

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique



Ecole Nationale Supérieure Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire du projet de fin d'études d'ingénieur

Présenté par : Melle HOCINE Yasmine Rym

Thème

**Nouvelle approche pour diminuer la
contamination à partir des emballages
alimentaires en PVC**

Soutenu le 18/06/2009 devant le jury composé de :

Président :	Mr R.KERBACHI	Professeur, ENSP
Examineurs :	Mr H.GRIB	Maitre de conférence, ENSP
	Mr A.CHERGUI	Maitre de conférence, ENSP
Promoteurs :	Mr M.O.BOUSSOUM	Doctorant à l'ENSP
	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur, ENSP
Invités :	Mr A.FERRAG	Directeur de la police scientifique
	Mme S.BENYELLES	Ingénieur à la police scientifique

Promotion juin 2009

Dédicaces

*A vous pour votre amour,
Votre présence fait briller mes jours,
Vos conseils sont d'un grand secours,
Merci de m'avoir soutenu durant tout mon parcours,
A ma Mère, mon Père, mon Frère.*

Yasmine

REMERCIEMENTS

Je remercie Mme BELHANECHÉ et Mr BOUSSOUM pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

A Mr KERBACHI qui en présidant le jury me fait un très grand honneur étant donné l'estime que je lui porte. Je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont ensuite à Mr FERRAG Directeur du Laboratoire de la Police Technique et Scientifique qui m'a autorisé à accéder aux laboratoires de la Police Scientifique pour un stage durant lequel j'ai effectué l'ensemble des analyses spectroscopiques de ce mémoire, ainsi qu'à l'ensemble des ingénieurs, pour leur disponibilité à tout moment, particulièrement Mme ABDELOUAHAB-BENYELLES (Ingénieur biologiste) et Mr BENAÏSSA (Ingénieur responsable de l'infrarouge) dont l'aide m'a été précieuse.

Je tiens à remercier tous ceux et celles, qui m'ont donné de leur temps, m'ont fait profiter de leur savoir et éclairer de leurs conseils :

- Mme BECHER responsable de formation de la COGRAL.
- Mr CHAMI Professeur à l'USTHB.
- Mr SIAD du Centre de Recherche Nucléaire.

Je remercie l'ensemble du corps professoral du département Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique pour le savoir qu'ils m'ont apporté.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures et schémas

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : Généralités sur le polychlorure de vinyle..... 3

I.1. Introduction..... 3

I.2. Historique..... 3

I.3. Définition.....3

I.4. Fabrication du PVC 3

I.4.1. Processus de production..... 3

I.4.2. Techniques de polymérisation du PVC 4

I.4.2.1.Procédés en emulsion..... 5

I.4.2.2.Procédés en suspension..... 5

I.4.2.3.Procédés en masse 5

I.5. Additifs de transformation 6

I.6. Propriétés du PVC 8

I.6.1. Propriétés physiques.....8

I.6.2. Propriétés chimiques..... 8

I.6.3. Propriétés thermiques 8

I.7. Domaines d'application du PVC 8

I.8. Effets sur la santé et l'environnement..... 9

CHAPITRE II : Notions sur les emballages alimentaires 10

II.1. Introduction 10

II.2. Emballages alimentaires en matière plastique 10

II.3. Les types d'interactions contenu-contenant.....12

II.3.1. La migration.....12

II.3.2. Phénomène de sorption.....12

II.3.3. Perméation..... 12

II.4. Sources de contamination de l'aliment..... 13

II.5. Paramètres influençant la migration des additifs..... 13

II.6. Emballages plastiques : Environnement et recyclage 14

CHAPITRE III : Phénomène de migration et approches pour diminuer les interactions 15

III.1. Introduction	15
III.2. Phénomène de migration.....	15
III.3. Réglementation en matière de migration	16
III.4. Processus de migration.....	17
III.5. Modes de transfert	17
III.6. Essais de migration	17
III.7. Approches pour diminuer les phénomènes de migration	18
III.7.1. Modification de surface.....	18
III.7.2. Utilisation de plastifiants permanents	19
III.7.3. Utilisation d'un mélange de deux plastifiants	20
III.7.4. Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères.....	20

CHAPITRE IV : Description des méthodes d'analyses utilisées 21

IV.1. Introduction.....	21
IV.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	21
IV.2.1. Principe.....	21
IV.2.2. Appareillage.....	21
IV.3. Spectroscopie d'absorption atomique	24
IV.3.1. Principe.....	24
IV.3.2. Appareillage.....	24
IV.4. Microscope à balayage électronique	25
IV.4.1. Principe.....	25
IV.4.2. Appareillage.....	25
IV.5. Chromatographie en phase gazeuse	27
IV.5.1. Principe.....	27
IV.5.2. Appareillage.....	27
IV.6. Spectrométrie de masse.....	28
IV.6.1. Principe.....	28
IV.6.2. Appareillage.....	28
IV.7. Couplage CG/SM.....	29

CHAPITRE V : Méthodologie expérimentale 30

V.1. Produits utilisés	30
V.1.1. Résine de PVC	30
V.1.2. Additifs.....	30
V.1.2.1. Plastifiants, stabilisants, lubrifiant	30
V.1.2.2. Plastifiants permanents.....	31
V.2. Formulations utilisées et mise en oeuvre	32

V.3. Mode opératoire des essais de migration	33
V.3.1. Variation de masse	35
V.3.2. Variation du taux d'humidité	35
V.4. Détermination des caractéristiques physico-chimique de l'huile d'olive brute	35
V.4.1. Indice de peroxyde	35
V.4.2. Indice d'acide/acidité	35
V.4.3. Indice d'iode.....	36
V.4.4. Indice de saponification	36
V.4.5. La densité	36
V.4.6. La couleur	36
V.5. Appareillage et méthodes d'analyse du phénomène de migration.....	36
V.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	36
V.5.2. Spectroscopie d'absorption atomique	37
V.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse	38
V.5.5. Microscope à balayage électronique	40

CHAPITRE VI : Etude de la migration basée sur la variation de masse , l'analyse morphologique et l'indice de peroxyde

VI.1. Introduction.....	42
VI.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.....	42
VI.3. Etude de la migration basée sur la variation de l'indice de peroxyde.....	43
VI.4. Etude de la migration globale basée sur les variations de masse.....	44
VI.4.1. Etude de la variation du taux d'humidité dans l'éthanol aqueux.....	44
VI.4.2. Etude de l'évolution du taux de variation de masse	46
VI.4.2.1. Effet de l'addition des plastifiants permanents	46
VI.4.2.2. Effet de la nature du milieu simulateur.....	48
VI.4.3. Estimation de la migration globale	50
VI.5. Analyse morphologique par le MEB	51
VI.6. Conclusion	58

CHAPITRE VII : Etude de la migration basée sur les résultats des analyses spectroscopiques

VII.1. Introduction	59
VII.2. Analyse de la migration par spectrométrie d'absorption atomique.....	59
VII.2.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs.....	59
VII.2.2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles lors des essais de migration	60
VII.3. Analyse de la migration par spectroscopie infrarouge	64

VII.3.1. Identification des additifs à partir des films de PVC.....	64
VII.3.2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides.....	65
VII.4. Analyse de la migration spécifique par CG/SM.....	76
VII.5. Conclusion.....	78
Conclusion générale.....	79
Références bibliographiques.....	81
Annexes.....	87

LISTE DES ABREVIATIONS

ABS : acrylonitrile-butadiène-styrène

Ca : Calcium

Cd : Cadmiun

CEE : Commission des communautés européennes

CG/SM : Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

CVM : Chlorure de vinyle monomère

DBP : Dibutyle phtalate

DOP : Di-octyle phtalate

EVA : Ethylène-acétate de vinyle

F40 : Formulation à 40 % en DOP

F10EVA : Formulation à 30 % en DOP et 10% en EVA

F10ABS : Formulation à 30 % en DOP et 10% en ABS

HTE : Huile de tournesol époxydée

I : Intensité de la lumière transmise

I₀ : Intensité de la lumière incidente

IRTF : Spectroscopie IR à transformée de Fourier

MEB : microscope à balayage électronique

mg : Milligramme

ml : Millilitre

Pb : Plomb

PVC : Polychlorure de vinyle

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique

THF : Tétrahydrofurane

Zn : Zinc

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principaux additifs du PVC	7
Tableau I.2 : Les marchés du PVC dans le monde	9
Tableau II.1 : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l’emballage	11
Tableau III.1 : Etudes toxicologiques en fonction du taux de la migration spécifique	16
Tableau III.2 : Liquides simulateurs utilisés dans les essais de migration.....	18
Tableau V.1 : Caractéristiques de la résine de PVC	30
Tableau V.2 : Additifs utilisés	30
Tableau V.3 : Plastifiants permanents utilisés	31
Tableau V.4 : Caractéristiques des plastifiants permanents.....	31
Tableau V.5 : Formulations réalisées.....	32
Tableau V.6 : Conditions opératoires pour l’analyse CG/SM pour le plastifiant DOP.....	39
Tableau V.7 : Conditions opératoires pour l’analyse CG/SM pour le stabilisant thermique HTE	39
Tableau VI.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l’huile d’olive brute.....	42
Tableau VI.2 : Valeurs des migrations globales en mg/dm ²	50
Tableau VII.1 : Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.....	59
Tableau VII.2 : Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F40.....	61
Tableau VII.3 : Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F10EVA.....	61
Tableau VII.4 : Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F10ABS	62
Tableau VII.5 : Bandes caractéristiques dues aux additifs.....	65

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Processus de fabrication du PVC	4
Shéma I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM)	4
Schéma II.1 : Types d'interactions contenu-contenant	12
Shéma III.1 : Migration spécifique et migration globale	16
Figure IV.1 :Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.....	22
Figure IV.2 :Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier....	23
Figure IV.3 : Schéma de base d'un spectromètre d'absorption atomique	25
Figure IV.4 : Schéma de base d'un microscope électronique à balayage	26
Figure IV.5 : Schéma d'un couplage CG/SM	29
Schéma V.1 : Formule chimique de l'EVA.....	31
Schéma V.2 : Formules des monomères de l'ABS	31
Figure V.1 : Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes.....	33
Figure V.2 : Schéma représentatif de la cellule de migration.....	34
Figure V.3 : Dispositif expérimental des essais de migration	34
Figure V.4 : Détecteur BSD	41
Figure V.5 : Détecteur BSD dans la chambre	41
Figure V.6 : Microscope électronique à balayage couplé à un microanalyseur X PHILIPS FEI Quanta 400	41
Figure VI.1 : Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.....	44
Figures VI.2 : Variation du taux d'humidité dans le cas de l'éthanol aqueux en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.....	45
Figure VI.3 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'huile d'olive brute.....	47
Figure VI.4 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'éthanol aqueux.....	48

Figure VI.5: Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F40DOP.....	49
Figure VI.6 : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10EVA.....	49
Figure VI.7 : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10ABS.	50
Figure VI.8 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F40DOP ayant été en contact avec l'éthanol aqueux.....	52
Figure VI.9 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10EVA ayant été en contact avec l'éthanol aqueux.....	53
Figure VI.10 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10ABS ayant été en contact avec l'éthanol aqueux.....	54
Figure VI.11 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F40DOP ayant été en contact avec l'huile d'olive brute.....	55
Figure VI.12 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10EVA ayant été en contact avec l'huile d'olive brute.....	56
Figure VI.13 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10ABS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute.....	57
Figure VII.1: Spectres infrarouges de la résine PVC et des formulations F40, F10EVA ,F10ABS.....	64
Figure VII.2 : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F40 subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours.....	67
Figure VII.3: Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F10EVA subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours.....	68
Figure VII.4 : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F10ABS subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours.....	68
Figure VII.5 : Variation du rapport d'absorbance A1731/A1426 en fonction du temps de contact	71
Figure VII.6 : Variation du rapport d'absorbance A1720/A1426 en fonction du temps de contact	72

Figure VII.7 : Variation du rapport d'absorbance A1576/A1426 en fonction du temps de contact	73
Figure VII.8: Variation du rapport d'absorbance A1541/A1426 en fonction du temps de contact	74
Figure VII.9 : Variation du rapport d'absorbance A1462/A1426 en fonction du temps de contact	75
Figure VII.10 : Produit d'extraction de la pastille de PVC témoin de F40DOP	76
Figure VII.11 : Décomposition du DOP.....	77.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Facteurs révélateurs du mode de vie des sociétés de consommation, moyens indispensables de protection, de conservation, de transport, d'information, d'usage des aliments, les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur.

Dans ce secteur des conditionnements alimentaires, le plastique a conquis une place prépondérante donnant lieu à une diversification surprenante.

Or, il existe des interactions, et donc des problèmes de compatibilité, entre les emballages plastiques et les aliments, entraînant des défauts de qualité tant sur des plans organoleptique (altération du goût) que toxicologique [1].

La fabrication d'articles en matières plastiques requiert l'emploi de nombreux additifs. Les matières plastiques utilisées dans l'emballage alimentaire ne font pas exception. Ces additifs sont incorporés pour conférer des propriétés spécifiques ou pour pallier à une propriété déficiente. A titre d'exemple, le plastifiant est rajouté pour assouplir le matériau et le stabilisant thermique pour limiter les phénomènes de dégradation lors de la mise en œuvre.

Les additifs technologiques et le monomère résiduel peuvent diffuser hors de l'emballage et se retrouver dans les aliments. Ce problème de migration d'origine technique a de toute évidence des conséquences sanitaires. La législation actuelle relative aux matières plastiques repose sur le concept de liste positive. Cet inventaire énumère les substances (monomères et additifs) autorisées pour la fabrication de matériaux destinés à l'emballage alimentaire. Elle fixe aussi, pour certains produits, la teneur maximale dans le matériau d'emballage ou la concentration limite acceptable dans l'aliment emballé [2].

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude du phénomène de migration, mais peu ont traité des approches pour le réduire. Diverses méthodes ont été proposées et étudiées afin de diminuer la migration des plastifiants et des autres additifs à partir des emballages alimentaires en matières plastique, dont on cite [3-6] :

- 1- Modification de surface**
 - a - Réticulation de surface ;**
 - b - Modification de l'hydrophilie / lipophilie de la surface;**
 - c - Revêtement de la surface ;**
 - d - Extraction à partir de la surface.**
- 2- Utilisation de plastifiants polymériques permanents,**
- 3- Utilisation d'autres plastifiants,**
- 4- Utilisation d'autres polymères,**
- 5- Utilisation de mélange de deux plastifiants.**

L'objectif de ce travail est de développer l'approche visant à utiliser des plastifiants permanents.

Introduction générale

L'incorporation de plastifiants permanents de nature polymérique permet d'augmenter la cohésion au sein de la molécule rendant ainsi la libération des additifs vers l'aliment moindre [6]. De plus, leur poids moléculaire étant élevé, leur migration est donc très négligeable [4].

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier le remplacement partiel du plastifiant ordinairement utilisé di-octyl phtalate (DOP) par les plastifiants permanents éthylène-acétate de vinyle (EVA) et acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) dans le but de diminuer la migration des additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée, d'identifier les substances migrantes, mais aussi de comparer l'efficacité de ces deux plastifiants permanents.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (PNR). Son principal objectif est l'obtention d'un additif (stabilisant thermique) non toxique, renouvelable, biodégradable, à partir d'une matière première locale qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques [7].

Dans le cadre de cette étude, trois formulations, en absence et en présence de deux plastifiants permanents différents sont réalisées. Des essais de migration sont effectués avec agitation à 40° C dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15 %.

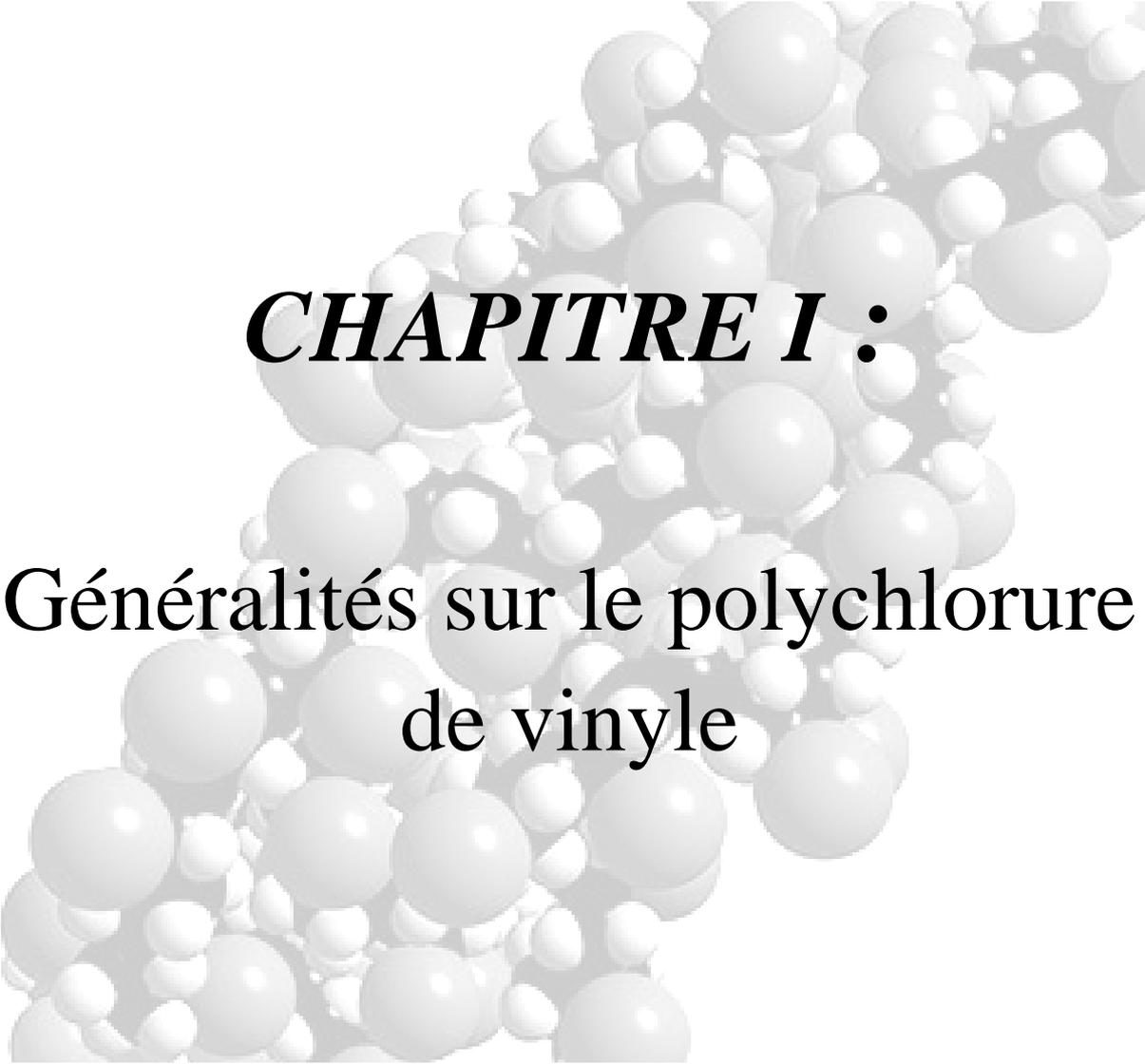
Le phénomène de migration est analysé en se basant sur la variation de masse des pastilles de PVC en contact avec les deux milieux simulateurs, sur la variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute, ainsi qu'à l'aide de techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Enfin la caractérisation de la morphologie des pastilles a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le présent mémoire est organisé de la manière suivante :

- La première partie consiste en une étude bibliographique composée de quatre chapitres. Le premier est consacré au polychlorure de vinyle, le second aux emballages alimentaires, le troisième au phénomène de migration et enfin le quatrième décrit les différentes techniques d'analyses utilisées.

- La seconde partie est consacrée à la description de la méthodologie expérimentale suivie, le matériel et produit utilisés, et enfin l'ensemble des résultats obtenus ainsi que leur interprétation.

Une conclusion générale résumant l'essentiel de ce travail est donnée.



CHAPITRE I :

Généralités sur le polychlorure
de vinyle

I.1. Introduction

Le polychlorure de vinyle (PVC) est l'un des plastiques les plus produits et les plus utilisés dans le monde. Sa production mondiale représente de nos jours plus de un cinquième de la production totale des matières plastiques [8]. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à ce matériau de synthèse très présent dans notre vie quotidienne, ainsi qu'aux additifs qui lui sont incorporés en vue d'améliorer ses propriétés.

I.2. Historique

Le polychlorure de vinyle a été découvert par accident à au moins deux occasions au cours du XIX^e siècle, d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire [9].

Au début du XX^e siècle, les chimistes russes Ivan Ostromislensky et Fritz Klatte ont tous deux tenté d'utiliser le PVC dans des produits commerciaux, mais leurs efforts ne furent pas couronnés de succès à cause des difficultés de transformation du polymère. En 1926, Waldo Semon, en collaboration avec la société B.F. Goodrich, a développé une méthode de plastification du PVC en le mélangeant avec des additifs [10]. Ceci a permis de rendre le matériau plus flexible et plus facile à fabriquer, genèse du succès commercial du PVC.

I.3. Définition

Le **PVC** est un polymère synthétique, de formule $-(\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n$, obtenu par polymérisation radicalaire (réaction en chaîne) du chlorure de vinyle monomère (**CVM**) $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ [11]. Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères. Lors de sa production, des additifs lui sont ajoutés dans le but d'améliorer certaines de ses propriétés.

I.4. Fabrication du PVC

I.4.1. *Processus de production*

Le processus de production comprend **six** étapes [12] :

1. Extraction du pétrole et du sel.
2. Production de chlore et d'éthylène.
3. Synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) à partir du chlore et de l'éthylène.
4. Polymérisation du chlorure de vinyle monomère.
5. Mélange du PVC avec les additifs en vue d'obtenir des variantes aux propriétés diverses (Compounding).
6. Transformation du PVC en produit.

Schématiquement, on peut présenter le processus de la manière suivante (figure I.1):

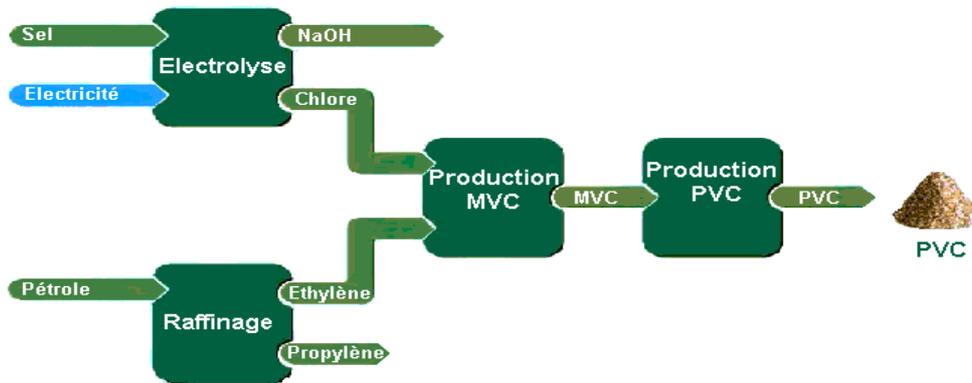


Figure I.1 : Processus de fabrication du PVC [13].

I.4.2. Techniques de polymérisation du CVM

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 qui, par polymérisation, donne le polymère 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 le processus de polymérisation [14] :

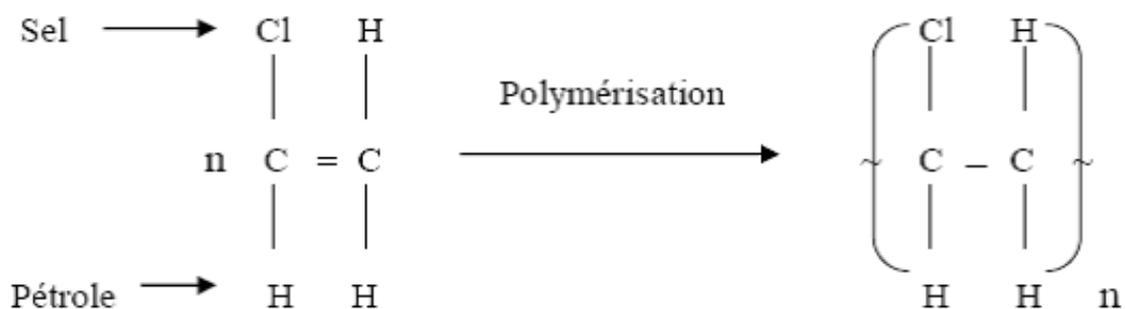


Schéma I.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM).

La polymérisation du CVM peut être réalisée selon les trois procédés suivants représentant respectivement 80, 10 et 10% de la production mondiale [15] :

- Procédé en émulsion.
- Procédé en masse.
- Procédé en suspension.

I.4.2.1. Procédé en émulsion :

Le monomère est polymérisé au sein d'un milieu aqueux où il est maintenu en émulsion à l'aide d'un agent tensioactif.

La réaction s'effectue en présence d'initiateurs solubles dans l'eau. Après séchage, on obtient des grains de PVC de 15 à 200 μm de diamètre [15]. L'opération de séchage se fait par atomisation [16].

I.4.2.2. Procédé en masse :

La polymérisation en masse est réalisée en absence totale d'eau et d'agents dispersants. L'alimentation du réacteur comprend essentiellement le monomère (CVM) et un initiateur ou un catalyseur.

Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Cette méthode est très difficile à contrôler étant donné la nature très exothermique de la réaction. Le problème se pose donc lors de l'évacuation de la chaleur dégagée pour éviter la formation de points chauds au sein du milieu réactionnel. Néanmoins le PVC ainsi fabriqué présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre [17].

I.4.2.3. Procédé en suspension :

Des gouttelettes de monomère contenant le catalyseur sont dispersées dans une phase de suspension (eau). La suspension est maintenue à l'aide d'une agitation mécanique et d'agents stabilisateurs. La réaction de polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. On obtient, en fin de réaction, des grains de PVC de 120 – 150 μm de diamètre.

Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage [18].

I.5. Additifs de transformation

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche appelée résine. N'ayant pas souvent les qualités requises pour être utilisé seul, différents composés lui sont ajoutés afin de modifier certaines de ses propriétés et faciliter sa mise en œuvre [19].

L'ensemble donne naissance à une composition vinylique appelée « compound ». Son homogénéisation est réalisée par traitements mécaniques (mélangeage) ou thermomécaniques (mélangeage + chauffage), permettant ainsi de fabriquer des mélanges prêts à l'emploi se présentant sous forme de poudres sèches, granulés ou pâtes plus au moins visqueuses [12].

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 50 % pour les produits souples [20]. Les additifs associés au PVC sont :

➤ **Stabilisants :**

Sous l'action de la lumière, de l'oxygène, de l'air et de la chaleur, le PVC peut subir certaines dégradations. Pour limiter ces attaques, on a recours à des stabilisants et antioxydants. Leur rôle est de ralentir, retarder ou inhiber le processus d'altération. Ils sont incorporés à des taux de 1 à 8 % [21].

➤ **Plastifiants :**

Ils se présentent généralement sous forme de liquides. Ce sont des produits organiques de haut point d'ébullition qui, incorporés aux polymères, détruisent partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et contribuent à changer les propriétés du PVC qui devient mou, souple et tenace alors qu'il était rigide, cassant et vitreux. La proportion de plastifiant ajoutée à la résine de PVC est de 15 et 50 % [22].

➤ **Lubrifiants :**

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même.

Le rôle du lubrifiant est donc d'assurer une lubrification externe et interne, les plus utilisés actuellement sont : les cires organiques, les alcools gras, les esters, les acides gras et les sels métalliques. Ils sont ajoutés à la résine à des doses variables de 1 à 5 % [23].

➤ **Charges :**

Ce sont des substances inertes, minérales ou organiques qui sont ajoutées à la résine, n'établissant pas de liaisons chimiques avec celle-ci et qui ont pour rôle de modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), d'améliorer l'aspect de surface, ou d'abaisser le prix de revient. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5 à 60 % [24].

➤ **Pigments et colorants :**

Les pigments sont ajoutés au PVC à des concentrations de 0,1 à 4 %, en général. Ils permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Contrairement aux colorants, les pigments sont insolubles dans le polymère et se retrouvent sous forme de suspension dans le produit fini [25].

➤ **Ignifugeants :**

Des substances ignifugeantes sont ajoutées au PVC car l'adjonction du plastifiant augmente son inflammabilité. Les ignifugeants ne peuvent pas empêcher le PVC de brûler mais ils peuvent retarder sensiblement sa combustion. Pour cela, on utilise des composés phosphorés, halogénés, des oxydes et des hydrates d'aluminium [26].

Le tableau I.1 regroupe les principaux additifs du PVC, leurs effets et leur nature.

Tableau I.1 : Principaux additifs du PVC [14,18].

Types d'additifs	Effets	Nature
Renforts	Accroître la résistance mécanique	Fibres de verre Fibres de carbone
Charges	- Diminuer le prix de revient - Affecter une propriété particulière : - Résistance à la chaleur - Résistance aux chocs et à l'abrasion - Résistance chimique	Craie, Ca CO ₃ Farine de bois Kaolin, mica, silice Cellulose Farine de bois, graphite
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, sebaçates, stéarates
Stabilisants : anti UV Anti chaleur	Résister au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de plomb, de Ba, Ca, Sn, stéarates, huile de soja époxydée
Stabilisants : anti oxydants	Lutter contre l'oxydation	Amines aromatiques Dérivés phénoliques
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux et organiques Oxydes métalliques
Lubrifiants	Faciliter la mise en œuvre du polymère	Dérives d'alcools, esters d'acides gras

I.6. Propriétés du PVC

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche, généralement, inodore et insipide. Il est constitué de chaînes linéaires liées entre elles par des forces de Van Der Waals. Il est amorphe.

Le PVC présente une large gamme de propriétés intéressantes, dont on cite :

I.6.1. Propriétés Physiques :

- **Masse volumique** : à température ambiante, elle est de 1,4 g/cm³ pour les mélanges non plastifiés, et de 1,3 g/cm³ pour les mélanges plastifiés.

- **Indice de viscosité** : il est déterminé à partir de la mesure de la viscosité relative à 25°C d'une solution de PVC de concentration déterminée [22].

Sa valeur varie entre 60 et 70 K (ou K-wert), pour les résines de PVC les plus commercialisées [18].

I.6.2. Propriétés chimiques :

- **Résistance aux agents chimiques** : Les PVC souples et rigides offrent une résistance différente vis-à-vis de certains agents chimiques.

Le PVC **rigide** possède une excellente résistance à de nombreux produits chimiques, ce qui offre une large gamme d'applications. A l'inverse, le PVC **souple** (plastifié) est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés) [27].

- **Résistance photochimique** : Le PVC présente une bonne résistance photochimique qui peut être encore améliorée par l'addition d'agents de protection anti UV [28].

I.6.3. Propriétés thermiques :

Le PVC est rigide à température ambiante.

En raison de la forte énergie de liaison entre le carbone et le chlore dans le PVC, ce dernier présente une grande résistance à la dégradation thermique, mais les défauts de structure formés pendant la polymérisation le rendent instable.

I.7. Domaines d'application du PVC

Le PVC couvre, grâce à ses propriétés variées telles que la résistance au feu, l'innocuité la longévité et la facilité de mise en œuvre, tous les secteurs de l'activité économique.

Avec une production mondiale de plus de 25 millions de tonnes en 2004, le PVC occupe la deuxième place après le polyéthylène (PE).

Cette multitude de propriétés ainsi que l'aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences 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 [18].

Le tableau I.2 illustre la distribution du PVC dans ces différents secteurs.

Tableau I.2 : Les marchés du PVC dans le monde [18].

Utilisation/ application	Proportion
Construction	60
Emballage	11
Santé et biens de consommation	10
Industrie électrique	9
Agriculture	5
Transports	3
autres	2

I.8. Effets sur la santé et l'environnement

Le PVC est un matériau inerte et non toxique. Il ne devrait donc pas présenter de danger pour la santé de l'homme et l'environnement. Cependant, certains additifs à base de plomb ou de cadmium et les phtalates, ainsi que le monomère chlorure de vinyle s'avèrent être très toxiques, voire cancérogènes [29]. Chaque type d'additif a sa propre action sur le corps humain.

Par contre l'impact du PVC sur l'environnement suscite beaucoup d'interrogations étant donné sa non biodégradabilité. Une attention particulière est donc portée à sa destruction. Des solutions ont été adoptées comme : l'incinération avec récupération de chaleur et le recyclage thermomécanique, le chauffage pour la récupération des produits (emballages perdus). Le choix de la technique dépend des aspects économiques, technologiques, écologiques et énergétiques [19].

CHAPITRE II :

Notions sur les emballages alimentaires



II.1. Introduction

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification. L'agroalimentaire représente aujourd'hui plus de 50 % du marché des plastiques. Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables, mais elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur les plans organoleptique que toxicologique. Le plus connu de ces phénomènes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [1].

Toutefois, le phénomène de migration ne s'effectue pas uniquement dans le sens emballage – aliment, il existe aussi des phénomènes d'adsorption et même d'absorption de certains aliments à la surface des emballages [30].

II.2. Emballages alimentaires en matière plastique

Le plastique est, après le papier, le deuxième matériau utilisé par l'industrie de l'emballage avec près de 25 % du marché [1].

Plusieurs qualités permettent d'expliquer cet engouement pour l'emballage plastique : facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies variées (extrusion, injection, thermoformage, moulage...), conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, matériau que l'on peut colorer et imprimer, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté.

Le tableau II.1 regroupe quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage alimentaire [31].

Tableau II.1 : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage alimentaire.

MATERIAUX	PROPRIETES	QUELQUES APPLICATIONS
PEBD (Polyéthylène basse densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse - Moulabilité - Déchirabilité - Transparence - Très bonne étirabilité 	Films- Sacs - Sachets - Boîtages - Tubes - Flacons - Embouts - Barquettes - Bouchons - Joints de bouchons
PEHD (Polyéthylène haute densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Moulabilité - Rigidité (pour essais mécaniques) - Résistance aux chocs - Tenue au stress-cracking - Apte à la congélation (-40°C) - Opacité 	Bouteilles - Flacons - Tubes - Bidons - Fûts et conteneurs - Caisses et casiers réutilisables - Films pour routage - Bouchons
PP (Polypropylène)	<ul style="list-style-type: none"> -Rigidité - Résistance à la stérilisation et au froid -Transparence de contact - - Faible densité - Tenue au stress-cracking - Résistance à la pliure 	Barquettes - Caisses et casiers réutilisables - Alvéoles- Films et sachets transparents - Tubes - Bouchons - Pots - Seaux - Flacons- Emballages réutilisables
PVC (Polychlorure de vinyle)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence - Inertie - Bonne étirabilité - Machinabilité - Excellente mémoire - Tenue au stress-cracking 	Bouteilles - Flacons - Barquettes - Boîtes alimentaires - Feuilles pour thermoformage - Films alimentaires - Films pour le domaine médical
PS (Polystyrène)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence - Brillance - Rigidité - Opacité - Résistance aux chocs 	Feuilles pour thermoformage - pots pour produits laitiers, gobelets - Bouchons - Boîtiers cosmétiques - Boîtes à œufs - Barquettes
PET (Polyéthylène téréphtalate)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence - Compatibilité aux parfums - Brillance - Résistance aux chocs - Tenue pression interne - Tenue au stress cracking 	Boîtes alimentaires - Bouteilles - Flacons - Pots - Films - Barquettes - Couvercles -

II. 3. Les types d'interactions contenu-contenant (Aliment -emballage)

Les grands types d'interactions sont la migration, la sorption et la perméation. Tous ces phénomènes ont la même origine : une différence de concentration entre deux milieux en un composé. Ce gradient induit un mouvement de matière des régions les plus concentrées vers celles qui le sont moins : c'est le phénomène de diffusion [32,33].

II.3.1. La migration

Les constituants de l'emballage migrent vers l'aliment : monomère, adjuvants, stabilisants ... En passant dans l'aliment ces composés peuvent donner de mauvaises odeurs et un mauvais goût, le produit alimentaire est donc dégradé. Ces composés peuvent aussi être inodores et toxiques. De plus, les stabilisants qui ont migré dans le produit provoquent une dégradation plus rapide de l'emballage.

II.3.2. Phénomène de sorption

Certains composants du produit migrent vers l'emballage : composés volatils, composés moins volatils mais qui sont en contact avec l'emballage (pigment...)

S'il y a sorption de matières grasses, il peut y avoir une modification de la structure du polymère ; l'introduction de ces molécules permet de gonfler l'emballage en le rendant moins rigide.

Si ce phénomène est gênant pour un emballage alimentaire il permet de modifier les propriétés de certains polymères.

II.3.3. Perméation

La perméabilité d'un matériau est le volume de gaz qu'il absorbe par unité de surface et par 24h.

Des produits de l'extérieur peuvent traverser l'emballage et passer dans le contenu. Des produits provenant de l'aliment peuvent diffuser vers l'extérieur : oxygène, azote, vapeur d'eau, molécules volatiles.

Le schéma II.1 représente les différents types d'interactions contenu-contenant ayant lieu [1].

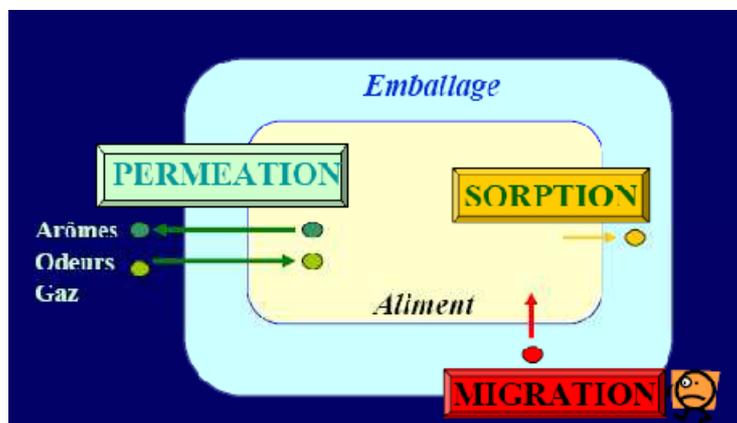


Schéma II.1 : Types d'interactions contenu-contenant

II.4. Sources de contamination de l'aliment

Elles sont au nombre de trois [1,30] :

- la **première** source de contamination est due à l'**emballage**, en particulier, aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés vers l'aliment. Ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur les plans organoleptique que toxicologique.

- la **deuxième** source est due à l'**aliment** lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

- la **troisième** source est une contamination par l'**environnement**, les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique.

II.5. Paramètres influençant la migration des additifs

Les principaux paramètres influençant la migration des additifs de transformation de l'emballage plastique vers les aliments sont [1, 28, 34] :

- ✓ **Les conditions de contact et de conservation** : la migration augmente avec la durée et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs.
- ✓ **La nature de l'aliment emballé** : il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux.
- ✓ **La nature du matériau d'emballage** : certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact. Soit l'exemple du polychlorure de vinyle : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des phtalates, plus la concentration des phtalates augmente, plus la migration est importante.

II.6. Emballages plastiques : Environnement et recyclage

Contrairement au verre, papier et métal qui sont récupérés, le plastique donne l'image d'un gâchis. Si l'on veut valoriser les plastiques et empêcher qu'ils n'encombrent les décharges ou partent en fumée, il faut les réutiliser. Pour des raisons de préservation de l'environnement et sous la pression des écologistes, le recyclage des plastiques est à l'ordre du jour.

Plusieurs procédés de recyclage existent, ils vont du simple lavage des bouteilles à une dépolymérisation complète du matériau en monomères qui sont ensuite purifiés puis re-polymérisés pour fabriquer une bouteille neuve.

Si l'on veut empêcher toute migration incontrôlée pouvant avoir des conséquences sur la sécurité alimentaire, il serait nécessaire de mettre une couche de plastique neuf entre l'aliment et le matériau déjà employé, et donc n'avoir jamais de contact direct entre l'aliment et le matériau recyclé [1]. A cette seule condition, l'utilisation de matériaux recyclés pourra présenter un intérêt, notamment en réduisant la quantité des déchets dans les décharges.

CHAPITRE III :

Phénomène de migration

Et

Approches pour diminuer les
interactions

III.1. Introduction

On entend par le terme **migration** le transfert d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre [35].

La migration concerne tous les emballages et des substances par milliers. Il s'agit là d'une contamination de l'aliment par des composés contenus dans les emballages [36]. Cette contamination peut avoir :

- ✓ Des effets **organoleptiques** : les composés migrant de l'emballage vers les denrées alimentaires altèrent le goût de celles-ci.
- ✓ Des effets **toxicologiques** : les composés migrants rendent les aliments toxiques.

Les molécules qui sont susceptibles de migrer sont très variées et très nombreuses. On compte notamment parmi elles :

- des traces de monomères résiduels,
- des additifs,
- des produits de dégradation des polymères,
- des produits de dégradation des adjuvants,
- des contaminants liés au recyclage.

Les plastifiants du PVC peuvent être relargués dans le milieu simulateur par différentes voies [37] :

- Migration vers le milieu simulateur en contact avec lui (gaz, solide, liquide).
- Volatilisation à partir de la surface du PVC dans l'air.
- Exsudation sous pression.

III.2. Phénomène de migration

La migration désigne la quantité de l'élément migrant par unité de masse d'aliment (mg/kg) ou par unité de surface (mg/dm²). On distingue deux types de migrations [36,38] :

- ✓ **Migration spécifique** : Elle représente la quantité d'un composé spécifique migrant de l'emballage vers les aliments. C'est un critère toxicologique.
- ✓ **Migration globale** : Elle représente la somme de tous les composés qui migrent de l'emballage vers les aliments (exprimés en mg/kg). La limite réglementaire est actuellement de 60mg/kg ou 10 mg/dm². C'est un critère toxicologique indirect.

Le schéma III.1 représente la migration spécifique et la migration globale [39].

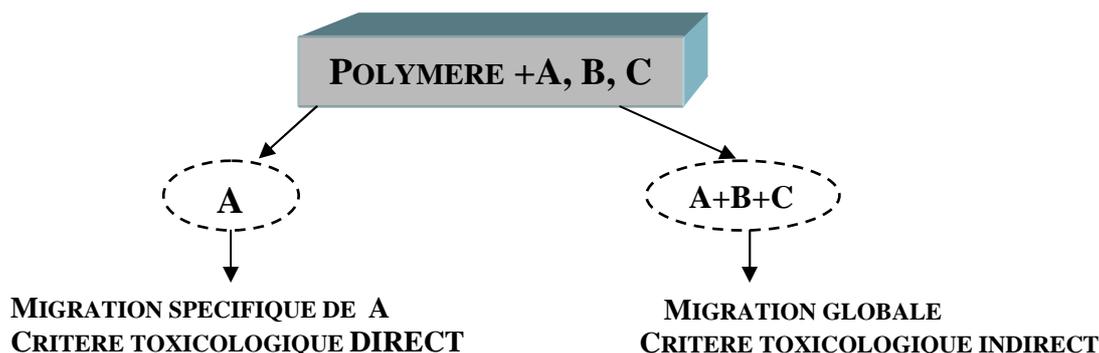


Schéma III.1 : Migration spécifique et migration globale.

III.3.Réglementation en matière de migration

En matière d'emballage, la réglementation se résume en une série de recommandations et directives qui fixent la **liste positive** des monomères et des additifs intervenant dans l'élaboration des matières plastiques [40]. Un emballage alimentaire n'est donc considéré apte à être utilisé que si la migration mesurée reste inférieure aux limites réglementaires.

Un emballage est donc considéré comme conforme aux tests de migration si [36]:

- Il ne comprend pas de composés soumis à limitation
- La migration globale est < 60 mg/kg et est inférieure à une ou plusieurs limites de migrations spécifiques.

En ce qui concerne l'aspect toxicologique de la migration spécifique, les essais doivent être réalisés au préalable par le fabricant du matériau [38]. Selon le taux de migration spécifique maximal, trois catégories d'essais toxicologiques ont été établies.

Le tableau III.1 résume ces différentes catégories [41].

Tableau III.1 : Etudes toxicologiques en fonction du taux de la migration spécifique [41].

Migration spécifique (mg/kg de simulant)	Etude toxicologique conseillée
0 - 0,05	• Etude de mutagenèse
0,05 - 5	• Etude de bioaccumulation • Etude de mutagenèse • Etude de toxicité à 90 jours
> 5	• Etude de toxicité à 90 jours • Etude de mutagenèse • Etude de cancérogénèse à long terme

III.4. Processus de migration

La migration est un phénomène de diffusion thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. Pour les solides, la diffusion correspond à des sauts effectués par les atomes sous l'effet de l'agitation thermique.

Le processus de migration se résume en trois étapes: les substances chimiques migrantes se déplacent du cœur du matériau d'emballage vers sa surface. Il se produit par la suite un transfert des molécules du matériau d'emballage vers l'aliment emballé, et enfin, une dispersion ou une répartition sur l'ensemble de l'aliment.

III.5. Modes de transfert

La migration peut avoir lieu soit sous l'action du mouvement brownien, on parle alors d'une diffusion *moléculaire*, ou sous l'influence d'une turbulence à l'intérieur du fluide c'est la diffusion *turbulente* [42].

➤ **Diffusion moléculaire :**

Les molécules se déplacent les unes par rapport aux autres, pour homogénéiser le gradient de concentration dans le milieu. Ce type de diffusion est observé lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou animée d'un mouvement laminaire.

➤ **Diffusion turbulente :**

Ce type de diffusion est observé lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase en mouvement turbulent, le déplacement de matière dans ce cas peut être favorisé par un agent extérieur comme l'agitation.

III.6. Essais de migration

Ces tests permettent de juger si les matériaux utilisés sont inertes vis-à-vis des aliments avec lesquels ils sont mis en contact, c'est-à-dire que les matériaux ne doivent pas céder aux aliments des composés en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine et entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci [43].

Une liste de milieux simulateurs a été donnée lorsqu'il y'a impossibilité d'effectuer des essais sur le produit lui-même (dans le cas des produits alimentaires).

Le tableau III.2 regroupe les milieux simulateurs utilisés dans les essais de migration [44].

Tableau III.2 : Liquides simulateurs utilisés dans les essais de migration [44].**Milieus / Liquides Simulateurs :**

- Eau distillée ou eau de qualité équivalente pour le contact avec les denrées aqueuses.
- Acide acétique à 3 % en solution aqueuse pour le contact avec les denrées acides.
- Ethanol à 15 % en solution aqueuse pour le contact avec les denrées alcoolisées.
- Huile d'olive, l'iso-octane ou l'huile de tournesol pour le contact avec les denrées grasses.

III.7. Approches pour diminuer la migration des additifs

La migration des additifs à partir des emballages vers les aliments entraîne une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci. En vue de diminuer ce phénomène, différentes approches ont été développées, parmi elles on cite [3] :

III.7.1. Modification de surface

La modification de la surface des polymères a reçu une grande attention dans le domaine de la recherche en biomatériaux car elle permet d'améliorer la biocompatibilité du polymère sans modifier ses propriétés mécaniques. Cette technique a aussi été utilisée pour réduire la migration des plastifiants. Comme procédés on peut citer :

- **La réticulation extérieure/ plasma Argon**

La réticulation extérieure est l'une des techniques les plus courantes ayant été étudiées pour empêcher la migration des plastifiants. La surface réticulée agit en tant que barrière et limite ainsi le transfert des molécules du plastifiant.

Les films de PVC traités par plasma argon ont montré une bonne résistance à la migration ce qui peut être attribué au degré élevé de réticulation pendant le traitement. En outre, le traitement par plasma froid de films de PVC plastifiés permet de contrôler efficacement la migration des différents additifs présents dans les films. Il permet ainsi de modifier spécifiquement les propriétés de surface du PVC, induisant la formation d'un réseau tridimensionnel suffisamment dense pour gêner stériquement l'extraction des additifs qui constituent les films [6].

- **La modification de la surface hydrophile/ lipophile**

La nature de la surface du polymère régit souvent l'interaction avec certains milieux liquides. La migration des plastifiants du polymère vers les milieux liquides peut donc être contrôlée en modulant les caractéristiques de la surface. Ce procédé a surtout été testé dans le domaine des biomatériaux. Ainsi, comme techniques de modification, le greffage de groupements spécifiques sous l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes de chlore du PVC ont été testées.

- **Le revêtement extérieur**

La migration du plastifiant de la surface du polymère peut être réduite en enduisant la surface du polymère par un matériau non migrant. Mais ces enduits sont habituellement épais et peuvent souvent causer une réduction de la flexibilité des matériaux polymères. Comme technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur qui est généralement employé pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes. Cependant, cette technique nécessite d'opérer à haute température, ce qui la rend impossible à pratiquer sur les substrats thermosensibles [45].

- **L'extraction à partir de la surface**

C'est un procédé simple et efficace qui permet de réduire et de diminuer considérablement les transferts de matière. Il se déroule en deux étapes dont la première consiste à tremper le matériau dans un liquide comme le n-heptane dans des conditions bien déterminées de temps et de température et la deuxième est de le sécher. Ce traitement donne un polymère avec une distribution de plastifiant non uniforme et une surface rigide qui va bloquer le phénomène de migration à l'interface. Les liquides de prétrempage doivent solubiliser le plastifiant sans dissoudre le polymère et doivent également s'évaporer facilement [32].

III.7.2. Utilisation de plastifiants permanents :

Les plastifiants permanents présentent un grand avantage du fait de leur faible volatilité. Actuellement, ils sont étudiés comme alternative des plastifiants traditionnels. Ils sont conçus de façon à être compatibles avec le polymère, et permettent de réduire de façon significative les problèmes de migration posés lors de l'utilisation de plastifiants traditionnels.

Ce sont des copolymères, qui présentent des poids moléculaires nettement plus élevés (en moyenne cinq fois supérieurs à ceux des plastifiants) leur migration se voit donc réduite [4].

En effet, il a été prouvé que les phénomènes de diffusion et de migration sont directement liés aux poids moléculaires des plastifiants utilisés.

Outre leur coût élevé, ces plastifiants permanents présentent des propriétés plastifiantes moindres par rapport aux plastifiants traditionnels, réduisant ainsi la flexibilité du polymère. Ils sont donc en général utilisés en combinaison avec les plastifiants traditionnels, ce qui permet de réduire la migration du plastifiant, mais aussi la migration des autres additifs en

augmentant la cohésion au sein de la molécule rendant la diffusion des additifs plus difficile [3].

Un remplacement partiel des plastifiants par ces copolymères permet donc de réduire les interactions contenant-contenu tout en conservant les propriétés du polymère.

III.7.3. Utilisation d'un mélange de deux plastifiants

L'incorporation d'un mélange de deux plastifiants au PVC diminue la migration de ces derniers. En effet, les interactions créées entre les deux plastifiants sont si fortes qu'ils ne diffusent pas aussi facilement vers le milieu avec lequel il est en contact. Le plastifiant qui diffuse le plus rapidement est retenu par le plus lent. Il a été démontré que l'utilisation d'un mélange de deux plastifiants diminue de 100 à 1000 fois la migration par rapport à des pastilles de PVC contenant un seul plastifiant [5].

III.7.4. Utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères

Des travaux de recherche sont en cours notamment dans le domaine des applications médicales. Le problème demeure le manque d'informations toxicologiques pour ces nouveaux produits.

CHAPITRE IV :

Description des méthodes
d'analyse utilisées

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la description des différentes méthodes physiques d'analyse utilisées pour détecter la migration des additifs présents dans les trois formulations étudiées.

IV.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de FOURIER

Cette technique est un développement ultérieur de la spectroscopie IR, principalement utilisée pour l'analyse qualitative et semi-quantitative et la caractérisation des molécules. Elle permet, en outre grâce à sa grande sensibilité de donner des informations détaillées sur [46]:

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

IV.2.1. Principe

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [47].

Les énergies utilisées en IR sont peu importantes, et servent à exciter les différents modes de vibration des liaisons contenues dans les matériaux. Sous l'effet du rayonnement, les liaisons se déforment avec une certaine réponse élastique, entraînant des bandes d'absorption centrées sur leur fréquence de résonance.

Les vibrations peuvent être de deux types : **déformation** ou **allongement**. Cette technique permet d'identifier les liaisons chimiques présentes dans le film : comme chaque groupement d'atome résonne à une fréquence spécifique, un spectre d'absorption infrarouge permet donc de déceler la nature des liaisons chimiques qui composent un matériau [48].

IV.2.2. Appareillage:

- **Source de rayonnement IR** : constituée soit d'un Golbar (bâtonnet de carbure de silicium chauffé vers 1300°C , énergie maximale vers 5300cm^{-1}), ou d'un filament de Nernst (composé de dioxyde de zirconium, d'yttrium et de thorium, chauffé à 1900°C , énergie maximale vers 7100cm^{-1}) [47].

- **Détecteur** : De type thermique, le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique.
- **Interféromètre** : Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [47].

La figure IV.1 illustre le principe de base d'un interféromètre de Michelson [50].

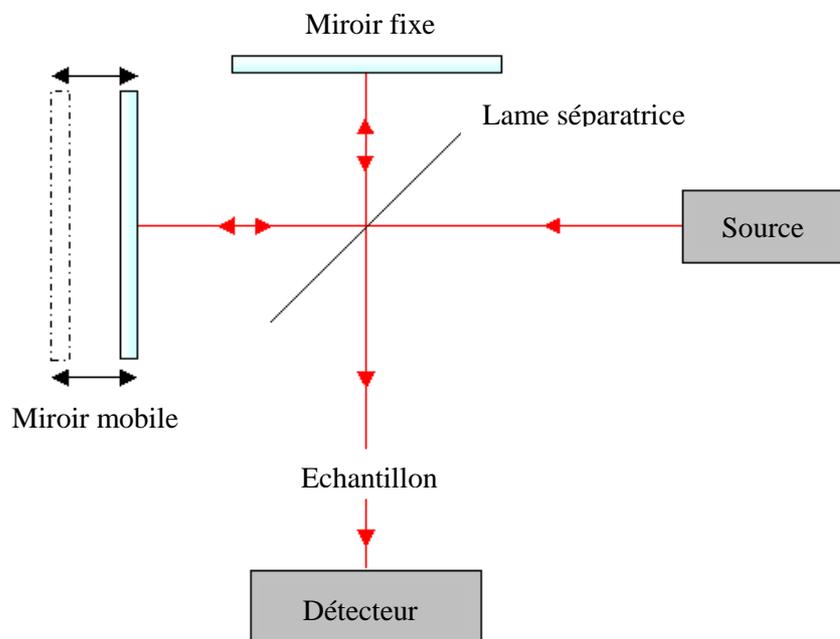


Figure IV.1 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

Le spectre obtenu donne deux types d'informations :

- ❖ **Qualitatives** : les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau à analyser.
- ❖ **Quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe responsable de l'absorption, cette absorption est régie par la loi de **Beer – Lambert** [51] :

$$\text{DO} = A = \text{Log} (I_0/I) = \varepsilon.C.I \dots\dots\dots(\text{IV.1})$$

Où :

A : absorbance (densité optique).

C : concentration du milieu.

ε : coefficient d'absorption molaire.

l: trajet optique.

I_0 et I : intensités du rayonnement incident et transmis.

La figure IV.2 représente le schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier [50].

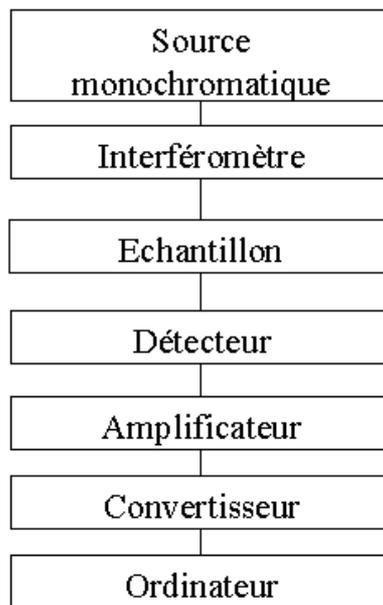


Figure IV.2 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.

IV.3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, cette méthode est qualitative et relative, elle nécessite alors l'établissement d'une courbe d'étalonnage [52].

IV.3.1. 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 [53].

La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres [54].

IV.3.2. Appareillage

Un spectrophotomètre d'absorption atomique est essentiellement composé de [49] :

- **Source lumineuse** : Elle produit une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.
On utilise essentiellement des **lampes à cathodes creuses**, constituées par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg. Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse [55].
- **Un atomiseur** : a pour rôle 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 habituellement obtenue par combustion de l'acétylène et de l'air à une température de 2500 °C.
 - **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.

La figure IV.3 représente le schéma de base de la SAA [55].

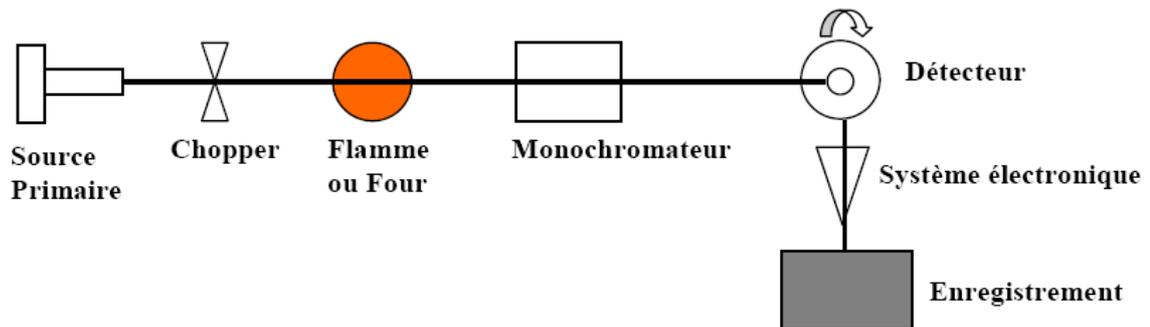


Figure IV.3 : Schéma de base d'un spectromètre d'absorption atomique.

IV.4. Microscopie à balayage électronique

La **microscopie électronique à balayage** (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) occupe une place privilégiée dans le domaine de la caractérisation microstructurale des matériaux. Elle permet de donner des renseignements sur l'échantillon relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants mais aussi des informations cristallographiques et compositionnelles [56].

IV.4.1. Principe

C'est une technique de microscopie électronique, basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface. L'intensité des émissions varie d'un point à un autre de l'échantillon et apporte des informations localisées.

Le MEB, associé à tous ses périphériques, permet de recueillir des informations à caractères :

- Cristallographiques : identification de la structure cristalline.
- Structurale : étude de l'organisation de la structure atomique.

- Morphologique : taille et forme de poudre ultrafine, présence d'hétérogénéités ou d'inclusions.

Pour les échantillons peu conducteurs comme les polymères, les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacués. Pour cela, on travaille sur le MEB avec un vide partiel c'est-à-dire à une pression de 2 mPa au lieu de 10^{-4} dans les conditions normales [57].

IV.4.2. Appareillage

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier (figure IV.4). Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (*spot*), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire [58]. La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage.

La figure IV.4 représente le schéma de base d'un microscope électronique à balayage [58].

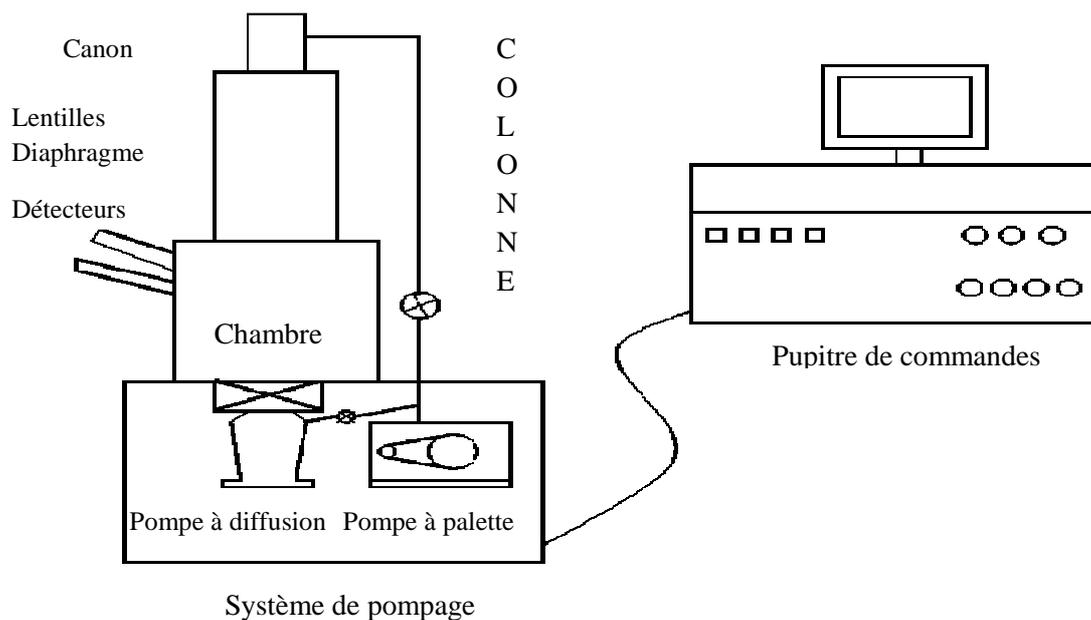


Figure IV.4 : Schéma de base d'un microscope électronique à balayage.

IV.5. Chromatographie en phase gazeuse

IV.5.1. Principe

Le principe de séparation par CPG consiste à partager l'échantillon entre deux phases : une phase stationnaire qui est un liquide uniformément reparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Le mélange à analyser est injecté sous la forme d'un liquide et est vaporisé dans l'injecteur. Le gaz vecteur l'entraîne dans la colonne de séparation thermostatée.

Les composés se répartissent différemment dans les deux phases, se déplacent donc à des vitesses différentes puis sortent à des temps différents, c'est ainsi qu'on peut mesurer le temps de rétention : grandeur expérimentale caractéristique de chaque composé permettant son identification. Elle est définie comme étant le temps qui s'écoule entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du pic du composé dans le détecteur. Ce dernier permet d'évaluer en continu la quantité de chacun des constituants séparés [39,59].

IV.5.2. Appareillage

Les chromatographes sont principalement composés de [60,61]:

- Un **four** qui permet une programmation de température ajustable de 20 °C (-100 °C pour certains systèmes) à 450 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide.
- Un **injecteur**, qui permet d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur.
- Une **colonne** (*capillaire ou remplie*), sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire.
- d'un **détecteur**, qui permet de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier, les principaux détecteurs utilisés sont :
 - Détecteur à ionisation de flamme (FID)
 - Détecteur à conductibilité thermique (TCD)
 - Détecteur thermoïonique (NPD)
 - Détecteur à capture d'électrons (ECD)

- un **système de détendeur-régulateur** pour les gaz utilisés (hélium, hydrogène, azote et air comprimé). Sur les chromatographes modernes, on trouve des systèmes électroniques pour la régulation des gaz qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes.

IV.6. Spectrométrie de masse

Parmi toutes les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse (SM) occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : sa sensibilité et sa limite de détection inégalées, la variété de ses applications (physique atomique, cinétiques des réactions, toutes formes d'analyses chimiques quantitatives) [62].

IV.6.1. 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.

IV.6.2. Appareillage

Un SM est constitué de trois éléments principaux : une source d'ionisation, un analyseur de masse et un détecteur d'ions [51].

- **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** : qui réalise le tri des ions fragment en fonction du rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique.
- **Les détecteurs** : sont des amplificateurs (synode) qui transforment le courant ionique en sortie de l'analyseur en un courant électrique.

IV.7. 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 [63]. La figure IV.6 illustre le schéma d'un couplage CG/SM.

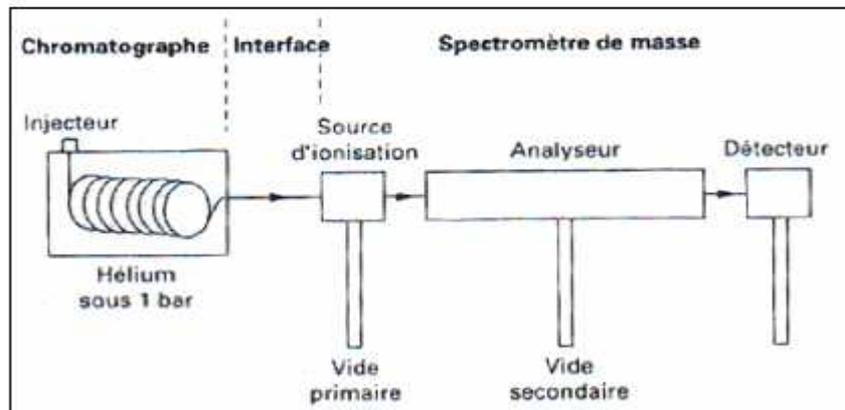
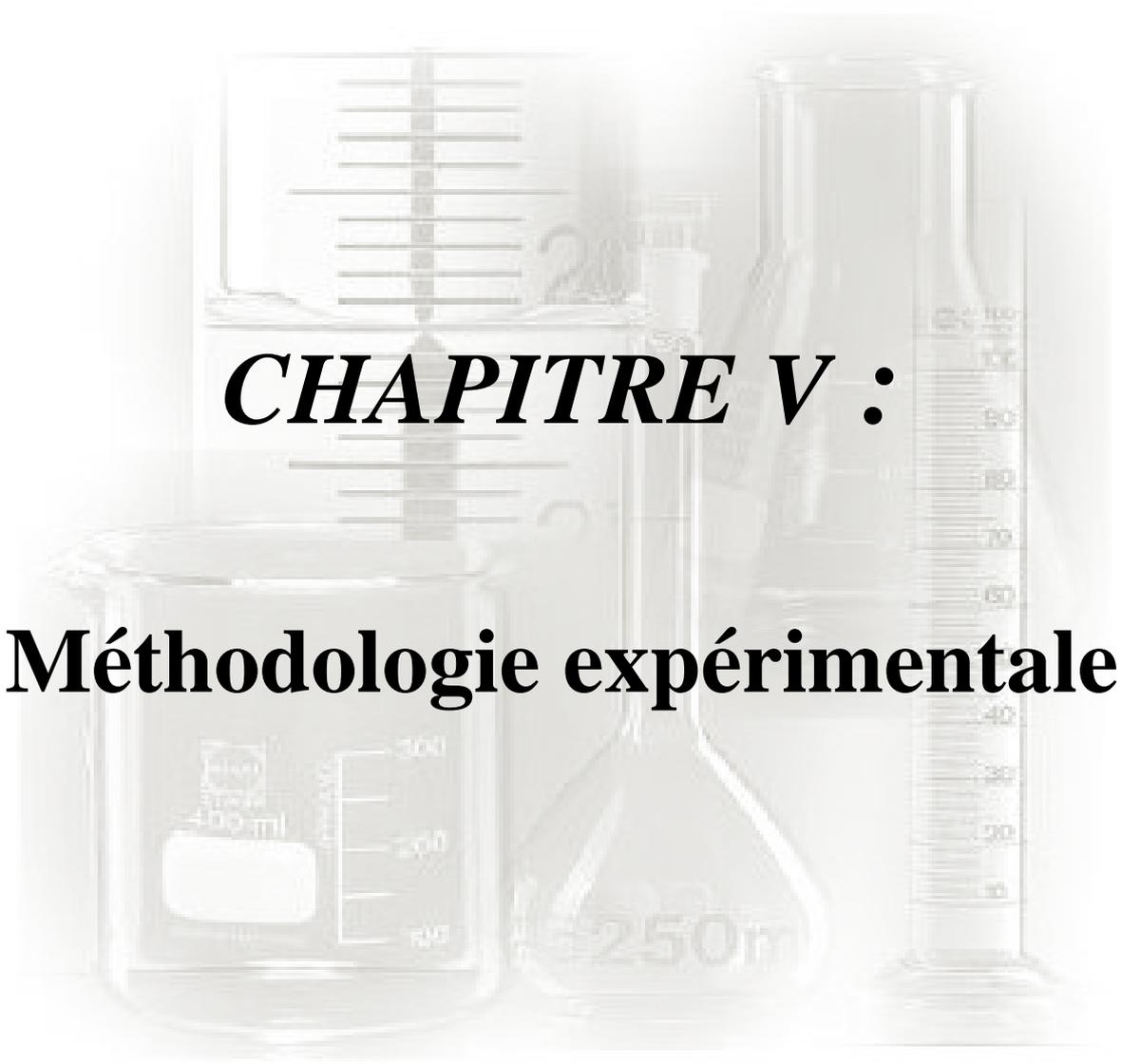


Figure IV.5: Schéma d'un couplage CG/SM [63]



CHAPITRE V :

Méthodologie expérimentale

V.1. Produits utilisés

V.1.1. Résine de PVC

VICIR S1200 est une résine de PVC produite par la société CIRES du Portugal, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Le tableau V.1 résume ses différentes caractéristiques données par le fournisseur [64].

Tableau V.1 : Caractéristiques de la résine de PVC [64].

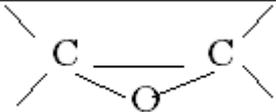
Caractéristiques	Unité	Valeur
Aspect	/	Poudre blanche
Densité	g/cm ³	0,44- 0,52
Teneur en matière volatiles	%	Max. 0,3

V.1.2. Additifs

V.1.2.1. Plastifiant, stabilisants, lubrifiant

Le tableau V.2 résume les différents additifs incorporés au PVC pour améliorer ses propriétés.

Tableau V.2 : Additifs utilisés

Produit	Nature	Formule chimique	Aspect	Fournisseur	Nom commercial
Plastifiant	Di-octyl phtalate	$C_6H_4 [COO(CH_2)_7CH_3]_2$	Liquide huileux limpide	Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP)	DOP
Lubrifiant	Acide stéarique	$CH_3(CH)_{16}COOH$	Ecailles blanches	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Stéarine J05
Stabilisants thermiques	Complexe Ca, Zn	-----	Poudre Blanche	IACN (Italie)	REAPAK BCV/ 3037
	Huile de tournesol époxydée		Liquide jaune clair	ENP (ALGER)	/

V.1.2.2. Plastifiants permanents

Les plastifiants permanents sont incorporés au PVC dans le but de diminuer le phénomène de migration. Les deux plastifiants permanents utilisés sont un copolymère : Ethylène-acétate de vinyle (EVA), et un terpolymère : Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

Leurs formules chimiques sont les suivantes [65] :

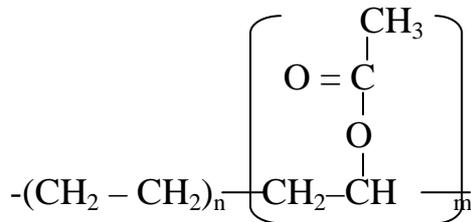


Schéma V.1 : Formule de l'EVA

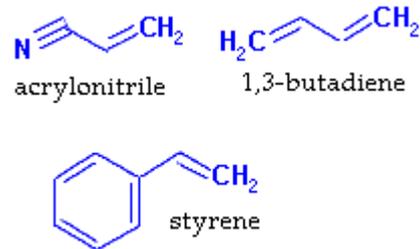


Schéma V.2 : Formules des monomères de l'ABS

Les propriétés de ces deux plastifiants permanents sont regroupées dans les tableaux V.3 et V.4.

Tableau V.3 : Plastifiants permanents utilisés

Plastifiant permanent	Aspect	Densité (g/cm ³)	Teneur en matières volatiles (%)	Fournisseur
Ethylène-acétate de vinyle EVA	Grains transparents	0,91-0,97	/	/
acrylonitrile-butadiène-styrène ABS	Poudre blanche	0,98	0,5	Chemtura (Europe)

Tableau V.4 : Caractéristiques des plastifiants permanents [65,66]

	Atouts	Handicaps
EVA	-Elasticité -Tenue à froid -Résistance O ₃ et UV	-Faible tenue mécanique -Très perméable -Sensible à chaud
ABS	-Bonne rigidité -Résistance aux chocs -Bonne tenue à la chaleur, à l'humidité et aux corps gras	-Mauvaise tenue chimique -Opacité -Faible comportement au vieillissement à l'extérieur

V.2. Formulations réalisées et mises en œuvre

La résine et les additifs (Tableau V.5) sont mélangés dans le méthanol qui est par la suite éliminé par évaporation dans une étuve à 60 °C. Le mélange ainsi obtenu, parfaitement homogène, est introduit dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à 135°C pendant 15 à 20 minutes. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux (presse de table FONTIJNE) à 170°C sous une pression de 300 KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2,0 ± 0,1) mm.

Tableau V.5 : Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 de PVC).

Formulation	Composition	Teneur en gramme
F40DOP	-PVC	100
	-Complexe Zn, Ca	2
	-Acide stéarique	1
	-Huile de tournesol époxydée	10
	-Di-octyl phtalate	40
F10ABS	-PVC	100
	-Complexe Zn, Ca	2
	- Acide stéarique	1
	- Huile de tournesol époxydée	10
	-Di-octyl phtalate	30
	- ABS	10
F10EVA	- PVC	100
	-Complexe Zn, Ca	2
	- Acide stéarique	1
	- Huile de tournesol époxydée	10
	-Di-octyl phtalate	30
	- EVA	10

V.3. Mode opératoire des essais de migration

A partir des plaques ainsi réalisées, on découpe à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure V.1 les pastilles destinées à subir les essais de migration. Ces pastilles ont une épaisseur de $(2,0 \pm 0,1)$ mm et un diamètre de 22 mm.

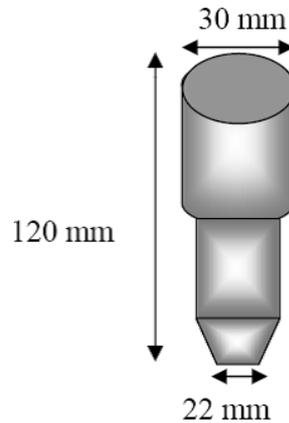


Figure V.1 : Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes (poinçon).

Les essais de migration s'effectuent sur une durée de 12 jours avec agitation à une température de 40 °C.

La cellule de migration (figure V.2) est constituée d'un flacon en verre de capacité de 130 ml à fermeture hermétique, dans lequel douze pastilles de la même formulation, séparées les unes des autres par des bagues en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable, sont immergées dans 120 ml de liquide simulateur à savoir :

- Ethanol aqueux à 15 % ;
- Huile d'olive brute (HOB).

Un prélèvement de 10 ml de liquide simulateur et d'une pastille s'effectue quotidiennement. Il est à noter qu'après chaque prélèvement les pastilles sont essuyées puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0,0001, ce qui permet de suivre les variations de masse des pastilles en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs, et donc de quantifier le taux de migration globale.

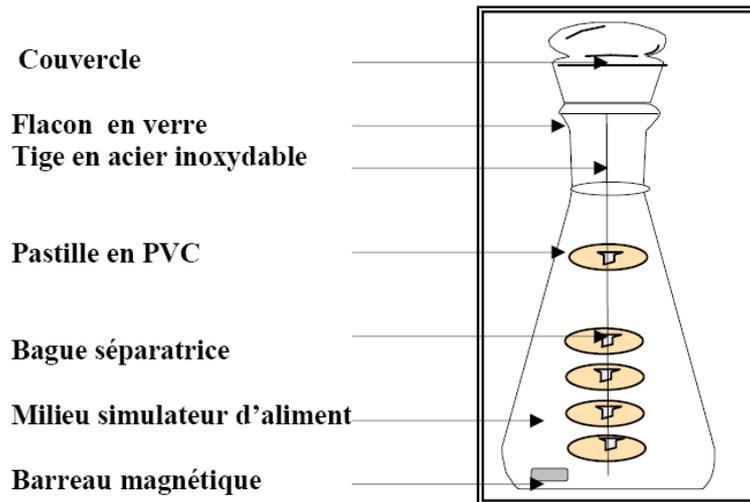


Figure V.2 : Schéma représentatif de la cellule de migration.

Le dispositif expérimental utilisé (figure V.3) est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact.

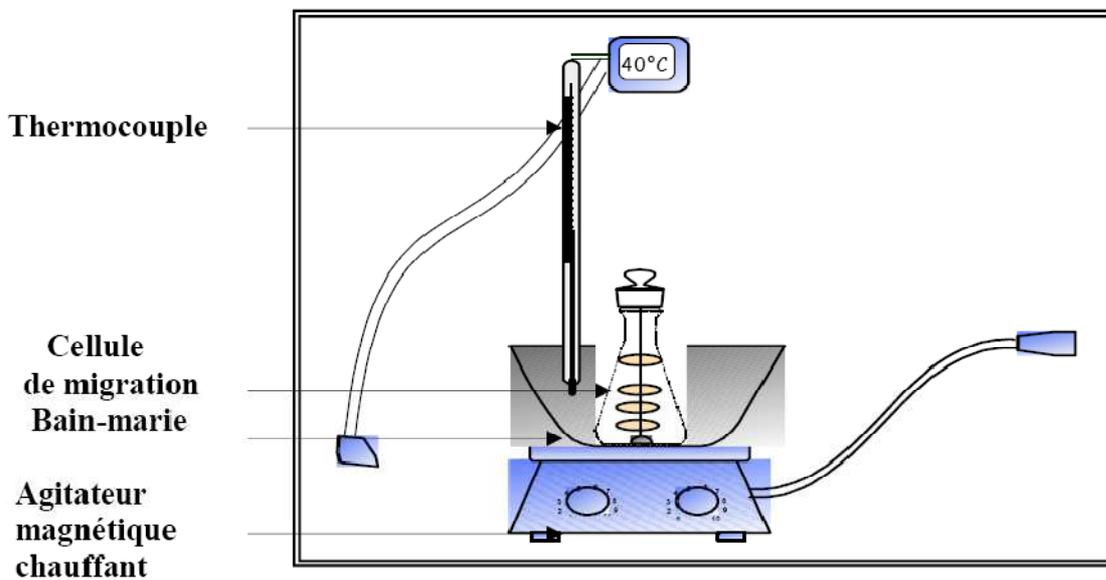


Figure V.3: Dispositif expérimental des essais de migration.

V.3.1. Variation de masse :

Afin d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles de PVC avec les milieux simulateurs d'aliments (Huile d'olive brute et Ethanol), l'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact en jours a été suivie, avec [33] :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = (m_t - m_0) / m_0 * 100$$

Où :

m_t : masse de la pastille prélevée au jour j après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante (environ 5 jours).

m_0 : masse initiale de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur.

V.3.2. Variation du taux d'humidité :

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui nous informe sur le comportement de la pastille vis-à-vis du milieu simulateur liquide. Ce rapport est donné par la relation [74] :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = (m_1 - m_0) / m_0 * 100$$

Où :

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

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

V.4. Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute HOB

V.4.1. Indice de peroxyde

C'est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon exprimée en milliéquivalent d'oxygène actif par kg de corps gras. La détermination de l'indice de peroxyde (IP), selon la norme ISO 3960 [69], est décrite en annexe II.

V.4.2. Indice d'acide/acidité :

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras. L'acidité quand à elle représente le

pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement selon la nature du corps gras, en acides oléiques de poids moléculaire (282), ou en acides palmitique (256), érucique (338), laurique (200). La détermination de l'indice d'acide (IA) et l'acidité A% sont déterminés expérimentalement de la même manière, seul le mode d'expression est différent, leur détermination selon la norme ISO-660 [70], est décrite en annexe I2.

V.4.3. Indice d'iode

C'est la quantité de mono-bromure d'iode, exprimée en gramme d'iode, absorbée par 10 g de corps gras. La détermination de l'indice d'iode (II), selon la norme ISO-3961 [71], est décrite en annexe I3.

V.4.4. Indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier un gramme de corps gras. La détermination de l'indice de saponification (IS), selon la norme NFT 60-206 [72], est décrite en annexe I4.

V.4.5. La densité

Peut être définie par la formule suivante :

Densité = masse d'un volume d'huile/ masse du même volume d'eau.

V.4.6. La couleur

La mesure de la couleur est basée sur la comparaison de la couleur de la lumière transmise à travers les lames colorées standardisées. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un colorimètre LOVIBOND qui comporte une cellule dans laquelle l'huile à analyser est versée.

Cette cellule est placée dans le colorimètre pour procéder à la comparaison des lumières transmises et déterminer la couleur de l'échantillon d'huile.

V.5. Appareillage et méthodes d'analyse du phénomène de migration

V.5.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'IRTF est utilisée pour effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

a) Appareillage

Le spectromètre utilisé est de marque **JASCO : FT/IR-430** relié à un ordinateur doté d'un logiciel GRAMS par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution : 4 cm^{-1} .
- Nombre de scans : 120.
- Domaine de fréquence : $\begin{cases} (4000 - 400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique DRIFT.} \\ (4000 - 650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique HATR.} \end{cases}$

b) Mode opératoire

La technique **DRIFT** (diffuse reflectance infrared Fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres et des fibres. L'échantillon est mélangé avec du KBr (1 à 5 % en poids), puis passé sous une presse pour former une pastille (pastillage). Les rayons IR pénètrent dans l'échantillon et y sont diffusés, ils se retrouvent par la suite à la surface pour être collectés.

La technique **HATR** (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des liquides et des pâtes. Elle consiste à étaler l'échantillon sur la face supérieure d'un cristal transparent ZnSe, parallélépipédique dont l'épaisseur est soigneusement choisie par le constructeur (PIKE technologie) et d'indice de réfraction relatif élevé. Ce cristal est éclairé par la source sous un angle d'incidence qui dépend de l'angle.

c) Préparation des films

Les échantillons analysés par la méthode DRIFT sont sous la forme de films transparents préparés comme suit :

- Dissoudre 0,2 g de la pastille plastifiée dans 5 ml de tétrahydrofurane (THF) avec agitation.
- Après dissolution complète, prélever quelques gouttes sur un support en verre et laisser le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure.
- Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé.

Une fois obtenus, les films sont mis entre deux disques de KBr (méthode sandwich) afin d'obtenir le spectre correspondant à l'échantillon.

V.5.2. Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA est utilisée pour détecter et quantifier les éléments métalliques dans les échantillons d'huile d'olive brute, d'éthanol aqueux à 15 % ainsi que dans les pastilles prélevées lors des essais de migration.

a) Appareillage

Le spectromètre utilisé pour l'analyse des métaux Zn, Cd, Pb, Ca, Mg est de marque UNICAN.

b) Mode opératoire

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

- Peser 0,2 g de la pastille dans un creuset en porcelaine.
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches.
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique supra pur.
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter jusqu'à 5 ml.

On effectue un étalonnage de l'appareil à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures (CaCl_2 , PbCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , et MgCl_2). Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

V.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Cette technique est utilisée afin d'identifier et de quantifier les additifs présents dans les pastilles de PVC et ayant migrés vers le milieu simulateur. L'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée dans le cas des additifs suivants :

- Le plastifiant DOP.
- Le stabilisant thermique HTE.

a) Appareillage

- Chromatographe de marque Perkin Elmer- Mass chromatograph.
- Spectromètre de masse de marque Perkin Elmer – Clarus 500, Gas spectrometer. Colonne capillaire de diamètre intérieur de 0,25 mm, de longueur de 30 m et d'un film de 0,25 μm (phase polaire : 5% diphényle, 95% diméthyl polysiloxane.).
- Injecteur automatique.

b) Mode opératoire

La préparation des échantillons en vue de leur analyse par CG/SM a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [67] et Fantoni et Simoneau [68] et qui comporte les étapes suivantes :

- Dissoudre environ 0,2 g de la pastille en PVC dans 8 ml de THF.
- Précipiter le PVC en ajoutant un volume de méthanol égal à 2,5 * volume du THF.

- Le filtrat est séparé du PVC puis séché à 80°C pendant 30 min.
- Dissoudre le résidu dans 1 ml de chloroforme.

c) **Conditions opératoires de l'analyse CG/SM :**

➤ *Pour le plastifiant DOP :*

Les conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP sont regroupées dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP [32].

Conditions opératoires	
Mode	Impact électronique
Pression	31 Kpas
Potentiel d'ionisation	70 eV
Intervalle de scan	50- 450 uma
Gaz vecteur	Hélium
Volume d'injection	1µl
Température d'interface	280°C
Température de programmation	90°C pendant 3mn 6°C /mn jusqu'à atteindre 250°C pendant 13mn
Etalon interne	Dibutyl phtalate (DBP)

➤ *Pour le stabilisant thermique HTE*

Les conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du stabilisant thermique HTE sont regroupées dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du stabilisant thermique HTE [32].

Conditions opératoires	
Mode	Impact électronique
Pression	31 Kpas
Potentiel d'ionisation	70 eV
Intervalle de scan	50- 450 uma
Gaz vecteur	Hélium
Volume d'injection	1µl
Température d'interface	300°C
Température de programmation	Au début, 1 min à 90 °C, puis montée de 10 °C jusqu'à 300 °C et maintenue à 300 °C pendant 20 min.
Etalon interne	Méthylnonadecanoate

V.5.4. Microscope à balayage électronique

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat.

a) Appareillage utilisé pour l'analyse des échantillons ayant été en contact avec l'huile

Les échantillons de PVC ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive brute ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **PHILIPS de type XL30 ESEM-FEG**.

➤ Conditions opératoires

- **Détecteur** : Détecteur des électrons secondaires -SE : Secondary Electrons.
Les électrons secondaires reconstruisent le contraste de topographie : Image de surface.
- **Tension d'accélération** : 30 KV.
- **Agrandissement** : $\times 800$.

b) Appareillage utilisé pour l'analyse des échantillons ayant été en contact avec l'éthanol aqueux

Les échantillons de PVC ayant subi les essais de migration dans l'éthanol aqueux ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **PHILIPS FEI Quanta 400 de type XL 30** couplé à un microanalyseur de rayons X **EDAX** (figure V.6).

➤ Conditions opératoires

- **Détecteur** : Détecteur des électrons rétrodiffusés - BSD : Back Scattered Electrons (figures V.4 et V.5).
Les électrons rétrodiffusés caractérisent le contraste chimique des constituants de l'échantillon (la brillance est proportionnelle au nombre atomique des éléments).
- **Mode** : Low-Vaccum (vide secondaire) - Pression : 30 Pa.
- **Tension d'accélération** : 12,5 KV.
- **Agrandissement** : $\times 800$.

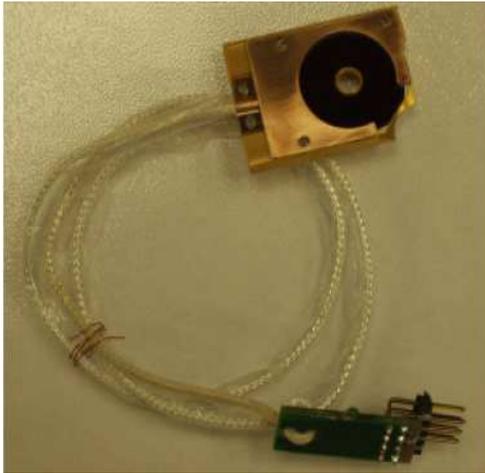


Figure V.4 : Détecteur BSD

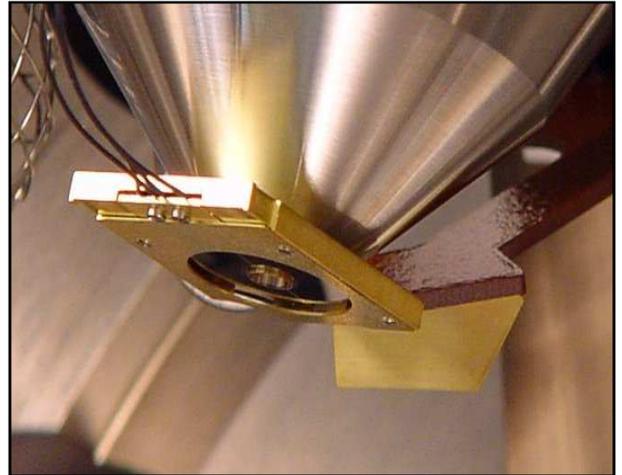


Figure V.5 : Détecteur BSD dans la chambre du microscope



Figure V.6 : Microscope électronique à balayage couplé à un microanalyseur X PHILIPS FEI Quanta 400.

CHAPITRE VI :

Etude de la migration basée sur les
variations de masse, d'indice de
peroxyde et sur l'analyse
morphologique

VI. Introduction

Le phénomène de migration ayant lieu à partir des pastilles de PVC plastifiées est majoritairement dû à la présence du plastifiant DOP de faible masse molaire. Afin de réduire ce phénomène, une approche consistant à remplacer partiellement le DOP par des plastifiants permanents a été développée dans le présent travail. Les plastifiants permanents utilisés pour cette étude sont : Un terpolymère ABS et un copolymère EVA.

Le présent chapitre est consacré à l'étude des interactions ayant lieu entre les pastilles de PVC et les milieux simulateurs considérés, à savoir, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux lors des essais de migration, et ce en se basant sur :

- L'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute pour l'étude de la migration du stabilisant thermique HTE.
- La variation de masse des pastilles par la détermination du taux de variation de masse dans les deux milieux simulateurs et du taux d'humidité dans le cas de l'*éthanol*.
- L'analyse morphologique des pastilles de PVC par le microscope électronique à balayage.

VI.2 Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute

Le milieu simulateur gras utilisé 'huile d'olive brute' a d'abord été caractérisé. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau VI.1 où figurent également les valeurs correspondantes requises par la norme algérienne NA 1166 [73]. Il en ressort que l'huile d'olive utilisée présente des caractéristiques conformes à la norme citée.

Tableau VI.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.

Propriétés physico-chimiques	valeurs requises	Valeurs déterminées
Densité relative (20°C/eau à 20°C)	0,910 – 0,916	0,912
Indice d'acide (% acide oléique)	-----	0,823
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	Max 6	1,64
Indice d'iode (m_{eq} d'O ₂ / kg d'huile)	75 – 94	81
Indice de saponification (mg KOH / g d'huile)	184 – 196	189,09
Indice de peroxyde (m_{eq} d'O ₂ actif / kg d'huile)	Max. 20	3,24
Humidité	-----	Néant
Couleur LOVIBOND, cellule 1 inch (2,54 cm)	Huile claire, de couleur jaune à vert.	Rouge=2 Jaune=17 Bleu=0

VI.3. Etude de la migration basée sur la variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute

L'objectif de cette étude est de suivre l'état d'oxydation de l'huile d'olive pendant les essais de migration. Pour cela, l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec les pastilles de PVC a été suivie.

Cet indice s'intéresse au nombre d'oxygène actif dans les chaînes organiques d'un corps gras. Ce dernier peut être sous forme d'époxyde ou de peroxyde.

Comme les essais de migration sont réalisés à une température constante de 40 °C, une augmentation de l'indice de peroxyde serait donc liée à une éventuelle migration de l'huile de tournesol époxydée.

Par ailleurs, l'altération oxydative de l'huile fréquemment accélérée par certains facteurs tels que l'air, la lumière, la température et la présence de certains additifs de la matière plastique conduit à la formation de peroxydes souvent instables qui subissent une dégradation donnant lieu à une série de produits d'oxydation secondaires tels que les cétones et les aldéhydes [31].

La figure VI.1 illustre l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas des trois formulations considérées.

L'allure des courbes est croissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'HTE a migré.

L'existence d'un gradient de concentration entre le milieu simulateur gras et la pastille PVC entraîne la diffusion de l'HTE vers l'huile d'olive entraînant ainsi une augmentation de l'indice de peroxyde de celle-ci.

De plus, les valeurs de l'indice de peroxyde obtenues dans le cas des échantillons d'huile d'olive brute ayant été en contact avec la formulation F40DOP sont relativement plus élevées que celles obtenues dans le cas des formulations F10EVA et F10ABS, et donc la quantité d'HTE ayant migré est plus importante.

Ainsi, l'incorporation des plastifiants permanents augmente les interactions entre les chaînes de PVC, les additifs sont donc libérés moins facilement, et la migration est moindre.

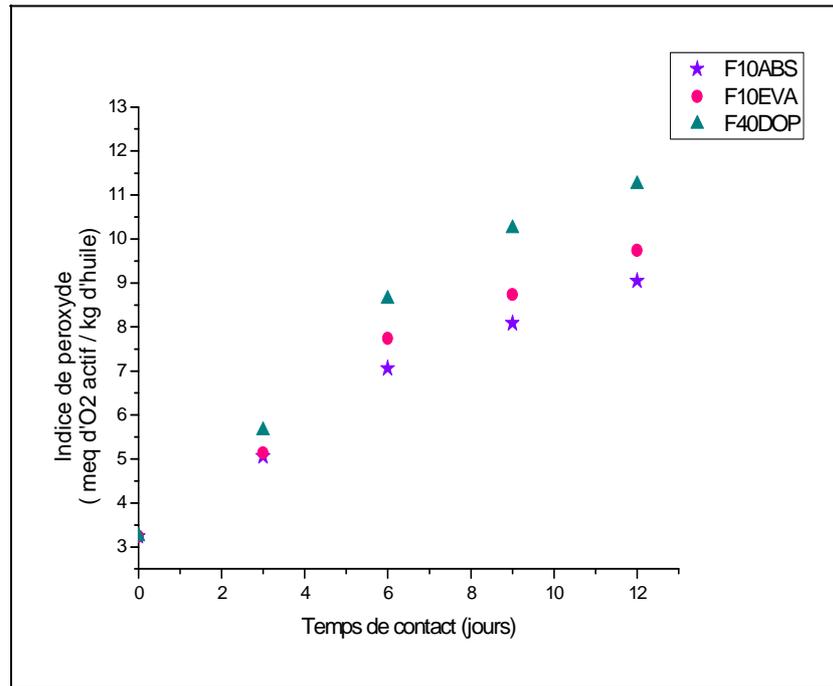


Figure VI.1: Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.

VI.4. Etude de la migration globale basée sur les variations de masse

L'étude de la migration globale est effectuée en se basant sur la variation de masse des pastilles de PVC lors des essais de migration sous agitation et à une température de 40 ° C pendant 12 jours.

VI.4.1. Etude de la variation du taux d'humidité dans l'éthanol aqueux

L'étude de la variation du taux d'humidité renseigne sur le comportement des pastilles en PVC vis-à-vis du milieu simulateur. En effet, la nature du milieu liquide joue un rôle très important dans le transfert des additifs puisque chaque liquide a des propriétés physiques et chimiques propres à lui permettant de favoriser l'opération de transfert simultanée de matière entre la phase solide (pastille) et la phase liquide (éthanol).

La figure VI.2 illustre la variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas des trois formulations considérées.

L'allure des courbes est croissante, ce qui indique qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur éthanol dans les pastilles de PVC et cela pour les trois formulations considérées. Cette pénétration est facilitée par la faible viscosité de l'éthanol.

Chapitre VI Etude de la migration basée sur les variations de masse, d'indice de peroxyde et l'analyse morphologique

L'augmentation du taux d'humidité est due essentiellement à l'augmentation de la convection à la surface de la pastille en contact avec le liquide.

Il est à noter que les taux d'humidité les plus importants sont obtenus dans le cas de la formulation F40DOP qui ne contient pas de plastifiants permanents.

Il est connu que le DOP, en tant que plastifiant de bas poids moléculaire, s'insère entre les chaînes de PVC en diminuant les interactions entre elles, ce qui a pour effet d'augmenter le volume libre.

Dans le cas de la présente étude, l'éthanol qui a une faible masse et une faible viscosité pénètre facilement dans le volume libre, ce qui explique les résultats obtenus dans le cas de la formulation F40DOP.

En ce qui concerne les formulations F10ABS et F10EVA, la teneur en DOP est plus petite, d'où un volume libre plus petit et une pénétration d'éthanol réduite.

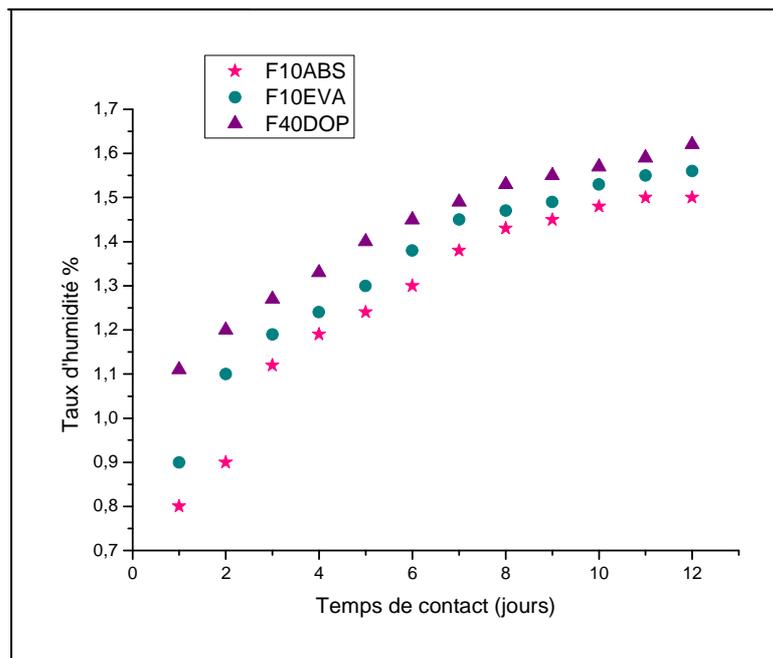


Figure VI.2 : Variation du taux d'humidité dans le cas de l'éthanol aqueux en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.

VI.4.2. Etude de l'évolution du taux de variation de masse

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse permet d'identifier les types d'interactions ayant lieu entre les pastilles de PVC et les milieux simulateurs d'aliments (huile d'olive brute et éthanol aqueux).

En effet, la diminution de ce rapport signifie qu'une certaine quantité d'additifs est passée du polymère vers le milieu simulateur et inversement, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur.

VI.4.2.1. Effet de l'addition des plastifiants permanents

Les figures VI.3 et VI.4 illustrent l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact dans le cas des trois formulations considérées.

On remarque dans le cas de l'éthanol aqueux, pour les trois formulations considérées, que l'allure des courbes est croissante, ce qui indique la pénétration de l'éthanol dans le volume libre amplifié par la présence du plastifiant DOP.

Ce phénomène est facilité par la faible masse et la faible viscosité de l'éthanol.

Ainsi, étant donné les caractéristiques du milieu simulateur aqueux la pénétration du liquide dans la pastille est favorisée et l'emporte sur la migration des additifs vers le milieu simulateur.

Par ailleurs, dans le cas de l'huile d'olive brute, l'allure des courbes est décroissante ce qui indique une diminution du taux de variation de masse en fonction du temps et donc qu'une migration de certains additifs a eu lieu et ce dans le cas des trois formulations considérées.

La présence du plastifiant DOP diminue les interactions entre les chaînes de PVC et favorise les phénomènes de diffusion des additifs à partir du matériau. Ainsi, la concentration en DOP diminue au sein du matériau, entraînant une augmentation de la rigidité du PVC.

On remarque aussi, dans le cas des deux milieux simulateurs utilisés, que la migration la plus importante a lieu dans le cas de la formulation F40DOP qui ne comporte pas de plastifiants permanents. Ce qui montre que l'incorporation de ces derniers au PVC a diminué le phénomène de migration.

En effet, la présence du copolymère EVA et du terpolymère ABS donne naissance à des interactions physiques avec les chaînes de PVC, ce qui augmente donc la cohésion au sein de la molécule diminuant ainsi la diffusion des additifs [6].

Chapitre VI Etude de la migration basée sur les variations de masse, d'indice de peroxyde et l'analyse morphologique

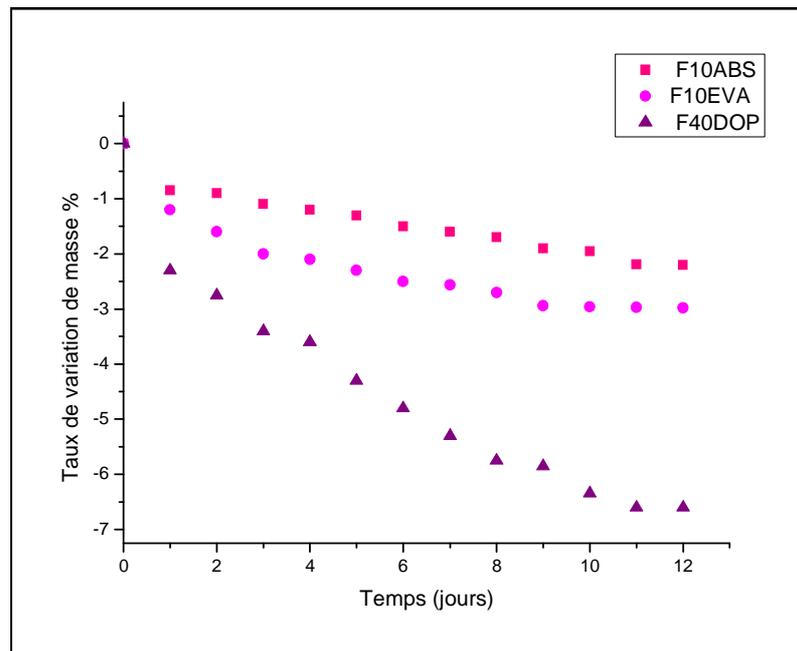
La présence du groupe carbonyle dans le copolymère EVA permet de favoriser la dispersion de la phase élastomère par la création de liaisons hydrogènes entre le C=O de l'EVA et l'hydrogène alpha du PVC.

Les interactions spécifiques entre le groupement $-C \equiv N$ de l'ABS et le groupement $-CH$ du PVC qui se créent permettent, en augmentant les interactions, de réduire la libération des additifs.

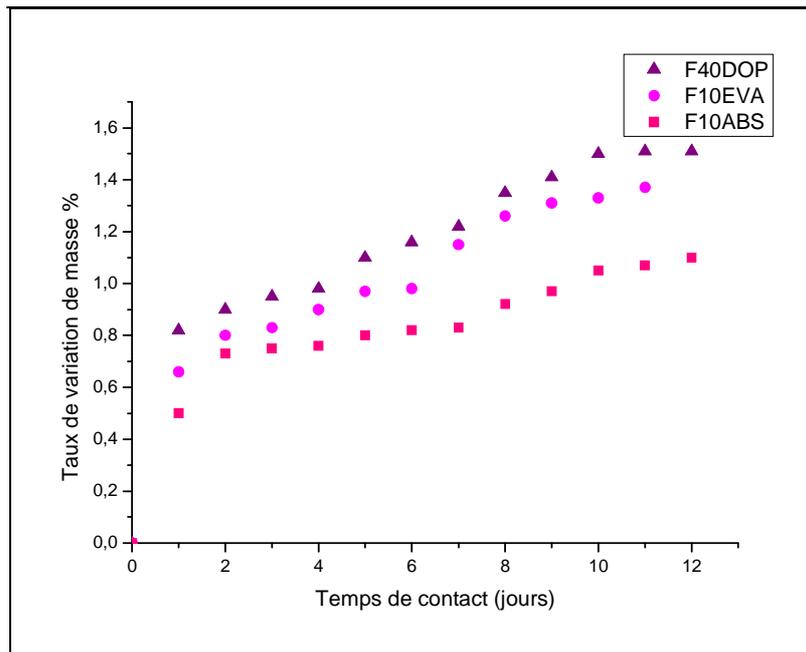
Ces copolymères créent aussi des interactions avec le plastifiant DOP. Etant donné leur poids moléculaire élevé, leur diffusion est très réduite, ils retiennent donc le plastifiant DOP qui, beaucoup plus léger, diffuse très rapidement.

Par ailleurs, le suivi de la cinétique de migration montre une diffusion des additifs plus importante dans le cas de la formulation F10EVA que dans celui de la formulation F10ABS.

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus lors de l'évaluation de l'indice de peroxyde et prouver que la substitution partielle du plastifiant DOP par ces deux plastifiants permanents du PVC diminue le phénomène de migration.



Figures VI.3 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'huile d'olive brute.



Figures VI.4 : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'éthanol aqueux.

VI.4.2.2. Effet de la nature du milieu simulateur

Les figures VI.5, VI.6, VI.7 illustrent l'influence de la nature du milieu simulateur (HOB, Ethanol) sur le taux de variation de masse, et ce sur une période de 12 jours sous l'effet de l'agitation et une température de 40°C, dans le cas des trois formulations considérées.

L'allure des courbes est décroissante dans le cas du milieu simulateur gras, ce qui indique une migration des additifs. Par ailleurs, dans le cas du milieu simulateur aqueux, l'allure des courbes est croissante ce qui prouve qu'il y a eu pénétration de l'éthanol dans les pastilles.

Cependant, on remarque que les taux de variation de masse sont plus élevés dans le cas de l'huile d'olive brute, dans le cas des trois formulations, ce qui indique que le phénomène de migration y est plus important. Du fait de la bonne solubilité du plastifiant dans l'huile d'olive brute, et sa faible solubilité dans l'éthanol aqueux, les interactions des pastilles avec le milieu gras sont plus marquées.

Il est connu que les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles et sont de bons solvants des additifs, qu'ils soient peu polaires ou apolaires [32].

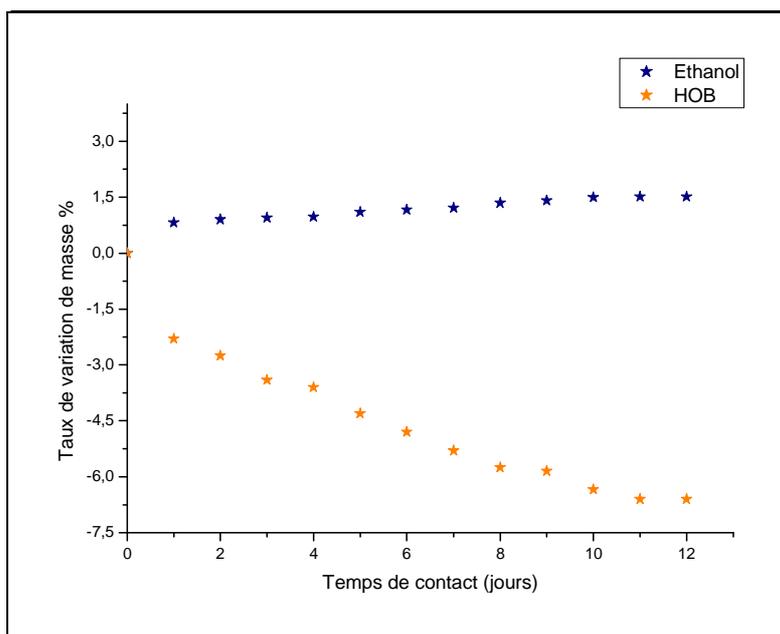


Figure VI.5 : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F40DOP.

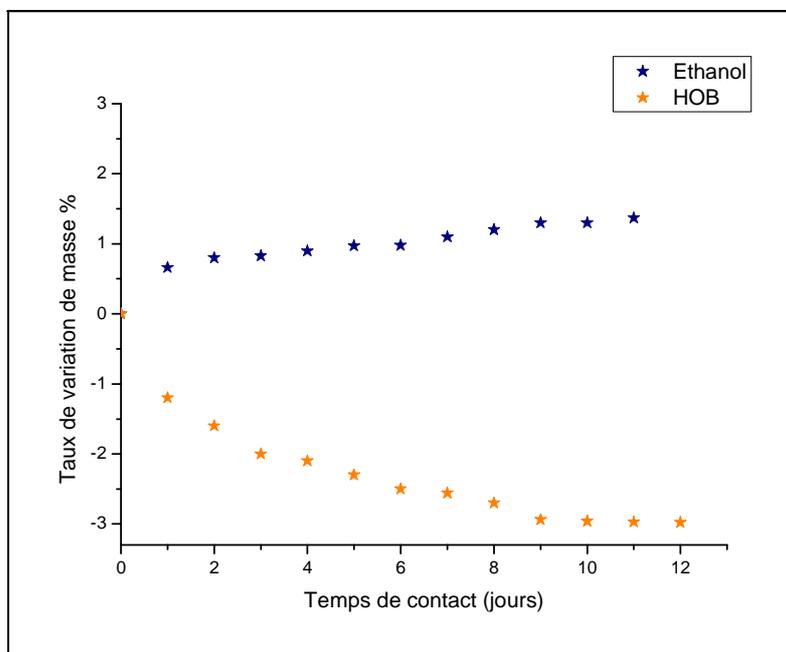


Figure VI.6 : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10EVA.

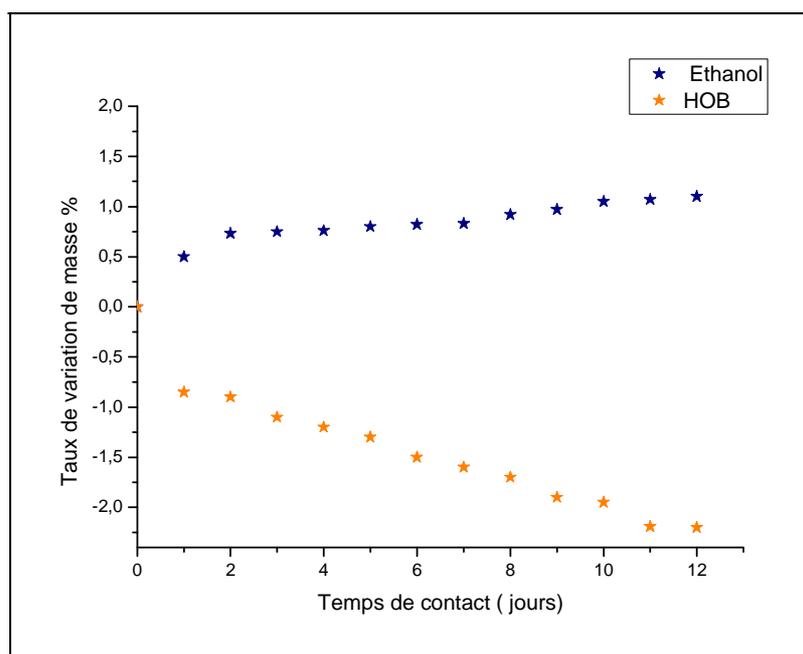


Figure VI.7 : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10ABS.

VI.4.3. Estimation de la migration globale

Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation des migrations globales a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le tableau VI.2.

Tableau VI.2 : Valeurs des migrations globales en mg/dm^2 dans l'huile d'olive

Formulations	Taux de Migration Globale en mg/dm^2
F40	1,36
F10EVA	0,57
F10ABS	0,42

Toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10 mg/dm^2 , ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité des simulateurs (aliments) utilisés.

De plus, les valeurs des migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des formulations où il y a addition de plastifiants permanents, ce qui confirme l'efficacité de cette approche pour réduire la migration globale des additifs.

VI.5. Analyse morphologique par le MEB

Les figures VI.8 à VI.13 illustrent les images des échantillons de PVC analysés par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons des trois formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS ayant été en contact avec l'éthanol aqueux et l'huile d'olive brute.

En comparant, les images des échantillons témoins (0j) et ceux ayant subi les essais de migration pendant 10 jours dans les deux milieux simulateurs, on observe :

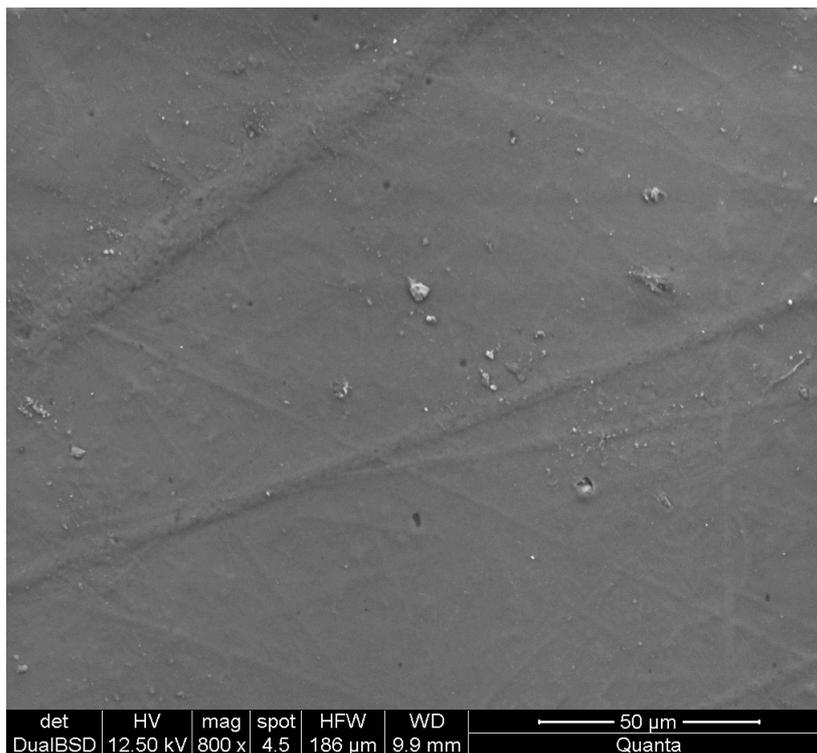
- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.

Les trous observés sont plus importants dans le cas de la formulation F40DOP que pour les formulations F10EVA et F10ABS et ce dans le cas des deux milieux simulateurs.

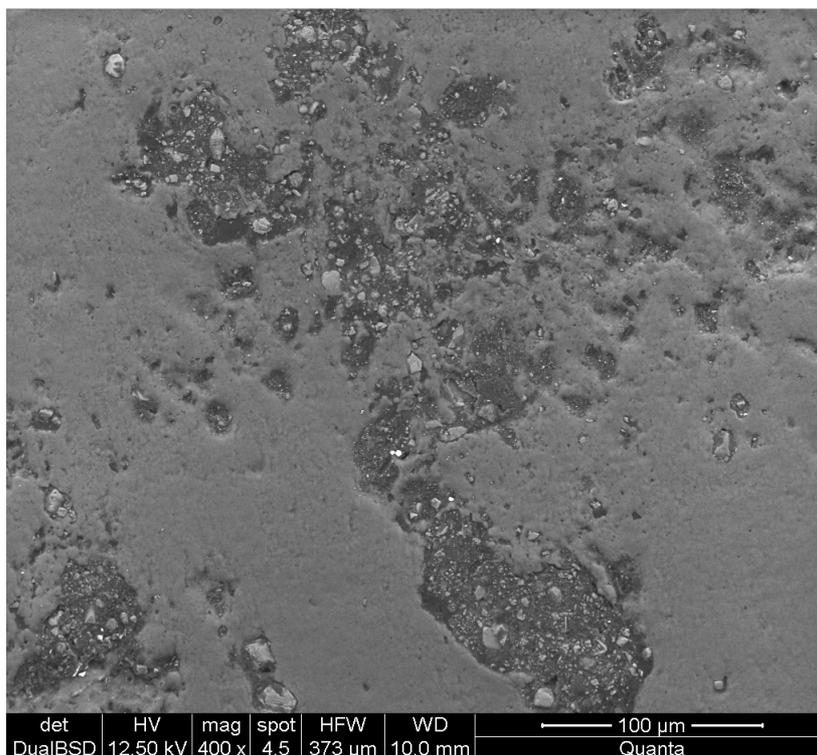
- Les surfaces des pastilles ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ce qui indique qu'il y a eu migration du plastifiant DOP.
- Une comparaison entre les deux milieux simulateurs n'est pas possible étant donné que les échantillons n'ont pas été analysés avec le même appareillage et dans les mêmes conditions.

L'incorporation des plastifiants permanents aux pastilles de PVC donne un profil de concentration en DOP assez faible à la surface, diminuant ainsi la quantité de DOP susceptible de migrer vers le milieu simulateur.

Ce qui corrobore les résultats obtenus lors de l'étude de la migration en se basant sur la variation de masse et l'évolution de l'indice de peroxyde.

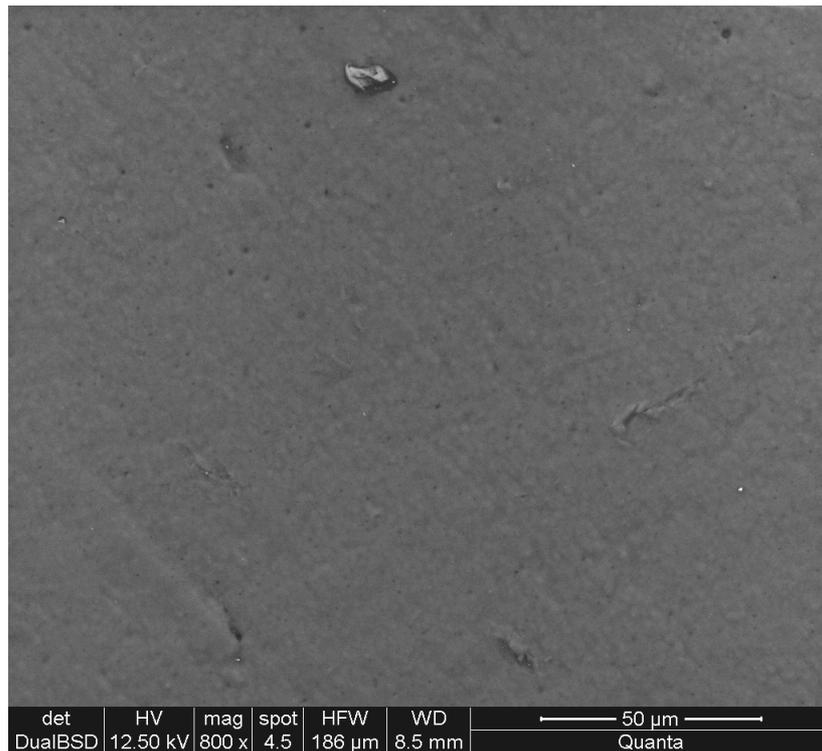


a) F40DOP témoin

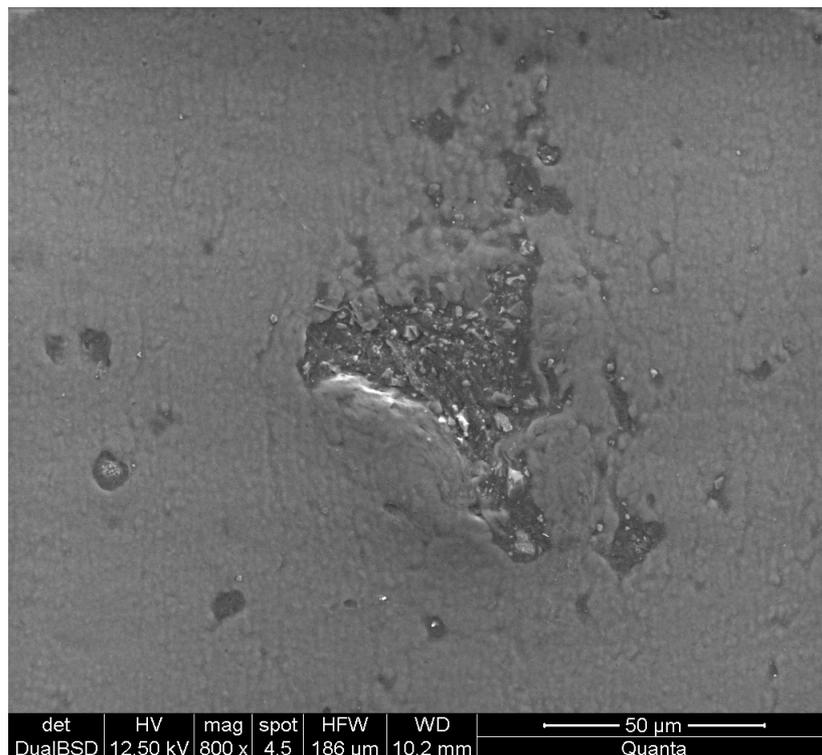


b) F40DOP après 10 jours de contact avec l'éthanol aqueux

Figure VI.9 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F40DOP ayant été en contact avec l'éthanol aqueux

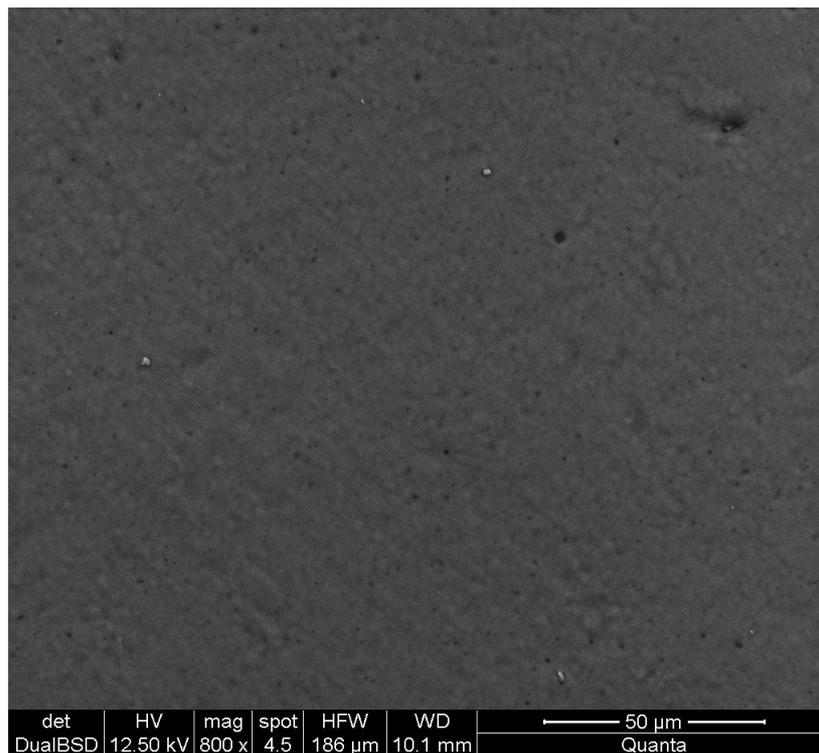


a) F10EVA témoin

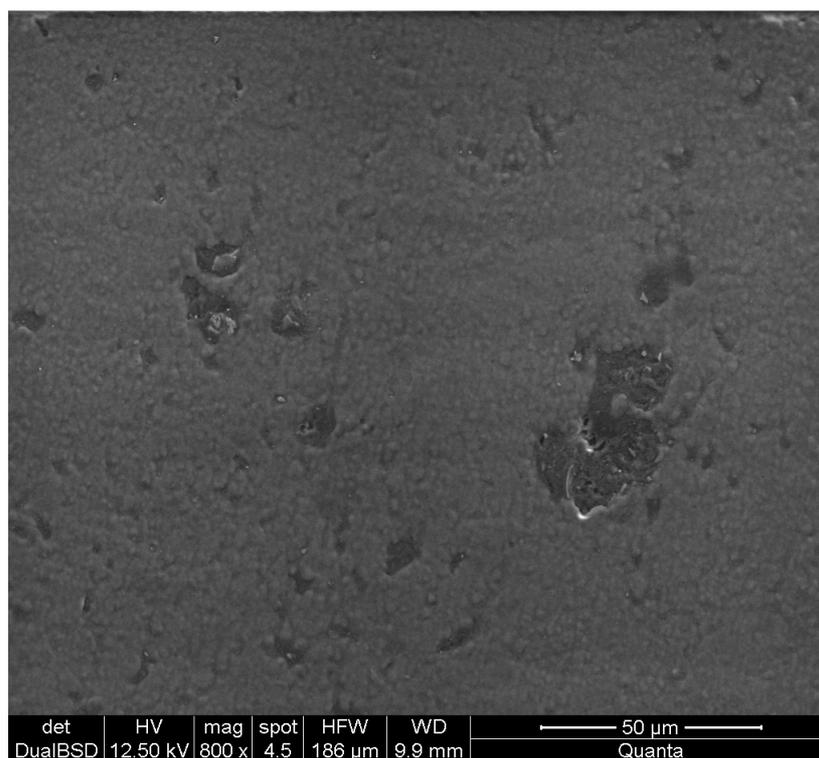


b) F10EVA après 10 jours de contact avec l'éthanol aqueux

Figure VI.9 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10EVA ayant été en contact avec l'éthanol aqueux

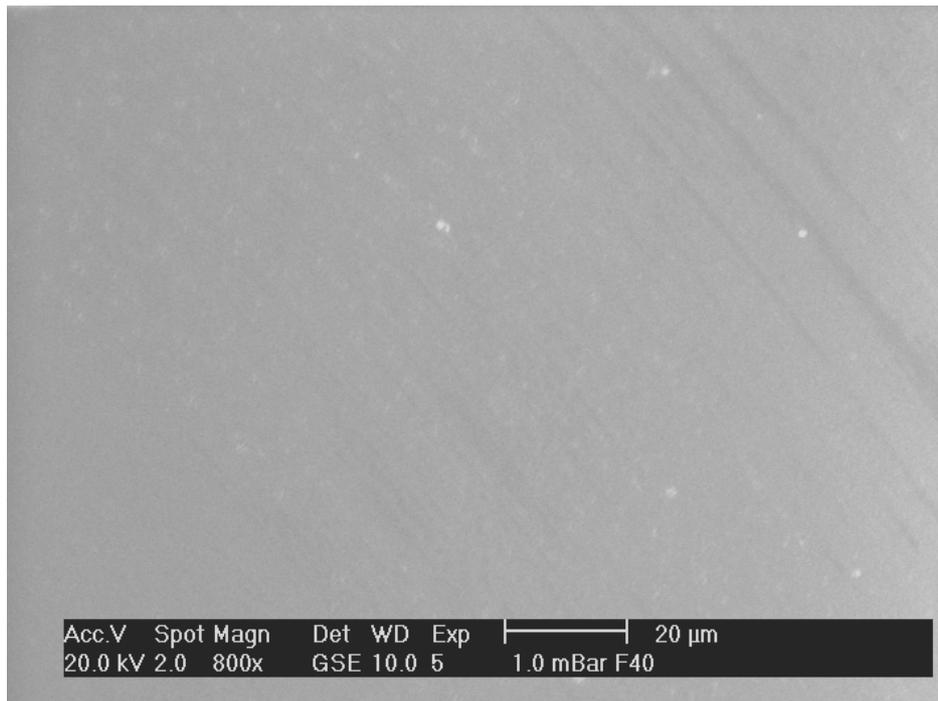


a) F10ABS témoin

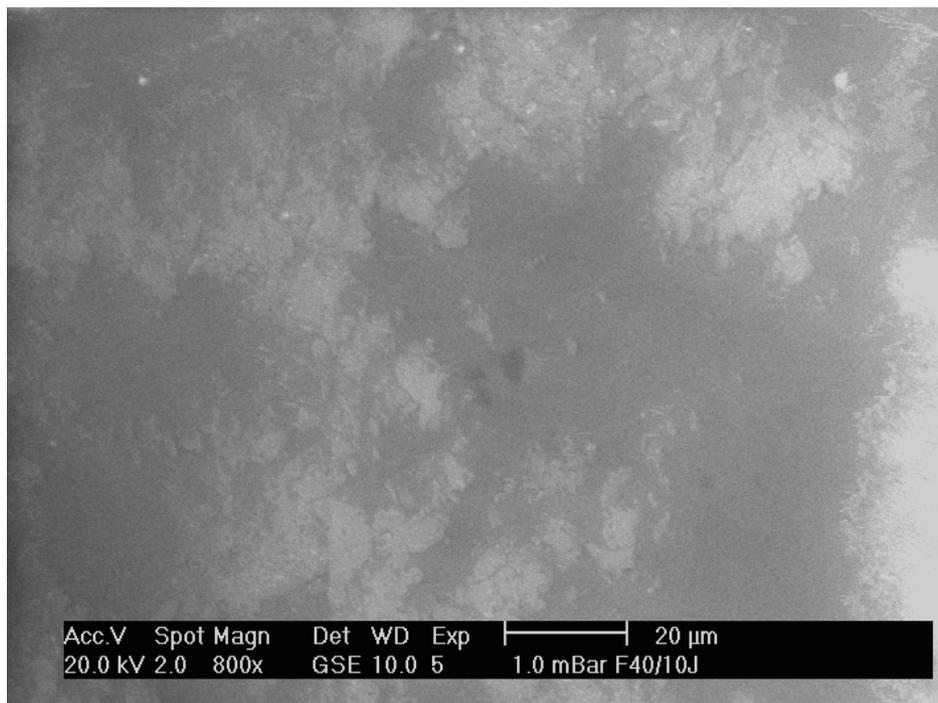


b) F10ABS après 10 jours de contact avec l'éthanol aqueux

Figure VI.10 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10ABS ayant été en contact avec l'éthanol aqueux

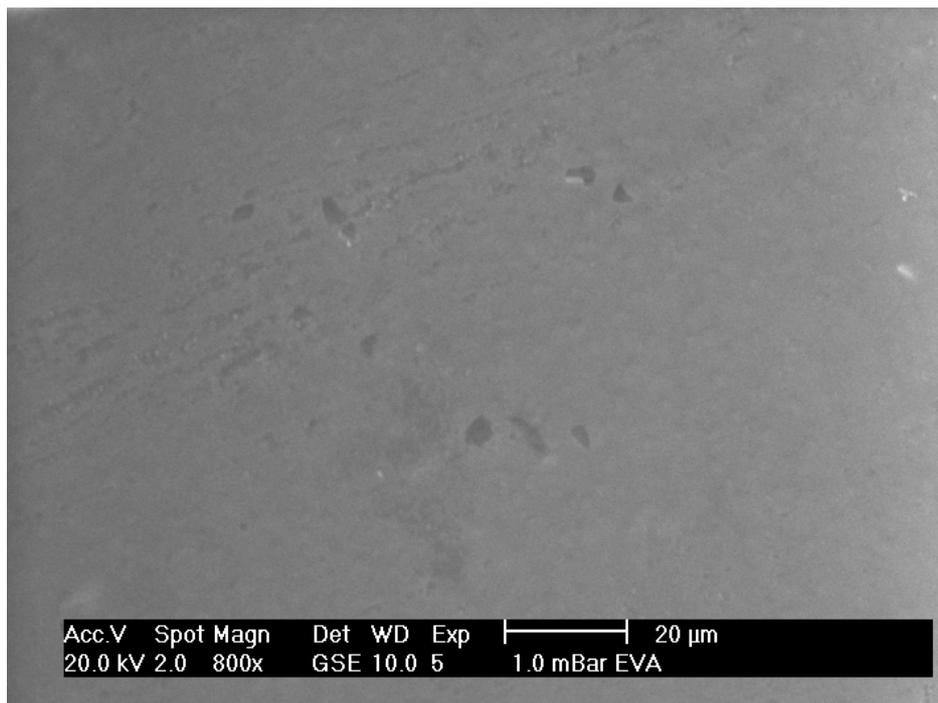


a) F40DOP témoin

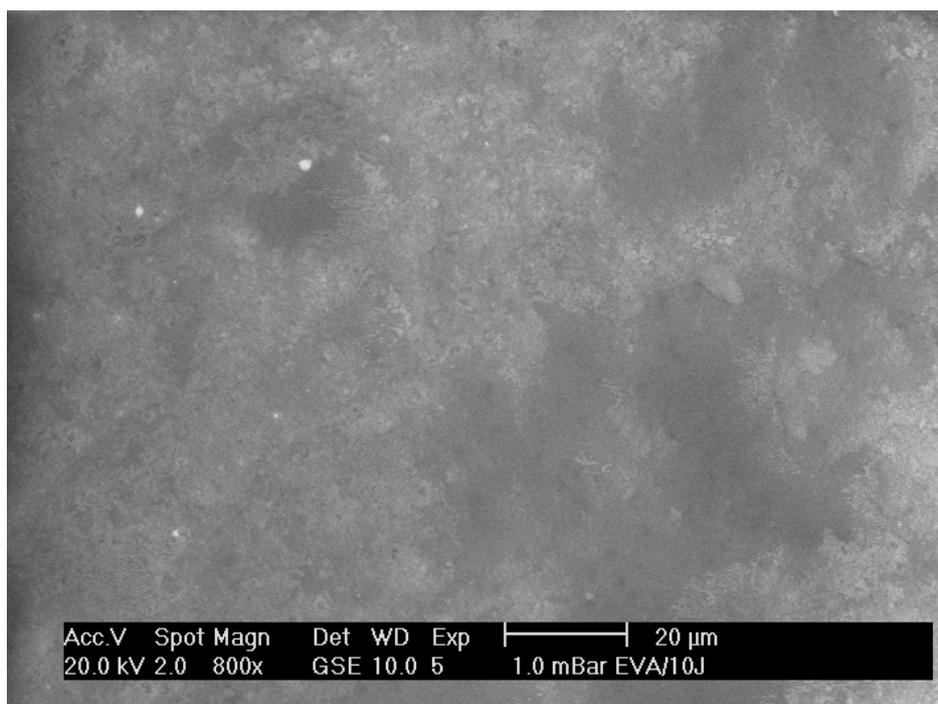


b) F40DOP après 10 jours de contact avec l'huile d'olive brute

Figure VI.11 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F40DOP ayant été en contact avec l'huile d'olive brute

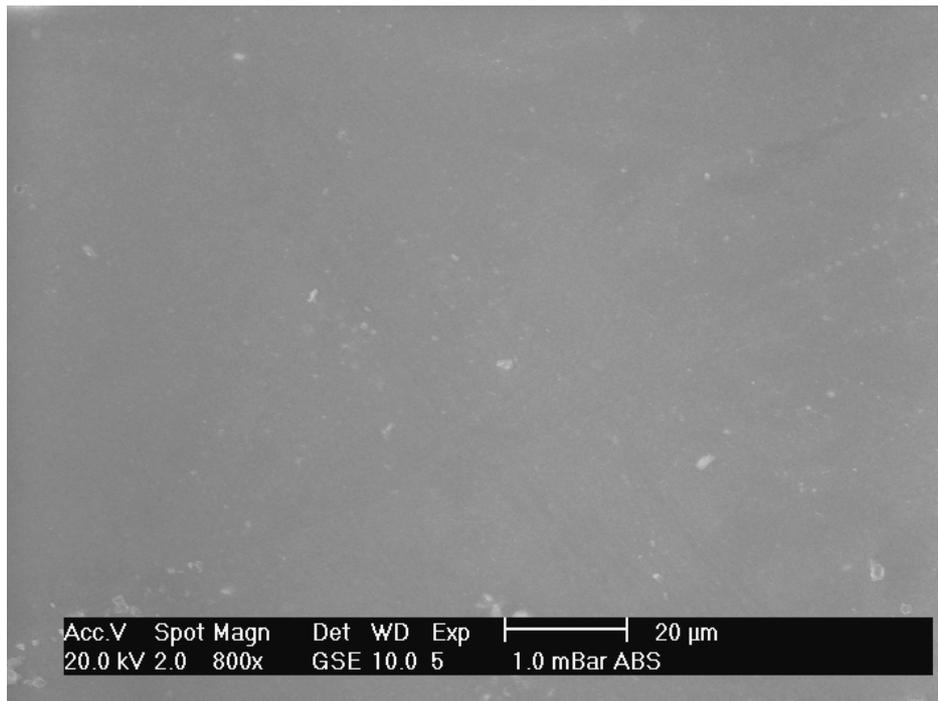


a) F10EVA témoin

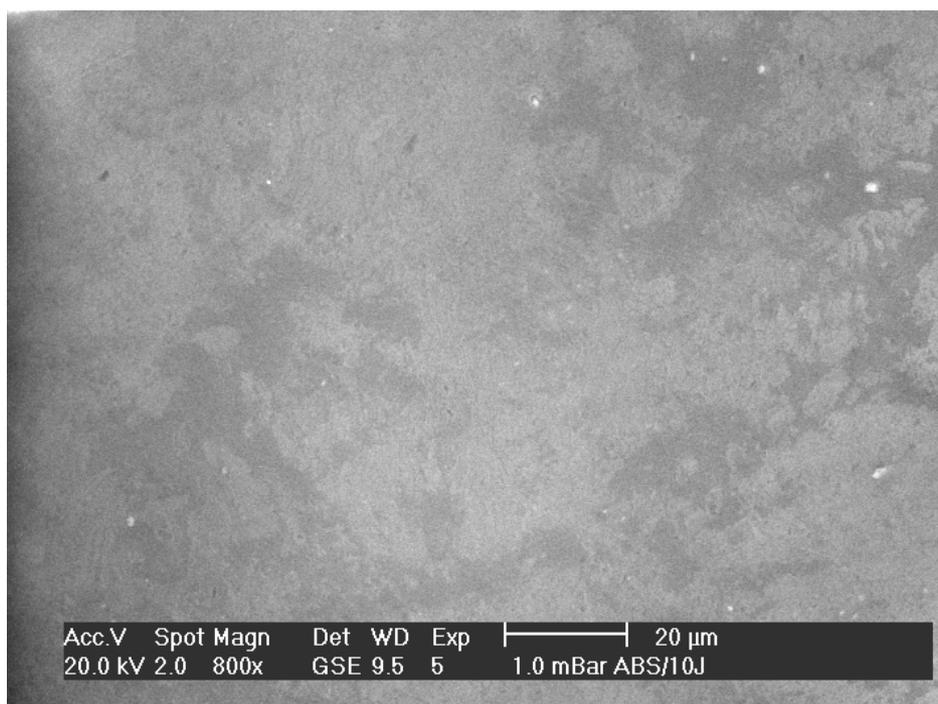


b) F10EVA après 10 jours de contact avec l'huile d'olive brute

Figure VI.12: Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10EVA ayant été en contact avec l'huile d'olive brute



a) F10ABS témoin



b) F10ABS après 10 jours de contact avec l'huile d'olive brute

Figure VI.13 : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F10ABS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute

VI.6. Conclusion :

Le suivi de l'évolution de l'indice de peroxyde dans le milieu simulateur gras a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les pastilles de PVC et l'huile d'olive brute.

En effet, l'augmentation progressive des indices de peroxyde des échantillons d'huile d'olive brute mis en contact avec les pastilles des trois formulations étudiées donne une preuve indirecte sur la migration de l'huile de tournesol époxydée.

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que le phénomène de migration de certains additifs a bien eu lieu, et ce dans les deux milieux simulateurs, et pour les trois formulations étudiées. Ce phénomène dépend de la nature du milieu simulateur. En effet, dans le cas de l'huile d'olive brute, il y a migration des additifs vers le milieu simulateur, alors que, dans le cas de l'éthanol, c'est la pénétration du liquide dans les pastilles de PVC qui l'emporte. Les interactions entre les pastilles de PVC et les milieux sont plus importantes dans le cas de l'huile d'olive brute pour les trois formulations considérées.

L'étude morphologique des pastilles de PVC vient appuyer les résultats obtenus en prouvant la diffusion de certains additifs vers les milieux simulateurs. Cette diffusion est d'autant plus importante dans les pastilles F40DOP.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que le phénomène de migration est plus important dans le cas de la formulation F40DOP que dans les formulations F10EVA, F10ABS où les plastifiants permanents ont été ajoutés. Ce qui montre que l'approche étudiée qui consiste en un remplacement partiel du plastifiant DOP par des plastifiants permanents EVA, ABS est efficace pour diminuer la contamination à partir des emballages en PVC.

CHAPITRE VII :

Etude de la migration basée sur
les résultats des analyses
spectroscopiques

VII.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du phénomène de migration globale ou spécifique à l'aide des techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

VII.2. Analyse de la migration par spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur de cinq métaux : Zn, Pb, Ca, Cd, Mg dans les liquides simulateurs, les additifs, les trois formulations utilisées et les pastilles d'essais de migration du 3^{ème}, 7^{ème}, 12^{ème} jour. Les courbes d'étalonnage des différents métaux analysés sont représentées en annexe 4.

VII.2.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés

Les teneurs en métaux des différents additifs entrant dans la composition des trois formulations utilisées pour cette étude, ainsi que dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15% sont regroupées dans le tableau VII.1.

Tableau VII.1 : Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Huile d'olive brute	0,074	0,046	2,558	0,106	<0,001
Ethanol aqueux 15%	<0,001	<0,001	-----	<0,001	<0,001
Di-octyl-phtalate (DOP)	0,124	0,286	3,074	0,090	<0,001
Huile de tournesol époxydée (HTE)	0,168	0,228	3,222	0,038	35,00
Complexe Zn, Ca	43,800	0,592	107,9	<0,001	4,36
Acide stéarique	0,134	0,340	2,974	0,072	1,49
Ethylène-acétate de vinyle (EVA)	0,122	<0,001	4,690	0,018	<0,001
acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)	0,100	<0,001	5,730	0,014	<0,001

De ce tableau, il ressort que :

- **Concernant les milieux simulateurs**

- L'huile d'olive brute contient quatre des métaux analysés, à savoir le Zn, le Pb, le Ca, le Cd, en faibles quantités, ce qui peut être d'origine naturelle ou du au processus d'extraction de l'huile (huilerie traditionnelle). En revanche, elle ne contient pas de traces de Mg.

Il est à noter que la teneur de l'huile d'olive brute en plomb est assez élevée, ce qui peut être du à une contamination lors du processus d'extraction. Néanmoins, elle reste inférieure à la limite maximale autorisée : 0,1 mg de Pb/Kg d'huile [76].

- L'éthanol aqueux ne contient aucun des cinq métaux analysés.

- **Concernant les additifs**

- Les additifs utilisés contiennent les quatre métaux dosés, à savoir Zn, Pb, Ca, Cd, ce qui est du soit à leur processus de fabrication, soit au fait que certains d'entre eux entrent directement dans leur composition chimique, par exemple le complexe de Ca et Zn.
- Le Mg, quant à lui, a été détecté dans le stabilisant thermique HTE, dans l'acide stéarique et dans le complexe Zn, Ca.

- **Concernant les plastifiants permanents :**

- Les plastifiants permanents ABS, EVA contiennent trois métaux analysés le Zn, le Ca et le Cd en faibles quantités.
- En revanche, le Pb et le Mg n'ont pas été détectés dans les deux plastifiants permanents.

VII.2.2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles lors des essais de migration

Les teneurs en métaux des pastilles des trois formulations étudiées, prélevées de l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux lors des 0j (Témoin) ,3^{ème}, 7^{ème} et 12^{ème} jours ont été déterminées.

➤ Formulation F40DOP

Le tableau VII.2 représente la variation de la concentration résiduelle des métaux lourds des pastilles de la formulation F40DOP après contact avec les deux milieux simulateurs utilisés.

Tableau VII.2 : Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F40DOP.

a : Cas de l'huile d'olive brute.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Témoin 0j	0,300	0,247	19,128	0,178	25,530
3 ^{ème} j	0,204	0,193	16,974	0,102	23,741
7 ^{ème} j	0,144	0,101	14,610	0,092	21,068
12 ^{ème} j	0,138	0,062	14,138	0,092	20,121

b : Cas de l'éthanol aqueux à 15%.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Témoin 0j	0,300	0,247	19,128	0,178	25,530
3 ^{ème} j	0,236	0,159	18,028	0,142	25,390
7 ^{ème} j	0,206	0,041	17,112	0,118	24,943
12 ^{ème} j	0,174	<0,001	16,144	0,122	22,792

➤ **Formulation F10EVA**

Le tableau VII.3 représente la variation de la concentration résiduelle des métaux lourds des pastilles de la formulation F10EVA après contact avec les deux milieux simulateurs utilisés.

Tableau VII.3 : Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F10EVA.

a : Cas de l'huile d'olive brute.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Témoin 0j	0,318	0,297	27,020	0,104	26,128
3 ^{ème} j	0,276	0,130	25,700	0,070	24,220
7 ^{ème} j	0,236	0,129	25,080	0,070	24,532
12 ^{ème} j	0,160	0,124	23,640	0,068	23,443

b : Cas de l'éthanol aqueux à 15%.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Témoin 0j	0,318	0,297	27,02	0,104	26,128
3 ^{ème} j	0,316	0,041	26,42	0,103	25,123
7 ^{ème} j	0,196	0,013	26,34	0,086	25,309
12 ^{ème} j	0,194	< 0,001	25,58	0,08	24,445

➤ **Formulation F10ABS**

Le tableau VII.4 représente la variation de la concentration résiduelle des métaux lourds des pastilles de la formulation F10ABS après contact avec les deux milieux simulateurs utilisés.

Tableau VII.4 : Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F10ABS.

a : Cas de l'huile d'olive brute.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Témoin 0j	0,356	0,146	22,16	0,09	25,620
3 ^{ème} j	0,346	0,129	19,154	0,09	25,120
7 ^{ème} j	0,238	0,126	18,334	0,08	24,300
12 ^{ème} j	0,205	0,012	18,630	0,062	23,591

b : Cas de l'éthanol aqueux à 15%.

Teneurs (mg/l)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Témoin 0j	0,356	0,146	22,16	0,09	25,620
3 ^{ème} j	0,314	0,013	21,66	0,086	23,992
7 ^{ème} j	0,252	0,010	20,72	0,078	24,923
12 ^{ème} j	0,246	<0,001	20,68	0,072	24,555

L'ensemble des résultats des tableaux VII.2, VII.3, VII.4 montrent une diminution de la teneur en métaux en fonction du temps de contact. Ce qui indique qu'une migration de certains additifs contenant ces métaux a eu lieu des pastilles en PVC vers les deux milieux simulateurs.

La présence de ces métaux, même à l'état de traces, peut avoir d'importantes conséquences sur la stabilité des produits (aliments) en accélérant l'auto-oxydation (métaux pro-oxydants tels que le zinc), mais aussi de graves conséquences sur la santé du fait de leur toxicité dans le cas du plomb et du cadmium en particulier [32].

D'une manière générale, ces tableaux permettent d'aboutir aux observations suivantes :

- Les teneurs en Zn, Pb, Ca, Cd, Mg dans les pastilles prélevées au cours des essais de migration sont inférieures à celles contenues dans les pastilles témoins n'ayant pas subi d'essais de migration et ceci pour les trois formulations.
On observe aussi une diminution de ces teneurs dans les pastilles prélevées lors des essais en fonction du temps de contact. Ce qui indique donc qu'il y a eu migration de certains additifs contenant ces métaux lourds vers les milieux simulateurs.

- La diminution des teneurs en métaux lourds dans les cas de la formulation F40DOP est plus importante que dans le cas de la formulation F10EVA, qui à son tour est supérieure à celle observée dans le cas de la formulation F10ABS et ce dans les deux milieux simulateurs.

L'incorporation des plastifiants permanents augmente les interactions entre les chaînes de polymères et diminue par conséquent le volume libre. Ce processus étant défavorable à la diffusion, il conduit à une diminution de la migration globale des additifs.

- On remarque aussi d'une manière assez globale que les teneurs en métaux dans les pastilles prélevées dans l'HOB diminuent d'une manière plus importante que dans le milieu simulateur aqueux, ce qui confirme que la migration est plus importante dans le cas du milieu simulateur gras HOB.

Néanmoins, on remarque dans le cas du plomb que la diminution des teneurs en métaux est plus importante dans l'éthanol, ce qui peut être dû au fait que l'huile d'olive brute utilisée contenait des quantités en plomb plus élevées, une absorption du plomb par la pastille est donc possible.

- Les résultats de la SAA viennent conforter ceux obtenus lors de l'évaluation de la variation de masse et de l'évolution de l'indice de peroxyde, et confirmer l'efficacité de l'incorporation des plastifiants permanents ABS et EVA pour réduire le phénomène de migration.

VII.3. Analyse de la migration par spectroscopie Infrarouge

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

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

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge global représente la somme des spectres des différents constituants. L'interprétation se fait par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier [77].

Pour l'analyse des spectres des échantillons de PVC en contact avec les deux milieux simulateurs, on se base sur quelques bandes caractéristiques des additifs utilisés dans les trois formulations. La comparaison des spectres de la résine de PVC et des formulations étudiées (F40DOP, F10EVA, F10ABS) permet de déterminer ces bandes.

Les spectres infrarouges de la résine de PVC et tous les additifs sont donnés en annexe 3. La figure VII.1 représente la superposition des spectres infra rouges de la résine de PVC et des formulations étudiées.

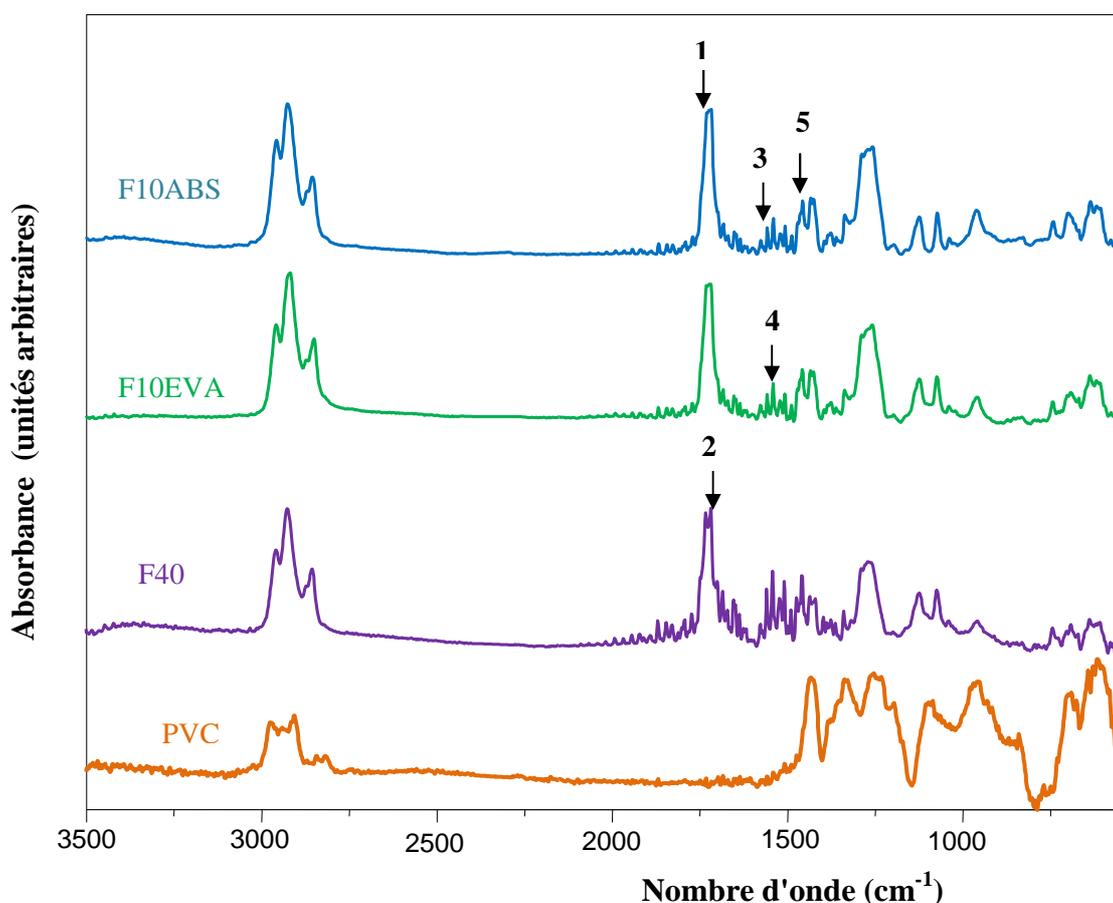


Figure VII.1: Spectres infrarouges de la résine PVC et des formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS.

En comparant le spectre du PVC seul avec ceux des trois formulations F40DOP, F10EVA et F10ABS, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau VII.5 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans les trois spectres des formulations F40, F10EVA et F10ABS et absentes dans celui du PVC seul.

Tableau VII.5 : Bandes caractéristiques dues aux additifs

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupements caractéristiques	Mode de vibration	Additifs
1	1731	C=O (ester)	Elongation	HTE, EVA
2	1719	C=O (ester)	Elongation	DOP
3	1557	COO (ester)	Elongation	Complexe Zn, Ca
4	1541	CO ₂ ⁻ (Sel d'acide carboxylique)	Elongation	Complexe Zn, Ca
5	1457	-CH ₂ - (méthyle, méthylène)	Déformation	Complexe Zn, Ca/ DOP/ HTE/EVA/ABS/acide stéarique

VII.3.2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides :

Selon les phénomènes d'interaction ayant lieu, on aura une modification de l'intensité des bandes caractéristiques. Une augmentation dans l'intensité correspondrait à une absorption du liquide par les éprouvettes de PVC. Et inversement une diminution d'intensité correspondrait à une migration d'un ou plusieurs constituants.

La comparaison des spectres infrarouges permet une étude qualitative et semi- quantitative du phénomène de migration en identifiant les différentes bandes caractéristiques correspondantes aux additifs ainsi que leurs intensités.

Les figures VII.2, VII.3 et VII.4 illustrent, la superposition des spectres infrarouges des pastilles des formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 40°C pendant 12 jours, 9 jours, 6 jours et 3 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

La bande à 1426 cm^{-1} est présente dans les spectres des trois formulations ainsi que dans la résine de PVC, elle correspond à la liaison CH₂ dans le PVC [37].

Elle est donc prise comme référence pour le calcul des rapports d'absorbances pour l'estimation semi-quantitative de la migration des additifs.

Les rapports calculés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 0 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours sont :

A 1731/A 1426 : Etude de la migration de l'HTE.

A 1719/A 1426 : Etude de la migration du DOP.

A 1557/A 1426 : Etude de la migration du complexe Ca, Zn.

A 1541/A 1426 : Etude de la migration du complexe Ca, Zn.

A 1457/A 1426 : Etude de la migration de l'HTE, du complexe Ca, Zn, du DOP.

L'étude des rapports d'absorbance A1731/A1426, A1719/1426, A1557/1426, A1541/A1426 renseigne sur la migration spécifique de HTE, DOP, Complexe Zn, Ca. Le rapport A1457/1426 quant à lui permet d'étudier la migration globale de tous les additifs.

Les figures VII.5 à VII.9 illustrent, les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en jours) avec les deux milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C pour les trois formulations étudiées.

En observant ces figures, on remarque que les rapports d'absorbances diminuent en fonction du temps et ce pour les trois formulations étudiées et pour les deux milieux simulateurs. Ce qui indique qu'il y eu migration des additifs HTE, DOP, complexe Zn, Ca.

Ces figures montrent aussi clairement que les rapports d'absorbances calculés dans le cas de la formulation F40DOP sont inférieurs à ceux des formulations F10EVA et F10ABS.

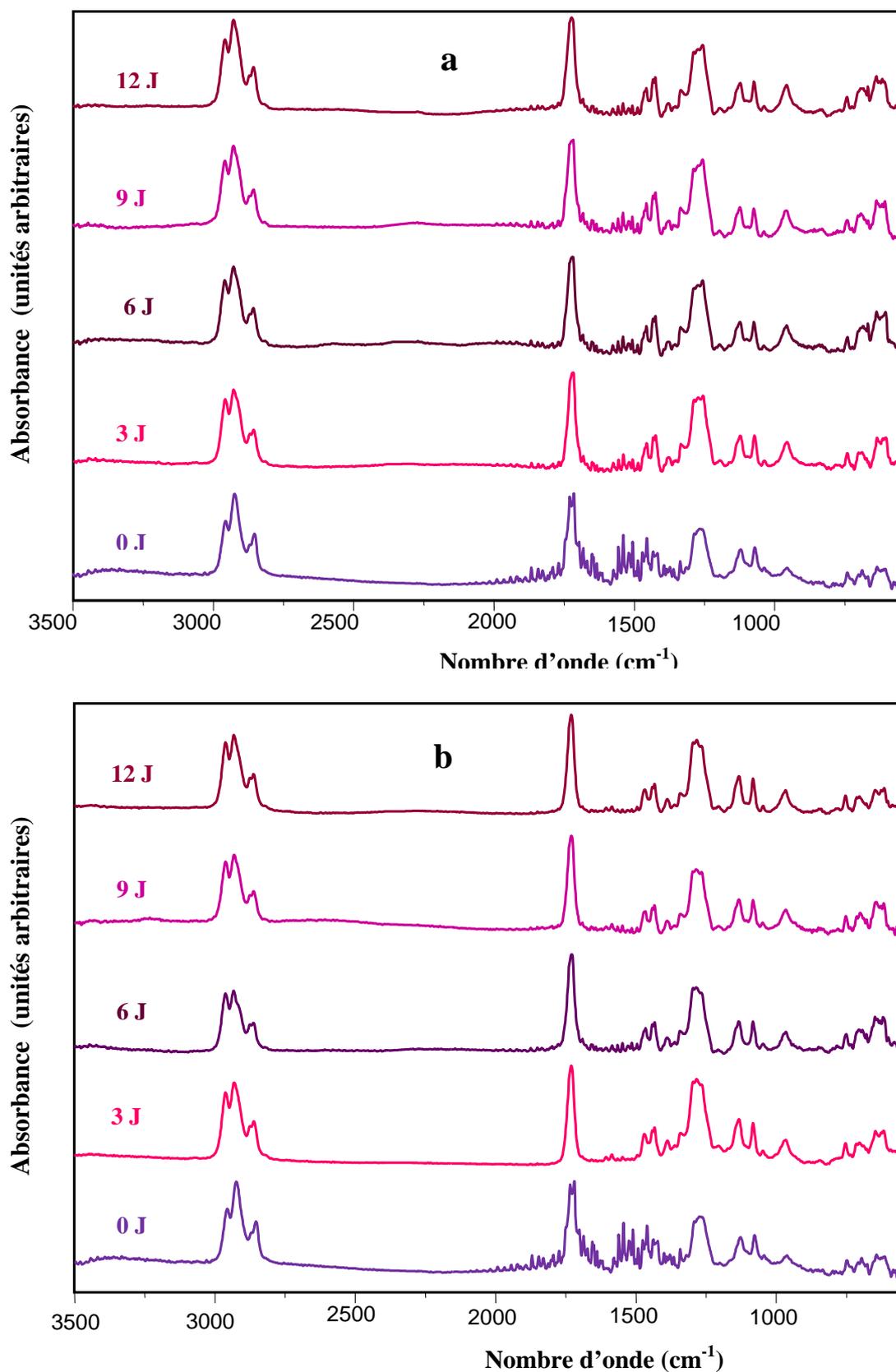


Figure VII.2 : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F40 ayant subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

a- Milieu simulateur : Huile d'Olive Brute.

b- Milieu simulateur : Ethanol aqueux.

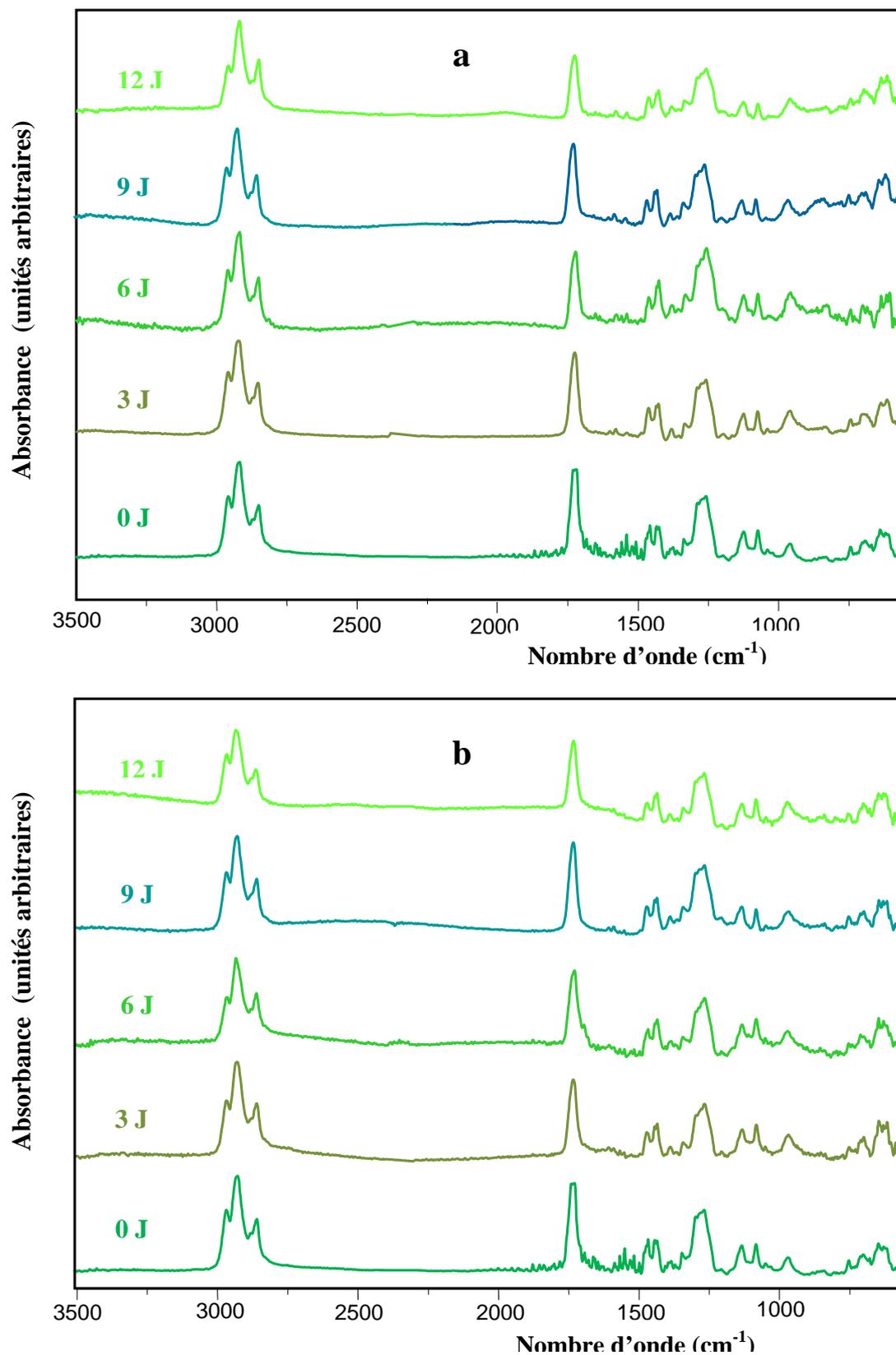


Figure VII.3 : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F10EVA ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

- a-** Milieu simulateur : Huile d'Olive Brute
- b-** Milieu simulateur : Ethanol aqueux

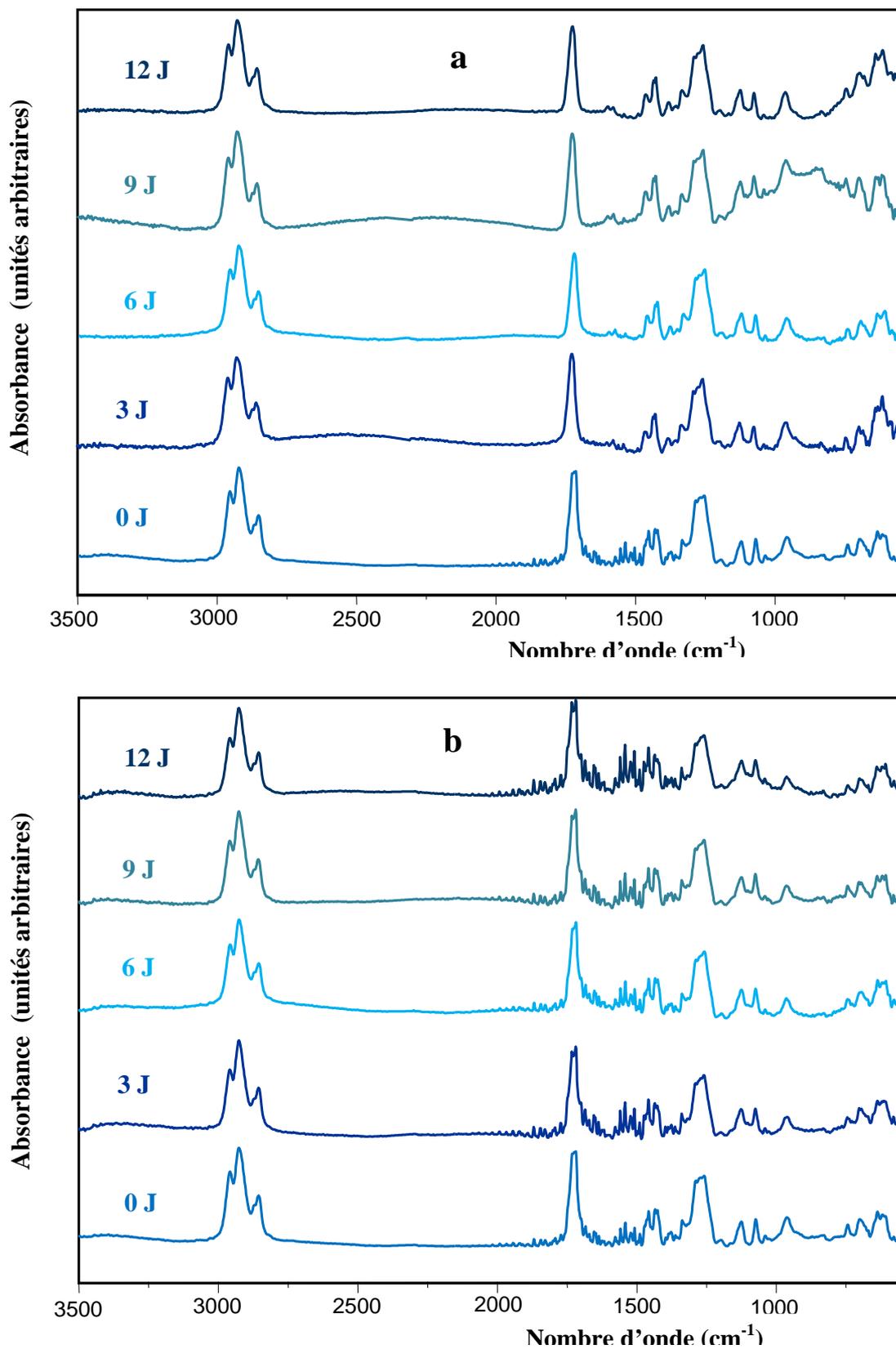


Figure VII.4 : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F10ABS ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

a- Milieu simulateur : Huile d'Olive Brute.

b- Milieu simulateur : Ethanol aqueux.

Le plastifiant DOP incorporé au polymère détruit partiellement les interactions entre les chaînes de PVC, responsables de la cohésion du matériau et contribue à changer les propriétés du PVC. La cohésion ainsi réduite et l'existence d'un gradient de concentration induisent une diffusion des additifs de la pastille en PVC (milieu concentré) vers le milieu simulateur.

A l'échelle moléculaire, le remplacement partiel du DOP par les plastifiants permanents augmente la cohésion entre les chaînes des deux polymères diminuant ainsi le volume libre, ce qui est défavorable à la diffusion et entraîne donc une diminution de la migration spécifique des additifs.

D'autre part, les rapports d'absorbances calculés sont plus élevés dans le cas de la formulation F10ABS que dans celui de la formulation F10EVA. L'addition de l'ABS qui est un terpolymère augmenterait d'avantage la cohésion au sein de la molécule de PVC que dans le cas de l'EVA qui est un copolymère, et donc la migration des additifs y serait moins importante.

Cependant, la compatibilité entre le PVC et les différents additifs joue aussi un rôle dans le phénomène de migration.

De ce fait, les deux plastifiants permanents EVA, ABS peuvent substituer partiellement ou totalement le plastifiant DOP, car ces derniers présentent une bonne compatibilité avec le PVC, ils permettent donc de conserver les propriétés du PVC tout en réduisant le phénomène de migration.

Par ailleurs, le copolymère EVA ajouté au PVC permet d'améliorer les propriétés thermiques du PVC. Le terpolymère ABS présente une bonne action plastifiante et une excellente résistance à l'exsudation et à l'extraction [78].

Globalement, on remarque que les rapports d'absorbances sont moins élevés dans le cas du milieu simulateur huile d'olive brute que dans l'éthanol aqueux, ce qui indique que la migration y est plus importante. Ceci s'explique par le fait que la plupart des additifs sont lipophiles, ils migrent mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [1].

Il ressort de cette partie que le remplacement partiel du plastifiant ordinairement utilisé DOP, par les plastifiants permanents EVA et ABS permet de diminuer la migration du DOP et des autres additifs.

Tout ceci vient confirmer les résultats obtenus lors de l'estimation de la migration par l'étude du taux de la variation de masse et par la SAA.

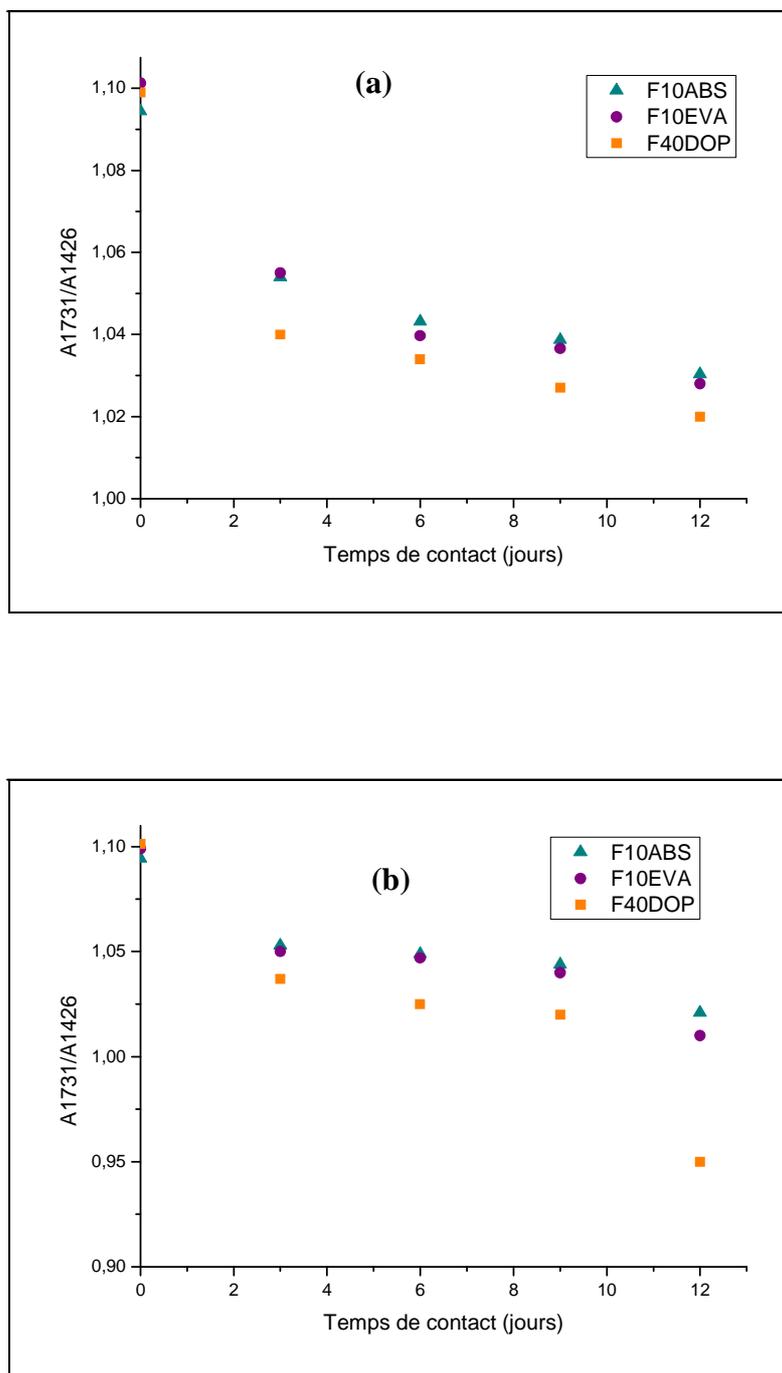


Figure VII.5 : Variation du rapport d'absorbances A1731/A1426 en fonction du temps de contact.

a-Ethanol aqueux

b-Huile d'olive brute

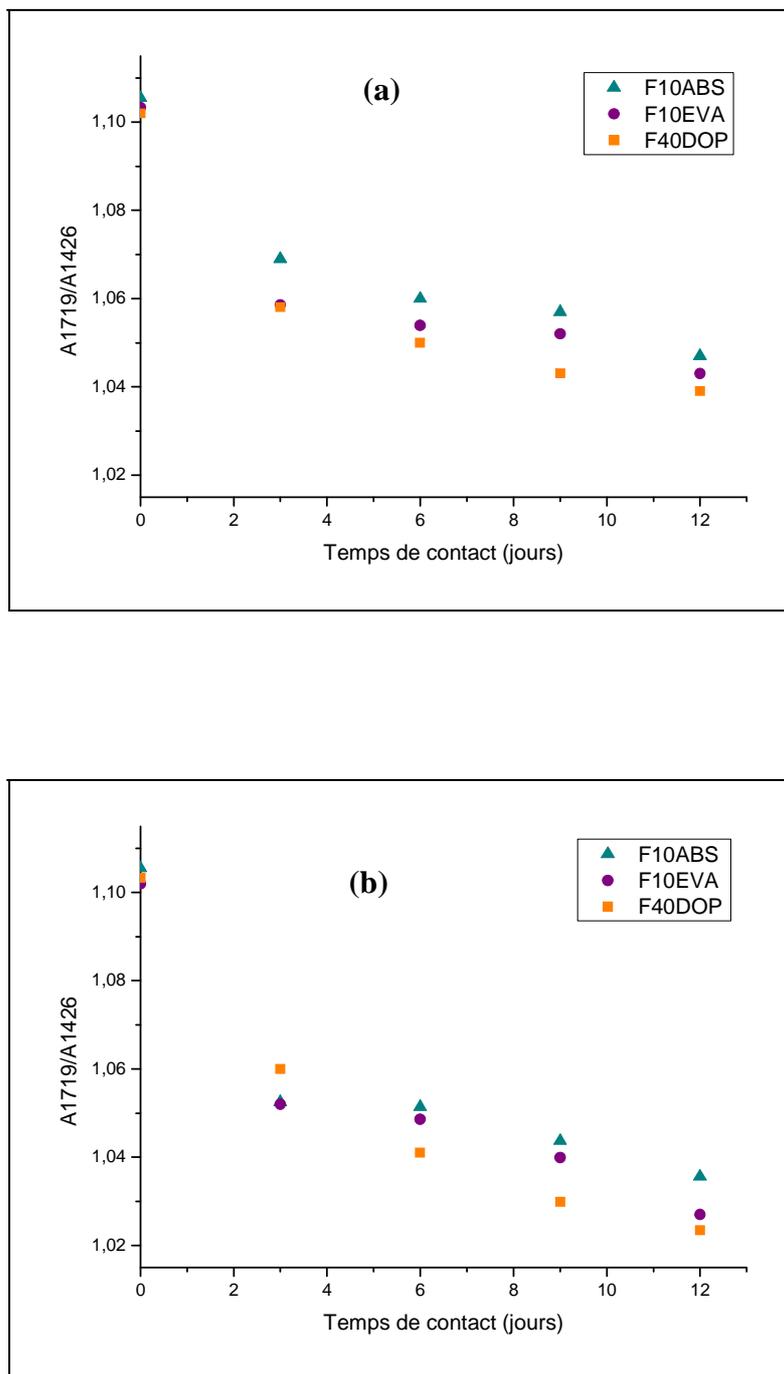


Figure VII.6 : Variation du rapport d'absorbances A1719/A1426 en fonction du temps de contact.

a-Ethanol aqueux

b-Huile d'olive brute

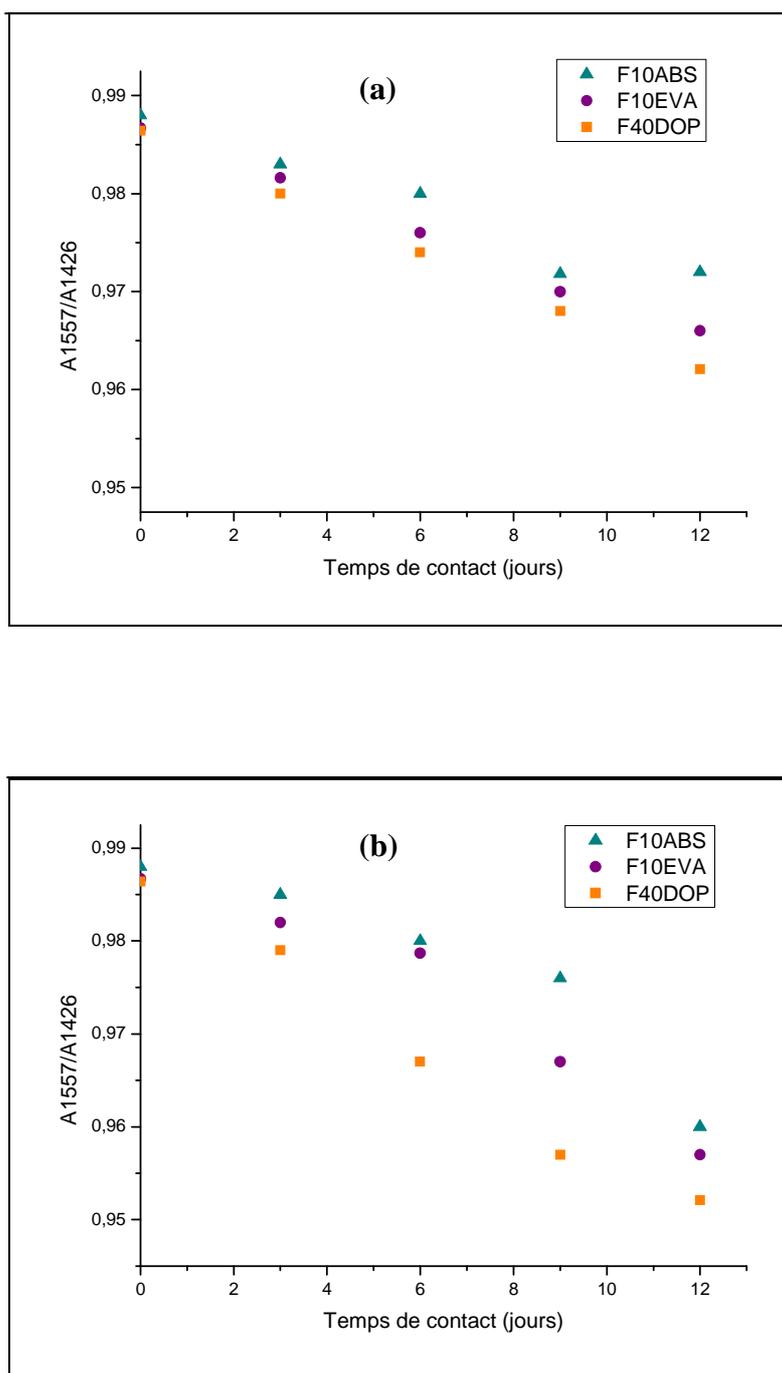


Figure VII.7 : Variation du rapport d'absorbances A1557/A1426 en fonction du temps de contact.

a-Ethanol aqueux

b-Huile d'olive brute

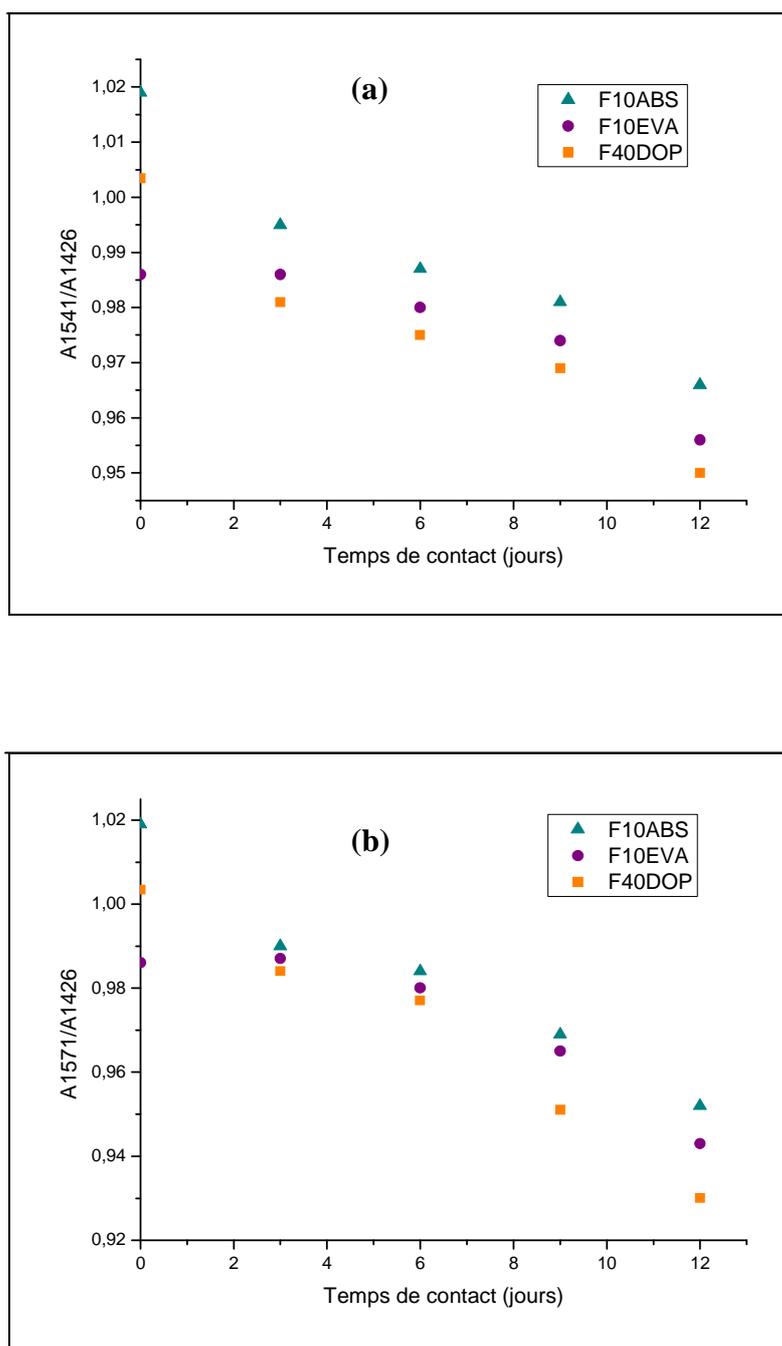


Figure VII.8 : Variation du rapport d'absorbances A1541/A1426 en fonction du temps de contact.

a-Ethanol aqueux

b-Huile d'olive brute

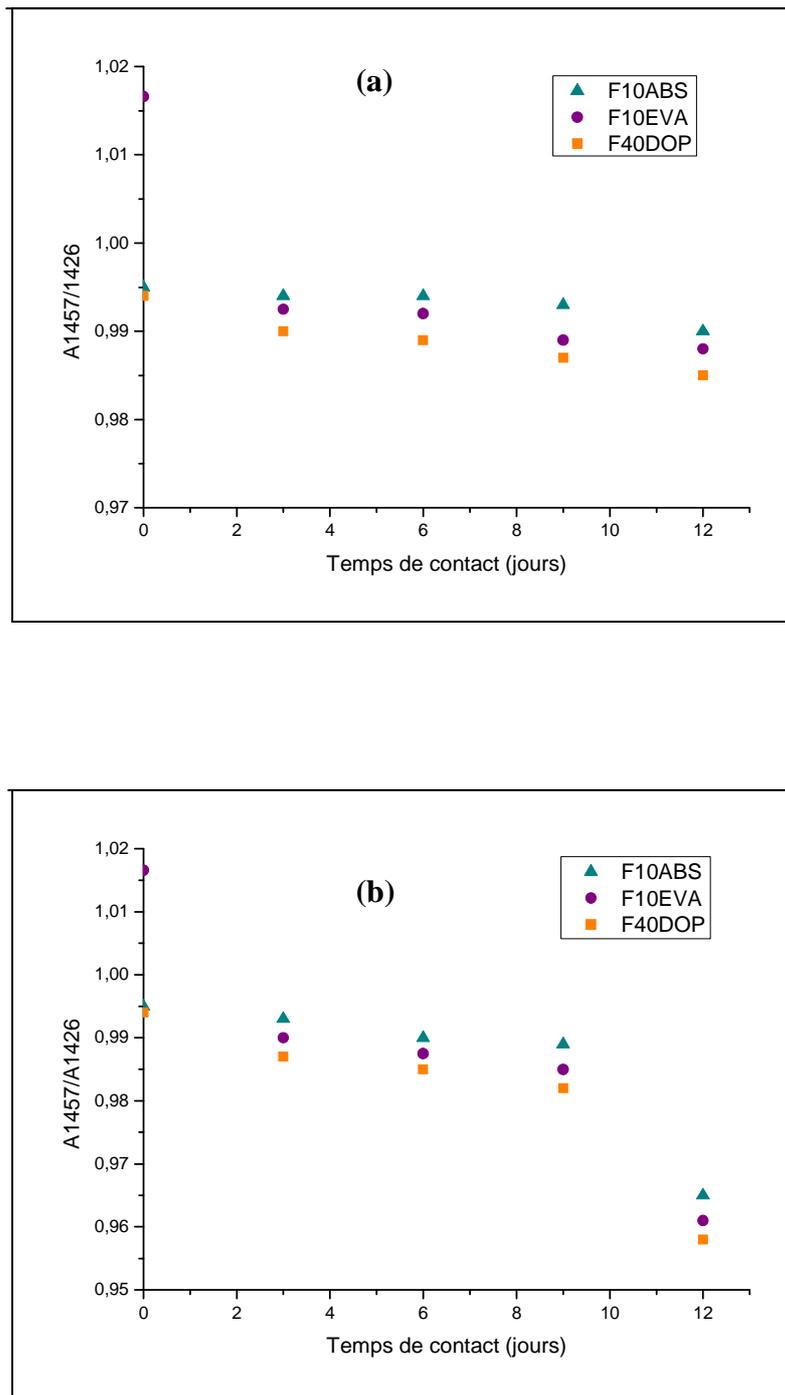


Figure VII.9 : Variation du rapport d'absorbance A_{1457}/A_{1426} en fonction du temps de contact.

a-Ethanol aqueux

b-Huile d'olive brute

VII.4. Analyse de la migration spécifique par CG/SM

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est appliquée dans le but d'étudier la migration spécifique du DOP et de l'HTE à partir des pastilles de PVC ayant été en contact avec les milieux simulateurs.

Les échantillons préparés par précipitation n'ont pu être analysés par CG/SM pour des raisons techniques. En effet, il existe une certaine incompatibilité de l'appareillage avec les phtalates utilisés comme plastifiants qui risquent de colmater la colonne chromatographique voire d'endommager la source d'ions du spectromètre de masse (selon l'ingénieur responsable de la CG/SM de Perkin Elmer).

Cependant, on peut proposer les étapes de décomposition du DOP et ce en se basant sur les chromatogrammes obtenus lors de travaux précédents [32].

Le chromatogramme ainsi que le spectre de masse de la pastille de la formulation F40DOP sont représentés dans la figure VII.10.

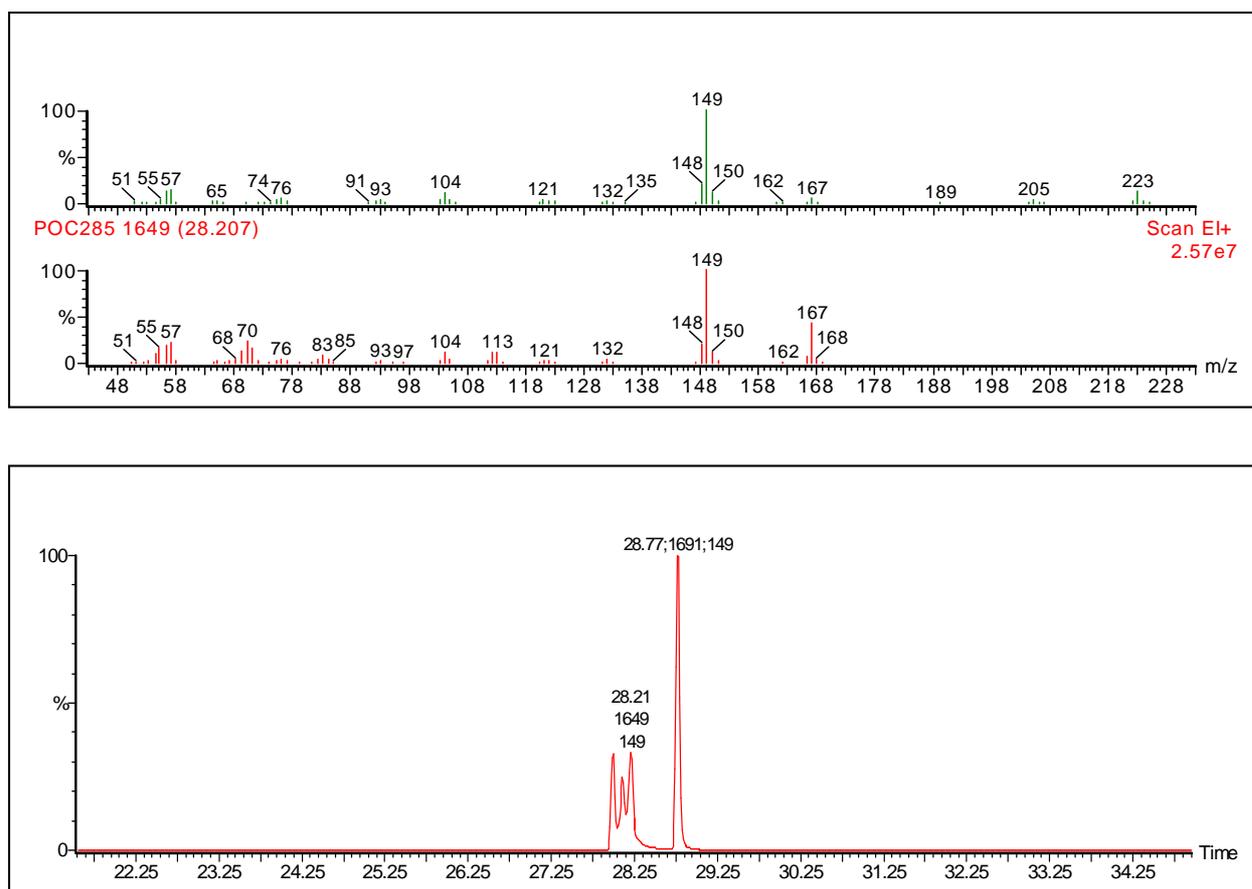


Figure VII.10 : Produit d'extraction de la pastille de PVC témoin de F40DOP

- a- Fragmentation du pic
- b- Chromatogramme du pic

L'étude du spectre de masse des échantillons révèle la présence d'un pic de base à $m/z = 149$ caractéristique selon les données bibliographiques comme étant celui du DOP [79].

L'exploitation des pics SM, nous permet de proposer les différentes étapes de décomposition du DOP, qui sont représentées par la figure VII.11 [79].

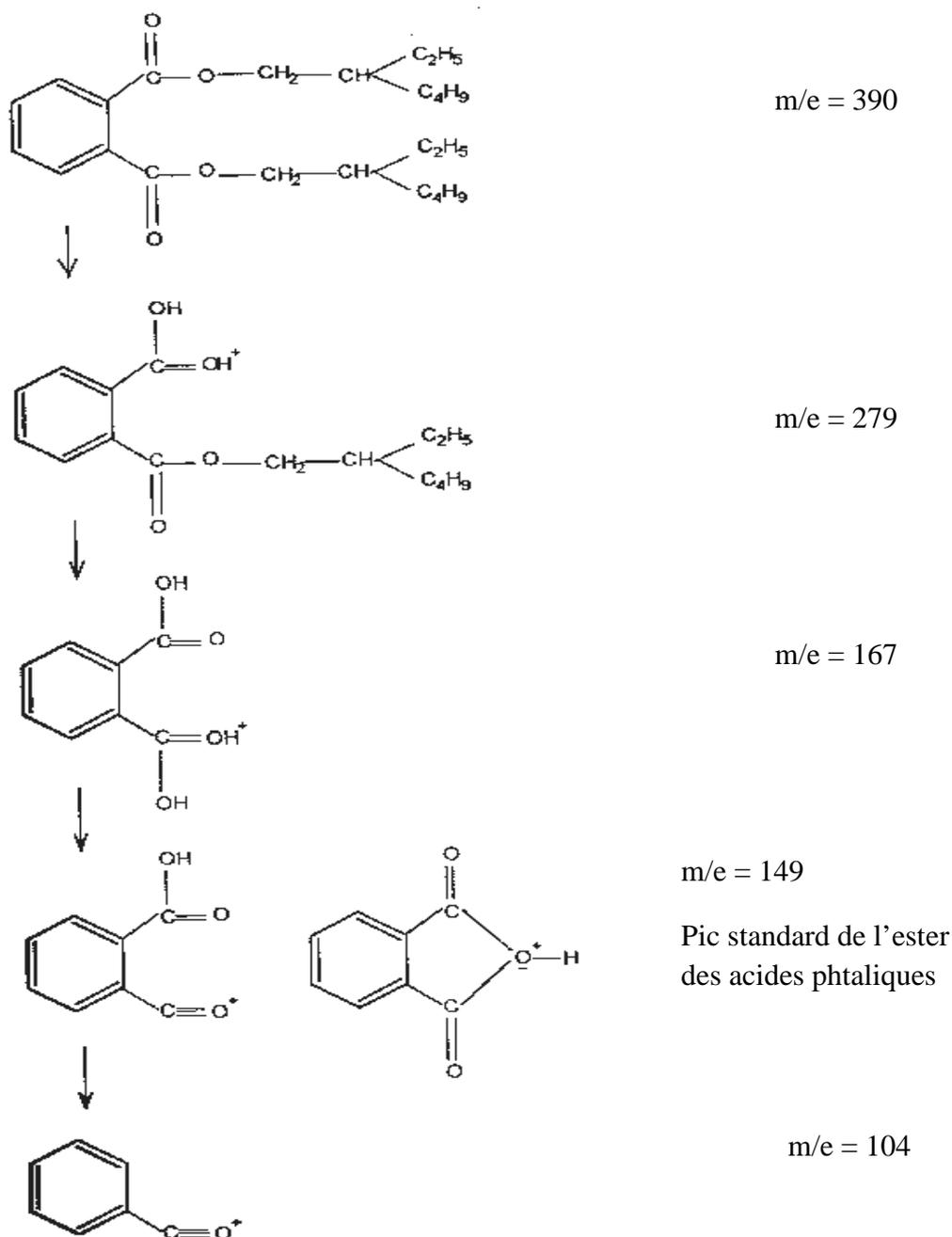


Figure VII.11 : Décomposition du DOP [79].

VII.5. Conclusion

La SAA a permis de suivre la variation de la concentration résiduelle des métaux lourds, contenus dans les additifs présents dans les pastilles de PVC.

L'analyse IRTF a permis de mettre en évidence la migration du DOP, de l'HTE et du complexe Ca, Zn grâce à une étude qualitative et semi-quantitative basée sur la variation des rapports d'absorbances.

Les résultats de la SAA et de l'IRTF viennent conforter ceux obtenus lors de l'étude de la migration basée sur la variation de masse et l'indice de peroxyde.

En effet, le phénomène de migration est plus important dans la formulation F40DOP sans addition de plastifiants permanents, et dans le cas de l'huile d'olive brute.

Enfin, la CG/SM n'a pu être appliquée à l'étude de la migration spécifique du DOP et de l'HTE pour des raisons techniques.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans l'industrie alimentaire, l'emballage est au centre de nombreuses discussions en ce qui a trait tant à son impact environnemental qu'à ses propriétés barrières, à son interactivité avec le consommateur ou aux risques de contamination du contenu. Les matériaux d'emballage doivent, en effet, à la fois protéger et conserver le contenu emballé, en constituant une barrière inerte entre l'aliment et l'environnement extérieur. Cependant, de nombreuses substances volontairement incorporées dans les emballages sont susceptibles de migrer vers l'aliment affectant ainsi les propriétés mécaniques du plastique et entraînant des modifications des denrées alimentaires les rendant nocives pour la santé dans certaines circonstances.

Dans ce contexte, le présent travail tend à développer une approche visant à réduire les interactions contenu-contenant, en remplaçant partiellement le plastifiant ordinairement utilisé (DOP) par des plastifiants permanents qui sont : Un copolymère EVA et un terpolymère ABS.

Pour se faire, les essais de migration ont porté sur trois formulations souples (F40DOP, F10AEVA, F10ABS), en contact avec deux milieux simulateurs, à savoir, l'éthanol aqueux et l'huile d'olive brute, sur une durée de 12 jours avec agitation, à une température de 40°C.

L'étude du phénomène de migration a compris :

- Une étude basée sur la variation de masse des pastilles qui met en évidence le phénomène de migration et éclaire sur le comportement des pastilles de PVC vis-à-vis des milieux simulateurs.
- Une étude basée sur l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute prouvant d'une manière indirecte la migration spécifique de l'HTE.
- Une étude basée sur les résultats des différentes techniques d'analyses à savoir le MEB, la SAA, l'IRTF et la CG/SM qui a permis l'analyse de la migration globale et spécifique des additifs.

L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que le phénomène de migration dépend de la nature du milieu simulateur. En effet, dans le cas du milieu simulateur gras il y a migration des additifs vers ce milieu, alors que, dans le cas du milieu simulateur aqueux, c'est la pénétration du liquide qui l'emporte. De plus, les interactions étudiées sont plus importantes dans le cas de l'huile d'olive brute.

Par ailleurs, c'est les formulations où les plastifiants permanents ont été ajoutés qui présentent des taux de variation de masse les plus faibles, ce qui montre l'efficacité de l'incorporation de ces plastifiants de nature polymérique. Toutefois, les migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm².

Conclusion générale

La constante augmentation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute a montré que la migration du stabilisant thermique HTE a eu lieu d'une manière plus importante dans la formulation plastifiée au DOP seul.

La microscopie électronique à balayage a permis de prouver l'existence d'interactions entre les pastilles de PVC et les milieux simulateurs suite à l'observation de zones de dépression et de l'augmentation de la rugosité des surfaces des échantillons. Ce phénomène est plus marqué dans le cas des échantillons ne contenant aucun plastifiant permanent.

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que le phénomène de migration observé est plus important dans le milieu simulateur gras. Par ailleurs, c'est la formulation où le terpolymère a été incorporé qui a donné les teneurs résiduelles en métaux les plus élevées, cela confirme les résultats obtenus lors du suivi de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive et la variation de masse des pastilles.

L'analyse IRTF a permis de mettre en évidence la migration du DOP et des autres additifs grâce à une estimation semi quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. La diminution des rapports d'absorbances relatifs aux additifs indique clairement leur migration. Les rapports d'absorbances les plus élevés ont été observés dans le cas des échantillons contenant les plastifiants permanents.

Globalement, la présente étude a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les échantillons des formulations considérées et les milieux simulateurs, mais aussi de montrer l'efficacité de l'approche étudiée qui consiste en un remplacement partiel du plastifiant DOP par des plastifiants de nature polymérique.

A partir de là, il serait intéressant d'approfondir l'étude de la migration spécifique du DOP et de l'HTE par CG/SM et de tester la même approche en utilisant d'autres plastifiants permanents.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]: A-M.Riquet, « **L’emballage alimentaire et sécurité du consommateur** », INRA, Paris (1998).
- [2]: T.Roth et A.Kuchen, « **Influence des produits de dégradation des matériaux d’emballage sur les aliments** », Office fédéral de la santé publique, Berne, (2000).
- [3]: M.Rahman, C.S. Brazel, « **The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research to meet new challenges** », Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).
- [4]: L.Castle, J. Mercer, J.Gilbert, « **Migration from plasticized films into foods. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods** », Food additives and contaminants, (2000).
- [5]: S.Brouillet, J.Fugit, « **Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment** », (2009).
- [6] : J.L.Audic, D.Reyx, J.-C.Brosse, F.Poncin-Epaillard, «**Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages à base de PVC** », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 951, PP 201-214, (2000).
- [7] : Projet de recherché N° AE 197/05 intitulé «**Epoxydation de l’huile de tournesol et applications** », Premiers Programmes Nationaux de Recherche (PNR1), (1998-2001).
- [8]: K. Mulder, M. Knot, « **PVC plastic : a history of systems development an entrenchment**», Technology in Society 23, PP 265-286,(2001).
- [9] :DC.Miles, J.H.Briston, « **technologie des polymères** », DUNOD, Paris (1968)
- [10]: J.Bost, « **les matière plastiques : chimie et applications** », Technique et documentation, LAVOISIER, Paris (1982).
- [11] : S.M Shin , H.Jon , Y.H.Kim, A .Okuwaki, « **Plasticizer leaching from flexible PVC in low temperature caustic solution** », Polym. Degr. & Stab. , n° 78 ,pp 511-517 (2002).
- [12] : J. Gossot, « **Les matières plastiques : fabrication, technologie** », Edition Dunod, Paris, (1968).
- [13] :www.PVCinfo.be
- [14]: D. Guillot, « **Le PVC en question** », capture par mémo web à partir de : http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf , Paris, 1998.
- [15] : 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).

Références bibliographiques

- [16] : J-P. Trotignon, J. Verdu, « **Précis de matières plastiques** », Edition Fernand Nathan, Paris, 1984.
- [17] : A. Feigenbaum, J-M. Vergnaud, « **Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire** », Ind. Alim. Agr, N° 4, PP 195-197, Avril (1996).
- [18] : Z. Hruska, P. Guesnet, C. Salin, J-J. Couchoud, « **Polychlorure de vinyle ou PVC** », Techniques de l'ingénieur, AM 3325 v2, PP 1-14, (2007).
- [19] : C.Duval, « **Matière plastique et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, Eco- conception** », Edition Dunod, Paris, (2004).
- [20] : A. Boudet, « **Voyage au cœur de la matière plastique, les microstructures des polymères** », Edition CNRS, PP 4-6, (2003).
- [21] : L. Carrette, « **Généralités sur les adjuvants** », Techniques de l'ingénieur, A3230, PP 1-3, (1993).
- [22] : J-P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, A. Dobrazynski, « **Précis des matières plastiques : structures, propriétés, mise en œuvre** », Edition Lavoisier, Paris, (1984).
- [23] : A. Blaga, « **Les matières plastiques** », Conseil national de recherche, Canada (1975).
- [24] : C-A. Naudin, C. Clazza, « **Charges** », Techniques de l'ingénieur, AM 3234, PP 1-3, (2003).
- [25] : H. Gibello, « **Le chlorure de vinyle et ses polymères** », Edition Dunod, Paris, (1959).
- [26] : J. Arlie, « **Les thermoplastiques de grand tonnage : caractéristiques techniques et économiques** », Edition Technip, Paris, (1987).
- [27] : S.Brun, « **les matériaux en contact avec les aliments** », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1983).
- [28] : M. Nedjar, « **Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polychlorure de vinyle utilisé dans l'isolation des câbles électriques** », Thèse de magister, Université de Tizi ousou, (1991).
- [29] : D. Ausseur, « **Polychlorure de vinyle** », Techniques de l'ingénieur, AM 3325, pp : 1-14,2002.
- [30] : G.Bureau, J.L.Multon, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », Edition Lavoisier, TEC & DOC, Paris, (1989).
- [31] : M.Reyne, « **Les plastique dans l'emballage** », édition HERMES, Paris (1991).

Références bibliographiques

- [32] : M.O. Boussoum, « **Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle** », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (2007).
- [33] : M.O.Boussoum, D.Atek, N.Belhanache-Bensemra, « **Interactions between Poly (vinyl chloride) stabilised with expoxidized sunflower oil and food simulants** », Polym. Degrad. Stab., N° 91, PP 579-584, (2006).
- [34] : D.Atek, « **Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée** », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, (2002).
- [35] : D. Vloeberghs, M. Wittebolle, J-P. Clement, W. Baeyens, L. Goeyens, « **Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire** », Sci & Emb, Pack News 155, Février (2004).
- [36] : René Karthäuser , « **Les besoins de recherche sur les emballages alimentaire** », INRA Reims , novembre 2005
- [37] : A. Marcilla, S. Garcia, G-C. Garcia-Quesada, « **Migrability for PVC plasticizers** », Polymer Testing 27, PP 221-233, (2007).
- [38]: CEE note for guidance of applicants for presentation of a request for assessment of a substance to be used in plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, EEC, DG III, Document CS/ PM/1025, Août (1991).
- [39]: V.Ducruet, A-M. Riquet, A. Feigenbaum, « **les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d'acide gras** », Ann,Fals,Exp,Chim, N°936, Paris (1992).
- [40] : Y.Delaunay, « **Sécurité des aliments et emballages** », Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, F 1320, (1999).
- [41] : C.Lhuguenot, « **La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires** », Ind. Alim. Agr, pp 189 – 190, Avril, (1996).
- [42]: P. Mafaat, « **Génie industriel alimentaire** », Tome2, Edition Tec & Doc, Paris, (1992).
- [43]: G.Bureau & J.L.Multon, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, (1989)
- [44] : P. Camus, « **Inertie des matériaux aux contacts des produits** », Ind. Agr. N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [45] : J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « **Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC** », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, (2000).

Références bibliographiques

- [46] : J-L.Gardette, « **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique** », Techniques de l'ingénieur, AM 3271, PP 1-14, (2003).
- [47] : Biophy Research, « **Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier** », (2007).
- [48] : P.Vincent , R.Petit, **Differential methods**.Springer Berlin,(1980),pp 101-122
- [49]: J.Vandegans, A.M.DeKersabiec, « **Spectrométrie d'absorption atomique** », Techniques de l'ingénieur, P2825, PP1-20, (1999).
- [50] : J. Fougnot « **Sciences des matériaux** », (2001), capture par mémo web a partir de : <http://membres.lycos.fr/fougnotj/Materiaux/materiaux.html>
- [51] : M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, « **Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique** », Edition Masson, Paris, (2007).
- [52] : Ecole des mines de Saint Etienne : « **Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation** », capture par mémo web à partir de : <http://www.emse.fr/>
- [53]: C.Claudine, « **Méthode d'analyse** », capture par mémo web à partir de : <http://ww.hip-linde-gaz.fr>.
- [54] : J.Vandegans, A-M. de Kersabiec, M.Hoenig, « **Traité analyse et caractérisation** », Techniques de l'ingénieur, M2825, PP 1-15, Mars (1997).
- [55] : D. Floréal « **La spectrométrie d'absorption atomique** », Centre de recherches sur la conservation des documents graphiques (CRCDG)
- [56] : G. Beranger, H. Mazille, « **Approches scientifiques des surfaces. Caractérisation et propriétés**», Techniques de l'ingénieur, M 1425, PP 1-10, (2005).
- [57] : C-J-G. Plummer, « **Caractérisation des polymères par microscopie électronique** », Techniques de l'ingénieur, AM 3282, PP 1-7, (2001).
- [58]: Ecole des ponts Paris Tech, « **microscopie électronique à balayage**», capture par mémo web à partir de : <http://www.enpc.fr/>
- [59] : J .Tranchant « **Chromatographie en phase gazeuse** », Techniques de l'ingénieur, P1485, P1-10 , (1996)
- [60] : J. Bobbit, A. Schawrling, « **Introduction à la chromatographie** », Edition Gautier-Vaillard, Paris, (1971).
- [61] : J.Y Le Bihan et J.P. Lemasson « **Chromatographie en phase gazeuse** »,capture par mémo web à partir de : <http://jflemen.iutlan.univ-rennes1.fr/PRESENT/page11.htm>
- [62] : E. de Hoffman, V. Strooband, « **Spectrométrie de masse** », Edition Dunod, Paris, (2005).

Références bibliographiques

[63]: S. Bouchonnet, D. Libong, « **Le couplage chromatographie phase gazeuse-spectrométrie de masse** », Laboratoires des Mécanismes Réactionnels, Ecole Polytechnique de Palaiseau, PP 1-24, (2005).

[64]: Fiche technique, «**Processing & properties : suspension PVC polymers** », Portugal, (2001).

[65]: M.Reyne, «**Les plastiques**», Presses universitaires de France, (Mars 1998).

[66]: G.Chrétien, «**Initiation aux plastiques et aux composites**», édition Lavoisier, Paris, (1990).

[67]: Qian Wang, B.K.Storm, « **Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chloride) tubes** », Polymer Testing N° 24, PP 290-300, (2005).

[68]: L.Fantoni, C.Simoneau, « **European survey of contamination of homogenized baby food by expoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets**», Food Additives & Contaminants, Vol.20, N° 11, PP 1087-1096, (2003).

[69]: Norme internationale ISO 3960-1977, «**Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras** ».

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

[71]: Norme internationale ISO 3961-1979, «**Détermination de l'indice d'iode des corps gras** ».

[72]: Norme NFT 60-206, «**Détermination de l'indice de saponification des corps gras** », 1995.

[73]: Norme Algérienne NA 1166, « **Spécifications huile d'olive** », (1992).

[74]: M. Hakkarainen, « **New PVC materials for medical applications-the release profile of PVC/ polycaprolactone-polycarbonate aged in aqueous environments** », Polym. Degrad. stab, PP 451-458, (2003).

[75]: M.V.Gonzalez-Rodriguez, « **Determination of antioxidant migration levels from lowdensity polyethylene films into food simulants** », Journal of Chromatography A, N° 1018, PP 53-62, (2003).

[76]: Conseil oléicole international, « **Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons** », Novembre 2008.

Références bibliographiques

[77]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, « **FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride)** », Eur. Polym. J. 41, PP 707-714, (2005).

[78]: P. P. Lizymol, S. Thomas, « **Poly (vinyl chloride) as a common solvent for enhancing the miscibility of poly(ethylene-co-vinyl acetate) - poly(styrene-co-acrylonitrile) blends** », J. Mat. Sci. Let 507- 510, (1998)

[79]: A-O. Earls, I-P. Axford, J-H. Braybrook, « **Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phtalate plasticizers from polyvinyl chloride toys and childcare articles** », Journal of chromatography A 983, PP 237- 246, (2003).

ANNEXES

ANNEXE 1: Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive

Annexe 1.1- Détermination de l'indice de peroxyde

La détermination de l'indice de peroxyde (IP) est effectuée selon la norme ISO 3960 [69].

a) Réactifs utilisés :

- Chloroforme ;
- Acide acétique cristallisable ;
- Iodure de potassium, solution aqueuse saturée ;
- Thiosulfate de sodium, solution titrée 0,01 N ;
- Empois d'amidon, solution à 0,5 g/l.

b) Mode opératoire :

1. Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé ;
2. Ajouter 10 ml de chloroforme. Dissoudre la prise d'essai en agitant ;
3. Ajouter 15 ml d'acide acétique cristallisable, puis 1 ml de solution d'iodure de sodium fraîchement préparée. Boucher le ballon, l'agiter durant 1 minute, puis laisser à l'abri de la lumière pendant 5 minutes.
4. Ajouter 75 ml d'eau distillée. En agitant vigoureusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur coloré, titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,01N.
5. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice de peroxyde IP est calculé selon la relation suivante :

$$IP = T.(V-V_0)/P \text{ -----(A-1)}$$

IP : indice de peroxyde.

V : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai.

V₀ : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai à blanc.

P : prise d'essai en gramme.

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

Annexe 1.2- Détermination de l'indice d'acide/Acidité

La détermination de l'indice d'acide (IA) est effectuée selon la norme ISO-660 [70].

a) Réactifs utilisés :

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

b) Mode opératoire :

A une quantité de 5 à 10 g d'huile, on ajoute 75 ml d'éthanol préalablement neutralisé par la soude N/10 en présence de phénolphtaléine et porté au voisinage de l'ébullition.

Annexes

Le titrage se fait avec la solution d'hydroxyde de potassium 0,1 N jusqu'au virage de la solution (la coloration rose de la phénolphtaléine persiste durant au moins 10 secondes).

L'indice d'acidité I A est calculé selon la relation suivante :

$$I.A = \frac{V \cdot 56.1 \cdot N}{P}$$

I A: indice d'acidité.

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

N: (mol/l) de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée.

P : prise d'essai en gramme.

L'acidité est donnée par la formule suivante :

$$A\% = \frac{V \cdot C \cdot M}{10 \cdot P}$$

V : volume de la solution d'hydroxyde de potassium utilisé en ml.

C : concentration exacte de solution d'hydroxyde de potassium utilisée (mol/l).

P : la masse de la prise d'essai en gramme.

M : la masse molaire de l'acide oléique en g /mole (282 g/mole).

Annexe 1.3- Détermination de l'indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode (II) est effectuée selon la norme ISO-3961 [71].

a) Réactifs utilisés :

- Solution d'iodure de potassium 0,1 N ;
- Empois d'amidon, solution à 5 g/l ;
- Solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N ;
- Acide acétique concentré à 85 % ;
- Chloroforme ;
- Iodure de potassium.

b) Mode opératoire :

- 1- Peser une prise d'essai de 1,8g de corps gras ;
- 2- Ajouter 15 ml de CCl₄ pour dissoudre la matière grasse ;
- 3- Ajouter 25 ml de KI, boucher le ballon, agiter doucement et placer le flacon à l'abri de la lumière durant une heure.
- 4- Ajouter 20 ml de la solution de KI à 10 % et 150 ml d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon, titrer avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'au moment où la couleur brune disparaît après avoir agité vigoureusement.
- 5- Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice d'iode est calculé selon la relation suivante :

$$II = [(V-V_0).T.12,69] / P \text{ -----(A-3)}$$

II : indice d'iode

V : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai.

V₀ : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai à blanc.

T : normalité du thiosulfate de sodium.

P : prise d'essai en grammes.

Annexe 1.4- Détermination de l'indice de saponification

La détermination de l'indice de saponification (IS) est effectuée selon la norme NFT 60-206 [72].

a) Réactifs utilisés :

- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/l ;

- Acide sulfurique à 0,5N ;

- Phénolphtaléine.

b) Mode opératoire :

Pour 2 g d'huile d'olive brute, ajouter 25 ml de solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium 0,5N, adapter le ballon au réfrigérant, faire bouillir doucement durant au moins une heure, en agitant très légèrement. Après 60 minutes, arrêter le chauffage, ajouter 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine et titrer la solution savonneuse avec l'acide sulfurique jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse.

L'indice de saponification est calculé selon la relation suivante :

$$IS = [(V - V_0).T.56,1] / P \text{ -----(A-4)}$$

IS : indice de saponification

V : volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à 0,5N de l'essai.

V₀: volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à 0,5N de l'essai à blanc.

T : normalité de l'acide sulfurique.

P : prise d'essai en gramme.

ANNEXE 2 : Taux de variation de masse / Taux d'humidité

Tableau 2.1 : variation du taux d'humidité des pastilles des formulations considérées lors des essais en contact avec l'éthanol avec agitation en fonction du temps de contact (Jours) :

Temps de contact (jours)	F40	F10EVA	F10ABS
1	1,11	0,9	0,80
2	1.20	1.10	0.90
3	1.27	1.19	1.12
4	1.33	1.24	1.19
5	1.40	1.30	1.24
6	1.45	1.38	1.30
7	1.49	1.45	1.38
8	1.53	1.47	1.43
9	1.55	1.49	1.45
10	1.57	1.53	1.48
11	1.59	1.55	1.50
12	1.62	1.56	1.50

Tableau 2.2 : variation du taux de masse des pastilles des formulations considérées lors des essais en contact avec l'huile d'olive brute et l'éthanol avec agitation en fonction du temps de contact (Jours) :

Temps de contact (jours)	Huile d'Olive Brute			Ethanol aqueux 15%		
	F40	F10EVA	F10ABS	F40	F10EVA	F10ABS
1	-2,30	-1,20	-0,85	0,82	0,66	0,5
2	-2,75	-1,60	-0,90	0,90	0,80	0,73
3	-3,40	-2,00	-1,10	0,95	0,83	0,75
4	-3,60	-2,1	-1,20	0,98	0,90	0,76
5	-4,30	-2,30	-1,30	1,10	0,97	0,8
6	-4,80	-2,50	-1,50	1,16	0,98	0,82
7	-5,30	-2,56	-1,60	1,22	1,15	0,83
8	-5,75	-2,70	-1,70	1,35	1,26	0,92
9	-5,85	-2,94	-1,90	1,41	1,31	0,97
10	-6,34	-2,96	-1,95	1,50	1,33	1,05
11	-6,60	-2,97	-2,19	1,51	1,37	1,07
12	-6,60	-2,98	-2,20	1,51	/	1,1

ANNEXE 3 : Spectres du PVC, des additifs utilisés et des milieux simulateurs

Les figures 3.1 à 3.9 représentent les spectres infrarouges du PVC, des additifs utilisés et des milieux simulateurs. Les tableaux 3.1 à 3.9 regroupent quant à eux les principales bandes caractéristiques de ces derniers d'après la littérature [51].

3.1. Polychlorure de vinyle (PVC)

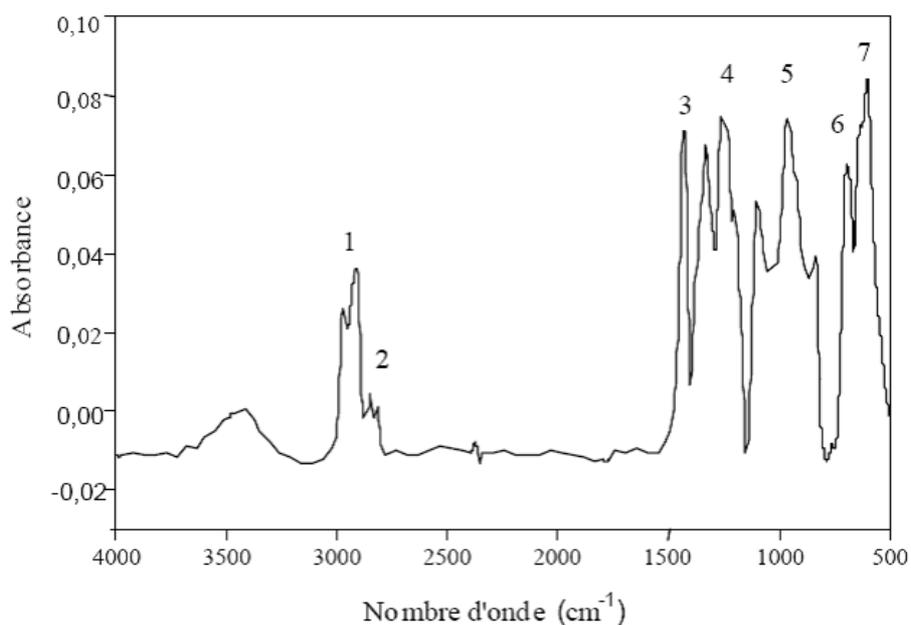


Figure 3.1 : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC)

Tableau 3.1 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC brut.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2970	Elongation des -CH-
2	2935-2850	Elongation des CH ₂
3	1427	Déformation des CH ₂
4	1350-1297	Déformation des CH ₂
5	1260-1200	Déformation des C-H
6	970-830	Déformation des CH ₂
7	770-540	Elongation des C-Cl

3.2. Complexe de Zinc et de Calcium

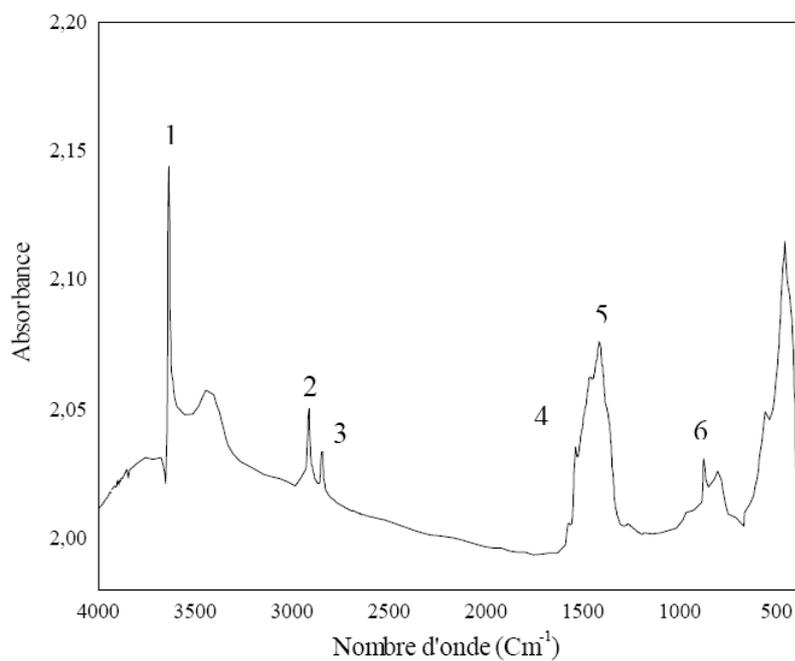


Figure 3.2 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

Tableau 3.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	3640,71	Elongation de (O-H)
2	2916,5	CH (méthyle, méthylène)
3	2847,93	O-CH ₂
4	1538,01	Vibration de déformation de COO (ester)
5	1414,87	Vibration de déformation de (C - O ; O-H)
6	874,06	(CH ₂) _n , n > 3

3.3. L'huile de tournesol epoxydée :

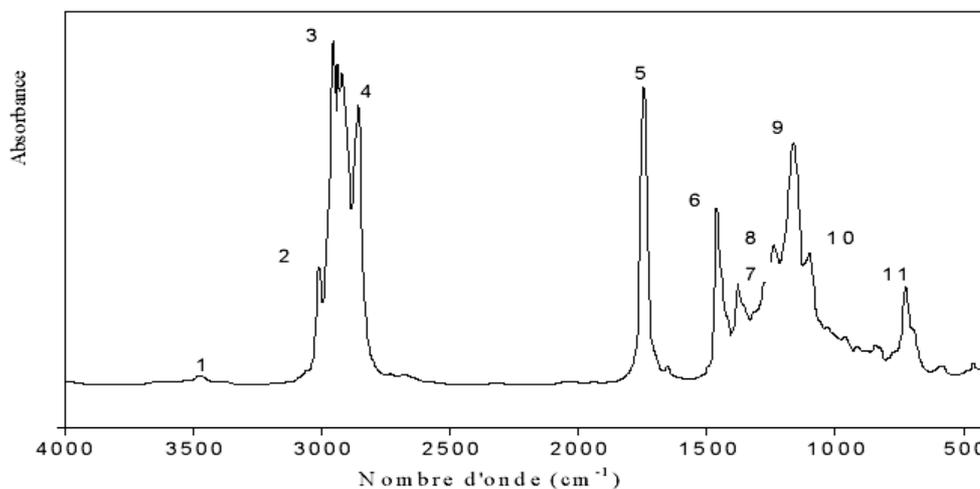
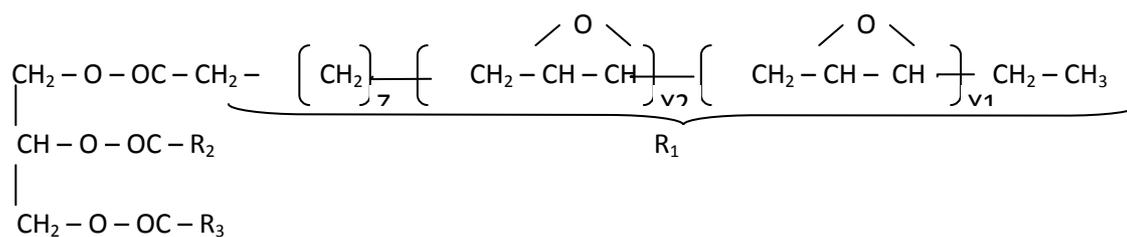


Figure 3.3 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée

Tableau 3.3 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'HTE

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	3468	-C=O (ester)
2	3008	-CH époxyde, = C-H (cis)
3	2919	-CH-
4	2855	-CH-
5	1735	C=O (ester)
6	1461	-CH ₂ - (méthylène)
7	1378	-CH ₃ (méthyle)
8	1238	-C-O (époxyde), - CH ₂ -
9	1163	-C-O (ester), - CH ₂ -
10	1101	-C-O
11	726	(CH ₂) _n , -HC=CH-(cis),

3.4. Plastifiant : Di-octyl-phtalate

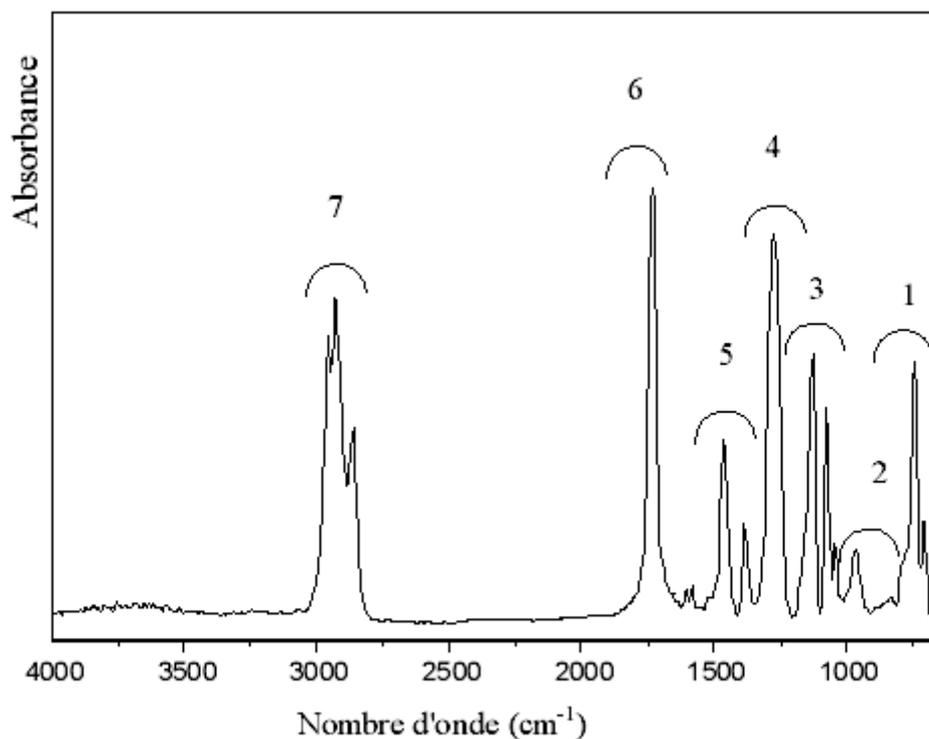
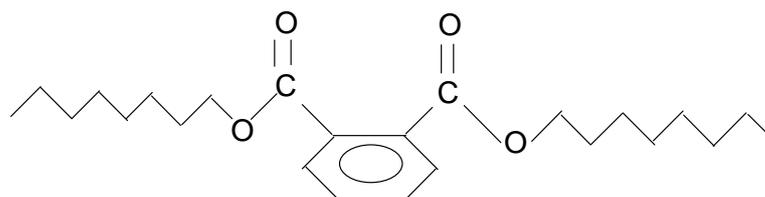


Figure 3.4 : Spectre infrarouge du DOP

Tableau 3.4: Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du DOP

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	741	Vibration de déformation (CH ₂) _n , n>4, -CH=CH-(cis)
2	962	Vibration de déformation CH= CH ₂
3	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
6	1725	Vibration C=O
7	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H

3.5. Acide stéarique :

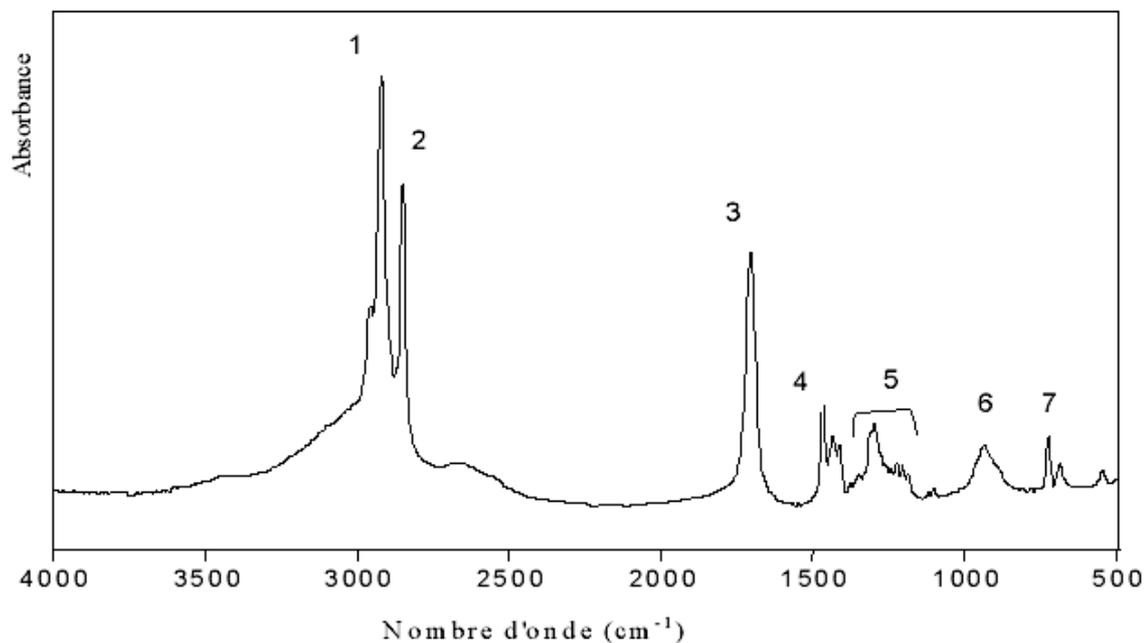


Figure 3.5 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique

Tableau 3.5 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'acide stéarique.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2956	OH
2	2919	C-H
3	1706	C=O (acide dimère)
4	1468	C-O, O-H
5	1432	C- H ₂ (chaîne aliphatique)
6	936	O-H
7	724	(CH ₂) _n , n>3

3.6. Plastifiant permanent : Ethylène-acétate de vinyle EVA

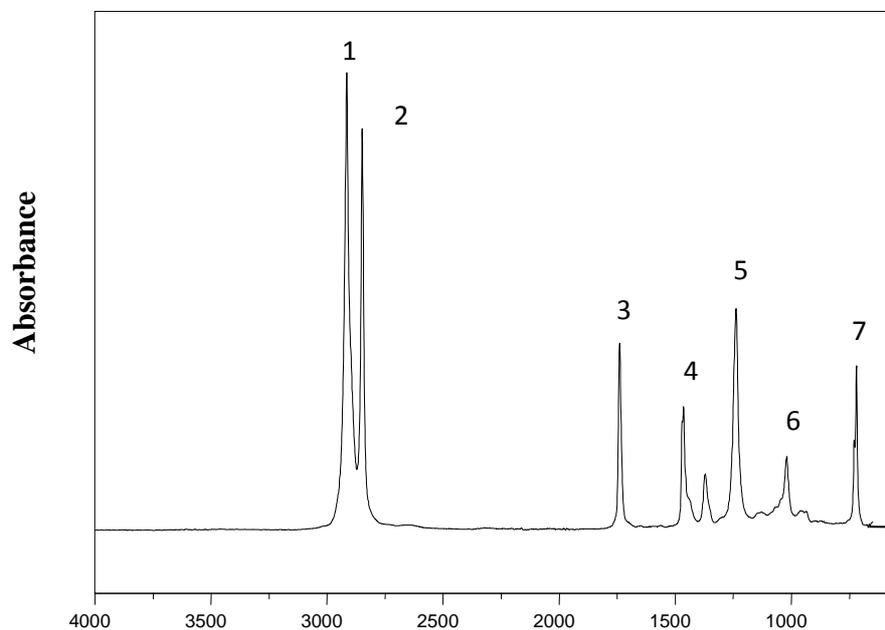


Figure 3.6 : Spectre infrarouge de l'EVA.

Tableau 3.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'EVA.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2915	Vibration d'élongation de C-H
2	2848	Vibration d'élongation de C-H
3	1739	C = O (ester insaturé)
4	1462	Vibration de déformation de CH ₂
5	1238	Vibration d'élongation C-O (ester secondaire)
6	1019	Vibration d'élongation C-O (ester secondaire)
7	720	(CH ₂) _{n>3}

3.7. Plastifiant permanent : acrylonitrile-butadiène-styrène ABS

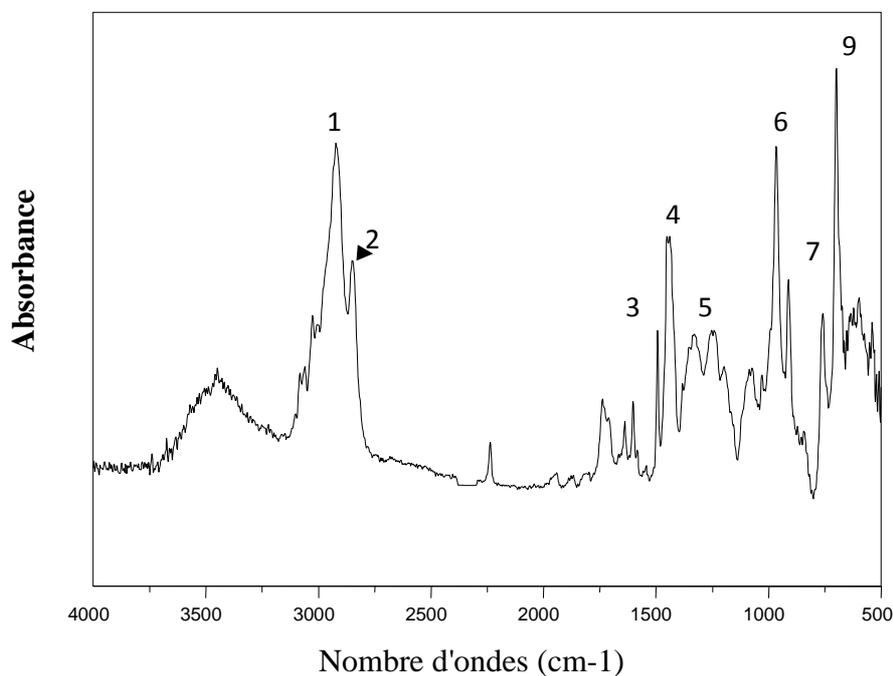
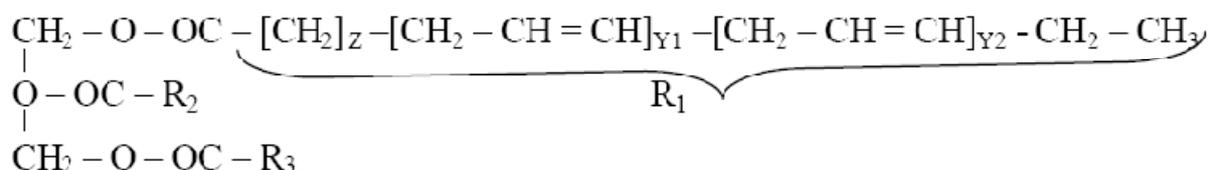


Figure 3.6 : Spectre infrarouge de l'ABS.

Tableau 3.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'ABS.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2923	Vibration d'élongation de C-H
2	2849	Vibration d'élongation de C-H
3	1493	C=C aromatique
4	1464	Vibration de déformation de CH ₂
5	1330	Vibration d'élongation C-N
6	965	Vibration de déformation C-H hors plan
7	758	(CH ₂) _{n>3} ; -CH = CH- (cis)
8	698	Vibration de déformation C-H hors plan

3.8. Huile d'olive brute :



Où R_2, R_3 sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents du point de vue du nombre de doubles liaisons avec R_1 .

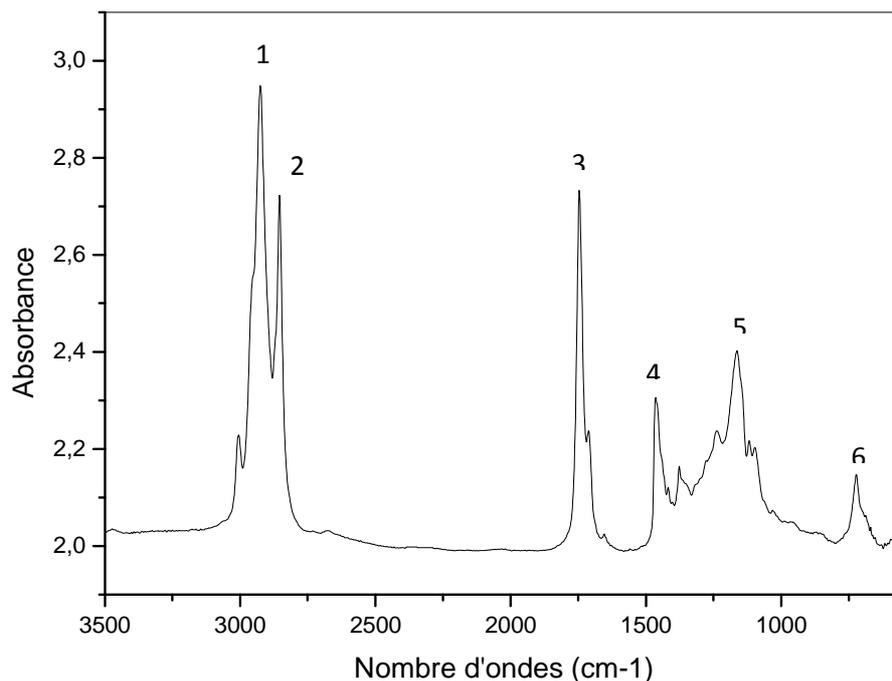


Figure 3.8 : Spectre infra rouge de l'huile d'olive brute.

Tableau 3.8 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile d'Olive brute.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	2924	Vibration d'élongation de C-H
2	2854	Vibration d'élongation de C-H
3	1746	C = O (ester insaturé)
4	1464	Vibration de déformation de CH ₂
5	1161	C-O (ester secondaire)
6	722	(CH ₂) _{n>3} ; -CH = CH- (cis)

3.9. Ethanol :

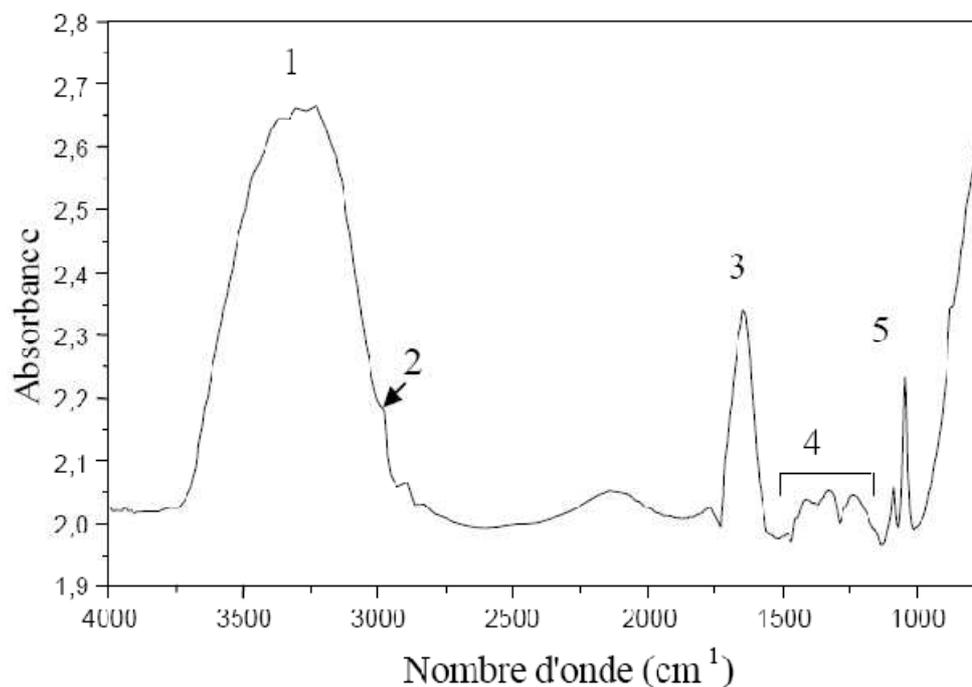
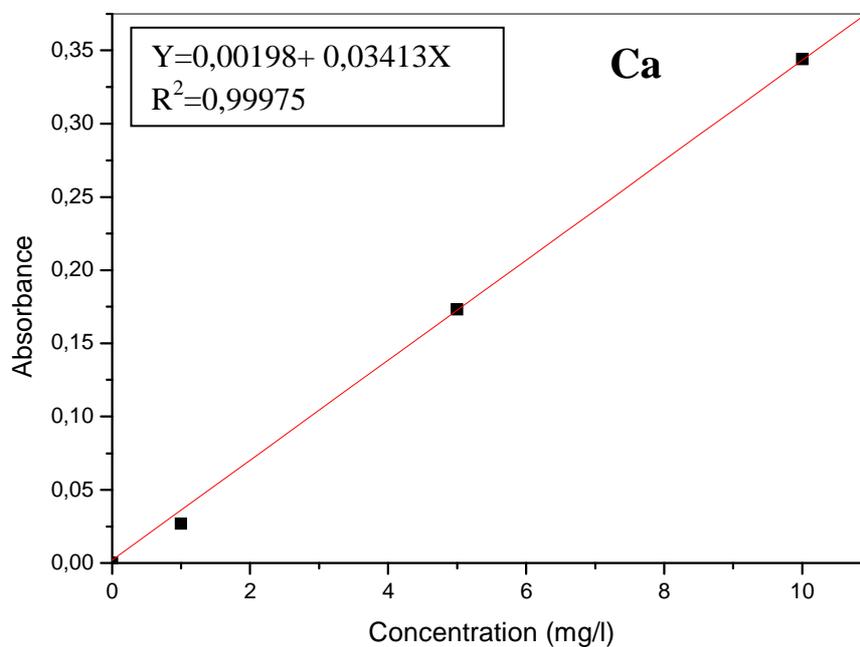
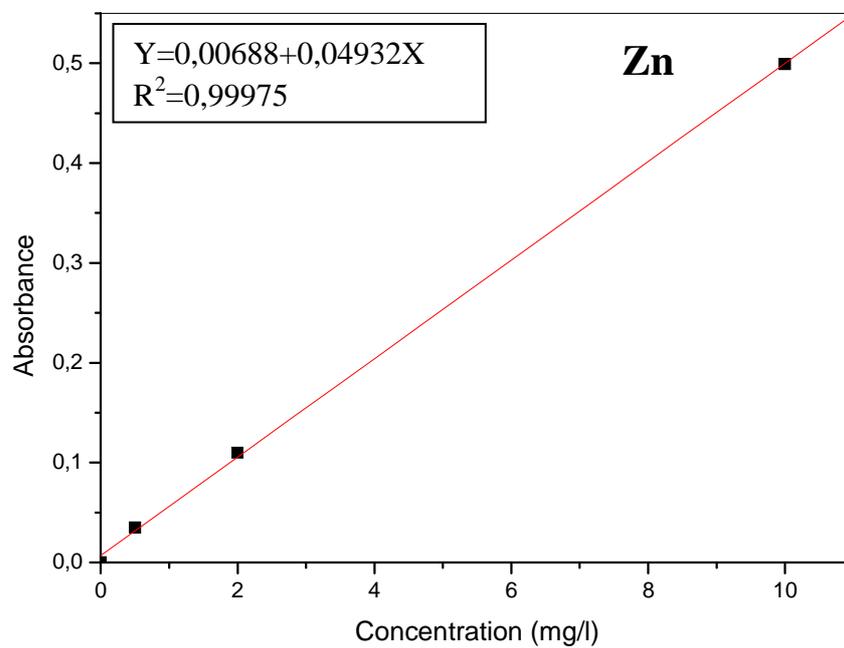


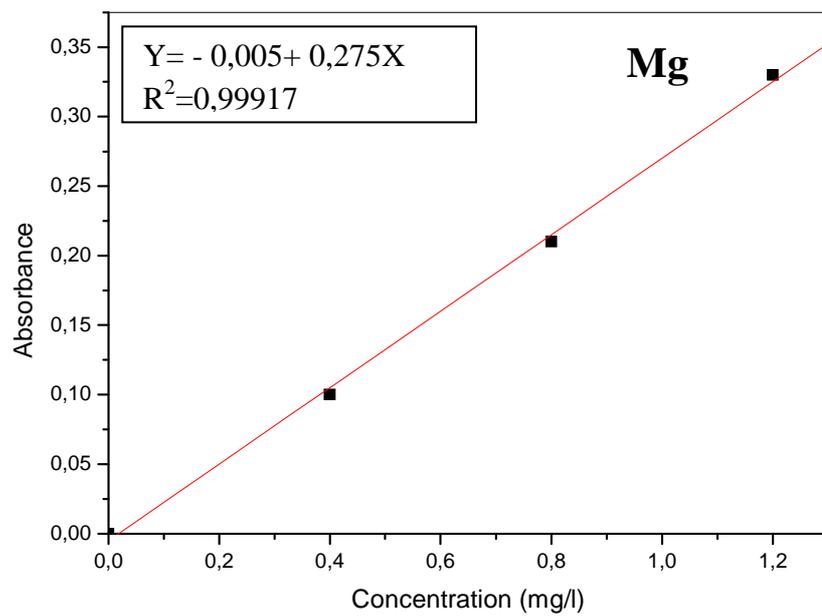
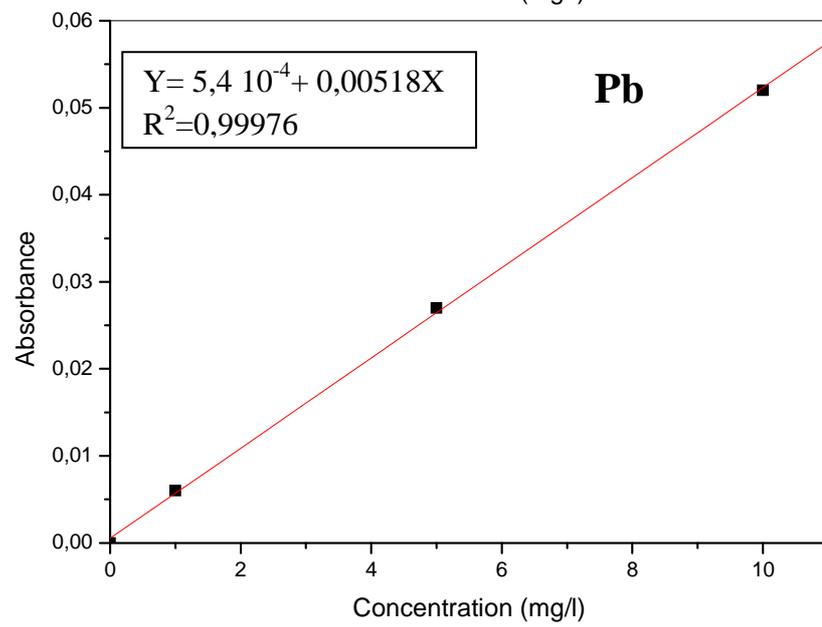
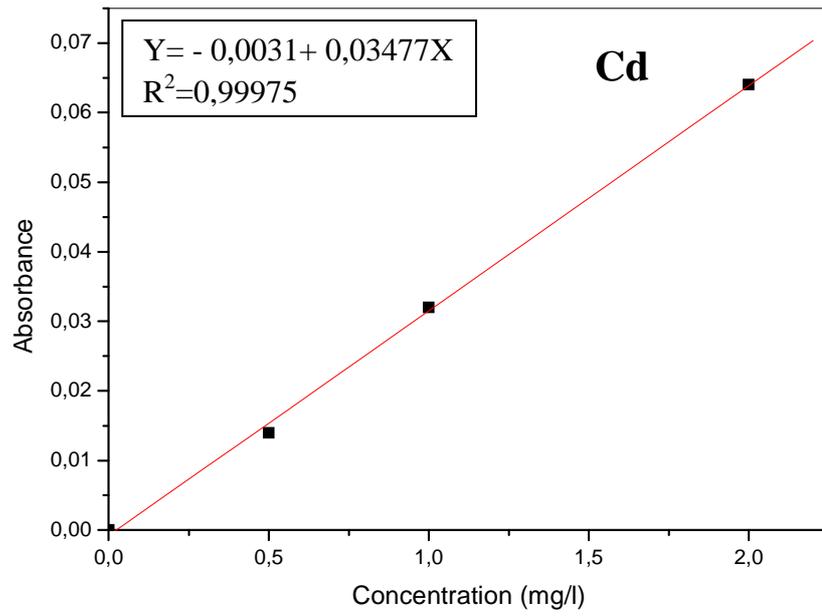
Figure 3.9 : Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %

Tableau 3.9 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol aqueux.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
1	3281	O-H
2	2977	Vibration d'élongation - C-H
3	1643	Vibration d'élongation - C = C (cis)
4	1462-1131	Vibration de déformation CH ₂ , O-H
5	1044	Vibration d'élongation - C- OH

ANNEXE 4 : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA





RESUME

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier le remplacement partiel du plastifiant ordinairement utilisé di-octyl phtalate (DOP) par les plastifiants permanents éthylène-acétate de vinyle (EVA) et acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) dans le but de diminuer la migration des additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Trois formulations, en absence et en présence de deux plastifiants permanents différents sont réalisées. Des essais de migration sont effectués avec agitation à 40° C dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15 %.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur la variation de masse des pastilles de PVC, la variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute, ainsi qu'à l'aide de techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), le microscope électronique à balayage (MEB).

Mots clés : PVC, migration, DOP, EVA, ABS, emballages alimentaires, plastifiants permanents, IRTF, SAA, MEB.

ABSTRACT

This work is therefore in order to study the partial replacement of the plasticizer ordinarily used di-octyl phtalate (DOP) by the permanent plasticizers EVA and ABS in order to reduce migration of additives initially contents in polyvinyl chloride (PVC) stabilized with expoxidized sunflower oil (ESO).

Three formulations, with and without, two different permanent plasticizers were carried. Migration tests with agitation to 40° C in sunflower oil and ethanol at 15 % were made.

Migration phenomenon is studied on the basis of mass and peroxyd indication of sunflower oil variation, and the technical analysis: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS), scanning electron microscope (SEM).

Keywords: PVC, migration, DOP, EVA, ABS, food packing, permanent plasticizers, FTIR, AAS, SEM.

ملخص :

يدخل هذا العمل في رؤيا لدراسة التعويض الجزئي للبلستيك المستخدم عادة (ثنائي اكنيل فتالات (DOP) من طرف البلاستيك الدائم الاستخدام (ايثيلين اسينات الفنيل (EVA) و الاكرينولين ثنائي البوتان ستيلان، الغرض تخفيض هجرة المواد المضافة المتواجدة أساسا في متعدد كلور الفنيل (PVC) المثبت علي زيت عباد الشمس المؤكسد.

ثلاثة صيغ في غياب و في وجود بلاستيكيين دائمين مختلفين تم إنتاجهما. تجارب علي الهجرة أجريت مع رج في 40° في وسطين مغذيين، هما، زيت الزيتون الخام و الايثانول المميح بـ 15% .

ظاهرة الهجرة درست مع التركيز علي التغير في الكتلة لأفراص متعدد كلور الفنيل، تغير مؤشر بروكسيد الزيتون الخام بالمساعدة عن طريق تقنيات التحليل الفيزيوكيميائية مثل: الأشعة تحت الحمراء بمحولة فوريي ، تقنية طيف الامتصاص النووي، المجهر الالكتروني الطردني و التفريق اللوني الغازي منسقا مع التفريق الكتلي.

كلمات مفتاحية : PVC, الهجرة ,DOP ,EVA ,ABS , التغليف الغذائي، زيت الزيتون، IRTF, SAA, MEB.