

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure  
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique  
**-ENP-**



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

PROJET DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR  
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Présenté par: M<sup>elle</sup> LOULI Ouardia Imene

## Thème

**Contribution à l'étude du phénomène de  
migration par incorporation de plastifiants  
polymériques**

Soutenu le 01/07/2010 devant le jury composé de :

|                    |                  |  |
|--------------------|------------------|--|
| <b>Président:</b>  | Mr R.KERBACHI    | Professeur, ENP                        |
| <b>Examineurs:</b> | Mr A.CHERGUI     | Maitre de conférence, ENP              |
| <b>Promoteurs:</b> | Mr M.O.BOUSSOUM  | Maitre assistant, université de Tiaret |
|                    | Mme N.BELHANECHÉ | Professeur, ENP                        |
| <b>Invité:</b>     | Mr A.MELLAH      | Directeur CRNA                         |

Promotion 2010

## Dédicaces

*A la mémoire de mon adoré grand père.*

*A la mémoire de mon très cher petit frère Farid.*

*A la mémoire de mes grands parents paternels.*

*A ma grand mère que dieu me la garde.*

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour. Que dieu vous garde pour nous.*

*A mes chères petites sœurs que j'adore : Nesrine et Tinhinene.*

*A mes chères tantes : Saliha, Fethia, Souhila, Ghalia, Fatma, Baya, Naima, Nacera, Malika, Khedaoudj, Nora et Lamia.*

*A mes oncles que j'adore : Bachir, Rachid, Omar, Kamel et Amer.*

*A mes cousins et cousines : Meriem, Hichem, Chakir, Amina, Salim, Khaled, Amel, Ilham, Abderrahmane, Imad, Rafik, Abderrahmane, Sidali, Kheira, Fethia, Nachida, Salima, Redha, Nassima, Hamida, Sarah et tous les autres.*

*A mes adorables amies : Sarah, Tinhinene, Nassima, Ryma, Nesrine, Fatima, Malika, Yasmina, Fadia et Amina.*

*A mes professeurs du lycée Colonel Amirouche de Réghaia : M<sup>me</sup> ASSAS, M<sup>me</sup> SAIBI, M<sup>me</sup> LARIBI, M<sup>lle</sup> TOUIL, M<sup>me</sup> HAZIR, M<sup>me</sup> BELKADI, M<sup>me</sup> CLOUS, M<sup>r</sup> ZEBOUCHI, M<sup>r</sup> MEKHLouF, M<sup>r</sup> OULD ELBACHIR et M<sup>r</sup> ASSAS proviseur du lycée.*

*A Hassiba, Soumia, et Sihem.*

*A tous mes camarades de promotion.*

*A tous mes proches.*

*Je dédie ce mémoire.*

Imène

# REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont à l'endroit de Mme BELHANECHÉ et Mr BOUSSOUM dont la disponibilité, l'attention et l'écoute pour la réalisation de ce mémoire ont été d'un apport considérable. Je les remercie également pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer.

Je remercie vivement Mr KERBACHI d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes remerciements vont également à l'égard de Mr A.CHERGUI qui a accepté d'examiner mon travail.

Il me tient sincèrement à cœur de remercier Mr A.MELLAH, Directeur du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour m'avoir autorisé à effectuer une grande partie des analyses spectroscopiques en relation avec ce mémoire, ainsi qu'à l'ensemble des ingénieurs qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

Mes remerciements vont aussi à monsieur le Directeur du Laboratoire de la Police Technique et Scientifique pour m'avoir autorisé à effectuer une partie des analyses spectroscopiques au sein des laboratoires de la Police Scientifique, ainsi qu'aux ingénieurs pour leur disponibilité et leur aide et assistance, particulièrement Mme ABBAS et Mr BENAÏSSA.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Mr ZIANE, Mr RICHE et Mr TOUAG, pour toute l'aide qu'ils m'ont apporté durant ces derniers mois. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis reconnaissante à toute personne ayant contribué à la réalisation de ce travail, particulièrement les ingénieurs et étudiants en post graduation du département du Génie de l'Environnement (Hassiba, Soumia, Sihem, Mlle HANK) pour leur soutien et toute l'aide qu'ils m'ont prodigué.

J'adresse mes remerciements à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mon travail, à tous mes proches qui m'ont été d'un très grand soutien moral, et à tous mes amis par leur présence et encouragements.

Je remercie enfin, toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

# Table des matières

|   |    |
|---|----|
| Liste des abréviations  |    |
| Liste des tableaux  |    |
| Liste des figures   |    |
| <b>Introduction générale</b> .....                                  | 1  |
| <b>Chapitre I : Généralités sur le polychlorure de vinyle</b> ..... | 3  |
| I.1. Introduction .....   | 3  |
| I.2. Définition .....   | 3  |
| I.3. Production du PVC .....  | 3  |
| I.3.1. Synthèse du monomère .....                                   | 4  |
| I.3.2. Polymérisation.....  | 4  |
| I.3.2.1. Principe .....   | 4  |
| I.3.2.2. Polymérisation en suspension .....                         | 5  |
| I.3.2.3. Polymérisation en masse .....                              | 5  |
| I.3.2.4. Polymérisation en émulsion .....                           | 5  |
| I.3.2.5. Polymérisation en microsuspension .....                    | 5  |
| I.4. Additifs.....  | 5  |
| I.5. Mise en œuvre . .....  | 8  |
| I.5.1. Moulage par injection.....                                   | 8  |
| I.5.2. Extrusion .....  | 8  |
| I.5.3. Calandrage .....   | 8  |
| I.5.4. Enduction.....   | 9  |
| I.5.5. Thermoformage.....   | 9  |
| I.6. Propriétés du PVC .....  | 9  |
| I.6.1. Propriétés physiques .....                                   | 9  |
| I.6.2. Propriétés chimiques .....                                   | 9  |
| I.6.3. Comportement au feu .....                                    | 10 |
| I.7. Applications du PVC .....                                      | 10 |
| I.8. Risques liés au PVC .....                                      | 11 |
| I.8.1. Risques liés à la résine .....                               | 11 |
| I.8.2. Risques liés aux additifs .....                              | 11 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Chapitre II : Emballages plastiques et phénomène de migration</b> .....      | 12 |
| II.1. Introduction .....  | 12 |
| II.2. Matières plastiques et emballages alimentaires .....                      | 12 |
| II.3. Interactions emballage/aliment .....                                      | 14 |
| II.4. Phénomène de migration 5.....   | 15 |
| II.5. Sources de contamination des produits alimentaires .....                  | 16 |
| II.6. Tests de migration et réglementation.....                                 | 16 |
| II.7. Approches pour diminuer le phénomène de migration.....                    | 18 |
| II.7.1 Modification de la surface .....   | 18 |
| II.7.2. L'utilisation de plastifiants polymériques permanents.....              | 19 |
| II.7.3. L'utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères .....         | 19 |
| <b>Chapitre III : Méthodes d'analyses utilisées</b> .....                       | 20 |
| III.1. Introduction .....   | 20 |
| III.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....                  | 20 |
| III.3 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA) . .....                         | 21 |
| III.4 Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse .....    | 23 |
| III.4.1 Chromatographie en phase gazeuse .....                                  | 23 |
| III.4.2 Spectrométrie de masse .....  | 24 |
| III.4.3 Couplage chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse ..... | 24 |
| III.5. Microscopie à balayage électronique .....                                | 26 |
| III.6. Spectrométrie UV-visible .....   | 27 |
| <b>Chapitre IV : Méthodologie expérimentale</b> .....                           | 29 |
| IV.1 Produits utilisés.....   | 29 |
| IV.1.1 La résine de PVC.....  | 29 |
| IV.1.2 Le plastifiant.....  | 29 |
| IV.1.3 Les plastifiants permanents .....  | 30 |
| IV.1.4 Les stabilisants thermiques et le lubrifiant.....                        | 31 |
| IV.2. Formulations réalisées et mise en œuvre.....                              | 31 |
| IV.3. Mode opératoire des essais de migration .....                             | 32 |
| IV.3.1 Mesure de la variation de masse des éprouvettes.....                     | 34 |

|   |           |
|---|-----------|
| IV.3.2. Mesure de la variation du taux d'humidité des éprouvettes .....   | 35        |
| IV.4. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration.....  | 35        |
| IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....  | 35        |
| IV.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique.....  | 35        |
| IV.4.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG /SM.....                          | 36        |
| IV.4.4. Analyse par microscope électronique à balayage.....   | 37        |
| IV.4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible.....   | 37        |
| <b>Chapitre V : Etude de la migration basée sur la variation de masse et l'étude morphologique .....</b>          | <b>39</b> |
| V.1. Introduction.....  | 39        |
| V.2 Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute.....  | 39        |
| V.3. Evolution du taux de variation de masse .....  | 40        |
| V.3.1 Effet de l'addition des plastifiants permanents .....   | 40        |
| V.3.2. Effet de la nature du milieu simulateur dans le cas de l'addition de plastifiants permanents .....         | 42        |
| V.3.3. Effet de la réticulation extérieure par laser .....  | 44        |
| V.4. Evolution du taux d'humidité .....   | 45        |
| V.4.1. Cas de l'addition des plastifiants permanents .....  | 47        |
| V.4.2. Cas de la réticulation extérieure par laser .....  | 47        |
| V.5. Estimation de la migration globale.....  | 48        |
| V.6. Analyse morphologique par le MEB .....   | 48        |
| V.7. Conclusion .....   | 52        |
| <b>Chapitre VI : Etude de la migration par les techniques d'analyse .....</b>                                     | <b>53</b> |
| VI.1. Introduction .....  | 53        |
| VI.2. Analyse de la migration par la spectroscopie infra rouge .....  | 53        |
| VI.2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC.....  | 53        |
| VI.2.2. Etude de la migration à partir des pastilles mises en contact avec les milieux simulateurs liquides ..... | 54        |
| VI.3. Analyse de la migration par la spectrométrie d'absorption atomique .....                                    | 63        |
| VI.3.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés .....               | 63        |
| VI.3.2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles lors des essais de migration .....                     | 64        |
| VI.4. Analyse de la migration par la CG/SM .....  | 67        |

|  |           |
|--|-----------|
| VI.5. Analyse de la migration par spectroscopie UV-visible ..... | 71        |
| VI.5.1. Analyse spectroscopique des échantillons .....           | 71        |
| VI.5.1.1. Analyse spectroscopique du DOP .....                   | 71        |
| VI.5.1.2. Analyse spectroscopique de l'HTE .....                 | 72        |
| VI.6. Conclusion .....   | 74        |
| <b>Conclusion générale</b> .....                                 | <b>75</b> |
| <b>Références bibliographiques</b> .....                         | <b>78</b> |
| <b>Annexes</b> .....   | <b>83</b> |

# LISTE DES ABREVIATIONS

**ABS** : acrylonitrile-butadiène-styrène

**Ca** : Calcium

**CEE** : Commission des communautés européennes

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

**CVM** : Chlorure de vinyle monomère

**DOP** : Di-octyle phtalate

**DTGS** : sulfate de triglycine deutériée

**EVA** : Ethylène-acétate de vinyle

**F40** : Formulation à 40 % en DOP

**F30EVA** : Formulation à 30 % en DOP et 10% en EVA

**F30ABS** : Formulation à 30 % en DOP et 10% en ABS

**Fe** : Fer

**HOB** : Huile d'olive brute

**HTE** : Huile de tournesol époxydée

**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**

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1 :</b> Principaux additifs du PVC .....   | 8  |
| <b>Tableau I.2 :</b> Les marchés du PVC dans le monde.....  | 10 |
| <b>Tableau II.1 :</b> Matières plastiques utilisées dans l’emballage alimentaire .....                                | 14 |
| <b>Tableau II.2:</b> Liquides simulateurs utilisés dans les essais de migration .....                                 | 17 |
| <b>Tableau II.3:</b> Etudes toxicologiques pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE..... | 18 |
| <b>Tableau IV.1 :</b> Propriétés de la résine de PVC .....  | 29 |
| <b>Tableau IV.2 :</b> Caractéristiques du plastifiant (DOP) .....   | 29 |
| <b>Tableau IV.3 :</b> Caractéristiques des plastifiants permanents .....  | 30 |
| <b>Tableau IV.4 :</b> Quelques propriétés des plastifiants permanents .....   | 31 |
| <b>Tableau IV.5 :</b> Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés .....                    | 31 |
| <b>Tableau IV.6 :</b> Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 grammes de PVC).....     | 32 |
| <b>Tableau IV.7:</b> Conditions opératoires pour l’analyse CG/SM du plastifiant DOP.....                              | 37 |
| <b>Tableau V.1 :</b> Caractéristiques physico-chimiques de l’huile d’olive brute.....                                 | 39 |
| <b>Tableau V.2 :</b> Valeurs des migrations globales à 40 °C .....  | 48 |
| <b>Tableau VI.1 :</b> Bandes caractéristiques dues aux additifs .....   | 54 |
| <b>Tableau VI.2 :</b> Teneurs résiduelles en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés ..               | 64 |
| <b>Tableau VI.3 :</b> Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F40DOP....                   | 65 |
| <b>Tableau VI.4 :</b> Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F30EVA ...                   | 65 |
| <b>Tableau VI.5 :</b> Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F30ABS....                   | 66 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1</b> : Schéma du processus de production du PVC .....  | 3  |
| <b>Figure I.2</b> : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère .....   | 4  |
| <b>Figure II.1</b> : L'emballage dans l'agro-alimentaire.....   | 12 |
| <b>Figure II.2</b> : Les secteurs clients de l'industrie d'emballage plastique .....  | 13 |
| <b>Figure II.3</b> : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire .....  | 13 |
| <b>Figure II.4</b> : Les interactions possibles entre l'emballage, le produit et l'environnement .....  | 15 |
| <b>Figure III.1</b> : Schéma d'un interféromètre de Michelson .....   | 21 |
| <b>Figure III.2</b> : Principe général de l'absorption atomique .....   | 22 |
| <b>Figure III.3</b> : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique .....   | 23 |
| <b>Figure III.4</b> : Principe du chromatographe .....  | 24 |
| <b>Figure III.5</b> : Schéma de principe de la source d'ionisation d'un spectromètre de masse .....   | 25 |
| <b>Figure III.6</b> : Schéma représentatif d'un couplage CG/SM.....   | 25 |
| <b>Figure III.7</b> : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.....   | 27 |
| <b>Figure III.8</b> : schéma descriptif des différents composants du spectromètre UV-visible .....  | 28 |
| <b>Schéma IV.1</b> : Formule chimique du DOP .....  | 29 |
| <b>Schéma IV.2</b> : Formule chimique EVA .....   | 30 |
| <b>Schéma IV.3</b> : Formule chimique ABS .....   | 30 |
| <b>Figure IV.1</b> : Moule utilisé pour la découpe des pastilles.....   | 32 |
| <b>Figure IV.2</b> : Schéma représentatif de la cellule de migration.....   | 33 |
| <b>Figure IV.3</b> : Schéma représentatif de l'installation expérimentale des essais de migration.....  | 34 |
| <b>Figure V.1</b> : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'acide acétique ..... | 40 |
| <b>Figure V.2</b> : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'isooctane.....       | 41 |
| <b>Figure V.3</b> : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F40DOP .....            | 42 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure V.4</b> : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F30EVA .....                                       | 43 |
| <b>Figure V.5</b> : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F30ABS.....  | 43 |
| <b>Figure V.6</b> : Influence du traitement par laser sur le taux de variation de masse dans le cas de l'éthanol aqueux.....   | 44 |
| <b>Figure V.7</b> : Influence du traitement par laser sur le taux de variation de masse dans le cas de l'huile d'olive brute.....  | 45 |
| <b>Figure V.8</b> : Variation du taux d'humidité dans le cas de l'acide acétique en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.....  | 46 |
| <b>Figure V.9</b> : Variation du taux d'humidité dans le cas de l'isooctane en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation .....  | 46 |
| <b>Figure V.10</b> : Variation du taux d'humidité dans le cas de l'éthanol aqueux en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.....                                       | 47 |
| <b>Figure V.11</b> : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F40DOP ayant été en contact avec l'isooctane.....  | 49 |
| <b>Figure V.12</b> : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F30EVA ayant été en contact avec l'isooctane.....  | 50 |
| <b>Figure V.13</b> : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F30ABS ayant été en contact avec l'isooctane .....   | 51 |
| <b>Figure VI.1</b> : Spectres infrarouges de la résine PVC et des formulations F40DOP, F30EVA, F30ABS .....  | 53 |
| <b>Figure VI.2</b> : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F40 ayant subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j) .....    | 55 |
| <b>Figure VI.3</b> : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F30EVA ayant subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j) ..... | 56 |
| <b>Figure VI.4</b> : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F30ABS ayant subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j) ..... | 57 |
| <b>Figure VI.5</b> : Variation du rapport d'absorbances A1731/A1426 en fonction du temps de contact .....  | 58 |
| <b>Figure VI.6</b> : Variation du rapport d'absorbances A1719/A1426 en fonction du temps de contact .....  | 59 |
| <b>Figure VI.7</b> : Variation du rapport d'absorbances A1557/A1426 en fonction du temps de contact .....  | 60 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure VI.8</b> : Variation du rapport d'absorbances A1541/A1426 en fonction du temps de contact .....                                      | 61 |
| <b>Figure VI.9</b> : Variation du rapport d'absorbances A1457/A1426 en fonction du temps de contact .....                                      | 62 |
| <b>Figure VI.10</b> : chromatogrammes des échantillons de F40DOP.....  | 68 |
| <b>Figure VI.11</b> : chromatogrammes des échantillons de F30EVA .....   | 69 |
| <b>Figure VI.12</b> : chromatogramme des produits d'extraction des échantillons de F30ABS .....  | 70 |
| <b>Figure VI.13</b> : Evolution de la concentration en DOP des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'HOB .....            | 71 |
| <b>Figure VI.14</b> : Evolution de la concentration en DOP des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'éthanol aqueux ..... | 72 |
| <b>Figure VI.15</b> : Evolution de la concentration en HTE des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'HOB .....            | 73 |
| <b>Figure VI.16</b> : Evolution de la concentration en HTE des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'éthanol aqueux ..... | 73 |



# Introduction générale

# Introduction générale

---

L'extension du secteur de distribution qui oblige la conservation et le transport à grande échelle des aliments pose un sérieux problème de sécurité alimentaire. En effet, la qualité de l'emballage des aliments peut être à l'origine de leur contamination [1].

De plus en plus, le plastique est utilisé comme matériau de conditionnement, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie.

Au cours de ces dernières années, les emballages en matières plastiques ont pris un essor considérable dans l'industrie agro-alimentaire. Leur succès peut être expliqué par les différents avantages qu'ils présentent : facilité de mise en œuvre, conditionnement à haute cadence, aptitude à des usages variés, possibilité d'être colorés et imprimés, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté.

Cependant, il est nécessaire d'étudier l'inertie de l'emballage par rapport au produit emballé, car la mise en contact d'un produit et d'un emballage plastique provoque des interactions qui sont à l'origine de sérieux problèmes de compatibilité, et entraînent des perturbations en termes de sécurité et de qualité sensorielle.

En effet, les matières plastiques contiennent des composés (additifs, monomères) qui leurs sont incorporés en vue de leur conférer des propriétés spécifiques. Ces composés sont susceptibles de se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et toxicologique. Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé [2,3].

Partant du principe essentiel que les matières plastiques ne doivent pas céder aux denrées alimentaires (dans les conditions normales de leur emploi) des constituants dans une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine ou d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou d'une altération de leurs caractères organoleptiques, la réglementation impose des exigences sur les matériaux concernant [4] :

- ✓ Leur composition ;
- ✓ Les limites de migration dans l'aliment ;
- ✓ Les conditions d'emploi.

L'objectif de notre travail consiste à réduire le phénomène de migration dans le cas des emballages plastiques à base de PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE). Pour cela, deux procédés permettant de réduire le phénomène migratoire des additifs contenus initialement dans le PVC souple (F40) : l'emploi de plastifiants permanents à savoir l'éthylène d'acétate de vinyle (EVA) et l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et la réticulation superficielle de PVC par un traitement de laser ont été considérés. Cependant, quatre milieux liquides simulateurs d'aliments (acide acétique à 3 % en volume, iso-octane, éthanol aqueux à 15 % et huile d'olive brute) ont été considérés, à la température de 40 °C.

# Introduction générale

---

L'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, issu d'une ressource renouvelable et biodégradable à partir d'une matière première locale qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques [5].

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur le suivi de la variation de masse des éprouvettes de PVC en contact avec le milieu simulateur, la variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact ainsi qu'à l'aide des techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et la spectroscopie UV-visible.

La caractérisation de la morphologie des éprouvettes a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La première partie de ce manuscrit porte sur l'étude bibliographique et comporte trois chapitres. Le premier porte sur le polychlorure de vinyle et les additifs qui lui sont incorporés, le second sur les emballages alimentaires et le phénomène de migration, et le dernier sur les techniques physico-chimiques d'analyse utilisées.

Dans la seconde partie, la méthodologie expérimentale est présentée en premier, suivie par les résultats obtenus et leur discussion.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

# Chapitre I

Généralités sur le  
polychlorure de vinyle

## I.1. Introduction

Le polychlorure de vinyle a été découvert par le Français Regnault en 1835 et produit de façon industrielle dès 1931 [6]. Le PVC est un produit de synthèse composé à 57 % de chlore issu du sel et à 43 % d'éthylène originaire du pétrole et du gaz naturel. Dans ce chapitre nous nous intéressons à ce produit de synthèse qui occupe actuellement une importante place dans l'industrie des plastiques, ainsi qu'aux additifs qui lui sont incorporés.

## I.2. Définition

Le PVC de formule générale  $-(CH_2 - CHCl)_n$  est un polymère synthétique (ou résine), qui est constitué par l'addition répétitive de chlorure de vinyle monomère (CVM), dont la formule est  $CH_2=CHCl$  [7].

Comme tous les polymères, le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques (monomères CVM). Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères. Le polymère de base du PVC est mélangé à différents additifs afin d'améliorer ses propriétés [8].

## I.3. Production du PVC

Parmi les thermoplastiques les plus produits actuellement, le polychlorure de vinyle occupe la troisième place dans le monde de l'industrie plastique avec un taux de production de 16,5 % [9]. La fabrication du PVC se fait par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle monomère au moyen d'initiateurs appropriés. La figure I.1 résume le processus de production industrielle du PVC.

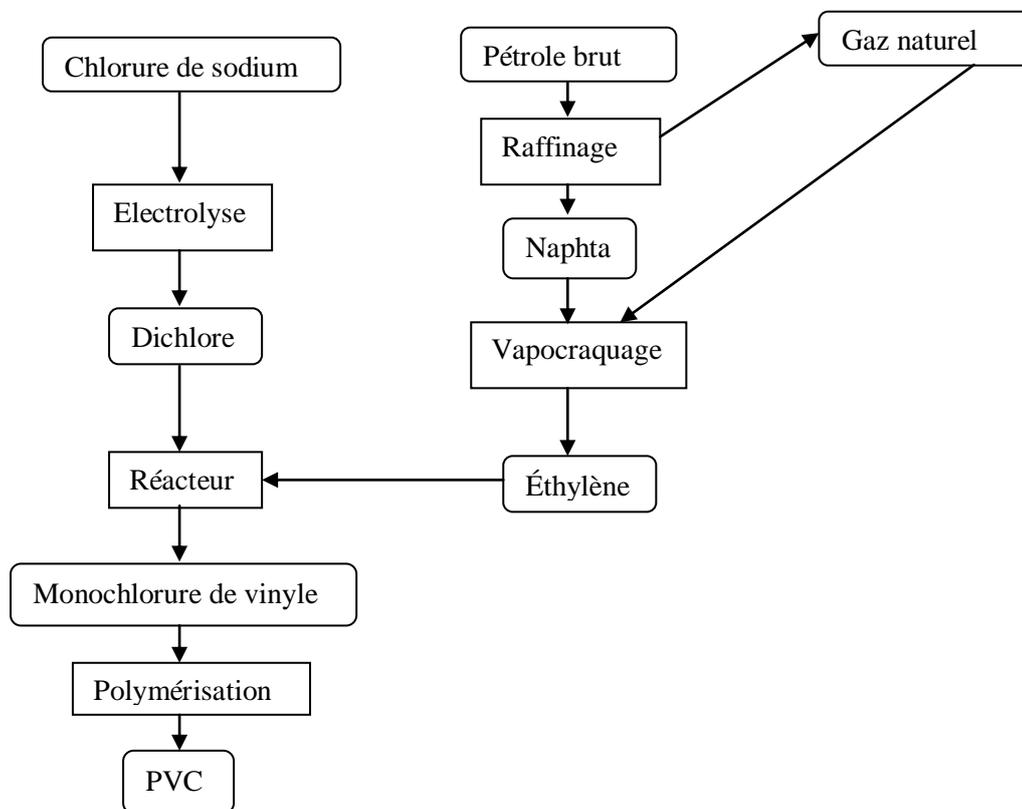


Figure I.1 : Schéma du processus de production du PVC [10].

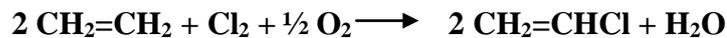
### I.3.1. Synthèse du monomère

Depuis 1970, le chlorure de vinyle monomère est essentiellement produit à partir d'éthylène, il est obtenu en 2 étapes [11,12]:

- a) production de 1,2 dichloroéthane, soit par chloration de l'éthylène, soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène) ;

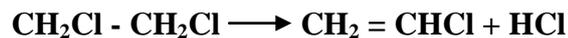


**Chloration de l'éthylène**



**Oxychloration de l'éthylène**

- b) pyrolyse du 1,2 dichloroéthane en chlorure de vinyle.

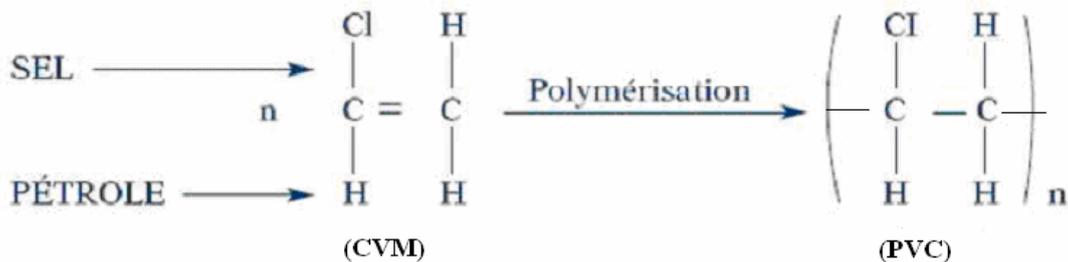


### I.3.2. Polymérisation

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur [11].

#### I.3.2.1. Principe

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes déterminées (figure I.2). C'est une réaction fortement exothermique.



**Figure I.2 :** Polymérisation du chlorure de vinyle monomère [13].

Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère [11] :

- ✓ en suspension ;
- ✓ en masse ;

- ✓ en émulsion ;
- ✓ en micro suspension.

### **I.3.2.2. Polymérisation en suspension**

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur). En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150  $\mu\text{m}$ ) en suspension dans l'eau.

Après récupération du monomère non transformé, le PVC est séparé de l'eau, par essorage ou décantation, puis séché et tamisé.

### **I.3.2.3. Polymérisation en masse**

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

Un initiateur organo-soluble est ajouté au chlorure de vinyle monomère. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite dans le milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.

Après l'élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé. Il se présente sous forme de grains de 120 à 150  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen.

### **I.3.2.4. Polymérisation en émulsion**

La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble et se poursuit à l'intérieur des *micelles* (agrégats de molécules de tensioactif en milieu alcalin).

Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$  appelée *latex*.

Après passage dans des sécheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses de faible diamètre (10 à 100  $\mu\text{m}$ ) qui peuvent être classifiées et broyées.

### **I.3.2.5. Polymérisation en microsuspension**

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur organosoluble, préparée à froid par un moyen mécanique puissant, est polymérisée à chaud sous agitation lente.

On obtient alors des particules de taille comprise entre 0,2 et 4  $\mu\text{m}$  qui subissent ensuite un traitement et un séchage semblables à ceux du procédé de polymérisation en émulsion.

C'est le processus de polymérisation en suspension qui est le plus utilisé (80%) lors de la production commerciale du PVC.

## **I.4. Additifs**

Les résines de polychlorure de vinyle ne sont jamais utilisées telles quelles. Pour être mises en œuvre correctement, elles nécessitent d'être formulées, c'est-à-dire de recevoir l'ajout

d'adjuvants qui vont, d'une part, éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration et, d'autre part, assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation.

D'autres adjuvants vont être incorporés pour obtenir des propriétés particulières de l'objet fini telles que souplesse, coloration...

Cet ensemble donne naissance à une composition vinylique appelée « *compound* » en anglais. Selon la présence de plastifiants ou pas, on obtient un mélange plastifié PVC-P ou non plastifié PVC-U (désignations ISO 1043-1).

L'homogénéisation de ces ingrédients avec le PVC est réalisée au cours d'un traitement thermomécanique qui permet de fabriquer des mélanges prêts à l'emploi se présentant sous forme de :

- poudres sèches ;
- granulés ;
- pâtes plus ou moins visqueuses.

La part des additifs varie entre 10 et 25 % en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 50 % pour les produits souples. Les additifs existants sont les suivants [11,14]:

#### ❖ stabilisants

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction autocatalytique). Il y a déshydrochloruration intramoléculaire du polymère, donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune, progressivement. La poursuite intermoléculaire de la déshydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible.

Le rôle de la stabilisation est double, il permet de fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction autocatalytique, d'une part, et il réagit sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques, d'autre part. Ils sont incorporés à des taux de 1 à 8 %.

Actuellement, dans le domaine de l'industrie des stabilisants, la tendance est de remplacer les stabilisants à base de métaux lourds tels que le plomb et le cadmium et de développer de nouveaux produits « verts », c'est-à-dire non toxiques et plus respectueux de l'environnement. Dans cette optique que s'intègre l'huile de tournesol époxydée (HTE) qui est obtenue à partir d'une matière première renouvelable qui est l'huile de tournesol [15].

#### ❖ Lubrifiants

Au cours de la mise en œuvre du PVC qui se fait à des températures élevées, la masse plastique a tendance à coller sur les éléments métalliques chauds des machines de transformation. C'est la raison pour laquelle sont employés les lubrifiants, qui ont pour rôle d'assurer une lubrification interne et externe. On utilise pour cela des produits à base de cire (acide stéarique, stéarate et ricinoléate de calcium,...), des alcools gras, des esters,

des acides gras, et des els métalliques. Ils sont ajoutés à la résine à des doses variables de 1 à 5 %.

#### ❖ **Plastifiants**

Les plastifiants sont des produits liquides, à haut point d'ébullition, qui flexibilisent la résine par une action de solvatation sur la macromolécule linéaire du PVC, action qui a pour effet de réduire les forces de cohésion entre chaînes voisines. Ces adjuvants permettent donc de changer les propriétés du PVC qui devient mou, souple et résistant au choc alors qu'il était rigide et cassant. Les plastifiants les plus communément utilisés sont les esters phtaliques (diisooctyle, dibutyle, diisononyle, diisododécyle), phosphoriques et adipiques. La proportion de plastifiant ajoutée à la résine de PVC est de 15 et 50 %.

#### ❖ **Les charges**

Ce sont des charges minérales en générale qui peuvent être ajoutées aux mélanges de PVC rigides et surtout plastifiés. Elles sont la plupart du temps utilisées pour réduire le prix de revient des mélanges, mais elles contribuent également à la modification de certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques). Les plus utilisées sont les carbonates de calcium, les kaolins calcinés, le talc, les dolomies, ... Ils sont ajoutés en proportion variant de 5 à 60 %.

#### ❖ **Les colorants et les pigments**

Ajoutés à faibles doses, en général (0,1 à 4 %), ces adjuvants 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 de particules dans le produit fini.

#### ❖ **Agents antichocs**

Ils sont destinés à améliorer la résistance aux chocs du PVC, en particulier à basse température. Ce sont généralement des polymères et des copolymères de types polyéthylènes chlorés, polyacrylates et copolymères MBS ou ABS.

#### ❖ **Les ignifugeants**

Ces aditifs permettent aux matières plastiques de mieux résister au feu. Les agents ignifugeant ordinairement utilisés sont des composés qui contiennent des halogènes (paraffines chlorées, chlorobenzène), des dérivés de l'antimoine, du phosphore (phosphates, phosphites et phosphonates), du bore et de l'azote.

❖ **Autres adjuvants**

Pour répondre à des exigences particulières, on peut incorporer au PVC des produits tels que des agents antistatiques, fongicides, gonflants, et des agents protecteurs contre le rayonnement ultraviolet.

Le choix des additifs dépend du procédé de transformation et des propriétés souhaitées au niveau du produit fini.

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

| <b>Additifs</b>                        | <b>Effets</b>   | <b>Nature</b>   |
|--|---|---|
| Renforts                               | Accroître la résistance mécanique                               | Fibres de verre<br>Fibres de carbone  |
| Charges                                | Modifier certaines propriétés et réduire le prix de revient     | Carbonates de calcium, kaolins calcinés, talcs, oxydes métalliques.   |
| Plastifiants                           | Donner de la souplesse aux polymères                            | Phtalates, phosphates, adipates, stéarates  |
| Stabilisants : anti UV<br>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<br>Dérivés phénoliques   |
| Colorants                              | Conférer un bel aspect  | <u>Pigments minéraux</u> :<br>oxydes métalliques de Cd, Cr, Fe, Mb<br><u>Pigments organiques</u> :<br>noir de carbone |
| Lubrifiants                            | Faciliter le moulage, rendre les surfaces lisses et brillantes  | Dérives d'alcools, esters d'acides gras   |
| Antichocs                              | Améliorer la résistance aux chocs                               | Principalement des polymères : polyéthylènes chlorés  |

## I.5. Mise en œuvre

Elle est basée sur les propriétés thermoplastiques du PVC. Parmi les méthodes de mise en œuvre, on peut citer [16] :

### I.5.1. Moulage par injection

La matière est transformée par chauffage en un liquide plus ou moins visqueux que l'on contraint à s'écouler sous la pression d'une vis mobile à l'intérieur d'un moule refroidi.

### I.5.2. Extrusion

Cette opération consiste à pousser la matière fondue au travers d'une filière pour lui conférer un profil déterminé.

### I.5.3. Calandrage

Après extrusion d'une plaque épaisse, on fabrique en continu, des plaques, des feuilles et des films d'épaisseur contrôlée au moyen d'une machine comportant plusieurs cylindres à axes parallèles. Avant refroidissement, les films peuvent être étirés dans le sens de la longueur ou bi-étirés en longueur et en largeur.

### I.5.4. Enduction

La matière sous forme de pâte est déposée en couche très mince sur un support (papier, tissu, aluminium) entraîné dans un four de séchage.

### I.5.5. Thermoformage

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

## I.6. Propriétés du PVC

### I.6.1. Propriétés physiques

- L'indice de viscosité est calculé à partir de la mesure de la viscosité relative à 25 C° d'une solution de PVC de concentration déterminée (0,5 % en masse) dans la cyclohexanone. Ce repère caractérise l'augmentation de viscosité apportée par la dissolution du polymère dans le solvant.

Les valeurs d'indice de viscosité pour les résines de PVC les plus commercialisées varient de 60 à 70 K (ou K – wert) ;

- Densité :
  - ✓ Mélanges non plastifiés (rigides) : environ 1,4 ;
  - ✓ Mélanges plastifiés : 1,2 à 1,3.

Cependant, l'addition de charge a pour effet d'augmenter la densité jusqu'à 2 [17].

### I.6.2. Propriétés chimiques

- **Résistance aux agents chimiques** : Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, une gamme étendue d'applications où cette qualité revêt une importance primordiale. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés) [18].

- **Tenue à la lumière (Résistance photochimique) :** Compte tenu des précautions spéciales prises tant au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [18].

### I.6.3. Comportement au feu

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement [19].

### I.7. Applications du PVC

Bien que son utilisation soit contestée, comme c'est le cas de toutes les substances halogénées, le PVC connaît encore un taux d'expansion élevé [20]. En effet, la diversité de ses propriétés et son aptitude à répondre favorablement à plusieurs exigences cumulées font de lui un matériau de choix pour les secteurs du bâtiment, de l'emballage, de l'électricité et de l'électronique, des transports et de la santé.

Les 2/3 des applications du PVC ont une durée de vie supérieure à 15 ans. On estime aujourd'hui que dans certaines applications la longévité du PVC dépassera même les 80 ans [21].

Le tableau I.2 illustre les domaines d'applications du PVC dans le monde.

**Tableau I.2 :** Les marchés du PVC dans le monde [6,11].

| <b>Domaines d'applications du PVC</b> |   | <b>Proportions (%)</b> |
|---------------------------------------|---|------------------------|
| Construction                          | Portes, profilés pour fenêtres, volets, conduites, revêtements de sols et murs, clôtures, ... etc.  | <b>60</b>              |
| Emballage                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Emballages alimentaires :<br/><b>PVC-U:</b> bouteilles d'eaux minérales, bouteilles pour les huiles de cuisson, ... etc.</li> <li><b>PVC-P:</b> emballages pour viandes (films), ... etc.</li> <li>• Autres :<br/>Récipients pour les produits cosmétiques, bandes adhésives, flacons pour produits d'entretien, ... etc.</li> </ul> | <b>11</b>              |
| Santé et biens de consommation        | Poches de conservation de sang/plasma, équipement d'infusion, gants chirurgicaux, tubes médicaux ... etc.   | <b>10</b>              |
| Industrie électrique                  | Claviers, ordinateurs, outils électriques, gaines de câble électrique, ... etc.   | <b>9</b>               |
| Agriculture                           | Tubes pour irrigation et drainage, films, ... etc.  | <b>5</b>               |
| Transports                            | Tableau de bord, pare-chocs d'embarcation, mastic, simili cuirs... etc.   | <b>3</b>               |
| Autres                                | Membranes imperméables, tapisseries d'ameublements, cartes d'identité, jouets, ... etc.   | <b>2</b>               |

## **I.8. Risques liés au PVC**

### **I.8.1. Risques liés à la résine**

Le polychlorure de vinyle n'est pas considéré jusqu'à présent comme dangereux par lui-même à température ambiante. Cependant, une étude fondée sur l'expérimentation animale et une observation sur l'homme évoquent la possibilité de lésions granulomateuses pulmonaire par inhalation des poussières fines de polymères.

D'autre part, les résines, homopolymères ou copolymères, peuvent contenir des teneurs variables (de 1 à 100 ppm dans des cas exceptionnels) de monomère résiduel : le chlorure de vinyle. Ces teneurs, qui tendent actuellement à diminuer, dépendent des procédés de fabrication et du traitement final du polymère.

Le chlorure de vinyle est un produit gazeux très dangereux en raison notamment de ses propriétés cancérogènes : l'inhalation de vapeurs de chlorure de vinyle est susceptible de provoquer des lésions osseuses et angioneurotiques et d'induire certains cancers (angiosarcomes) notamment du foie [16].

### **I.8.2. Risques liés aux additifs**

D'une manière générale, les additifs pulvérulents ou liquides présentent durant les opérations de pesées, transvasements, mélangeage, des risques par inhalation et par contact. Ces mêmes risques se retrouvent durant les opérations de transformation des mélanges et lors des travaux de finition [16].

Certains additifs à base de plomb ou de cadmium et les phtalates peuvent être très toxiques [22]. Chaque type d'additif a sa propre action sur le corps humain.

# Chapitre II

Emballages plastiques et  
phénomène de migration

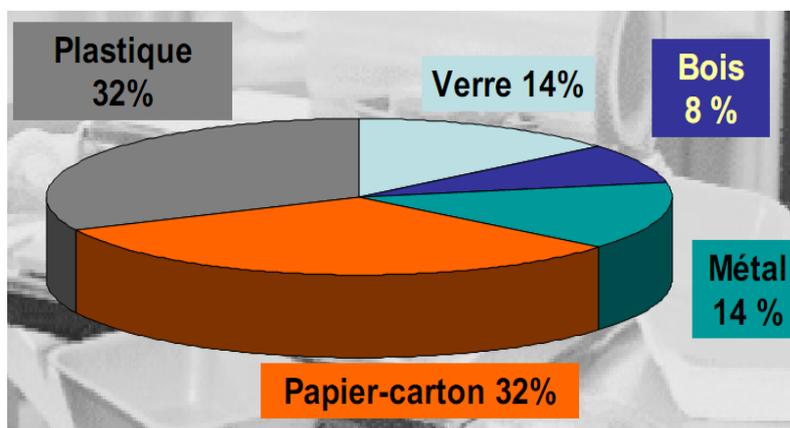
## II.1. Introduction :

Moyens indispensables de protection, de conservation, de transport, d'information, et d'usage des aliments, les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. L'emballage, par ses fonctions, est un partenaire incontournable de tous les secteurs industriels. Le premier secteur utilisateur d'emballages est l'industrie agroalimentaire qui absorbe plus de 60 % des emballages produits. Dans ce secteur des conditionnements alimentaires, le plastique a conquis une place prépondérante. En effet, plus que jamais l'emballage joue un rôle critique dans l'industrie agro-alimentaire. Or il existe des interactions, et donc des problèmes de compatibilité, entre les emballages plastiques et les aliments, dus notamment à la migration de composants du plastique vers l'aliment. Face aux défis de la mondialisation et du développement durable, l'industrie de l'emballage n'a d'autres choix que celui de s'adapter en développant de nouveaux produits plus à même de répondre aux attentes d'une clientèle plus soucieuse de la qualité et de la sécurité des aliments ainsi que de l'environnement [3,23,24].

## II.2. Matières plastiques et emballages alimentaires :

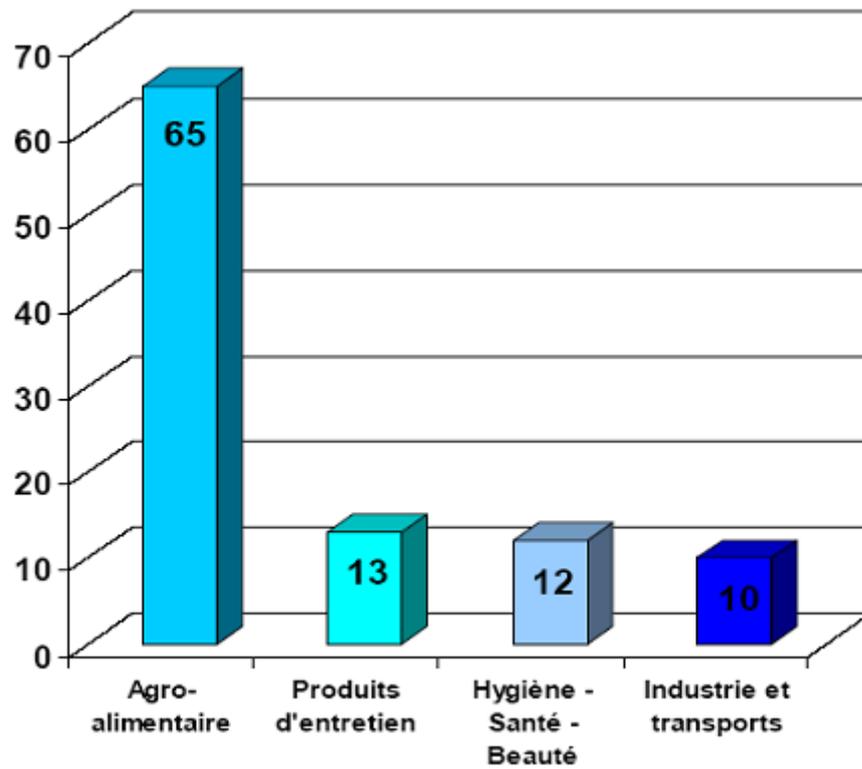
Plusieurs qualités des plastiques expliquent leur succès dans le domaine de l'emballage : facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies diverses (extrusion, injection, thermoformage, moulage...), conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, possibilité d'être coloré et imprimé, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté. C'est ce qui a fait du plastique, le deuxième matériau le plus utilisé, après le papier dans ce domaine [3].

La figure II.1 illustre la répartition des emballages dans le secteur agro-alimentaire.



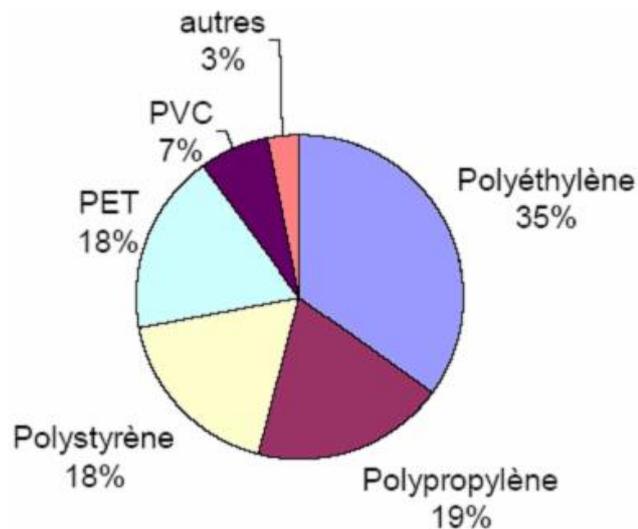
**Figure II.1 :** L'emballage dans l'agro – alimentaire [25].

Les statistiques montrent que les principaux utilisateurs de ces emballages sont l'agroalimentaire, très largement en tête (avec deux tiers du marché : 65%) devant les produits d'entretien, l'hygiène-santé-beauté et les produits industriels/transports représentant respectivement environ 13%, 12% et 10% du marché. La figure II.2 montre la répartition de l'emballage plastique dans différents secteurs de l'industrie [2].



**Figure II.2:** Les secteurs clients de l'industrie d'emballage plastique [2].

Dans l'industrie alimentaire, l'utilisation d'emballages à base de polychlorure de vinyle occupe 7% du marché, comme le montre la Figure II.3.



**Figure II.3 :** Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire [2].

Les principales matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage sont regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Matières plastiques utilisées dans l’emballage alimentaire [24].

| Matériaux  | Propriétés   | Quelques applications   |
|--|--|---|
| PEBD<br>(polyéthylène basse densité)   | Souplesse, moulabilité, déchirabilité, flexibilité, transparence, très bonne étirabilité.  | Films, Sacs, Sachets, Boîtages, Tubes, Flacons, Embouts, Barquettes, Bouchons, Joints de bouchons.                              |
| PEHD<br>(polyéthylène haute densité)   | Moulabilité, Rigidité (pour essais mécaniques), Inertie chimique, Opacité, Stérilisation, Résistance aux chocs.                          | Bouteilles, Flacons, Tubes, Bidons, Fûts et conteneurs, Caisses et casiers réutilisables, Films pour routage, Bouchons          |
| PP (polypropylène)   | Résistance à la stérilisation, Rigidité, Congélation (-40 °C), Faible densité, Conditionnement à chaud.                                  | Films et sachets transparents, Tubes, Capes, Flacons, Bouchons, Pots, Seaux, Caissettes, Emballage réutilisable.                |
| PVC (polychlorure de vinyle)   | Transparence, Inertie, Bonne étirabilité, Machinabilité, Excellente mémoire.   | Bouteilles, Flacons, Barquettes, Boîtes alimentaires, Films alimentaires, Films pour le domaine médical.                        |
| PS (polystyrène)   | Transparence, Brillance, Rigidité, Opacité, Résistance aux chocs.  | Feuilles pour thermoformage : Pots pour produits laitiers, gobelets, Bouchons, Boîtiers cosmétiques, Boîtes à œufs, Barquettes. |
| PSE<br>(polystyrène expansé)   | Isothermie, densités multiples, tenue mécanique, étanchéité, résistance aux chocs, légèreté.   | Barquettes, Caissettes, Caisses, Palettes, Boîtes à glaces, Boîtes à œufs.  |
| PET<br>(polyéthylène téréphtalate)   | -Transparence<br>- Compatibilité aux parfums<br>- Brillance<br>- Résistance aux chocs<br>- Tenue pression interne                        | Bouteilles, Flacons, Films, Feuilles pour thermoformage, Barquettes, Couvercles, Barquettes pour fours (220 °C)                 |
| Polycarbonate  | Transparence, résistance, stérilisation.   | Bouteilles, Flacons.  |
| Polyamide  | Résistance aux chocs, résistance aux huiles et graisses à températures élevées, résistance aux écarts de température (-50 °C à +170 °C). | Films alimentaires.   |
| Complexes :<br>Association de matériaux à base de PE, PP, PET, PVDC, aluminium, papier | Barrières aux aromes, parfums, gaz.  | Tubes, bouteilles, flacons.   |

### II.3. Interactions emballage/aliment

Un des rôles essentiels de l’emballage alimentaire est d’assurer une bonne protection du produit contenu [26]. Cependant, si l’emballage évite les pollutions, les contaminations

extérieures que pourraient subir les aliments, s’il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte, c’est-à-dire, ne risque pas de perturber le produit au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle.

L’inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de migration signifiant conventionnellement un passage de composants, migrant depuis le matériau vers le produit dans un sens précis, les autres mécanismes d’échanges entre emballage et produit (figure II.4) peuvent être [27] :

- ✓ Des perméations au travers du matériau, de gaz, de vapeur d’eau, de composés volatils et aromatiques ;
- ✓ Des fixations, adsorptions, absorptions, solubilisations de composants venant de l’aliment, sorte de migration « inverse », que l’on qualifie de « scalping »

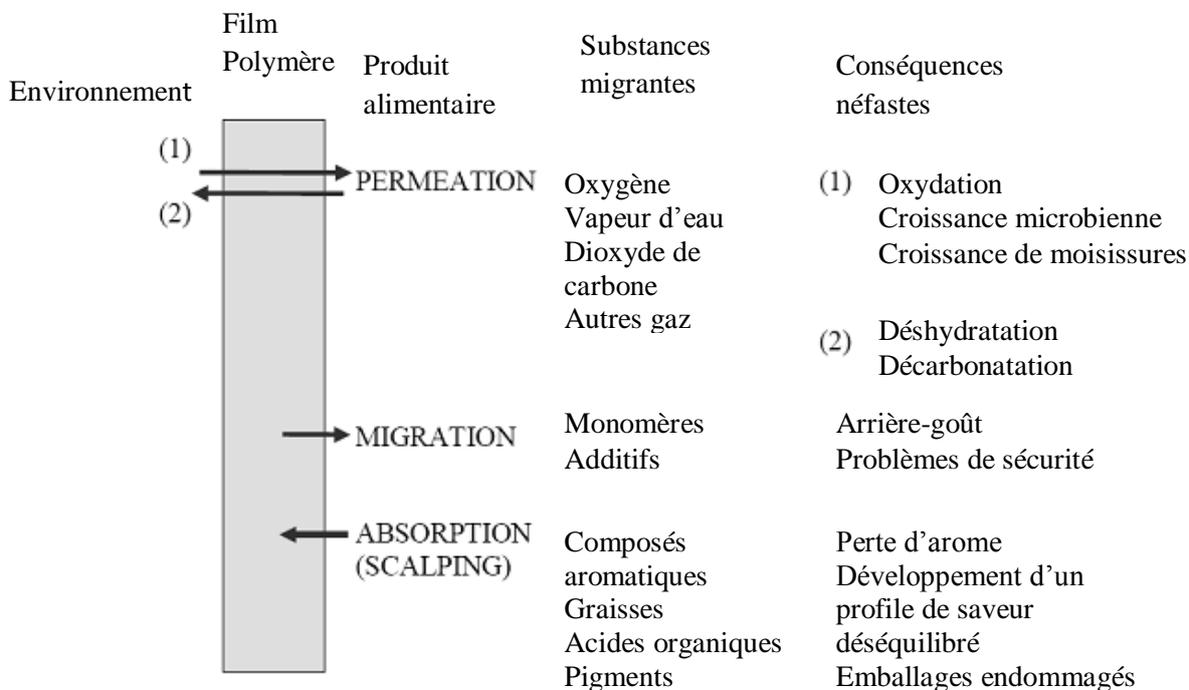


Figure II.4 : Les interactions possibles entre l’emballage, le produit et l’environnement [2].

### II.4. Phénomène de migration

La migration est le transfert des produits constituant l'emballage plastique vers le produit conditionné [28]. Elle désigne une masse du migrant par unité de surface d'emballage (mg/dm<sup>2</sup>). D'un point de vue réglementaire, n'est désigné apte à être utilisé dans l'emballage alimentaire qu'un emballage subissant une migration inférieure aux limites définies. La réglementation (directive 90/128/CEE du 21 mars 1990) envisage deux notions de migrations [2,29,30]:

- ✓ **La migration globale**, qui n'évalue que la masse globale de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la spécificité de ces migrants. Cette migration est limitée à 10 mg/dm<sup>2</sup> ou 60 mg/kg de denrée.

- ✓ **La migration spécifique** qui, au contraire, s'efforce de qualifier et d'identifier chacun de ces éléments. La réglementation européenne a fixé une limite de migration spécifique (LMS) concernant les migrants de façon individuelle basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm<sup>2</sup> de surface, soit:

$$\text{LMS} = (\text{DJT} \times 60) / 6 = \text{DJT} \times 10 \text{ mg/dm}^2 \text{ de matériau.}$$

## II.5. Sources de contamination des produits alimentaires

Il en existe trois [31] :

- ✓ La première source de contamination est due à l'emballage et 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 à l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan 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.6. Tests de migration et réglementation

Les tests de migration permettent de juger l'inertie des matériaux utilisés pour l'emballage vis-à-vis des aliments avec lesquels ils sont mis en contact. Lorsqu'il y'a impossibilité d'effectuer des essais de migration sur le produit lui-même, on se réfère à une liste de milieux simulateurs illustrés dans le tableau II.2 [32,33].

**Tableau II.2:** liquides simulateurs utilisés dans les essais de migration [32].

| <b>Liquides simulateurs</b>                    | <b>Produits alimentaires</b> |
|--|------------------------------|
| Eau distillée ou eau de qualité équivalente    | Denrées aqueuses             |
| Acide acétique à 3% en solution aqueuse        | Denrées acides               |
| Ethanol à 15 % en solution aqueuse             | Denrées alcoolisées          |
| Huile d'olive, isooctane ou huile de tournesol | Denrées grasses              |

Face à des obligations concernant la protection de l'environnement, la protection du consommateur et à la diversité des situations (aliments, matériaux, substances, conditions de contact), une réglementation a été mise en place sous forme de directives dans le cadre de la communauté économique européenne (CEE), son objectif étant l'harmonisation des législations dans ce secteur. En matière d'emballage, la réglementation se caractérise par la publication d'une liste positive, c'est-à-dire que seules les substances reprises dans cette liste peuvent être utilisées pour fabriquer du plastique qui entrera plus tard en contact direct avec les denrées alimentaires [34].

De son côté, le règlement (CE) N° 1935/2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires fixe les bases d'un haut niveau de protection de la santé humaine et des intérêts des consommateurs par rapport aux emballages alimentaires. Le fabricant de l'emballage final a la responsabilité de la conformité du matériel ou de l'objet aux exigences légales de l'article 3 basé sur le principe que tous les matériaux et objets destinés à entrer en contact, directement ou indirectement, avec des denrées alimentaires doivent être suffisamment inertes pour ne pas céder à ces denrées des constituants en une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine, d'entraîner une modification inacceptable de la composition des aliments ou d'altérer leurs caractères organoleptiques [35].

Les matériaux et objets, sont fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible [35]:

- de présenter un danger pour la santé humaine.
- ou d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées
- ou d'entraîner une altération des caractéristiques organoleptiques de celle-ci.

En Algérie, des directives spécifiques relatives aux emballages alimentaires ont été également élaborées. Elles comportent notamment [36]:

- La liste des constituants des matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires;
- Les limites de migration des constituants destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires.

Pour les essais toxicologiques, la CEE en a défini trois, et ce suivant le taux de migration spécifique maximal susceptible d'être rencontré avec la substance [29]: si la migration spécifique de la substance est inférieure à 0,05 mg/kg d'aliment ou de simulateur, son emploi pourra être autorisé s'il est démontré qu'elle n'est pas mutagène. Le dossier toxicologique

demandé est beaucoup plus important pour des substances dont la migration atteint 5 mg/kg (tableau II.3).

**Tableau II.3:** Etudes toxicologiques pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE [29].

| Migration spécifique (mg/kg simulateur) | Etudes toxicologiques conseillées  |
|---|--|
| <b>&lt; 0,05</b>                        | ✓ Etude de mutagènes   |
| <b>0,05 - 5</b>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Etude de mutagènes</li> <li>✓ Etude de bioaccumulation</li> <li>✓ Etude de toxicité orale sur 90j</li> </ul>  |
| <b>&gt;5</b>                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Etude de mutagènes</li> <li>✓ Etude de bioaccumulation</li> <li>✓ Etude de toxicité orale sur 90j</li> <li>✓ Etude de l'absorption, distribution, métabolisme+excrétion+reproduction+propriété tératogène+toxicité à long terme et cancérogénicité</li> </ul> |

## II.7. Approches pour diminuer le phénomène de migration

Dans le but de réduire le phénomène de migration d'additifs des emballages plastiques au contact de denrées alimentaires, plusieurs approches ont été développées. On en cite :

### II.7.1 Modification de la surface

C'est dans le domaine de la recherche en biomatériaux que cette méthode a fait l'objet d'une importante attention ayant l'avantage d'améliorer la biocompatibilité des polymères sans en modifier leurs propriétés mécaniques. Cette technique a également été utilisée afin de diminuer la migration des plastifiants dans les emballages plastiques. Parmi les procédés qui existent on cite :

#### II.7.1.1 La réticulation extérieure

Ce procédé se base sur le principe que la surface réticulée joue le rôle d'une 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 et l'exsudation des additifs qui constituent les films [37].

### **II.7.1.2 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 sans l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes de chlore du PVC ont été testées [38].

### **II.7.1.3 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 (chemical vapor deposition) ou CVD qui est généralement employée 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 [38].

### **II.7.2. L'utilisation de plastifiants polymériques permanents**

Les plastifiants polymériques ont pour avantage une faible volatilité inhérente et sont actuellement étudiés comme produits de substitutions des plastifiants traditionnels. Leurs principaux inconvénients sont le coût élevé et les propriétés plastifiantes qui sont moindres par rapport aux plastifiants traditionnels [38].

### **II.7.3. L'utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères**

Les 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 [38].

# Chapitre III

Méthodes d'analyses  
utilisées

### III.1 Introduction

L'analyse d'éléments à l'état de traces concerne des secteurs d'activité aussi variés que les technologies de pointe, les domaines de la santé, des produits de consommation alimentaire, des fluides biologiques, de l'environnement (eau, sol, air,...), la géochimie.....La demande la plus communément formulée consiste en la détermination de la teneur globale en un ou plusieurs éléments dans des matrices de toutes natures, de toutes origines [39]. Les méthodes d'analyse utilisées dans le cadre de cette étude sont décrites dans le présent chapitre.

### III.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Cette méthode est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé [40,41]. Elle est très utilisée pour la détection des composés migrants dans l'étude des interactions (contenant-contenu).

- **Principe**

La spectroscopie IRTF est une technique multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou interférogramme, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de l'interférogramme.

Le composant central de la plupart des spectrophotomètres IRTF est un interféromètre de Michelson, dont le schéma est donné en figure III.1. Ce type d'interféromètre est constitué de deux miroirs situés dans des plans perpendiculaires, l'un des deux miroirs étant fixe et l'autre se déplaçant à une vitesse constante. Une séparatrice est placée entre ces deux miroirs. Ce miroir semi-transparent réfléchit 50 % de la lumière incidente vers le miroir fixe et transmet 50 % vers le miroir mobile. Les faisceaux réfléchis par ces deux miroirs se recombinaient alors sur la séparatrice et sont réfléchis (50 %) vers le détecteur. En se recombinaient, les deux faisceaux créent des interférences, dont les caractéristiques dépendent de leur différence de marche [42].

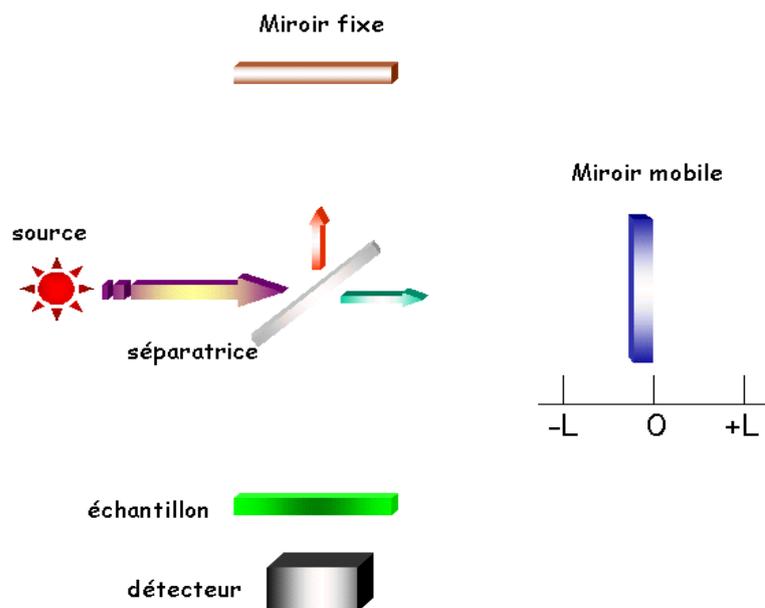


Figure III.1 : Schéma d'un interféromètre de Michelson [43].

- **Appareillage**

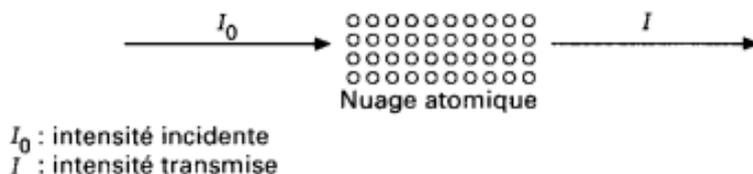
- Les **sources** infrarouges utilisées dans l'IRTF sont identiques pour la plupart à celles utilisées en spectroscopie classique [42]. Elles sont constituées soit d'un Golbar (bâtonnet de carbure de silicium chauffé vers  $1300^{\circ}\text{C}$ , énergie maximale vers  $5300\text{cm}^{-1}$ ), ou d'un filament de Nernst (composé de dioxyde de zirconium, d'yttrium et de thorium, chauffé à  $1900^{\circ}\text{C}$ , énergie maximale vers  $7100\text{cm}^{-1}$ ).
- 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.
- Le type de détecteur utilisé dépend des applications envisagées. Le choix est guidé par un ensemble de critères : domaine spectral d'utilisation, sensibilité, domaine de linéarité, temps de réponse, contraintes de refroidissement... Les détecteurs qui, classiquement, équipent les appareils commerciaux travaillant dans le domaine de l'infrarouge moyen sont de type pyroélectrique (DTGS : sulfate de triglycine deutériée) ou de type photoconducteur (MCT : tellure de mercure-cadmium) [44].

### III.3 Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

La SAA est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire et facilité de préparation des solutions étalons.

- **Principe**

La SAA est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état  $E_0$  peut absorber des photons d'énergie  $h\nu$  et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser. La figure III.2 schématise très succinctement le principe de l'absorption atomique [45].



**Figure III.2 :** Principe général de l'absorption atomique [45].

Une estimation du nombre de photons absorbés peut être alors reliée à la concentration de l'élément analysé selon la loi de Beer Lambert.

$$| E_1 - E_0 | = h.\nu = h.c/\lambda$$

$h$  : constante de Planck ( $6,6260755 \cdot 10^{-34}$  J.s) ;

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

$c$  : vitesse de la lumière dans le vide ( $3 \cdot 10^8$  m  $s^{-1}$ ) ;

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

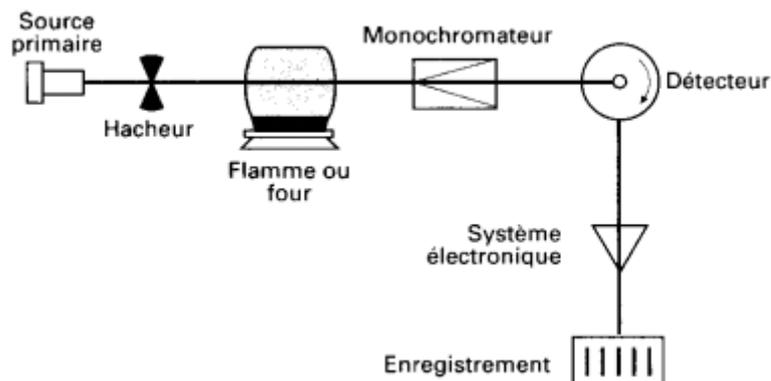
- **Appareillage**

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (figure III.3), à savoir [45]:

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

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

- d'un diviseur de faisceau lumineux dans les appareils à double faisceau ;
- d'un correcteur d'absorptions non spécifiques ;
- d'un système permettant la visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques.



**Figure III.3** : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [45].

### III.4 Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Aujourd'hui, le couplage CG/SM est une méthode standard en chimie organique et est un des plus puissants outils d'identification de l'instrumentation analytique. Grâce à sa sélectivité et sa sensibilité, cette technique connaît un développement croissant dans la recherche scientifique [46,47].

#### III.4.1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés, ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche aux gaz [48].

Elle consiste à séparer les produits à analyser en les déposant sur une phase stationnaire contenue dans une colonne capillaire ou remplie et en les éluant avec une phase mobile gazeuse (gaz vecteur, azote, hélium, hydrogène). Si la phase stationnaire a été correctement choisie, les constituants du mélange sont plus ou moins retenus en fonction de leur affinité avec cette phase, et la phase mobile les extrait successivement et plus ou moins rapidement, ce qui conduit à leur séparation [47].

#### Appareillage

- Injecteur : il permet de déposer les produits à analyser en tête de colonne chromatographique dans le circuit gazeux sans introduire de fuites, et de contrôler la quantité de produits injectés.
- Four : il 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.
- Colonne : positionnée dans le four, elle sera régulée très précisément en température (0,2°C), le temps de rétention d'un produit dépendant considérablement de la température à laquelle il se trouve.

- Détecteur : il a pour rôle d'émettre un signal enregistrable et quantifiable. Il est choisi spécifiquement en fonction des produits à analyser. Les principaux détecteurs utilisés sont [48,49] :
  - ✓ Détecteur à ionisation de flamme (FID)
  - ✓ Détecteur à conductibilité thermique (TCD)
  - ✓ Détecteur thermoionique (NPD)
  - ✓ Détecteur à capture d'électrons (ECD)

La figure III.4 illustre le principe du chromatographe.

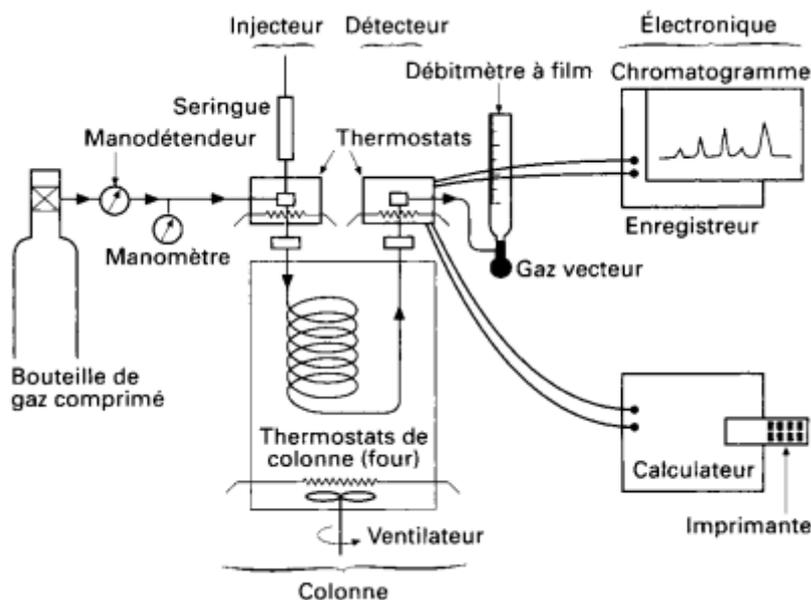


Figure III.4 : Principe du chromatographe [48].

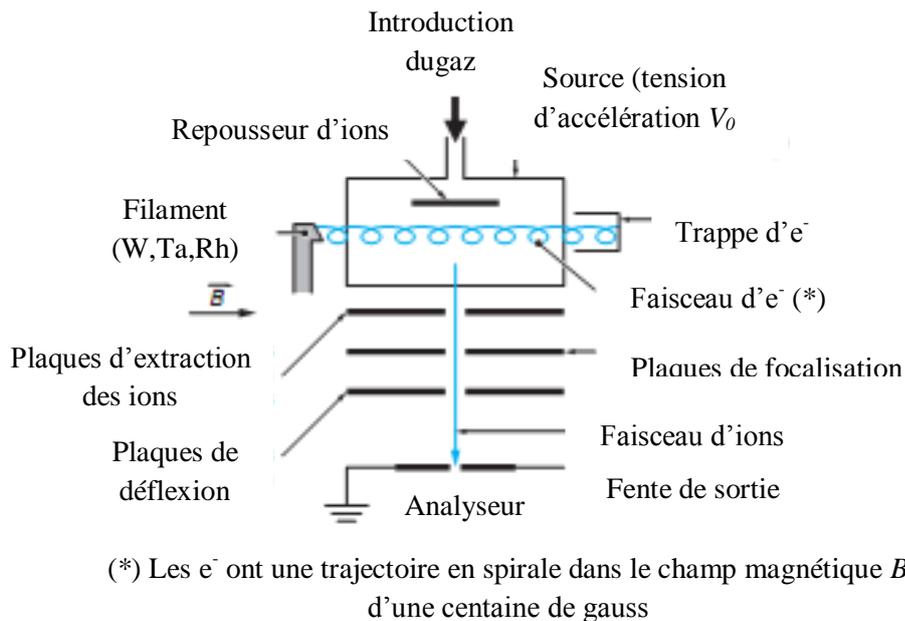
### III.4.2 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui permet d'identifier et de doser une substance ou un élément chimique. Elle apporte également des informations sur la composition, la structure et la masse moléculaire de l'échantillon [50].

#### • Principe

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse repose sur l'action d'un champ électromagnétique sur une particule chargée. L'analyse par spectrométrie de masse nécessite par conséquent la formation initiale d'ions, à l'état gazeux, à partir de l'échantillon.

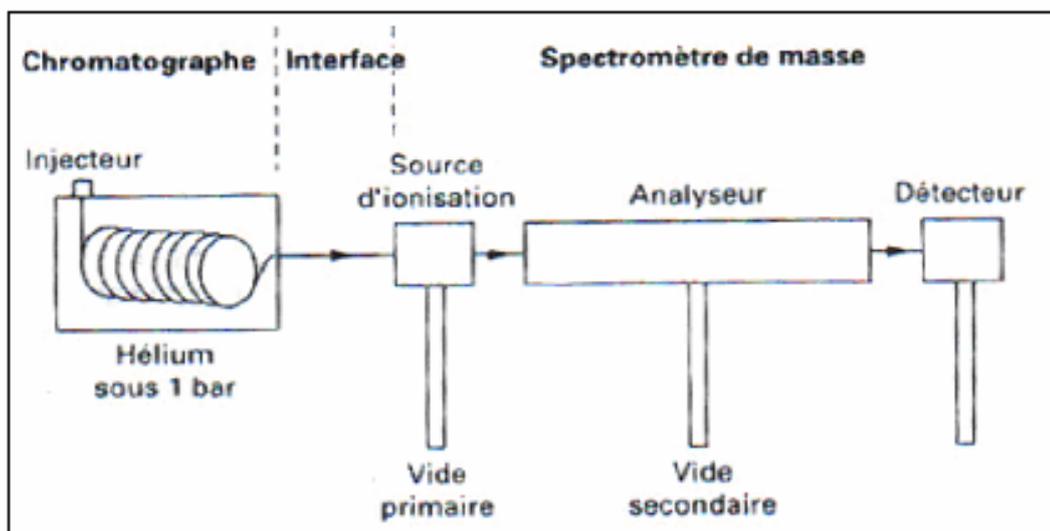
L'appareil est constitué de trois éléments principaux : une source d'ionisation, un analyseur de masse, un détecteur d'ions. A cet ensemble, un micro-ordinateur est associé pour l'acquisition des données et leur traitement ultérieur. Le schéma de principe de la source d'ionisation est illustré par la figure III.5 [47,51].



**Figure III.5 :** Schéma de principe de la source d'ionisation d'un spectromètre de masse [50].

### III.3.3 Couplage chromatographie en phase gazeuse- spectrométrie de masse

Le couplage CG/SM est aujourd'hui une des techniques les plus utilisées dans le domaine de la chimie analytique, l'association de ces deux techniques fournit un instrument d'analyse particulièrement performant puisqu'elle permet l'identification et la quantification d'analytes. La figure III.7 illustre le schéma d'un couplage CG/SM [51].



**Figure III.6 :** Schéma représentatif d'un couplage CG/SM [51].

La CG/SM permet d'obtenir, dans le cas des polymères, en se basant sur l'ensemble des produits détectés et identifiés par SM les informations suivantes [52]:

- ✓ Un chromatogramme pour l'identification du polymère analysé (à partir de la CG) et à partir de l'exploitation des spectres de masse ;

- ✓ Les branchements, les nœuds de réticulation et les substitutions latérales des chaînes polymères ;
- ✓ Les séquences des copolymères et les modifications induites par les systèmes de polymérisation ;
- ✓ Les additifs et les impuretés présents dans les matériaux ;
- ✓ Les séquences d'enchaînement des motifs monomères.

### III.5. Microscopie à balayage électronique

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces [53]. Elle se base sur le principe qu'un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

#### ➤ Instruments

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (figure III.7) [53]:

- ✓ Une **colonne électronique**, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau.
- ✓ Une **chambre « objet »**, où est introduit l'échantillon.
- ✓ Un **ensemble de détecteurs** qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible.
- ✓ Un **système de visualisation** des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- ✓ Un **ensemble de pilotage et de contrôle informatique**, généralement de type compatible PC, l'imagerie étant numérique.

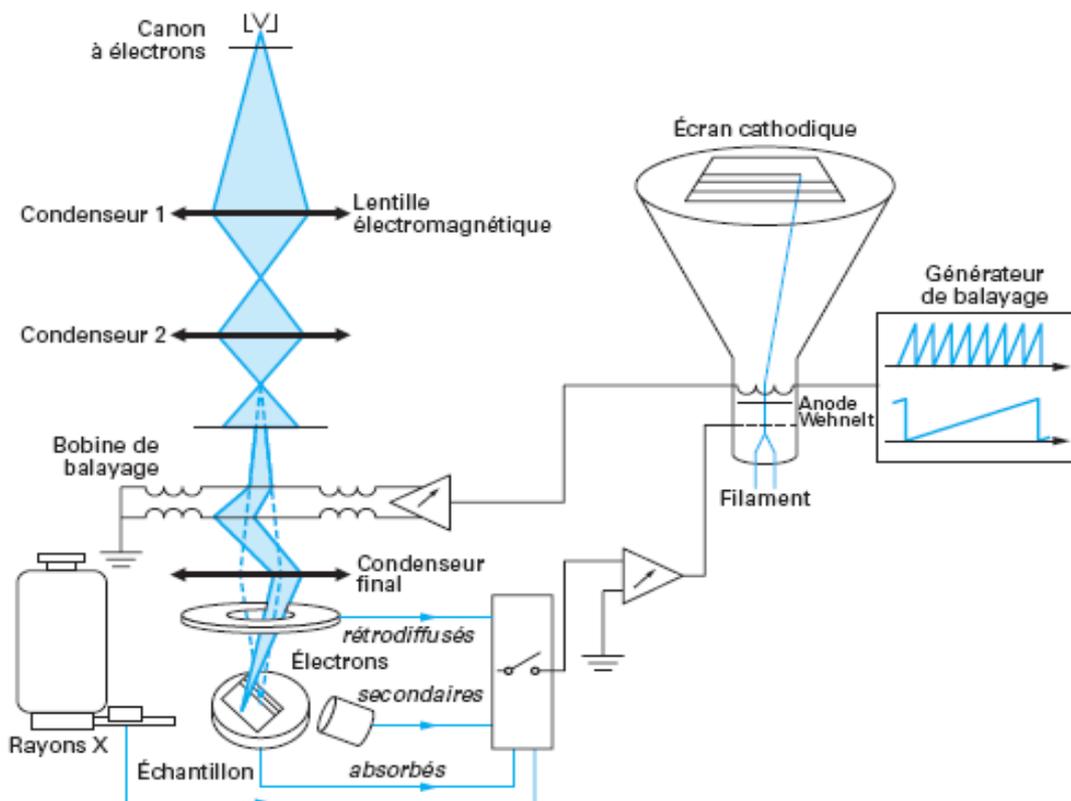


Figure III.7 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [53].

### III.6. Spectroscopie UV-visible

Le principe de la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple [54].

Les mesures reposent sur la loi de Lambert et Beer qui relie l'absorption de la lumière par un composé avec sa concentration. Elle permet de calculer la quantité de lumière absorbée après le passage à travers une épaisseur donnée d'un composé [46].

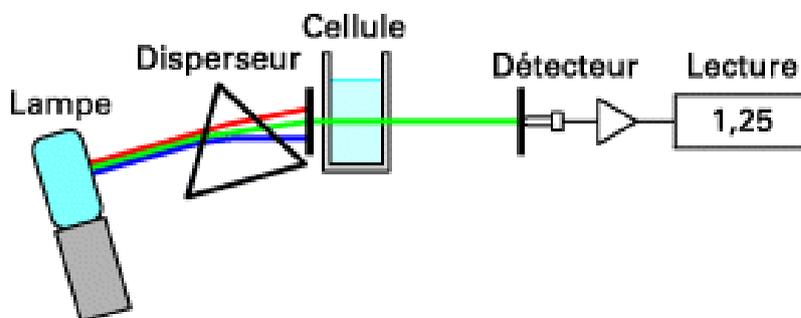
$$A = C \cdot I \cdot \epsilon$$

- A : Absorbance
- C : Concentration des espèces absorbantes (mol/l)
- I : Epaisseur de l'échantillon (cm)
- $\epsilon$  : Coefficient d'absorbance molaire (l/cm.mol)

➤ **Appareillage**

Les spectromètres UV- visible comportent basiquement une source de rayonnement et un dispositif de réception associé à un dispositif de restitution de la mesure.

La figure III.8. illustre les différents composants du spectromètre UV-visible.



**Figure III.8 :** schéma descriptif des différents composants du spectromètre UV-visible [54].

# Chapitre IV

Méthodologie  
expérimentale

## IV.1 Produits utilisés

### IV.1.1 La résine de PVC

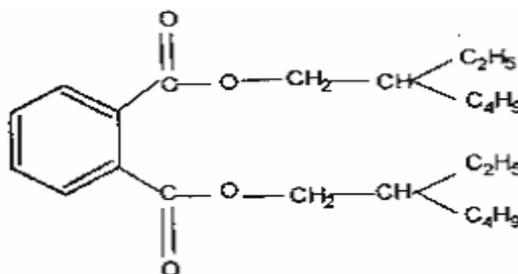
La résine de PVC utilisée (VICIR S1200) est celle produite par la société CIREs du Portugal. Elle est produite suivant un processus de polymérisation en suspension, et est caractérisée par un haut poids moléculaire, une très bonne absorption de plastifiants ainsi qu'une rapide gélification [55]. Le tableau IV.1 illustre les valeurs typiques de la résine.

**Tableau IV.1 :** Propriétés de la résine de PVC [55].

| Caractéristiques             | Méthode     | Unité             | Valeur         |
|------------------------------|-------------|-------------------|----------------|
| Aspect                       | -----       | -----             | Poudre blanche |
| Valeur de K- Wert            | DIN 53 726  | -----             | 68 – 70        |
| Densité                      | ASTM D 1895 | g/cm <sup>3</sup> | 0,44- 0,52     |
| Teneur en matières volatiles | CIREs 03.05 | %                 | Max. 0,3       |
| Monomères résiduels          | ASTM D 3749 | ppm               | Max. 1         |

### IV.1.2 Le plastifiant

Le di-octyl-phthalate (DOP) est l'un des esters de l'acide phthalique utilisé comme plastifiant du PVC. Le DOP utilisé a été produit par la Société Générale des Plastifiants (SGP) de Tunisie. La formule chimique du DOP est la suivante (figure IV.1) :



**Schéma IV.1 :** Formule chimique du DOP [38].

Les principales caractéristiques du DOP données dans la fiche technique du fournisseur sont résumées dans le tableau IV.2.

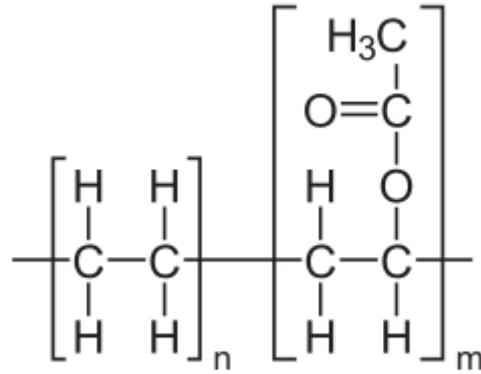
**Tableau IV.2 :** Caractéristiques du plastifiant (DOP) [56].

| Caractéristiques       | Méthode                      | Unité | Valeur                  |
|------------------------|------------------------------|-------|-------------------------|
| Aspect                 | -----                        | ----- | Liquide huileux limpide |
| Masse moléculaire      | -----                        | g/mol | 390,6                   |
| Densité à 20°C         | ASTM D1 045-86               | ----- | 0,983 – 0,987           |
| Viscosité à 20°C       | ASTM D 445-88                | Cst   | 80 – 85                 |
| Teneur en ester        | Chromatographie              | %     | 99,5 – 99,8             |
| Point d'inflammabilité | D 93-90                      | °C    | ≥190                    |
| Teneur en eau          | ASTM E 203-90<br>Karl Fisher | %     | < 0,1                   |

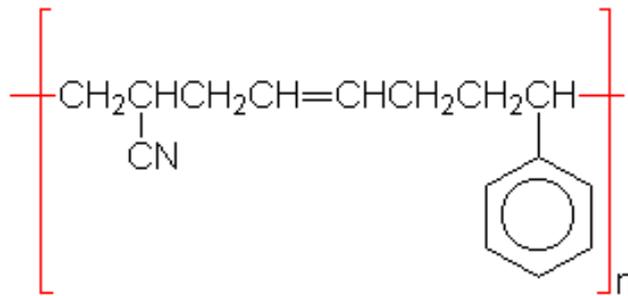
**IV.1.3 Les plastifiants permanents**

Deux plastifiants permanents ont été utilisés. Un copolymère : Ethylène-acétate de vinyle (EVA) (schéma IV.2), et un terpolymère : Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) (schéma IV.3).

Leurs formules chimiques sont les suivantes :



**Schéma IV.2 :** Formule chimique EVA.



**Schéma IV.3 :** Formule chimique ABS.

Les propriétés de ces deux plastifiants permanents sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** Caractéristiques des plastifiants permanents.

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

Les principales propriétés des deux plastifiants permanents utilisés dans cette étude sont regroupées dans le tableau IV.4.

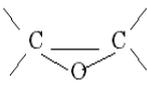
**Tableau IV.4 :** Quelques propriétés des plastifiants permanents [38].

| Plastifiant permanent                        | Propriétés  |
|--|---|
| <b>Ethylène-acétate de Vinyle (EVA)</b>      | -Elasticité<br>-Tenue à froid<br>-Résistance O <sub>3</sub> et UV                                     |
| <b>Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)</b> | -Bonne rigidité<br>-Résistance aux chocs<br>-Bonne tenue à la chaleur, à l'humidité et aux corps gras |

#### IV.1.4 Les stabilisants thermiques et le lubrifiant

Les caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés dans les formulations étudiées sont données dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 :** Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés [38].

| Produit                 | Nature                      | Formule chimique  | Nom commercial  | Fournisseur                   | Aspect              |
|-------------------------|-----------------------------|---|-----------------|-------------------------------|---------------------|
| Stabilisants thermiques | Complexe Ca, Zn             | -----   | REAPAK BCV/3037 | IACN (Italie)                 | Poudre blanche      |
|                         | Huile de tournesol époxydée |  | -----           | Université de Sétif (Algérie) | Liquide jaune clair |
| Lubrifiant              | Acide stéarique             | CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH                               | Stéarine J05    | SO.G.I.S.SPA (Italie)         | Ecailles blanches   |

Il est à noter que l'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50°C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (20 % V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 5,2 % [38,57].

#### IV.2. Formulations réalisées et mise en œuvre

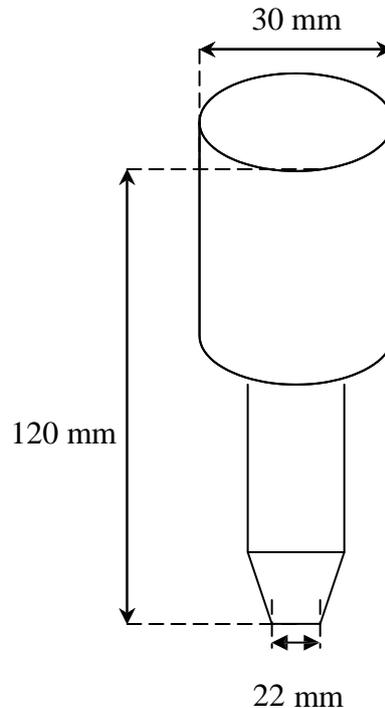
La résine et les additifs (Tableau IV.6) sont mélangés dans le méthanol qui sera ensuite éliminé par évaporation dans une étuve à 60 °C [58]. Le mélange parfaitement homogène obtenu est introduit alors dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à 135°C pendant 15 à 20 minutes. Le mélange gélifié 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 IV.6 :** Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 grammes de PVC).

| Formulation | Composition  | Teneur en gramme                |
|-------------|--|---------------------------------|
| F40DOP      | -PVC<br>-Complexe Zn, Ca<br>-Acide stéarique<br>-Huile de tournesol époxydée<br>-Di-octyl phtalate             | 100<br>2<br>1<br>10<br>40       |
| F30ABS      | -PVC<br>-Complexe Zn, Ca<br>- Acide stéarique<br>- Huile de tournesol époxydée<br>-Di-octyl phtalate<br>- ABS  | 100<br>2<br>1<br>10<br>30<br>10 |
| F30EVA      | - PVC<br>-Complexe Zn, Ca<br>- Acide stéarique<br>- Huile de tournesol époxydée<br>-Di-octyl phtalate<br>- EVA | 100<br>2<br>1<br>10<br>30<br>10 |

### IV.3. Mode opératoire des essais de migration

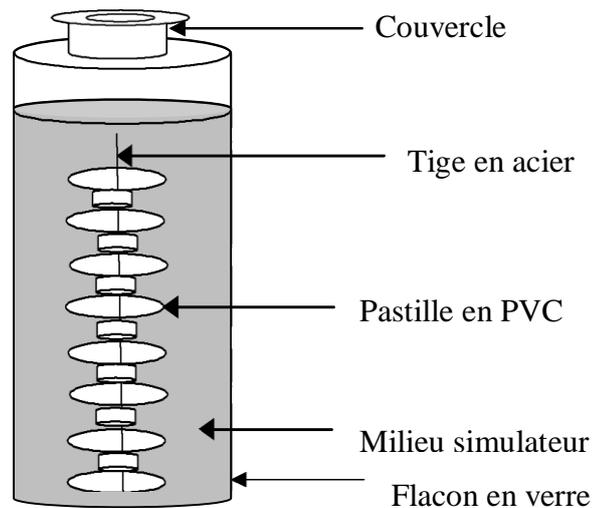
Après réalisation des plaques, les pastilles destinées à subir les essais de migration sont découpées à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure IV.1. Ces pastilles ont une épaisseur de  $(2,0 \pm 0,1)$  mm et un diamètre de  $(22,0 \pm 0,1)$  mm.



**Figure IV.1 :** Moule utilisé pour la découpe des pastilles.

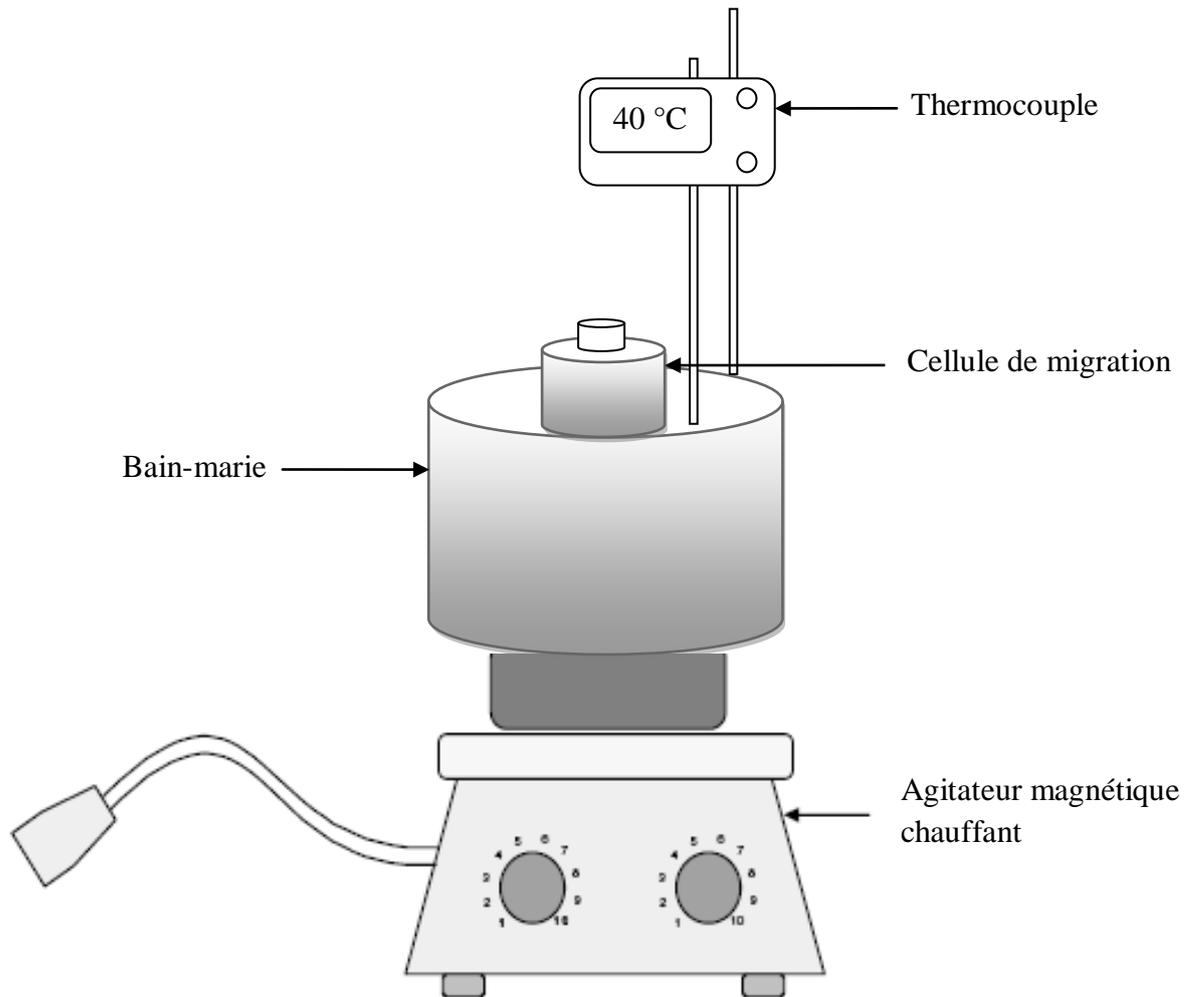
La durée sur laquelle s'effectuent les essais de migration est fixée à 12 jours, durant lesquels les éprouvettes sont immergées dans le milieu simulateur, à une température de 40 °C avec agitation. Un échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur sont prélevés quotidiennement. Les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque prélèvement ; pour ce faire, une balance analytique de marque KERN de précision 0,0001 g a été utilisée.

Les 12 pastilles destinées à subir les essais de migration sont placées dans une cellule constituée d'un flacon en verre de 130 ml de capacité à fermeture hermétique, et dans laquelle se trouve 120 ml de milieu simulateur. Les pastilles sont séparées les unes des autres par une bague en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable (figure IV.2).



**Figure IV.2** : Schéma représentatif de la cellule de migration.

La figure IV.3 représente le dispositif expérimental mis en place pour effectuer les essais de migration, qui est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact. La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.



**Figure IV.3 :** Schéma représentatif de l'installation expérimentale des essais de migration.

#### IV.3.1 Mesure de la variation de masse des éprouvettes

La mesure de la variation de masse des éprouvettes en PVC est effectuée dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact de celles-ci avec les milieux liquides utilisés (isooctane et acide acétique à 3% en volume). L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps a été suivie.

Elle est calculée selon la relation suivante :

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

$m_t$  : masse de l'éprouvette prélevée au jour  $j$  après essuyage en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante.

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

### IV.3.2. Mesure de la variation du taux d'humidité des éprouvettes

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

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = [(m_1 - m_t) / m_t] \times 100$$

$m_1$ : masse de l'éprouvette ayant été prélevée au jour j après essuyage.

## IV.4. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration

### IV.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

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

#### ➤ Mode opératoire

L'analyse infrarouge a été faite sur les additifs, les milieux simulateurs et les pastilles de PVC qui ont subi les essais de migration. Ces dernières ont été transformées sous forme de films afin de permettre de les analyser. Les films de PVC sont préparés comme suit : 0,2 g de la pastille de PVC sont dissout dans 4 à 5 ml de tétrahydrofurane (THF) avec agitation. Après dissolution complète, quelques gouttes sont prélevées sur un support en verre qu'on laisse à l'air ambiant pendant une demi-heure afin de faire évaporer le solvant. Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé et mis entre deux disques de KBr (méthode sandwich) afin d'en obtenir le spectre correspondant.

Cette analyse a pour objectif d'identifier les bandes spécifiques aux additifs qui apparaissent ou qui évoluent en fonction du temps de contact.

Les échantillons ont été analysés par deux appareils de marque JASCO : FT/IR-430, et NICOLET 380. Les deux appareils sont reliés à des ordinateurs par lesquels les différents traitements informatiques sont réalisés.

Les conditions opératoires sont :

- ✓ Résolution : 2  $\text{cm}^{-1}$ .
- ✓ Nombre de scans : 120.
- ✓ Domaine de fréquence :
  - (4000 – 400)  $\text{cm}^{-1}$  ; pour la technique **DRIFT**.
  - (4000 – 650)  $\text{cm}^{-1}$  ; pour la technique **HATR**.

### IV.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons de PVC témoins, ceux prélevés lors des essais de migration, des additifs et des milieux simulateurs.

➤ **Matériel utilisé**

Le spectromètre utilisé pour l'analyse est de marque UNICAM (SAA par flamme). Les métaux ayant été analysés sont le Zn, le Ca, le Pb et le Fe.

Un four à moufle réglé à 900 °C a été utilisé pour la minéralisation des échantillons.

➤ **Mode opératoire**

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

- ✓ 0,2 g de pastille de PVC sont pesés dans un creuset en porcelaine ;
- ✓ Le creuset est ensuite introduit dans un four à moufle réglé à 900 °C durant 2h jusqu'à obtention de cendres blanches;
- ✓ Retirer le creuset du four et ajouter 1 ml d'une solution d'acide nitrique supra pur ;
- ✓ Mettre le contenu du creuset dans une fiole de 5 ml et compléter avec de l'eau distillée.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures (ZnCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub> et CaCl<sub>2</sub>). Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée. Les courbes d'étalonnage obtenues sont données en annexe 3.

#### **IV.4.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CG /SM**

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier les additifs présents dans les pastilles de PVC et ayant migré vers le milieu simulateur. L'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée dans le cas du plastifiant DOP. Pour cela, le protocole suivant a été appliqué :

La préparation des échantillons en vue de leur analyse par CG/SM a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [59] et Fantoni et Simoneau [60] et qui comporte les étapes suivantes :

- ✓ Dissoudre environ 0,2 g de la pastille en PVC dans 8 ml de THF.
- ✓ Précipiter le PVC par addition de méthanol (volume de THF / méthanol de 1 : 2,5 v/v) ;
- ✓ Le filtrat est séparé du PVC puis séché à 80°C pendant 30 min.
- ✓ Dissoudre le résidu dans 1 ml de chloroforme.

Il est à noter que le PVC extrait est pesé après la séparation.

➤ **Matériel utilisé pour l'analyse CG/SM**

- ✓ 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.
- ✓ Analyseur: quadripole.

➤ **Conditions opératoires**

Les conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP sont regroupées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7:** Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP [38].

|  |   |
|--|---|
| <b>Conditions opératoires de la CG</b> |   |
| Passeur d'échantillons                 | Automatique   |
| Volume injecté                         | 1 µl  |
| Gaz vecteur                            | Hélium  |
| Colonne utilisée                       | Elite-5ms (longueur 30m, diamètre 0,25mm)   |
| Température d'injection                | 250 °C  |
| Température de la ligne de transfert   | 200 °C  |
| Programmation de température           | Au début, 3 min à 90 °C, puis montée de 6 °C jusqu'à 250 °C et maintenue à 250 °C pendant 13 min. |
| <b>Conditions opératoires de la SM</b> |   |
| Mode d'ionisation                      | Impact électronique   |
| Potentiel d'ionisation                 | 70eV  |
| Température de la source               | 300 °C  |
| Balayage en scan (m/z)                 | 50-450 UMA  |

#### IV.4.4. Analyse par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Ces dernières doivent être conductrices afin de pouvoir être analysées.

Les échantillons de PVC ont été analysés après métallisation par un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS de type XL ESEM.

➤ **Métallisation**

La métallisation des échantillons de PVC a été effectuée selon les étapes suivantes :

- ✓ Mettre une quantité d'argent dans un creuset en tantale (Ta).
- ✓ Faire évaporer l'Ag par chauffage électrique sous vide ( $P=10^{-5}$  mbar).
- ✓ L'Ag évaporé se dépose sur l'échantillon placé au dessus.

L'évaporateur utilisé est de marque UNIVEX 300 LEYBOLD.

#### IV.4.5. Analyse par spectroscopie UV-visible

Cette technique d'analyse a été appliquée pour les pastilles de PVC ayant subi une réticulation extérieure par laser.

**➤ Préparation des échantillons**

Les échantillons ont subi un traitement par laser des deux surfaces. Chaque surface a été exposée pendant une durée de trois heures. Les pastilles sont pesées avant et après le traitement et mises en contact avec les milieux simulateurs (éthanol et HOB) pendant une durée de 12 jours avec agitation, à la température de 40 °C.

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour caractériser l'ensemble des additifs à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU de type UV mini 1240.

Les additifs liquides (DOP, HTE) ont été mis en solution dans le chloroforme. Le choix du solvant a été fait de telle sorte qu'il offre la meilleure solubilité et le minimum d'interférence.

Les échantillons sont analysés sous forme de films du 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, 9<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> jour. Ces films sont obtenus suivant le même protocole décrit lors de la préparation des échantillons destinés à l'analyse par la spectroscopie IRTF.

# Chapitre V

Etude de la migration basée sur  
la variation de masse et l'étude  
morphologique

## V.1. Introduction

Afin de réduire le phénomène de migration, deux approches ont été développées dans ce travail, la première étant de remplacer partiellement le DOP par des plastifiants permanents, la seconde en faisant subir aux pastilles de la formulation F40DOP un traitement de surface par un laser IR. Dans ce présent chapitre, une étude préliminaire basée sur le taux de variation de masse et le taux d'humidité a été effectuée.

## V.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 V.1 où figurent également les valeurs correspondantes requises par la norme algérienne NA 1166 [61]. Il en ressort que l'huile d'olive utilisée présente des caractéristiques conformes à la norme citée.

**Tableau V.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 (meq d'O <sub>2</sub> / kg d'huile)            | 75 – 94                                | 81                            |
| Indice de saponification (mg KOH / g d'huile)                | 184 – 196                              | 189,09                        |
| Indice de peroxyde (meq d'O <sub>2</sub> 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<br>Jaune=17<br>Bleu=0 |

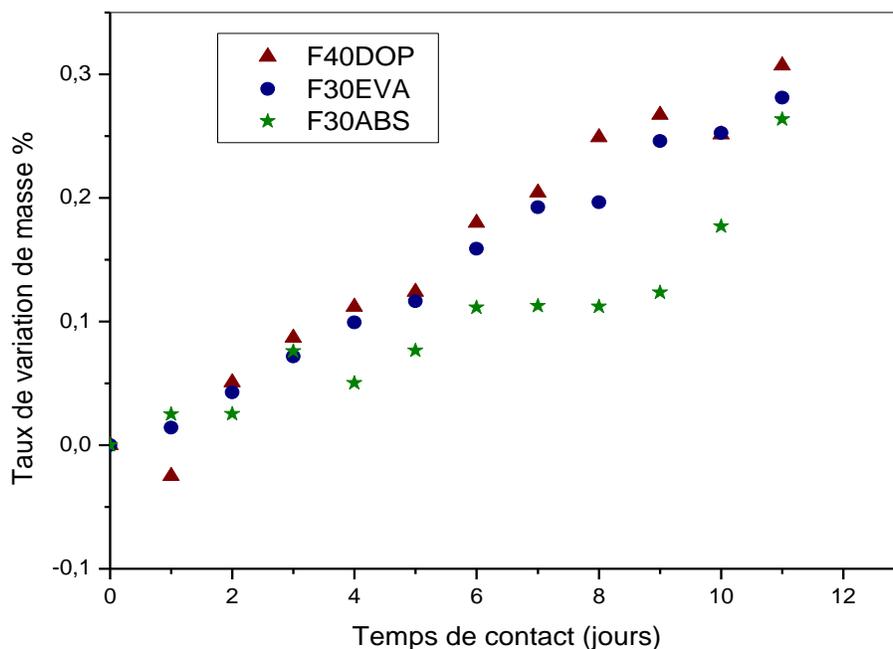
### V.3. Evolution du taux de variation de masse

Après chaque prélèvement effectué sur les deux formulations, les pastilles de PVC sont essuyées puis pesées. L'évolution du taux de variation des masses des éprouvettes  $(m_t - m_0) / m_0$  en fonction du temps de contact (en jours) a été suivie, où  $m_0$  représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse de la pastille prélevée au temps  $t$  après essuyage en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse  $m_t$  soit constante.

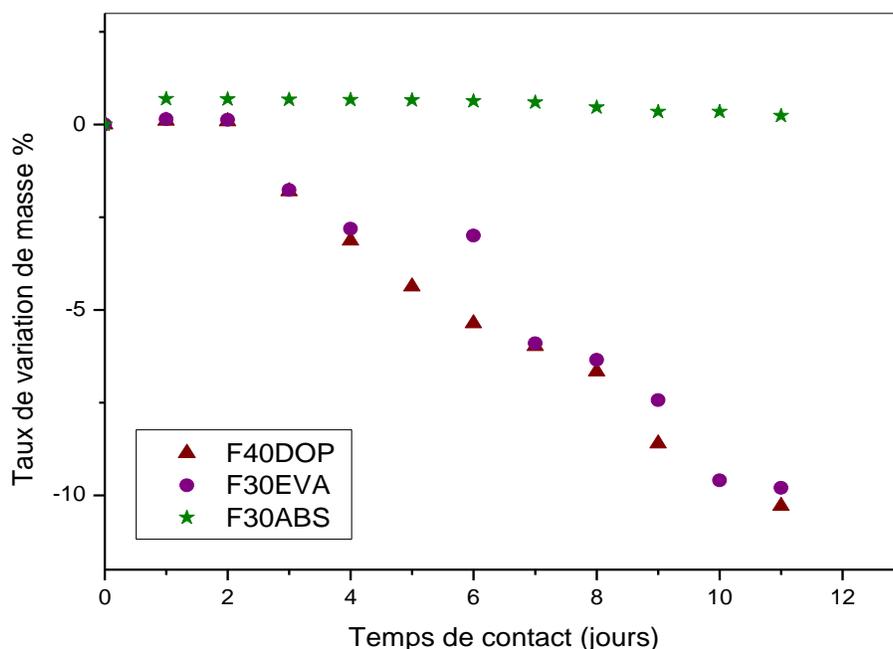
L'intérêt de suivre l'évolution du taux de variation de masse réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents liquides d'essais et les pastilles. En effet, s'il y a augmentation de ce rapport, il s'agit d'un gain de masse, ce qui indique la pénétration du liquide d'essai dans les éprouvettes et s'il y a eu une diminution, cela indique le passage d'une certaine quantité d'additifs vers les liquides d'essais. En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide-liquide).

#### V.3.1 Effet de l'addition des plastifiants permanents

Les figures V.1 et V.2, illustrent, respectivement l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les trois formulations considérées mises en contact avec l'acide acétique à 3% en volume et l'isooctane à 40 °C.



**Figure V.1 :** Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'acide acétique.



**Figure V.2 :** Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation dans le cas de l'isooctane.

Les résultats montrent que les courbes des trois formulations considérées ont une allure croissante dans le cas de l'acide acétique, soit une augmentation du taux de variation de masse. Ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit.

L'affinité de l'acide acétique par rapport au DOP favorise la pénétration de celui-ci dans les pastilles, ce phénomène l'emporte sur la migration des additifs vers le milieu liquide. Ceci est dû à la faible viscosité de l'acide acétique.

Cependant, les résultats obtenus dans le cas de l'isooctane montrent que les courbes des trois formulations considérées sont décroissantes, d'où la diffusion de certains additifs contenus initialement dans les pastilles de PVC vers le milieu liquide utilisé. La cinétique de diminution est toutefois, beaucoup plus marquée dans le cas de la formulation plastifiée comparativement à celles observées avec F30EVA et F30ABS.

Les résultats montrent notamment que le phénomène de migration est plus important dans le cas des pastilles de formulation F40 DOP que dans le cas des deux autres (F30EVA et F30ABS), tel qu'on trouve que les plus faibles taux de variation de masse sont calculés pour la formulation F30ABS. Ceci montre le rôle de l'incorporation de plastifiants permanents dans la diminution du phénomène migratoire.

Les phtalates ne sont pas liés de façon covalente à la matrice plastique et peuvent donc s'en libérer par contact avec des liquides aqueux ou gras [62]. La présence du copolymère EVA

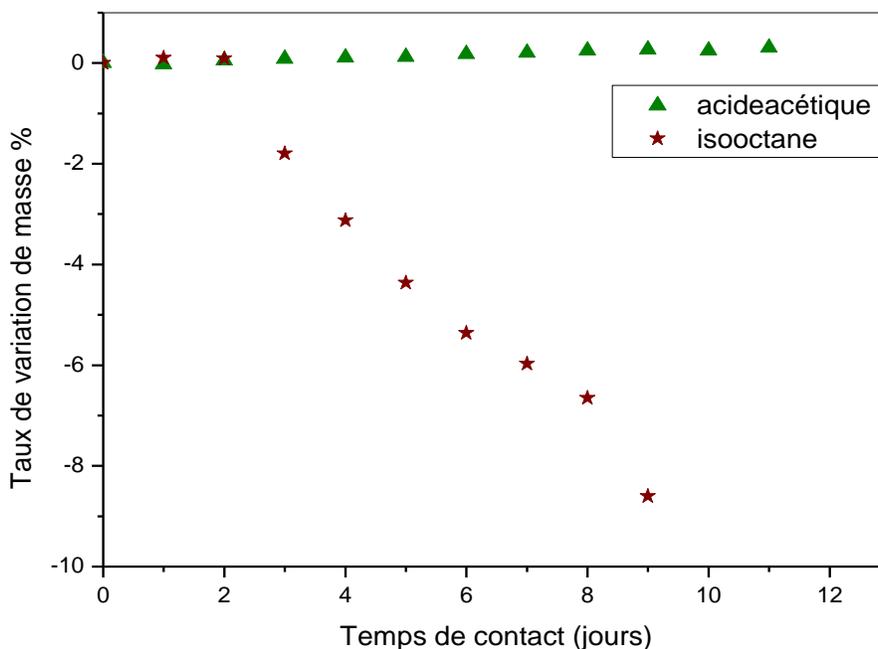
et du terpolymère ABS joue le rôle de barrière en donnant naissance à des interactions physiques avec les chaînes de PVC, ce qui augmente la cohésion au sein du mélange diminuant ainsi la diffusion des additifs [38].

De poids moléculaires nettement plus élevés que celui du DOP, les copolymères utilisés interagissent avec celui-ci, réduisant ainsi sa diffusion rapide.

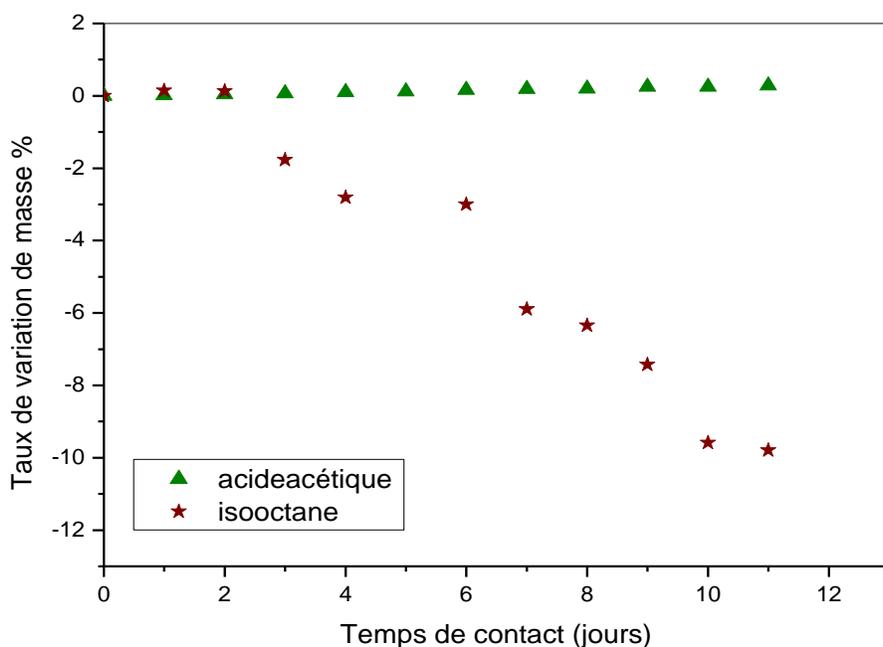
Ces résultats confirment le rôle que peut avoir l'incorporation de ces deux plastifiants permanents du PVC dans la diminution du phénomène migratoire.

### V.3.2. Effet de la nature du milieu simulateur dans le cas de l'addition de plastifiants permanents

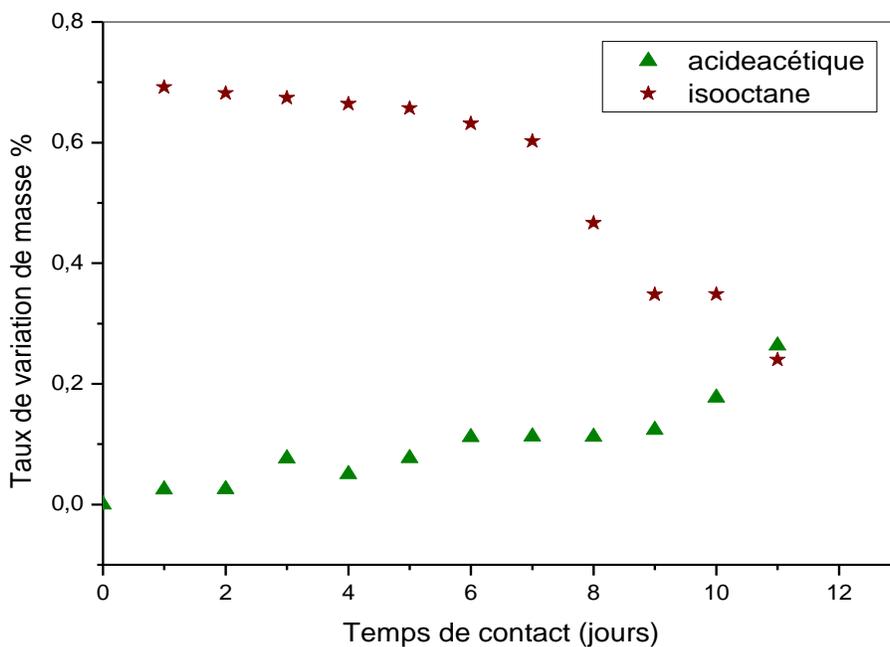
Les figures V.3, V.4, et V.5 représentent, respectivement, l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les trois formulations (F40 DOP, F30 EVA et F30 ABS) mises en contact avec les deux milieux simulateurs (acide acétique à 3% et iso-octane).



**Figure V.3 :** Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F40DOP.



**Figure V.4 :** Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F30EVA.



**Figure V.5 :** Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F30ABS.

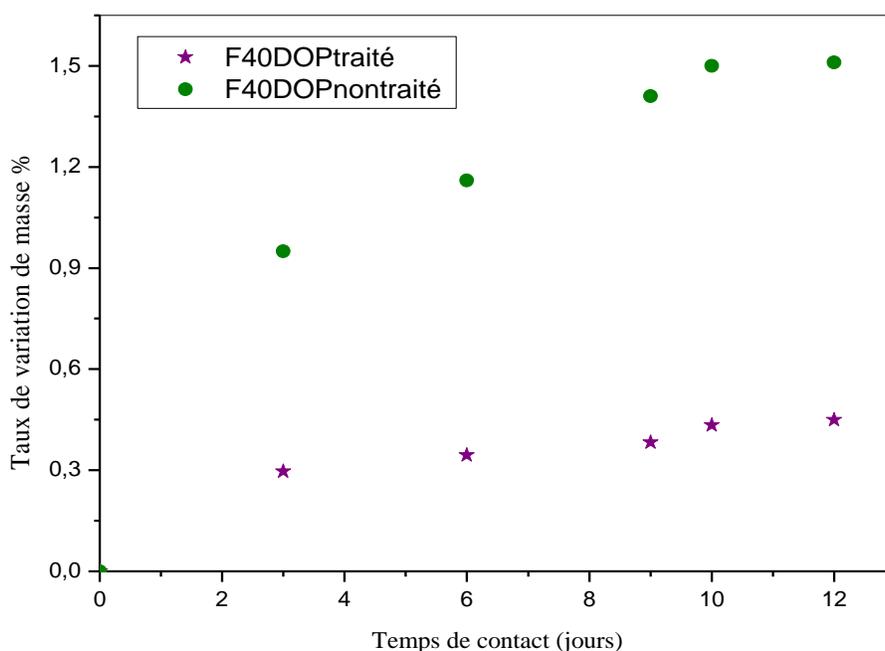
Les courbes sont toutes croissantes dans le cas de l'acide acétique, alors qu'elles sont décroissantes dans le cas de l'isooctane. Ceci explique qu'il y a migration d'additifs des pastilles mises en contact avec l'isooctane et pénétration du milieu simulateur pour celles mises en contact avec l'acide acétique.

Les résultats montrent également que les taux de variation de masse sont plus importants dans l'isooctane et ce pour les formulations F40DOP et F30EVA. Ceci peut être expliqué par le fait que le plastifiant est plus soluble dans l'isooctane qui joue le rôle d'un milieu simulateur gras, que dans l'acide acétique, qui est un milieu simulateur aqueux.

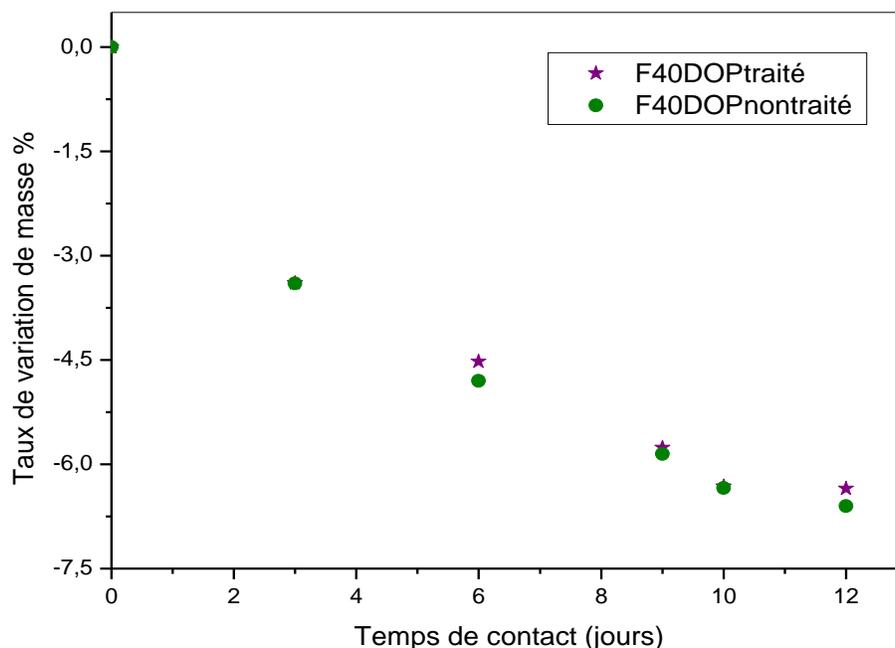
En effet, les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles et sont de bons solvants des additifs, qu'ils soient peu polaires ou apolaires [38].

### V.3.3. Effet de la réticulation extérieure par laser

Les figures V.6 et V.7 représentent respectivement l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les pastilles F40DOP mises en contact avec les deux milieux simulateurs, soit l'éthanol aqueux 15% et l'huile d'olive brute.



**Figure V.6 :** Influence du traitement par laser sur le taux de variation de masse dans le cas de l'éthanol aqueux.



**Figure V.7 :** Influence du traitement par laser sur le taux de variation de masse dans le cas de l'huile d'olive brute.

Les courbes ont une allure croissante dans le cas de l'éthanol aqueux et décroissante dans le cas de l'huile d'olive brute. En effet, le milieu liquide aqueux a tendance à pénétrer dans les pastilles de PVC, ce qui explique l'augmentation du taux de variation de masse, alors que le milieu liquide gras favorise la migration des additifs contenus initialement dans les pastilles.

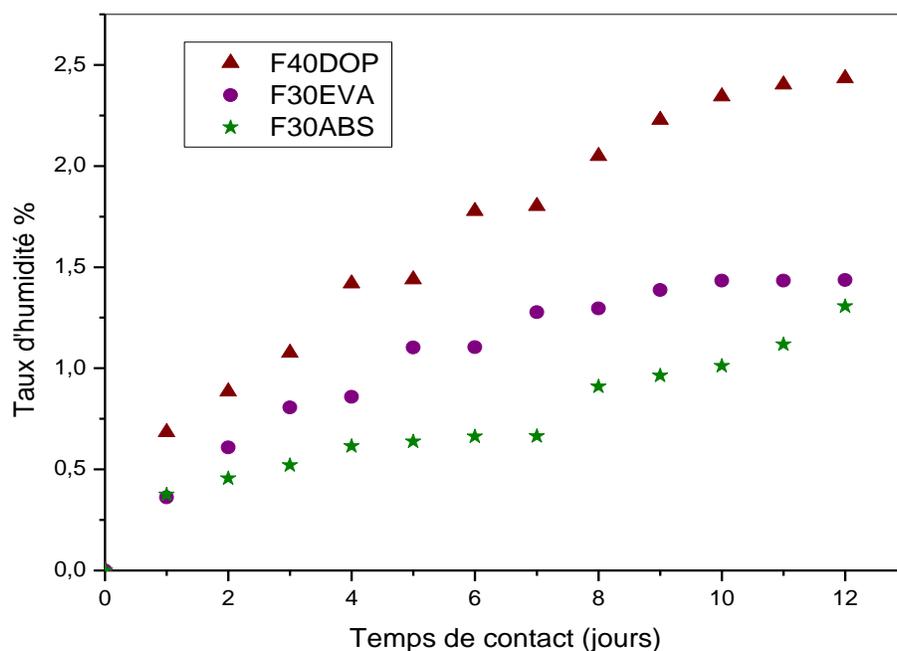
Il est également nécessaire de mentionner que les taux de variations de masses sont plus importants dans le cas des pastilles non traitées mises en contact avec l'éthanol. La surface de PVC réticulé joue le rôle d'une barrière et limite ainsi le déplacement des molécules du plastifiant DOP vers le milieu simulateur. En effet, la réticulation extérieure permet de former un réseau tridimensionnel sur la surface des pastilles de PVC gênant ainsi la pénétration de l'éthanol dans celles-ci.

Il est à noter que, dans le cas de l'huile d'olive, les taux de variations sont similaires que les échantillons soient traités ou non.

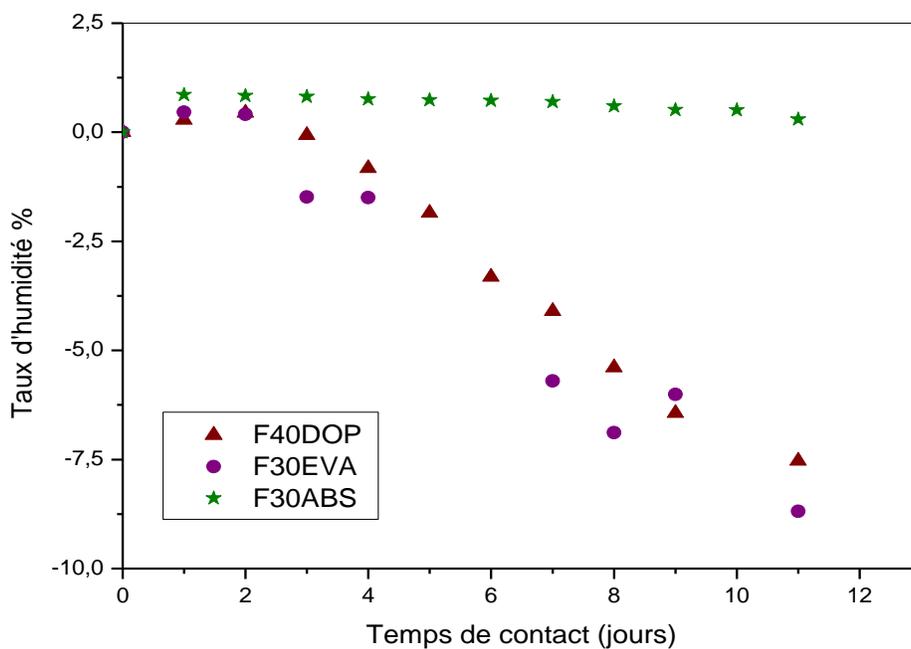
## V.4. Evolution du taux d'humidité

### V.4.1. Cas de l'addition des plastifiants permanents

Les figures V.8 et V.9 illustrent la variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact avec l'acide acétique 3% et l'isooctane, respectivement, dans le cas des trois formulations considérées.



**Figure V.8 :** Variation du taux d'humidité dans le cas de l'acide acétique en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.



**Figure V.9 :** Variation du taux d'humidité dans le cas de l'isooctane en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.

On remarque une croissance des courbes obtenues dans le cas de l'acide acétique, ce qui montre qu'il y'a eu pénétration du milieu liquide vers les pastilles de PVC.

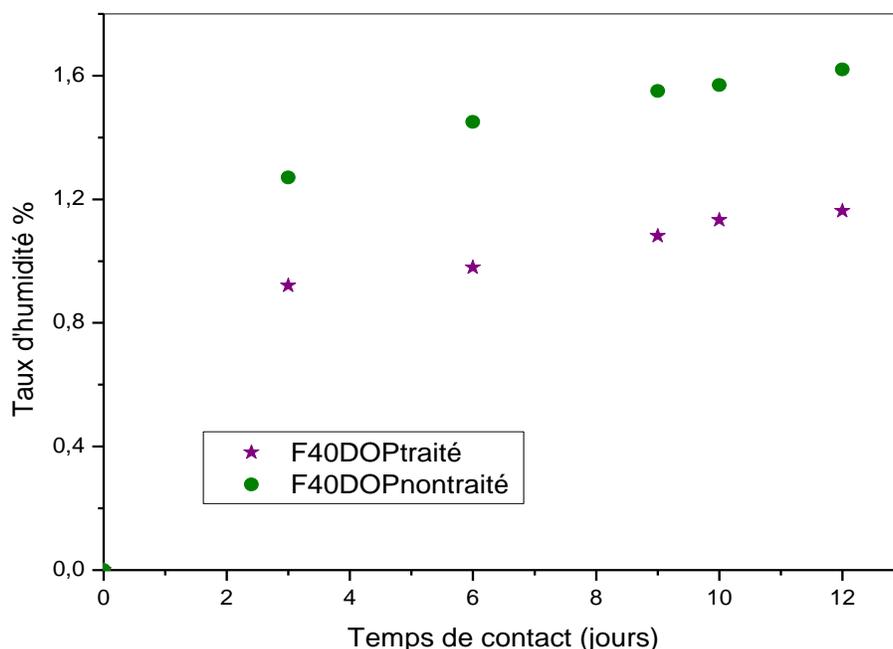
Les courbes obtenues dans le cas de l'isooctane sont quant à elles décroissantes, ce qui reflète le déplacement des additifs contenus dans les pastilles vers le milieu simulateur.

On remarque également que les valeurs les plus importantes de taux d'humidité ont été calculées pour les pastilles de la formulation F40DOP, alors que les résultats trouvés sont moins importants pour les pastilles F30EVA et le sont encore moins pour celles de la formulation F30ABS, et ce dans le cas des deux milieux liquides simulateurs d'aliments.

Ceci nous confirme l'importance de l'addition des plastifiants permanents dans le but de diminuer le phénomène de migration.

#### V.4.2. Cas de la réticulation extérieure par laser

La variation du taux d'humidité des pastilles de PVC ayant subi une réticulation extérieure par laser dans le cas de l'éthanol aqueux est représentée par la figure V.10.



**Figure V.10 :** Variation du taux d'humidité dans le cas de l'éthanol aqueux en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.

On remarque que les courbes ont une allure croissante, donc il y a augmentation du taux d'humidité en fonction du temps de contact et par conséquent pénétration du liquide simulateur vers les pastilles en PVC.

Les valeurs du taux d'humidité sont plus importantes dans le cas des éprouvettes non traitées par réticulation extérieure. On peut donc dire que la réticulation extérieure des pastilles de PVC a diminué le phénomène migratoire des additifs.

### V.5. 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 V.1.

**Tableau V.2 :** Valeurs des migrations globales dans l'isooctane 40 °C.

| Formulations  | Taux de Migration Globale en mg/dm <sup>2</sup> |
|---------------|---|
| <b>F40DOP</b> | 2,3688  |
| <b>F30EVA</b> | 1,8608  |
| <b>F30ABS</b> | 0,0028  |

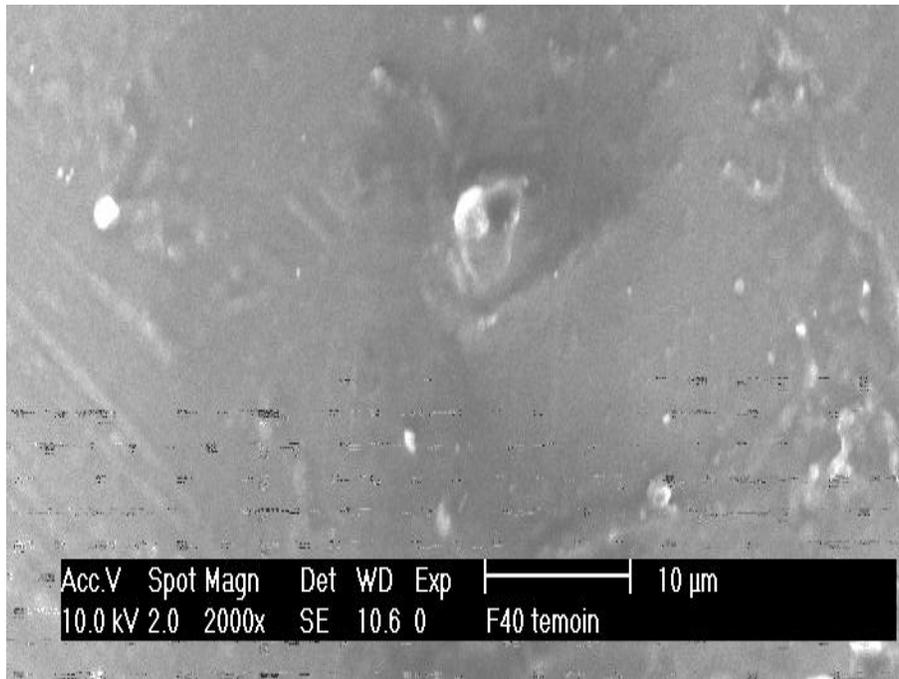
Les résultats montrent que toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont largement inférieures à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10 mg/dm<sup>2</sup>, ce qui a pour effet de conserver la nature des milieux simulateurs d'aliments utilisés.

Il est aussi nécessaire de noter que la migration globale obtenue dans le cas de la formulation F40 est bien plus importante que celles obtenues pour les deux autres formulations où la plus petite valeur a été déterminée pour la formulation F30ABS.

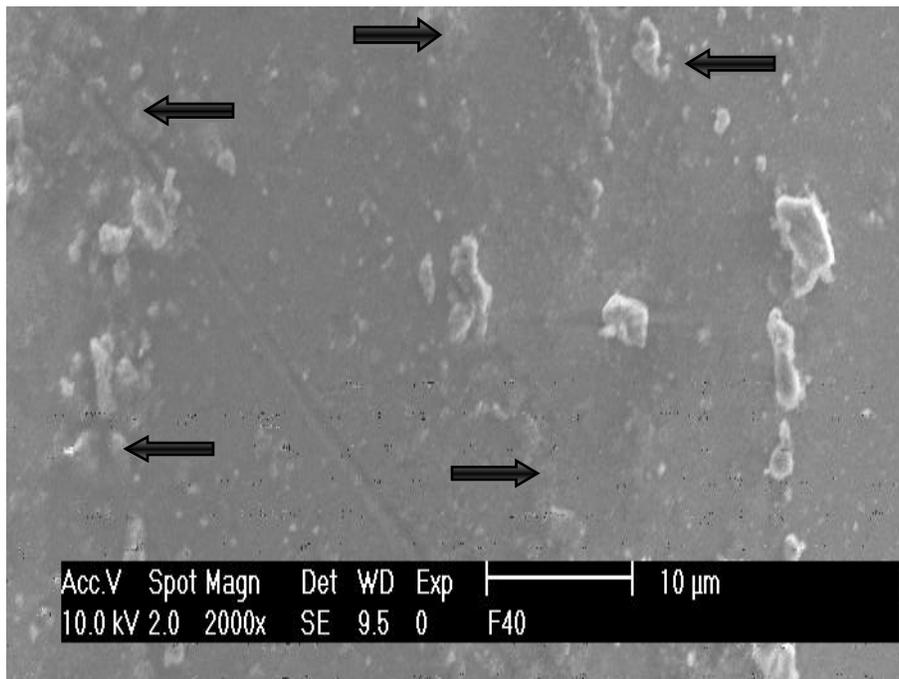
Ces résultats viennent confirmer le rôle que jouent les plastifiants permanents dans la diminution du phénomène de migration.

### V.6. Analyse morphologique par le MEB

Les figures V.11 à V.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, F30EVA, F30ABS ayant été en contact avec l'isooctane.

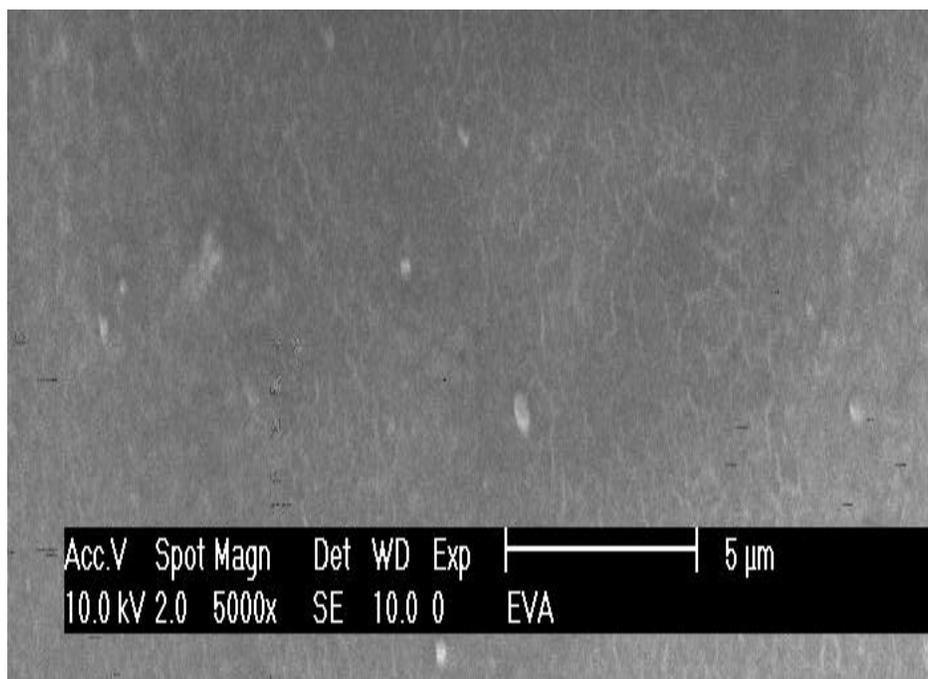


a) F40DOP témoin

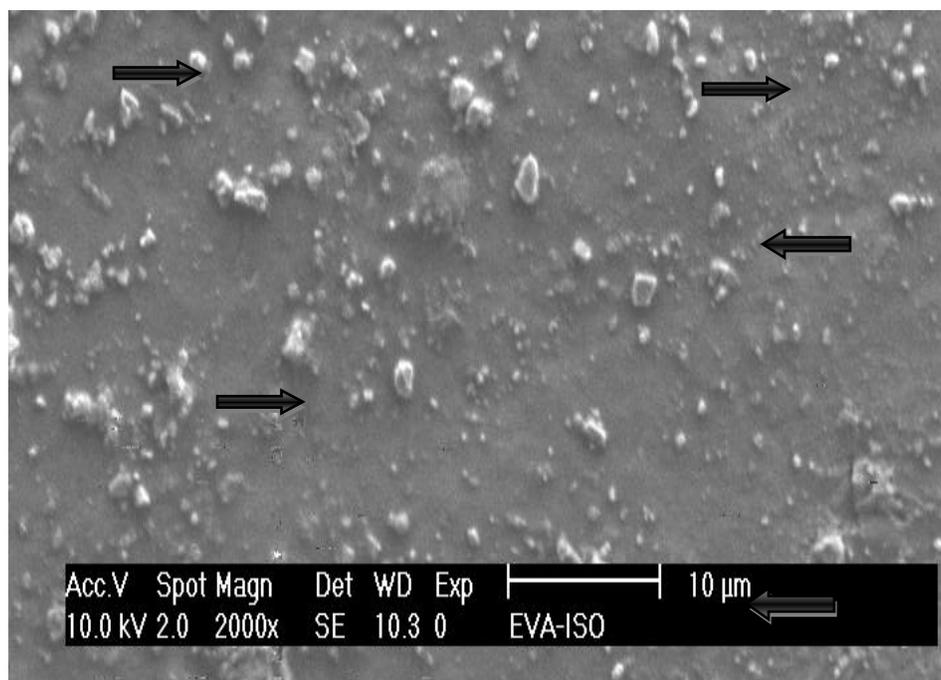


b) F40DOP après 10 jours de contact avec l'isooctane

**Figure V.11 :** Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F40DOP ayant été en contact avec l'isooctane.

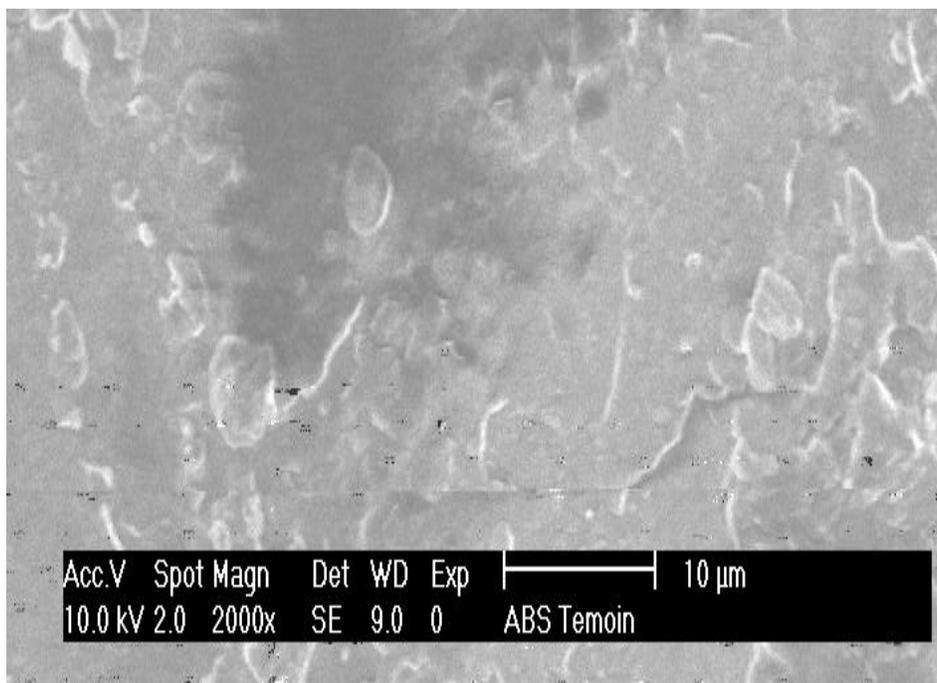


a) F30EVA témoin

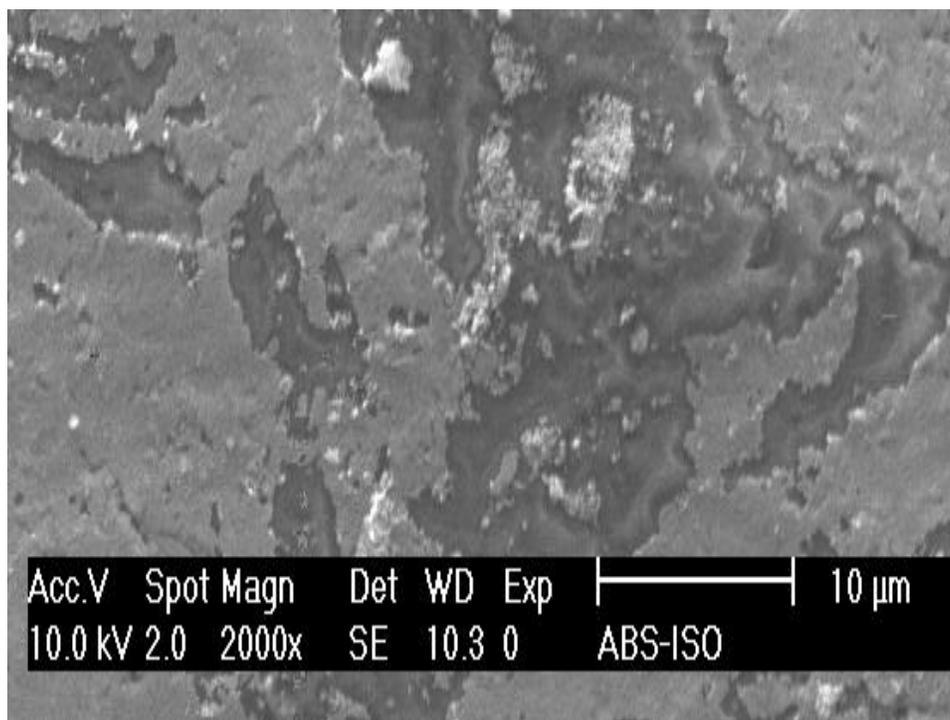


b) F40DOP après 10 jours de contact avec l'isooctane

**Figure V.12 :** Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F30EVA ayant été en contact avec l'isooctane.



a) F30ABS témoin



b) F30ABS après 10 jours de contact avec l'isooctane

**Figure V.13 :** Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles F30ABS ayant été en contact avec l'isooctane.

D'après les résultats obtenus, on remarque :

- L'apparition de zones sombres (pores) dans les pastilles ayant subi les essais de migration après 10 jours de contact. Ces zones sont plus marquées dans le cas de la formulation F40DOP.
- Les surfaces de pastilles de PVC ayant subi les essais de migration sont rugueuses par rapport à celle des éprouvettes témoins qui ont quant à elles un aspect lisse.

Ceci reflète le fait qu'il y a migration du plastifiant DOP des pastilles de PVC vers le milieu simulateur. L'incorporation des plastifiants permanents EVA et ABS permet de diminuer la diffusion du DOP hors de ces pastilles.

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus lors de l'étude de la migration en se basant sur la variation de masse.

## V.7. Conclusion

D'après les résultats obtenus à partir de l'étude de l'évolution du taux de variation de masse, on peut dire qu'il y a bien eu phénomène de migration, et ce dans le cas des deux approches étudiées.

Les résultats obtenus dans le cas de l'incorporation de plastifiants permanents montrent que ce phénomène est d'autant plus important dans le cas de la formulation F40DOP que dans les deux autres, ce qui démontre le rôle que jouent ces plastifiants (ABS et EVA) dans la diminution de la diffusion des additifs hors des pastilles de PVC.

Le phénomène migratoire est également plus marqué dans le cas des pastilles de PVC ayant subis une réticulation extérieure.

La migration des additifs dépend de la nature du milieu simulateur. Les résultats montrent qu'elle est plus marquée dans le cas des milieux gras. En effet, car dans le ce cas, il y a migration des additifs contenus initialement dans les pastilles de PVC vers le milieu liquide alors que dans le cas des milieux aqueux, c'est la pénétration du liquide qui l'emporte sur la migration des additifs.

Ces résultats sont confortés par ceux obtenus lors de l'étude morphologique des pastilles de PVC et qui démontrent qu'il y a bien eu diffusion de certains additifs vers les milieux simulateurs. Cette diffusion est d'autant plus importante dans les pastilles F40DOP.

On peut donc dire que la substitution partielle du plastifiant DOP par les plastifiants permanents ABS et EVA est une approche intéressante pour diminuer le phénomène de migration dans les emballages alimentaires à base de PVC.

# Chapitre VI

Etude de la migration par les  
techniques d'analyse

## VI.1. Introduction

On s'intéresse dans ce chapitre à la caractérisation et à la quantification des additifs migrants. Les techniques d'analyse utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM), et la spectroscopie UV-visible.

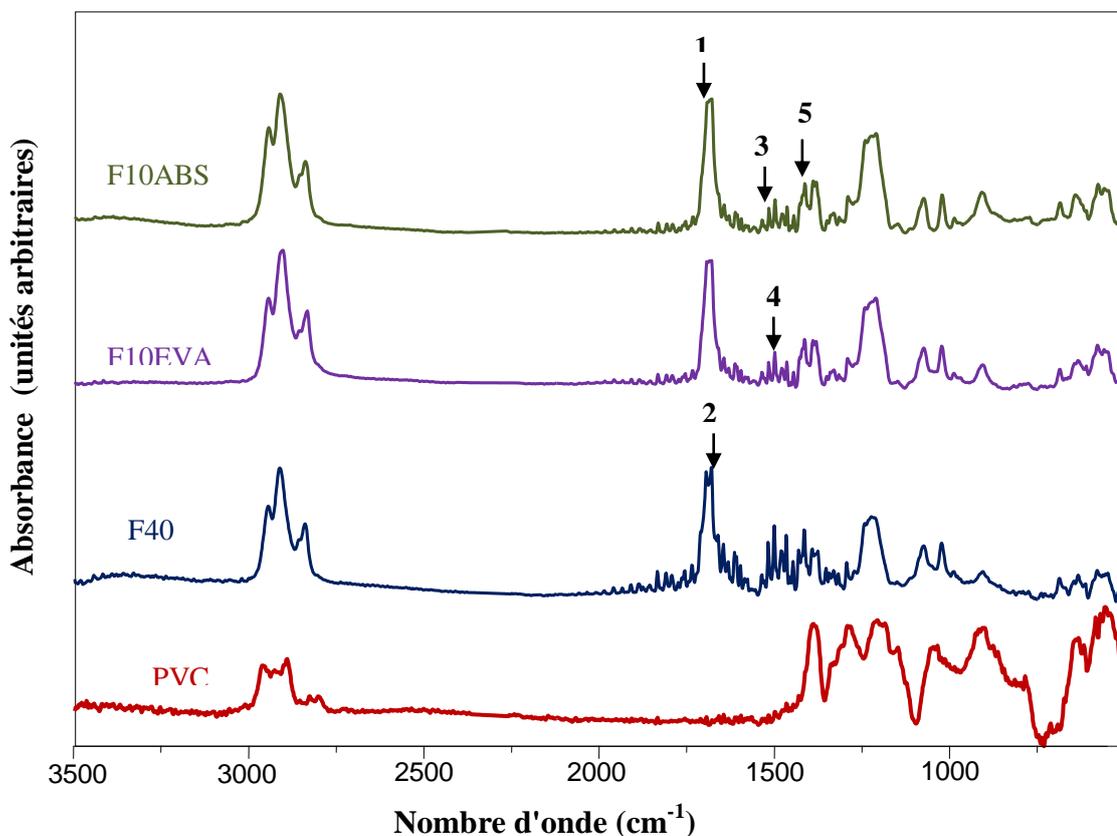
## VI.2. Analyse de la migration par la spectroscopie infra rouge

L'analyse des spectres infrarouges permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migré et de faire une estimation semi-quantitative de leur migration par le calcul des rapports d'absorbances à partir des spectres des films du 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, 9<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> jours de contact avec les milieux simulateurs, ainsi que des films témoins (0j).

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

Le spectre infrarouge global représente la somme des spectres des différents constituants (polymère-additifs). Afin de pouvoir interpréter les résultats, on doit faire une comparaison avec les spectres de référence de produits connus en se basant sur des bandes caractéristiques déterminées à partir des échantillons à étudier [61].

La figure VI.1 représente la superposition des spectres infra rouges de la résine de PVC et des trois formulations étudiées. Les spectres des additifs seuls sont donnés en annexe 2.



**Figure VI.1:** Spectres infrarouges de la résine PVC et des formulations F40DOP, F30EVA, F30ABS.

Les bandes caractéristiques ayant été identifiées sont regroupées dans le tableau VI.1. Ces bandes, dues aux additifs, ont été obtenues en comparant le spectre du PVC seul à ceux des trois formulations considérées.

**Tableau VI.1** : Bandes caractéristiques dues aux additifs

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

### VI.2.2. Etude de la migration à partir des pastilles mises en contact avec les milieux simulateurs liquides

L'intensité des bandes caractéristiques change selon les phénomènes d'interaction qui ont lieu. En effet, s'il y a augmentation de l'intensité, cela voudrait dire qu'une absorption du liquide simulateur par les pastilles de PVC s'est produite. Le cas contraire correspondrait à une migration des additifs contenus initialement dans les pastilles de PVC vers le milieu liquide.

La comparaison des spectres infrarouges permet une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration.

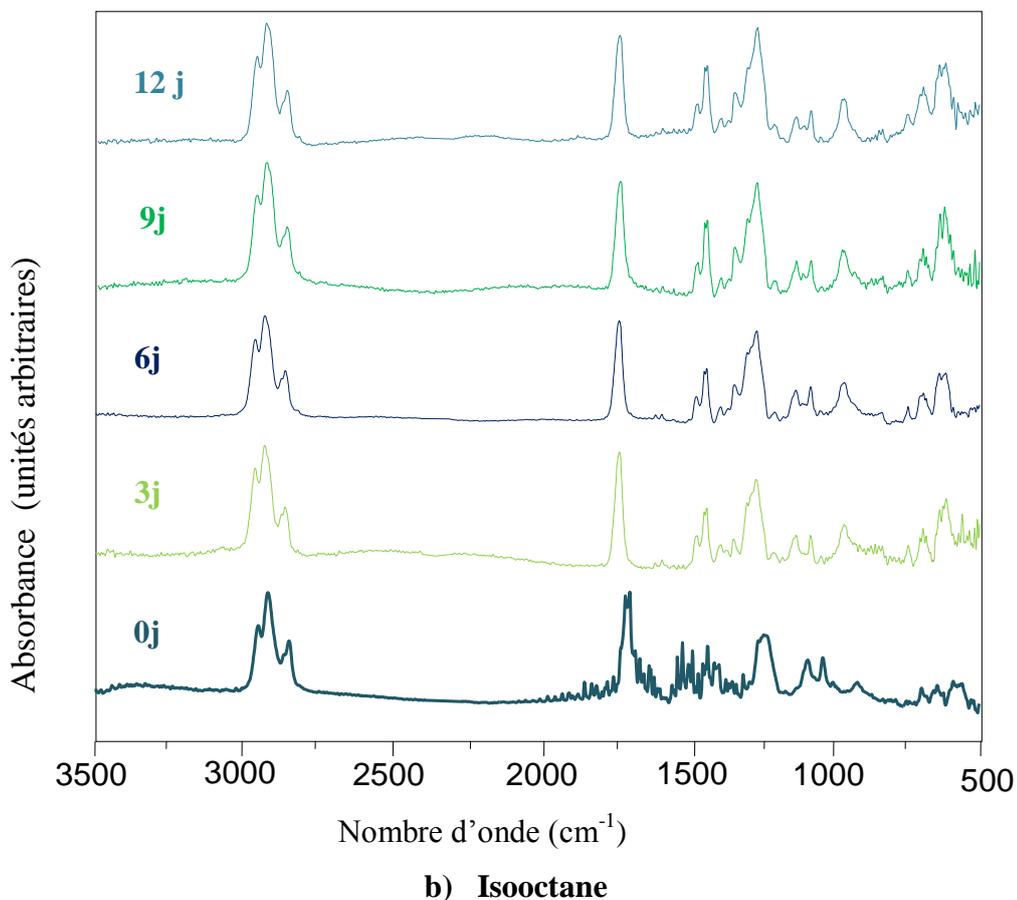
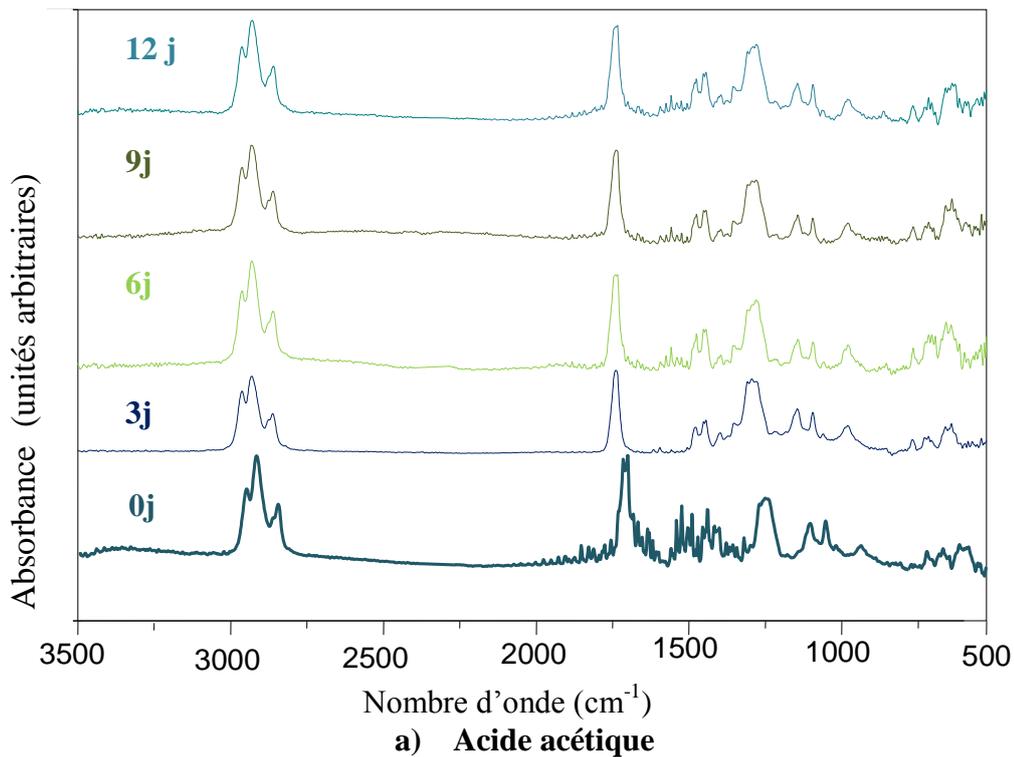
Les figures VI.2, VI.3 et VI.4 illustrent, la superposition des spectres infrarouges des pastilles des formulations F40DOP, F30EVA, F30ABS ayant été mise en contact avec l'acide acétique et l'isooctane à la température de 40°C et prélevées le 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, 9<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> jour ainsi que les échantillons témoins (0 jour).

La bande à 1426 cm<sup>-1</sup> est prise comme référence pour le calcul des rapports d'absorbances. Elle est présente dans les spectres des trois formulations ainsi que dans la résine de PVC. Elle correspond à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC [37].

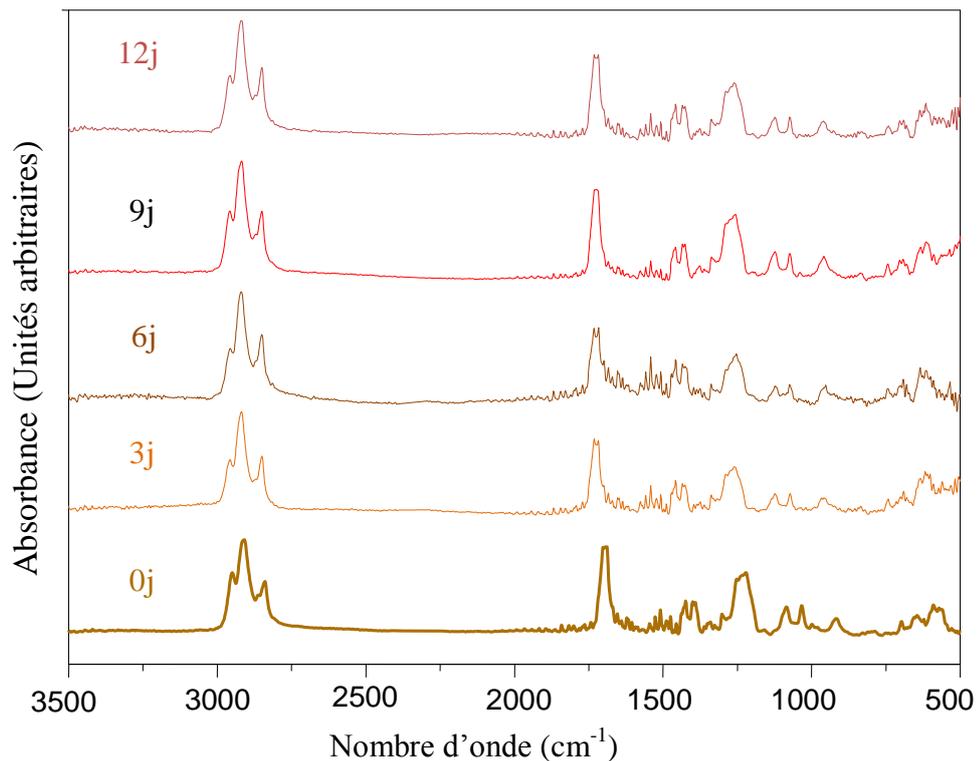
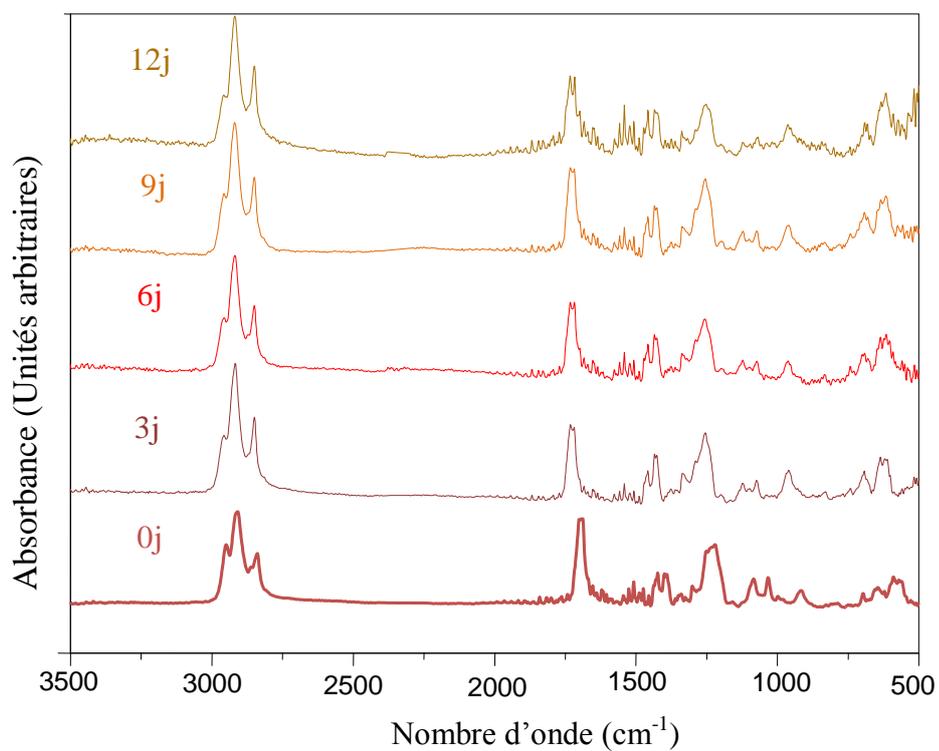
Les rapports d'absorbances sont calculés dans le but d'estimer semi-quantitativement la migration des additifs.

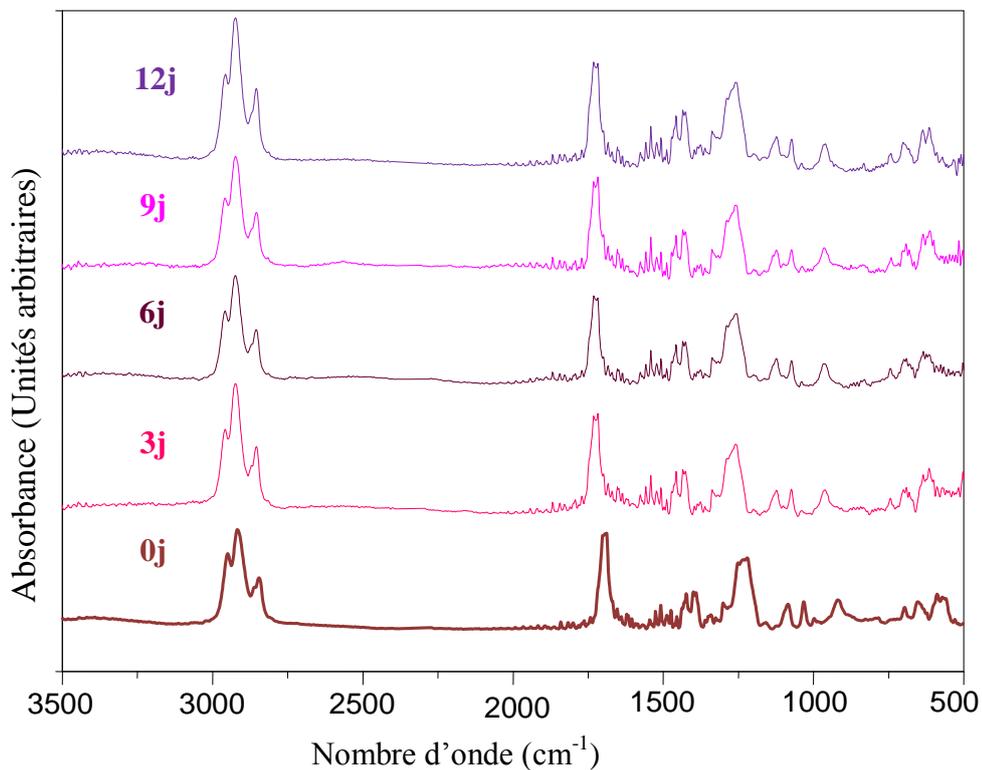
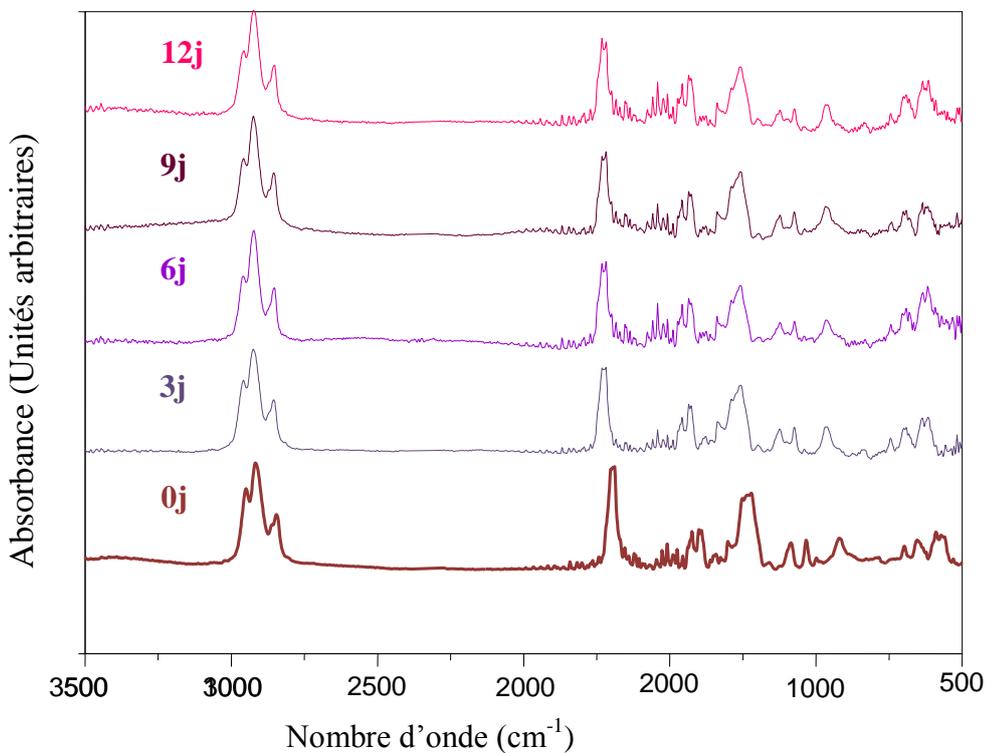
Les rapports d'absorbance calculés sont :

- ✓ **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, soit une étude de la migration globale des additifs.



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

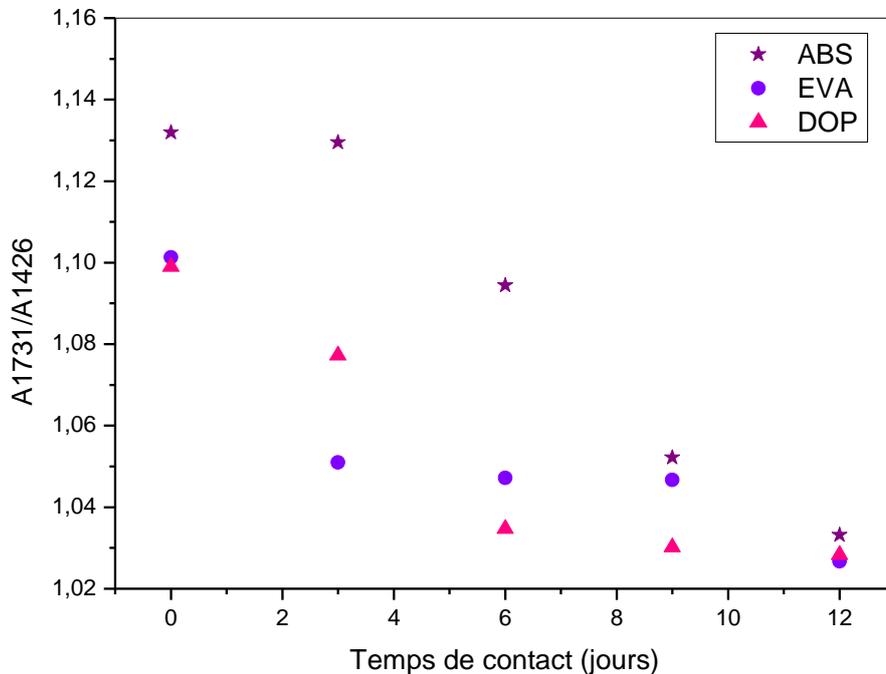
**a) Acide acétique****b) Isooctane****Figure VI.3 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F30EVA ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

**a) Acide acétique****b) Isooctane**

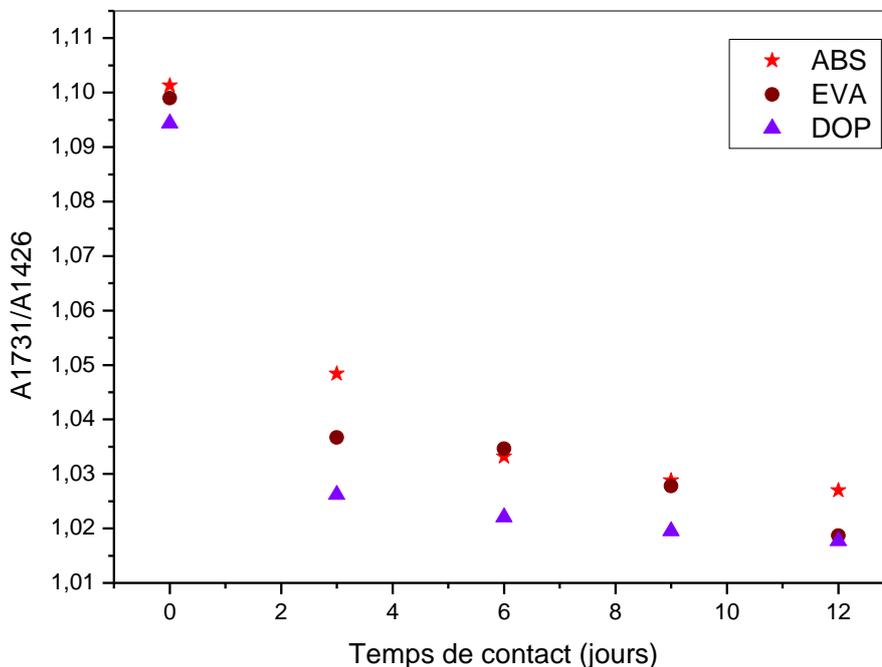
**Figure VI.4 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F30ABS ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

Les figures VI.5 à VI.9 illustrent les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (jours) avec les deux milieux simulateurs utilisés lors des essais de migration pour les trois formulations considérées. Toutes les courbes sont décroissantes.

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus lors de l'estimation de la migration par l'étude du taux de la variation de masse.

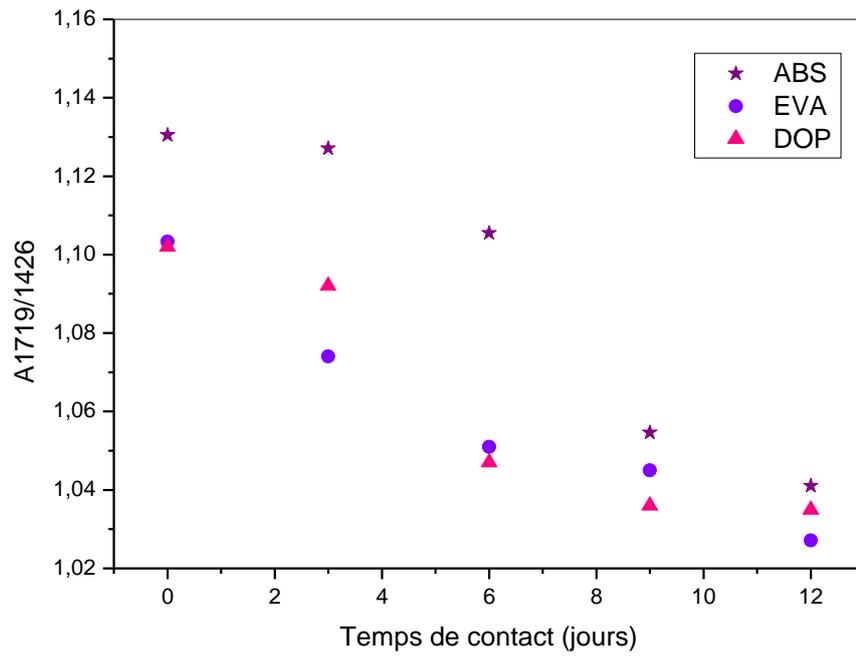
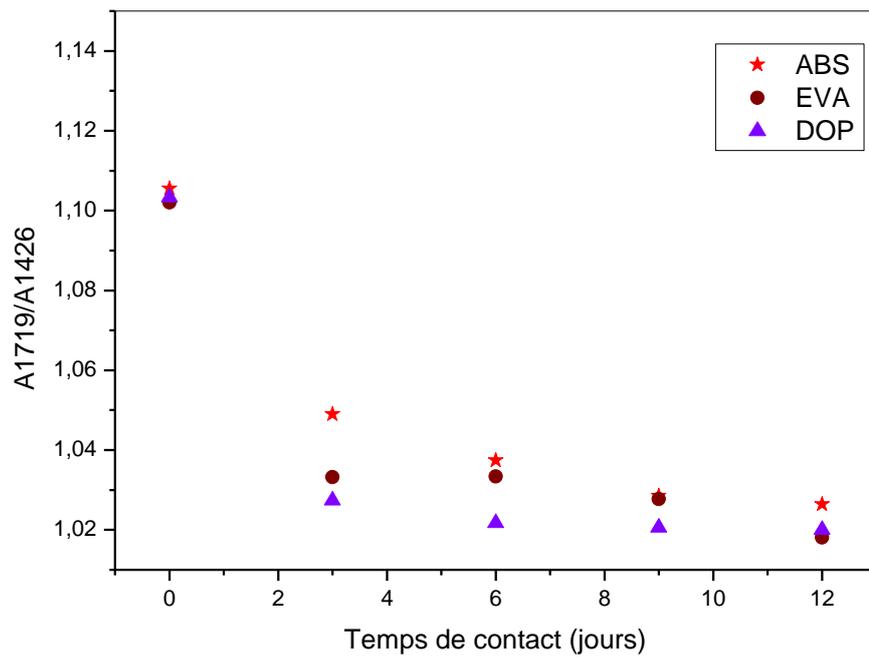


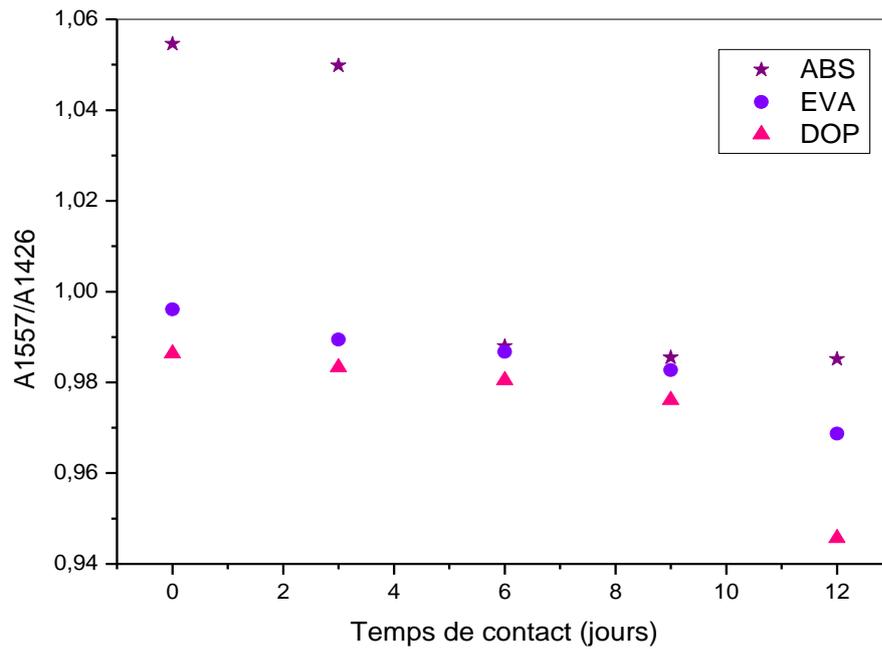
a) Acide acétique



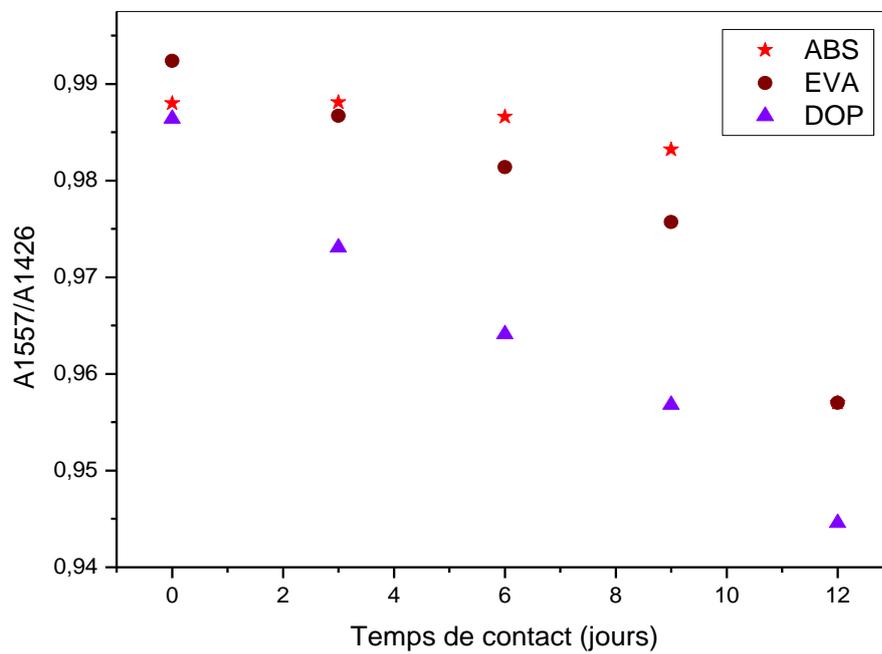
b) Isooctane

**Figure VI.5 :** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1731}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

**a) Acide acétique****b) Isooctane****Figure VI.6 :** Variation du rapport d'absorbances A1719/A1426 en fonction du temps de contact.

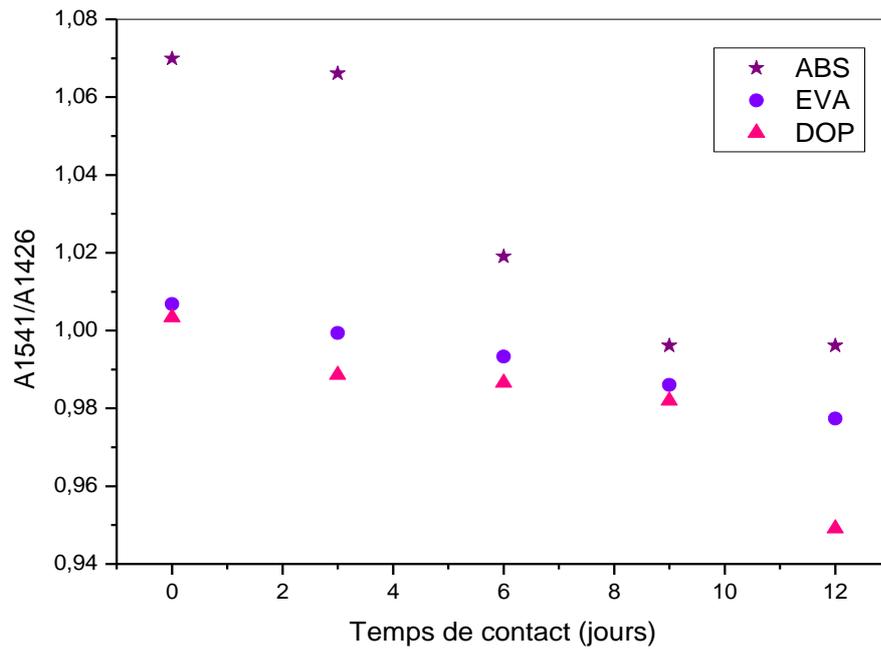


a) Acide acétique

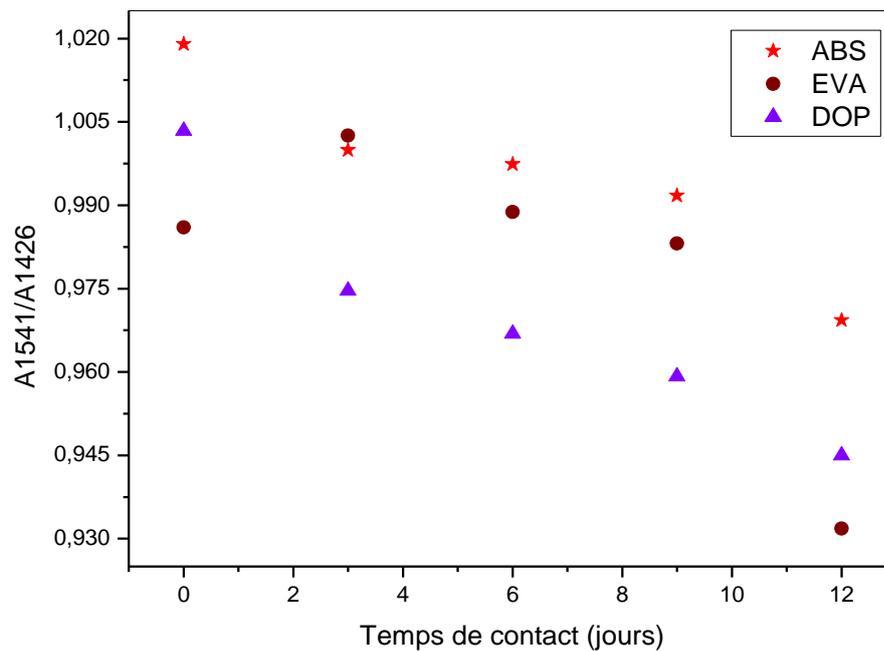


b) Isooctane

**Figure VI.7 :** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1557}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

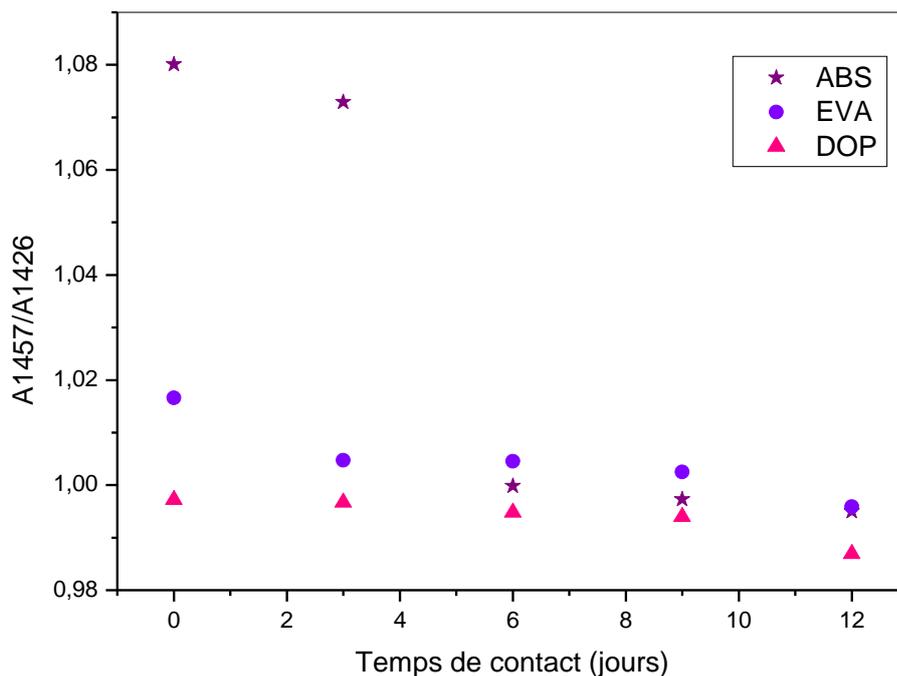


a) Acide acétique

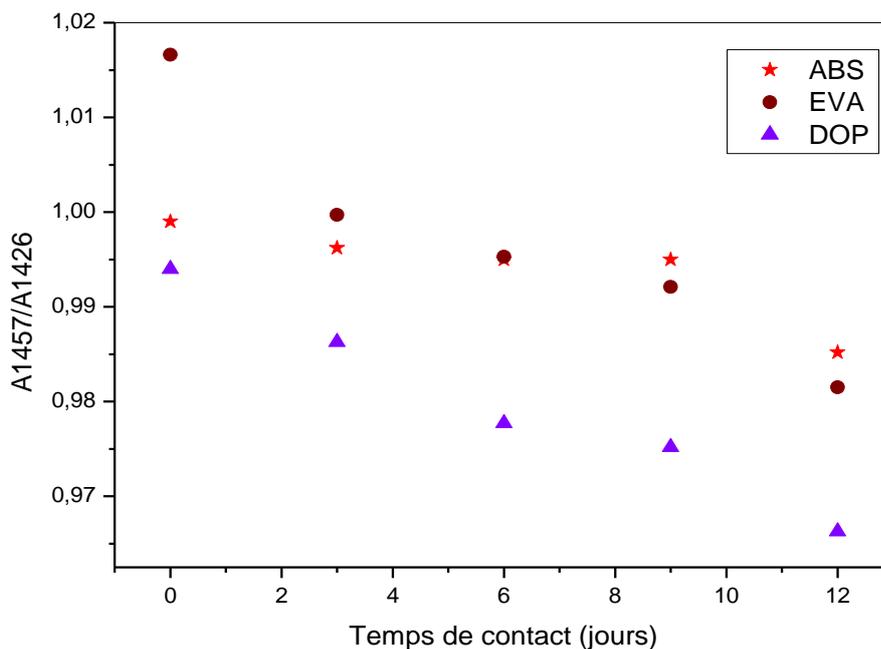


b) Isooctane

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



a) Acide acétique



b) Isooctane

**Figure VI.9 :** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1457}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

Ces figures montrent que les rapports d'absorbances calculés diminuent en fonction du temps dans le cas des trois formulations étudiées et pour les deux milieux liquides utilisés. Cette diminution reflète la migration des additifs présents dans les pastilles de PVC (DOP, HTE et complexe Zn, Ca) vers les milieux simulateurs.

Les résultats présentés montrent également que les rapports d'absorbances les plus importants sont calculés pour la formulation F30ABS et qui sont supérieurs à ceux calculés pour la formulation F30EVA, qui sont à leur tour plus importants que ceux calculés pour la formulation F40DOP.

L'addition du DOP aux résines de PVC entraîne le changement des propriétés du matériau. En effet, le DOP diminue la cohésion entre les chaînes de PVC et induit ainsi une augmentation du volume libre, ce qui facilite la diffusion des additifs présents initialement dans le PVC vers le milieu simulateur.

C'est pourquoi, il y a intérêt à remplacer le DOP par des plastifiants permanents qui contribuent à renforcer la cohésion entre les chaînes du matériau, ce qui diminue par conséquent la migration des additifs vers le milieu liquide.

L'ABS, étant un terpolymère, forme un réseau qui augmente davantage la cohésion entre les chaînes de PVC que le copolymère EVA. Ceci explique le fait que les rapports d'absorbances sont moins importants pour la formulation F30EVA.

L'ABS diminue donc davantage le phénomène de migration que l'EVA.

La substitution partielle ou totale du plastifiant DOP par les deux plastifiants permanents ABS et EVA peut être réalisée car ces derniers ne présentent pas l'inconvénient d'altérer les propriétés du PVC, ils sont donc compatibles et permettent de diminuer le phénomène migratoire.

Il est aussi nécessaire de noter que, d'une manière générale, les rapports d'absorbances calculés dans le cas du milieu simulateur acide sont plus importants que ceux calculés dans le cas de l'isooctane, ceci permet de déduire que la migration est plus importante dans le deuxième milieu liquide étant donné que la majeure partie des additifs sont lipophiles et migrent plus facilement dans le liquide jouant le rôle d'un milieu simulateur gras [3].

La substitution partielle du DOP par les deux plastifiants permanents ABS et EVA a permis de diminuer le phénomène de migration des additifs contenus dans les pastilles de PVC vers les milieux simulateurs d'aliments.

### **VI.3. Analyse de la migration par la spectrométrie d'absorption atomique**

#### **VI.3.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés**

La spectrométrie d'absorption atomique est appliquée pour déterminer la teneur en métaux (Zn, Ca, Pb, Fe) des différents additifs entrant dans les trois formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans l'acide acétique à 3% et l'isooctane. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VI.2.

**Tableau VI.2 :** Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

| Teneurs (mg/g)                               | [Zn]   | [Ca]   | [Pb]   | [Fe]   |
|--|--------|--------|--------|--------|
| <b>Acide acétique 3%</b>                     | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| <b>Isooctane</b>                             | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| <b>Di-octyl-phtalate (DOP)</b>               | 0,0344 | 0,1692 | 0,0381 | 0,0135 |
| <b>Huile de tournesol époxydée (HTE)</b>     | 0,0314 | 0,0090 | <0,001 | 0,0090 |
| <b>Complexe Zn, Ca</b>                       | 0,7032 | 1,254  | <0,001 | 0,0120 |
| <b>Acide stéarique</b>                       | 0,0330 | 0,0564 | 0,002  | 0,0060 |
| <b>Ethylène-acétate de vinyle (EVA)</b>      | 0,0396 | 0,0678 | <0,001 | 0,0136 |
| <b>acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)</b> | 0,0326 | 0,0730 | <0,001 | 0,0127 |
| <b>PVC pur</b>                               | 0,0317 | 0,0521 | <0,001 | 0,0070 |

Les résultats résumés dans ce tableau montrent que les milieux simulateurs utilisés ne contiennent pas de métaux lourds.

Les additifs utilisés ainsi que les plastifiants permanents ne contiennent pas de plomb sauf dans le cas du DOP et de l'acide stéarique. La présence du plomb dans ces deux additifs peut être due à une contamination lors de leur processus de fabrication.

Les trois autres métaux sont présents dans les additifs et les plastifiants permanents à des concentrations plus ou moins différentes.

### VI.3.2. Détermination de la teneur en métaux des pastilles lors des essais de migration

Les teneurs en métaux des pastilles des trois formulations considérées, prélevées après contact avec l'acide acétique et l'isooctane lors des 0j (Témoin), 2<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jours ont été déterminées. Les courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés sont représentées dans l'annexe. Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux VI.3 à VI.5.

#### a. Cas de la formulation F40DOP

Le tableau VI.3 représente la variation de la concentration des métaux lourds lors des essais de migration dans les deux milieux simulateurs pour la formulation F40DOP.

**Tableau VI.3 :** Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F40DOP.

| Temps de contact (jours) | Teneurs en mg/g |        |        |        |           |        |        |        |
|--------------------------|-----------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
|                          | Acide Acétique  |        |        |        | Isooctane |        |        |        |
|                          | [Zn]            | [Pb]   | [Ca]   | [Fe]   | [Zn]      | [Pb]   | [Ca]   | [Fe]   |
| 0j                       | 0,0586          | <0,001 | 0,2718 | 0,0203 | 0,0586    | <0,001 | 0,2718 | 0,0203 |
| 2j                       | 0,0466          | <0,001 | 0,2112 | 0,0174 | 0,0410    | <0,001 | 0,2070 | 0,0121 |
| 4j                       | 0,0373          | <0,001 | 0,1755 | 0,0129 | 0,0363    | <0,001 | 0,1752 | 0,0116 |
| 8j                       | 0,0350          | <0,001 | 0,1359 | 0,0128 | 0,0351    | <0,001 | 0,1336 | 0,0114 |
| 11j                      | 0,0343          | <0,001 | 0,0846 | <0,001 | 0,0335    | <0,001 | 0,0821 | <0,001 |

**b. Cas de la formulation F30EVA**

Le tableau VI.4 représente la variation de la concentration des métaux lourds lors des essais de migration dans les deux milieux simulateurs pour la formulation F30EVA.

**Tableau VI.4 :** Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F30EVA.

| Temps de contact (jours) | Teneurs en mg/g |        |        |        |           |        |        |        |
|--------------------------|-----------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
|                          | Acide Acétique  |        |        |        | Isooctane |        |        |        |
|                          | [Zn]            | [Pb]   | [Ca]   | [Fe]   | [Zn]      | [Pb]   | [Ca]   | [Fe]   |
| 0j                       | 0,0389          | <0,001 | 0,2044 | 0,0171 | 0,0389    | <0,001 | 0,2044 | 0,0171 |
| 2j                       | 0,0377          | <0,001 | 0,1820 | 0,0144 | 0,0355    | <0,001 | 0,1745 | 0,0125 |
| 4j                       | 0,0374          | <0,001 | 0,1611 | 0,0138 | 0,0343    | <0,001 | 0,1511 | 0,0113 |
| 8j                       | 0,0371          | <0,001 | 0,1504 | 0,0129 | 0,0332    | <0,001 | 0,1157 | 0,0103 |
| 11j                      | 0,0367          | <0,001 | 0,0711 | <0,001 | 0,0317    | <0,001 | 0,0711 | 0,0100 |

**c. Cas de la formulation F30ABS**

Le tableau VI.5 représente la variation de la concentration des métaux lourds lors des essais de migration dans les deux milieux simulateurs pour la formulation F30ABS.

**Tableau VI.5** : Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F30ABS.

| Temps de contact (jours) | Teneurs en mg/g |        |        |        |           |        |        |        |
|--------------------------|-----------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|
|                          | Acide Acétique  |        |        |        | Isooctane |        |        |        |
|                          | [Zn]            | [Pb]   | [Ca]   | [Fe]   | [Zn]      | [Pb]   | [Ca]   | [Fe]   |
| 0j                       | 0,0369          | <0,001 | 0,1911 | 0,0248 | 0,0369    | <0,001 | 0,1911 | 0,0248 |
| 2j                       | 0,0347          | <0,001 | 0,1494 | 0,0215 | 0,0335    | <0,001 | 0,1381 | 0,0181 |
| 4j                       | 0,0346          | <0,001 | 0,1303 | 0,0177 | 0,0330    | <0,001 | 0,1172 | 0,0162 |
| 8j                       | 0,0337          | <0,001 | 0,1281 | 0,0157 | 0,0326    | <0,001 | 0,1061 | 0,0127 |
| 11j                      | 0,0333          | <0,001 | 0,1187 | 0,0106 | 0,0311    | <0,001 | 0,0988 | <0,001 |

D'après les résultats résumés dans les tableaux précédents, il peut être noté une diminution des concentrations en métaux lourds en fonction du temps de contact, et ce, dans le cas des trois formulations considérées et pour les deux milieux simulateurs d'aliments utilisés. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'il y a eu phénomène de migration de certains additifs contenant initialement ces métaux à partir des éprouvettes de PVC vers les milieux simulateurs.

D'une façon globale, nous pouvons faire en plus les remarques suivantes :

- ✓ Le plomb est inexistant dans toutes les éprouvettes de PVC des trois formulations considérées.

L'absence du plomb dans les éprouvettes de PVC ayant subi les essais de migration est un résultat positif. En effet, le plomb est un métal très toxique pouvant avoir des conséquences néfastes sur la santé.

- ✓ Le fer est présent dans les éprouvettes de PVC ayant subi les essais de migration à de faibles teneurs par rapport au Zn et au Ca. Il est cependant absent dans le cas des éprouvettes du 11ème jour pour :
  - la formulation F40DOP (dans les deux milieux simulateurs)
  - la formulation F30EVA (dans le cas de l'acide acétique)
  - la formulation F30ABS (dans le cas de l'isooctane)
- ✓ Le Zn et le Ca sont présents dans toutes les éprouvettes de PVC ayant subi les essais de migration à des concentrations considérables.
- ✓ La diminution des teneurs en métaux lourds pour la formulation F40DOP est plus notable que dans le cas de la formulation F30EVA, qui est aussi supérieure à celle de la formulation F30ABS dans les deux milieux simulateurs.

En effet, l'addition des plastifiants permanents permet de diminuer la diffusion des additifs hors des éprouvettes de PVC en augmentant les interactions entre les chaînes du polymère. Ce qui a pour effet de diminuer le phénomène de migration.

- ✓ La diminution des teneurs en métaux dans l'isooctane est plus importante que dans l'acide acétique à 3%. Ceci confirme que la migration est plus importante dans le cas du liquide qui joue le rôle d'un simulateur gras.

Les résultats de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique confirment ceux de l'évaluation de la variation de masse et du taux d'humidité en mettant en évidence l'intérêt de substituer le plastifiant DOP par des plastifiants permanents qui contribuent à réduire le phénomène migratoire.

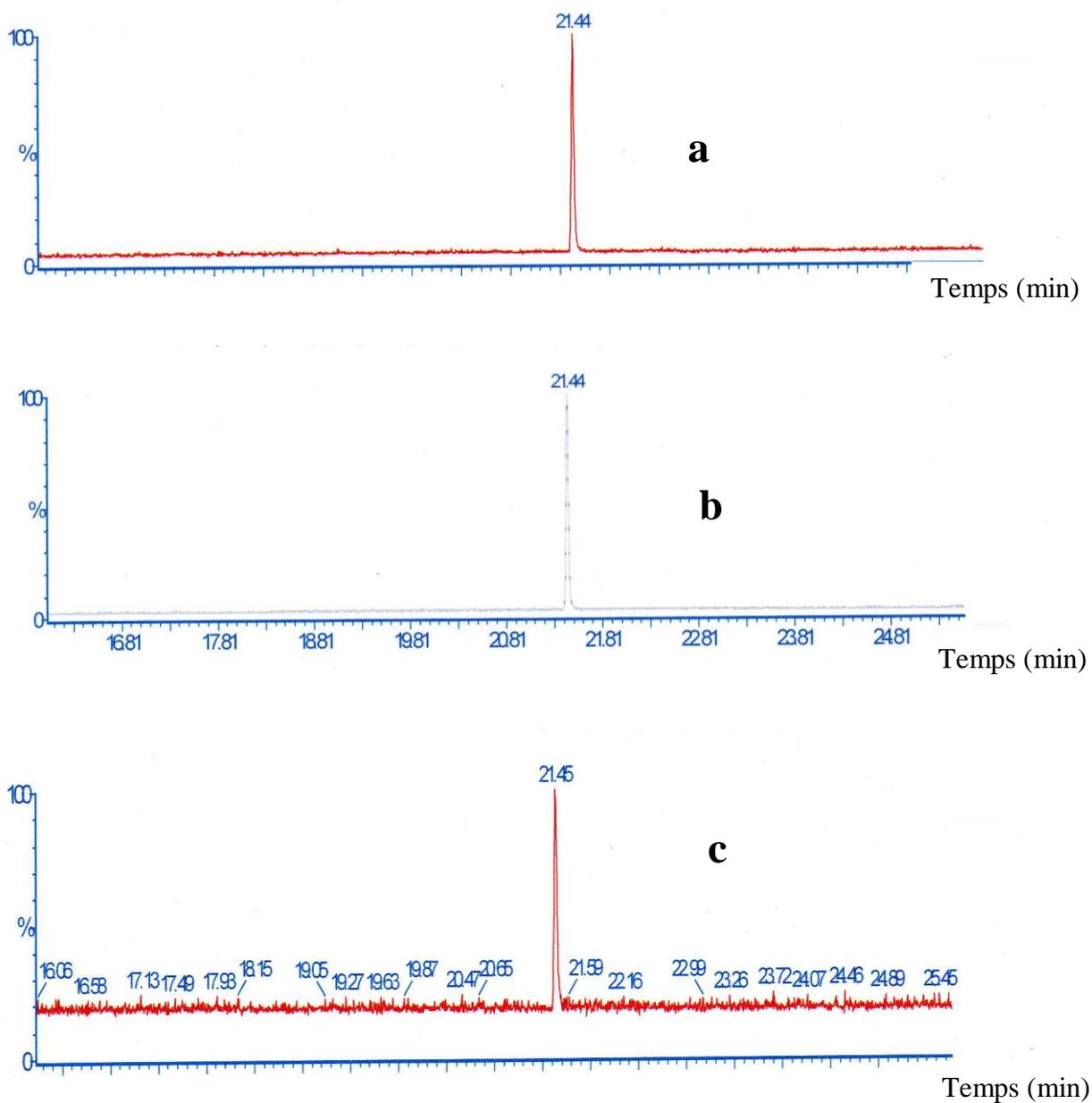
#### **VI.4. Analyse de la migration par la CG/SM**

Dans le cadre de notre travail, la technique CG/SM a été utilisée pour l'étude qualitative de la migration qui a lieu à partir des pastilles de PVC des trois formulations considérées mise en contact avec les deux milieux simulateurs (acide acétique et isooctane).

Nous avons d'abord cherché les conditions opératoires optimales pour l'analyse du DOP en nous basant sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique choisi.

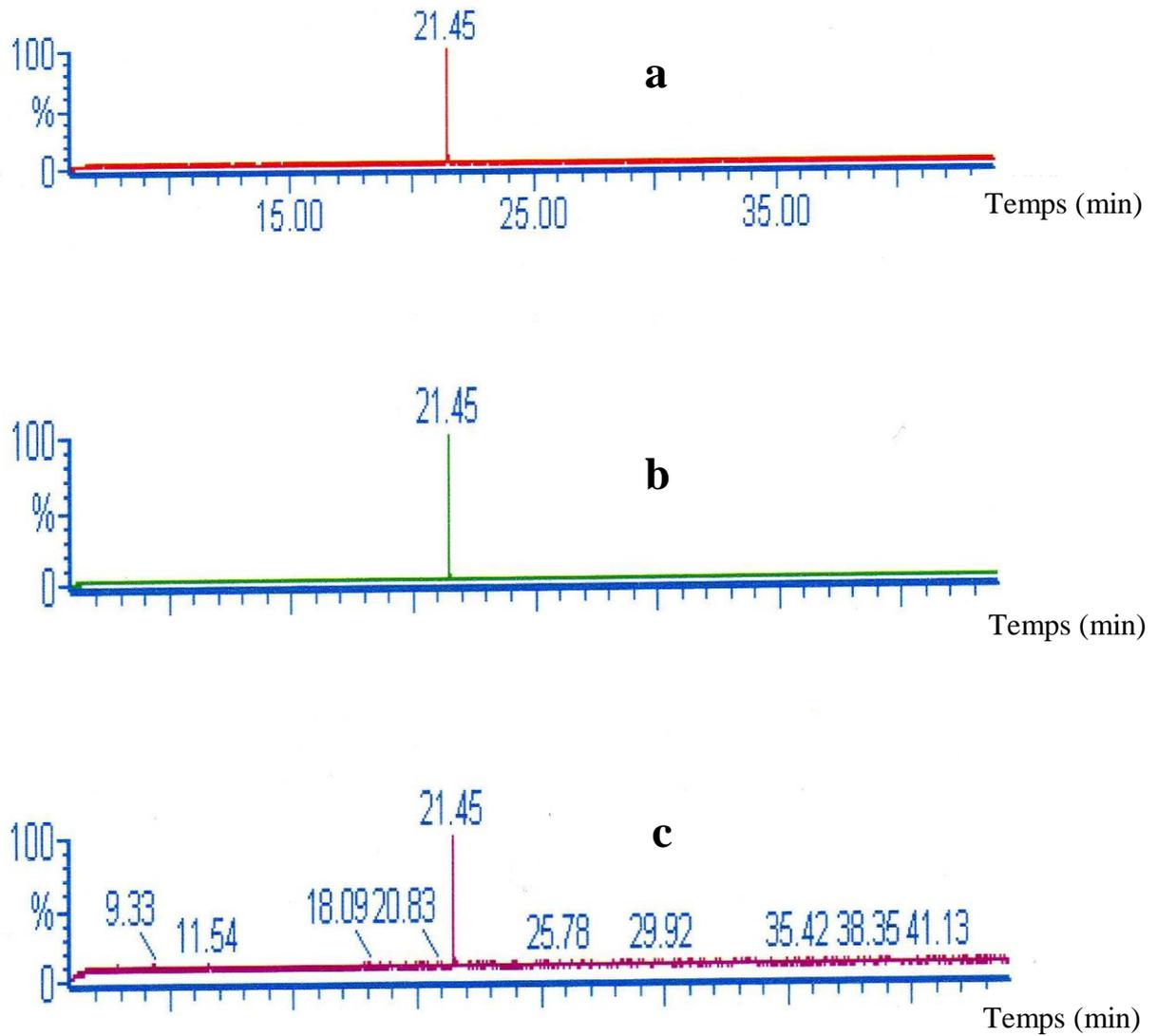
Les figures VI.10 à VI.12 représentent, respectivement, les chromatogrammes des différents échantillons analysés.

En comparant les chromatogrammes obtenus, on remarque la présence du pic standard du DOP dans l'échantillon témoin et dans les échantillons ayant subi des essais de migration dans les deux milieux simulateurs (acide acétique et isooctane), ce qui confirme l'identification de ce dernier. De plus, les aires (surfaces) des pics standards du DOP dosé dans l'isooctane sont plus importantes que celles dans l'acide acétique, ce qui signifie que les concentrations de ce dernier sont plus importantes dans le cas de l'isooctane.



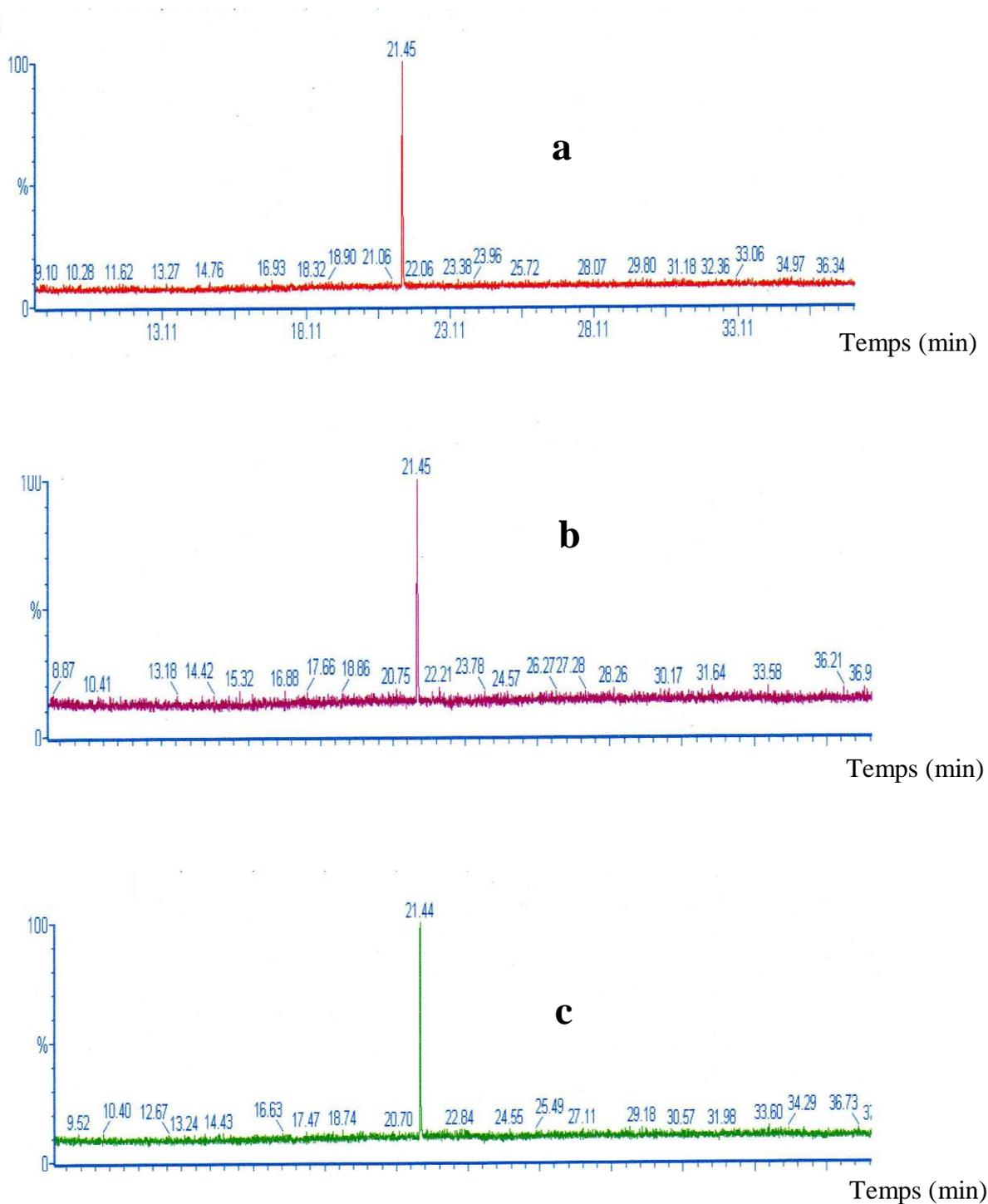
**Figure VI.10 :** chromatogrammes des échantillons de F40DOP

- F40DOP témoin.
- F40DOP ayant subit les essais de migration pendant 11j dans l'acide acétique.
- F40DOP ayant subit les essais de migration pendant 11j dans l'isooctane.



**Figure VI.11 :** chromatogrammes des échantillons de F30EVA

- a) F30EVA témoin.
- b) F30EVA ayant subi les essais de migration pendant 11j dans l'acide acétique.
- c) F30EVA ayant subi les essais de migration pendant 11j dans l'isooctane.



**Figure VI.12 :** chromatogramme des produits d'extraction des échantillons de F30ABS

- a) F30ABS témoin.
- b) F30ABS ayant subi les essais de migration pendant 11j dans l'acide acétique.
- c) F30ABS ayant subi les essais de migration pendant 11j dans l'isooctane.

## VI.5. Analyse de la migration par spectroscopie UV-visible

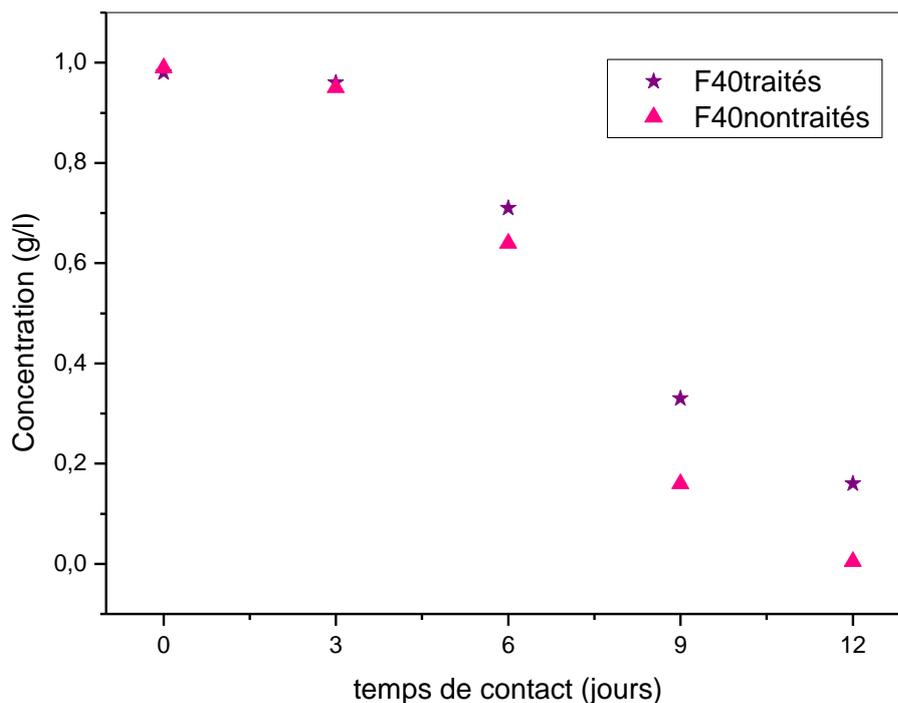
Les pastilles de PVC de la formulation F40DOP qui ont subi une réticulation extérieure et qui ont été mises en contact avec les deux milieux simulateurs à savoir l'éthanol aqueux et l'HOB, ainsi que le DOP et l'HTE ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Les courbes d'étalonnage sont mentionnées dans l'annexe.

### VI.5.1. Analyse spectroscopique des échantillons

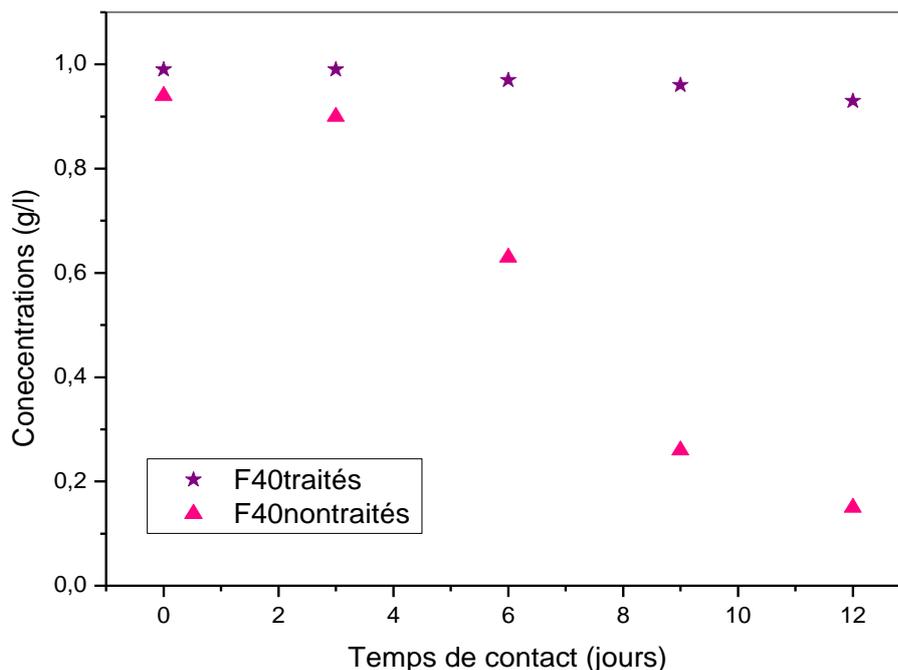
L'analyse spectroscopique montre que le maximum d'absorption se situe à 238 nm (groupe carbonyle) pour le DOP et à 230 nm pour l'HTE. Il est à noter que les courbes d'étalonnage des deux additifs (DOP, HTE) sont données dans l'annexe 4.

#### VI.5.1.1. Analyse spectroscopique du DOP

Les figures VI.13 et VI.14 illustrent l'évolution de la concentration du plastifiant DOP en fonction du temps de contact (jours) des pastilles de PVC avec les deux milieux simulateurs (HOB et éthanol aqueux à 15%).



**Figure VI.13 :** Evolution de la concentration en DOP des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'HOB.



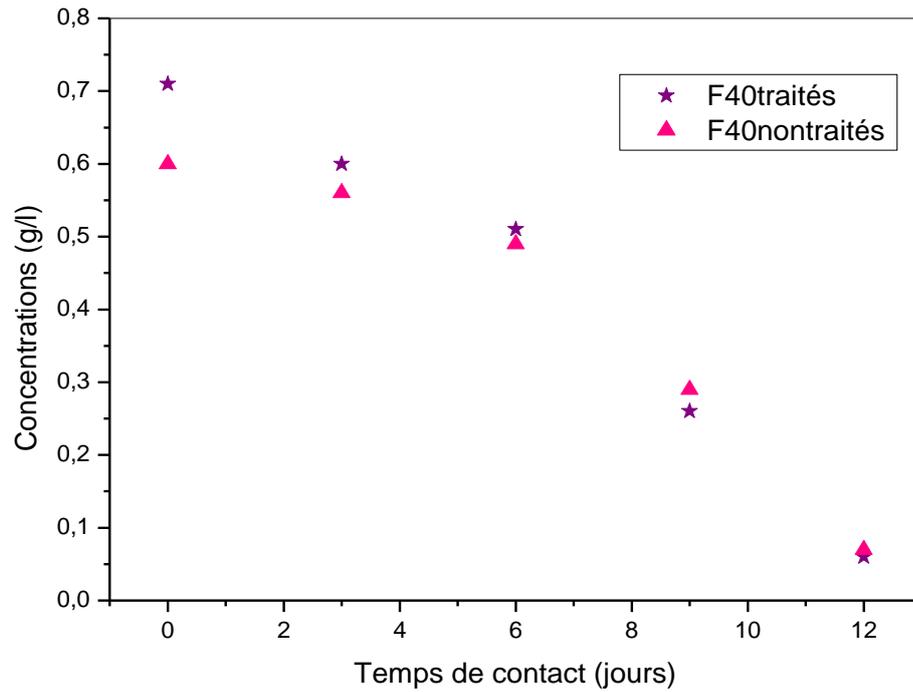
**Figure VI.14 :** Evolution de la concentration en DOP des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'éthanol aqueux.

Les courbes sont toutes décroissantes, ce qui montre qu'il y a diffusion du DOP hors des pastilles de PVC en fonction du temps de contact. Il y a donc phénomène de migration.

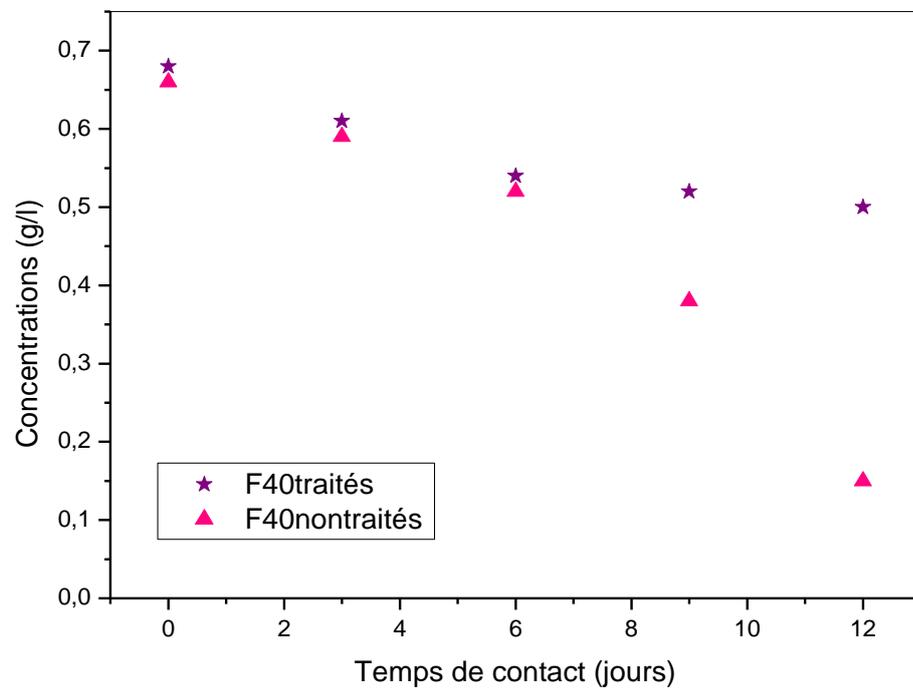
Les concentrations obtenues sont toutefois moins importantes dans le cas des pastilles de PVC ayant subi une réticulation extérieure que dans les autres. En effet, le laser permet de diminuer la migration spécifique du DOP en créant un réseau tridimensionnel sur la surface de la pastille en PVC, limitant ainsi le phénomène d'extraction des additifs par le milieu simulateur. Cependant, le laser est constitué de molécules et d'atomes à l'état excité et émet, en plus des espèces chargées comme les ions et les électrons, des radiations IR. Les espèces excitées du laser, d'énergie généralement supérieure à l'énergie des liaisons chimiques, peuvent provoquer des scissions avec formation d'espèces macromoléculaires ioniques ou radicalaires pouvant engendrer plusieurs phénomènes à la surface du polymère comme une réticulation. Cependant, les énergies associées aux espèces réactives du laser comparées à celles des liaisons chimiques du polymère mettent en évidence l'aptitude du laser à provoquer des scissions homolytiques à la surface de la pastille. Les sites radicalaires créés lors du traitement induisent par recombinaison, à la formation d'un réseau tridimensionnel à la surface du polymère.

#### VI.5.1.2. Analyse spectroscopique de l'HTE

Les figures VI.15 et VI.16 illustrent l'évolution de la concentration de l'HTE en fonction du temps de contact (jours) des pastilles de PVC avec les deux milieux simulateurs (HOB et éthanol aqueux à 15%).



**Figure VI.15 :** Evolution de la concentration en HTE des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'HOB.



**Figure VI.16 :** Evolution de la concentration en HTE des pastilles de la formulation F40DOP mises en contact avec l'éthanol aqueux.

Les courbes sont également décroissantes dans le cas de l'HTE, ce qui prouve qu'il y a bien phénomène de migration de ce stabilisant thermique des pastilles de PVC vers les deux milieux simulateurs considérés (HOB et éthanol aqueux).

Cependant, les résultats obtenus montrent que la migration de l'HTE est plus marquée dans le cas des pastilles de PVC n'ayant pas subi de traitement de surface par laser. Ce phénomène est remarqué surtout dans le cas de l'éthanol aqueux.

Ces résultats viennent conforter ceux obtenus lors de l'étude préliminaire de la migration, en mettant en évidence que le phénomène migratoire diminue après traitement de surface des pastilles de PVC étudiées.

## **VI.6. Conclusion**

La spectroscopie IRTF a permis de suivre la migration des additifs (DOP, HTE et complexe Zn,Ca) en se basant sur la variation des rapports d'absorbances. Cette technique a montré qu'il y a bien phénomène de migration, et que ce dernier est moins important après incorporation de plastifiants permanents.

La SAA a permis de suivre l'évolution des taux résiduels en métaux lourds contenus dans les pastilles de PVC, et a montré également que le phénomène de migration est plus important dans le cas des pastilles de la formulation F40DOP.

La CG/SM a été réalisée pour l'étude qualitative de la migration qui a lieu. Elle a permis de mettre en évidence la migration du DOP dans le cas des trois formulations considérées.

Enfin, la spectroscopie UV-visible a été utilisée pour le cas des pastilles de F40DOP ayant subi une réticulation extérieure. Cette technique a permis de suivre la migration du DOP et de l'HTE en fonction du temps de contact et a mis en évidence l'importance du traitement de surface dans la diminution du phénomène migratoire.

# Conclusion générale

# Conclusion générale

---

Les emballages en matières plastiques ne cessent de prendre de l'ampleur dans l'industrie agro-alimentaire compte tenu des nombreux avantages qu'ils présentent. Si l'un des rôles essentiels de ces emballages est d'assurer une bonne protection des produits qu'ils contiennent, il est également nécessaire que ceux-ci soient plus ou moins inertes, c'est-à-dire ne risquent pas de perturber les produits venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle. En effet, la mise en contact d'un produit et d'un emballage plastique provoque d'une manière générale une migration de certains additifs contenus initialement dans ces emballages et conduit par conséquent à de sérieux problèmes d'altération du matériau, ou à des contaminations dangereuses des denrées alimentaires.

À travers ce travail, deux approches visant à diminuer le phénomène de migration ont été étudiées. La première étant de remplacer partiellement le plastifiant DOP par des plastifiants permanents (ABS et EVA), la seconde étant de faire subir aux pastilles de PVC souple un traitement de surface par laser.

Dans le cas de la première approche, les essais de migration ont porté sur les pastilles de trois formulations souples (F40DOP, F30EVA et F30ABS) qui ont été mises en contact avec les deux milieux simulateurs (acide acétique à 3% et isooctane), pendant une durée de 12 jours avec agitation à la température de 40 °C.

Dans la seconde approche, les essais de migration ont porté sur les pastilles de la formulation F40DOP ayant subi un traitement de surface par laser. Ces pastilles ont été mises en contact avec deux milieux simulateurs, à savoir, l'éthanol aqueux à 15 % et l'huile d'olive brute, sur une durée de 12 jours avec agitation à la température de 40 °C.

Les études ayant été effectuées au cours de ce travail se résument-en :

- ✓ Une étude préliminaire de l'évolution du taux de variation de masse des pastilles de PVC.
- ✓ Une étude des résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyses utilisées (MEB, IRTF, SAA, CG/SM, et UV visible).

Suite aux résultats obtenus, on peut émettre les conclusions suivantes :

Les résultats de l'étude de l'évolution du taux de variation de masse montrent qu'il y a bien phénomène de migration, et que celui-ci dépend fortement du milieu simulateur considéré. En effet, il y a migration d'additifs contenus initialement dans les pastilles de PVC vers le liquide jouant le rôle d'un milieu simulateur gras (isooctane), et pénétration du liquide dans les pastilles de PVC dans le cas du milieu simulateur aqueux (acide acétique).

# Conclusion générale

---

Les résultats montrent aussi que le phénomène de migration est nettement plus marqué dans le cas de la formulation F40DOP que dans les deux autres (F30EVA et F30ABS), ce qui confirme l'efficacité de l'incorporation des plastifiants permanents dans la diminution du phénomène migratoire.

Les migrations globales calculées sont toutes inférieures à la limite réglementaire (10 mg/dm<sup>2</sup>).

L'analyse des échantillons ayant subi les essais de migration par microscopie à balayage électronique a confirmé l'existence d'interactions entre les pastilles de PVC et le milieu simulateur et montré également l'intérêt de l'incorporation des plastifiants permanents. En effet, l'apparition de zones de dépressions ainsi que la rugosité des surfaces observées montrent qu'il y a déplacement d'additifs vers le milieu simulateur. Ce phénomène est d'autant plus marqué dans le cas des pastilles de la formulation F40DOP.

Les résultats obtenus par l'IRTF montrent l'utilité de la substitution partielle du DOP par des plastifiants permanents. En effet, le suivi des rapports d'absorbances a révélé que les valeurs les plus importantes ont été calculées pour les formulations F30ABS et F30EVA respectivement.

La SAA vient confirmer le fait que le phénomène migratoire est d'autant plus important dans le cas de l'isooctane. Les résultats obtenus confirment à leur tour l'intérêt de substituer le DOP par des plastifiants permanents qui contribuent à réduire le phénomène migratoire.

La CG/SM a été réalisée pour l'étude qualitative de la migration qui a lieu. Elle a permis de mettre en évidence la migration du DOP dans le cas des trois formulations considérées.

Dans une seconde partie de cette étude, une autre méthode a été envisagée pour contrôler la migration dans sa totalité. En effet, il est apparu intéressant de vérifier l'influence d'une réticulation superficielle du PVC sur la migration de ses constituants. Le traitement par laser 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 et l'exsudation des additifs qui constituent en majorité la formulation étudiée.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude montrent que le phénomène migratoire est plus important dans le cas des pastilles de PVC non traitées au laser, et ce, pour le milieu simulateur aqueux (l'éthanol aqueux à 15 %). Ceci prouve l'efficacité du traitement de surface pour réduire le phénomène de migration. Le laser permet donc de diminuer la migration spécifique du DOP et de l'HTE.

## Conclusion générale

---

D'une manière générale, cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les pastilles de PVC et les milieux simulateurs considérés. L'efficacité des deux approches qui tendent à diminuer le phénomène migratoire a aussi été démontrée à travers les différentes techniques d'analyses utilisées.

Il serait cependant très intéressant de poursuivre l'étude de la deuxième approche proposée, à savoir la diminution du phénomène migratoire par le traitement de surface des polymères, par les autres méthodes d'analyse.

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

---

- [1] : A.E.F. KOUAME, « **Etude de la migration des antioxydants phénoliques dans les boissons en sachet (ABIDJAN – COTE D’IVOIRE)** », Mémoire de doctorat, Université CHEIKH ANTA DIOP de DAKAR, (2004).
- [2] : O. ZAKI, « **Contribution à l’étude et à la modélisation de l’influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène** », Mémoire de doctorat, Université Paris-Est, (2008).
- [3] : A-M.Riquet, « **L’emballage alimentaire et sécurité du consommateur** », INRA, Paris (1998).
- [4] : A. KOZLOWSKI, « **Matériaux au contact des denrées, Législation et réglementation** », Techniques de l’ingénieur, F 1 306, (2005).
- [5] : Projet de recherche N° AE 197/05 intitulé « **Epoxydation de l’huile de tournesol et applications** », Premiers Programmes Nationaux de Recherche (PNR1), (1998-2001).
- [6] : S.G. PATRICK, « **Practical Guide to Polyvinyl Chloride** », Rapra Technology Limited, UK, (2005).
- [7] : B.Rousseau, J.Cambou, C.Loret, « **Info Pole Santé, Produits chimiques/PVC** » France Nature Environnement, N°8, Paris, (2000).
- [8] : [www.pvcinfo.be](http://www.pvcinfo.be)
- [9] : PVC, Information Produit N°1, « **Connaissance du PVC** », (2005).
- [10] : Société française de chimie, « **Les matières plastiques** », capture par memo web à partir de : [http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast\[3\].htm](http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/mater/plast/matplast[3].htm)
- [11] : Z.Hruska, P.Guesnet, C.Salin, JJ.Couchoud, « **Poly (chlorure de vinyle) ou PVC** », Techniques de l’ingénieur, AM 3 325 v2, (2007)
- [12] : J.GOSSOT, « **Les matières plastiques** », DUNOD, Paris, (1968).
- [13] : D. Guillot, « **Le PVC en question** », capture par mémo web à partir de : [http://www.arbez.com/pdf/pvc\\_quest.pdf](http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf), Paris, 1998.
- [14] : M.REYNE, « **Emballages plastiques** », Techniques de l’ingénieur, A9 780, (1993).
- [15] : N.GALLOUZE, N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, « **Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l’huile de tournesol époxydée sous l’action de la pollution atmosphérique** », Journal de la Société Algérienne de Chimie, (2006).
- [16] : R.Farhi, C.Morel, J.Chéron, « **Matières plastiques & adjuvants, hygiène et sécurité** », Institut National de Recherche et de Sécurité, ED 638, Paris, (2006).

## Références bibliographiques

---

- [17] : G.Chrétien, D.Hatat, « **Initiation aux plastiques et aux composites** », Technique et documentation, LAVOISIER, Paris, (1990).
- [18] : A. Haddar, Z. Mimoune, « **L'effet du nombre de recyclage du PVC sur les propriétés de polyéthylène réticulé par le silane (PRS)** », Mémoire de fin d'étude, Université Mohamed Kheider –Biskra, (2009).
- [19] : J.P.Trotignon, M.Piperaud, J.Verdu et A.Dobraczynski, « **Précis de matières plastiques, structures, propriété, mise en œuvre et normalisation** », 4ème édition, Nathen, France, (1987).
- [20] : M.Fontanille, Y.Gnanou, « **Chimie et physico-chimie des polymères** », Edition DUNOD, Belgique, (2005).
- [21] : Belgochlor, « **Livre blanc du chlore** », Belgique, (2006).
- [22] : M.Reyne, « **Les plastique dans l'emballage** », édition HERMES, Paris (1991).
- [23] : Colloque Emballages, « **Emballages alimentaires : Tendances et innovations** », INITIA, Institut des communications graphiques du Québec, Montréal, (2009).
- [24] : H.Marcel, « **Fonction emballage** », Techniques de l'ingénieur, AG6 000, (2002).
- [25] : L'industrie française de l'emballage en chiffres, « **production industrielle, chiffres clés** », France, (2002).
- [26]: P. MILLET, « **Liquides alimentaires - Emballage, conditionnement et caractéristiques** », Techniques de l'ingénieur, AG 6520, 2010.
- [27]: R. AURAS, B. HARTE, S.SELKE, « **Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers**», Journal of the Science of Food ans Agriculture, Vol.86, PP 648-656 (2006).
- [28]: L. D. LICKLY, K. M. LEHR, G. C. WELSH, «**Migration of styrene from polystyrene Foam Food-contact Articles**», Food and Chemical Toxicology, Vol 33, N° 6, PP 475-481, (1995).
- [29]: 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).
- [30] : R. Karthäuser, « **Les besoins de recherche sur les emballages alimentaire** », INRA Reims, (2005).
- [31] : N.Thallinger, Fiche technique emballage, DIRECTIVE ALIMENTAIRE, fiche N° 26, Centre National de Recherche Technologique Emballages-Conditionnement, France, (2005).

## Références bibliographiques

---

- [32] : P. Camus, « **Inertie des matériaux aux contacts des produits** », Ind. Agr. N° 4, (1996).
- [33]: G.Bureau & J.L.Multon, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, (1989).
- [34] : F.De Champs, « **Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments** », Techniques de l'ingénieur, F 1 300, (2004).
- [35] : Règlement (CE) N° 1935/2004 du parlement européen et du conseil concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, Journal officiel de l'Union européenne, 27 octobre 2004.
- [36] : Décret exécutif N°91 – 04 du 19 janvier 1991 (RADP) relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux.
- [37] : 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, (2000).
- [38] : 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).
- [39] : A.HAGEGE, A.LAMOTTE, M.LEROY, « Analyse de traces et l'ultra traces d'éléments Techniques de l'ingénieur », P3860, (1998).
- [40] : D.BERTRAND, E.DUROUR, « **La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques**» Tec &Doc, Paris, (2006)
- [41] : A.SKOOG, F.HOOLER, T.NIEMAN, « **Principes d'analyse instrumentale**», Deboeck, (2003)
- [42] : J-L. GARDETTE, « **Caractérisation des polymères par spectrométrie optique** », Techniques de l'ingénieur, AM 3271, (1998).
- [43] : T. Fleisch, « **La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** », université de Montréal, (2004).
- [44] : Biophy Research, «**Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier** », (2007).
- [45] : J. Vandegans, M. Hoenig, A-M. de Kersabiec, «**Spectrométrie d'absorption atomique** », Techniques de l'ingénieur, P2825, (1997)

## Références bibliographiques

---

- [46] : M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH « **Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique** », Masson (Paris), (1997).
- [47] : L-B.FAY, « **Application du couplage CG-SM en tandem à analyse de produits alimentaire** », Analysis Magazine vol 26 N°1, suisse, (1998).
- [48] : J. TRANCHANT, « **Chromatographie en phase gazeuse** », Techniques de l'ingénieur, P1485, (1996).
- [49] : J. Bobbit, A. Schawrling, « **Introduction à la chromatographie**», Edition Gautier-Vaillard, Paris, (1971).
- [50] : G. Bouchoux, M. Sablier, « **Spectrométrie de masse - Principe et appareillage** », Techniques de l'ingénieur, P2645, (2005).
- [51] : S. Bouchonnet, D. Libong, « **Le couplage Chromatographie CG/SM** », Ecole polytechnique (Palaiseau), Laboratoires des Mécanismes Réactionnels, (2006).
- [52] : B.MORTAIGNE, « **Caractérisation des polymères par couplage CG/SM** », Techniques de l'ingénieur, P3768, (1996).
- [53] : H. Paqueton, J. Ruste, « **Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement** », Techniques de l'ingénieur, P865, (2006).
- [54] : P. BREUIL, D. DI BENEDETTO, « Spectrométrie d'absorption dans l'ultra violet et le visible », techniques de l'ingénieur, P2795, (2007).
- [55] : Fiche technique, «**Processing & properties : suspension PVC polymers** », Portugal, (2001).
- [56] : Fiche technique, « **Plastimed 2001-DOP** », Tunisie, (2001).
- [57] : 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).
- [58]: J.H.Petersen, T.Breindal, « **Specific migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign**», Food Additives and Contaminants, Vol. 15, N° 5, pp 600-608, (1998).
- [59]: Q. 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).
- [60]: 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).
- [61] : Norme Algérienne NA 1166, « **Spécifications huile d'olive** », (1992).

## Références bibliographiques

---

[62]: Guide pratique sur les phtalates, EURO PHARMAT, (2010).

[63]: 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).

# Annexes

## Annexes

---

### ANNEXE 1 : Taux de variation de masse / Taux d'humidité

**Tableau 1.1** : 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) | Acide acétique à 3% |        |        | Isooctane |         |         |
|--------------------------|---------------------|--------|--------|-----------|---------|---------|
|                          | F40DOP              | F30EVA | F30ABS | F40DOP    | F30EVA  | F30ABS  |
| 1                        | -0,0249             | 0,0142 | 0,025  | 0,1026    | 0,1427  | 0,6918  |
| 2                        | 0,0507              | 0,0428 | 0,0253 | 0,0911    | 0,127   | 0,6821  |
| 3                        | 0,0868              | 0,0717 | 0,0761 | -1,7946   | -1,7655 | 0,6743  |
| 4                        | 0,1119              | 0,0993 | 0,0502 | -3,1264   | -2,8071 | 0,6644  |
| 5                        | 0,1239              | 0,1163 | 0,0766 | -4,3661   | /       | 0,657   |
| 6                        | 0,1797              | 0,1588 | 0,1114 | -5,3622   | -2,9962 | 0,6314  |
| 7                        | 0,2043              | 0,1925 | 0,1127 | -5,9689   | -5,8947 | 0,6025  |
| 8                        | 0,2491              | 0,1965 | 0,112  | -6,6531   | -6,3467 | 0,4665  |
| 9                        | 0,2672              | 0,2459 | 0,1234 | -8,6002   | -7,4291 | 0,3481  |
| 10                       | 0,2513              | 0,2525 | 0,177  | /         | -9,5884 | 0,3488  |
| 11                       | 0,307               | 0,281  | 0,2636 | -10,2802  | -9,7976 | 0,2399  |
| 12                       | 0,3871              | 0,3637 | 0,3072 | -10,3365  | /       | -0,1313 |

## Annexes

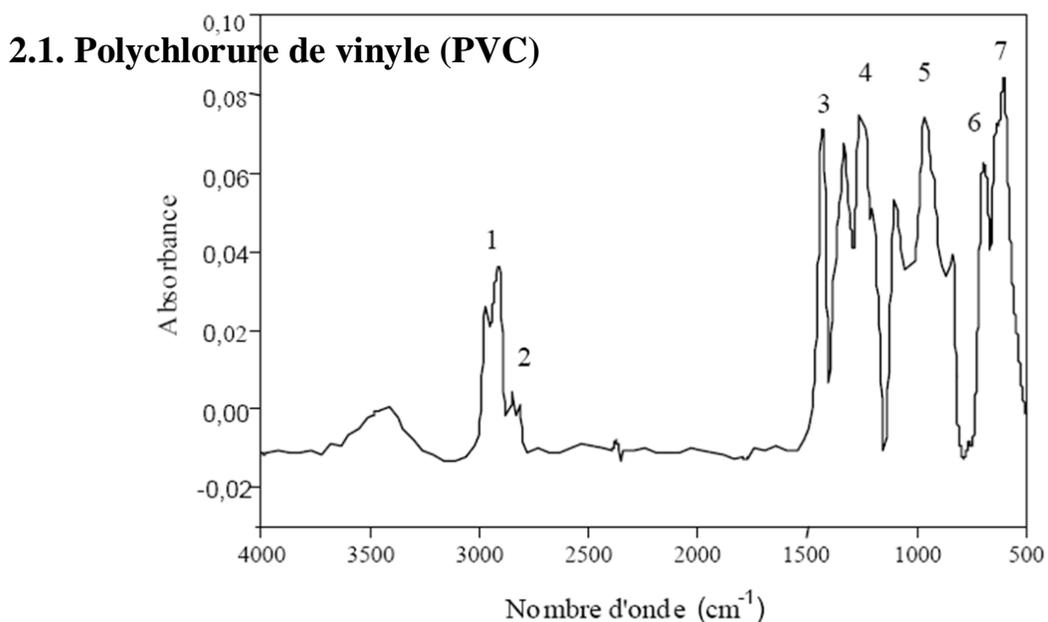
---

**Tableau 1.2** : 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) | Acide acétique à 3% |        |        | Isooctane |         |         |
|--------------------------|---------------------|--------|--------|-----------|---------|---------|
|                          | F40DOP              | F30EVA | F30ABS | F40DOP    | F30EVA  | F30ABS  |
| 1                        | 0,3617              | 0,6838 | 0,3755 | 0,2851    | 0,4566  | 0,8589  |
| 2                        | 0,6084              | 0,8845 | 0,4556 | 0,4442    | 0,4092  | 0,8377  |
| 3                        | 0,8064              | 1,0755 | 0,5203 | -0,0681   | -1,4875 | 0,8187  |
| 4                        | 0,8585              | 1,4186 | 0,6149 | -0,8221   | -1,5008 | 0,761   |
| 5                        | 1,1032              | 1,4395 | 0,6384 | -1,8467   | /       | 0,7422  |
| 6                        | 1,1039              | 1,7766 | 0,6619 | -3,3184   | /       | 0,7267  |
| 7                        | 1,2769              | 1,8014 | 0,664  | -4,1029   | -5,6982 | 0,6989  |
| 8                        | 1,2954              | 2,0494 | 0,9087 | -5,3901   | -6,8862 | 0,5981  |
| 9                        | 1,3869              | 2,228  | 0,9632 | -6,44     | -6,012  | 0,5162  |
| 10                       | 1,4327              | 2,3432 | 1,0117 | /         | -86692  | 0,5052  |
| 11                       | 1,4327              | 2,4026 | 1,1173 | -7,5343   | -8,689  | 0,2999  |
| 12                       | 1,436               | 2,4342 | 1,3058 | -8,4529   | 0,4566  | -0,1432 |

## ANNEXE 2 : Spectres du PVC, des additifs utilisés et des milieux simulateurs

Les figures 2.1 à 2.9 représentent les spectres infrarouges du PVC, des additifs utilisés et des milieux simulateurs. Les tableaux 2.1 à 2.9 regroupent quant à eux les principales bandes caractéristiques de ces derniers d'après la littérature [46].

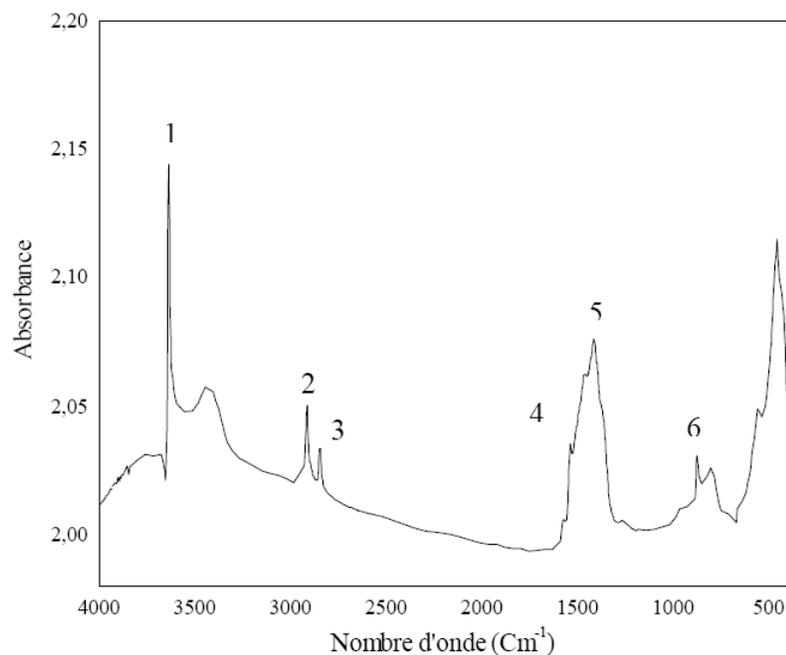


**Figure 2.1 :** Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC)

**Tableau 2.1 :** Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC brut.

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

## 2.2. Complexe de Zinc et de Calcium



**Figure 2.2** : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

**Tableau 2.2** : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn.

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

# Annexes

## 2.3. L'huile de tournesol epoxydée

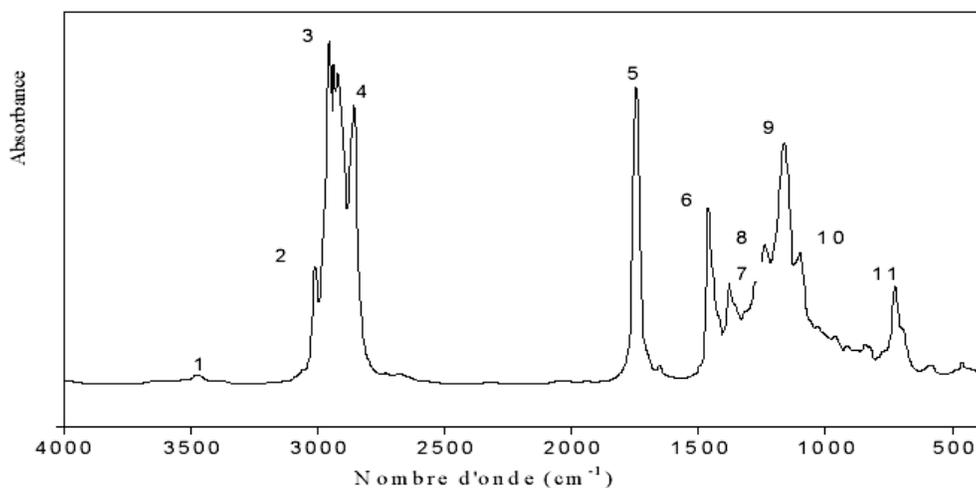
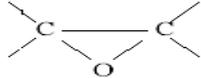


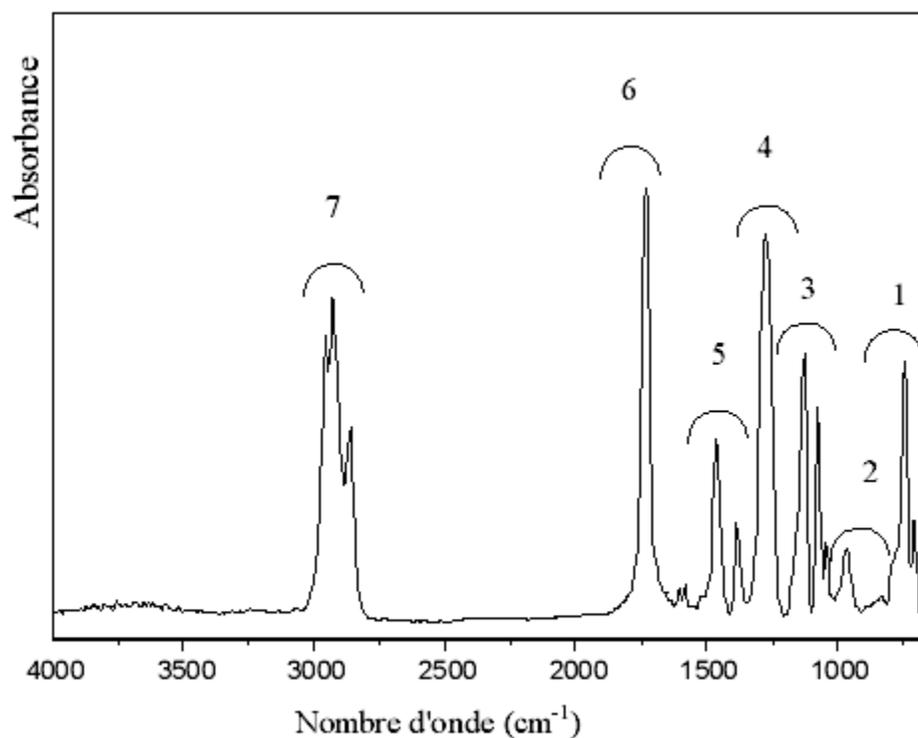
Figure 2.3 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée

Tableau 2.3 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'HTE

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub> - (méthylène)   |
| 7  | 1378                              | -CH <sub>3</sub> (méthyle)   |
| 8  | 1238                              | -C-O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -  |
| 9  | 1163                              | -C-O (ester), - CH <sub>2</sub> -  |
| 10 | 1101                              | -C-O   |
| 11 | 726                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , -HC=CH-(cis),<br> |

# Annexes

## 2.4. Plastifiant (Di-octyl-phtalate)

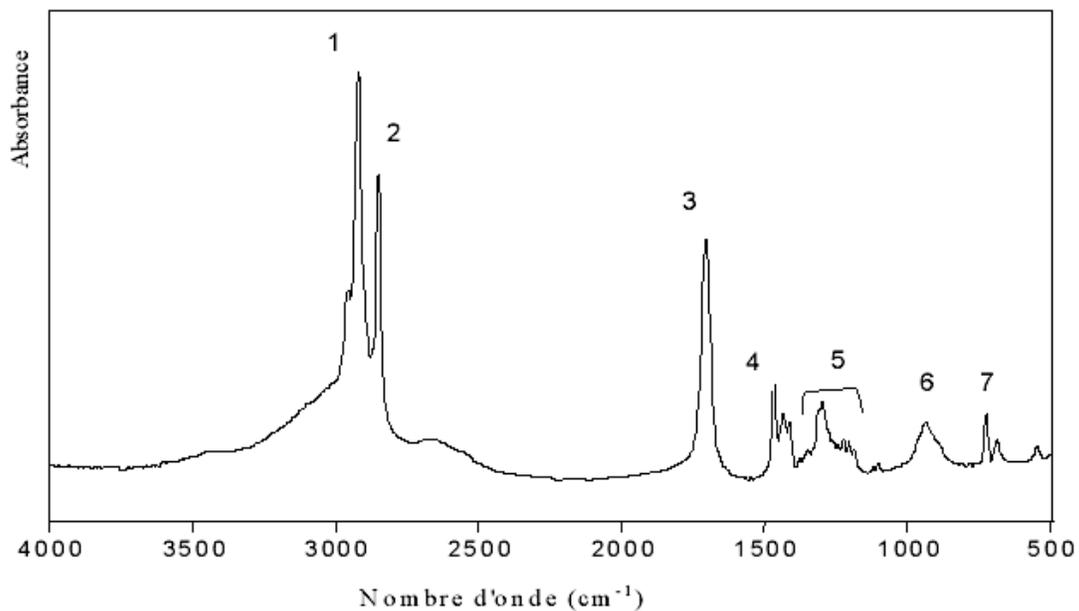


**Figure 2.4 :** Spectre infrarouge du DOP

**Tableau 2.4:** Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du DOP

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Mode de vibration  |
|----|-----------------------------------|--|
| 1  | 741                               | Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>4, -CH=CH-(cis) |
| 2  | 962                               | Vibration de déformation CH= CH <sub>2</sub>                                 |
| 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  |

## 2.5. Acide stéarique

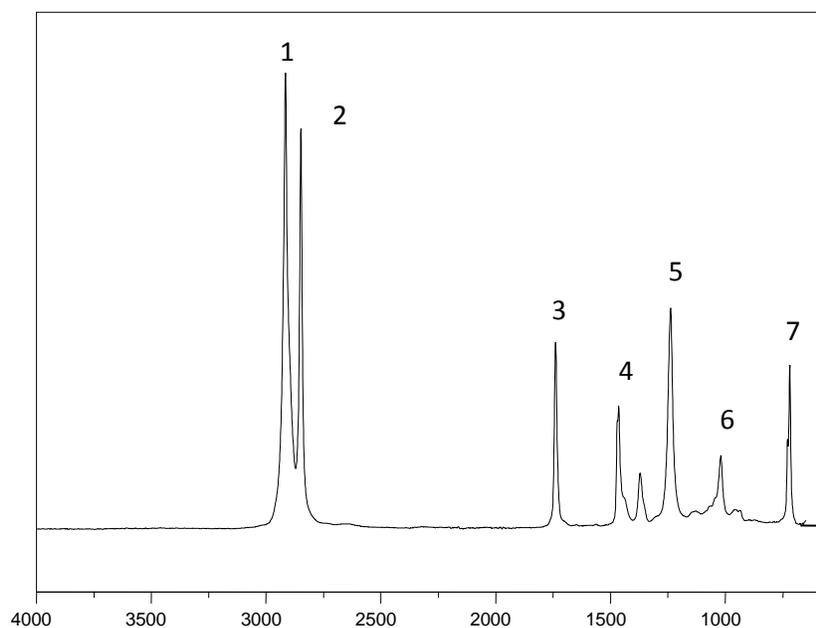


**Figure 2.5 :** Spectre infrarouge de l'acide stéarique

**Tableau 2.5 :** Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'acide stéarique.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub> (chaîne aliphatique) |
| 6  | 936                               | O-H                                    |
| 7  | 724                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>3  |

## 2.6. Plastifiant permanent : Ethylène-acétate de vinyle EVA

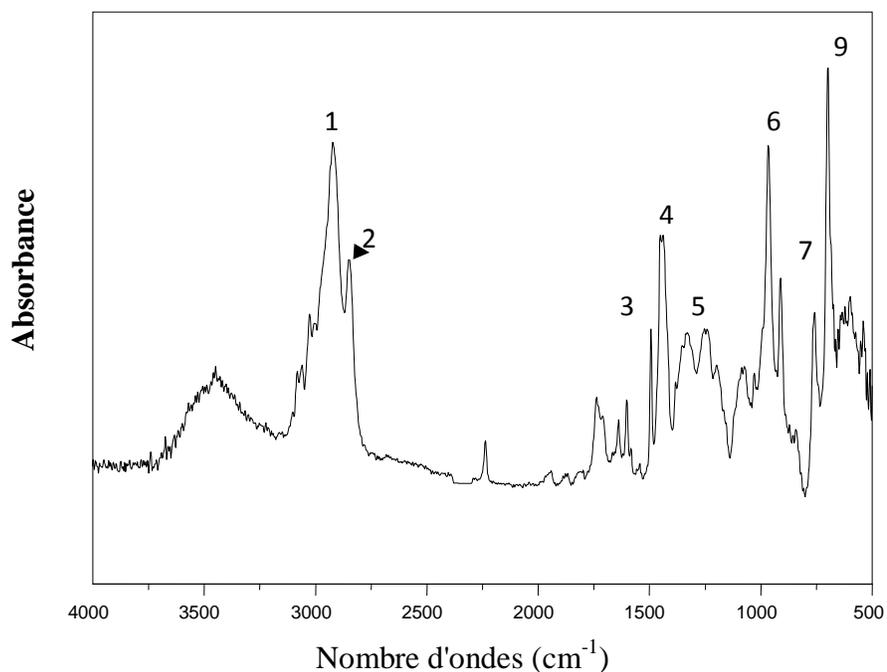


**Figure 2.6 :** Spectre infrarouge de l'EVA.

**Tableau 2.7 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'EVA.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub>   |
| 5  | 1238                              | Vibration d'élongation C-O (ester secondaire) |
| 6  | 1019                              | Vibration d'élongation C-O (ester secondaire) |
| 7  | 720                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;3</sub>          |

## 2.7. Plastifiant permanent (acrylonitrile-butadiène-styrène ABS)

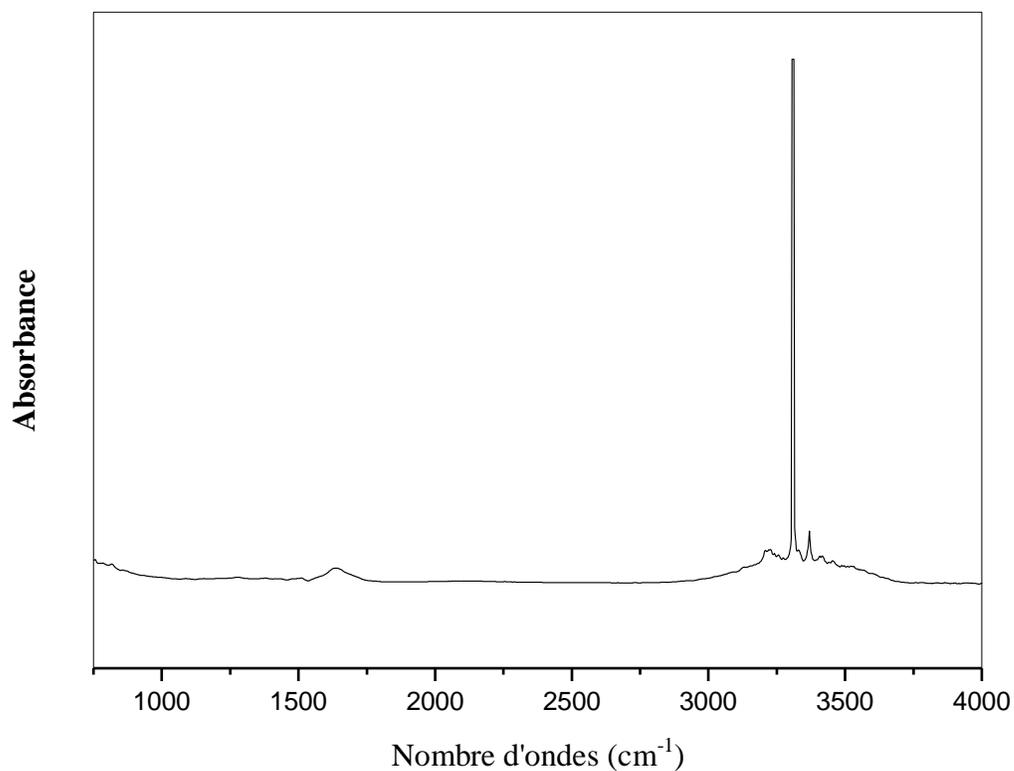


**Figure 2.7 :** Spectre infrarouge de l'ABS.

**Tableau 2.7 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'ABS.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub>            |
| 5  | 1330                              | Vibration d'élongation C-N                             |
| 6  | 965                               | Vibration de déformation C-H hors plan                 |
| 7  | 758                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;3</sub> ; -CH = CH- (cis) |
| 8  | 698                               | Vibration de déformation C-H hors plan                 |

## 2.8. Acide acétique

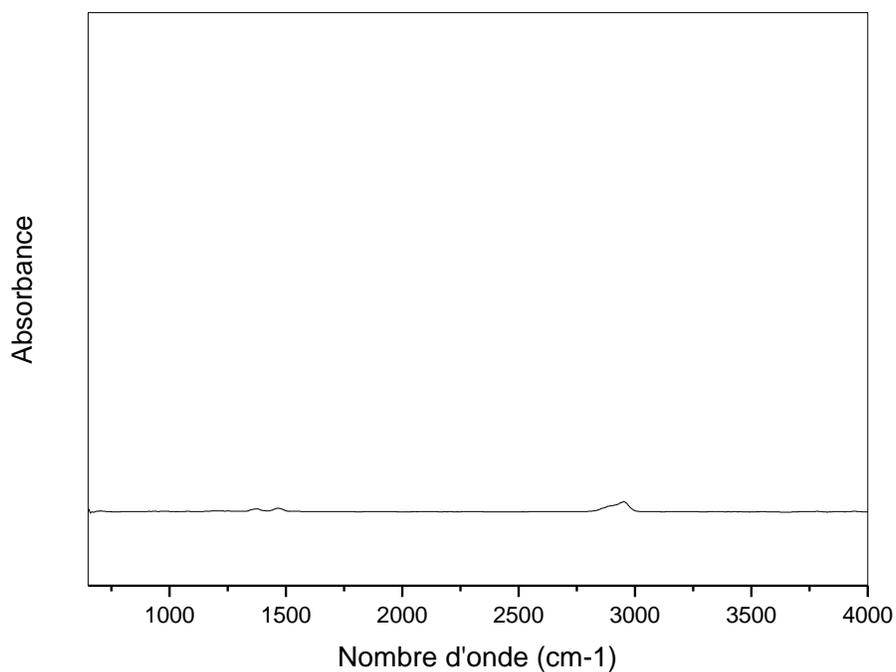


**Figure 2.8 :** Spectre infrarouge de l'acide acétique.

**Tableau 2.7 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide acétique.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Mode de vibration                    |
|----|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1  | 3453,4                            | -C=O (ester)                         |
| 2  | 3227,1-3312,1                     | O-H                                  |
| 3  | 1640,2                            | Vibration d'élongation – C = C (cis) |

## 2.9. Isooctane



**Figure 2.9 :** Spectre infrarouge de l'isooctane.

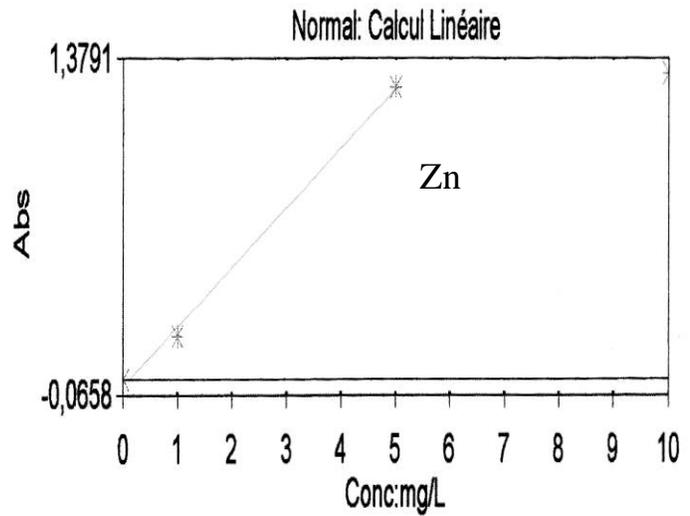
**Tableau 2.9 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'isooctane.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Mode de vibration               |
|----|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1  | 2951,5                            | Vibration d'élongation de C-H   |
| 2  | 1466                              | Déformation de C-H <sub>3</sub> |

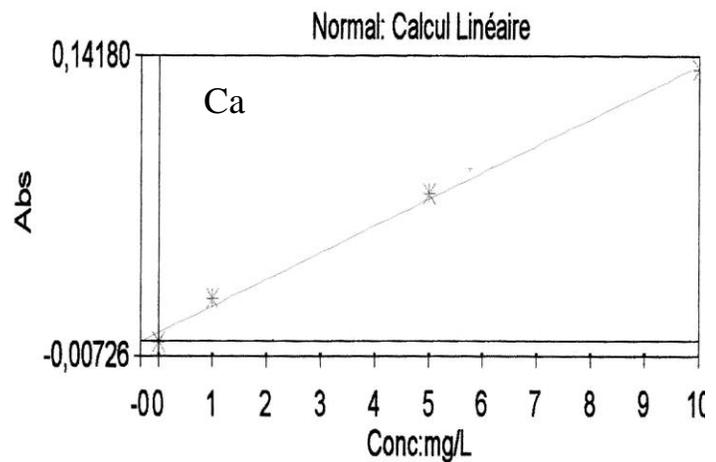
# Annexes

## ANNEXE 3 : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA

$Y=0,25550x-0,0319$   
Coefficient de corrélation : 0,9971



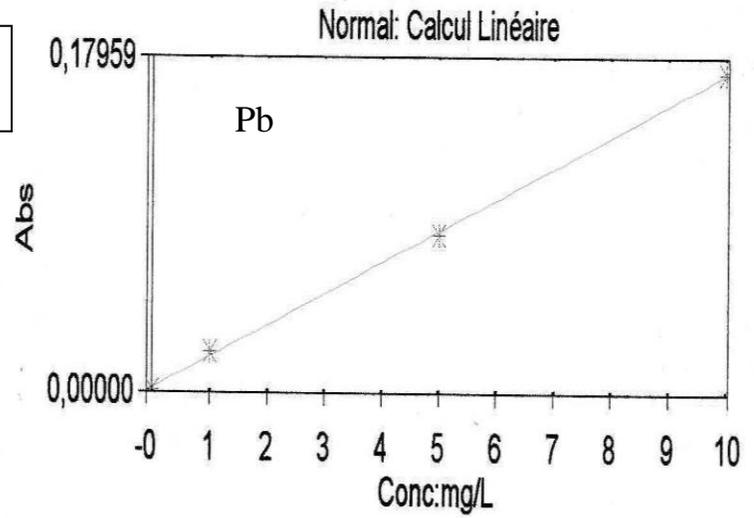
$Y=0,01328x-0,0040$   
Coefficient de corrélation : 0,9962



# Annexes

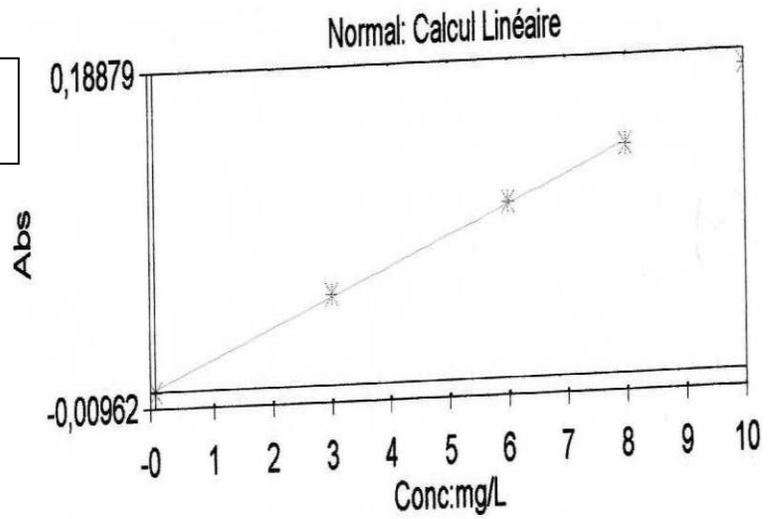
$$Y=0,01685x-0,0019$$

Coefficient de corrélation : 0,9991



$$Y=0,01694x-0,0009$$

Coefficient de corrélation : 0,9991



## ANNEXE 4 : Courbes d'étalonnages du DOP et de l'HTE

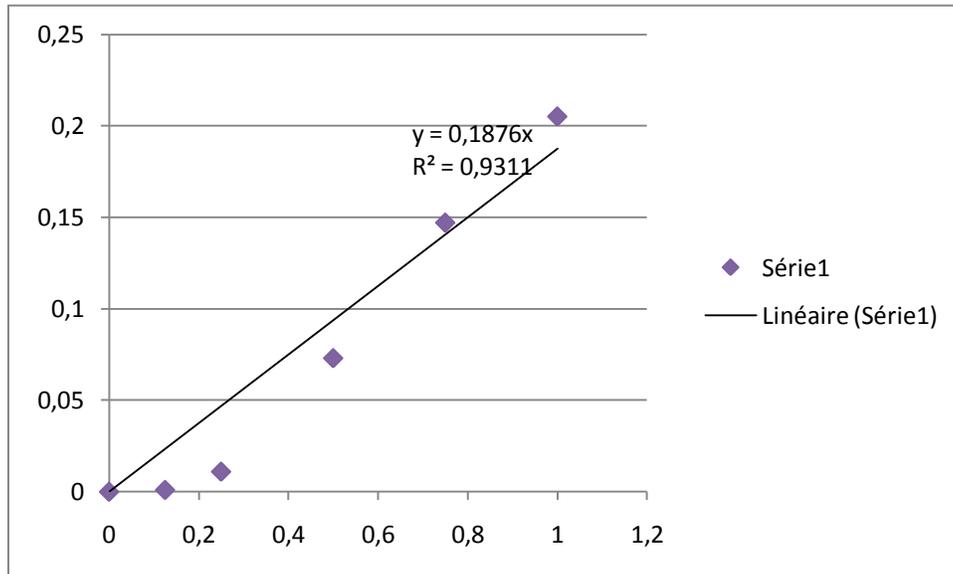


Figure 4.1 : courbe d'étalonnage DOP.

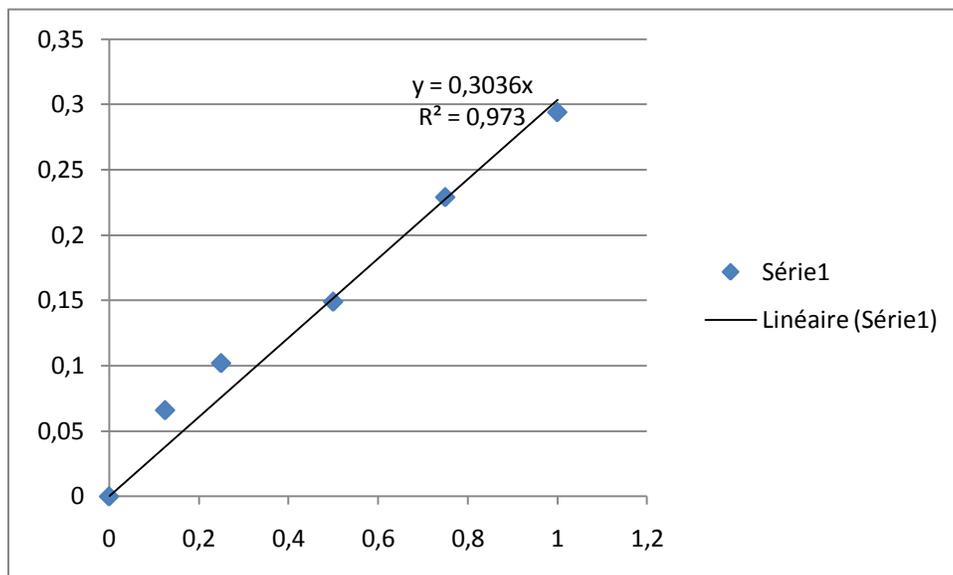


Figure 4.2 : courbe d'étalonnage HTE.

## Résumé

Ce travail consiste à étudier deux différentes approches ayant pour objectif la diminution du phénomène de migration. 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), et le traitement de surface du PVC par laser IR.

Trois formulations, en absence et en présence de deux plastifiants permanents différents ont été considérées pour l'étude de la première approche. Les pastilles de PVC F40DOP ont subi un traitement de surface par laser pour la deuxième étude.

Des essais de migration sont effectués avec agitation à 40° C dans quatre milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'isooctane, l'acide acétique à 15%, 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, 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), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (CG/SM), et la spectroscopie UV-visible. Les résultats ont montré que les deux traitements réduisent le phénomène migratoire.

**Mots clés :** PVC, migration, DOP, EVA, ABS, réticulation extérieure, emballages alimentaires, plastifiants permanents, IRTF, SAA, MEB, CG/SM, UV-visible.

## Abstract

This work consists in studying two different approaches having as object diminution of the migration phenomenon. The partial replacement of the plastizer normally used di-octyl phtalate (DOP) by the permanent plastizers (EVA, ABS), and the the surface treatment of PVC by laser IR.

Three formulations, in absence and in presence of two different permanent plasticizers have been considered for study the first approach. The PVC underwent a treatment of surface by laser for the second study.

Migration tests with agitation to 40° C in acetic acid at 3%, isooctane, crude olive oil and ethanol at 15 % were made.

Migration phenomenon is studied on the basis of mass variation, and the technical analysis: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS), scanning electron microscope (SEM), gas chromatography coupled to the mass spectroscopy GC/MS, and UV-visible spectroscopy. The results showed that both treatments reduced migration.

**Keywords:** PVC, migration, DOP, EVA, ABS, external crosslinking, food packing, permanent plasticizers, FTIR, AAS, SEM, GC/MS, UV-visible.

## ملخص

يمثل هذا العمل دراسة منهجين مختلفين لغرض تخفيض هجرة المواد المضافة المتواجدة أساسا في متعدد كلور الفينيل. المنهج الأول عبارة عن دراسة التعويض الجزئي للبلاستيك المستخدم عادة (ثنائي اكتيل فتالات) من طرف البلاستيك الدائم الاستخدام (ايبثيلين اسينات الفينيل) و الاكرينولين ثنائي البوتان ستيلان. المنهج الثاني عبارة عن معالجة سطحية للبولي كلوريد الفينيل عن طريق الأشعة تحت الحمراء (ليزر). أجريت اختبارات الهجرة مع التحريك في 40 درجة مئوية في أربع أوساط مغذية, حمض الخل 3%, الايزوأوكتان, زيت الزيتون و الايثانو المميه 15%.

تمت دراسة ظاهرة الهجرة مع التركيز علي التغيير في الكتلة لأقراص متعدد كلوريد الفينيل و اعتمادا علي طرق التحليل الفيزيوكيميائية: الأشعة تحت الحمراء بمحولة فورييه, تقنية طيف الامتصاص النووي, المجهر الإلكتروني الماسح , اللوني للغاز إلى جانب قياس الطيف الكتلي , والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية. أظهرت النتائج أن كل من العلاجين حد من ظاهرة الهجرة

**كلمات مفتاحية:** الهجرة, التغليف الغدائي, PVC, ABS, EVA, FTIR, AAS, SEM, GC/MS, UV-visible.