

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de  
Recherche Scientifique



**Ecole Nationale Polytechnique**

**Département du Génie de l'Environnement**

**Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)**

**Mémoire du projet de fin d'études d'ingénieur**

Thème

**CARACTERISATION ET ETUDE DE LA TOXICITE  
D'UN PLASTIFIANT PHTALATE**

Présenté par :

M<sup>lle</sup> Filali Rym

Dirigé par :

M<sup>me</sup> N.BELHANECHÉ

Soutenu le : 23/06/2007

Devant le jury composé de :

Président  
Rapporteur  
Examineurs

Mr KERBACHI Rabeh  
Mme BELHANECHÉ Naima  
Mr AHMED-ZAID Toudert  
Mr MAZIGHI Ahmed  
Mme MESSEGEM Saliha  
Mlle REMACHE Wassila

Professeur, ENP  
Professeur, ENP  
Maître de conférences, ENP  
Chargé de cours, ENP  
Ingénieur, CABEL  
Ingénieur, Police Scientifique

Promotion Juin 2007

## **Remerciements :**

Je tiens tout d'abord à remercier madame N.BELHANECHÉ, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses directives judicieuses et son soutien permanent qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de vouloir examiner mon étude.

Je remercie également le chef du département du génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Mr T. AHMED-ZAID pour m'avoir permis d'effectuer des analyses au sein du laboratoire du département du génie chimique.

Je tiens à remercier tout le personnel des laboratoires dans lesquels j'ai effectué mes analyses pour m'avoir accepté au sein de leur laboratoire et pour les moyens mis à ma disposition. Je remercie donc : la police scientifique, le Centre National de Toxicologie et le Centre de Recherche et de Développement de SAIDAL.

Mes sincères remerciements vont à madame LASSAS chef de service du laboratoire de chimie de la société CABEL et à madame S. MESSEGEM, pour m'avoir autorisé à faire une analyse au sein de leur laboratoire.

Je suis reconnaissante à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, particulièrement mlle R. BENSEMANE et aux ingénieurs et étudiants en post graduation du département du Génie de l'Environnement (Nadia, Chfiria, Ali, Idir ) pour leur soutien et l'aide qu'ils m'ont apportée.

## ملخص :

الهدف من هذا العمل هو تميز و دراسة سموم ملين DIDP مثبت بال Bisphénol A . عند استعماله من طرف شركة الكوابل الكهربائية الجزائرية تنطلق رائحة تؤدي إلى التهاب العين . قمنا بدراسة خصائصها الفيزيائية و الكيميائية التي دلت على أن المادة لا توافق بخصائصها التقنية . قمنا بتمييزها بإجراء تحاليل : التحليل الطيفي الـدري (SAA) , التحليل الطيفي ما فوق الحمراء (IRTF) الكروماتوغراف مزدوج للتحليل الطيفي الكتلي (CG/SM). و أخيرا قمنا بدراسة سموم هذه المادة باستعمال Test limite .

## كلمات مفتاح :

تميز , Bisphénol A , DL<sub>50</sub> , DIDP , test limite .

## Résumé :

Ce travail porte sur la caractérisation et l'étude de la toxicité d'un plastifiant, le diisodécyle phtalate (DIDP) stabilisé au bisphénol A utilisé par l'entreprise CABEL pour la fabrication des gaines d'isolations électriques. Ce dernier dégage une forte odeur gênante et irritante aux yeux pendant sa mise en œuvre. Pour cela, une caractérisation physico-chimique a été effectuée. Elle a permis de constater que le produit n'est pas conforme à sa fiche technique. Une caractérisation approfondie de sa composition chimique par différentes méthodes physiques d'analyse (spectrométrie d'absorption atomique (SAA), spectroscopie ultraviolette, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)) a aussi été effectuée. Elle a permis de déterminer sa teneur en bisphénol A. En dernier lieu, une étude toxicologique (test limite) a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que les problèmes posés par le plastifiant sont liés à une teneur non-conforme en bisphénol A.

## Mots clés :

DIDP, bisphénol A, caractérisation, propriétés physico-chimiques, DL<sub>50</sub>, test limite.

## Abstract:

The aim of this work is to characterize and to study the toxicity of a plasticizer used for manufacturing electrical jackets. This plasticizer is diisodecyl phtalate stabilized by bisphenol A. It's physical and chemical properties have been studied. The results showed that the product is not complying with its worksheet. A detailed characterization using different analytical methods (ultraviolet spectroscopy, atomic absorption spectrometry (AAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gas chromatography associated to mass spectrometry (GC/MS)) was carried out.

Finally, the toxicity of the DIDP has been investigated using the notion of the limit test.

The results indicate that the problems concerning this plasticizer use are related to a non-conform amount of bisphenol A.

## Keys words:

DIDP, Bisphenol A, characterizing, physical and chemical properties, DL<sub>50</sub>, limit test

Liste des principales abréviations	i
Liste des figures et des schémas	ii
Liste des tableaux	iii
Introduction générale .....	1

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE POLYCHLORURE DE VINYLE

I.1- Introduction .....	3
I.2- Historique .....	3
I.3- Applications .....	3
I.4- Préparation .....	5
I.4.1- Procédé en émulsion .....	5
I.4.2- Procédé en suspension .....	6
I.4.3- Procédé en masse .....	6
I.5- Mise en œuvre .....	6
I.5.1- Additifs du PVC .....	6
I.5.2- Techniques de mise en œuvre .....	9
I.6- Santé et environnement .....	10

### CHAPITRE II : LES PLASTIFIANTS

II.1- Introduction .....	11
II.2- Définition des plastifiants .....	11
II.3- Mode d'action des plastifiants .....	11
II.4- Propriétés exigées de l'association polymère – plastifiant .....	12
II.5- Principaux types de plastifiants .....	13
II.5.1- Les époxydes .....	13
II.5.2- Les phosphates .....	13
II.5.3- Les polyesters ou plastifiants polymériques .....	13
II.5.4- Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques .....	14
II.5.5- Les phtalates .....	14
II.6- Les applications des phtalates .....	16
II.7- Les phtalates et l'environnement .....	16

II.8- Situation du point de vue de la réglementation sur l'utilisation des phtalates .....	17
II.9- Le DIDP .....	17
II.9.1- Propriétés physico-chimiques du DIDP .....	18
II.9.2- Stabilisation du DIDP .....	19

### **CHAPITRE III : DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES ET DE L'ETUDE TOXICOLOGIQUE**

III.1- Introduction .....	21
III.2- Méthodes physiques d'analyse .....	21
III.2.1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	21
III.2.2- La spectroscopie d'absorption atomique .....	23
III.2.3- La chromatographie en phase gazeuse .....	24
III.2.4- La spectrométrie de masse .....	26
III.2.5- Le couplage CG/SM .....	27
III.2.6- La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible .....	27
III.3- Etude toxicologique .....	28
III.3.1- Définition de la toxicologie .....	28
III.3.2- Types d'études toxicologiques .....	28
III.3.3- Evaluation de la toxicité aiguë .....	29
III.3.4- Toxicité des phtalates .....	30

### **METHODOLOGIE EXPERIMENTALE**

### **CHAPITRE IV : PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES**

IV.1- Produits utilisés .....	31
IV.2- Détermination des propriétés physico-chimiques du DIDP stabilisé .....	31
IV.2.1- Mesure de l'indice de réfraction .....	31
IV.2.2- Détermination de la masse volumique .....	32
IV.2.3- Détermination de la teneur en eau .....	32
IV.2.4- Détermination de la fraction de matières volatiles .....	32
IV.2.5- Détermination de l'indice d'acide .....	33
IV.2.6- Mesure de la viscosité dynamique .....	33
IV.2.7- Mesure du point d'éclair .....	34

IV.3- Appareillage et méthodes physiques d'analyse .....	34
IV.3.1- La spectrométrie d'absorption atomique .....	34
IV.3.2- La spectroscopie d'absorption UV .....	35
IV.3.3- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	35
IV.3.4- Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse .....	36
IV.4- Mode opératoire utilisé pour la détermination de la toxicité aiguë .....	37
IV.4.1- Produits et matériels utilisés .....	37
IV.4.2- Réactifs biologiques .....	37
IV.4.3- Mode opératoire .....	38

## **CHAPITRE V : RESULTATS ET INTERPRETATION**

V.1- Introduction .....	39
V.2- Vérification de la fiche technique .....	39
V.2.1- Caractéristiques physico-chimiques .....	39
V.2.2- Détermination de la teneur en éléments métalliques .....	40
V.3- Caractérisation par les méthodes spectroscopiques .....	41
V.3.1- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible .....	41
V.3.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	43
V.3.2.a- Le DIDP pur .....	43
V.3.2.b- Le bisphénol A .....	45
V.3.2.c- Le DIDP stabilisé .....	45
V.3.3- Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse .....	48
V.3.3.a- Etude qualitative du DIDP stabilisé .....	49
V.3.3.b- Analyse quantitative du bisphénol A .....	50
V.4- Analyse toxicologique du DIDP stabilisé .....	52
Conclusion générale .....	54
Références bibliographiques	
Annexes	

**BBP** : butylbenzyle phtalate

**CG/SM** : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

**CRD** : centre de recherche et de développement

**CVM** : monomère chlorure de vinyle

**DBP** : dibutyle phtalate

**DEHP** : di-2-éthylhexyle phtalate

**DIDP** : diisodécyle phtalate

**DINP** : diisononyle phtalate

**DL<sub>50</sub>** : dose létale médiane

**DnOP** : di-n-octyle phtalate

**I** : faisceau transmis

**I<sub>0</sub>** : faisceau incident

**IR** : Infrarouge

**IRTF** : spectroscopie IR à transformée de Fourier

**ISO** : International Standard Organisation

**mg** : milligramme

**ml** : millilitre

**PE** : Polyéthylène

**ppb** : partie par milliard (billion)

**ppm** : partie par million

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique

**T** : Transmittance

**THF** : Tétrahydrofurane

**UV** : Ultraviolet

**Chapitre I :**

Schéma I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle (CVM) .....	5
---	---

**Chapitre II :**

Schéma II.1 : Mode d'action des plastifiants .....	12
Schéma II.2 : Structure chimique des plastifiants polymériques .....	13
Schéma II.3 : Structure des adipates, sébaçates et azélates .....	14
Schéma II.4 : Structure chimique des phtalates .....	14
Schéma II.5 : Structure chimique du DIDP .....	18
Schéma II.6 : Structure chimique di bisphénol A .....	19

**Chapitre III :**

Figure III.1 : Représentation schématique d'un interféromètre de Michelson .....	38
Figure III.2 : Schéma d'un appareil de chromatographie gazeuse .....	25
Figure III.3 : Schéma de fonctionnement d'un couplage CG/SM .....	27
Figure III.4 : Relation dose – mortalité .....	29

**Chapitre V :**

Figure V.1 : Spectre UV du DIDP pur .....	41
Figure V.2 : Spectre UV du DIDP stabilisé .....	41
Figure V.3 : Spectre UV du bisphénol A à 100 ppm .....	42
Figure V.4 : Spectre infrarouge du DIDP pur .....	44
Figure V.5 : Spectre infrarouge du bisphénol A .....	46
Figure V.6 : Superposition des spectres infrarouges du DIDP pur et stabilisé .....	47
Figure V.7 : Superposition des spectres du DIDP pur .....	48
Figure V.8 : Superposition des spectres du bisphénol A .....	48
Figure V.9 : Chromatogramme et spectre de masse du DIDP stabilisé .....	49
Figure V.10 : Chromatogramme et spectre de masse du bisphénol A extrait de l'échantillon de DIDP stabilisé .....	50
Figure V.11 : Chromatogramme des solutions de bisphénol A diluées (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) mg/ml .....	51

**Chapitre I :**

Tableau I.1 : Les marchés du PVC dans le monde en 2003 .....	4
Tableau I.2 : Principaux additifs du PVC .....	8

**Chapitre II :**

Tableau II.1 : Structure et utilisation des principaux phtalates .....	15
Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du DIDP .....	18
Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du bisphénol A .....	20

**Chapitre III :**

Tableau III.1 : Classe de toxicité .....	30
Tableau III.2 : Doses létales médianes de certains phtalates .....	30

**Chapitre IV :**

Tableau IV.1 : Caractéristiques du plastifiant DIDP stabilisé .....	31
Tableau IV.2 : Gammes de concentrations des solutions étalons .....	35
Tableau IV.3 : Conditions opératoires pour l'analyse par CG/SM .....	37

**Chapitre V :**

Tableau V.1 : tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques du DIDP stabilisé .....	39
Tableau V.2 : Teneurs en métaux des échantillons de DIDP pur et stabilisé .....	40
Tableau V.3 : Bandes caractéristiques du DIDP pur .....	43
Tableau V.4 : Bandes caractéristiques du Bisphénol A .....	45
Tableau V.5 : Résultats de l'admission du DIDP stabilisé .....	52
Tableau V.6 : Suivi de la variation de poids .....	53

Le polychlorure de vinyle (PVC) est le deuxième plastique le plus utilisé dans le monde après de polyéthylène (PE). Il s'est imposé dans tous les domaines de l'industrie passant des applications les plus banales aux plus sophistiquées. Ce polymère doit son essor à sa large gamme de caractéristiques. En effet, il peut être à la fois : dur, mou ou élastique, transparent ou opaque, isolant, plus ou moins résistant aux agents chimiques et au feu, léger...etc. C'est la nature même de ses molécules ainsi que la variété d'additifs et d'adjuvants qui lui sont ajoutés qui sont à l'origine de sa diversité [1].

De nombreuses études prouvent que le PVC en lui-même ne présente aucun danger pour la santé humaine et l'environnement. Néanmoins, les additifs et adjuvants qui lui sont incorporés peuvent être nuisibles. C'est pourquoi, leur utilisation est sujette à un contrôle et une réglementation stricte afin de protéger le fabricant, l'utilisateur et l'environnement [2].

Parmi tous les additifs et adjuvants incorporés à la résine de PVC, les plastifiants ont le plus grand pourcentage d'incorporation qui peut atteindre les 65%. Ces additifs sont destinés à assouplir et à diminuer la rigidité de la résine de PVC afin de permettre son utilisation dans de nombreux domaines tels que : la production d'emballages ou de gaines de câbles électriques [3].

L'entreprise des câbles électriques d'Alger CABEL (voir annexe1) est une entreprise Algérienne spécialisée dans la production des câbles électriques et téléphoniques qui rencontre depuis plus d'un an des problèmes liés à l'utilisation d'un plastifiant importé de Tunisie, le diisodécyle phtalate (DIDP) pour la production de gaines flexibles en PVC destinées à protéger les câbles électriques industriels.

Afin de pouvoir être utilisé pour ces applications à hautes températures, ce plastifiant est stabilisé à l'aide d'un antioxydant le bisphénol A. Les problèmes rencontrés lors de sa mise en œuvre sont : un dégagement d'une forte odeur et de vapeurs irritantes pour les yeux et les voies respiratoires qui incommode les ouvriers. Aussi, c'est suite à la demande de l'entreprise que ce mémoire a été initié. S'agit-il d'un produit toxique ? Quelle est sa composition chimique ? Quels sont les risques encourus ?

Notre travail consiste donc à essayer d'apporter des éléments de réponses.

Sachant que le bisphénol A possède un profil irritant, nous le suspectons d'être à l'origine de ces problèmes. Pour le prouver, nous allons :

- Déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques du DIDP stabilisé données dans sa fiche technique pour vérifier si le produit est conforme.
- Le caractériser par spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).
- Déterminer sa teneur en bisphénol A par couplage (CG/MS)
- Effectuer une étude toxicologique visant à déterminer si le produit présente un danger pour les ouvriers de CABEL.

Le présent mémoire s'articulera autour de deux parties principales :

La première consiste en une étude bibliographique qui se compose de trois chapitres. Le premier traite du polychlorure de vinyle, le deuxième des plastifiants et le troisième décrit les différentes techniques expérimentales utilisées.

Dans la seconde partie du mémoire, la méthodologie expérimentale est présentée suivie par la présentation des résultats obtenus et de leurs interprétations. Enfin, une conclusion générale est donnée.

### **I.1- INTRODUCTION :**

Dans le cadre de notre étude sur le plastifiant utilisé pour assouplir les matières plastiques, nous allons nous intéresser dans ce chapitre au polymère utilisé pour la fabrication de câbles électriques : le PVC, est utilisé en tant que matière première pour la production des gaines isolantes et protectrices des câbles électriques. Près de 9% de sa production est utilisée à cet effet [4].

### **I.2- HISTORIQUE :**

La découverte du polychlorure de vinyle est attribuée au physicien français *V. Regnault* en 1835. Ce n'est qu'à partir de 1912 que le PVC fait l'objet d'un développement industriel lorsque *F. Klatte* mit au point ses procédés de polymérisation. Sa production industrielle à grande échelle voit le jour au Etats-Unis et en Allemagne en 1938 [5]. Depuis, les principales évolutions concernent les additifs et adjuvants incorporés à la résine de PVC, et ouvrent ainsi de nouveaux champs d'applications industrielles.

### **I.3- APPLICATIONS :**

Grâce à ses différentes propriétés telles que sa résistance au feu, son innocuité, sa longévité ou encore sa facilité de mise œuvre, le PVC est un polymère qui couvre tous les secteurs de l'activité économique (Voir tableau I.1). C'est aussi un des plus utilisés puisqu'en 2004, avec une production mondiale de 25 millions de tonnes, il se place au second rang derrière le polyéthylène (PE). Cette diversité de propriétés et son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences cumulées en font un matériau de choix pour les secteurs du bâtiment, de l'emballage, de l'électricité, de l'électronique, des transports et de la santé [6].

Le tableau I.1 illustre la distribution du PVC dans ces différents secteurs.

Tableau I.1 : Les marchés du PVC dans le monde en 2003 [6]

Secteur	Proportion	Articles
<b>Bâtiment</b>	<b>60 %</b>	<p><b>PVC non plastifié :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tubes et raccords pour l'évacuation des eaux pluviales ou pour l'adduction d'eau potable,</li> <li>- Profilés pour fenêtres, volets,...etc.</li> <li>- Dalles de sols, plaques de couvertures...etc.</li> </ul> <p><b>PVC plastifié :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Revêtements de sols et murs, bâches, stores...etc.</li> <li>- Feuilles d'étanchéité pour toitures et bassins,</li> <li>- Portes industrielles transparentes.</li> </ul>
<b>Emballage</b>	<b>11 %</b>	<p><b>PVC non plastifié :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bouteilles pour produits alimentaires ex eau,</li> <li>- Flacons pour produits d'entretien...etc.</li> </ul> <p><b>PVC plastifié :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Berlingots pour produits d'entretien,</li> <li>- Poches pour conservation de sang, et divers solutés,</li> <li>- Films de protection d'articles de quincaillerie, de jouets,</li> <li>- Films pour la protection et la conservation des produits alimentaires.</li> </ul>
<b>Santé et bien de consommation</b>	<b>10%</b>	<p><b>Utilisé principalement plastifié pour la fabrication de :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Cathéters, gants chirurgicaux, champs opératoires, poches pour la conservation du sang ...etc.</li> <li>- Jouets, piscines, chaussures, bottes...etc.</li> </ul>
<b>Industrie électrique</b>	<b>9%</b>	Utilisé plastifié pour la fabrication des gaines de câbles électriques.
<b>Agriculture</b>	<b>5%</b>	Utilisé plastifié et rigide pour la fabrication de tubes et films.
<b>Transport</b>	<b>3%</b>	Utilisé plastifié et rigide pour la fabrication de : planches de bord, mastic, simili cuirs...etc.
<b>Autres</b>	<b>2%</b>	Utilisé plastifié ou rigide pour différentes applications

#### I.4- PREPARATION :

Le PVC est une matière thermoplastique de synthèse constituée de chlore (à 57 % en poids) et d'éthylène (à 43 %). Ce dernier est composé de carbone et d'hydrogène issus du pétrole. Le chlore quand à lui, est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium : NaCl).

Par réaction entre le chlore et l'éthylène, on obtient le monomère chlorure de vinyle (CVM) qui, par polymérisation, donne le polymère polychlorure de vinyle (PVC). La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur. Le schéma I.1 décrit ce processus de polymérisation [5] :

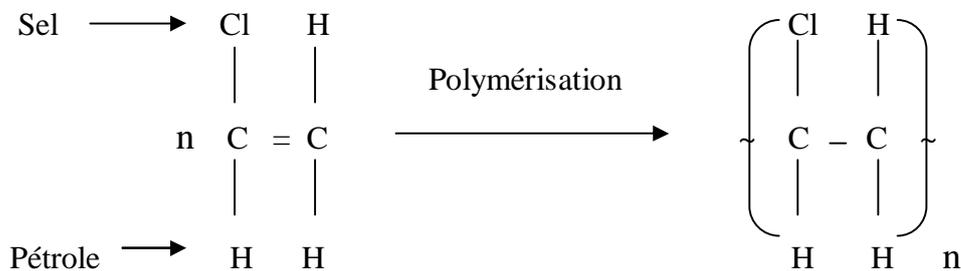


Schéma I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle (CVM) [5]

La fabrication du PVC s'opère dans un autoclave dans lequel on mélange le monomère (CVM) à d'autres composés (catalyseurs, dispersants, etc.). Actuellement, la polymérisation du PVC est effectuée selon trois types de procédés [7] :

- Procédé en émulsion (à 80%) ;
- Procédé en masse (à 10%) ;
- Procédé en suspension (et micro-suspension) (à 10%).

##### I.4.1- Procédé en émulsion :

Le chlorure de vinyle (CVM) est polymérisé au sein d'un milieu dispersif peu onéreux (l'eau) afin de contrôler la chaleur dégagée pendant la réaction. Cette émulsion s'effectue en présence d'agents émulsifiants et d'amorceurs solubles dans l'eau [7]. Après séchage, on obtient des grains de PVC de 15 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cette opération de séchage se fait par atomisation c'est-à-dire par pulvérisation dans un courant d'air chaud [8].

#### **I.4.2- Procédé en suspension :**

Dans ce procédé, le catalyseur ou l'amorceur est soluble dans le monomère. Il est dispersé dans l'eau sous forme de fines gouttelettes à l'aide d'un tensioactif et d'une forte agitation [7,8]. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage.

#### **I.4.3- Procédé en masse :**

Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'eau et de dispersants, ce qui entraîne un certain nombre de difficultés étant donné qu'il faille évacuer la chaleur de réaction pour éviter la formation de points chauds au sein du milieu réactionnel. Ces derniers pourraient mener à un emballement de la réaction et à une éventuelle explosion. Néanmoins, le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour sa mise en œuvre [8,9].

### **I.5- MISE EN OEUVRE :**

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche appelée résine. Il n'est jamais utilisé sous cette forme car il n'a pas souvent les qualités requises pour être utilisé seul. Il faut donc y ajouter différents composés qui servent à modifier certaines de ses propriétés et facilitent sa mise en œuvre [9]. Cet ensemble donne naissance à une composition vinylique appelée « compound ». Son homogénéisation est réalisée par traitements mécaniques (mélangeage) ou thermomécaniques (mélangeage + chauffage).

Cette dernière opération est appelée prégélification et permet d'obtenir des mélanges prêts à l'emploi sous diverses formes : pâtes (plastisols), poudres sèches ou sous forme de granulés qui peuvent être mis en œuvre selon différentes techniques.

#### **I.5.1- Additifs du PVC :**

La part des additifs varie entre 10 et 25 % en poids par rapport à la résine pour les produits rigides. Elle peut atteindre près de 65 % pour les produits souples:

- Les charges et renforts :

Ce sont des substances inertes, minérales ou organiques rajoutées à la résine de base qui augmentent la rigidité du matériau mais diminuent sa résistance mécanique. Ils servent souvent à améliorer sa résistance à la chaleur, son aspect de surface ou encore à abaisser son prix de revient [10].

- Les pigments et colorants :

Lorsqu'ils sont solubles, ils sont incorporés en petites quantités (de 1 à 5 %) dans la résine afin de lui donner une couleur unie ou un effet particulier (marbré, nacré, etc.) [11].

Les colorants et pigments insolubles, sont mis en suspension au moment de la transformation du PVC [12].

- Les lubrifiants :

Ils sont incorporés au polymère (de 1 à 5 %) afin d'assurer une lubrification externe et interne. D'une part, ils éliminent le frottement externe entre le polymère et la surface métallique de l'équipement de mise en forme. D'autre part, ils augmentent les propriétés de mouillage des différents constituants du plastique. Ce qui a pour effet d'améliorer les caractéristiques d'écoulement interne du polymère [13].

- Les stabilisants :

Ils assurent une protection contre les phénomènes de dégradation provoqués par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire. Leur rôle est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en œuvre à température élevée et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent [13, 14]. Ils sont incorporés à des taux de 1 à 8 %.

- Les plastifiants :

Ils se présentent généralement sous forme de liquides plus ou moins fluides. Ils sont ajoutés à la résine à des doses variables (de 15 à 65 %) afin de conférer une souplesse permanente aux produits finis. Les principaux plastifiants du PVC sont les phtalates [15].

Il existe également d'autres additifs tels que les antichocs qui améliorent la résistance de la résine aux chocs, les antistatiques qui permettent d'éviter l'accumulation de charges électriques à la surface du polymère ou encore les ignifugeants qui réduisent et retardent sensiblement sa combustion. La nature et la composition des principaux additifs et adjuvants du PVC sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 Principaux additifs du PVC [5,6]

Type d'additif	Effet	nature
<b>Plastifiants</b>	Donner de la souplesse au polymère	Phtalates, phosphates, adipates, stéarates.
<b>Stabilisants</b>	S'opposer au vieillissement du polymère	Sels de Zn, Ba, Ca, Sn, huile de soja époxydée.
<b>Lubrifiants</b>	Faciliter la mise en œuvre du polymère	dérivés d'alcools, esters d'acides gras.
<b>Colorants</b>	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux : oxydes métalliques de Cd, Cr, Fe, Mb Pigments organiques : noir de carbone
<b>Charges</b>	Modifier certaines propriétés et réduire le prix de revient	Carbonates de calcium, kaolins calcinés, talcs, oxydes métalliques.
<b>Antichocs</b>	Améliorer la résistance aux chocs	Principalement des polymères : polyéthylènes chlorés

### I.5.2- Techniques de mise en oeuvre :

La transformation du PVC en produit fini s'effectue à haute température entre 180 et 200°C. Elle fait appel à plusieurs techniques parmi lesquelles [15, 16] :

- L'extrusion :

Dans un cylindre chauffé, une vis pousse la masse à mouler vers l'avant, la comprime, la ramollit et l'homogénéise. A l'avant du cylindre, une filière confère à la masse plastifiée la forme désirée. Cette technique est utilisée pour fabriquer des profilés, tuyaux, plaques...etc.

- L'injection :

Cette technique de mise en œuvre consiste à injecter dans un moule la matière plastique préalablement ramollie sous l'effet d'un chauffage externe combiné à l'action d'un travail mécanique par cisaillement intense apporté par une vis en rotation dans un cylindre. Elle permet de fabriquer des objets de diverses formes : raccords, jouets...etc.

- L'extrusion – soufflage :

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

- Le calandrage :

Ce procédé de transformation concerne à la fois les PVC plastifiés et rigides (sans ajout de plastifiant). Il est destiné à la fabrication de films et de feuilles. Pour cela, le PVC est chauffé et laminé entre deux ou plusieurs cylindres jusqu'à l'obtention d'une feuille d'épaisseur comprise entre 80 et 200  $\mu\text{m}$ .

- Le thermoformage :

C'est la technique la plus complexe, elle consiste à emboutir une feuille de PVC chauffée par une forme bien précise. Elle est utilisée pour fabriquer des gobelets, des feuilles d'emballages, des pièces d'automobiles...etc.

**I.6- SANTE ET ENVIRONNEMENT :**

Le PVC est une matière inerte et non toxique. Les produits finis à base de PVC ne devraient donc présenter aucun danger pour la santé du fabricant ou de l'utilisateur. Cependant, certains additifs tels que les pigments à base de plomb ou de cadmium s'avèrent être cancérigènes, ainsi que le monomère chlorure de vinyle (CVM). C'est pourquoi, il est impératif de traiter les rejets des industries de transformation des plastiques afin de protéger l'environnement [6].

Le PVC est une matière thermoplastique qui lorsqu'elle est chauffée peut être modelée et réutilisée sous d'autres formes, cela permet donc de limiter le nombre de déchets (emballages perdus) de produits en PVC compte tenu de sa non biodégradabilité. Il existe plusieurs solutions qui permettent cette valorisation parmi lesquelles le recyclage et l'incinération avec récupération de chaleur [17].

## II.1- INTRODUCTION :

De tous les additifs et adjuvants du PVC énoncés précédemment, nous allons nous intéresser dans ce chapitre au diisodécyle phtalate (DIDP) plastifiant appartenant à la famille des phtalates. Pour se faire, nous allons préalablement définir les plastifiants, expliquer leur mode d'action et énoncer leurs différents types.

## II.2- DEFINITION DES PLASTIFIANTS :

Selon la norme ISO 472 (1988), un plastifiant est : « *une substance de faible volatilité qui incorporée à un plastique facilite sa mise en œuvre et augmente sa flexibilité ou son extensibilité* » [15].

L'ajout de cette substance permet de réduire la viscosité à l'état fondu du polymère et à abaisser sa température de transition vitreuse  $T_g$ , température au dessus de laquelle le plastique est dit vitreux, il présente alors le comportement d'un corps solide élastique [18].

## II.3- MODE D'ACTION DES PLASTIFIANTS:

La compréhension du mécanisme de plastification s'est affinée au cours du temps, de nombreux phénomènes restent cependant inexpliqués et partiellement quantifiés à cause de la complexité de la structure des polymères. De nombreuses théories expliquent ce phénomène de plastification, parmi lesquelles on cite [15]:

- Théorie des gels :

La théorie des gels stipule que la rigidité d'un polymère provient de sa structure tridimensionnelle. Le plastifiant agirait en brisant un certain nombre de ponts interchaînes et en masquant les centres des forces attractives, et cela en solvatant les chaînes polymères en ces points.

- Théorie du volume libre :

La théorie du volume libre explicite le fait que le volume d'un cristal polymère inclut des « trous » qui permettent des mouvements limités des éléments de la structure maillée. Cette possibilité de mouvement en tous sens augmente avec la température. La plastification consiste alors à augmenter ce volume libre en insérant entre les chaînes polymères un composé ayant une bonne affinité pour elles.

- Théorie de lubrification :

Cette dernière théorie semble être la plus couramment admise (à cause) au vu de sa simplicité. Elle stipule que le plastifiant par insertion entre deux chaînes du polymère réduit les forces de liaison interchaînes responsables de sa cohésion mécanique [19]. Le schéma II.1 illustre ce phénomène de lubrification.

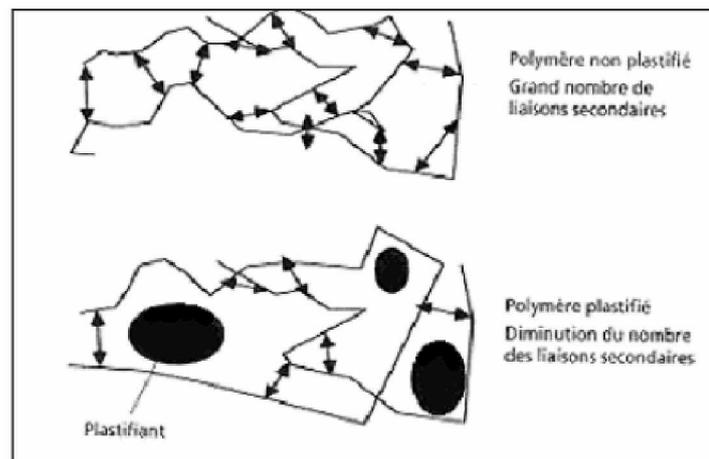


Schéma II.1 : Mode d'action des plastifiants [19]

#### II.4- PROPRIETES EXIGÉES DE L'ASSOCIATION POLYMÈRE – PLASTIFIANT :

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé. Dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables [20, 21]:

- Excellente compatibilité avec le polymère;
- Action plastifiante efficace et permanente ;
- Stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV, etc.) ;
- Performances électriques (résistance d'isolation), et bonne tenue au feu ;
- Tenue thermique aux hautes et aux basses températures ;
- Résistance à l'extraction par les solvants et par l'eau (résistance à la migration) ;
- Faible odeur, non-toxicité.

Il est bien évident qu'un tel produit rassemblant toutes ces qualités n'existe pas. C'est pourquoi dans la majorité des cas, il n'y a pas un seul, mais plusieurs plastifiants catégorisés dans des familles de plastifiants bien distinctes [15].

## II.5- PRINCIPAUX TYPES DE PLASTIFIANTS :

Il existe deux grandes catégories de plastifiants [15] :

- les plastifiants primaires,
- les plastifiants secondaires.

Les plastifiants secondaires ou extendeurs, sont des produits qui, lorsqu'ils sont employés seuls conduisent à des polymères plastifiés ayant de mauvaises performances. Leur principal inconvénient est une mauvaise compatibilité avec le polymère qui se traduit par un phénomène d'exsudation. Cela peut être en partie pallié par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du polymère avec le plastifiant secondaire.

Les principaux plastifiants primaires sont :

### II.5.1- Les époxydes :

Ce sont, le plus souvent, les dérivés époxydés d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée et les époxydes-stéarates. A cause de leur prix relativement élevé, ils ne sont pas utilisés seuls mais mélangés à d'autres plastifiants (en général les phtalates) pour conférer au mélange PVC stabilisé une bonne tenue thermique.

### II.5.2- Les phosphates :

Ils sont très utilisés dans les anciennes formulations de PVC. Les plus utilisés actuellement sont les phosphates de diphenyl-octyle. Ils sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid. Il est à noter qu'ils sont également utilisés pour leurs propriétés ignifugeantes.

### II.5.3- Les polyesters ou plastifiants polymériques :

Ce sont les produits de réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont les polyadipates de glycol. A cause de leur difficulté de mise en œuvre, ces plastifiants ne s'utilisent que dans les applications pour températures élevées où, ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur structure est donnée dans le schéma II.2.

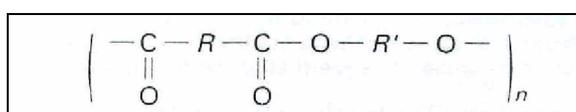


Schéma II.2 : Structure chimique des plastifiants polymériques [19]

### II.5.4- Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques :

Il existe toute une série de ces esters, en particulier, les adipates fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des monoalcools. Ils sont utilisés en association avec les phtalates afin d'obtenir certaines caractéristiques aux basses températures. Leur structure est donnée sur le schéma II.3.

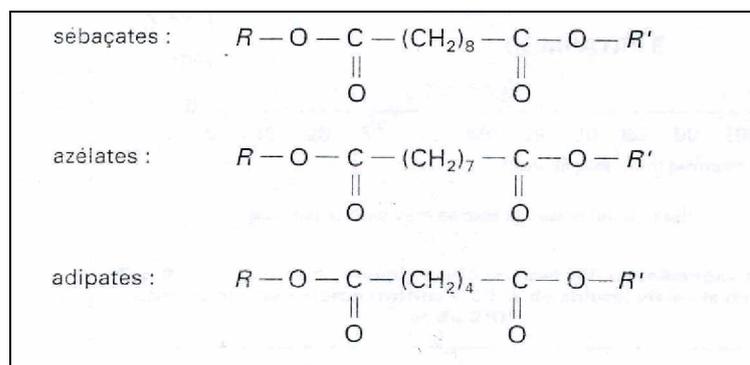


Schéma II.3 : Structure des adipates, sébaçates et azélates [19]

### II.5.5 – Les phtalates :

Les phtalates sont utilisés depuis plus de 50 ans à raison de 3 millions de tonnes par an. Ils forment la famille de plastifiants la plus utilisée pour assouplir le PVC [12,22]. En effet, près de 93% de ses plastifiants sont des phtalates.

Ce sont des esters dérivés de l'acide phtalique et d'alcool à chaînes plus ou moins ramifiées, pouvant aller de C<sub>1</sub> à C<sub>13</sub> [12] (Voir schéma II.4).

Les plus importants sont : le DBP, BBP, DnOP, DINP, DIDP et le DEHP donnés dans le tableau II.1.

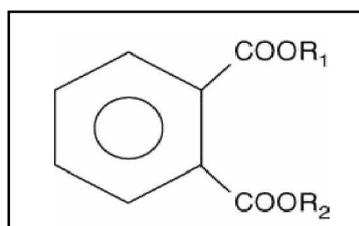


Schéma II.4 : Structure chimique des phtalates [15]

Tableau II.1 : Structure et utilisation des principaux phtalates [15]

Phtalate de ...	Abréviation	R1	R2	Exemple d'utilisation
dibutyle	DBP	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Fixatif pour cheveux, vernis à ongle...etc.
butylbenzyle	BBP	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_5)$	Fragrances, adhésifs et colles...etc.
di-n-octyle	DnOP	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Produits flexibles à base de pastique.
diisononyle	DINP	$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ x variant de 8 à 10	$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ x variant de 8 à 10	Jouets pour enfants, gants, matériel pour l'emballage de la nourriture...etc.
Diisodécyle	DIDP	$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ x variant de 9 à 11	$\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$ x variant de 9 à 11	Revêtements pour plancher, tuyaux d'arrosage, câbles électriques...etc.
di-2-éthylhexyle	DEHP	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{CH}_3$	Produits flexibles en PVC (emballages, pailles à breuvage, tuyaux d'arrosage).

## II.6- LES APPLICATIONS DES PHTALATES :

Les phtalates sont présents dans de nombreux produits domestiques tels que : les emballages alimentaires, revêtements de sol, rideaux de douches, tuyaux en tous genres et même dans certains accessoires médicaux (poches de sang, cathéters, gants...etc.)[22]. Ils sont également utilisés en cosmétique pour permettre la pénétration de certains produits sur la peau ou d'empêcher le vernis de craquer. Le tableau II.1 résume leurs principales applications.

## II.7- LES PHTALATES ET L'ENVIRONNEMENT :

Les phtalates sont présents partout dans notre environnement. Bien que biodégradables, ils ne sont que partiellement dégradés dans les conditions normales de traitement des eaux usées. De part leur caractère hydrophobe, les phtalates ont tendance à passer dans les sédiments où ils peuvent persister. On les retrouve donc dans les boues d'épuration qu'ils peuvent rendre impropres à l'épandage agricole [19,23].

Leur omniprésence dans nos produits de consommation et de ce fait dans notre environnement a suscité certaines inquiétudes de la part d'organismes de santé publique tels que « l'US Food and Drug Administration », « le Bureau européen des substances chimiques » ou encore « l'Institut National de Santé Publique du Québec ». Des études sont effectuées depuis plus de 20 ans pour essayer d'évaluer leur toxicité et leurs effets sur l'être humain et son environnement.

Les principaux effets toxiques observés chez le rat concernent le foie et incluent des tumeurs hépatiques dans le cas des phtalates di-isononyle (DINP) et di-2-éthylhexyle (DEHP). Les effets les plus préoccupants présentés par certains phtalates sont relatifs à la reproduction et au développement prénatal : le phtalate de di-n-butyle (DBP), le phtalate butylbenzyle (BBP) et DEHP peuvent provoquer une atteinte de l'appareil reproducteur mâle.

Cependant, il est généralement admis que ces effets ne sont pas extrapolables à l'homme, les seuls effets constatés sont des nausées et des vertiges lorsque la dose d'ingestion est supérieure à 5 grammes [47].

## II.8- SITUATION DU POINT DE VUE DE LA REGLEMENTATION SUR L'UTILISATION DES PHTALATES :

- En 1999, l'Union Européenne (UE) a interdit l'utilisation de deux phtalates (DEHP, DBP) dans les jouets susceptibles d'être sucés par des enfants de moins de 3 ans. Cette interdiction a déjà été renouvelée 16 fois [24].
- Les phtalates présents dans les plastiques alimentaires tels que le : DINP, DEHP, DBP, BBP font actuellement l'objet d'une évaluation afin de déterminer leur éventuelle toxicité pour l'être humain.
- Le DEHP est une substance dangereuse prioritaire en vertu de la directive-cadre dans le domaine de l'eau. L'UE l'a classé parmi les substances « toxiques pour la reproduction ».

## II.9- LE DIDP :

Le phtalate de diisodécyle ou diisodécyle phtalate, appelé couramment DIDP est un mélange complexe de phtalates de dialkyles (majoritairement des alkyles en C<sub>10</sub> ramifié). C'est un des phtalates les plus utilisés pour la fabrication des profilés extrudés (tuyaux, câbles électriques,...etc.) car il possède de nombreuses propriétés indispensables à ce type d'industrie [18] :

- **Bonne tenue** aux basses et aux hautes températures ;
- **Faible volatilité** aux hautes températures : les câbles électriques sont soumis généralement à des températures relativement élevées en service (60 à 90°C et même 105°C), il est évident que les caractéristiques du PVC plastifié seront donc directement fonction de la quantité résiduelle de plastifiant. C'est pourquoi les plastifiants de masse moléculaire élevée tels que le DIDP ou DINP sont préférés pour ces applications. La perte par évaporation passe du simple au triple du DIDP (R en C<sub>10</sub>) au DOP (R en C<sub>8</sub>) [18, 25, 26].
- **Prix de revient** assez faible : l'utilisation de plastifiants à haut taux de substitution tel que le DIDP permet des économies substantielles sur le poste dépense en plastifiants. De plus le DIDP est caractérisé par une masse volumique légèrement inférieure à celle des autres phtalates ce qui permet de réajuster par la suite la masse volumique de la composition vinylique par addition supplémentaire de charges, ce qui conduit à des économies encore plus importantes [25].

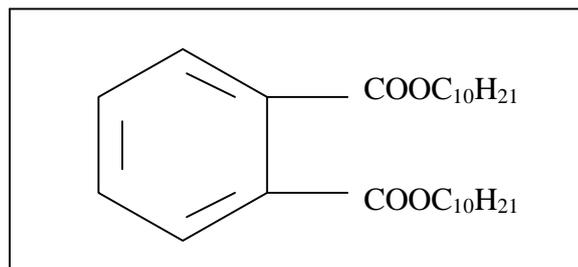


Schéma I1.5 : structure chimique du DIDP [26]

Le DIDP ne fait preuve d'aucune classification vis-à-vis de sa toxicité selon les récentes publications de l'UE (Bruxelle 2006) [27]. Il ne figure plus dans la liste des produits dangereux, son utilisation ne présente aucun risque ni à la santé humaine ni à l'environnement.

### II.9.1- Propriétés physico-chimiques du DIDP :

Dans les conditions normales, le DIDP est un produit stable. A température et pression ambiantes, il se présente sous l'aspect d'un liquide huileux, visqueux et très peu volatil. Il est pratiquement insoluble dans l'eau [22]. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du DIDP [22,27]

Propriétés physico-chimiques	
Aspect	Liquide incolore, inodore, huileux et visqueux
Masse molaire	446, 68 g/mol
Point de fusion	- 48°C
Point d'ébullition	370°C
Point d'éclair (°C) ( <i>en coupelle fermée</i> )	> 200°C
Tension de vapeur (Pa)	2,8 x 10 <sup>-5</sup> Pa à 20°C 5,1 x 10 <sup>-5</sup> Pa à 25°C
Densité	0,97
Solubilité dans l'eau (µg/l)	< 1 µg/l

### II.9.2- Stabilisation du DIDP :

Tout comme le PVC, le DIDP peut subir lors de son utilisation ou de sa mise en œuvre aux hautes températures une oxydation qui aura pour effet de diminuer de ses capacités plastifiantes et de sa bonne tenue dans le mélange PVC plastifié [28]. Ce phénomène d'oxydation se traduit par une réaction en chaîne décrite par Bolland et Gee en 1945. Elle est généralement amorcée par une coupure homo ou hétérolytique conduisant à la formation de radicaux qui vont se propager après avoir réagi avec l'oxygène de l'air [29].

Le plus souvent l'ajout d'antioxydants permet de limiter voire de bloquer cette oxydation. Un des antioxydants les plus utilisés pour les plastifiants est le bisphénol A.

- **Le bisphénol A :**

Le 4,4' – isopropylidène 2 – diphénol plus couramment appelé bisphénol A ou BPA est un composé chimique appartenant à la famille des aromatiques (voir schéma II.6). D'apparence c'est un solide cristallin blanc caractérisé par une très forte odeur phénolique [30].

Il est essentiellement utilisé comme monomère pour la fabrication industrielle des polycarbonates et des résines époxy, mais également comme antioxydant dans les plastifiants et le PVC. Ses principales caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau II.3.

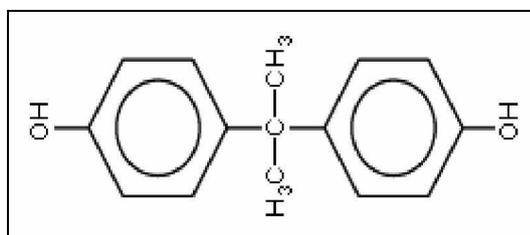


Schéma II.6 : Structure chimique du bisphénol A [30]

Etant un sensibilisant cutané, sa manipulation nécessite le port de vêtements de protection. Il est classé en 3<sup>ème</sup> catégorie au regard de sa toxicité pour la fertilité chez l'animal de laboratoire ( $DL_{50} = 4,24g/kg$ , chez le rat femelle) [31].

Il est également classé :

- R 36 : irritant pour les yeux.
- R 37 : irritant pour les voies respiratoires
- R 38 : irritant pour la peau.
- R 43 : peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau.

Tableau II.3 : Caractéristiques physico-chimiques du bisphénol A [30,31]

Propriétés physico-chimiques	
Aspect	Solide cristallin blanc
Masse molaire	228,29 g/mol
Point de fusion	157°C
Point de vaporisation	220°C
Point d'éclair (°C) ( <i>en coupelle fermée</i> )	207°C
Densité	1,20

### **III.1- INTRODUCTION :**

Ce chapitre comporte deux parties bien distinctes. La première est consacrée aux différents types d'analyses physiques utilisées pour l'étude qualitative et quantitative du DIDP stabilisé. La seconde, traite des différents tests toxicologiques.

### **III.2- METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE :**

#### **III.2.1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :**

La technique à transformée de Fourier est un développement ultérieur de la spectroscopie IR [33]. Elle est de nos jours utilisée de manière routinière dans de nombreux laboratoires, essentiellement pour l'analyse et la caractérisation des substances chimiques [34]. Elle permet en outre, grâce à sa grande sensibilité de donner des informations détaillées sur :

- La structure chimique des macromolécules et la composition des polymères.
- La modification des structures des polymères résultant de traitements chimiques, dégradation, vieillissement, etc.

#### **Principe :**

Lorsqu'une longueur d'onde incidente du 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 du rayonnement réfléchi ou transmis [35]. Cette absorption est régie par la loi de Beer Lambert [36] :

$$DO = A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon.C.l \dots\dots\dots (III.1)$$

A: absorbance ;

DO: densité optique

I<sub>0</sub> et I : intensités du rayonnement incident et transmis.

ε: coefficient spécifique d'absorption moléculaire (1x cm<sup>-1</sup>x mol<sup>-1</sup>)

C : concentration de l'espèce absorbante (mol/l)

l : trajet optique.

Le domaine infrarouge entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les molécules ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend également de leur géométrie, en particulier de leur symétrie. A un matériau de composition et de structure données, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

### **Instrumentation :**

Cette technique nécessite un appareillage qui est schématisé par la figure III.1 et dont la pièce principale est l'interféromètre de Michelson.

Le faisceau entrant dans l'interféromètre rencontre une plaque inclinée semi réfléchissante constituée d'une lame support en KBr ou d'un mince film en Germanium [37] qui fait fonction de séparateur du rayonnement. La moitié du faisceau est alors dirigée vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile.

Les deux miroirs réfléchissent le rayonnement sur une plaque où se produit l'interférence. Le signal obtenu est comparable à l'information modulée dans un émetteur radio. Son intensité en fonction du déplacement du miroir mobile porte le nom d'interférogramme qui est la somme de fonctions cosinus. Le détecteur enregistre cet interférogramme et le transforme en signal électrique grâce à une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Le signal électrique est alors conduit vers l'enregistreur de données [33].

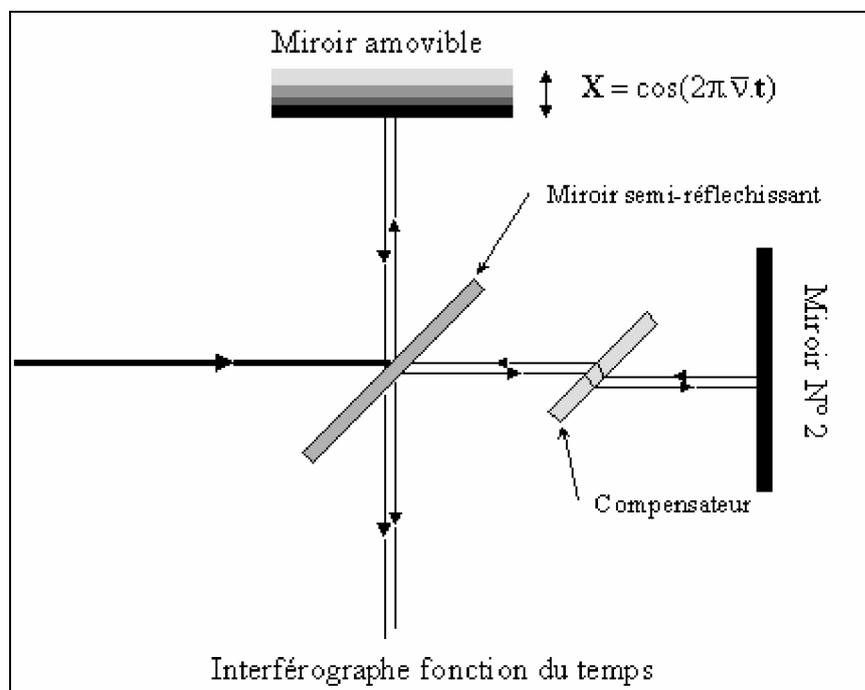


Figure III.1: Représentation schématique d'un interféromètre de Michelson [38]

### III.2.2- La spectrométrie d'absorption atomique :

La spectrométrie d'adsorption atomique est une méthode physique d'analyse basée sur le principe d'absorption de la lumière à une certaine longueur d'onde par les atomes libres [39].

Cette méthode permet d'analyser et de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme de la plupart des éléments du tableau périodique [40]. Elle possède de nombreuses applications pour la détection des métaux : d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques [41].

#### Principe :

La SAA repose sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamental  $E_0$ , peut passer à l'état excité  $E_1$  à condition qu'on lui fournisse un Quantum d'énergie égal à la différence d'énergie entre les deux états. Cette énergie peut être apportée par les photons issus d'une source lumineuse [41].

$$|E_1 - E_0| = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda \quad \dots\dots\dots(III.2)$$

$h$  : constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s)

$\nu$  : fréquence de l'onde lumineuse ( $s^{-1}$ )

$c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3,108 \text{ m.s}^{-1}$ )

$\lambda$  : longueur d'onde (m).

Une estimation du nombre de photons absorbés peut être alors reliée à la concentration de l'élément à analyser selon la loi de Beer Lambert (énoncée plus haut).

#### Appareillage :

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments à savoir [42] :

- Une source lumineuse : qui produit une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. On utilise essentiellement les :
  - *lampe à cathode creuse* : (Hollow Cathode Lamp, HCL) : elle sont principalement utilisées parce qu'elles sont stables dans le temps et qu'elles ont une durée de vie assez longue.

- Un atomiseur : son rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental.

On distingue deux types d'atomiseurs : la flamme et le four à graphite (électrothermique).

- *La flamme* : Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement obtenue par la combustion de l'acétylène et de l'air.
- *Le four graphite* : un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement.

- Un monochromateur : sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.

- Un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

### **III.2.3- La chromatographie en phase gazeuse :**

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou CG) est une méthode de séparation très puissante [43]. Elle permet de séparer des molécules d'un mélange complexe de nature et de volatilité très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

Elle est basée sur la différence de partage des constituants d'un mélange entre deux phases. L'une des phases est immobile ou stationnaire, elle a une très grande surface spécifique, et l'autre, mobile, percole à travers elle [44].

#### **Principe :**

En chromatographie en phase gazeuse, le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne. Une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon sont emportés par le gaz porteur (phase mobile) à travers toute la colonne. Ils vont se détacher les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Cette dernière va provoquer un phénomène de rétention chromatographique avec les différents composés. Plus le composé a d'affinité avec elle, plus il mettra de temps à sortir de la colonne.

C'est ainsi qu'on peut mesurer le temps de rétention : une grandeur expérimentale caractéristique de chaque composé qui permet de l'identifier. Elle est définie comme étant le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du signal maximum du composé dans le détecteur. Ce dernier nous permet d'évaluer en continu la quantité de chacun des constituants séparés [44].

### Appareillage :

Un chromatographe est composé de trois éléments principaux schématisés dans la figure III.2:

- Un système d'injection : il permet d'introduire l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire de manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur.
- Une colonne (capillaire ou remplie), sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon vont se séparer suivant leur affinité avec la phase stationnaire.
- Un système de détection : son rôle est d'émettre un signal enregistrable et quantifiable à la sortie de chaque constituant de l'échantillon à analyser. Les plus classiques sont :
  - Les détecteurs à ionisation de flamme (FID) ;
  - Les catharomètres ou détecteurs de conductivité thermique ;
  - Les détecteurs à capture d'électrons.

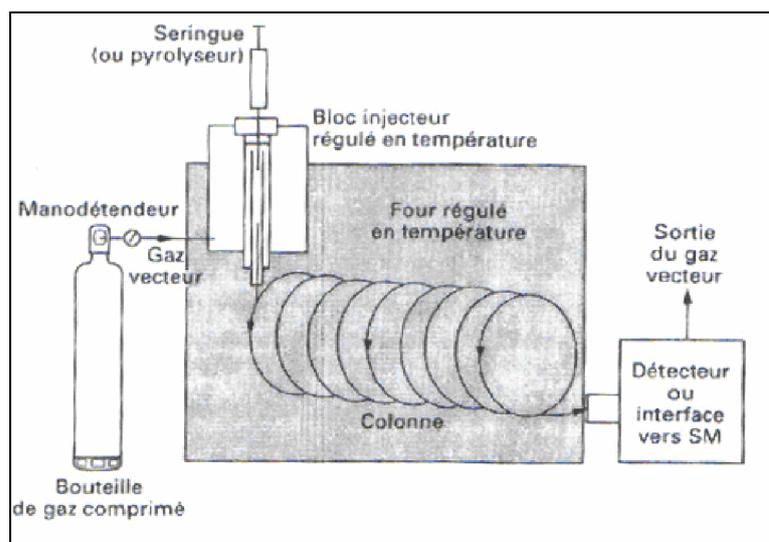


Figure III.2 : Schéma d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse [44].

### **III.2.4- La spectrométrie de masse :**

Parmi toutes les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse (SM) occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : sensibilité et limite de détection inégalées, variété des applications (physique atomique, cinétiques des réactions, toutes formes d'analyses chimiques quantitatives) [45].

#### **Principe :**

La spectrométrie de masse est basée sur la détermination des masses des molécules ou des atomes présents dans l'échantillon étudié. Pour arriver à ce résultat, on commence par transformer une très petite quantité du composé à analyser en ions par un moyen adapté (bombardement avec des électrons, des atomes, des photons...). Ces ions sont alors soumis, sous un vide très poussé à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique selon les cas. Les forces qui s'exercent sur ces ions permettent de déterminer leur rapport masse/charge, donc éventuellement leur nature. L'identification des molécules, se fait donc à partir du spectre de masse de leurs ions et de leurs fragments.

#### **Appareillage :**

Un SM est constitué de trois éléments principaux : une source d'ionisation, un analyseur de masse et un détecteur d'ions.

- La source d'ions : la substance à analyser est introduite à l'état gazeux au voisinage d'un faisceau d'électrons accélérés et émis par un filament porté à haute température. Ces électrons accélérés vont rentrer en collision avec les molécules et vont les ioniser pour former des ions moléculaires. Ceux-ci, en fonction de leur stabilité, pourront subir des fragmentations.
- L'analyseur a pour fonction de trier les ions en fonctions de leur rapport masse/charge.

Il existe trois types d'analyseurs :

- Ceux qui combinent un champ magnétique et un champ électrostatique ;
  - Les quadripôles ;
  - Et, depuis une dizaine d'années, les pièges à ions.
- 
- Les détecteurs : sont des amplificateurs (synode) qui transforment le courant ionique en sortie de l'analyseur en un courant électrique.

### III.2.5- Le couplage CG/ SM:

L'association de la chromatographie en phase gazeuse (CG) et de la spectrométrie de masse (SM) dont les principes sont énoncés plus haut, représente une technique d'identification très sensible qui peut atteindre des seuils de détection très faibles de l'ordre de quelques nanogrammes.

Cette association trouve de nombreuses applications pour l'analyse des produits chimiques. Sur la figure III.3, est donnée la représentation schématique d'un couplage CG/ SM [44].

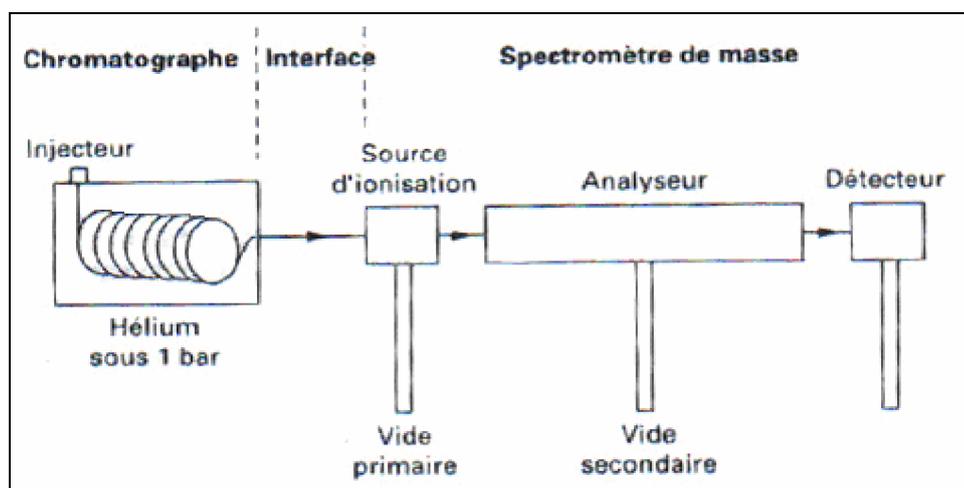


Figure III.3 : Schéma de fonctionnement d'un couplage CG/SM [44].

### III.2.6- La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible :

Méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie d'absorption UV-visible n'est pourtant pas utilisée comme une méthode de routine d'identification des polymères. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV-visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons. Les principales applications de la spectroscopie UV-visible dans le domaine des polymères concernent l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et leur quantification à l'aide de la loi de Beer Lambert [34].

### **III.3- ETUDE TOXICOLOGIQUE :**

#### **III.3.1- Définition de la toxicologie :**

La toxicologie est la science qui étudie la nature, l'origine et les effets des toxiques sur les organismes vivants ainsi que sur leur environnement (*écotoxicologie*) [46].

Elle s'intéresse également aux substances qui, par ailleurs inoffensives, peuvent devenir toxiques dans certaines conditions. En d'autres termes, il n'existe pas de substance qui ne présente aucun danger. Tous les produits chimiques peuvent entraîner des dommages ou la mort, cela dépend de la dose et du mode d'exposition.

Le but des études toxicologiques est d'évaluer les effets nocifs liés à l'utilisation de ces substances ainsi que le seuil acceptable d'exposition afin de pouvoir les manipuler et tirer partie de leurs différentes propriétés en toute sécurité [46].

#### **III.3.2- Types d'études toxicologiques :**

L'évaluation de la toxicité s'appuie sur des études qualitatives ou quantitatives adéquates. Il existe plusieurs types d'études qui nous permettent d'évaluer les effets toxiques d'une substance :

- les études épidémiologiques, qui comparent plusieurs groupes d'individus ou les études de cas;
- les études expérimentales *in vivo*, qui utilisent des animaux (souris, rat, lapin et chien);
- les études *in vitro*, effectuées sur des cultures de tissus ou des cellules; et
- les études théoriques par modélisation.

Les tests de toxicité expérimentale *in vivo* se font à court terme pour l'évaluation de la toxicité aiguë ou à long terme, on parle alors de toxicité subchronique ou chronique. Il existe également d'autres tests pour l'évaluation de la toxicité sur les fonctions de reproduction et pour déterminer le potentiel mutagène et cancérigène d'une substance donnée [46].

### III.3.3 –Evaluation de la toxicité aiguë :

La toxicité aiguë d'une substance est définie comme étant sa capacité à provoquer un dommage biologique grave ou mortel peu après une exposition unique et de courte durée. Elle est évaluée par :

- **La dose létale médiane  $DL_{50}$  :**

La  $DL_{50}$  correspond à la dose d'une substance pouvant causer la mort de 50 % d'une population animale suite à une administration unique. Elle sera réalisée, par voie orale le plus souvent, sur au moins deux espèces animales, l'une d'elles devant permettre la détermination de la  $DL_{50}$  (rat de préférence) et ce, à des doses croissantes suffisantes pour obtenir un taux de mortalité échelonné de 0 % à 100 % (figure III.4). Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme d'animal. En général, plus elle est petite, plus la substance est toxique [47].

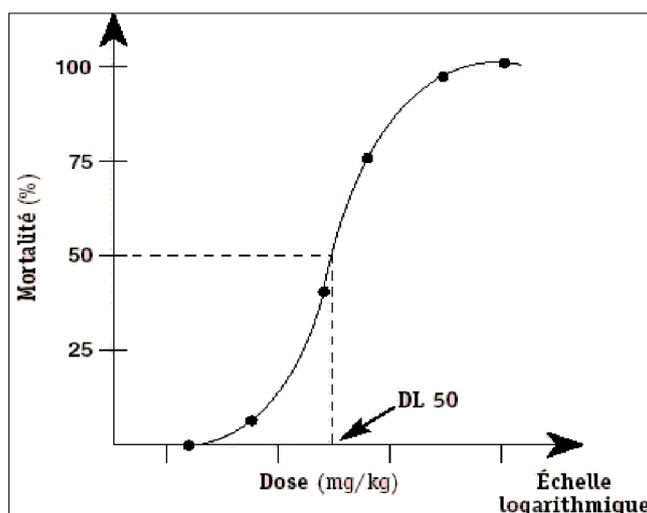


Figure III.4 : Relation dose – mortalité [48]

La  $DL_{50}$  est déterminée au bout de 14 jours, au cours desquels les examens cliniques sont fréquents et qui permettent l'observation de :

- La perte de poids, peau, pelage, muqueuses,
- Fonctions respiratoires, cardiaques, digestives,
- Mortalité en cours.

La détermination de la  $DL_{50}$  permet de classer les substances selon leur toxicité. Le tableau ci-dessous donne une classification des substances chimiques administrées par voie orale selon l'échelle de **Gosselin, Smith et Hodge**.

Tableau III.1 : Classes de toxicité [46]

Valeur de $DL_{50}$	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Produit extrêmement toxique
De 5 à 50 mg/kg	Produit très toxique
De 50 à 500 mg/kg	Produit toxique
De 500 mg/kg à 0,5 g/kg	Produit peu toxique
Plus de 5 g/kg	Produit presque pas toxique

- **Le test limite :**

Le test limite est une alternative à la  $DL_{50}$  utilisé lorsque les substances sont suspectées d'être peu, voire presque pas toxiques afin de réduire le nombre d'animaux utilisés.

On administre une dose de 2500 mg/kg. Si cette dose ne provoque pas de mortalité au bout de 14 jours, la substance est alors considérée comme atoxique et la détermination de la  $DL_{50}$  est inutile. Dans le cas contraire, une étude complète devra être effectuée [47].

### III.3.4- Toxicité des phtalates :

Chez le rat, les doses létales médianes varient entre 2 et 60g/kg (Voir tableau III.2).

Tableau III.2 : Doses létales médianes de certains phtalates [3,22]

phtalate	$DL_{50}$
BBP	rat = 2 g/kg
DBP	rat = 8 – 20 g/kg
DnOP	souris = 13 g/kg
DINP	rat > 10 g/kg
DIDP	rat = 60 g/kg

**IV.1- PRODUITS UTILISES :**

- **DIDP pur** : le plastifiant est produit par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP).
- **Bisphénol A** : utilisé comme stabilisant du DIDP est également produit par la Société Générale des Plastifiants, il se présente sous l'aspect d'une fine poudre blanche inodore.
- **DIDP stabilisé au bisphénol A** : le pourcentage d'incorporation du bisphénol A dans le DIDP est de 0,5 %. Les principales caractéristiques du DIDP stabilisé sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Caractéristiques du plastifiant DIDP stabilisé [48]

Caractéristiques	Unité	Valeur
Aspect	-	Huileux limpide
Densité à 20°C	kg/l	0,965 – 0,969
Acidité	mg KOH/g	< 0,15
Couleur	APHA	Max 50
Viscosité à 20°C	m Pa.s	120 – 130
Point éclair	°C	> 215
Indice de réfraction n <sup>20</sup>	-	1,485 – 1,487
Substances volatiles	%	Max 0,1
Teneur en eau	%	< 0,1

**IV.2- DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU DIDP STABILISE :****IV.2.1- Mesure de l'indice de réfraction :**

Chaque milieu transparent est caractérisé par son indice de réfraction « n » c'est-à-dire la manière dont il dévie la lumière. Il est défini par le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière **c** dans le vide et sa vitesse **v** dans ce milieu transparent. Dans la pratique on le mesure par rapport à l'air à 20°C [49].

Sa mesure a été effectuée à l'aide d'un appareil appelé réfractomètre de type ABBE qui permet la détermination d'indices de réfraction compris entre 1,300 et 1,700.

**IV.2.2- Détermination de la masse volumique :**

La masse volumique  $\rho$  est la masse par unité de volume d'une matière à une température donnée. Elle est exprimée en  $\text{kg/m}^3$  ou en  $\text{g/cm}^3$ .

Sa mesure est effectuée à l'aide d'un pycnomètre dont lequel on effectue une mesure du poids [50] :

- une première fois à vide pour déterminer son propre poids ( $m_0$ ) ;
- une seconde fois avec le DIDP stabilisé dont on veut connaître la masse volumique ( $m_1$ ).

La masse volumique pour un volume  $v$  du pycnomètre est donnée par la relation suivante :

$$\rho = (m_1 - m_0) / v \dots\dots\dots (IV.1)$$

**IV.2.3- Détermination de la teneur en eau :**

Il s'agit de mesurer le pourcentage d'eau contenue dans une certaine quantité de plastifiant.

- Mode opératoire :

On remplit trois creusets d'une même quantité initiale de plastifiant  $m_i = 5\text{g}$  qu'on dispose dans une étuve de marque MEMMERT réglée à  $105^\circ\text{C}$ . On suit l'évolution de cette quantité de plastifiant en procédant à des pesées toutes les heures jusqu'à atteindre une masse  $m_t$  qui n'évolue plus au cours du temps.

La teneur en eau est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\% \text{ en eau} = (m_i - m_t).100 / m_i \dots\dots\dots (IV.2)$$

La valeur retenue est la moyenne de trois mesures.

**IV.2.4- Détermination de la fraction de matières volatiles :**

Il s'agit de mesurer le pourcentage de matières volatiles contenues dans le plastifiant à  $200^\circ\text{C}$ . Pour cela on utilise le même mode opératoire suivi pour la détermination de la teneur en eau. La seule différence se situe dans la température de l'étuve, qui dans ce cas est réglée à  $200^\circ\text{C}$ .

Toutes les masses ont été déterminées à l'aide d'une balance de marque DENVER INSTRUMENT de précision  $10^{-4}$  g. La valeur obtenue est également issue d'une moyenne de trois mesures.

#### IV.2.5- Détermination de l'indice d'acide :

On entend par « **indice d'acide** » d'un corps gras, le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras. La détermination de l'indice d'acide est effectuée selon la norme ISO-660 [51] :

- Réactifs utilisés :

- Ethanol 95% ;
- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1N.
- Phénolphtaléine.

- Mode opératoire :

A une quantité de 5 à 10 g de DIDP stabilisé, on ajoute 75 ml d'éthanol préalablement neutralisé par la soude (0,1 N) en présence de phénolphtaléine. La solution ainsi préparée est portée au voisinage de l'ébullition à l'aide d'un chauffe ballon.

Son titrage se fait à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium (0,1N) jusqu'au virage (la coloration rose de la phénolphtaléine doit persister pendant au moins 10 secondes). L'indice d'acidité  $I_A$  est calculé selon la relation suivante :

$$I_A = (56,1.V.C)/P \dots\dots\dots(IV.3)$$

$I_A$  : indice d'acidité ;

V : volume en ml de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée ;

C : concentration (mol/l) de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée ;

P : prise d'essai en gramme.

#### IV.2.6- Mesure de la viscosité dynamique :

La mesure de la viscosité dynamique est effectuée à l'aide d'un viscosimètre digital de type VISCO METTLER, modèle « Contraves Rheomat »108 E/R » à 20°C.

- Mode opératoire :

Le DIDP préalablement chauffé est introduit dans le récipient du viscosimètre. On choisit la vitesse de cisaillement appropriée (358 tr/min) parmi une gamme de trois vitesses. La valeur de la viscosité est alors affichée directement sur l'écran de l'appareil en m Pa.s.

#### IV.2.7- Mesure du point éclair :

Le point éclair est défini comme étant la température la plus basse à laquelle les vapeurs d'un liquide peuvent s'enflammer lorsqu'elles sont exposées à une flamme pilote ou à une étincelle. Sa mesure est effectuée à l'aide d'un appareil en coupelle fermée.

Cet appareil est constitué d'une coupe qu'on remplit de notre plastifiant. Son couvercle est muni d'un thermomètre dont l'embout se situe au dessus du liquide dans les vapeurs. L'appareil dispose d'un chauffage qui permet d'élever la température degré par degré. Chaque fois que la température atteint un degré supérieur, une flamme est plongée dans les vapeurs. S'il y a inflammation, c'est que le point éclair est atteint, dans le cas contraire l'appareillage continue d'augmenter la température du liquide [52].

### IV.3- APPAREILLAGE ET METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE :

#### IV.3.1- La spectrométrie d'absorption atomique :

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de DIDP stabilisé et non stabilisé.

Le spectromètre utilisé est de marque PERKIN ELMER, type « AAnalyst 80 ».

- Mode opératoire :

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

- Peser une prise d'essai de 0,2 g de DIDP seul et stabilisé dans deux creusets en porcelaine,
- Les introduire dans un four à moufle à 900°C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches,
- Ajouter 1 ml d'acide sulfurique supra pur à 65%,
- Faire dissoudre les résidus dans de l'eau distillée et compléter jusqu'à 10ml avec le même solvant.

L'étalonnage du spectromètre est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l (voir annexe 2). Les solutions utilisées sont des solutions standards de  $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$ ,  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ ,  $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ ,  $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_2)$ . Pour chaque élément dosé, on a utilisé une lampe à cathode creuse appropriée.

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

Tableau IV.2 : Gammes de concentrations des solutions étalons

Type de solution	Gamme de concentration ( $\mu\text{g/ml}$ )
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	[0,4 – 4]
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$	[0,4 – 20]
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	[0,4 – 20]
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	[5 - 20]

### IV.3.2- La spectroscopie d'absorption UV :

Les échantillons de DIDP pur et stabilisé et de bisphénol A ont été caractérisés par spectroscopie UV de 200 à 400 nm à l'aide d'un spectromètre de marque UVmini - 1240.

Les échantillons de DIDP ont été dilués dans le n-heptane et le THF. La dilution du bisphénol A s'est faite dans de l'éthanol supra pur. Ces dilutions sont effectuées à partir de solutions mères de 1g/l.

### IV.3.3- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Cette méthode a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative du DIDP stabilisé afin de pouvoir le caractériser.

- Matériel utilisé :

Le spectromètre utilisé est de type PERKIN ELMER, modèle « Spectrum One » relié à un ordinateur doté d'un logiciel Spectrum. Les conditions opératoires sont :

- résolution :  $2 \text{ cm}^{-1}$
- gamme spectrale :  $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$ .
- nombre de balayage : 10.

- Mode opératoire :

L'analyse spectroscopique a été effectuée sur des échantillons liquides et en poudre comme suit :

- *Analyse des liquides (DIDP stabilisé) :*

On commence par préparer une pastille de bromure de potassium (KBr). Pour cela, on pèse 0,3 g de KBr finement broyé et exempt d'humidité.

On verse cette quantité dans un moule à pastillage qui sera placé dans une presse hydraulique sous une charge de 10 tonnes pendant 2 à 5 minutes.

Pour procéder à l'analyse, il suffit de déposer une goutte du liquide à l'aide d'une micropipette sur la pastille.

- *Analyse des solides (bisphénol A) :*

La substance solide est broyée puis mélangée à une quantité de KBr (1% en poids). Le tout est placé dans une presse hydraulique afin d'obtenir une pastille transparente prête à être analysé.

#### **IV.3.4- Le couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse :**

Cette technique a été utilisée pour effectuer :

- une étude qualitative du DIDP stabilisé servant à le caractériser et à mettre en évidence la présence du bisphénol A.
- une étude quantitative ayant pour but de quantifier le taux de bisphénol A contenu dans l'échantillon de DIDP stabilisé.

- Matériel utilisé :

Le chromatographe et le spectromètre utilisés sont de type PERKIN ELMER, modèle « Clarus 500 ». La colonne de séparation est une colonne capillaire, apolaire DB5 d'une longueur de 60 m et d'un diamètre de 0,25 mm. La phase mobile utilisée est l'hélium.

- Mode opératoire :

Pour l'analyse du DIDP stabilisé et du bisphénol A, nous avons suivi les mêmes conditions opératoires résumées dans le tableau IV.3.

Pour la détermination quantitative du bisphénol A, il a été nécessaire de l'extraire de l'échantillon de DIDP stabilisé. Pour cela, nous avons procédé à une extraction liquide - liquide en utilisant l'éthanol supra pur comme solvant d'extraction. Ce dernier est choisi car il possède la propriété de dissoudre le bisphénol A et non pas le DIDP.

L'opération a été effectuée dans une ampoule à décanter dans laquelle le solvant et l'éluant (DIDP stabilisé) sont mélangés puis séparés après agitation.

Tableau IV.3 : Conditions opératoires pour l'analyse par CG/SM [26]

<b>Conditions opératoires de la CG</b>	
Température d'injection	290°C
Température de la ligne de transfert	280°C
Température de programmation	60°C pendant 3 min 10°C/min jusqu'à atteindre 290°C.
Volume injecté	1µl (injection automatique)
débit	1, 2 ml/min
<b>Conditions opératoires de la SM</b>	
Mode	Impact électronique
Intervalle de scan (m/z)	50 – 500 uma
Température du quadripôle	280°C

#### **IV.4- MODE OPERATOIRE UTILISE POUR LA DETERMINATION DE LA TOXICITE AIGUE :**

##### **IV.4.1- Produits et matériels utilisés :**

- un échantillon de 5ml de DIDP stabilisé,
- cages transparentes en polypropylène,
- balance analytique,
- canule pour gavage (pour rat), seringue de 2ml,
- verrerie (bêcher).

##### **IV.4.2- Réactifs biologiques :**

- Animaux : rats de souches wistar provenant d'un élevage du CRD / SAIDAL,
- Nombre : 10,
- Sexe : mâle, femelle,
- Poids : 180 ± 20g,
- Alimentation : granulés « O.N.A.B »,
- Boisson : eau de ville.

**IV.4.3- Mode opératoire :**

Dans le cas du rat, celui-ci, doit être privé de nourriture pendant la nuit qui précède l'administration de la substance. Le lendemain, les animaux sont d'abord pesés, puis la substance à tester leur est administrée par gavage d'une dose de 0,5 ml correspondant à une dose de 2,5g / kg.

Une fois la substance administrée, des observations doivent être effectuées quotidiennement pendant 14 jours. Les animaux qui survivent à la fin de l'expérience, sont éventuellement autopsiés.

## V.1- INTRODUCTION :

Les résultats des analyses effectuées dans notre étude sont présentés en trois parties :

La première partie a pour but de vérifier si l'échantillon de DIDP stabilisé est conforme à sa fiche technique. Elle comprend des analyses par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) et une caractérisation physico- chimique.

La seconde partie, est dédiée à l'étude spectroscopique du DIDP stabilisé en vue de le caractériser et de quantifier sa teneur en bisphénol A.

Enfin, la troisième partie est consacrée à l'étude de sa toxicité.

## V.2- VERIFICATION DE LA FICHE TECHNIQUE :

### V.2.1- Caractéristiques physico – chimiques du DIDP stabilisé :

Lors de cette étude, le DIDP stabilisé a été caractérisé. Ses principales propriétés physico – chimiques sont regroupées dans le tableau V.1 sur lequel figurent également les valeurs données dans sa fiche technique par le fournisseur.

Tableau V.1 : tableau comparatif des propriétés physico-chimiques du DIDP stabilisé

Caractéristiques physico – chimiques	unités	Valeurs issues de la fiche technique	Valeurs obtenues
Indice de réfraction	-	1,485 – 1,487	1,485
Indice d'acide à 20°C	mg KOH/g	< 0,15	0,28
Viscosité dynamique à 20°C	m Pa.s	120 - 130	100
Masse volumique à 20°C	g/l	965 - 969	968,7
Point éclair	°C	> 215	> 200
Teneur en eau	%	< 0,1	0,783 ± 0,01
Teneur en matières volatiles	%	< 0,1	2,717 ± 0,63

Les résultats regroupés dans le tableau V.1 (Voir également annexe 3) indiquent que les principales propriétés physico – chimiques du DIDP stabilisé mesurées ne sont pas conformes à celles de sa fiche technique. Seules, la mesure de son indice de réfraction, de sa masse volumique et du point éclair sont identiques à celles qui figurent dans la fiche technique.

### V.2.2- Détermination de la teneur en éléments métalliques :

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour détecter et doser les éléments métalliques présents dans les échantillons de DIDP pur et stabilisé. Ces éléments dosés sont : le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), et le cuivre (Cu).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.2.

**Tableau V.2 : Teneurs en métaux des échantillons de DIDP pur et stabilisé**

<b>Teneurs en (<math>\mu\text{g} / \text{l}</math>)</b>	<b>DIDP PUR</b>	<b>DIDP STABILISE</b>
Cr	6,29	6,64
Cd	0,35	1,19
Pb	5,43	7,00
Cu	6,47	7,25

De ce tableau, il ressort que le DIDP pur et stabilisé contiennent du Cr, du Cd, du Pb et du Cu en faibles quantités (< à 10 ppb) [53]. Leur présence pourrait provenir des réservoirs métalliques dans lesquels ils sont stockés et/ou de leur processus de fabrication.

Il est à noter que les teneurs en métaux pour l'échantillon de DIDP stabilisé sont supérieures à celles du DIDP pur, cela peut être dû à leur probable présence dans le bisphénol A.

### V.3- CARACTERISATION PAR LES METHODES SPECTROSCOPIQUES :

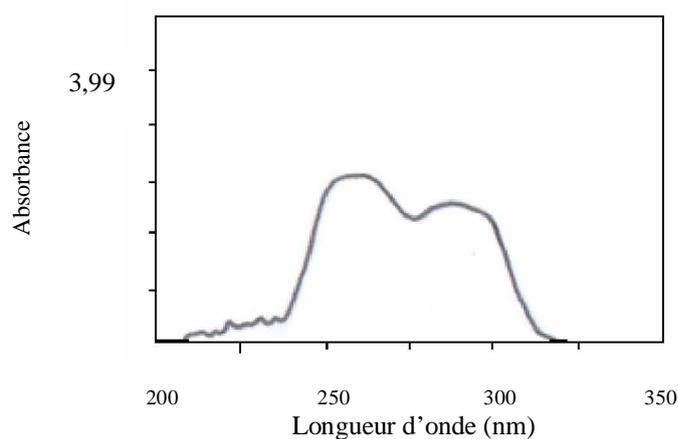
#### V.3.1- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV à été utilisée pour doser et mettre en évidence la présence de bisphénol A dans l'échantillon de DIDP stabilisé. Pour cela, nous avons procédé à l'analyse du DIDP pur, du DIDP stabilisé et du bisphénol A.

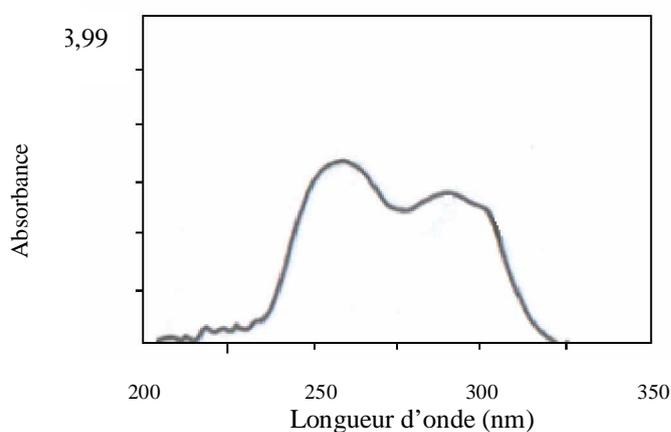
Les deux échantillons de DIDP pur et stabilisé ont été dilués dans du tétrahydrofurane (THF) et le bisphénol A dans de l'éthanol supra pur conformément aux données de la littérature [22, 27, 31].

##### V.3.1.a- Le DIDP pur :

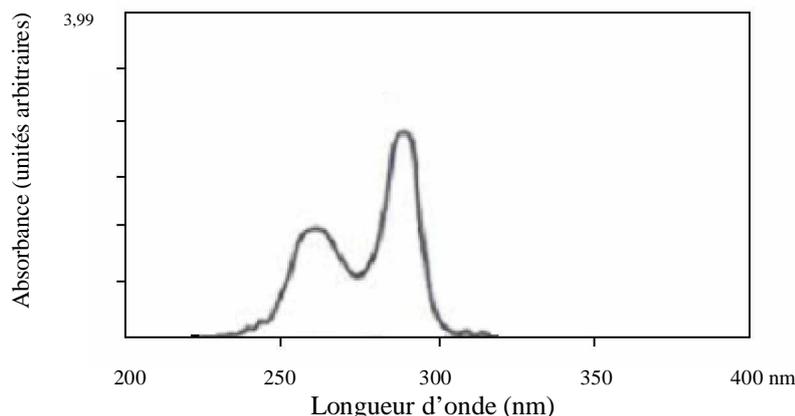
Les spectres UV du DIDP pur, du DIDP stabilisé et du bisphénol A sont donnés respectivement dans les figures V.1, V.2 et V.3



**Figure V.1 : Spectre UV du DIDP pur**



**Figure V.2 : Spectre UV du DIDP stabilisé**



**Figure V.3 : Spectre UV du bisphénol A à 100 ppm**

L'analyse globale des spectres du DIDP pur et stabilisé permet de constater qu'ils ont la même allure générale ; une large bande d'absorption avec deux maxima se situant à 245,2 et 274,2 nm dus respectivement au noyau aromatique et aux groupements carbonyles [54]. Cependant, en regardant de plus près le spectre du DIDP stabilisé donné dans la figure V.2, nous pouvons remarquer un léger épaulement à 300 nm qui pourrait être dû à la présence du bisphénol A. Il pourrait y avoir deux raisons capables d'expliquer le fait que l'appareil n'ait pas considéré cet épaulement comme étant un pic significatif :

- La concentration du bisphénol A étant trop faible : pour l'échantillon de DIDP stabilisé analysé la concentration en bisphénol A est moins de 1 ppm.
- Les bandes d'absorption du bisphénol A sont cachées par celles du DIDP.

L'analyse du spectre du bisphénol A donné dans la figure V.3 montre qu'il présente deux maxima d'absorption à 261,0 et 289,5 nm, ce qui est en adéquation avec les données bibliographiques [55,56]. Le premier maximum serait lié à la présence de deux noyaux aromatiques séparés par un groupe méthylène tandis que le deuxième maximum serait lié au groupement phénol [57].

L'application de la spectroscopie UV-visible pour la détection et la quantification de la teneur en bisphénol A dans l'échantillon de DIDP stabilisé s'avère être complexe. Néanmoins, vu que le coefficient d'extinction molaire du bisphénol A tout comme celui des autres groupements aromatiques est élevé ( $>10.000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) [57], l'utilisation d'un spectromètre couplé à un ordinateur doté d'un logiciel permettant le traitement des spectres par déconvolution devrait permettre l'identification du pic lié à la présence du bisphénol A.

Afin de pouvoir compléter ces résultats et permettre la quantification du bisphénol A dans l'échantillon de DIDP, nous avons recours à des méthodes plus sensibles telles que : la spectroscopie d'absorption en infrarouge (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG/SM).

### V.3.2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Les spectres infrarouges des trois échantillons étudiés sont donnés en transmittance en fonction des longueurs d'ondes (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### V.3.2.a- Le DIDP pur :

Le spectre infrarouge du diisodecyle phtalate (DIDP) est représenté dans la figure V.4. Ses principales bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau V.3. Sa formule semi - développée est la suivante :

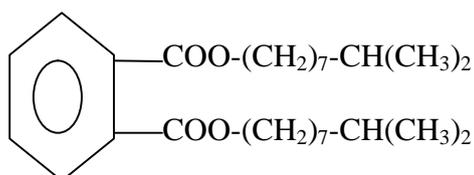


Tableau V.3 : Bandes caractéristiques du DIDP pur [23, 56, 57]

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration et attribution
1	2957 – 2860	Vibration d'élongation de C-H du groupement $\text{CH}_3$ et du groupement aromatique.
2	1730	Vibration d'élongation de C=O (ester insaturé)
3	1466 - 1380	Vibration de déformation de C-H de ( $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ ) ; Vibration d'élongation de C=C (aromatique)
4	1272	Vibration d'élongation de C-O du groupement ester
5	1122	Vibration d'élongation de C-O du groupement ester
6	970	Vibration de déformation du C-H et C=C du cycle aromatique
7	742	Vibration de déformation $(\text{CH}_2)_{n>4}$

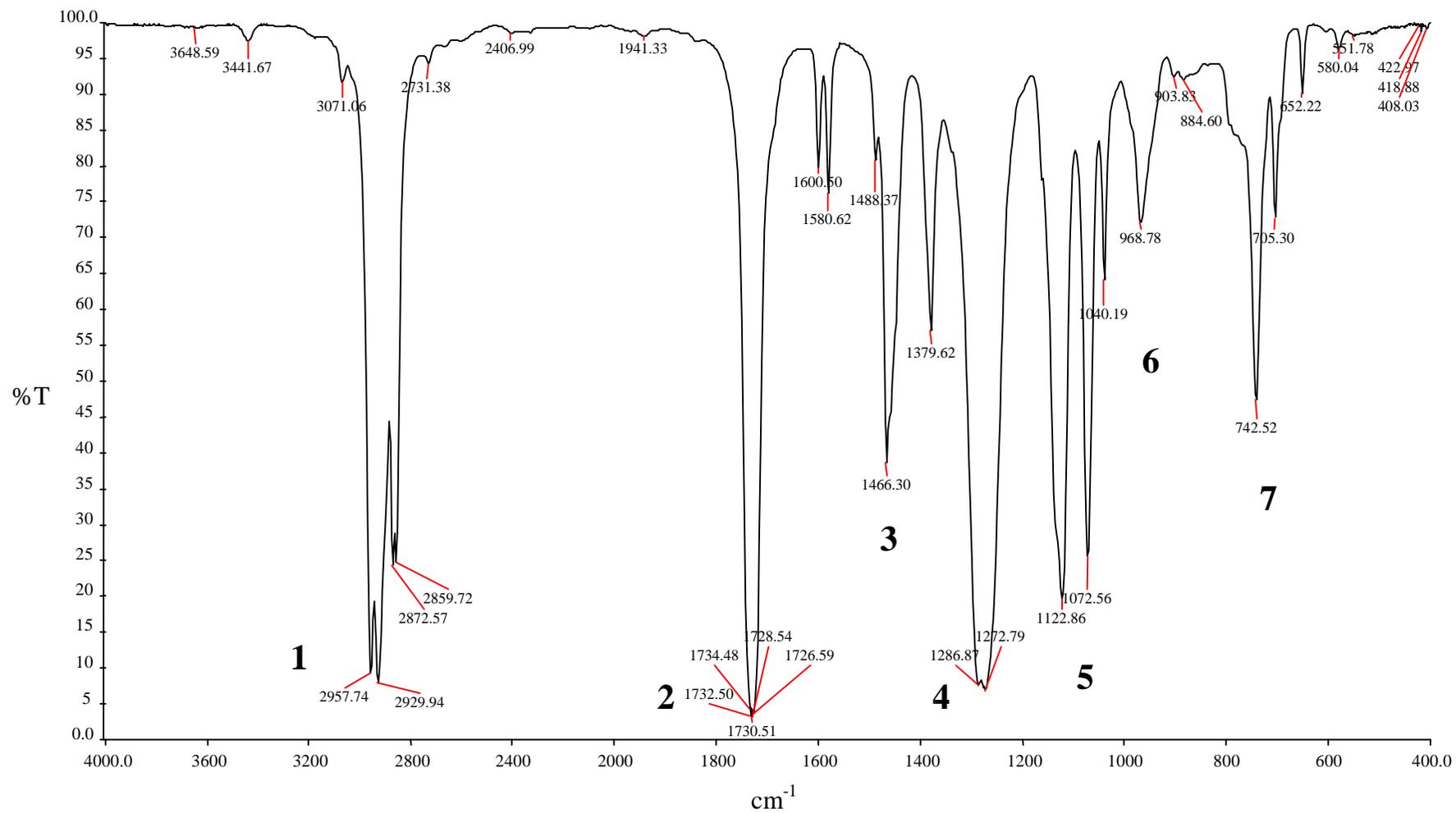
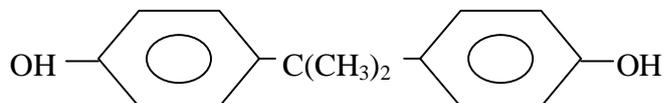


Figure V.4 : Spectre infrarouge du DIDP pur

**V.3.2.b- Le bisphénol A :**

Le spectre infrarouge du Bisphénol A est représenté dans la figure V.5. Ses principales bandes caractéristiques sont données dans le tableau V.4. Sa structure semi - développée est la suivante :



**Tableau V.4 : Bandes caractéristiques du bisphénol A [56, 57, 58]**

N°	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	3238,07	Vibration d'élongation de O-H du cycle aromatique
2	2965 - 2975	Vibration d'élongation de C-H du groupement CH <sub>3</sub> et du cycle aromatique
3	1450 - 1600	Vibration d'élongation du C=C du cycle aromatique
4	1296 - 1338	Vibration de déformation du C-H du groupement CH <sub>3</sub>
5	558 - 826	Vibration de déformation du C-H du cycle aromatique

**V.3.2.c- Le DIDP stabilisé:**

L'échantillon de DIDP stabilisé a été analysé et comparé à celui du DIDP pur. La superposition des deux spectres donnés dans la figure V.6 permet de déceler la présence trois bandes de faible intensité sur le spectre du DIDP stabilisé et ce à 227, 1446 et 1510 nm.

Ces bandes sont également retrouvées dans le spectre du bisphénol A donné dans la figure V.5. Ce qui indique que l'échantillon de DIDP stabilisé contient effectivement du bisphénol A à faible concentration étant donné que les bandes détectées ont une faible intensité.

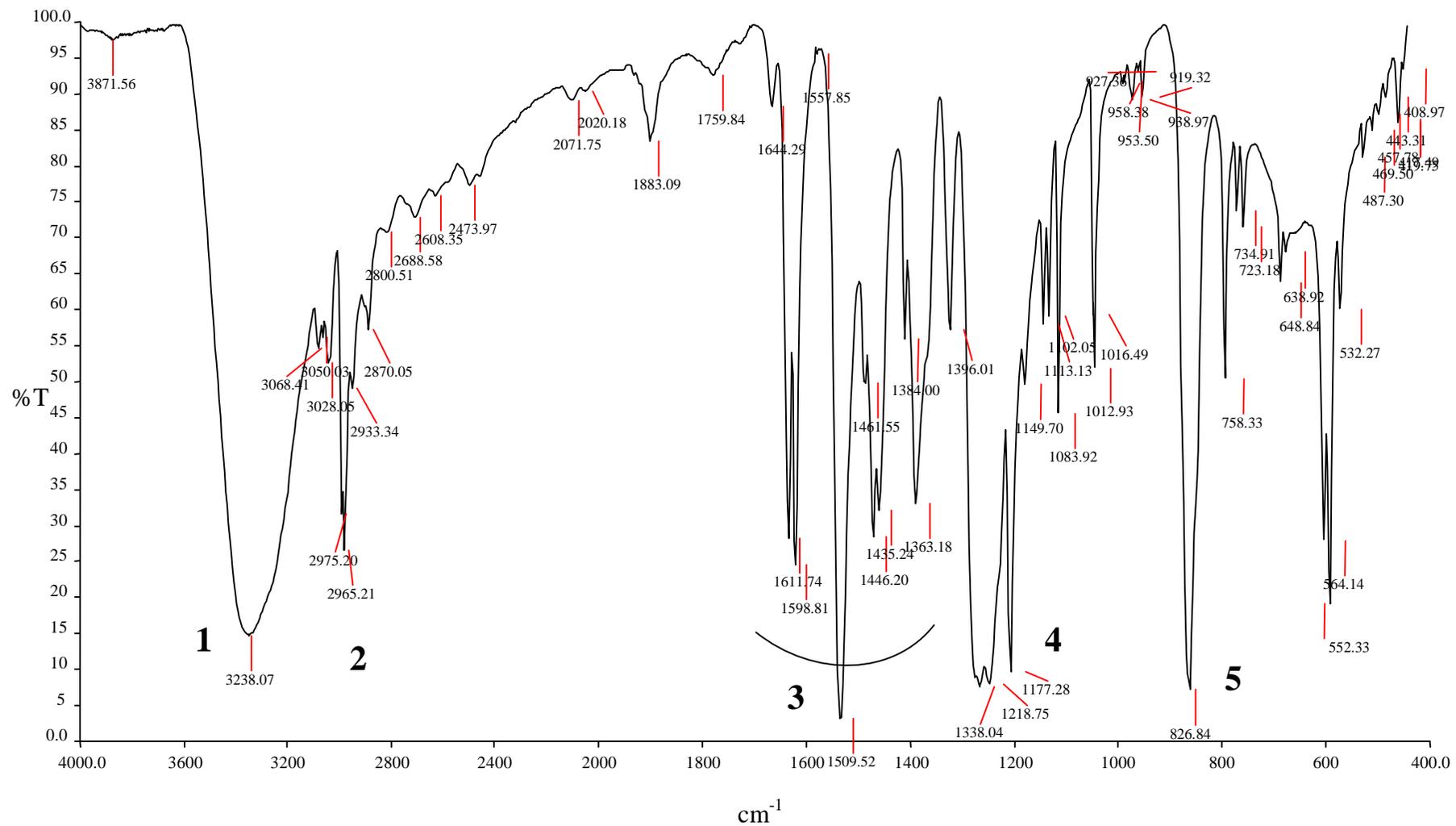
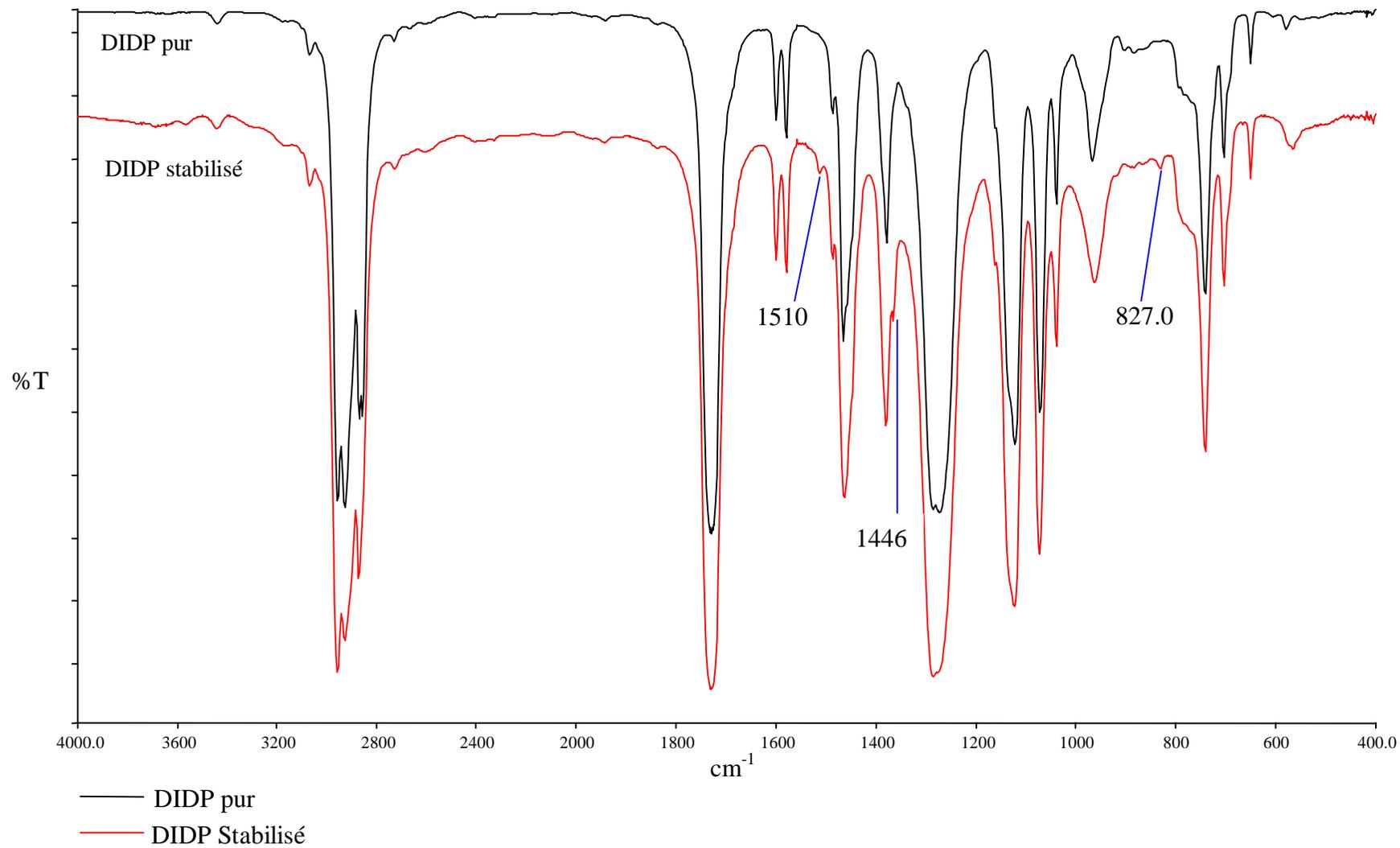


Figure V.5 : Spectre infrarouge du bisphénol A



**Figure V.6 : Superposition des spectres infrarouges du DIDP pur et stabilisé**

En complément des ces analyses, nous avons comparé les spectres obtenus du DIDP pur et du bisphénol A à ceux issus d'une bibliothèque où sont répertoriés les spectres des principales molécules utilisées dans l'industrie des polymères. Les superpositions des spectres du DIDP pur et du bisphénol A sont données respectivement dans les figure V.7 et V.8.

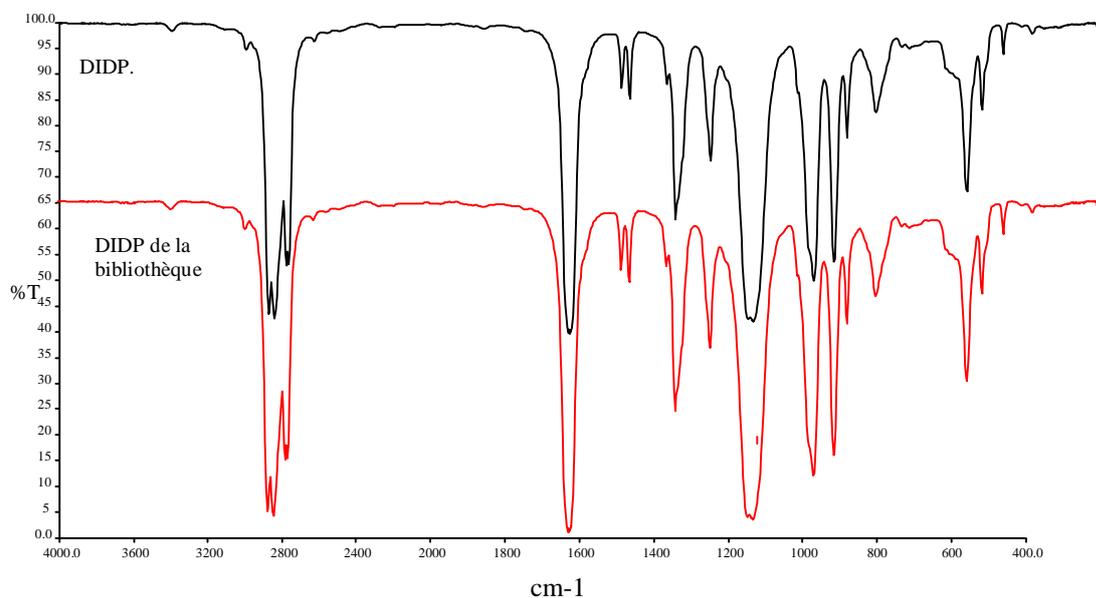


Figure V.7 : Superposition des spectres du DIDP pur

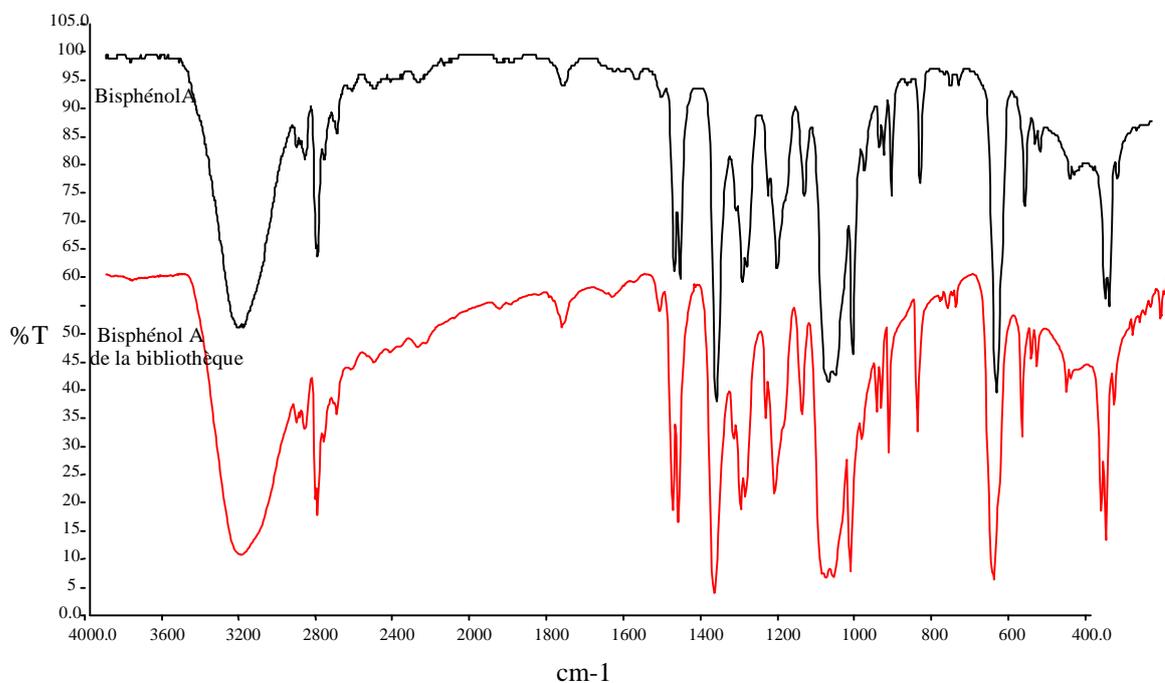


Figure V.8 : Superposition des spectres du bisphénol A

Globalement, les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, ont permis de caractériser les échantillons de DIDP et de bisphénol A permettant ainsi de détecter la présence de ce dernier dans l'échantillon de DIDP stabilisé.

Son dosage sera effectué par analyse chromatographique en phase gazeuse.

### V.3.3- Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse :

Afin de pouvoir effectuer l'étude qualitative et quantitative du DIDP stabilisé, nous avons dilué ce dernier dans de l'heptane conformément aux données bibliographiques [27].

#### V.3.3.a- Etude qualitative du DIDP stabilisé :

L'échantillon de DIDP stabilisé a été analysé par chromatographie en phase gazeuse et par la spectrométrie de masse. Son chromatogramme et son spectre de masse sont donnés dans la figure V.9.

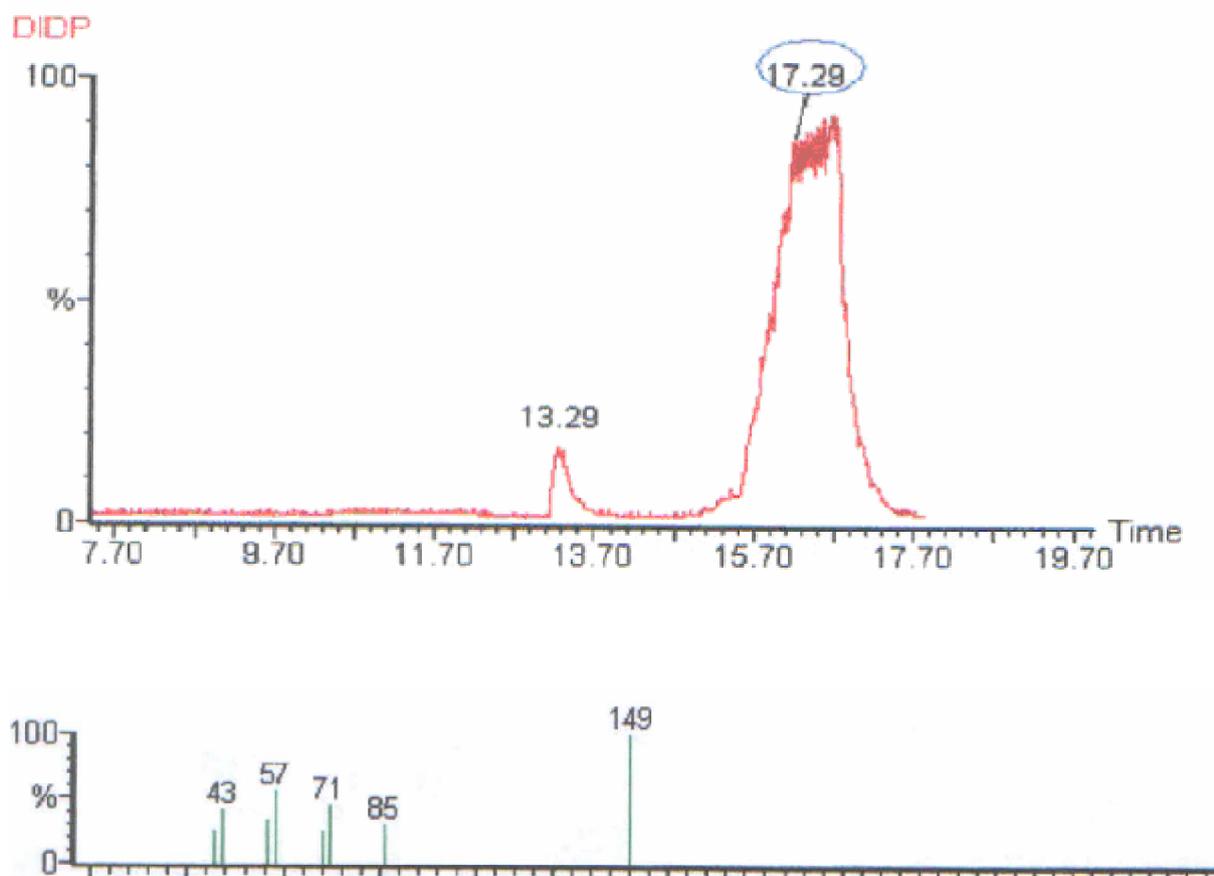


Figure V.9 : Chromatogramme et spectre de masse du DIDP stabilisé

L'analyse du spectre de masse de l'échantillon permet de constater la présence d'un pic de base à  $m/z = 149$  caractéristique des phtalates (DIDP, DINP, DOP, BBP, DEHP) [27].

L'analyse du chromatogramme révèle l'apparition de deux pics. Le premier à 13,29 min identifié comme étant celui du bisphénol A et le second à 17,29 min cité en bibliographie comme étant celui du DIDP ( $t_R$  : 25,0 – 27,5) [27], Ce qui confirme les résultats obtenus par la spectrométrie de masse.

### V.3.3.b- Analyse quantitative du bisphénol A :

Afin de pouvoir doser le bisphénol A présent dans l'échantillon de DIDP stabilisé, nous avons procédé à son extraction. Le solvant d'extraction choisi est l'éthanol et cela parce que le DIDP ne s'y dissout pas contrairement au bisphénol A. la solution d'extraction à été analysée, son chromatogramme et son spectre de masse sont donnés dans la figure V.10.

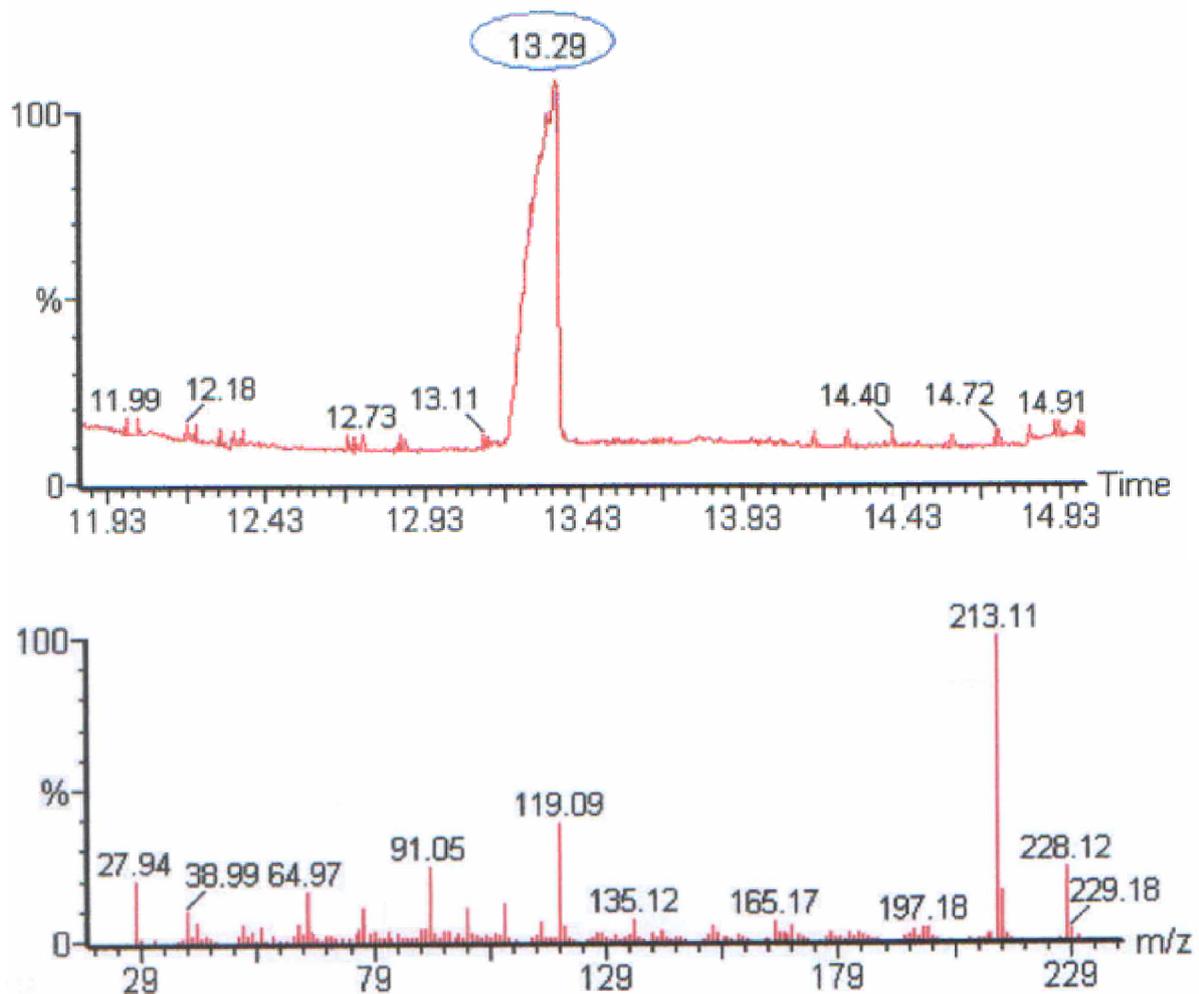
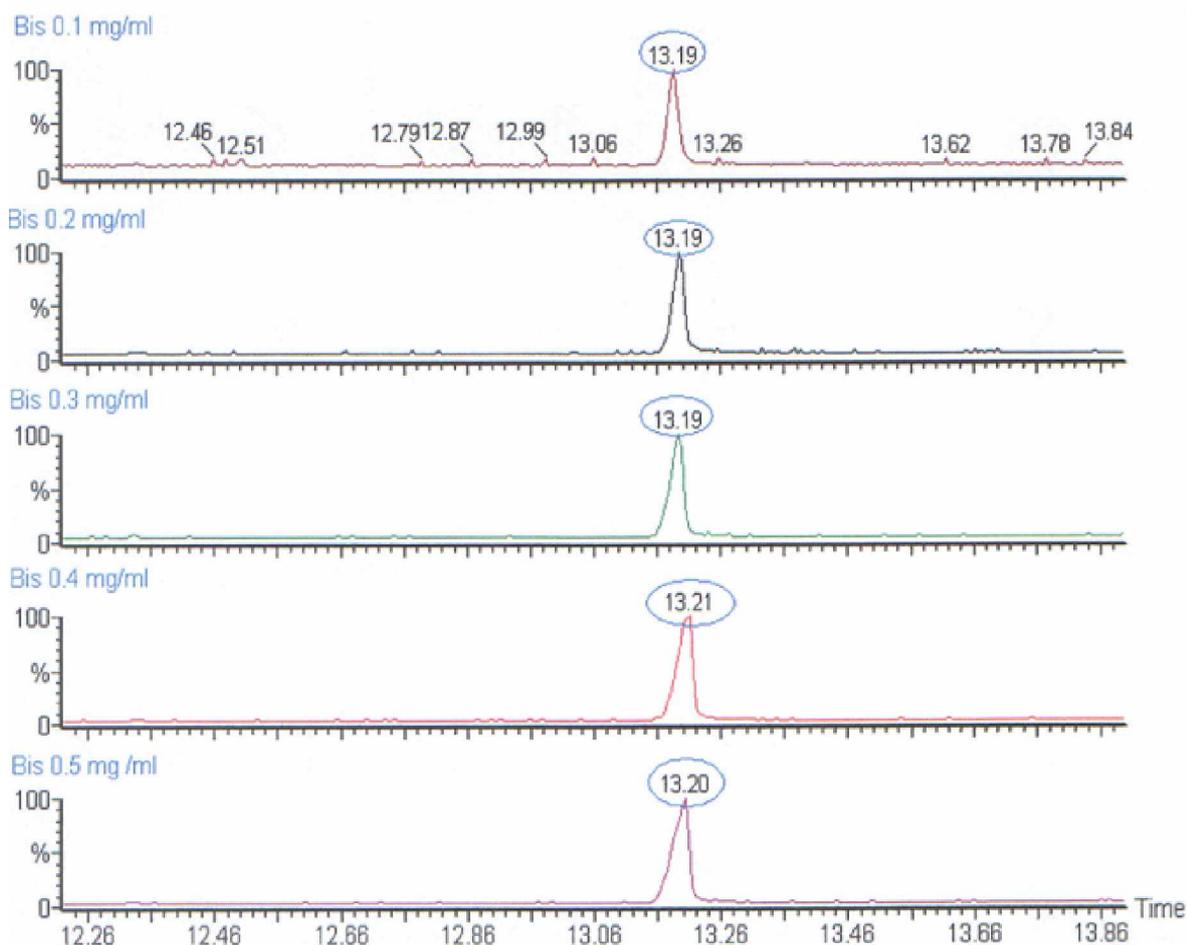


Figure V.10 : Chromatogramme et spectre de masse du bisphénol A extrait de l'échantillon de DIDP stabilisé

L'apparition d'un seul pic identifié comme étant celui du bisphénol A dans la figure V.10 indique que l'opération d'extraction a été bien effectuée.

Afin de pouvoir quantifier la teneur en bisphénol A dans cet échantillon à l'aide de la méthode de l'étalon externe, nous effectuons des dilutions d'une solution de bisphénol A pur de 1g/l. Les chromatogrammes de ces dilutions sont donnés dans la figure V.11.



**Figure V.11 : chromatogrammes des solutions de bisphénol A diluées à (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 et 0.5) mg/ml**

A partir de ces dilutions, une courbe d'étalonnage a été tracée (voir annexe 3) en faisant varier les valeurs calculées des surfaces des pics des différentes solutions en fonction de leur concentration. Cette courbe a été tracée avec un coefficient de corrélation de 0,999203 ce qui a permis de déterminer avec précision la concentration de bisphénol A contenu dans l'échantillon de DIDP stabilisé. Cette concentration de 0,8 mg/ml est obtenue après avoir effectué deux injections, elle correspond à la moyenne des deux. Elle représente un taux d'incorporation dans le DIDP stabilisé de 0,8 %.

#### V.4- ANALYSE TOXICOLOGIQUE DU DIDP STABILISÉ :

Avant d'entamer cette étude toxicologique, il est nécessaire de tenir compte des paramètres suivants :

- Le choix des animaux :

On a utilisé des souches courantes d'animaux de laboratoire (rat de souche wistar provenant d'un élevage du CRD de SAIDAL).

- Choix de la voie d'administration :

Le produit a été administré par voie orale en utilisant une sonde gastrique.

- Nombre et sexe :

Dix rongeurs (rats) des deux sexes ont été utilisés pour l'expérimentation.

- Période d'observation :

La période d'observation doit s'étendre sur 14 jours [45].

Afin de déterminer la toxicité aiguë de notre échantillon de DIDP stabilisé, un test limite est effectué en administrant une dose 2,5 g/kg de DIDP stabilisé à un lot de cinq mâles et cinq femelles sur une période de 14 jours au cours de laquelle des observations quotidiennes ont été relevées en établissement des fiches individuelles pour chaque animal. Ces observations concernant essentiellement la variation du poids, les modifications de la peau, les yeux, les poils, les selles en apportant une attention particulière aux tremblements, convulsions, salivation et sommeil.

Les résultats de cette administration sont donnés dans le tableau V.5.

**Tableau V.5 : Résultats de l'administration du DIDP stabilisé**

Dose (g/kg)	Nombre d'animaux	% de mortalité
2,5	10	0%

Les résultats donnés dans ce tableau montrent que la dose administrée ne provoque aucune mortalité de l'animal à court terme. De plus, les résultats des observations concernant les modifications du poil, de la peau, des yeux, des selles, de la salivation, du tremblement, de la convulsion et du sommeil ne montrent aucun symptôme de toxicité.

Quant au suivi de la variation du poids, les résultats sont regroupés dans le tableau V.6 où y sont illustrées les valeurs de la moyenne du poids des animaux du 1<sup>er</sup> jour au 14<sup>ème</sup> jour.

Tableau V.6 : Suivi de la variation de poids

N° du rat	Poids en gramme (g)				
	Mâle	1 <sup>er</sup> jour	7 <sup>ème</sup> jour	14 <sup>ème</sup> jour	moyenne
1		186	188	189	187,67
2		182	186	188	185,33
3		199	205	212	205,33
4		194	198	200	197,33
5		183	189	202	191,33
Femelle	1 <sup>er</sup> jour	7 <sup>ème</sup> jour	14 <sup>ème</sup> jour	moyenne	
1		182	183	184	183,00
2		186	190	190	188,67
3		200	210	210	206,67
4		189	189	200	192,67
5		192	182	182	185,33

De ce tableau, il ressort que la variation de poids ne dépasse pas les 20% ce qui permet d'affirmer que le DIDP stabilisé n'a aucun effet sur le poids des animaux [46, 47].

Les résultats de l'autopsie de ces derniers, n'ont montré aucune anomalie sur leurs organes ce qui permet de classer le DIDP stabilisé parmi les substances peu, voire pas toxiques.

Son utilisation ne devrait présenter aucun danger vis-à-vis de sa toxicité aiguë. Toutefois, il sera nécessaire d'envisager l'étude de sa toxicité subchronique et chronique afin d'évaluer les effets liés à son accumulation dans l'organisme humain.

La première partie de cette étude a porté sur la caractérisation physico-chimique de l'échantillon de DIDP stabilisé au bisphénol A utilisé pour plastifier le PVC. Mis à part l'indice de réfraction, la masse volumique, le point éclair, toutes les propriétés mesurées (teneur en eau, fraction de matière volatiles à 200°C, indice d'acide, viscosité dynamique) ne sont pas conformes à sa fiche technique.

L'étude de cet échantillon en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a révélé la présence de métaux lourds en faible quantité provenant très probablement de son processus de fabrication ou de son stockage.

La seconde partie de cette étude a permis de caractériser l'échantillon de DIDP stabilisé à l'aide de méthodes spectroscopiques appropriées :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a permis d'identifier ses principales bandes caractéristiques permettant ainsi de détecter la présence du bisphénol A.
- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a permis d'une part de confirmer les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge en identifiant le DIDP et le bisphénol A présents dans l'échantillon de DIDP stabilisé. D'autre part, elle a permis de doser avec précision la teneur en bisphénol A dans cet échantillon qui est égale à 0,8%.
- La spectroscopie d'absorption ultraviolette n'a pas été concluante. Les spectres obtenus à partir de cette analyse devront être traités par déconvolution afin de pouvoir donner des renseignements sur l'étude qualitative ou quantitative de cet échantillon.

La troisième et dernière partie de cette étude, a été dédiée à l'étude de la toxicité aiguë du DIDP stabilisé en utilisant un test limite. Les résultats de cette étude ont permis de confirmer que la substance ne présente aucun danger vis-à-vis de sa toxicité à court terme.

Toutefois, il sera nécessaire d'envisager l'étude de sa toxicité subaiguë et chronique et même ses probables effets cancérigènes et mutagènes afin de connaître son degré de toxicité et sa limite d'exposition.

En définitif, nous dirons que l'étude quantitative de l'échantillon de DIDP stabilisé a révélée que ce produit n'est pas conforme à sa fiche technique puisque le pourcentage d'incorporation du bisphénol A est de 0,8 % ce qui est supérieure à la valeur requise de 0,5 %. Son utilisation devra donc être contrôlée et des mesures de protection comme le port de lunettes, de gants et de masques appropriés devront être prises.

- [1] : A. Boudet, « **Voyage au Coeur de la matière plastique, les microstructures des polymères** », Edition CNRS, pp : 4 – 6, 2003.
- [2] : M. Rahman, C-S. Brazel, « **The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizer and research to meet new challenges** », Prog. Polym. Sci, Vol 29, pp: 1223 – 1248, 2004.
- [3] : Y. Duval, O. Schoefs, E. Bedard, O. Henry, C. Tofan, D. Kalvana, R. Lergros, « **Chimie pour ingénieur** », Ecole Polytechnique de Montréal, 2001.
- [4] : M.Brebu, C. Vasile, R-S. Antoine, M. Chiriac, M. Pecup, J. Yang, C. Roy, « **Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables** », Polym.Degr & Stab, Vol 67, pp: 209 – 221, 2000.
- [5] : D. Guillot, « **Le PVC en question** », capture par mémo web à partir de : [http://www.arbez.com/pdf/pvc\\_quest.pdf](http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf), Paris, 1998.
- [6] : D. Ausseur, « **Polychlorure de vinyle** », Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp : 1-14, 2002.
- [7] : M.Carrega, J-F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J-M. Haudin, C. Houdret, J-P. Marchon, J-P. Questel, B. Seguela, G. Villoutrex, R. Wirth, « **Matériaux industriels : matériaux polymères** », Edition Dunod, Paris, 2000.
- [8] : J-P. Trotignon, J. Verdu, « **Précis de matières plastiques** », Edition Fernand Nathan, Paris, 1984.
- [9] : J. Bost, « **Matière plastiques : chimie et application** », Edition Lavoisier-Tec & Doc, Paris, 1985.
- [10] : C-A. Naudin, C. Clazza, « **Charges** », Techniques de l'ingénieur, A 3320, pp : 1-14, 1987

- [11] : A. Bondoux, « **Pigments et colorants** », Techniques de l'ingénieur, AM 3234, pp : 1-3, 2003.
- [12] : M. Fournier, « **L'ère des matières plastiques** », Edition Dunod, Paris, 1961.
- [13] : L. Carrette, « **Généralités sur les adjuvants** », Techniques de l'ingénieur, A 3230, pp :1-3, 1993.
- [14] : L. Carrete, « **Stabilisant** », Techniques de l'ingénieur, AM 3232, pp : 1-3, 2004.
- [15] : P. Verrier, « **Plastifiants** », Techniques de l'ingénieur, A 3231, pp : 1-12, 1992.
- [16] : J. Gossot, « **Les matières plastiques : Fabrication – Technologie** », Edition Dunod, 4<sup>ème</sup> édition, Paris, 1986.
- [17] : « **les matières plastiques, Livre Blanc du Chlore** », capture par mémo web à partir de : <http://www.belgochlor.be/fr/H306.htm>.
- [18] : D-C. Miles, J-H. Briston, « **Technologie des polymères** », Edition Dunod, Paris, 1968.
- [19] : C. Duval, « **Matières plastiques et Environnement** », Edition Dunod, Paris, 2004.
- [20] : M. Reyne, « **Les plastiques** », Edition Hermes, Paris, 1992.
- [21] : J.Gossot, « **Les matières plastiques** », Edition Dunod, Paris, 1992.
- [22] : B-H. Bazin, A-L. Hesbert, C. Mahieu, G. Donier, « **Les phtalates** », INRS, ED5010, Avril 2004.
- [23] : C-S. Liao, J-H. Yen, Y-S. Wang, « **Effet of endocrine disruption di-n-butyl phtalate on the growth of bok choy** », Chem.sph, Vol 65, 2006, pp: 123- 124.
- [24] : B-H. Bazin, A-L. Hesbert « **Le point de connaissances sur les phtalates** », INRS, Edition 5010, 2004.

[25]: « **Di-isodécyle phtalate (DIDP) for use in food contact material** », The EFSA Journal, Vol 245, pp: 1-14, 2005.

[26]: [11]: T-D. Stark, H. Choi, P-W. Diebel, « **Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembrane** », Geosynthetics International, Vol 12, pp: 21-35, 2005.

[27]: A-O. Earls, I-P. Axford, J-H. Braybrook, « **Gas chromatography – mass spectrometry determination of the migration of phtalate from polyvinyl chloride toys and childcare articles** », J. Chromatogr A, Vol 983, pp: 237- 246, 2003.

[28] : N. Bonnard, M. Falcy. A-L. Hesbert, S. Miraval, J-C. Protois, « **Phtalate de diisodécyle** », FT 246, Edition 2003, 2004.

[29] : S. Girois, « **Stabilisation du PVC** », Techniques de l'ingénieur, AM 3233, pp:1-14, 2003

[30] : S. Girois, « **Stabilisation principe généraux** », Techniques de l'ingénieur, AM 3232, pp : 1-13, 2004.

[31]: R. Pulgar, « **Determination of Biphenol A and Related Aromatic Compounds Released from Bis-GMA-Based Composites and Sealants** », Environment Health Perspectives, V108, N 1, pp: 204-208, Jan 2000.

[32]: A. Mandich, «**In vivo exposure of crap to graded concentrations of bisphenol A**», General and comparative endocrinology, pp: 1-3, 2007.

[33] : M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, «**Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique** », Edition Masson, Paris, 1997.

[34] : J. Gardette, « **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique** », Technique de l'ingénieur, AM 3271, pp : 1-4, 1996.

[35] : F. Rouessac et A. Rouessac, « **Analyse chimique** », Edition Masson, Paris, 1992.

[36] : « **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)** », biophy Research, capture par mémo web à partir de : [http:// www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf](http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf).

[37] : M. Dalbart et L. Servant, « **Spectroscopie dans l'infrarouge** », Techniques de l'ingénieur, P 2845, pp : 12-14, 2000.

[38] : S. Mounier, « **analyse spectrométrique** », capture par mémo web à partir de : <http://gfev.univ-tln.fr/Spectro/09Spectro.html>.

[39] : Ecole des mines de Paris, « **méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation** », capture par mémo web à partir de : <http://www.emse.fr>.

[40] : R. Silverstein, F. Webster, « **Spectrometric identification of organic compounds** », Edition Pécy, New York, 1998.

[41] : C. Claudine, « **Méthode d'analyse** », capture par mémo web à partir de : <http://ww.hip-linde-gaz.fr>.

[42] : J. Vandergans, A.M de Kersabiec et M. Honenig, « **Spectrométrie d'adsorption atomique** », Techniques de l'ingénieur, P 2825, pp : 1-4, 1987.

[43] : J. Bobbit, A. Schawrling, « **Introduction à la chromatographie** », Edition Gautier-Vaillard, Paris, 1971.

[44] : B. Mortaigne : « **Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM** », Techniques de l'ingénieur, A 3273, pp : 1-12, 1997.

[45] : E. de Hoffman, V. Strooband, « **Spectrométrie de masse** », Edition Dunod, Paris, 2005

[46] : A. Viala, « **Elément de toxicologie** », Edition Lavoisier, TECH & DOC, 1998.

[47] : Service du répertoire toxicologique, « **Notion de toxicologie** », capture par mémo web à partir de : <http://www.reptox.csst.qc.ca/Documents/PlusEncore/Notions/HTM/Notions08.htm>.

[48] : B-H. Bazin, A-L. Hesbert « **Le point de connaissances sur les phtalates** », INRS, Edition 5010, 2004.

[49] : fiche technique du DIDP stabilisé, 2003.

[50] : « **Indice de réfraction** », capture par mémo web à partir de :

<http://pedagogie.ac-montpellier.fr>.

[51] : Norme française NFT 51-561, « **Plastiques : détermination de la masse volumique en fonction de la température** », 1990.

[52] : Norme internationale ISO 66-1999, « **Détermination de l'indice des corps gras** », 1996.

[53] : Capture par mémo web à partir de : [www.senat.fr/rap/100-261/100-26119.html](http://www.senat.fr/rap/100-261/100-26119.html)

[54] : « **Données Techniques** », capture par mémo web à partir

[http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/Securite/donnees\\_techniques.htm](http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/Securite/donnees_techniques.htm).

[55] : J. Li, B. Zhou, J. Shao, « **Influence of the presence of heavy metals and surface-active compounds on the sorption of bisphenol A to sediment** », Chemosphere, Vol 46, pp: 1298-1303, 2007.

[56] : J. Yong, Y. Liu, W. Cai, « **Comparisons of polychromatic and monochromatic UV-based treatments of bisphenol A in water via toxicity assessments** », Chemosphere, Vol 68, pp: 1041- 1049, 2007.

[57] : R-M. Silvestein, G-C. Bassler, « **Spectrometric identification of organic compounds** », Edition John Wiley & Sons, New York, 1991

[58] : G. Socrates, « **Infrared characteristic group frequencies** », Edition John Wiley & Sons, New York, 1980.

## **PRESENTATION DE L'ENTREPRISE CABEL :**

En 1942 fut construite, à Gué de Constantine la première usine d'Algérie de fabrication des fils et câbles nus, qui s'est transformée ensuite pour fabriquer des câbles électriques entiers. La production annuelle de câbles est de 22000 tonnes, la quantité de déchets à l'issue de cette production est de 27 tonnes pour le PVC.

L'entreprise compte environ 600 personnes dont 62 cadres expérimentés. Elle dispose sur un site de 11 hectares, d'infrastructures et moyens de production suffisants pour satisfaire l'ensemble des demandes qui sont soumises aussi bien sur le plan qualitatif que quantitatif.

Les principaux équipements dont dispose CABEL sont : tréfileuses débaucheuses (cuivre, aluminium, alliage d'aluminium), tréfileuses moyennes et pour fils fins, câbleuses (61, 37, 19 ou 7 fils d'aluminium), moulineuses, tordeuses, fours, extrudeuses, assembleuses, station de compoundage, station mélange élastomère.

### **Ateliers de productions :**

- Atelier de câblage ;
- Atelier d'extrusion ;
- Atelier de fabrication d'isolant ;
- Atelier de tréfilerie ;

### **Services autres et annexes :**

- Laboratoire de contrôle et de développement ;
- Atelier de mécanique, chaudronnerie, bobinage, électricité et menuiserie ;
- Parcs de stockage et magasin produits finis ;
- Magasins des matières premières et des pièces de rechange ;
- Immeubles de bureaux ;
- Flotte de camions et chariots élévateurs.

### **Processus technologique :**

La fabrication des gaines de protection des câbles électriques est l'une des nombreuses productions de l'entreprise CABEL. La figure 1 illustre les principales étapes de production des câbles électrique.

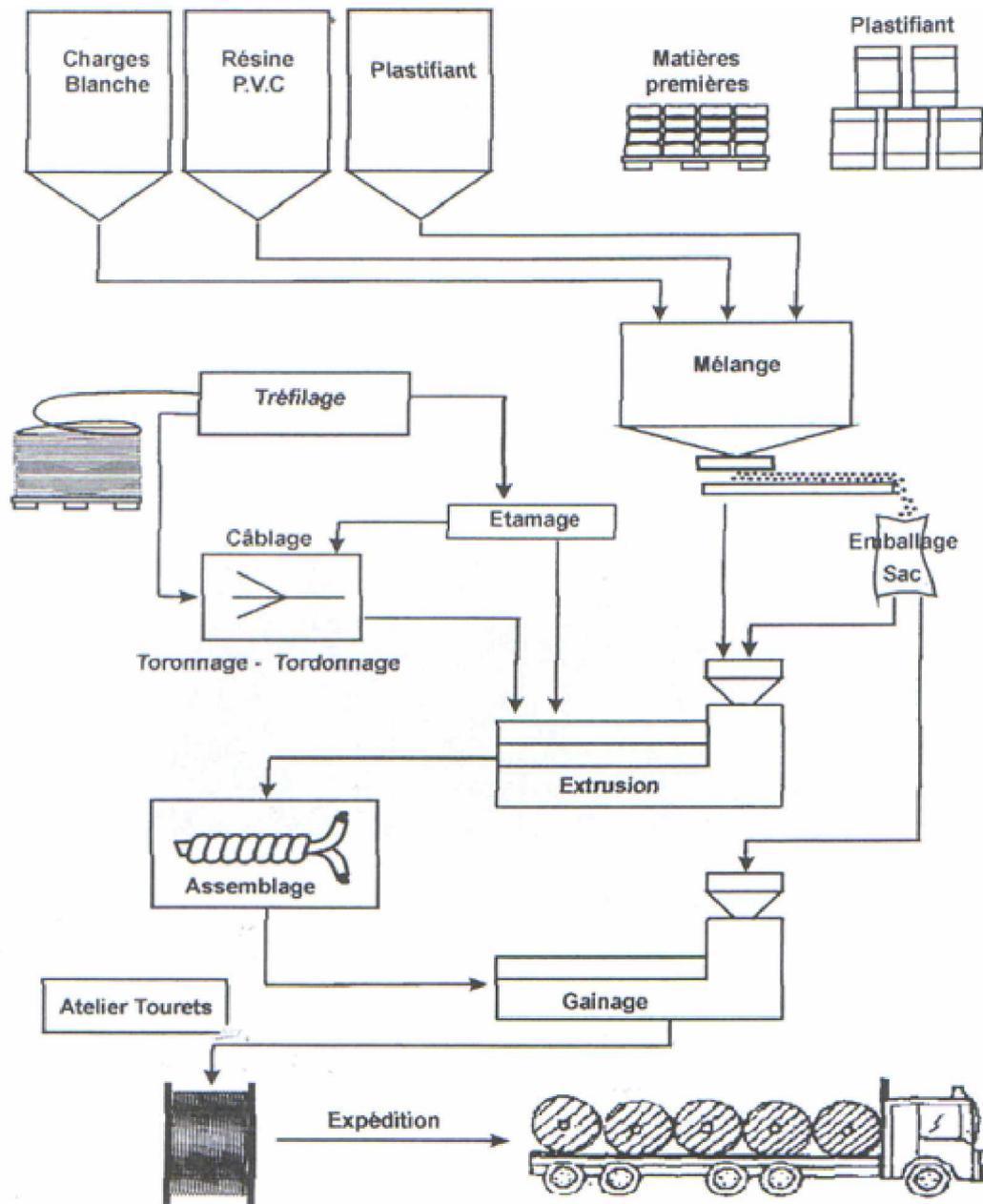
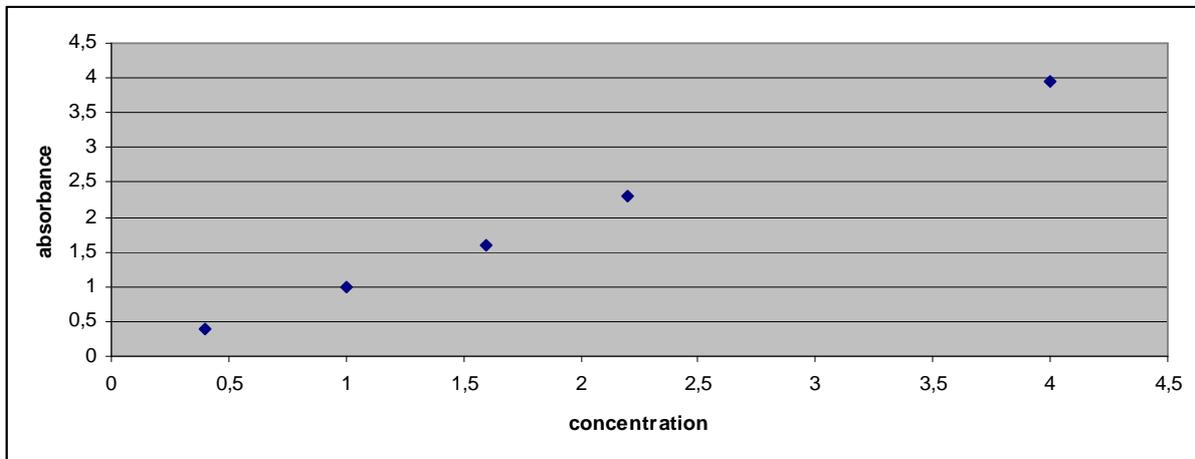
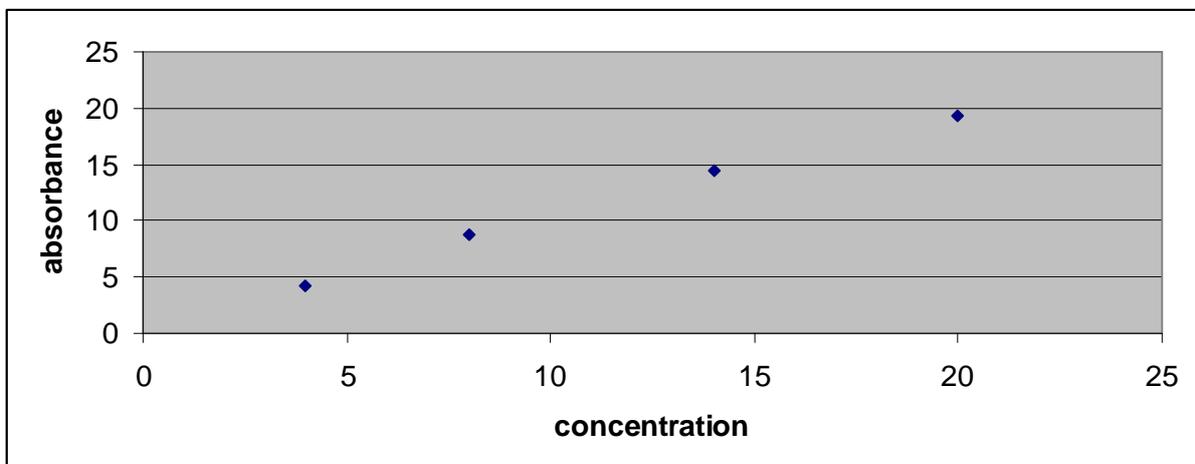


Schéma 1 : Représentation schématique du processus de fabrication des gaines des câbles électriques

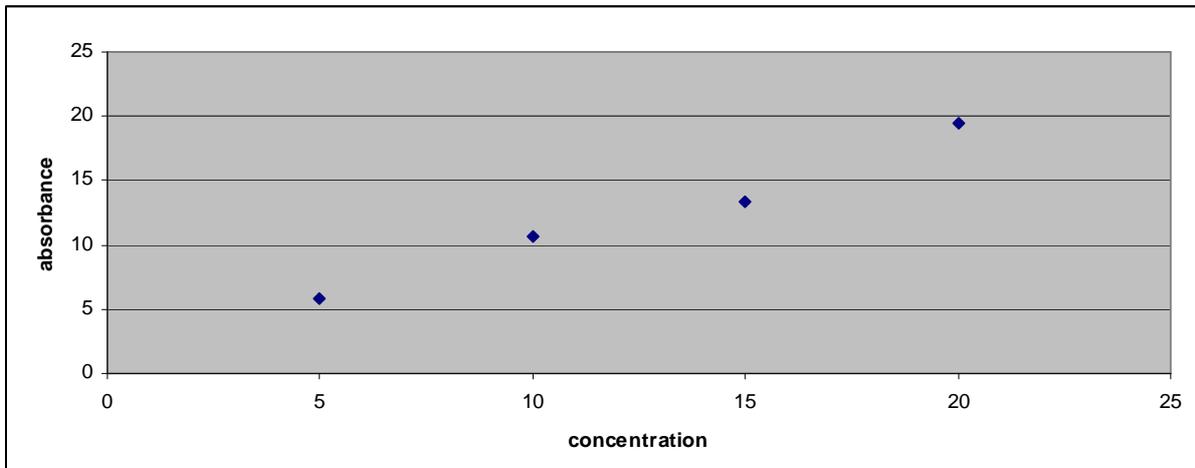
Les courbes d'étalonnage pour le dosage des métaux lourds sont données en absorbance (unités arbitraires) en fonction de leur concentration ( $\mu\text{g/l}$ ).



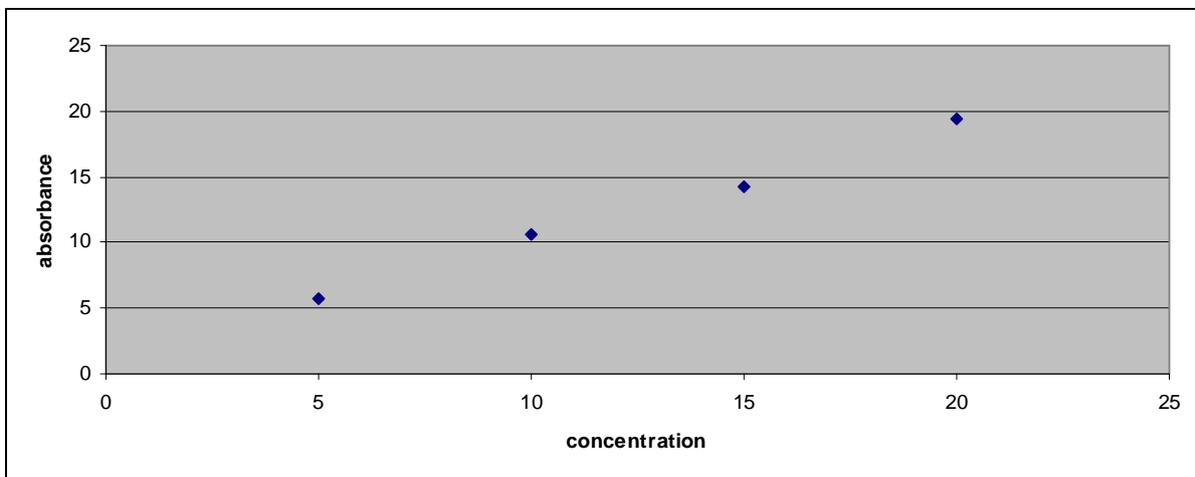
**Figure 1 : Courbe d'étalonnage du Chrome**



**Figure 2 : courbe d'étalonnage du Cadmium**



**Figure 3 : courbe d'étalonnage du plomb**



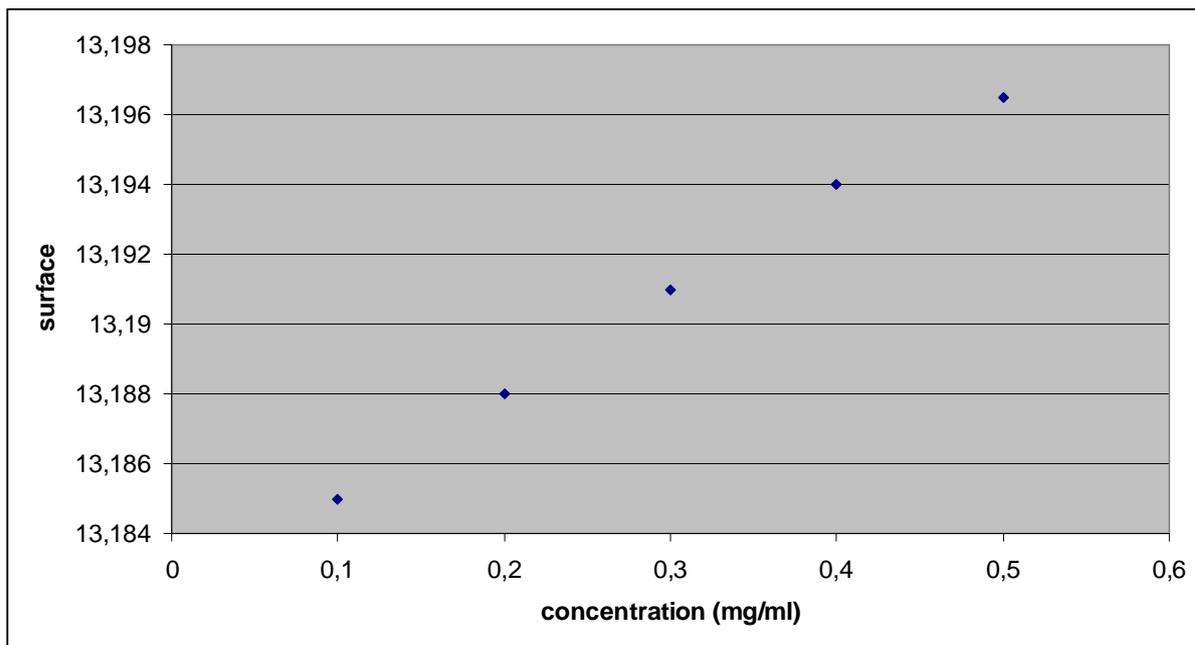
**Figure 4 : Courbe d'étalonnage du cuivre**

Tableau 1 : Evolution des masses (pendant 6H) pour la détermination du taux d'humidité

Les masses (g)	1	2	3
Poids des creusets vides	42,4333	52,8870	46,1240
Masse initiale du DIDP stabilisé	5,0414	5,0817	4,9989
M 1	47,4744	57,9687	51,1210
M2	47,4714	57,9617	51,1172
M3	47,4624	57,9537	51,0974
M4	47,4524	57,9447	51,0965
M5	47,4434	57,9367	51,0964
M6	47,4404	57,9307	51,0963
M7	47,4384	57,9297	51,0963
M8	47,4354	57,9287	51,0963
M9	47,4353	57,9285	51,0963
Taux d'humidité (%)	0,7755	0,7910	0, 5337

Tableau 2 : Evolution des masses (pendant 2H) pour la détermination du taux de matière volatiles à 200°C.

Les masses (g)	1	2	3
Poids des creusets vides	42,4321	52, 8910	46,0900
Masse initiale du DIDP stabilisé	5,0234	4,9973	4,9780
M1	47,4555	57,8883	51,0680
M2	47,3055	57,8693	50,9657
M3	47,2735	57,7723	50,9595
M4	47,2734	57,7714	50,9591
Taux de matière volatiles (%)	3,6250	2,3392	2,9591



**Figure 1 : courbe d'étalonnage pour la CG/MS**