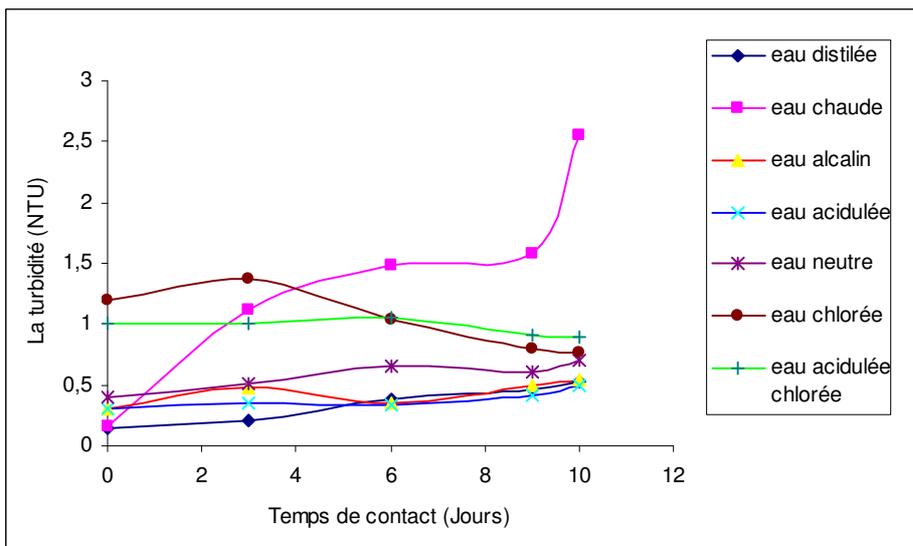
D'après les deux figures, la turbidité varie différemment pour tous les liquides d'essais dans les deux formulations. Elle diminue, avec le temps, pour l'eau chlorée, et l'eau acidulée chlorée. Elle augmente, pour les autres liquides d'essais. Néanmoins, les valeurs de la turbidité restent toutes dans les normes de potabilité de l'eau. Il est à noter que les valeurs obtenues dans le cas des deux types de conduites sont similaires.

La mesure de la turbidité est très utile pour le contrôle mais elle ne donne pas l'indication sur la nature, la concentration et la taille des particules en suspension présentes dans les liquides [58]. Toutefois, les variations des valeurs indiquent qu'il y a un changement dans la composition de l'eau qui peut être expliqué par la migration de certains additifs initialement présents dans les matériaux.

Ceci est conforté par le fait que les valeurs de la turbidité les plus élevées sont obtenues dans le cas de l'eau chaude où la migration a été la plus importante d'après les résultats de variation de masse.



**Figure IX.7 :** Variation de la turbidité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD



**Figure IX.8 :** Variation de la turbidité des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC

### IX.6. Variation des chlorures :

Les figures IX.9.et IX.10.illustrent la variation des chlorures en fonction du temps de contact des liquides d'essais avec les éprouvettes en PEHD et PVC, respectivement.

D'après ces figures, on remarque que les valeurs des concentrations des chlorures ne varient que pour l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée. Cela est dû au fait que ces eaux ont été chlorées pour les essais. La valeur limite de potabilité est de 250 mg/l, et les valeurs mesurées y sont inférieures.

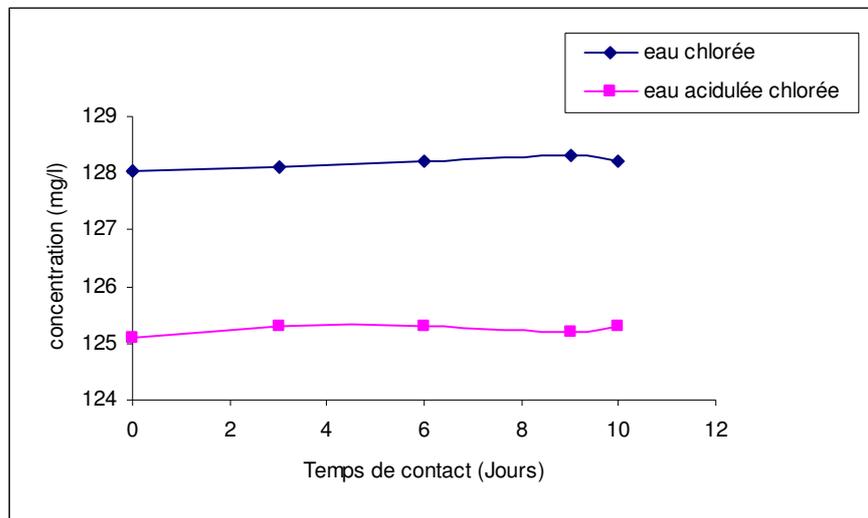
Quant à l'eau distillée, l'eau acidulée, l'eau alcaline, l'eau neutre et l'eau chaude, ces liquides d'essais sont exempts de chlorures pour tous les temps de contact considérés.

Il est à noter que la teneur en chlorures est pratiquement constante dans le cas des liquides ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD alors qu'elle augmente en fonction du temps de contact avec les éprouvettes en PVC.

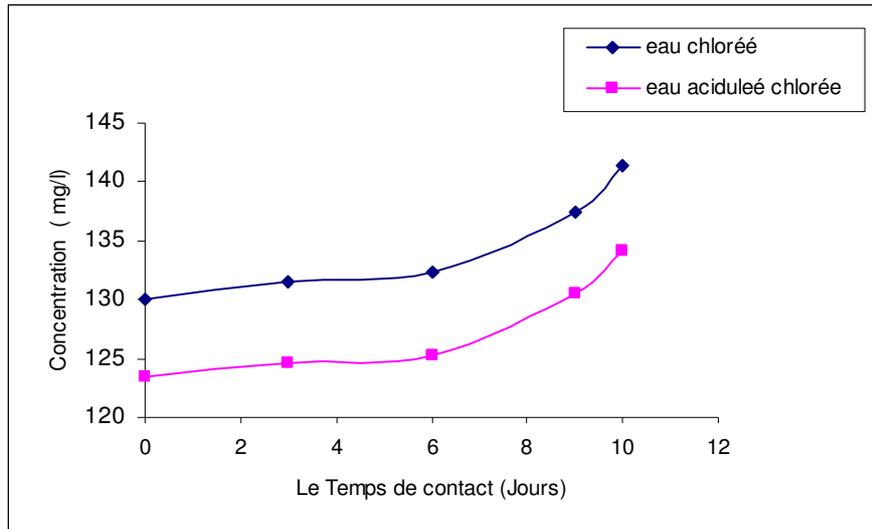
L'hypochlorite de sodium est ajouté à l'eau de consommation pour la désinfecter, l'action du désinfectant sur les microorganismes conduit à la diminution de sa concentration, et comme l'eau chlorée et l'eau acidulée chlorée sont préparées à partir de l'eau distillée, leurs teneurs en microorganismes est faible, donc la dissolution du NaClO conduit à l'augmentation de la concentration des chlorures dans l'eau [58].

L'action du NaClO sur les microorganismes conduit à leur diminution, d'où les valeurs croissantes des ions chlorures montrées dans la figure IX.10 s'expliquent par une libération de ces ions par le PVC.

Le gros inconvénient des chlorures est la saveur désagréable qu'ils communiquent à l'eau à partir de 250 mg/l, surtout lorsqu'il s'agit de chlorures de sodium. Ils sont aussi susceptibles de générer la corrosion des canalisations [58].



**Figure IX.9.** Variation des chlorures des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PEHD



**Figure IX.10.** Variation des chlorures des liquides de migration en fonction de temps de contact avec le PVC

### IX.7. Variation des nitrates et nitrites

Les concentrations des nitrates et nitrites qui sont des indicateurs de pollution récapitulées dans le tableau IX.2 sont inférieures à 30 mg/l et 0,02 mg/l, respectivement, pour tous les liquides d'essais mis en contact avec les éprouvettes en PVC et en PEHD et ces valeurs sont dans les normes de potabilité (tableau IX.1).

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

**Tableau IX.2 :** Variations des ions nitrates et nitrites dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD et PVC

Liquide d'essai	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)					NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/l)				
	0 Jour	3 <sup>ème</sup> Jour	6 <sup>ème</sup> Jour	9 <sup>ème</sup> Jour	10 <sup>ème</sup> Jour	0 Jour	3 <sup>ème</sup> Jour	6 <sup>ème</sup> Jour	9 <sup>ème</sup> Jour	10 <sup>ème</sup> jour
Eau distillée	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau chaude	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau alcaline	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau acidulée	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau neutre	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau chlorée	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau acidulée chlorée	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

### IX.8. Variation des ions ammonium

Nous pouvons dire d'après le tableau IX.3, que tous les prélèvements des liquides d'essais sont exempts des ions d'ammonium qui sont des indicateurs de pollution.

**Tableau IX.3 :** Variations des ions ammonium dans les liquides d'essais ayant été en contact avec les éprouvettes en PEHD et PVC

Liquide d'essai	$\text{NH}_4^+$ (mg/l)				
	0 jour	3 <sup>ème</sup> jour	6 <sup>ème</sup> jour	9 <sup>ème</sup> jour	10 <sup>ème</sup> jour
Eau distillée	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau acidulée	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau alcaline	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau neutre	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau chlorée	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Eau acidulée chlorée	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02

### IX.9. Conclusion

Des variations des paramètres physico-chimiques mesurés ont été observées au cours de notre étude. Elles sont dues 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, les valeurs des paramètres physico-chimiques mesurées sont, globalement, inférieures à celles préconisées par les normes et cela dans le cas des deux matériaux considérés.

Il est à noter aussi que, mises à part les teneurs en matières oxydables qui sont plus élevées dans le cas des éprouvettes en PEHD, toutes les valeurs mesurées des paramètres physico-chimiques étudiés sont du même ordre de grandeur.

# Conclusion Générale

## CONCLUSION GENERALE

Le travail réalisé dans cette étude a porté sur les interactions des tuyaux d'adduction à base de polychlorure de vinyle (PVC) et de polyéthylène haute densité (PEHD) avec les eaux destinées à la consommation humaine. Le thème abordé dans ce travail est d'actualité dans la mesure où l'utilisation des tuyaux en matières plastiques pour l'adduction de l'eau potable augmente de plus en plus, par conséquent il convient de tenir compte des interactions contenant- contenu.

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

L'étude de la variation de masse et du taux d'humidité a permis de mettre en évidence le phénomène d'interaction entre les canalisations en PVC et en PEHD et les liquides d'essais considérés qui s'est manifesté par la pénétration de l'eau dans les éprouvettes, suite au gain de masse de ces éprouvettes, et la migration d'une certaine quantité d'additifs.

L'analyse des films de PVC et PEHD par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a confirmé le phénomène de migration pour tous les additifs présents dans les deux formulations, tels que le Stabilox et l'acide stéarique dans le cas de PVC, et l'antioxydant et le pigment noir pour le PEHD, grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances des bandes caractéristiques en fonction du temps.

L'analyse par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse des extraits obtenus à partir de l'éprouvette de PEHD témoin, et l'eau distillée, l'eau acidulée et l'eau chaude en contact avec les éprouvettes en PEHD pendant 10 jour a permis de mettre en évidence le phénomène de migration conformément aux résultats obtenus par la technique de l'IRTF.

La spectrométrie d'absorption atomique a permis de doser dans les échantillons des liquides d'essais considérés ainsi que les éprouvettes de PVC et PEHD certains éléments initialement présents dans les additifs utilisés qui sont : le Zn, le Fe, le Cd le pb, et le Cu 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. Toutefois, globalement, les teneurs mesurées sont inférieures aux valeurs limites admissibles.

L'étude de l'évolution des paramètres physico-chimiques des liquides d'essais considérés (pH, conductivité, turbidité, matières oxydables, chlorures, nitrates, nitrites et ions ammonium) en fonction du temps de contact avec les éprouvettes en PVC et en PEHD a permis de montrer que, globalement, et malgré les variations observées, les valeurs de tous les paramètres physico-chimiques mesurées sont restées inférieures aux valeurs préconisées par les différentes normes en vigueur.

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu entre les canalisations en plastiques et l'eau potable.

D'où, il peut être conclu que les tuyaux d'adduction de l'eau potable à base de PEHD utilisés dans cette étude n'altèrent pas la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine, par contre les tuyaux à base de PVC, à cause de l'effet d'accumulation du plomb dans l'organisme, peuvent présenter un risque sur la santé humaine.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence que des interactions ont lieu entre les éprouvettes considérées et les milieux liquides, et que la température, le pH et la composition de l'eau peuvent influencer sur ces interactions.

Pour compléter ce travail, il serait utile :

- De chercher par la SAA les autres éléments toxiques détectés par le MEB dans les liquides d'essais.
- De faire une étude normalisée sur la variation des paramètres organoleptiques des liquides d'essais.
- De faire une étude sur la qualité bactériologique des liquides d'essais.

# Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : J.DELORME, « Tuyauteries de distribution et d'évacuation des eaux », Techniques de l'ingénieur, C3800, pp 1-12 (2001).
- [2] : F.de CHAMPS, « Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », Techniques de l'ingénieur, AM 3840, pp 1-9 (1999).
- [3]: I.SKJEVRAK, A.DUE, K-O.GJERSTAD, H.HERIKSTAD «Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water », Water Research N°36,pp 3675-3680 (2002).
- [4] : BELOUANAS OUARDIA, « Etude des interactions tuyaux d'adduction a base de polychlorure de vinyle -eau potable », mémoire de magister, Ecole nationale polytechnique, Alger, pp 1-10 (2005).
- [5] : F.CAAMPS, « Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments », Techniques de l'ingénieur, F1300, pp 1-7, (2004).
- [6] : G.BUREAU, « La neutralité des emballages alimentaires : les évolutions réglementaires », Ind, Alim, Agr, n° 4, pp 185-188 (1996).
- [7]: M.EL.MALACK,S.SHEKHULDIN,N.EL-FAYAD,N.KHAJA, « Effect of water quality parameters on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes», Water, air, and soil pollution, N°120,pp 195-208 (2000).
- [8]: R.AGGOUN, « Présentation de l'industrie algérienne des tubes en matières plastiques PEHD et PVC destines a l'alimentation en eau potable », Association des fabricants de tubes plastiques (AFTP), Alger (2006).
- [9] : M.MATARI, « Exposé introductif état des lieux », présentation du document technique réglementaire (DTR), ministère des ressources en eau, 7 mars 2006.
- [10] : Document technique réglementaire, « Canalisations en plastiques pour l'alimentation en eau potable avec pression », Ministère des ressources en eau, 2006.
- [11]: G.CHTIEN, D.HATAT, « Initiation aux plastiques et aux composites », Tec & Doc, Lavoisier, Paris pp1 -25, (1990).
- [12] : M.FOURNIER, « L'ère des matières plastiques », Dunod, Paris, pp 4-19(1961).
- [13] : J.GOSSOT, « Matières plastiques chimie applications » Lavoisier, Tec & Doc , Paris, pp 2-16(1992).
- [14] : M.REYNE, « Aspects Technico-économiques de l'utilisation des plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3020, pp 1-10 (1998).
- [15] : C.A.NAUDIN : « Nomenclature, Classification et Formules Chimiques des Polymères » Techniques de l'ingénieur, AM3035, pp 1-5 (1995).
- [16] : M.FONTANILLE, Y.GNANOU, « Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod, Paris, pp1-5 (2002).
- [17] : J.GOSSOT, « Les matières plastiques », Dunod, Paris, pp1-17 (1977).
- [18] : L.CARETTE, « Antistatiques, Lubrifiants, Antichocs », Techniques de L'ingénieur, A3236, pp 1-5 (1993).
- [19] : J.VERDU, « Analyse physico-chimique des polymères », Techniques de l'ingénieur, P 3760, pp 1-10, (1997).
- [20] : M.REYNE, « Les plastiques, Transformation et Application », Hermes, Paris, pp 13-30 (1991).
- [21] :S.GIROIS, « Stabilisation des Plastiques, principes généraux », Techniques de l'ingénieur, pp 1-7 AM 3232 (2004).
- [22] : S. GIROIS. « Stabilisation du PVC », Techniques de Ingénieur, AM3233, pp1-7 (2004).
- [23] : L.CARRETTE, « Stabilisants », Techniques de L'ingénieur, AM3232, pp1-2 (1992).
- [24] : P.VERRIER, « Plastifiants », Techniques de L'ingénieur, AM3231, pp1-2 (1992).

- [25] : C.A.NAUDIN, « charges », Techniques de L'ingénieur, A3220, pp1-3 (1987).
- [26] : B.BISTSCH, « Amélioration des Thermoplastiques », Techniques de l'ingénieur, AM 3238, pp 1-12 (2003).
- [27] : K.CAVALLIER, « Carbonate de Calcium, Additif multifonctionnel », Techniques de l'ingénieur, AM3222, pp1- 4 (2007).
- [28] : A.BONDOUX, « Colorants et Pigments », Techniques de l'ingénieur, AM3234, pp 1-2 (2003).
- [29] : R.PERRIN, J.P.SCHARFF, « Chimie Industrielle », Dunod, (Paris), pp529-541 (2002).
- [30] : M.REYNE, « Les plastiques dans l'emballage », Hermes, (Paris), pp90-99 (1991).
- [31] : C.CORBET, « Mémothech matières plastiques » Castilla (Paris), pp 3-19 (2001).
- [32] : F.VASSIAUX, « La chimie en IUT & BTS, Cours et Exercices résolus » Ellipses, Paris, pp12-163 (2005).
- [33] : S.FUZESSERY, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'ingénieur, A3310, pp-1-14 (1996).
- [34] : M.CARREGA, « Matériaux polymères », Dunod, Paris,pp 145-180 ,(2002).
- [35] :R.DOSSOGNE, « Polyéthylène Haute Densité/PEHDE », Techniques de l'ingénieur, A3315, pp1-10 (1996).
- [36] : J-P.ARLIE, « les thermoplastiques de grand tonnage », Technip, paris, pp3-25, (1987).
- [37] : J.CAZENAVE, « Sur le compromis rigidité / durabilité de polyéthylène haute densité en relation avec la structure de chaîne, la microstructure et la topologie moléculaire issues de la cristallisation », Thèse de doctorat, école doctorale de matériaux (Lyon), pp 6-7 (2007).
- [38]:H.PEZERAT. « Risque CMR dans les établissements fabricant des produits finis en PVC : première analyse », CNRS, pp 1-30, (2008).
- [39]: P.RUGRAFF, « Qualité et Propriétés du polyéthylène pour les réseaux eau potable », INEOS polylefins, Symposium AFTP, Alger (2008).
- [40]:Z.HRUSKA, P.GUESNET, CH.SALLIN, J.J.COUCHOUD, « Polychlorure de Vinyle ou PVC », Techniques de l'ingénieur, AM3325 V2 , pp 1-14 (2007).
- [41]: D.MESSADI, A.E.GHEID, « Etude des Transferts de Matière entre un Plastifiant Disperse dans un Disque de PVC et des Liquides Alimentaires », Eur. polym. J. .vol 30, N°2,pp 167-173., (1994).
- [42]: J.HOUTMEYERS, « livre blanc de chlore » Belgochlor , Bruxelles (2006).
- [43]: R.LEFAUX « Les Matières plastiques dans l'industrie alimentaire », Compagnie Française d'édition, pp 57-89 Paris, (1972).
- [44]: M.DERACHE, « la sécurité alimentaire et la réglementation européenne », Tec&Doc, Lavoisier, pp 121-130, Paris (1986).
- [45]: R.FARHI,C.MOREL, J.CHERON , « Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité », institut national de recherche et sécurité (INRS), Centre d'étude des matières plastiques, paris pp 1-226 (2006).
- [46]: N.BONNARD , M.TBORONDEAU, D.JARGOT, M.FALCY, O.SCHNEIDER, « chlorure de vinyle », Fiche toxicologique FT184 pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnels, institut national de recherche et de sécurité [inrs], Paris, pp 1-8, (2007).
- [47]: Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), « Vinyle Chloride, polyvinyle chlorid and vinyl chlorid-acetate copolymères ». IARC, MONOGR. EVAL.Carcinog, Risk chem. Hum, 19-377 (1979).
- [48]: Word Health Organization (WHO), « Guidelines for Drinking-Water Quality, 3 rd edition, Vol .1. Recommandations ». Geneva, pp. 65 (2006).
- [49]: Association Canadienne de Normalisation (ACNOR), « Tubes et Raccords en Matières Thermoplastiques pour Canalisation sous pression, Définition, exigences générales et méthodes d'essai », CAN3-B137.OM86.26 (1990).

- [50]: Directive 98/83/CEE du 3 novembre 1998, JOCE du 5 décembre 1998 « directive du conseil de l'union européen relative à la qualité des eaux destinées à la consommation, humaine ». Journal officiel de communauté européenne.
- [51]: Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, JOCE du 22 décembre 2001.
- [52]: Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées a la consommation humaine, articles mentionnées aux références R.1321-2,R.1321-3, R-1327-7 et R.1321-38 du code de la santé publique de France
- [53]: LIVRE VERT « Problèmes Environnementaux du PVC », Commission des Communautés européenne, Bruxelles, (2000).
- [54]: L.MIGANAUX, « Réduire le plomb dans L'eau du robinet, enjeux, réglementation, actions », Ministère de l'écologie et de développement durable, paris, pp 1-30,(2003).
- [55]: M-G.MIQUEL, « La qualité de l'eau et de l'assainissement en France », Rapport office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologique (2003).
- [56]: C.AJUSTE, J-M.BERLAND, J-L.CELERIER. « Matériaux en Contact de l'eau Potable », Office Internationale de l'eau, pp 2-3 (2004).
- [57]: M.-R.LACHEEN, C-M.SHARABY, N-G.EL -KHOLY, I-Y.EL SHERIF, S-T.EL WAKEEL « Factors influencing lead and iron release from some Egyptian drinking water pipes », Journal of hazardous materials , pp 1-6 (2008).
- [58]: J.RODIER, « L'analyse de l'eau, eaux naturelles, résiduaires, de mer », Dunod, paris pp915-1015 (2004).
- [59]: M-H.AL.MALACK, «Migration of lead from unplasticized PVC pipes » Journal of hazardous materials N° B82, pp 263-275 (2001).
- [60]: A.VIALA, « Elements de toxicologie », Tec & Doc, paris, pp115-297 (1998).
- [61]: R.VILAGINES, « Eau, Environnement, et santé publique », EMinter, Tec & Doc, paris, pp 26-29 (2003).
- [62]: M.HAYUENOER, D.FURAN, « Toxicologie et Hygiene industrielles », Tec & Doc, paris, pp 47-221 (1981).
- [63]: P.CHEVIET, P.LOMENCH, « Fenêtre en PVC », Techniques de l'ingénieur C3622, (8/2000).
- [64]: B.PERRAUD, « Chimie de l'environnement, Air, Sol, Eau, Déchets », Debock Bruxelles,pp 271-319 (2001).
- [65]: J-I.CELERIER, J-A.FABY, « la dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux », office international de l'eau (Paris),2002.
- [66]: P.NATIEZ, « Les canalisations polyéthylène », Total pétrochemicals, symposium AFTP, Alger (2006).
- [67]: M.H.HOELLINER, N.ARNICH, E.BARTHELEMY, « Etat des connaissances sur une approche globale de l'appréciation de l'innocuité appliquée à des migrants issus de matériaux au contact des denrées alimentaires », Agence française de sécurité sanitaire des aliments (afssa),(Paris), pp 1-22 (2006).
- [68]: C.AJUSTE, J-M.BERLAND, J-L.CELERIER, « Réhabilitation / remplacement des réseaux d'eau potable en zone rurale », Office international de l'eau, (2004).
- [69]: J-M. BERLAND, J-A. FABY, C.JUERY « La gestion patrimoniale des réseaux d'eau potable : enjeux et recommandations », Office international de l'eau (2005).
- [70]: C.JUERY, « Définition des caractéristiques techniques de fonctionnement et domaine d'emploi des appareils de désinfection », Office international de l'eau (2003).
- [71]: F.GOUTHIER, « Biofilms et qualité biologique de l'eau potable au cours de sa distribution », Mémoire de DESS, université de Picardie-Amiens (2002).

[72]: M.HIRSCH, « Avis de l'afssa à la fixation de teneurs limites de migration dans leau des composés provenant des matériaux organiques des installations fixe de distribution d'eau », Maison-Alfort, (afssa), (2001).

[73]: « Matériaux entrant au contact avec l'eau, administrations sanitaires et sociales de l'état en France », (2008) capture par mémo Web à partir de: <http://www.Pasteur-lille.fr>

[74]: J.VERDU, « Action de l'eau sur les plastiques », Techniques de l'ingénieur, AM3165, pp 1-8 (2000).

[75]: C.JUTELLE, « rapport sur les matériaux au contact des eaux destinées à la consommation humaine », Agence française de sécurité sanitaire des aliments (afssa), paris (2003).

[76]: Norme internationale ISO 8795 ; 2001 « Système de canalisations plastiques pour le transport d'eau destinée à la consommation humaine » Evaluation de la migration et détermination des valeurs de migration des tubes et raccords plastiques et leur assemblage.

[77]: Norme internationale ISO 3696 ; 1995 « Qualité des eaux utilisées pour la détermination de la migration spécifique »

[78]: Norme international ISO 175 ; 1999, « plastiques- méthodes d'essai pour la détermination des effets de l'immersion dans ces produits chimiques liquides »

[79]: M-J.LEHTOLA, I-T.MIETTINEN, T.LAMPOLA, ARJAHIVONEN, « pipeline materials modify the effectiveness of disinfectants in drinking water distribution systems », water research N°39, pp 1962 - 1971 (2005).

[80]: J.HASSIENEN, M.LUNDBACK, M.IFWARRSON, U.W.GEDDE, « Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water », Polym. Degrad. & Stab, N° 84,pp 261-269 (2004).

[81]: L.HEM, « Potential water quality deterioration of drinking water caused by leakage of organic compounds from materials in contact with the water », Proceedings, 20<sup>th</sup> "NoDig" conference pp28-31 (2002).

[82]: M.EL-MALAK, Y.SCHEIKHELDIN, « Effet of water quality parameters on the migration and soil pollution of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes », Air, Water, and soil pollution, 195 – 208, 2000.

[83]: I.SKJEVRAK,V.LUND,K.ORMEROD,H.HERIKSTAD, « Volatile organic compounds in natural biofilm in polyethylene pipes supplied with lake water and treated water from the distribution net work », Water Research n° 39, pp 4133-4141 (2005).

[84]: M.LEHTOLA,I.MIETTINEN,M-M.KEINAINEN,T-K.KEKKI « Microbiology, chemistry and biofilm development in a pilot drinking water distribution system with copper and plastic pipes » , Water Research N° 38, pp 3769-3779 (2004).

[85]: T-H.HEIM, A-M.DIETRICH «Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipes » , Water Research N°41 pp 757-764 (2007).

[86]: A.O.AL.JASSER, « Chlorine decay in drinking water transmission and distribution systems pipes service age effect » Water Research N°41, pp 387-396 (2007).

[87]: M.ANDO, Y.SAYATO, «Studies on vinyl chloride migrating into drinking water from polyvinyl chloride pipe and reaction between vinyl chloride and chlorine », research vol 18 N° 3 pp 315 – 318 (1984).

[88]: J-M.CERRATO,L-P.REYES,C-N.ALVARADO,A-M.DIETRICH « Effect of PVC and iron materials on Mn deposition in drinking water distribution systems » Water Research N°42 pp 2720 - 2726 (2006).

[89]: M.H.AL.MALACK, S.SHEIKHELDIN «Effect of solar radiation on the migration of vinyl chloride monomer from unplasticized PVC pipes », Water Research vol 35 N°17 pp 3283-3290(2001).

- [90]: M.F.MURDOCH, P-G.SMITH, « Formation of manganese micro- nodules on water pipeline materials », Water Research, vol N°12 ,pp 2893-2895 (1999).
- [91]: D.BROSCCA, E.ARVIN,H.MOSBACK, « Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water» Water Research N°36,, pp 3675 -3680 (2002).
- [92]: S.HASSANPOUR, F.KHOYLOU, «The effect of different stabilizers on the thermostability of electron beam cross linked polyethylene in hot water», nuclear instruments and methods in physics research, B208, pp 358-363 (2003).
- [93]: K.NAGY, E.PACHER, P.STAMIEK, «Hydrolytic stability of phenolic antioxidants and its effect their performance in HDPE », Polym Degrad & stab N°82, pp 211-219 (2003).
- [94]: M-J. LAHTOLA, M.LANSANDER, T.MIETTINEN, A.HIRUVONEN , «The effects of changing water flow on the formation of biofilms and water quakité in pilot distribution system consisting of copper or polyethylene pipes», Water Research 40,pp 2151-2160 (2006).
- [95]: W-R.MUNDY, T-M.FREUDENRICH, «Apoptosis of cerebellar granule cells induced by organotion compounds found in drinking water involvement of MAP Kinases», Neuro Toxicology N° 27 pp 71-81 (2006).
- [96]: P.RUDEL, D, CASSARD, P.HARTEMANN, .J-F FRANCAIS T. MORLOT «Water-floppy plastic materials: Identification of organic compounds by gas-chromatography-mass spectrometry» Journal European d'hydrologie , vol 26, n°2, pp. 211-225 (1995).
- [97]: M.ROZENTAL, F.MARTIN, F.BOURGINE, «Etude de comportement de tuyaux en polyéthylène utilisés pour le transport d'eau potable en présence de désinfectant chlore », Technique Sciences Méthodes, génie urbain, génie rural n°12 pp 119-126 (2006).
- [98]: A-J.WHELTON, A-M.DIETRICH, « critical considerations for the accelerated ageing of high density polyethylene potable water materials »,Polym, Degrad & stab n°94 pp 1163-1175 (2009).
- [99]: A.HAGEGE, A.LAMOTTE, M.LEROY, « Analyse de traces et l'ultra traces d'éléments Techniques de l'ingénieur », P3860, pp 1-13 (1998).
- [100]: D.BERTRAND, E.DUROUR, « La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques Tec &Doc, Paris, pp 265-271 (2006).
- [101]: A.SKOOG, F.HOOLER, T.NIEMAN, « Principes d'analyse instrumentale» ,Deboeck, pp 134-144 (2003)
- [102]: J-L.GARDETTE, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Techniques de l'ingénieur AM 3271, pp 1-17 (1998).
- [103]: W-E. GALEN, « Instrumental methods of chemical analysis», International Student Edition, PP 87-90 (1985).
- [104]: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) », Biophy Research, capture par mémo web à partir de : <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>.
- [105]: M.DALIBART, L.SERVANT, « Spectroscopie dans l'infrarouge », Techniques de l'ingénieur, P2845, pp 1-17 (2000).
- [106]: F.ROUSSAC, A.ROUSSAC, « Analyse chimique, methodes et techniques instrumental moderne », Dunod, Paris, pp 158-161 (2004).
- [107]: M. PINTA , « SAA Application à l'analyse chimique », Masson, Paris, pp 30-35 (1979).
- [108]: J.GUILLERMOZ, R.COLOTHILDE, C.PALLIARD « Methodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, SAA », Ecole des mines, Saint-Etienne, pp 1-43 (2005).
- [109]: J.VANDEGANS, A-M.KERSABIEC, M.HOENIG, « Spectrométrie d'absorption atomique » Techniques de l'ingénieur P2825, pp 1-27 (1997).

- [110]: R. D. BEATY , J. D.KERBER, « Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry », The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, (1993).
- [111]: M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH « Methodes spectroscopiques pour la chimie organique », Masson (Paris) pp 40-57 (1997).
- [112]: L-B.FAY, « Application du couplage CG-SM en tandem à analyse de produits alimentaire », Analysis Magazine vol 26 N°1, (suisse), pp 1-20 (1998).
- [113]: B.MORTAIGNE, « Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM », Techniques de l'ingénieur A 3273, pp 1-12 (1997).
- [114]: S.BOUCHONNET, D.LIBONG, « Le couplage Chromatographie CG/SM », Ecole polytechnique (Palaiseau), pp 1-24 (2006).
- [115]: P.ARPINO, « Couplage chromatographique avec la spectrométrie de masse», Techniques de l'ingénieur, P1490, pp 1-18 (2007).
- [116]: B.MORTAIGNE, « Caractérisation des polymères par couplage CG/SM », Techniques de l'ingénieur, P3768, pp 1-15 (1996).
- [117]: H.PAQUETON, J.RUSTE, “Microscope électronique à balayage, principe et équipement », Techniques de l'ingénieur, P865v2, pp 1-12 (2006).
- [118]: G.BERANGER, H.MAZILLE, « Approches scientifiques des surfaces, caractérisation et propriétés », Technique de l'ingénieur, M1425, pp 1-10 (2005).
- [119]: J.G.PLEMMER, « Caractéristiques des polymères par microscope électronique », Techniques de l'ingénieur, AM3282, pp 4-11, (2001).
- [120]: R.MERMILLOD, D.BLONDIN, « Minéralogie quantitative au microscope électronique a balayage et analyse d'images », Ecole polytechnique de Montréal, pp 7-10 (2003).
- [121]: J.FAERBER, « Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique », Institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg (IPCMS), pp 1-55 (2004).
- [122]: M.HAKKARAINEN , « New PVC materials for medical applications-the release profile of PVC/polycaprolactone\_polycarbonate aged imaqueaus environnemnts », polymer degradation and stability n°80,pp 451-458 (2003).
- [123]: M.O. BOUSSOUM, “Etude et optimisation d'un procédé de pré trempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle », mémoire de magister Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (2007).
- [124]: C.C. CHOUIREF, « Etude du recyclage matière du polyéthylène basse densité régénéré avec le polystyrène en présence d'un agent compatibilisant », mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (2007).
- [125]: Q.WA, NG, B.K.STROM, « Separation d'analyse of low molecular weight plastizers , tubes », Polym Test. N° 24, pp290-300 (2005).
- [126]: Norme internationale ISO 7150,- 1995, « Détermination de l'azote ammoniacal dans l'eau potable ».
- [127]: Norme internationale ISO 5667- 1996, « Détermination des nitrites dans l'eau potable »
- [128]: Norme internationale ISO 7160, -1996 « Détermination des nitrates dans l'eau potable »
- [129]: Norme internationale T 90 – 050, « Détermination des matières oxydables en milieu acide dans l'eau potable ».
- [130]: Norme internationale T 90 – 014, -1997, « Détermination des chlorures dans l'eau potable ».
- [131]: D.ATEK, N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, « FTIR investigation of specific migration of additives from poly (vinyl chloride) », Eur.Plym.J, N°41, pp 707-714 (2005).
- [132]: S.KRIMN, V.L.FOLT, J.J.SHIPMAN, A.R.BEUNS, ” infrared spectroscopy and assignments for poly vinyl chloride and deuterated analogs” J.polym.Sci : Part A, Vol.1, pp 2621-2650 (1963).

- [133] : G.SOCRATFS, « Infrared and Raman characteristic group frequencies », Third Edition, John Wily & Sons, New York (2001).
- [134] : Environment Canada, « Le rapport d'évaluation écologique préalable du 2,2'-méthylènebis (4-méthyl-6-tert-butylphénol (MBMBP) », pp 1-11 (2006).
- [135] : Norme Algérienne NA 6360, « Norme de potabilité des eaux de consommation », pp 1-9 (1992).
- [136] : A.SERGHINI, « Contamination métallique des eaux souterraines de la ville de Mouhamadia », université Mohammed V (Maroc), John Libbey Eurotext, pp 1-9 (2007).
- [137] : LMATINI, J.M. MOUTOU, « l'eau de source de NAGAMAKSSO, composition physique, chimique et microbiologique en saison sèche », Annales de l'université Marien NGOUBI n°7, pp 26-32 (2006).
- [138] : B.HAMOU, « Réseau de distribution d'eau potable », publications techniques construction, pp 7-15 (1999).

# ***Annexes***

**ANNEXE A : Caractéristiques physico-chimiques de liquides d'essais**

**ANNEXE A1 :**

<b>LABORATOIRE AGRÉE</b>	<b>TURBIDITE</b>	<b>NF T 90 - 033</b>
------------------------------	------------------	----------------------

**Définition :**

Réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matière non dissoute.

**Principe :**

Comparaison de la lumière diffusée et la lumière transmise par l'échantillon d'eau et par une gamme étalon constituée de solutions de formazine.

La mesure de la lumière diffusée est significative pour les eaux de faible turbidité non visible à l'œil nu (par exemple les eaux de boisson).

La mesure de la lumière transmise est significative pour les eaux de turbidité visible à l'œil nu (par exemple les eaux polluées) et pour les eaux de faible turbidité contenant des substances qui ne diffusent pas.

Pour tout échantillon d'eau, la mesure de la lumière diffusée et de la lumière transmise permet la détection de matières non dissoutes, absorbant mais diffusant mal, qui passeraient inaperçues par la seule mesure de la lumière diffusée.

**Appareillage :** HACH 2100N

- Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm. de diamètre.

**Mode opératoire :**

Remplir une cuvette de mesure propre et bien essuyer avec du papier hygiénique avec l'échantillon à analyser bien homogénéisé et effectuer rapidement la mesure, il est nécessaire de vérifier l'absence de bulle d'air avant la mesure.

**Expression des résultats :**

La mesure est obtenue directement en NTU.

**ANNEXE A2 :**

<b>LABORATOIRE AGRÉE</b>	<b><u>Détermination de l'azote ammoniacal</u> ( <math>\text{NH}_4^+</math> )</b>	<b>ISO N°7150</b>
------------------------------	--	-------------------

**Principe :** Mesure spectrométrique à environ 655nm du composé bleu formé par réaction de l'ammonium avec les ions salicylate et hypochlorite en présence de nitroprussiate de sodium.

**Réactifs:****Réactif I :**

- Acide dichloroisocyanurique ..... 2 g.
- Hydroxyde de sodium ( NaOH ) ..... 32 g.
- H<sub>2</sub>O distillée ..... q.s.p 1000 ml.

**Réactif II ( coloré ) :**

- Tricitrates de sodium ..... 130 g.
- Salicylate de sodium ..... 130 g.
- Nitroprussiate de sodium ..... 0.97 g.
- H<sub>2</sub>O distillée ..... q.s.p 1000 ml

**Appareillage:** Spectrophotomètre UV-Visible

**Courbe d'étalonnage :**

\$ fille 1 mg/l	0	1	2.5	5	25	40
Eau distillée (ml)	50	49	47.5	45	25	10
Réactif I (ml)	4	4	4	4	4	4
Réactif II (coloré) (ml)	4	4	4	4	4	4
Attendre 1 h.30						
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] en mg/l	0	0.02	0.05	0.1	0.5	0.8

**Mode opératoire :**

- Prendre 40 ml d'eau à analyser
- Ajouter 4 ml du réactif I
- Ajouter 4 ml du réactif II et ajuster à 50 ml avec H<sub>2</sub>O distillée et

attendre 1h. 30

\* L'apparition de la coloration verdâtre indique la présence de : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Effectuer la lecture à 655 nm.

**Expression des résultats :**

Le résultat est donné directement en mg/l.

**ANNEXE A3 :**

<b>LABORATOIRE AGRÉE</b>	<b>Dosage des nitrites (<math>\text{NO}_2^-</math>)</b>	<b>ISO 5667</b>
------------------------------	---	-----------------

**Principe:** Les nitrites réagissent avec le Sulfanilamide pour former un composé diazoïque qui, après copulation avec le N1 Naphtyléthylènediamine dichloride donne naissance à une coloration rose mesurée à 543nm.

**Réactifs:****Réactif Mixte :**

- Sulfanilamide ..... 40 g.
- Acide phosphorique ..... 100 ml.
- N-1- Naphtyl éthylène diamine ..... 2 g.
- H<sub>2</sub>O distillée ..... q.s.p 1000 ml.

**Appareillage:**

Spectrophotomètre UV-Visible

**Courbe d'étalonnage :**

\$ fille 1 mg/l	0	1	2	5	20	40
Eau distillée (ml)	50	49	48	45	30	10
Réactif Mixte (ml)	1	1	1	1	1	1
Attendre 10 mn						
[ $\text{NO}_2^-$ ] en mg/l	0	0.02	0.04	0.1	0.4	0.8

**Mode opératoire :**

- Prendre 50 ml d'eau à analyser
- Ajouter 1 ml du réactif mixte.
- Attendre 10mn.

\* L'apparition de la coloration rose indique la présence des  $\text{NO}_2^-$ .

Effectuer la lecture à 543 nm.

**Expression des résultats :**

Le résultat est donné directement en mg/l.

**ANNEXE A4 :**

<b>LABORATOIRE AGRÉE</b>	<b>DOSAGE DES NITRATES NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>ISO 7160</b>
------------------------------	---	-----------------

**Principe :**

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosionate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

**Réactifs :**

\* Solution de salicylate de sodium à 0.5 % ( renouveler toutes les 24 h. ).  
0.5 gr de salicylate de sodium dans 100 ml d'eau distillée.

\* Solution d'hydroxyde de sodium 30 %.  
30 gr de NaOH dans 100 ml d'eau distillée.

\* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré.

\* Tartrate double de sodium et de potassium.

Hydroxyde de sodium Na OH ..... 400 g.

Tartrate de sodium et de potassium ..... 60 g.

Eau distillée ..... qsp 1000 ml.

Laisser refroidir avant de compléter à 1000 cc.

Cette solution doit être conservée dans un flacon de polyéthylène.

Solution mère d'azote d'origine nitrique à 1000 mg/l.

\* Nitrate de potassium anhydre ..... 0.722 g.

Eau distillée ..... 1000 ml.

Chloroforme ..... 1 ml.

Solution fille d'azote d'origine nitrique à 5 mg/l.

**Appareillage.**

Etuve.

Spectrophotomètre U.V visible.

**Courbe d'étalonnage.**

Dans une série de capsule de 60 ml, introduire successivement :

N° de capsule	B	I	II	III	IV
\$ étalon 5 mg/l.	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
\$ de salicylate de Na	1	1	1	1	1
Correspondant en mg/l de N nitrique	0	0.5	1	2.5	5

**Mode opératoire**

Prendre 10 ml de l'échantillon à analyser.

Ajouter 2 à 3 gouttes de NaOH à 30 %.

Ajouter 1 ml de salicylate de sodium.

Evaporer à sec au bain marie ou à l'étuve 75 - 88° C.

( ne pas surcharger ni surchauffer très longtemps ) laisser refroidir.

Reprendre le résidu avec 2 ml. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> laisser reposer 10 mn.

Ajouter 15 ml d'eau distillée.

Ajouter 15 ml de tartrate double de sodium et de potassium puis passer au spectromètre à la longueur d'onde au 415 nm.

**Expression des résultats :**

Le résultat est donné directement en mg/l à une longueur d'onde de 415 nm.

**ANNEXE A5 :**

<b>LABORATOIRE AGRÉE</b>	<b><u>Détermination des matières oxydables en milieu acide ( M.O )</u></b>	<b>T 90 -050</b>
------------------------------	--	------------------

**Principe:**

Oxydation par un excès de permanganate de potassium, en milieu acide et à ébullition (10 mn), des matières oxydables contenues dans l'échantillon. Réduction de l'excès de permanganate par l'oxalate de sodium en excès et titrage en retour de l'excès d'oxalate par le permanganate de potassium.

**Réactifs :****Solution de permanganate de potassium à 20 mmol/l:**

- $\text{KMnO}_4$  ..... 3,1608 g.
- $\text{H}_2\text{O}$  distillée bouillante ..... q.s.p 1000 ml.

Porter la solution à 90-95 °C pendant 2 heures, refroidir et laisser reposer au moins 2 jours. Décanter la solution claire et conserver dans une bouteille en verre brun.

**Solution de  $\text{KMnO}_4$  à 2 mmol/l:**

- Solution de  $\text{KMnO}_4$  à 20 mmol/l ..... 100 ml.
- $\text{H}_2\text{O}$  distillée ..... q.s.p 1000 ml.

Cette solution doit être conservée à l'obscurité. Bien qu'elle soit relativement stable, il est conseillé de la renouveler assez souvent et de la vérifier.

**Solution d'oxalate de sodium à 0,05 mol/l :**

- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ..... 6,7 g.
- Eau distillée ..... q.s.p 1000 ml.

Cette solution est stable environ 6 mois à l'obscurité.

**Solution d'oxalate de sodium à 5 mmol/l :**

Introduire 100 ml de la solution d'oxalate de sodium à 0.1 N dans une fiole jaugée de 1000 ml. Compléter au volume avec de l'eau distillée.

Cette solution est stable 2 semaines.

**Solution d'acide sulfurique diluée à environ 2.2 moles/l:**

Ajouter lentement avec précautions 120 ml d'acide sulfurique concentré ( $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ ) à 500 ml d'eau distillée. Ajouter la solution de permanganate de potassium à 0.01 N jusqu'à

persistance d'une coloration rose pâle. Compléter à 1000 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée.

**Mode opératoire :**

- Prendre 100 ml d'eau à analyser  
- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique dilué à 2.2 M et homogénéiser. Porter à ébullition douce puis ajouter 20ml de la solution de permanganate de potassium à 2mmol/l. Après 10min, ajouter 20ml de la solution d'oxalate de sodium à 5mmol/l.

- Titrer après décoloration, alors que la solution est encore chaude, avec la solution de permanganate de potassium à 2mmol/l jusqu'à apparition d'une coloration rose .

N.B : Un essai à blanc est nécessaire.

**Titrage de la solution de permanganate de potassium:**

Ajouter 20ml d'oxalate de sodium à 5mmol/l. Chauffer jusqu'à 80°C et titrer avec le permanganate de potassium à 2mmol/l jusqu'à apparition de la coloration rose.

**Expression des résultats :**

L'indice permanganate(X) de l'échantillon , exprimé en milligrammes d'oxygène par litre est

$$x = \frac{V_1 - V_2}{V_3} * \frac{C}{V_s} * V_4 * f * 16$$

donné par l'expression suivante:

d'où :

$V_1$  : Volume  $KMnO_4$  à 2mmol/l (échantillon).

$V_2$  : Volume  $KMnO_4$  à 2mmol/l (blanc :  $H_2O$  distillée).

$V_3$  est le volume de la solution de permanganate de potassium utilisé pour le titrage de la solution de permanganate de potassium.

$V_4$  est le volume de la solution d'oxalate de sodium utilisé pour le titrage de la solution de permanganate de potassium.

$C$  est la concentration de la solution d'oxalate de sodium à 5mmol/l

$V_s$  est le volume de la prise d'essai de l'échantillon.

$f$  est le facteur de dilution éventuel de l'échantillon avant analyse.

D'où :

$V_4 = 20ml$

$V_s = 100ml$ .

$C = 5 \text{ mmol/l}$

L'expression devient

$$x = \frac{V_1 - V_2}{V_3} * f * 16$$

**N.B:** Si l'oxalate de sodium n'est pas disponible, on peut le substituer par l'acide oxalique ( $H_2C_2O_4$ ) avec la même concentration.

**ANNEXE A6 :**

LABORATOIRE AGRÉE	<u>Détermination des chlorures (Cl<sup>-</sup>)</u>	NF T 90 - 014
-------------------	---	---------------

**Principe :**

Réaction des ions chlorure avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement. Addition d'un petit excès d'ions argent et formation du chromate d'argent brun-rouge avec des ions chromates qui ont été ajoutés comme indicateur. Cette réaction est utilisée pour l'indication du virage. Durant le titrage, le pH est maintenu entre 5 et 9.5 afin de permettre la précipitation.

**Réactifs :****Solution de nitrate d'argent à 0,01 N:**

1,6987 d'AgNO<sub>3</sub> → 1000 ml d'eau distillée

**Indicateur coloré K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> à 10 %:**

10 g de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> → Q.S.P 100 ml d'H<sub>2</sub>O dist.

**Solution de chlorures à 71 mg/l:**

0.107g de NH<sub>4</sub>Cl..... 1000ml d'eau distillée.

**Mode opératoire :**

Prendre 5 ml d'eau à analyser,

Ajouter 2 gouttes de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (coloration jaunâtre).

Titre avec Ag NO<sub>3</sub> à 0,01 N jusqu'à coloration brun rougeâtre.

**Expression des résultats :**

$$F.G: \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times N_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{Cl}}}{PE} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times 0,01 \times 35,5 \times F \times 1000}{5}$$

$$F.S : \text{mg/l Cl} = V_{\text{AgNO}_3} \times 71 \times F.$$

V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Volume d'AgNO<sub>3</sub> nécessaire pour le dosage de l'échantillon.

N<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> : Normalité d'AgNO<sub>3</sub>

M<sub>Cl</sub> : masse des chlorures.

F : facteur de correction du titre d'Ag NO<sub>3</sub>.

PE : prise d'essai.

Pour le F : - Prendre 5 ml de la solution mère à 71 mg/l.

- Ajouter 2 gouttes de l'indicateur coloré.

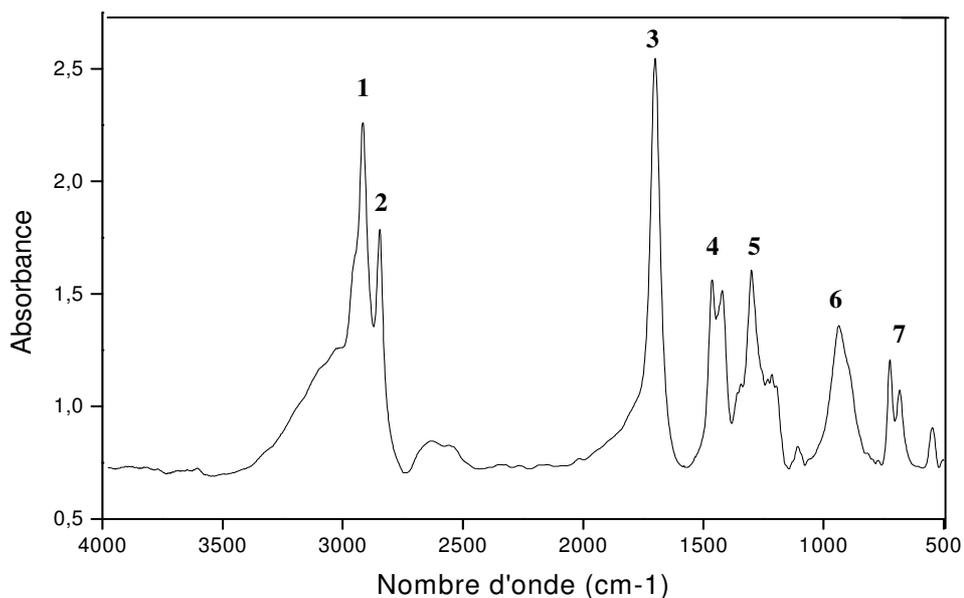
- Doser par AgNO<sub>3</sub> à 0,01 N jusqu'au virage.(couleur brun rougeâtre).

$$F = \frac{1}{V_{\text{AgNO}_3}}$$

## ANNEXE B : Spectres infrarouges des additifs du PVC

### B.1. L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure B.1 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 B.1.



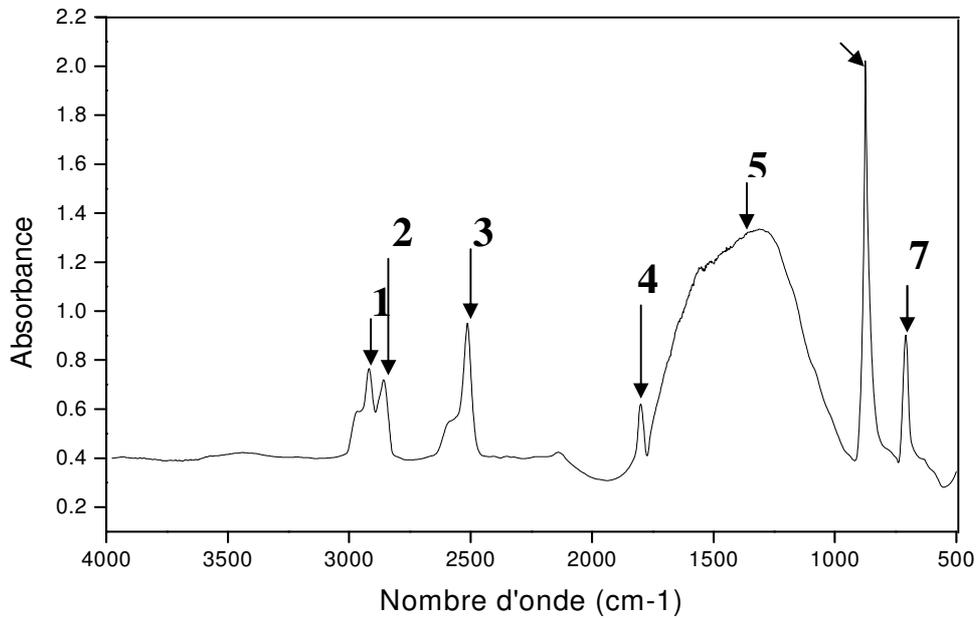
**Figure B.1.** Spectre infrarouge de l'acide stéarique

**Tableau B.1.** – Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [133].

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

## B.2. La charge CaCO<sub>3</sub>

La figure B.2 et le tableau B.2 illustrent respectivement le spectre infrarouge et les groupements fonctionnels de la charge CaCO<sub>3</sub>.



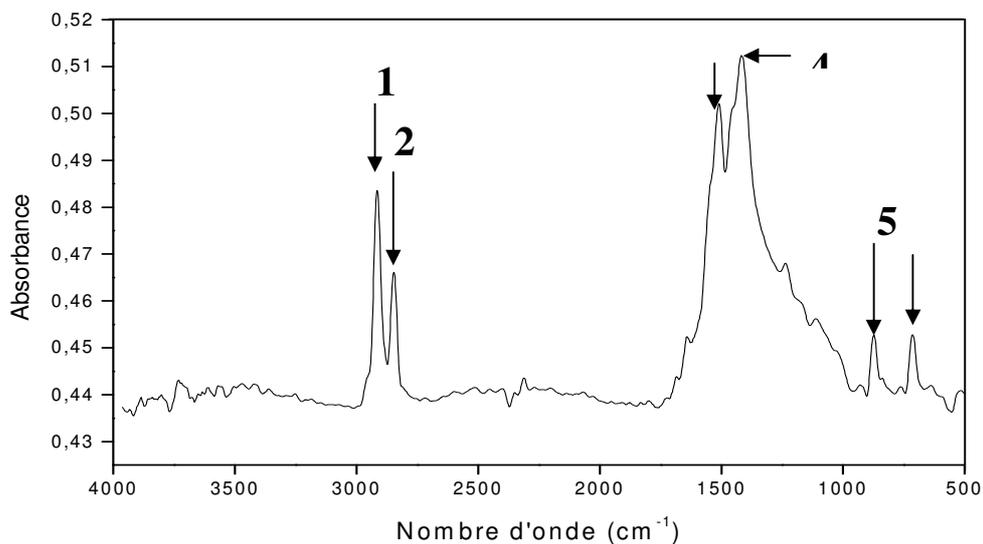
**Figure B.2.** – Spectre infrarouge de la charge CaCO<sub>3</sub>

**Tableau .2.** Groupements fonctionnels caractéristiques de la charge CaCO<sub>3</sub> [133]

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

### B.3. Le noir de carbone

La figure B.3 et le tableau B.3 illustrent respectivement le spectre infrarouge et les groupements fonctionnels du pigment noir de carbone.



**Figure B.3.** Spectre infrarouge du noir de carbone

**Tableau B.3.** Groupements fonctionnels caractéristiques du noir de carbone [133]

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

### B.4. Le STABILOX

La figure B.4 représente le spectre infrarouge du STABILOX et le tableau B.4 illustre les groupements fonctionnels caractéristiques d'après la littérature.

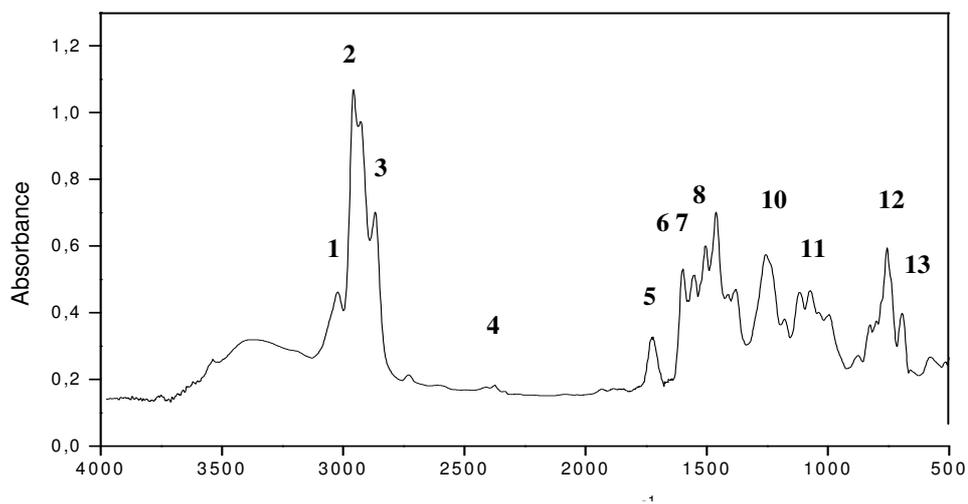


Figure B.4. – Spectre infrarouge de STABILOX.

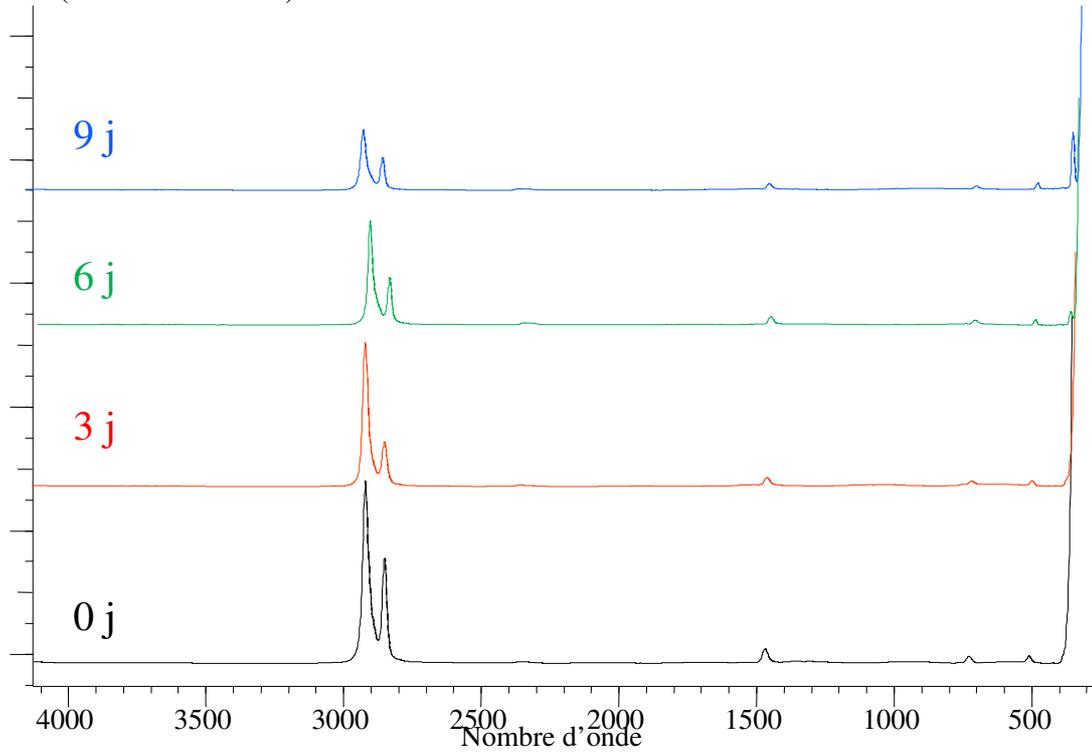
Tableau B.4. Groupements fonctionnels caractéristiques du STABILOX. [133]

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques
1	3022	Elongation Métal-OH
2	2957	Elongation C-H
3	2867	Métal- CH <sub>2</sub> -Métal, Elongation M- CH <sub>3</sub>
4	2396	Métal- CH <sub>2</sub> -Métal, Elongation M- CH <sub>3</sub>
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 <sub>3</sub>
11	1117	Déformation OH, Métal –H
12	756	CH <sub>2</sub> =CH-Métal, déformation C-H
13	694	CH <sub>2</sub> =CH-Métal, déformation C-H

**ANNEXE C : Spectres infrarouge du PEHD après contact avec les milieux d'essais**

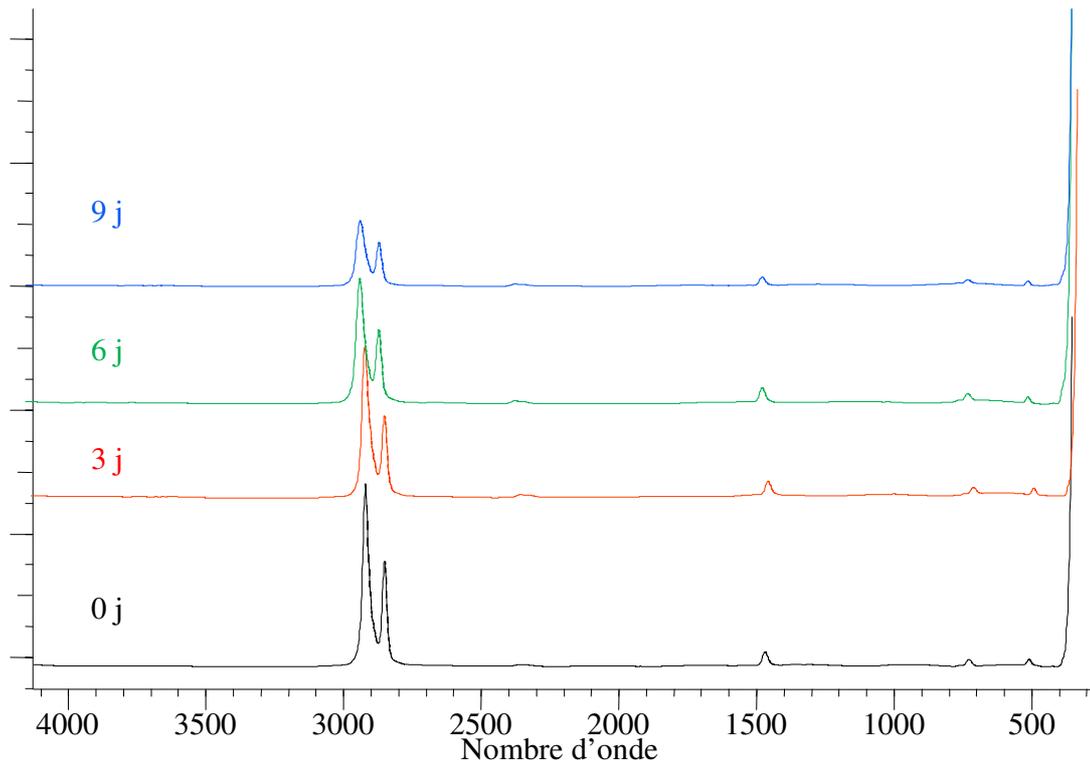
**ANNEXE C1 : Les spectres du PEHD superposés**

Absorbance (Unités arbitraires)



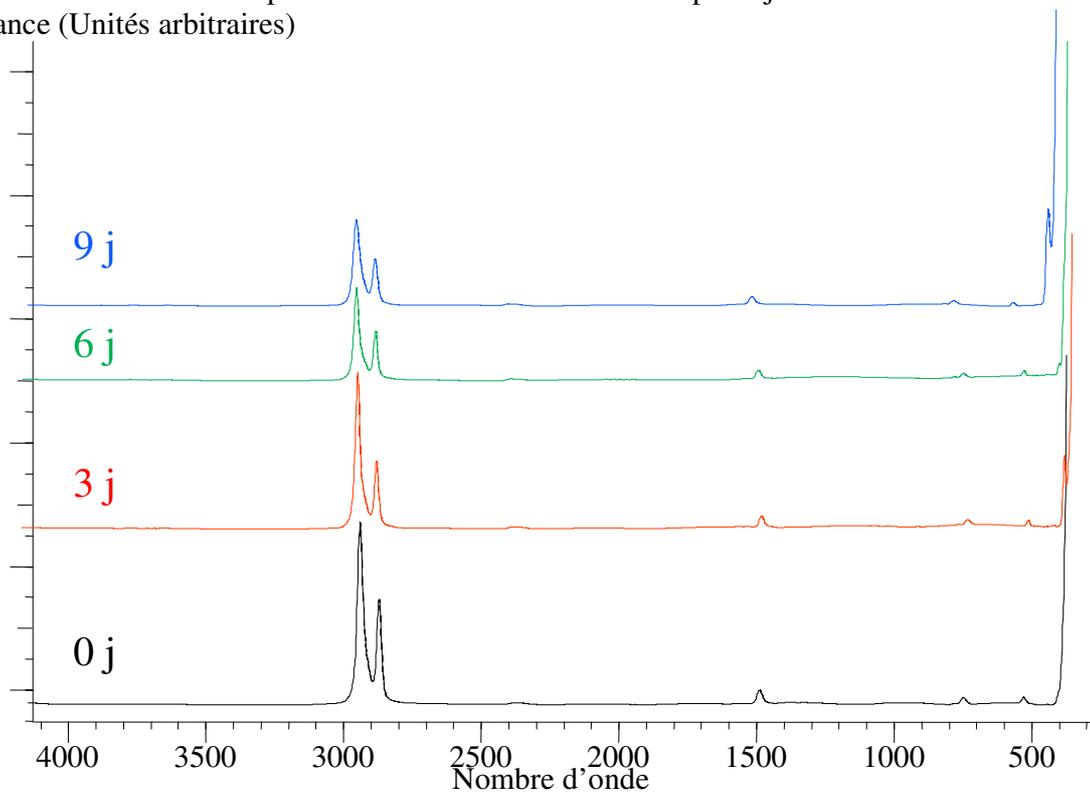
**Figure C1.1.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau chaude et prélevés au bout de différents temps en jours.

Absorbance (Unités arbitraires)



**Figure C1.2.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC ayant été en contact avec l'eau neutre et prélevés au bout de différents temps en jours.

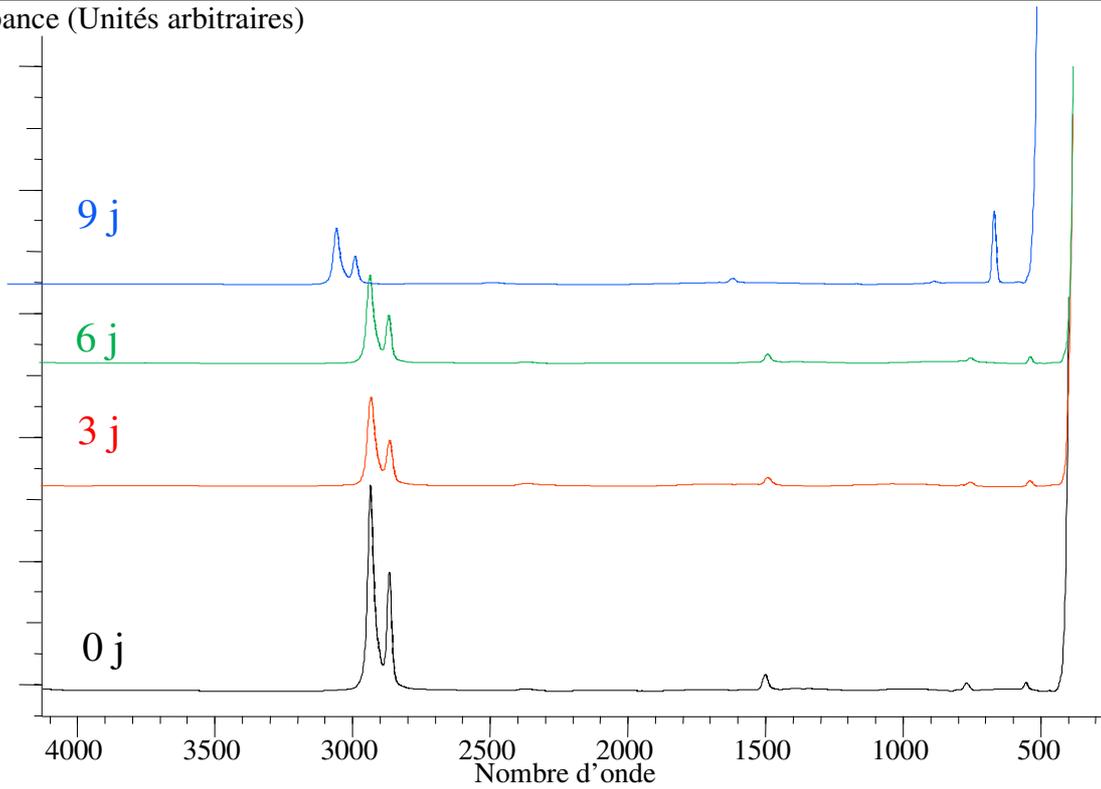
Absorbance (Unités arbitraires)



**Figure C1.3.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau alcaline et prélevés au bout de différents temps en jours.

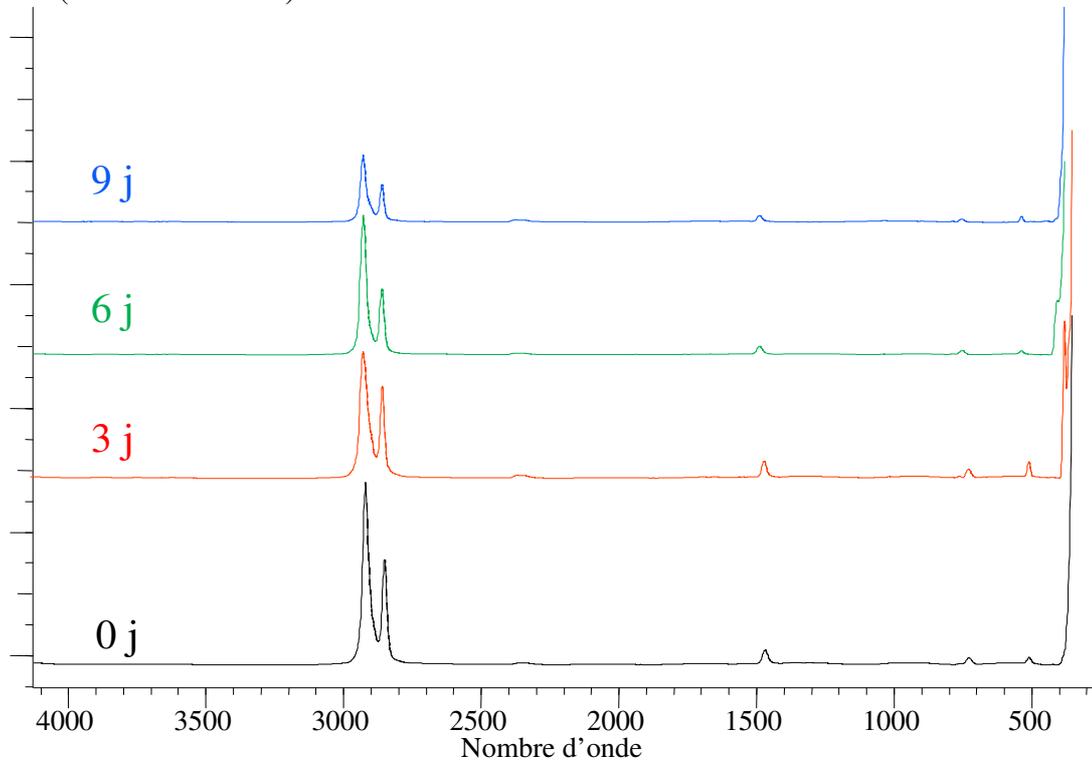
ANNEXES

Absorbance (Unités arbitraires)



**Figure C1.4.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau acidulée et prélevés au bout de différents temps en jours.

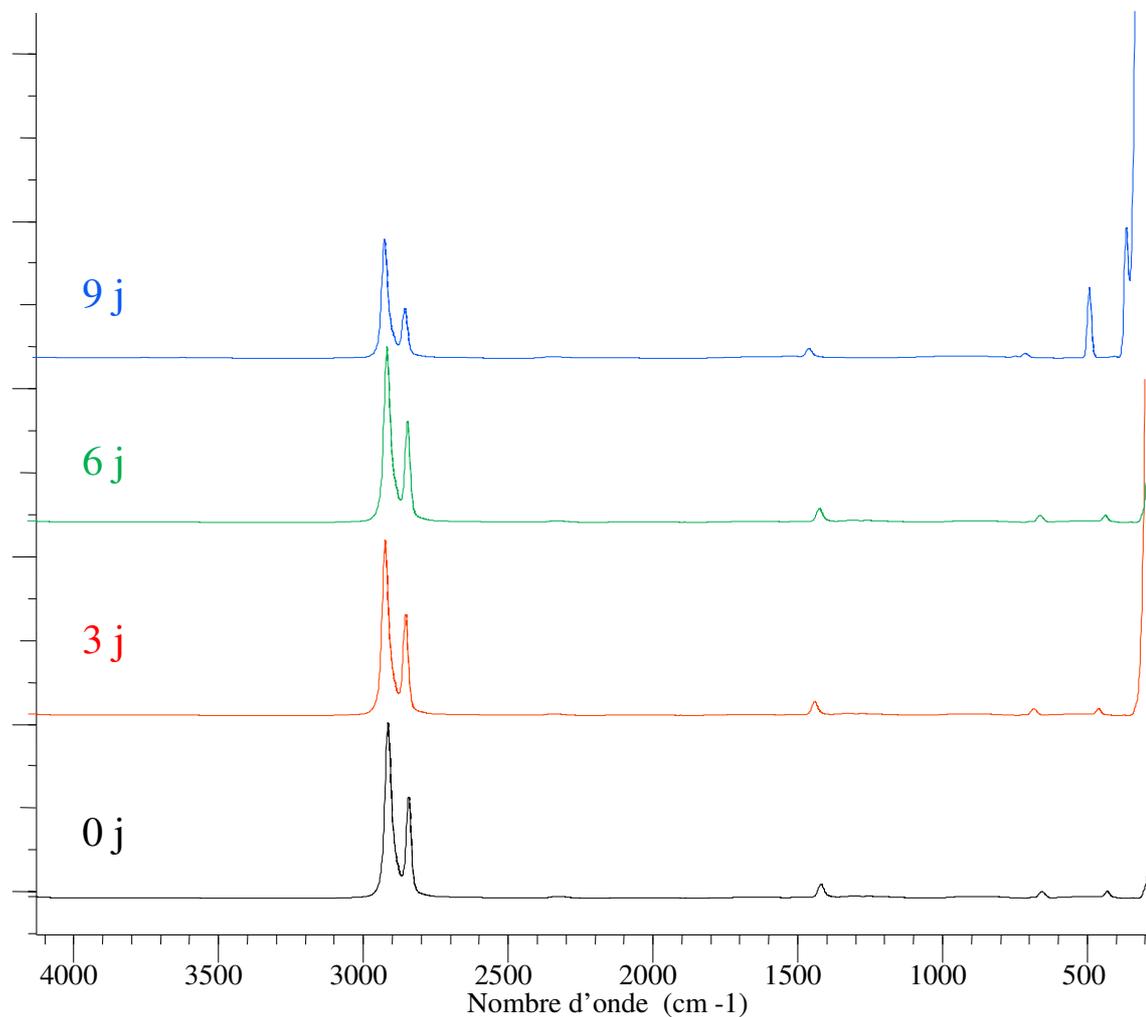
Absorbance (Unités arbitraires)



**Figure C1.5.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau acidulée chlorée et prélevés au bout de différents temps en jours.

Eau chlorée

Absorbance (unités arbitraires)

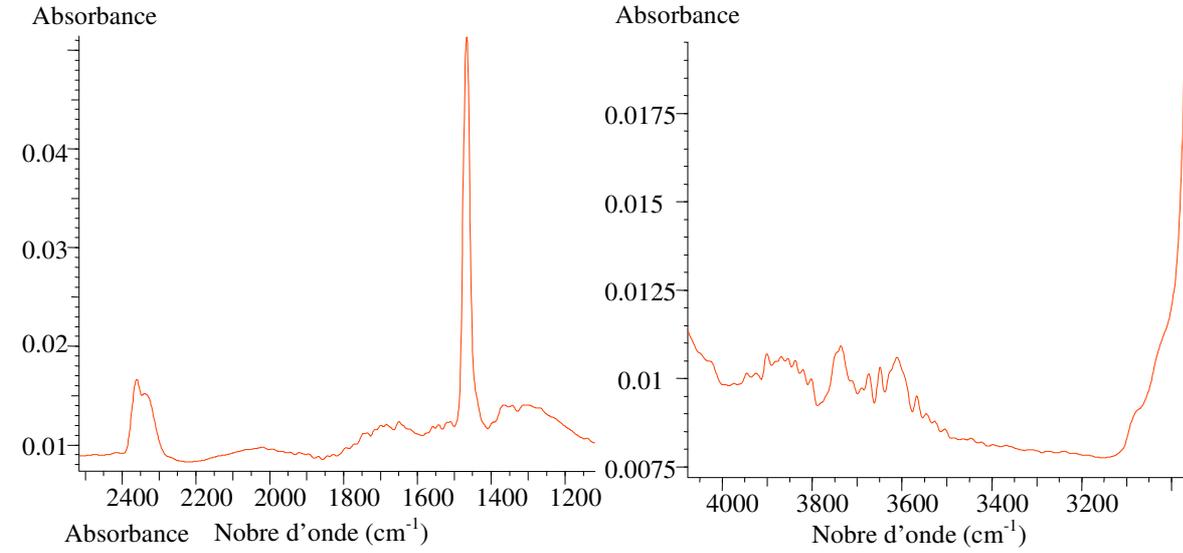


**Figure C1.6.** Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'eau chlorée et prélevés au bout de différents temps en jours.

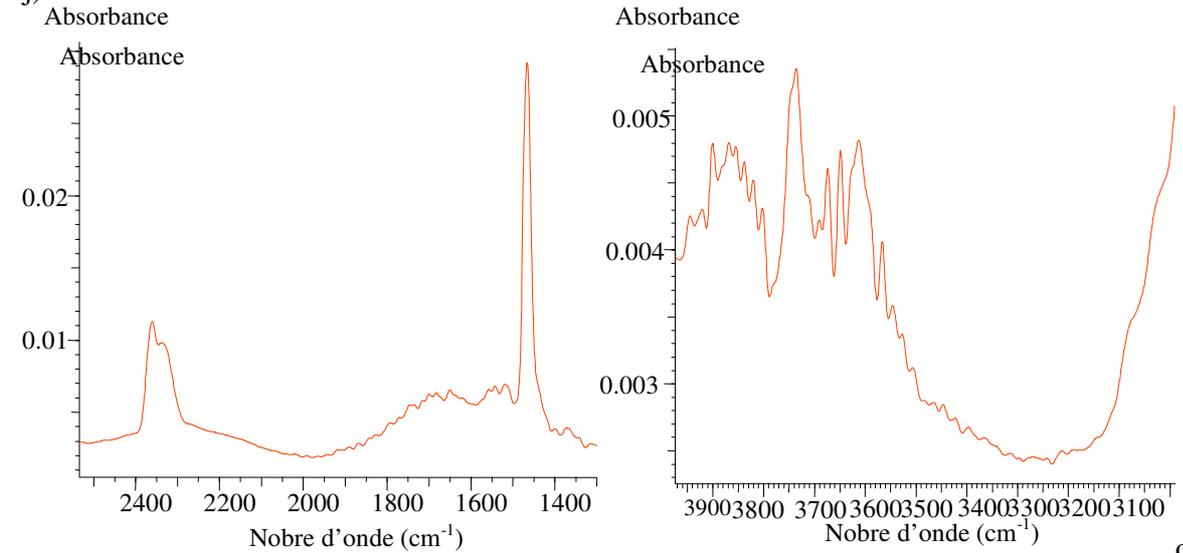
ANNEXES

**ANNEXE C2 : Les spectres du PEHD Zoomés**

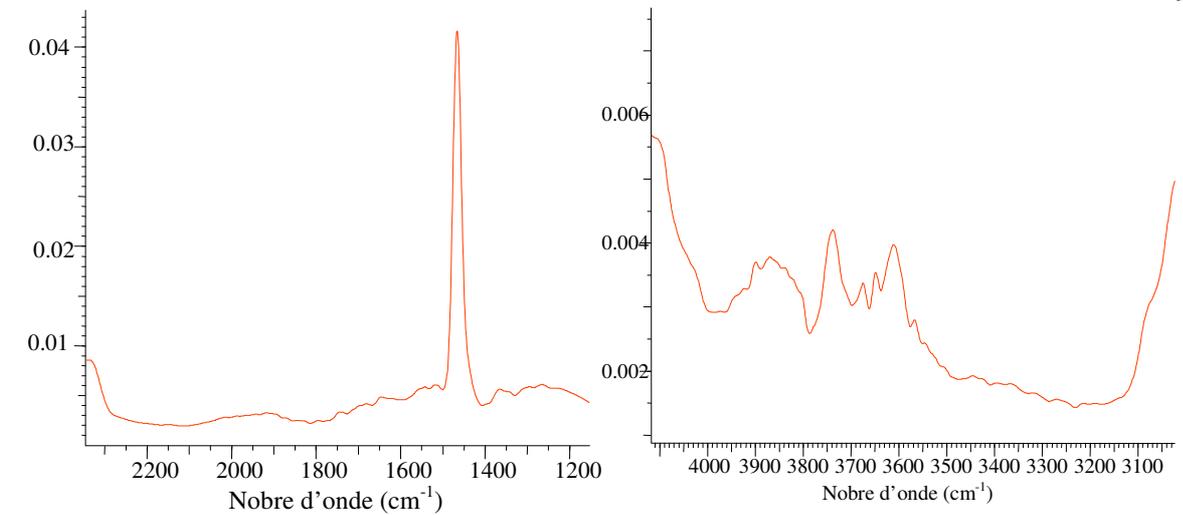
3j)



6j)



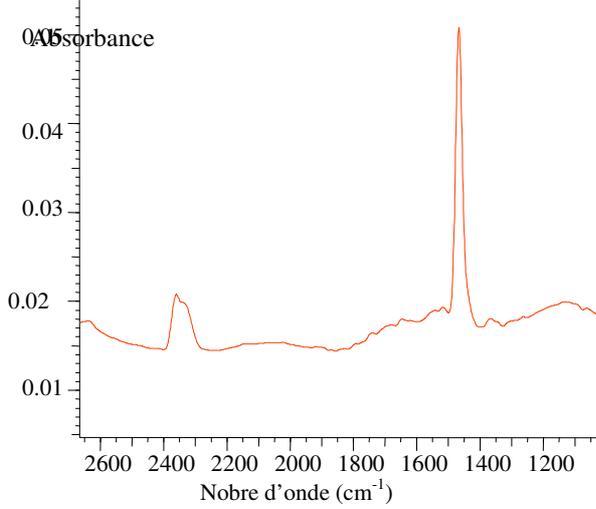
9j)



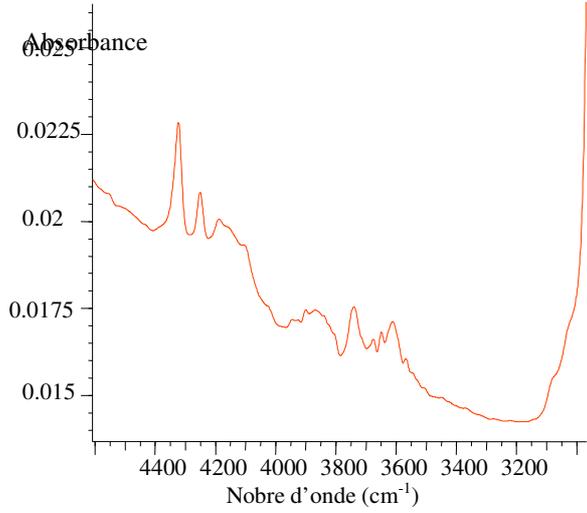
**Figure C2.1.** Le spectre du PEHD en contact avec l'eau acidulée chlorée

ANNEXES

3j) Absorbance



Absorbance



6j)

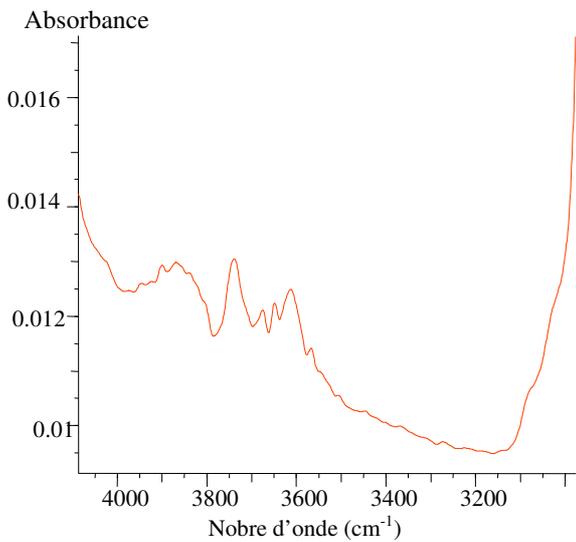
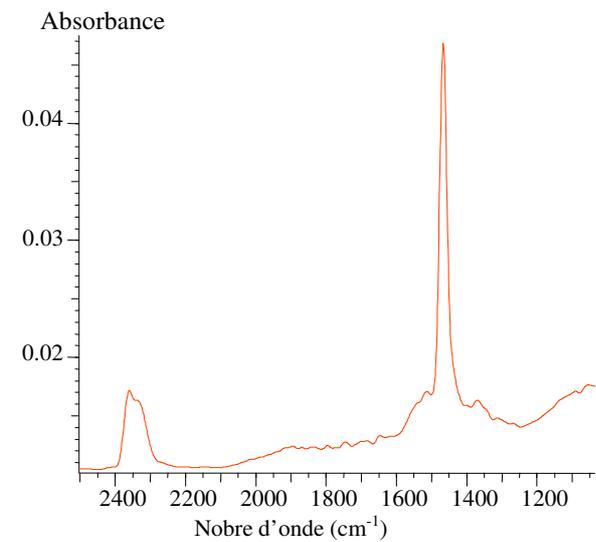
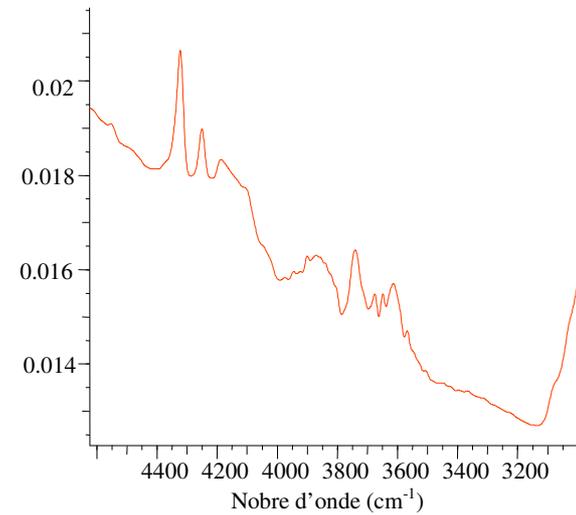
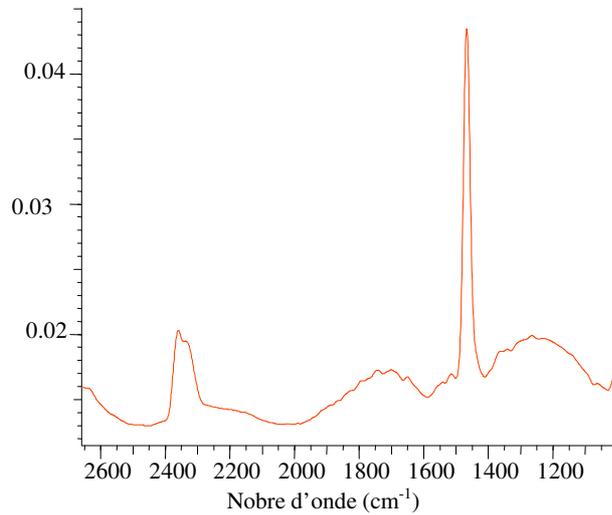


Figure C2.2 Le spectre du PEHD en contact avec l'eau alcaline

ANNEXES

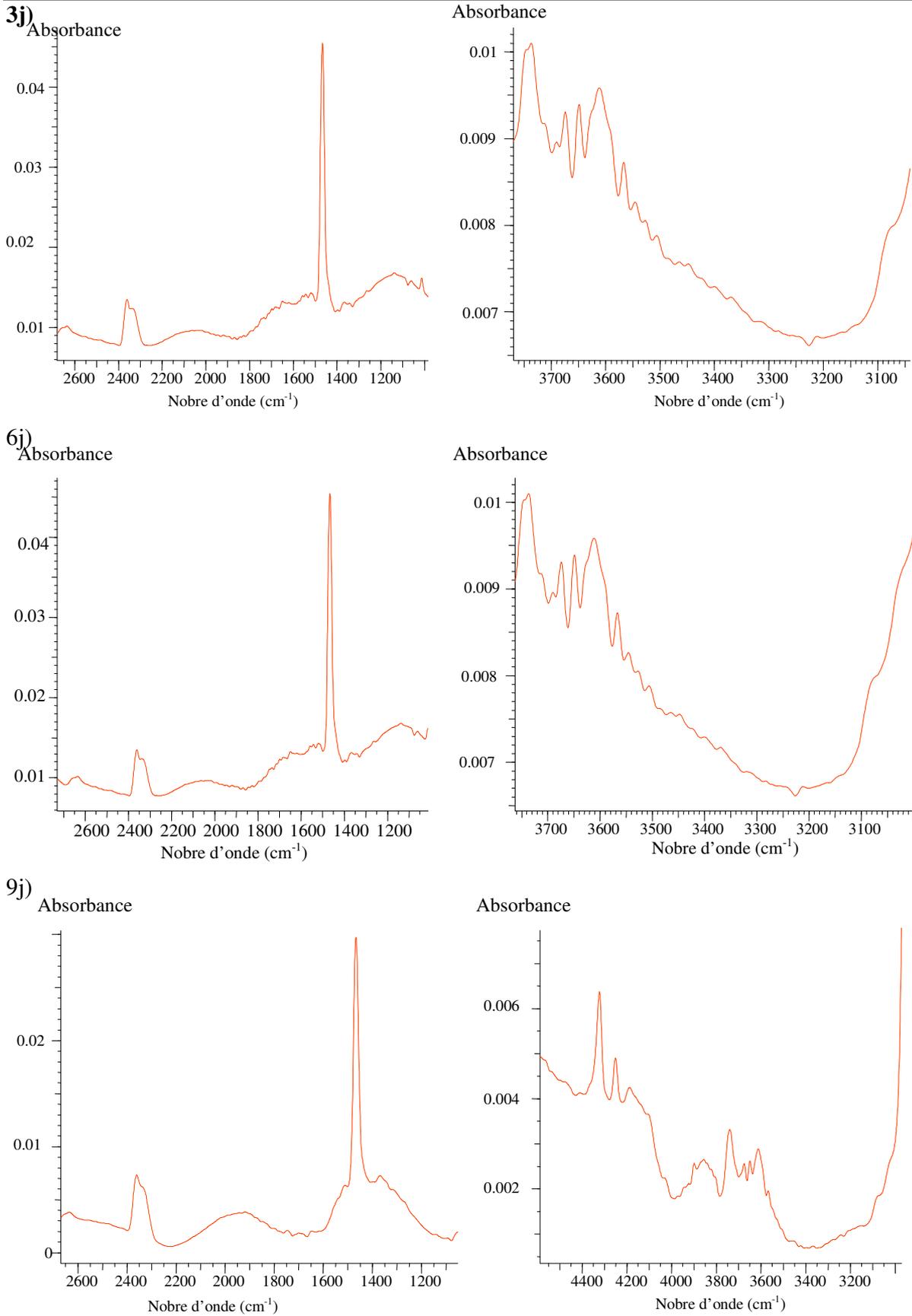
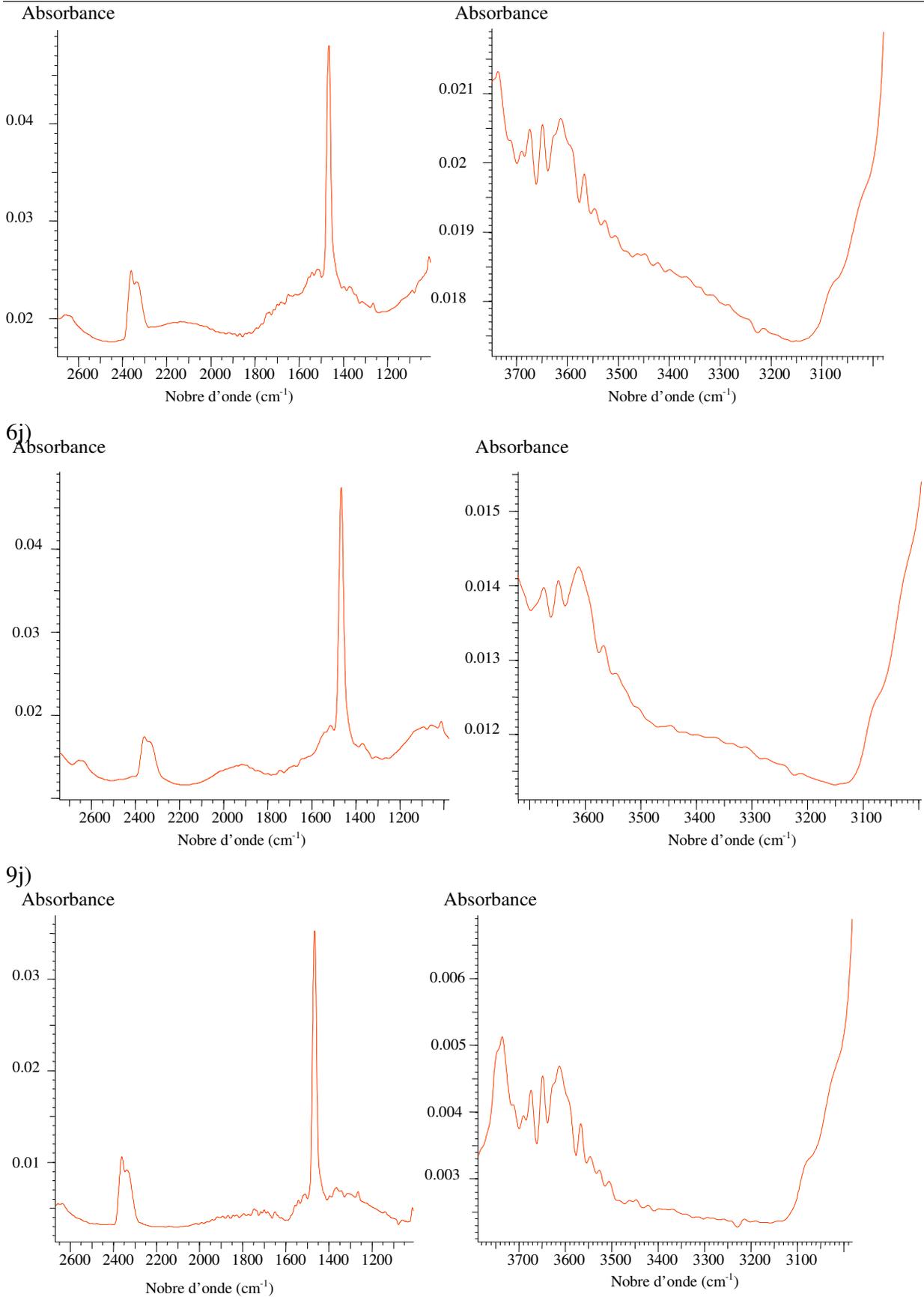


Figure C2.3. Le spectre du PEHD en contact avec l'eau chaude

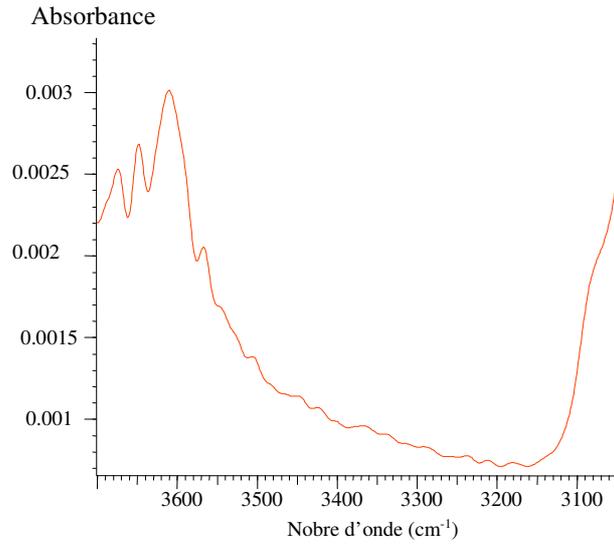
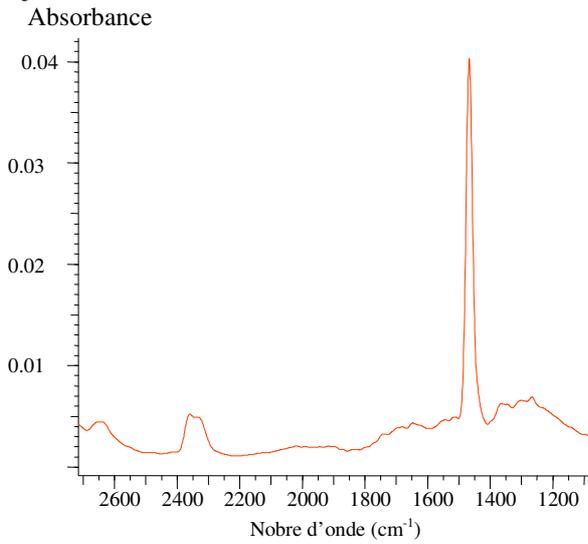
## ANNEXES



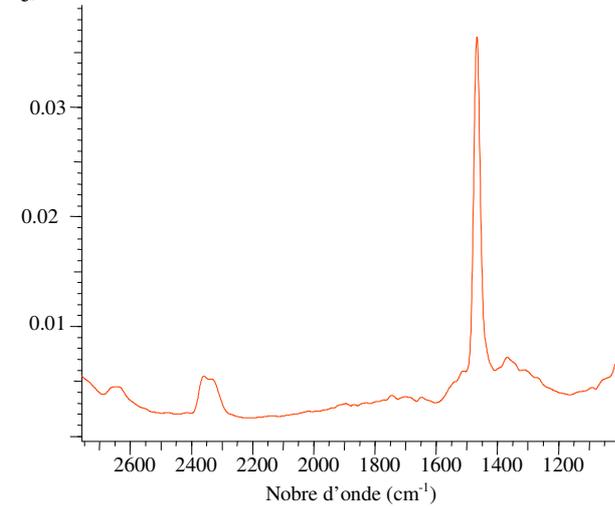
**Figure C2.4.** Le spectre du PEHD en contact avec l'eau chlorée

# ANNEXES

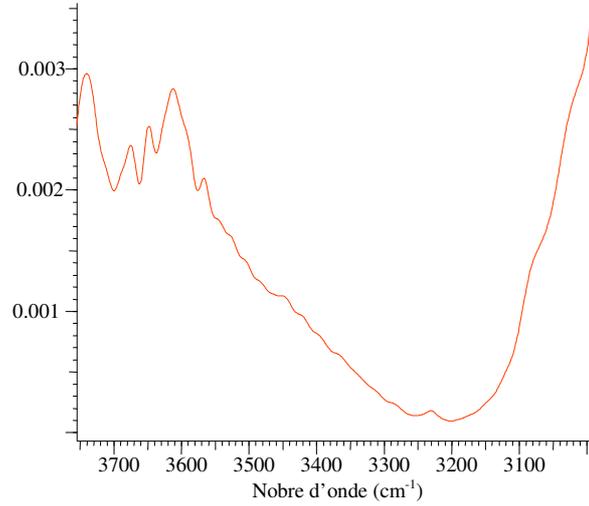
3j)



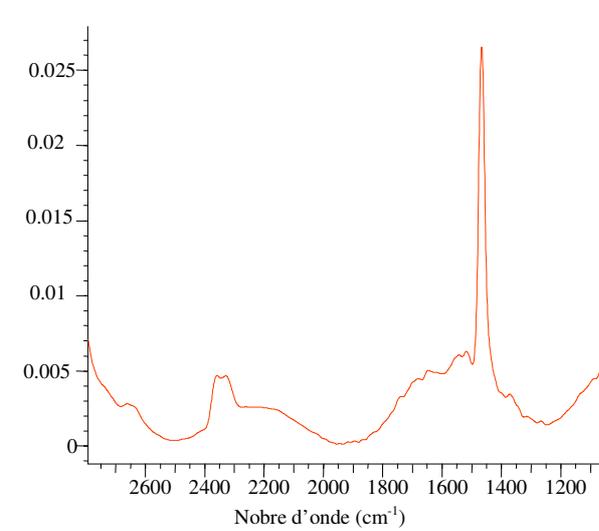
6j) Absorbance



Absorbance



9j) Absorbance



Absorbance

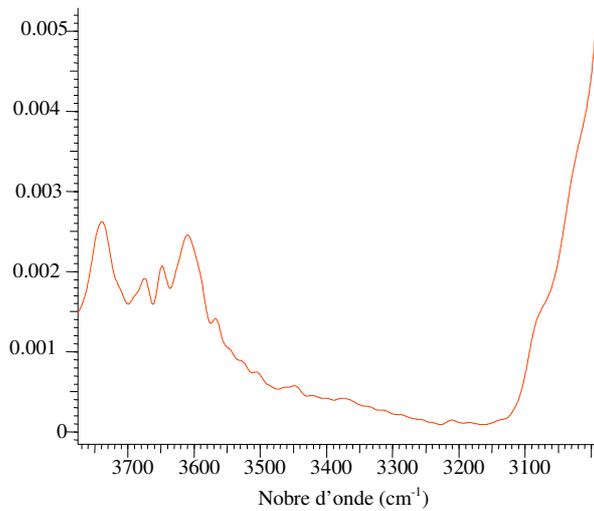
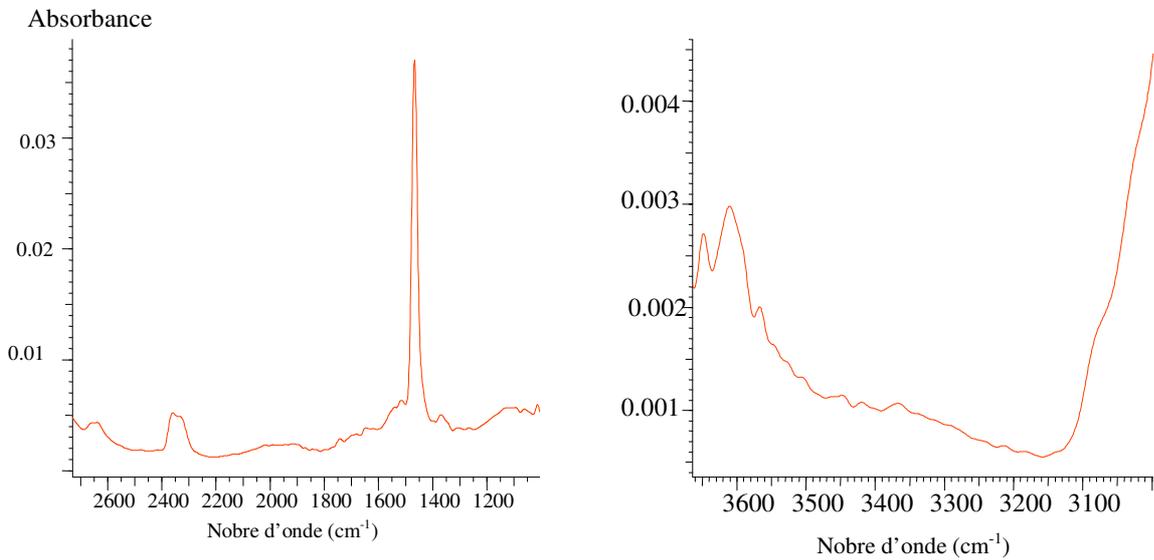
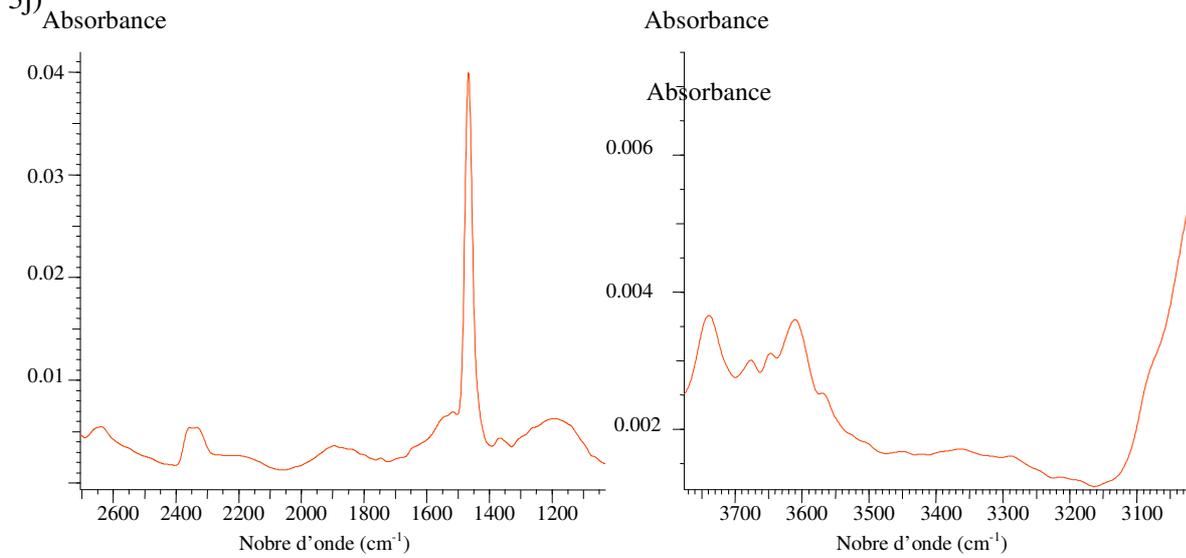


Figure C2.5. Le spectre du PEHD en contact avec l'eau distillée

ANNEXES

3j)



9j)

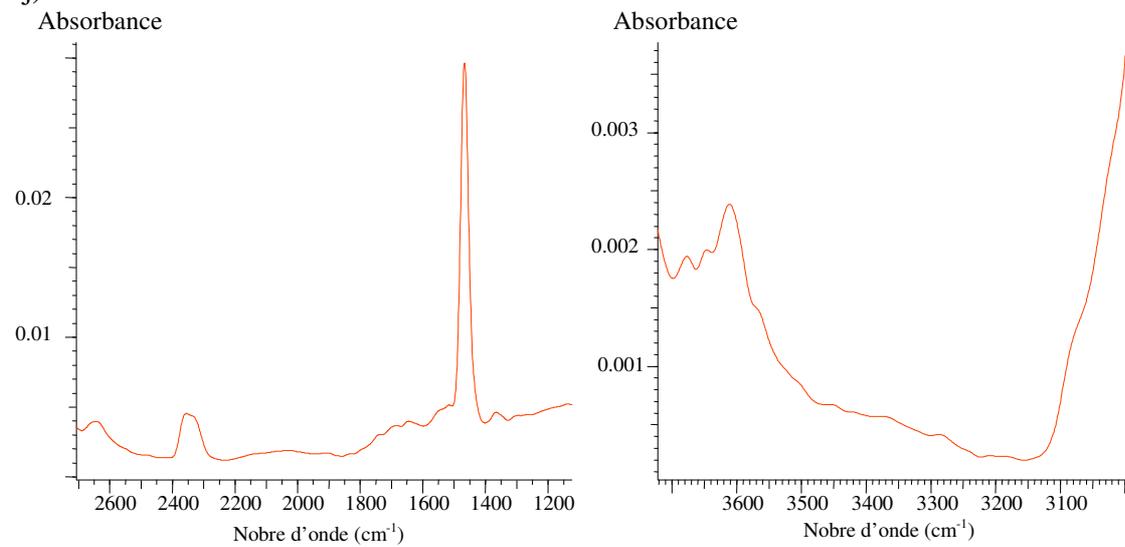
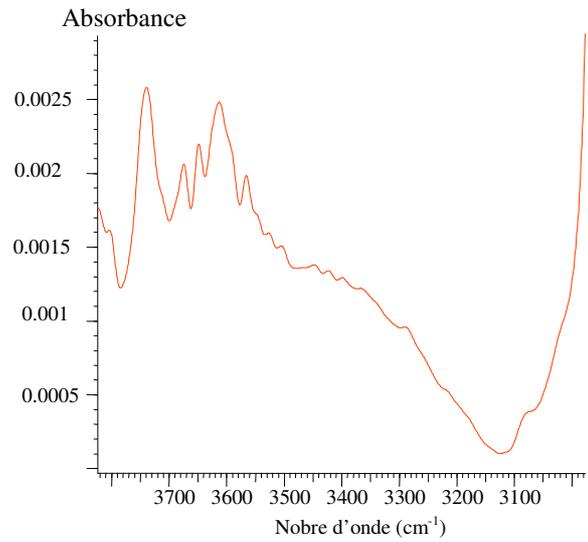
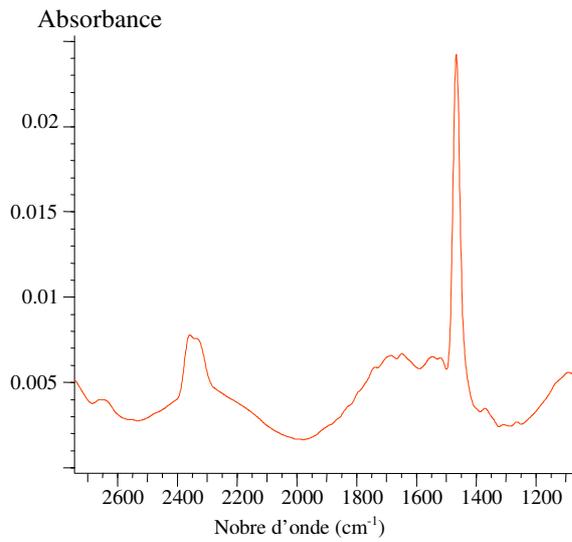


Figure C2.6. Le spectre du PEHD en contact avec l'eau neutre

ANNEXES

3j)



6j)

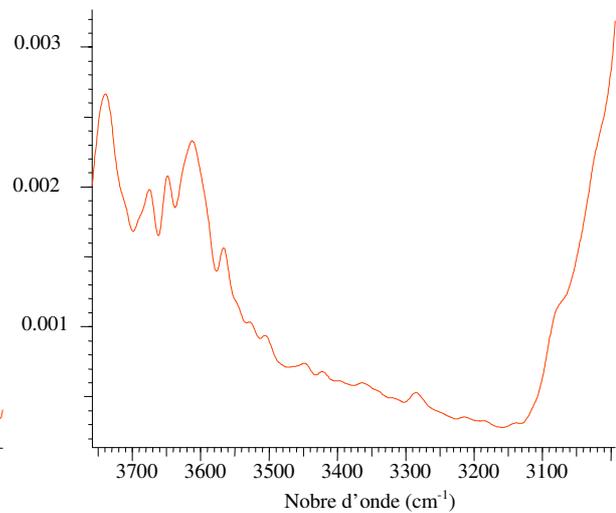
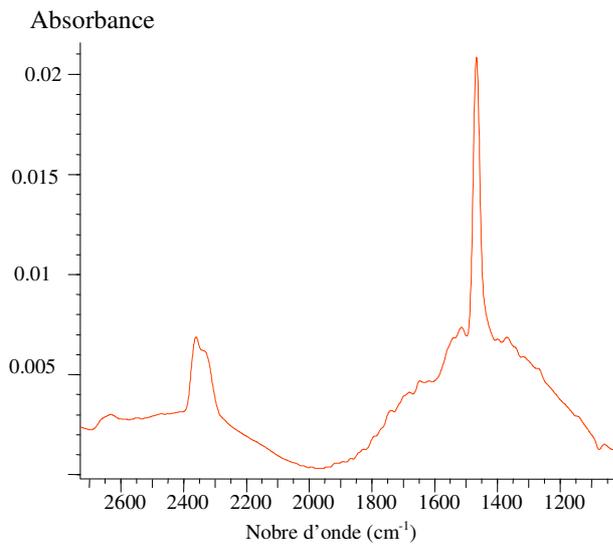
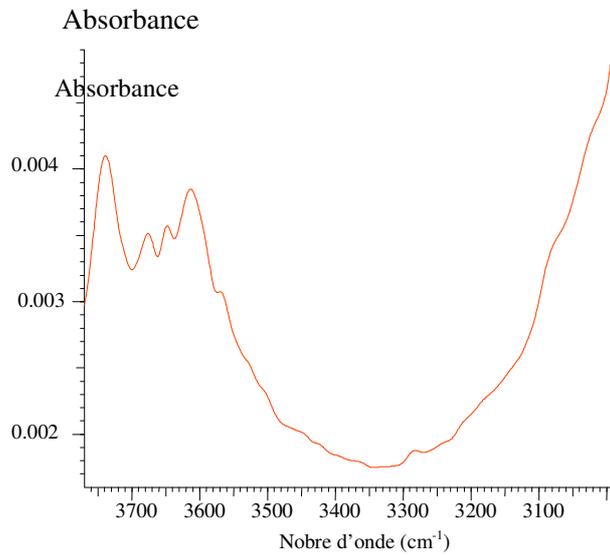
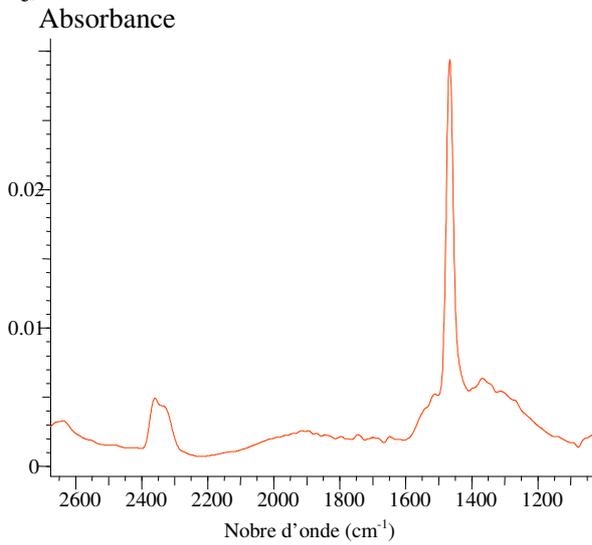
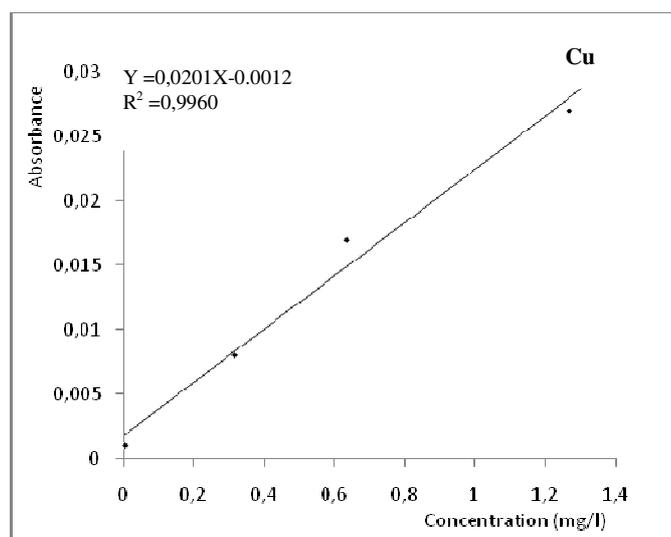
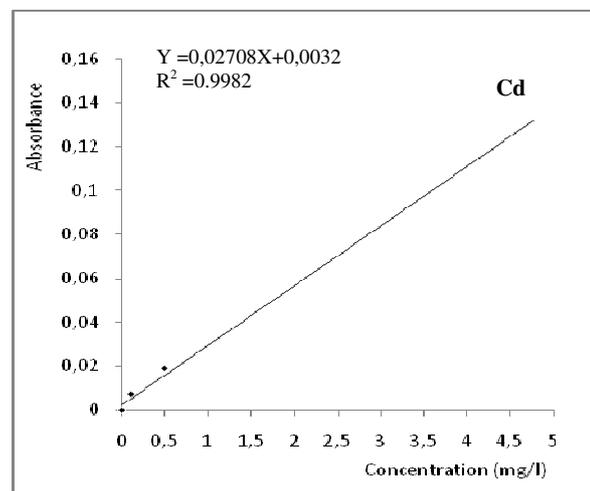
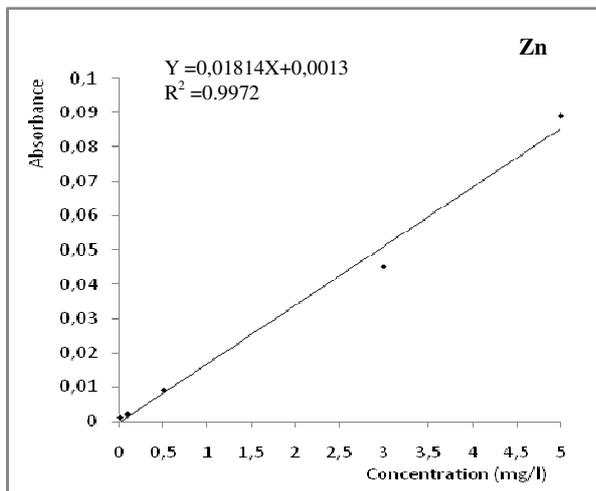
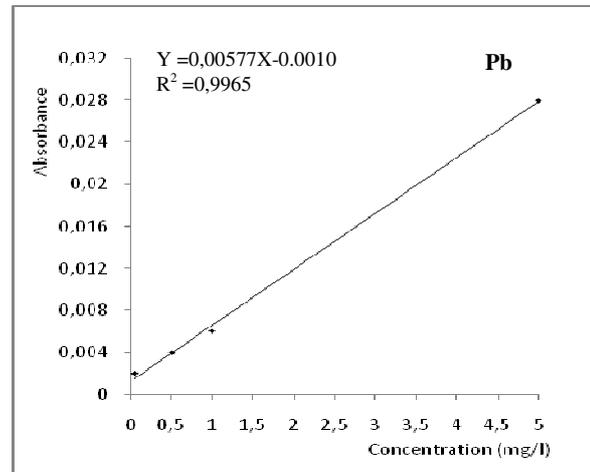
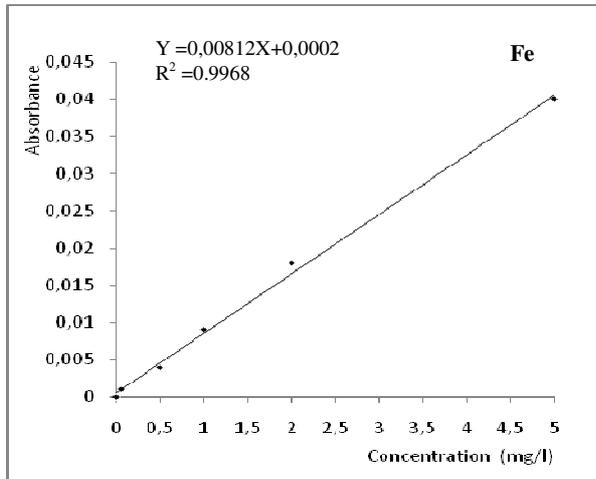


Figure C2.7. Le spectre du PEHD en contact avec l'eau acidulée

ANNEXE D : Courbes d'étalonnage de la SAA

## **Résumé :**

Cette étude traite des interactions entre les tuyaux à base de polychlorure de vinyle (PVC), et de polyéthylène haute densité (PEHD) avec l'eau destinée à la consommation humaine. Ces tuyaux sont fabriqués par la société TUBOPLAST sise à Oued Smar.

Pour cela, des essais de migration basés sur la variation de masse des éprouvettes de PVC et PEHD 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 ont été effectués. Des prélèvements d'éprouvettes et de liquides d'essais sont régulièrement réalisés et analysés.

Ensuite, nous avons procédé à l'analyse des liquides d'essais prélevés. Les paramètres physico-chimiques mesurés sont : le pH, la turbidité, la conductivité, les ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et les matières oxydables (MO).

L'étude de la migration spécifique a nécessité l'utilisation de plusieurs techniques d'analyse telles que la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM), et la microscopie électronique à balayage – microanalyse (MEB – Microanalyse).

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 et de PEHD qui a entraîné la migration de certains additifs présents dans les deux formulations.

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, PEHD, interaction, variation de masse, SAA, CG/SM MEB- microanalyse, paramètres physico-chimiques.

## **Abstract:**

This study examines interactions between the pipes made from polyvinyl chloride (PVC), polyethylene and high density (HDPE), with water intended for human consumption. These pipes are manufactured by the company TUBOPLAST located in Oued Smar.

For this, the migration tests based on the change in mass of specimens of PVC and HDPE in contact with seven test liquids that are distilled water, acidic water, alkaline water, water neutral, chlorinated water, acidified chlorinated water and hot water for 10 days were performed.

Samples of test and test liquids are regularly made and analyzed. We then analyzed the liquid test sample. The physicochemical parameters measured are: pH, turbidity, conductivity, ammonium ion ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), chloride ( $\text{Cl}^-$ ) and oxidizable (MO).

The study of specific migration required the use of several analytical techniques such as atomic absorption spectrometry (AAS), infrared Fourier transform (FTIR), the gas chromatography coupled to spectrometry mass (GC-MS, and scanning electron microscopy - microanalysis (SEM - microanalysis). The influence of temperature and environment simulator has been considered.

The results showed that there was penetration of liquids into test tubes of PVC and HDPE which resulted in the migration of certain additives in the two formulations.

The physico-chemical testing of liquid allowed to climb, despite the observed changes, the standards of safe drinking water are met.

**Keywords:** supply pipes, PVC, HDPE, interaction, variation of mass, AAS, GC/MS SEM, microanalysis, physico-chemical parameters

## **الملخص:**

تبحث هذه الدراسة التفاعلات بين الأنابيب المصنوعة من البولي فينيل كلورايد (PVC) والبولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD) ومع المياه المعدة للاستهلاك البشري. هذه الأنابيب يتم تصنيعها من قبل شركة TUBOPLAST تقع في واد سمار.

لهذا، فإن الاختبارات الهجرة على أساس التغيير في الشامل للعينات من بولي كلوريد الفينيل والبولي في اتصال مع سبعة من السوائل التي يتم اختبار الماء المقطر، والمياه الحمضية، والمياه القلوية والمياه المحايدة، المياه المعالجة بالكلور المحمض، المياه المعالجة بالكلور، والماء الساخن. لمدة 10 أيام تم تنفيذها. اختبار السوائل وتقدم بصفة منتظمة لتحليلها.

المعايير الفيزيائية الكيميائية قياس هي: درجة الحموضة ودرجة التعكر، أيون الأمونيوم، والنترات (رقم 3)، والنترت 2، وكلوريد، والقابلة للأكسدة. دراسة الهجرة المحددة المطلوبة لاستخدام تقنيات تحليلية عدة مثل قياس طيف الامتصاص النري، تحويل فورييه الأشعة تحت الحمراء، واللوني للغاز بالإضافة إلى قياس الطيف الشامل، والمسح الضوئي والمجهر الإلكتروني.

تأثير درجة الحرارة ومحاكاة البيئة قد تم النظر فيها. وأظهرت النتائج أن هناك اختراق من السوائل في أنابيب البولي فينيل كلورايد والبولي إيثيلين عالي الكثافة مما أدى إلى هجرة بعض الإضافات في الصيغتين. على الرغم من التغييرات الملحوظة معايير مياه الشرب المأمونة قد استوفيت.

**الكلمات الرئيسية:** الفيزيائية الكيميائية، البولي فينيل كلورايد (PVC) والبولي إيثيلين عالي الكثافة (PEHD)، تحويل فورييه الأشعة تحت الحمراء، المسح الضوئي والمجهر الإلكتروني، IRTF, SAA, CG/SM, MEB