

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



**École Nationale Polytechnique d'Alger**  
**Département du Génie de l'Environnement**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES**

**Présenté par :**

**Monsieur BENBERIM Nazim**

**POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN**  
**GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**THÈME**

**Etude de la migration spécifique de l'huile de tournesol**  
**époxydée par différentes méthodes analytiques**

**Soutenu le : 03/07/2011 devant le jury suivant :**

<b>Président :</b>	<b>Mme. N. ABDI</b>	<b>Professeur à l'ENP</b>
<b>Promotrices :</b>	<b>Mme. D. ATEK</b>	<b>Maître de conférences à l'UMBB</b>
	<b>Mme. N. BELHANECHÉ</b>	<b>Professeur à l'ENP</b>
<b>Examineur:</b>	<b>Mr. H. GRIB</b>	<b>Maître de conférences à l'ENP</b>
<b>Invitée :</b>	<b>Melle. H. MEBREK</b>	<b>Ingénieur à l'ONEDD</b>

**PROMOTION 2010/2011**

## Dédicaces

*Je dédie cette modeste contribution :*

*A mon adorable mère qui nous a quittés précocement. Qu'elle trouve ici toute mon affection et mon amour et que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

*A mon père qui m'a toujours soutenu et qui continue à le faire. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance et mon affection. Que dieu le protège et le garde.*

*A ma belle mère qui m'a donné affection et conseils, qu'elle soit remerciée.*

*A maman Farida et toute la famille SELLAH qui m'ont soutenu en tout temps.*

*A mes frères Djilil et Lotfi qui constituent pour moi un exemple de réussite.*

*A mon petit neveu Aymen qui nous apporte beaucoup de bonheur.*

*A mes belles sœurs Nassima et Imane.*

*A toute ma famille, grands et petits, pour leur disponibilité et présence.*

*A tous mes professeurs pour leur encadrement*

*A tous les post graduants qui m'ont aidé : Mesdames OUMESSAD, ASSIRA, Wassila, TOUATOU et messieurs BALOUL et BOUSSOUM.*

*Aux membres du groupe 4 fantastiques, à savoir, Nadou, Yakin et Bachir.*

*A tous mes camarades de promotion, à savoir, Mami, Lemra, Meriem notre maman à tous, la grande, Djiji, Chahra, Sakoura, Lady, Houria, chikha mimi, Alisson, benti, mon choco pops, Mitch, Zi, Chakib.*

*A mes amis, Ines, Latifa, Sabah, Zineb, Nesrine, Titi, Yasmine Sephora, Houta, Foufa, Mimed, Attend je t'explique (Kaho), Daliushka, Midou, Zaki, Mehdi DJEMOI, Fifi l'ourson, Mourad, Nawel.*

*A toutes les personnes que j'ai oublié de citer.*

## Remerciements

Ce projet de fin d'études a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement de L'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du docteur D. ATEK et du professeur N.BELHANECHÉ. Qu'elles trouvent l'expression de ma gratitude et de mon profond respect pour tous les conseils qu'elles m'ont prodigués avec sérieux, patience et gentillesse.

Je présente mes remerciements et ma reconnaissance à :

- Madame N. ABDI, professeur à l'ENP pour m'avoir fait l'honneur et le plaisir de présider le jury de mon mémoire de fin d'études.
- Monsieur H.GRIB, maître de conférences à l'ENP qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner mon travail.
- Mademoiselle H.MEBREK, ingénieur à l'observatoire national de l'environnement et du développement durable (ONEDD), qui m'a honoré de sa présence pour représenter le collectif de l'observatoire.

Je remercie également de tout cœur :

- Monsieur M.MOALI, directeur de l'ONEDD qui m'a permis d'utiliser les différentes techniques d'analyses disponibles dans le laboratoire qu'il dirige.
- Mesdames : O.BENSOULEH, R.ANANE, L.GUERFI et H.MEBREK pour leur aide effective, leur disponibilité, leur dévouement et leur gentillesse.
- Madame S.BOUROUIS, ingénieur responsable des analyses fines (CPG, HPLC, SAA) au centre Algérien du contrôle de la qualité et de l'emballage CAQUE, qui m'a permis d'effectuer les analyses à l'aide des différentes techniques chromatographiques.

Mes remerciements et ma reconnaissance sont adressés à tous les professeurs de l'ENP pour toutes les connaissances et enseignements qu'ils nous ont prodigués avec dévouement et sérieux tout au long de notre cursus.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des travailleurs de l'ENP pour leur disponibilité et leur gentillesse.

دراسة النزوح النوعي لزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا بعدة تقنيات تحليلية

**ملخص:** يتضمن هذا البحث دراسة حول التفاعلات محتوى حاوي فيما يخص الحاويات البلاستيكية من نوع متعدد الفينيل كلوريد المثبت بزيت عباد الشمس المؤكسد وهذا ضمن برنامج بحث وطني هدفه صناعة مثبت غير سام و بمواد أولية محلية.

تبعاً لما سبق قمنا بدراسة مبدئية تركز على اختلاف كتلة القربصات من متعدد الفينيل كلوريد (PVC) والتي تعطينا نظرة على النزوح الكمي. دراسة ظاهرة النزوح النوعي لزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا تمت باستعمال تقنيات تحليلية متعددة منها: التحليل الطيفي الذري (SAA) ، التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) الكروماتوغرافية الغازية (CPG) الكروماتوغرافية السائلة (HPLC) تم دراسة تأثير عدة عوامل كدرجة الحرارة، طبيعة الوسط التشبيهي الغذائي، مدة المزج. المغزى من هذا هو إظهار صحة نتائج اختلاف كتلة العينات.

**الكلمات الأساسية:** متعدد الفينيل كلوريد (PVC)، النزوح النوعي، زيت عباد الشمس، المؤكسد جسريا، النزوح الكمي، وسط التشبيهي الغذائي، اختلاف الكتلة CPG، SAA، HPLC، FTIR.

### ***STUDY OF THE SPECIFIC MIGRATION OF EPOXIDIZED SUNFLOWER OIL USING DIFFERENT ANALYTICAL METHODS.***

**Abstract:** The aim of this work is to study the interactions between PVC packaging which is stabilized by epoxidized sunflower oil (ESO) and food. For that purpose the preliminary interaction studies were based on the variation of mass for the PVC samples (global migration) into two liquids simulators of food which are: heptane and sunflower oil. The study of the specific migration of ESO in liquid simulators of food was carried out by considering the influence of various parameters such as temperature, time contact and nature of liquid Simulator by using different analytical methods such as atomic absorption spectrometry (AAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTTR), gas chromatography (GC) and liquid chromatography (HPLC).

#### **Key words:**

PVC, global migration, specific migration, epoxidized sunflower oil, liquids Simulators, AAS, FTIR, GC, HPLC.

### ***ETUDES DES LA MIGRATION SPECIFIQUE DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE PAR DIFFERENTES ANALYTIQUES***

**Résumé:** Ce travail porte sur l'étude des interactions contenant - contenu concernant les emballages plastiques à base de PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE) qui a été mise au point dans le cadre d'un projet national de recherche (PNR) pour L'obtention d'un stabilisant thermique non toxique et à base de ressources locales renouvelables destiné à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

Pour cela on a procédé à l'étude préliminaire des interactions basées sur la variation de masse des éprouvettes en PVC (migration globale) au contact de milieux simulateurs. En suite, nous avons étudié la migration spécifique de l'HTE et du dioctyl phtalate (DOP) dans deux milieux simulateurs d'aliments (n-heptane et huile de tournesol brute) par différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) la chromatographie en phase gazeuse (CPG), et la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC). Au cours de cette étude l'influence de la température, du milieu simulateur, de la concentration initiale en plastifiant et de l'agitation ont été vérifiées.

#### **Mots clé :**

PVC, migration spécifique, migration globale, huile de tournesol époxydée, milieux simulateurs, variation de masse, SAA, FTIR, CPG, HPLC.

# Sommaire

**Dédicaces**

**Remerciements**

**Liste des abréviations**

**Listes des figures**

**Liste Des Tableaux**

<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>I . Les polymères dans l’emballage :</b> .....	3
I.1. Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires .....	3
I.2. Historique : .....	5
I.3. Synthèse du PVC :.....	5
I.4. Modes de polymérisations du CVM :.....	5
I.5. Additifs et adjuvants de transformation du PVC :.....	5
I. 5.1. Les stabilisants : .....	7
I.5.2. Les plastifiants :.....	7
I.5.3. Les lubrifiants :.....	7
I.6. Propriétés du PVC :.....	8
I.6.1 Propriétés Physique :.....	8
I.6.2. Propriétés Chimiques : .....	8
I.6.3. Propriétés thermiques :.....	9
I.7. Applications du PVC :.....	10
I.7.1. Soins de santé :.....	10
I.7.2. Bâtiment : .....	10
I.7.3. Emballage :.....	10
I.7.4. Autres applications :.....	11
I.8. Toxicologie des additifs et du monomère : .....	11
I.8.1. Toxicité du PVC et de son monomère :.....	11
I.8.2. Toxicité des additifs : .....	12

I.9. Règlementation relative aux emballages alimentaires, PVC et CVM :.....	12
I.9.1. Règlementation Européenne :.....	12
I.9.2. Règlementation Algérienne :.....	14
<b>II. Etude d'interaction contenant/ contenu dans l'emballage :</b> .....	<b>15</b>
II.1. Phénomène de transfert de matière : .....	16
II.1.1. La migration : .....	16
II.1.2. La perméabilité : .....	17
II.1.3. La sorption : .....	18
II.2. Etude de la migration : .....	18
II.2.1. Essais de migration : .....	18
II.2.2. Milieux simulateurs d'aliments :.....	18
II.2.3. Conditions conventionnelles de contact avec les simulateurs d'aliments : ..	19
II.3. Facteurs influençant la migration :.....	20
II.3.1. Influence de la forme et de la structure du diffusant :.....	20
II.3.2. Influence de la concentration du diffusant :.....	21
II.3.3. Influence de la température :.....	21
II.3.4. influence de la microstructure du polymère :.....	21
II.3.5. Influence de la nature du milieu simulateur :.....	21
II.3.6. Influence de l'agitation : .....	21
<b>III. Techniques d'analyses utilisées :</b> .....	<b>22</b>
III.1. Spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) : .....	22
III.1.1. Principe : .....	22
III.1.2. Eléments constitutifs :.....	23
III.1.2.1. Source lumineuse :.....	23
III.1.2.2. Atomiseur : .....	23
III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) : .....	24

III.2.1. Eléments constitutifs d'un spectromètre IRTF : .....	24
III.2.1.1. Source lumineuse : .....	24
III.2.1.2. Détecteur : .....	24
III.2.1.3. Compartiment échantillon : .....	24
III.2.1.4 Convertisseur analogique numérique : .....	25
III.2.1.5 Interféromètre : .....	25
III.3. Chromatographie phase gazeuse (CPG) : .....	26
III.3.1. Principe : .....	26
III.3.2. Eléments constituant un appareil de chromatographie gazeuse : .....	26
III.3.2.1. Injecteur : .....	27
III.3.2.2. Four : .....	27
III.3.2.3. Colonnes : .....	27
III.3.2.4. Phase mobile : .....	28
III.3.2.5. Détecteur : .....	28
III.4. Chromatographie liquide haute performance (HPLC) : .....	28
III.4.1. Principe : .....	28
<b>IV.1. Produits utilisés:</b> .....	<b>30</b>
IV.1.1. La résine de PVC : .....	30
IV.1.2. Le stabilisant thermique et le lubrifiant : .....	30
IV.1.3. Le plastifiant : .....	31
IV.2. Préparation des formulations de PVC : .....	32
IV.3. Essais de migration : .....	32
IV.3.1. Description de la cellule de migration : .....	33
IV.3.2. Description du dispositif expérimental : .....	34
IV.4. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration : .....	35
IV.4.1. La spectrométrie d'absorption atomique : .....	35

IV.4.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	35
IV.4.3. Chromatographie en phase gazeuse CPG :.....	37
IV.4.4. Chromatographie en phase liquide HPLC :.....	38
<b>V. Etude de la migration basée sur la différence de masse :.....</b>	<b>39</b>
V.1. Effet de la concentration en plastifiant : .....	39
V.2. Effet de la température :.....	41
V.3. Effet de l'agitation : .....	43
V.4.Effet de la nature du milieu simulateur :.....	44
V.5. Migration globale :.....	46
V.6. Conclusion : .....	47
<b>VI. Application de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) A l'étude de la migration des additifs : .....</b>	<b>48</b>
VI.1. Détermination de la teneur en métaux dans les additifs et les milieux simulateurs : .....	48
VI.2. Détermination de la teneur en métaux dans les pastilles après les essais de migration .....	49
• Cas des essais à 40°C en contact avec le n-heptane :.....	49
• Cas des essais à 20°C en contact avec le n-heptane :.....	49
• Cas des essais à 20°C et à 40°C en contact avec HTB.....	50
VI.3. Conclusion : .....	52
<b>VII. Caractérisation de la migration par spectroscopie infrarouge FTIR : .....</b>	<b>53</b>
VII.1. Spectres des différents produits utilisés : .....	53
VII.1.1. Polychlorure de vinyle (PVC) :.....	53
VII.1.2. L'huile de tournesol époxydée :.....	54
VII.1.3. Le plastifiant :.....	55
VII.1.4. L'huile de tournesol brute (HTB).....	56
VII.1.5. Le n-heptane :.....	58

VII.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides : .....	59
VII.3. Estimation semi-quantitative du phénomène migratoire :.....	62
VII.4. Etude du phénomène de migration à partir des milieux simulateurs liquides : .....	65
VII.4. Conclusion :.....	68
<b>VIII. Caractérisation de la migration par CPG :</b> .....	69
VIII.1. Caractérisation des additifs :.....	69
VIII.2. Etude de la migration des additifs :.....	73
VIII.2.1. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation : .....	73
VIII.2.2. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute à 40°C avec agitation : .....	74
VIII.3. Conclusion : .....	74
<b>IX.1. Caractérisation des additifs :</b> .....	75
IX.2. Etude de la migration des additifs : .....	76
IX.2.1. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation : .....	76
IX.2.2. Cas de la formulation F30 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation : .....	77
IX.2.3. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute à 40°C avec agitation : .....	78
IX.2.4. Cas de la formulation F30 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute à 40°C avec agitation : .....	78
IX.3. Conclusion : .....	79
<b>Conclusion Générale</b> .....	80
<b>Références bibliographiques</b> .....	82
<b>Annexes:</b> .....	87

## Liste des abréviations

**BF<sub>3</sub>** : Trifluorure de bore

**C** : Concentration

**CO<sub>2</sub>** : Gaz carbonique

**Cm<sup>3</sup>** : Centimètre cube

**°C** : Degré Celsius

**CE** : Comité européen

**CEE** : Commission des communautés européennes

**CPG** : Chromatographie en phase liquide

**CSEMP** : Chambre syndicale des emballages en matières plastiques

**CVM** : Chlorure de vinyle monomère

**DCE** : Dichloroéthane

**DJT** : Dose journalière tolérée

**dm<sup>2</sup>** : Décimètre carré

**DOP** : Dioctyl phthalate

**DTGS** : Deuterated tri-glycine sulfate

**F30**: Formulation plastifiée à 30%.

**F45**: Formulation plastifiée à 45%.

**FID** : Détecteur à ionisation de flamme

**FTIR** : Infrarouge à transformée de Fourier

**g** : Gramme

**HCl** : Acide chlorhydrique

**HPLC** : Chromatographie en phase liquide haute performance

**HTB** : Huile de tournesol brute

**HTE** : Huile de tournesol époxydée

**hν** : Energie absorbée par les photons

**I** : Intensité de la lumière transmise

**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière incidente

**K** : Coefficient qui définit la capacité des atomes à produire des transitions

électroniques

**KBr** : Bromure de Potassium

**L** : épaisseur d'absorption

**LMS** : Limite de migration spécifique

**m<sub>0</sub>** : la masse de la pastille avant l'immersion dans le milieu simulateur.

**m<sub>t</sub>** : la masse finale de la pastille prélevée

**mg** : Milligramme

**min** : minute

**ml** : Millilitre

**NaCl** : Chlorure de Sodium

**NaOH** : Soude

**Ni** : Nickel

**ND** : Non détecté

**O<sub>2</sub>** : Oxygène

**PE** : Polyéthylène

**PEBD** : Polyéthylène basse densité

**PET** : Polyéthylène de tétraphthalate

**PP** : Polypropylène

**PS** : Polystyrène

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique

**THF** : Tétrahydrofuranne

**Ta** : Tallure

**Zr** : Zirconium.

## Listes des figures

<b>Figure I. 1.</b> Les polymeres les plus utilises dans le domaine alimentaire	4
<b>Figure I. 2.</b> Schema De Deshydrochloruration	9
<b>Figure II.1.</b> Illustration des différents modes de transfert	15
<b>Figure II. 2.</b> Migration spécifique et migration globale	17
<b>Figure III. 1.</b> Schema De Base D'un Appareil De Spectrometrie D'absorption Atomique	23
<b>Figure III. 2.</b> Schema De Principe D'un Spectrometre FTIR	25
<b>Figure III. 3.</b> Interferometre De Michelson	26
<b>Figure III. 4.</b> Interferogramme En Sortie Du Detecteur	26
<b>Figure III. 5.</b> Éléments Constituant Un Appareil CPG	27
<b>Figure III. 6.</b> Composants D'un Appareil HPLC	29
<b>Figure IV. 1.</b> Formule De L'HTE	30
<b>Figure IV. 2.</b> Formule Chimique Du DOP	31
<b>Figure IV. 3.</b> Schema De L'outil De Coupe	33
<b>Figure V. 1.</b> Influence De La Concentration Initiale En Plastifiant (DOP) Sur La Variation De Masse Des Eprouvettes Ayant Ete En Contact Avec L'huile De Tournesol Brute (HTB)	40
<b>Figure V. 2.</b> Influence De La Concentration Initiale En Plastifiant (DOP) Sur La Variation De Masse Des Eprouvettes Ayant ete en Contact Avec Le n-Heptane	41
<b>Figure V. 3.</b> Influence De La Temperature Sur La Variation De Masse Des Eprouvettes F30 Et F45 Ayant Ete En Contact Avec L'huile De Tournesol Brute (HTB) Et Le N-Heptane	42
<b>Figure V. 4.</b> Influence De L'agitation Sur La Variation De Masse Des Eprouvettes F45 Et F30 Ayant Ete En Contact Avec L'huile De Tournesol Brute (HTB) Et Avec Le N-Heptane	43
<b>Figure V. 5.</b> Influence De La Nature Du Milieu Simulateur Sur La Variation De Masse Des Eprouvettes F30 Et F45 A 20°C	45
<b>Figure V. 6.</b> Influence De La Nature Du Milieu Simulateur Sur La Variation De Masse Des Eprouvettes F30 Et F45 A 40°C Avec Agitation	46
<b>Figure VII. 1.</b> Spectre Infrarouge Du Polychlorure De Vinyle (PVC).	53
<b>Figure VII. 2.</b> Spectre Infrarouge De L'HTE.	54
<b>Figure VII. 3.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du Dop.	55
<b>Figure VII. 4.</b> Spectre Infrarouge De L'HTB.	57
<b>Figure VII. 5.</b> Spectre Infrarouge Du N-Heptane.	58
<b>Figure VII. 6.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F30 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 40°C Avec Agitation.	59
<b>Figure VII. 7.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F45 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 40°C Avec Agitation.	59
<b>Figure VII. 8.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F30 Ayant Ete En Contact Avec L'HTB A 40°C Avec Agitation.	60
<b>Figure VII. 9.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F45 Ayant Ete En Contact Avec L'HTB A 40°C Avec Agitation.	60
<b>Figure VII. 10.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F45 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 20°C Avec Agitation.	61
<b>Figure VII. 11.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F45 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 20°C Sans Agitation.	61
<b>Figure VII. 12.</b> Spectres Infrarouges Des Eprouvettes F45 Ayant Ete En Contact Avec L'HTB A 20°C Sans Agitation.	62
<b>Figure VII. 13.</b> Variation Des Rapports D'absorbance En Fonction Du Temps De Contact En Heure Des Formulations F30 Et F45 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 40°C Avec Agitation.	63
<b>Figure VII. 14.</b> Variation Des Rapports D'absorbance En Fonction Du Temps De Contact En Heure Des Formulations F30 Et F45 Ayant Ete En Contact Avec L'HTB A 40°C Avec Agitation.	63
<b>Figure VII. 15.</b> Variation Des Rapports D'absorbance En Fonction Du Temps De Contact En Heure Des Formulations F45 Ayant Ete En Contact Avec L'HTB A 20°C Sans Agitation.	64

<b>Figure VII. 16.</b> Variation Des Rapports D'absorbance En Fonction Du Temps De Contact En Heure Des Formulations F45 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 20°C Avec Agitation.	64
<b>Figure VII. 17.</b> Variation Des Rapports D'absorbance En Fonction Du Temps De Contact En Heure Des Formulations F45 Ayant Ete En Contact Avec Le N-Heptane A 20°C Sans Agitation.	65
<b>Figure VII. 18.</b> Apparition De La Bande Ester Dans Le N-Heptane Ayant Ete En Contact Avec L'eprouvette F45 A 20°C Avec Agitation Apres Un Temps De Contact De 12 Jours.	66
<b>Figure VII. 19.</b> Apparition De La Bande Ester Dans Le N-Heptane Ayant Ete En Contact Avec L'eprouvette F45 A 40°C Avec Agitation Apres Un Temps De Contact De 9 Jours.	66
<b>Figure VII. 20.</b> Apparition de la bande ester dans le n-Heptane ayant été en contact Avec L'eprouvette F30 A 20°C Avec Agitation Apres Un Temps De Contact De 4 Jours.	67
<b>Figure VII. 21.</b> Apparition De La Bande Ester Dans le n-Heptane Ayant Eté En Contact Avec L'éprouvette F30 à 40°C Avec Agitation Après Un Temps De Contact de 11 jours.	67
<b>Figure VIII. 1.</b> Chromatogramme De L'huile De Tournesol Brute (HTB).	69
<b>Figure VIII. 2.</b> Chromatogramme de L'huile De Tournesol Epoxydée (HTE).	71
<b>Figure VIII. 3.</b> Chromatogramme Du Dioctyl Phtalate (DOP).	71
<b>Figure VIII. 4.</b> Chromatogramme Du N-Heptane Ayant Ete En Contact Avec Des Eprouvettes F45 A 40°C Avec Agitation Pendant 12j.	73
<b>Figure VIII. 5.</b> Chromatogramme De L'htb Ayant Ete En Contact Avec Des Eprouvettes F45 A 40°C Avec Agitation Pendant 12j.	74
<b>Figure IX. 1.</b> Chromatogramme De L'ether Méthylque.	75
<b>Figure IX. 2.</b> Chromatogramme Du Dop.	76
<b>Figure IX. 3.</b> Chromatogramme Du n-Heptane Ayant Eté En Contact Avec Des Eprouvettes F45 à 40°C Avec Agitation Pendant 12j.	77
<b>Figure IX. 4.</b> Chromatogramme Du n-Heptane Ayant Etè En Contact Avec Des Eprouvettes F30 à 40°C Avec Agitation Pendant 12j.	77
<b>Figure IX. 5.</b> Chromatogramme de L'HTB Ayant Eté En Contact Avec Des Eprouvettes F45 Pendant 12 j à 40°C Avec Agitation.	78
<b>Figure IX. 6.</b> Chromatogramme de L'HTB Ayant Eté En Contact Avec Des Eprouvettes F45 Pendant 12 j à 40°C Avec Agitation.	79
<b>Figure A1. 1.</b> Courbe D'etalonnage Du Calcium.	85
<b>Figure A1. 2.</b> Courbe D'etalonnage Du Zinc.	85
<b>Figure A1. 3.</b> Courbe D'etalonnage Du Magnesium.	86
<b>Figure A2. 1.</b> Spectre Infrarouge Du Stearate De Zinc.	87
<b>Figure A2. 2.</b> Spectre Infrarouge Du Stearate De Calcium.	88
<b>Figure A2. 3.</b> Spectre Infrarouge De L'acide Stearique.	89
<b>Figure A2. 4.</b> Spectre Infrarouge Du PVC Plastifie A 30% (F30).	90
<b>Figure A2. 5.</b> Spectre Infrarouge Du PVC Plastifie A 45% (F45).	91

## Liste Des Tableaux

<b>TABLEAU I. 1.</b> Polymeres Utilises Dans Le Secteur De L'emballage	4
<b>TABLEAU I. 2.</b> Liste D'additifs Incorpores Dans Les Polymeres	6
<b>TABLEAU I. 3.</b> Liste Des Adjuvants Incorpores Aux Polymeres	6
<b>TABLEAU I. 4.</b> Avantages Et Inconvenients Des Formulations de PVC	8
<b>TABLEAU II. 1.</b> Types d'aliments Et Simulateurs D'aliments	19
<b>TABLEAU II. 2.</b> Simulateurs d'aliments A Choisir Pour L'essai Des Materiaux En Contact Avec Les Aliments	19
<b>TABLEAU II. 3.</b> Conditions Conventiionnelles Pour Les Essais	20
<b>TABLEAU VI. 1.</b> Teneurs Des Milieux Simulateurs Et Des Additifs Utilises En Metaux	48
<b>TABLEAU VI. 2.</b> Teneurs Residuelles En Metaux Des Formulations F30 Et F45 Apres Differents Temps De Contact AVEC Le N-HEPTANE A 40°C Avec Agitation	49
<b>TABLEAU VI. 3.</b> Teneurs Residuelles En Metaux De La Formulation F45 Apres Differents Temps De Contact Avec Le N-HEPTANE A 20°C Avec Et Sans Agitation	50
<b>TABLEAU VI. 4.</b> Teneurs Residuelles En Metaux De La Formulation F30 Apres Differents Temps De Contact Avec Le N-HEPTANE A 20°C Avec Et Sans Agitation	50
<b>TABLEAU VI. 5.</b> Teneurs Residuelles En Metaux De La Formulation F45 Apres Differents Temps De Contact Avec L'HTB A 20°C Et A 40°C Avec Agitation	51
<b>TABLEAU VI. 6.</b> Teneurs Residuelles En Metaux De La Formulation F30 Apres Differents Temps De Contact Avec HTB A 20°C Et A 40°C Avec Agitation	51
<b>TABLEAU VII. 1.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du PVC Seul	53
<b>TABLEAU VII. 2.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques De L'huile De Tournesol Epoxydee Utilisee	55
<b>TABLEAU VII. 3.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du DOP	56
<b>TABLEAU VII. 4.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques De L'HTB	57
<b>TABLEAU VII. 5.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du N-HEPTANE	58
<b>TABLEAU VIII. 1.</b> Temps De Retention Des Differents Acides Gras Contenus Dans L'HTB.	70
<b>TABLEAU VIII. 2.</b> Composition Des Differents Acides Gras Constituant L'huile De Tournesol Epoxydee D'apres La Norme Algerienne	70
<b>TABLEAU VIII. 3.</b> Temps De Retention Des Differents Acides Gras Contenus Dans L'HTE.	71
<b>TABLEAU VIII. 4.</b> Temps De Retention Du DOP.	72
<b>TABLEAU VIII. 5.</b> Comparaison Des Compositions En Acides Gras De L'huile De Tournesol Epoxydee Et De L'huile De Tournesol Brute Determinees Experimentalement.	72
<b>TABLEAU A2. 1.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du Stearate De Zinc	87
<b>TABLEAU A2. 2.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du Stearate De Calcium	88
<b>TABLEAU A2. 3.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques De L'acide Stearique	89
<b>TABLEAU A2. 4.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du PVC Plastifie A 30%	90
<b>TABLEAU A2. 5.</b> Groupements Fonctionnels Caracteristiques Du PVC Plastifie A 45%	91

# **Introduction Générale**

## Introduction Générale

L'emballage thermoplastique épouse le quotidien, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie : de l'agro-alimentaire, de la cosmétique, de la santé, des produits d'entretien, des produits chimiques, du transport, de la distribution, des produits industriels et agricoles.

Au cours des dernières années, les emballages en matière thermoplastique ont pris un essor considérable. Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), plus légers, résistants aux chocs et faciles à mettre en œuvre (températures de mise en œuvre inférieures à 300°C). Ils sont recyclables ou incinérables, ce qui permet d'éviter leur amoncellement dans les décharges publiques.

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés ; s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que ce dernier soit plus ou moins inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle.

Cependant, lorsqu'un aliment est mis au contact d'un matériau thermoplastique, des transferts de molécules et d'additifs se produisent [1-3]:

- Du matériau vers le produit : c'est le phénomène de migration.
- Du produit vers le matériau : c'est le phénomène de sorption.

Ces derniers peuvent conduire à la pollution de l'aliment emballé ainsi qu'à l'altération des propriétés physico-chimiques de l'emballage.

La réglementation envisage deux notions:

- La migration globale qui évalue la masse totale perdue par l'emballage sans distinguer les constituants.
- La migration spécifique qui est au contraire la quantification de chaque espèce migrante.

Le polychlorure de vinyle (PVC), qui fait l'objet de cette étude, est un élément clé dans l'industrie des matières plastiques. Cet élément connaît un essor fulgurant car sa production est passée d'environ 20 millions de tonnes en 2000 à plus de 35 millions en 2010 [4]. La quantité de PVC produite annuellement représente 5% de la production globale de matières plastiques.

L'élaboration d'un emballage alimentaire à base de PVC nécessite l'incorporation d'additifs (plastifiants, stabilisants thermiques, lubrifiants,...). Cette dernière a pour but d'apporter de nouvelles propriétés absentes initialement dans la résine de PVC et de faciliter sa mise en œuvre [5]. Les phtalates représentent actuellement 80% des additifs utilisés pour la plastification du PVC [4].

Les stabilisants thermiques sont des composés qui protègent le matériau contre la dégradation thermique. Malgré leur toxicité, leur nocivité et le danger qu'ils présentent pour l'homme et l'environnement, les stabilisants à base de plomb restent largement utilisés.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) est un nouvel additif mis au point dans le cadre d'un projet faisant partie du programme national de recherche (PNR) qui a pour but de synthétiser un nouveau stabilisant thermique du PVC issu de ressources locales (huile de tournesol (HT)). Ce stabilisant doit être non toxique est destiné aux industries des emballages entrant en contact avec les denrées alimentaires.

Bennaniba [6] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de ses performances en tant que stabilisant thermique du PVC. L'étude de son alimentarité a été abordée par Atek [7], dans le cas du PVC rigide, et par Boussoum [8] dans le cas du plastifié.

L'objectif de cette étude est d'évaluer au mieux les paramètres qui gouvernent la migration des principaux additifs (HTE comme stabilisant thermique et le di-octyl-phtalate (DOP) comme plastifiant) contenus dans des formulations alimentaires à base de PVC.

L'avantage de l'HTE réside dans sa faible toxicité et dans son encombrement stérique qui réduit fortement sa diffusion et donc sa migration dans l'aliment [9]. Il faut toute fois préciser que la toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec leur indice époxy (taux d'oxygène époxydique ou encore appelé taux oxirane). Dans la pratique, ce dernier varie entre 6 à 8% [10]. Il est à noter que l'HTE utilisée est conformes à cet intervalle.

Dans le cadre de ce travail, deux formulations souples en PVC contenant différentes proportions de DOP (30 et 45%) ont été préparées. Ces formulations ont subi des essais de migration dans différentes conditions opératoires (température, différents milieux simulateurs, avec et sans agitation). La cinétique de migration sera suivie pendant 12 jours. L'estimation de la migration globale sera basée sur la variation de masse des éprouvettes, alors que la migration spécifique des additifs sera étudiée à l'aide de différentes techniques d'analyse notamment l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie d'absorption atomique (SAA), la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et enfin la chromatographie en phase liquide (HPLC).

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

- La première est une synthèse bibliographique comportant trois chapitres qui traitent respectivement, des thermoplastiques dans l'emballage et des généralités sur le PVC, l'étude des phénomènes migratoires ainsi que les techniques d'analyses utilisées pour les caractériser.
- La deuxième partie englobe la méthodologie expérimentale et la présentation des résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

Enfin, nous terminerons par une conclusion.

## **Chapitre I :**

**Les polymères dans l'emballage et  
généralités sur le PVC**

## I . Les polymères dans l'emballage :

L'emballage plastique contribue à la qualité de vie et au bien-être dans un sens très large. Il protège, évite le gaspillage et la perte de produits. Il conserve et transporte en préservant le contenu. Il assure l'hygiène et facilite le quotidien.

L'emballage plastique, grâce à sa diversité de solutions et d'applications, est un acteur de la modernité. La diversité des matériaux, des technologies de transformation, des décors et des qualités techniques, fait qu'il est présent dans tous les secteurs de l'industrie et de la distribution. Il joue un rôle actif et positif dans la chaîne du produit jusqu'à l'utilisateur final et en particulier le consommateur [11]. Il est apprécié pour ses multiples apports quotidiens à la société en termes de sécurité, de confort et de modernité. Léger et sans cesse allégé, recyclable et recyclé, il apporte son énergie récupérée lorsqu'il est incinéré.

L'emballage plastique se recycle désormais à l'échelle industrielle. Certains opérateurs travaillent déjà pour diversifier ses matières premières et développer de nouveaux emballages à base de matériaux issus de ressources renouvelables [11]. De ce fait, il s'inscrit dans les préoccupations de notre société contemporaine soucieuse d'économiser les ressources, de valoriser les produits, d'encourager le comportement citoyen tout en permettant de fournir un plus grand nombre de produits en toute sécurité.

Il est à noter que l'industrie de l'emballage en France se répartit entre les matières plastiques, le métal, le papier-carton, l'emballage souple, le verre et le bois. Les matières plastiques représentent le deuxième matériau utilisé par l'industrie française de l'emballage avec un chiffre d'affaires de 5,375 milliards d'euros et le troisième matériau d'emballage en tonnage avec plus de 2 millions de tonnes [11]. La production algérienne actuelle de polymères est d'environ 300 000 tonnes [12].

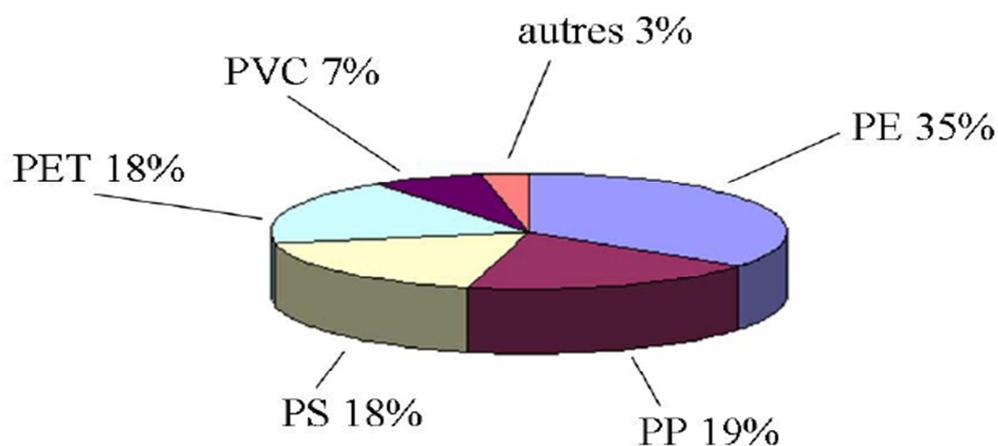
### I.1. Principaux polymères utilisés dans les emballages alimentaires

Les matériaux d'emballage plastiques sont obtenus à partir d'un ou de plusieurs polymères. Les polymères sont des macromolécules constituées par un enchaînement répétitif de motifs élémentaires ou monomères. Dans ce mémoire, l'étude est limitée aux seuls homopolymères formés d'un seul type de monomère. Le tableau I.1 présente la structure chimique de quelques polymères usuels utilisés dans le domaine de l'emballage alimentaire.

La répartition des matériaux par grande famille dans les applications alimentaires est analysée dans la figure I.1. La nature du groupement chimique  $R$  influe considérablement sur la taille du monomère, la rigidité de la chaîne de polymère et les interactions entre chaînes. A titre d'exemple, l'électronégativité de l'atome de chlore et sa plus grande taille comparée à celle d'un atome d'hydrogène sont responsables de la forte cohésion des chaînes du polymère [11].

**Tableau I. 1. Polymères utilisés dans le secteur de l'emballage [13].**

Polyéthylène	PEBD (basse densité)  PEHD (haute densité)	- Sacs de grande contenance : farine, sucre... - Corps creux : bouteilles de lait pasteurisé, flaconnages souples pour pharmacie. - Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelés...	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$
Polypropylène	PP	- Film d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscuits, purée, chips... - Enveloppage des fleurs.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$  $\text{CH}_3$
Polychlorure de vinyle	PVC	- Corps creux : bouteilles alimentaires (eaux minérales, huiles...) - Films étirables domestiques pour viande, légumes, fromages.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$  $\text{Cl}$
Polyvinylidène chloré	PVDC	- Complexe papier pour produits sensibles à l'humidité (biscuit). - Complexe pour viande, fromage.	$\text{Cl}$  $-\text{[CH}_2\text{-C]}_n-$  $\text{Cl}$
Polystyrène	PS	- Pots pour produits laitiers - Bi-orienté (OPS) pour les barquettes transparentes.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$  
Pellicule cellulosique		Applications essentielles : substituée au PP bi-orienté pour film (biscuit, confiseries, pâtes alimentaires)	



**Figure I. 1. Les polymères les plus utilisés dans le domaine alimentaire [11].**

## I.2. Historique :

Le polychlorure de vinyle ou PVC a été découvert par accident à au moins deux occasions au cours du XIX<sup>e</sup> siècle, d'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugen Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, les chimistes russes Ivan Ostromislensky et Fritz Klatte ont tous deux tenté d'utiliser le PVC dans des produits commerciaux, mais leurs efforts ne furent pas couronnés de succès à cause des difficultés de transformation du polymère. En 1926, Waldo Semon, en collaboration avec la société B.F. Goodrich, a développé une méthode de plastification du PVC en le mélangeant avec des additifs. Ceci a permis de rendre le matériau plus flexible et plus facile à fabriquer [13].

## I.3. Synthèse du PVC :

Le PVC est un polymère synthétique, qui est constitué par l'addition répétitive de chlorure de vinyle monomère (CVM), dont la formule est  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ .

Le PVC est fabriqué à base de deux matières naturelles : le pétrole et le sel. Le pétrole apporte le carbone et l'hydrogène nécessaires (43%), tandis que le sel fournit du chlore (57%) [14].

## I.4. Modes de polymérisations du CVM :

Le PVC peut être synthétisé suivant l'un des trois modes de polymérisation [15] :

- **Polymérisation en émulsion** : Le chlorure de vinyle est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion, on obtient des « grains » de PVC de 15 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre.

- **Polymérisation en suspension** : La polymérisation du chlorure de vinyle dispersé en fines gouttelettes dans l'eau est activée par des amorceurs solubles dans le monomère. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage.

- **Polymérisation en masse** : Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants, la difficulté étant d'évacuer la chaleur de réaction. Le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre.

## I.5. Additifs et adjuvants de transformation du PVC :

La fabrication et l'élaboration d'emballages en PVC nécessitent l'utilisation d'additifs et d'adjuvants [16,5]. Le terme adjuvants ou additifs désigne toute substance organique ou minérale, incorporée généralement en faible concentration aux plastiques, de façon à modifier les propriétés physiques, chimiques ou électriques de la résine, et/ou pour faciliter la mise en forme (ou mise en œuvre) [17]. Les principaux types d'additifs et des d'adjuvants sont listés respectivement dans le tableau I.2 et I.3.

Le mélange physique des polymères et d'adjuvants (additifs) est appelé prémix ou compound. Le choix des adjuvants et l'opération de mélangeage de ces derniers avec le composant polymère constituent la préparation du compound (ou compoundage). Les proportions des divers ingrédients d'un plastique constituent sa formulation [18].

Les principaux additifs des matières plastiques sont :

**Tableau I. 2. Liste d'additifs incorporés dans les polymères [19].**

Types d'additifs	Fonctions	Nature	Polymères les incorporant
Charges	Apporter une tenue thermique, chimique et réduire les coûts.	Talc, calcaire, farine de bois, cellulose.	PP, polyesters, PA
Plastifiants	Donner de la souplesse.	Phosphates, phtalates, adipates, stéarates, glycols.	PVC souple
Stabilisants	Contre le vieillissement.	Sels de plomb, baryum, calcium, étain, stéarates, huile de soja.	Vinyliques
Antioxydants	Contre l'oxydation.	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	PE, PP, styréniques
Colorants	Donner un aspect coloré.	Pigments minéraux, (oxyde de Cd, Cr, Fe, Ti) et organiques (C), phtalocyanines, diazoïque.	Tous

**Tableau I. 3. Liste des adjuvants incorporés aux polymères [19].**

Types d'adjuvants	Fonctions	Nature	Polymères les incorporant
Réticulants	Modifier la structure.	Anhydrides phtaliques, polyamides aliphatiques, sels de zirconium, dérivés d'étain.	Polyesters, silicones, PEhd
Gonflants	Augmenter la structure cellulaire.	Azodiocarbonamides, CO <sub>2</sub> , pentane, fluorocarbures.	PSE
Solvants	Faciliter l'enduction.	Toluène, xylène, phtalate de diméthyle, cyclohexane, éthanol.	PVC, cellulosiques
Anti-UV	Retarder la dégradation photochimique.	Benzophénone, complexe organométallique.	Tous
Antistatique	Diminuer l'énergie électrostatique.	Alkylphénol, alkylsulfonate, dérivés aminés.	Styréniques, vinyliques, oléfiniques
Fongicides	Augmenter la résistance aux micro-organismes.	Dérivés organiques d'étain, dérivés halogénés du phénol.	Vinyliques, polyesters
Lubrifiants internes	Faciliter le moulage.	Oléamine, acide palmitique, stéarate de butyle.	PE, PP, vinyliques, styréniques

### **I. 5.1. Les stabilisants :**

Les stabilisants assurent une protection contre les phénomènes de dégradation provoqués par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants ou stabilisants à la lumière UV [18].

Ils sont destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux [20].

Les stabilisants thermiques du PVC, sont des additifs spécifiques dans leur mode d'action, il s'agit de stabilisant primaire (métaux) qui sont dérivés du baryum, du calcium, du plomb, de l'étain et du zinc [17].

Les principaux stabilisants « lumière » appartiennent à quatre familles [20] :

- Les pigments tels que le bioxyde de titane, et l'oxyde de zinc, ils réfléchissent le rayonnement (la chaleur et la lumière) ;
- Les absorbeurs UV, qui empêchent la pénétration des UV au sein du matériau ;
- Les extincteurs qui désactivent les états excités créés par absorption de photons, et sont particulièrement intéressants dans les objets de faible épaisseur (< 100µm) pour lesquels les absorbeurs UV sont inopérants ;
- Les stabilisants polyfonctionnels qui réunissent dans la même molécule plusieurs fonctions stabilisantes [20].

La teneur du stabilisant dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application à laquelle ce produit est destiné.

### **I.5.2. Les plastifiants :**

Un plastifiant est un solvant lourd qui est incorporé aux polymères et qui détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique. Il facilite la mise en forme, et réduit la fragilité du produit fini.

Les plastifiants contribuent à changer les propriétés du PVC qui devient mou, souple et tenace, alors qu'il était rigide, cassant et vitreux.

Les plastifiants sont abondamment utilisés dans le PVC, à des concentrations pouvant dépasser 50% en poids de la résine [20]. Ils sont souvent constitués d'esters organiques de haut poids moléculaire (phtalates d'éthylhexyle, de butyle, d'octyle) .

### **I.5.3. Les lubrifiants :**

Les lubrifiants sont incorporés aux polymères afin d'assurer une lubrification externe et interne ; d'une part ils éliminent les frottements externes entre le polymère et la surface

métallique des machines, et d'autre part ils améliorent les caractéristiques d'écoulement interne du polymère [17].

Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires organiques, les alcools gras, les acides gras, les esters et les sels métalliques.

L'une des principales applications de la lubrification interne se trouve dans le PVC rigide où il est nécessaire d'éliminer le taux élevé de cisaillement qui se produit dans la masse fondue au cours de la mise en forme. L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme; elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou affecter la performance adéquate du produit plastique en service [17].

## I.6. Propriétés du PVC :

### I.6.1 Propriétés Physique :

Le polychlorure de vinyle se présente sous forme de poudre blanche (résine), inodore, ininflammable [21]. C'est un polymère amorphe de masse moléculaire élevée [22].

Le PVC est un matériau thermoplastique, c'est-à-dire qu'il fond à la chaleur et peut alors être modelé par divers procédés. Après refroidissement, le matériau reprend ses propriétés initiales. Il est caractérisé par son degré de polymérisation. Sa densité est de 1,2 à 1,3 g/cm<sup>3</sup> pour le mélange plastifié, de 1,4 g/cm<sup>3</sup> pour le polymère rigide et elle peut atteindre la valeur de 2 g/cm<sup>3</sup> par l'addition de charges [5].

Le tableau I.4 donne les caractéristiques générales du PVC rigide et souple [5].

**Tableau I. 4. Avantages et inconvénients des formulations de PVC [5]**

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>PVC rigide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Rigidité, stabilité dimensionnelle</li> <li>. Résistance à l'abrasion</li> <li>. Imperméabilité aux gaz</li> <li>. Absorption d'eau pratiquement nulle</li> <li>. Transparence possible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Densité relative élevée</li> <li>. Fragile à basse température</li> <li>. Brunissement aux UV</li> <li>. Sensibilité au choc</li> </ul>
<b>PVC souple</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Souplesse comparable au caoutchouc</li> <li>. Soudure aisée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Tenue chimique réduite</li> <li>. Nécessité d'antioxydants (éviter l'oxydation des plastifiants)</li> <li>. Collage difficile</li> </ul>

### I.6.2. Propriétés Chimiques :

Un matériau macromoléculaire ou polymère, est constitué de longues chaînes. La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles, et confèrent à ces matériaux leurs propriétés physico-chimiques [23].

Le PVC non plastifié résiste aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et aux hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones [22,23].

La résistance du PVC plastifié aux agents chimiques, varie en fonction du type et de la quantité de plastifiant incorporé dans la composition [14].

### I.6.3. Propriétés thermiques :

Le PVC est fragile au choc à basses températures (<-10°C) ; le chauffage du PVC provoque la formation d'une double liaison et le départ du chlore sous forme d'acide chlorhydrique, laissant la place à une nouvelle double liaison, comme l'illustre la figure I.2 [18]

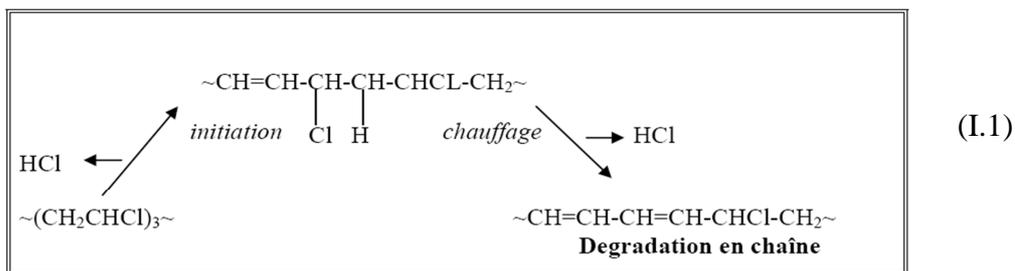


Figure I. 2. Schéma de déshydrochloruration.

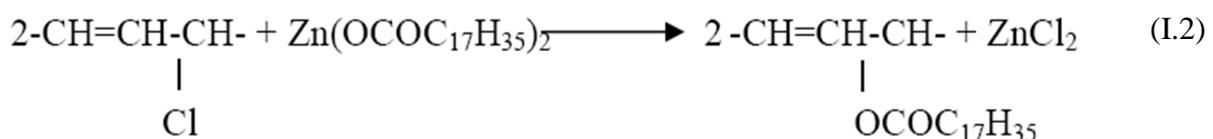
La désydrochloruration peut se propager pour donner naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées, responsables de la coloration, qui commence à devenir visible quand le nombre de doubles liaisons conjuguées formées devient égal ou supérieur à 5. Le PVC devient jaune, orange, marron, puis noir. Pour limiter ces phénomènes on doit recourir à la stabilisation [21].

La stabilisation du PVC à donc pour but de :

- Ralentir la propagation de la désydrochloruration en chaîne;
- Limiter le départ d'HCl.

Les stabilisants utilisés dans le PVC agissent en tant que ralentisseurs de dégrafage qui freinent l'apparition de la coloration, tandis que ceux qui agissent en tant qu'accepteurs d'acide chlorhydrique retardent le noircissement [18].

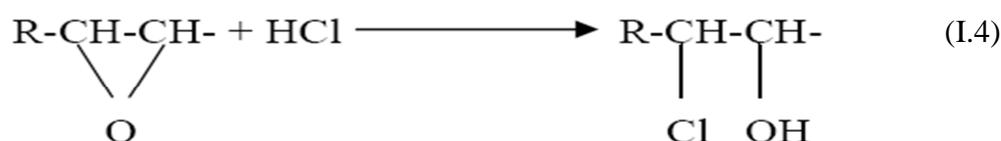
Les stabilisants à base de stéarates de calcium et zinc sont utilisés dans les emballages alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ en chaîne d'HCl ainsi que la formation de doubles liaisons conjuguées [6]:



Le stéarate de calcium sert à régénérer le stéarate de zinc actif vis-à-vis de la substitution du PVC selon la réaction suivante :



Les stéarates de zinc et de calcium, en présence de l'huile de tournesol époxydée (HTE) ont présenté un excellent effet stabilisant. Cet effet de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy, ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique [7].



### I.7. Applications du PVC :

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication d'une large gamme de produits. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus strictes en matière de santé publique, d'emballage de produits alimentaires ou de transport d'eau potable [24, 25].

#### I.7.1. Soins de santé :

Le PVC est d'une valeur inestimable pour la santé publique. Il est le matériau de base pour l'élaboration des poches à sang et à urine, les cathéters, les blisters pour médicaments, les tubulures de perfusion, les gants chirurgicaux, etc. Les drains souples faits en PVC sont utilisés dans la chirurgie à cœur ouvert. Il est aussi la seule matière plastique autorisée par la pharmacopée européenne pour l'emballage du sang [14].

#### I.7.2. Bâtiment :

Le PVC est généralement employé dans des applications durables, comme les châssis de fenêtre, les canalisations d'eau, les gouttières, les membres d'étanchéité des pièces d'eau et des toits, les toiles de soubassements d'étangs, les revêtements de sols, de même comme matière isolante pour les câbles et fils électriques [14].

#### I.7.3. Emballage :

Le PVC est souple, léger, peu coûteux, transparent, résistant et sécuritaire. Sa fabrication et son transport nécessitent moins de carburant par rapport aux autres matériaux d'emballage tels que le métal ou le verre. Chaque année à travers l'Europe environ 500.000 tonnes de PVC sont utilisées dans l'emballage. Ses applications principales sont les emballages en film rigide (environ 60%), les films souples comme film alimentaire (11%) et des fermetures (3 pour cent) [4,14].

PVC offre un matériau très polyvalent et rentable pour la production de [4] :

- Cloques et plateaux de présentation,
- Articles de toilette,
- tubes de dentifrice,
- Packs Salade,
- Gaines de Bouteille,
- Accessoires pour téléphone portable.

#### **I.7.4. Autres applications :**

Le PVC protège le soubassement des voitures contre l'usure et permet un intérieur plus attrayant et plus confortable. Sa capacité d'absorber les chocs et sa résistance au feu le rendent sûr. Certains produits très familiers contiennent également du PVC: les cartes bancaires, les jouets gonflables, les tuyaux d'arrosage et les bâches étanches. Enfin, on retrouve le PVC dans bon nombre d'articles de bureau, de sport et de loisir [14].

#### **I.8. Toxicologie des additifs et du monomère :**

La toxicologie alimentaire est bien différente de la toxicologie d'urgence car il ne s'agit pas de l'ingestion de substances ponctuelles ou de courte durée, de type accidentel ou non ; mais il s'agit de consommations répétées, une vie entière durant de quantités minimales de nombreuses substances qui ont été autorisées par le législateur [26].

On distingue généralement [27] :

- La toxicité aiguë : une substance développera ce type de toxicité si ses effets se font sentir à la suite d'une exposition très courte (secondes, minutes ou heures) ou s'ils apparaissent après l'exposition à une seule forte dose.
- La toxicité chronique : cette toxicité est induite lorsque les effets de la substance toxique se font sentir au bout d'une longue période (mois, années).
- La toxicité locale : elle concerne les substances qui ont une action locale, par exemple sur la peau ou les muqueuses.

#### **I.8.1. Toxicité du PVC et de son monomère :**

Le choix du matériau pour une application dans le domaine de l'emballage alimentaire est très important vu les risques toxicologiques qu'il peut engendrer. Les polymères, du fait de la longueur des chaînes ne subissent aucune modification lorsqu'ils sont attaqués par les enzymes digestives ; le danger toxicologique n'est donc pas très important [28].

En revanche, les monomères sont des substances généralement toxiques à l'image du CVM qui, à température ambiante est à l'état gazeux. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses [29].

Ce monomère peut être à l'origine d'irritations des muqueuses et de graves altérations du système nerveux dont les symptômes se traduisent par des vertiges persistants et des pertes

de connaissance. Il est également souvent à l'origine de l'apparition de graves lésions cutanées dans les cas de contacts directs [30].

Certains travaux ont mis en évidence l'implication du CVM dans de nombreux cas de cancers sur des personnes ayant été en contact régulier avec le monomère sur une période de 20 à 30 ans [30, 31]. La directive 78/142/CEE fixe la teneur maximale de CVM résiduel dans le matériau à 1 mg/Kg et la migration spécifique doit être inférieure à 0,01 mg/Kg de denrée alimentaire.

## **I.8.2. Toxicité des additifs :**

### **I.8.2.1. Toxicité des stabilisants :**

La toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec le taux d'oxygène oxirane.

Dans la pratique, le taux généralement varie de 6 à 8 % [10]. Les antioxydants phénoliques peuvent engendrer, à certaines doses, une hypertrophie hépatique ainsi qu'une augmentation des dépenses énergétiques par un accroissement des oxydants dans la mitochondrie [28].

### **I.8.2.2. Toxicité des plastifiants**

Il existe une multitude de plastifiants sur le marché. Ce sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivées aromatiques chlorés. A titre d'exemple, le di-octyl-phtalate (DOP) présente une faible toxicité par voie orale, mais il semble pourtant provoquer des troubles de la croissance et des tumeurs cancéreuses par l'intermédiaire de son principal métabolite [28]. Il présente une faible toxicité aiguë et chronique [27]. Des travaux ont également montré qu'il peut provoquer la décomposition des plaquettes sanguines provenant de poches en PVC plastifié. Ce problème concerne bien entendu les personnes hémophiles ou celles ayant recours à la dialyse [31].

D'autres études ont rapporté que ce même plastifiant peut provoquer de fortes pertes de poids ainsi que des anomalies neuromusculaires et squelettiques [31].

## **I.9. Règlementation relative aux emballages alimentaires, PVC et CVM :**

### **I.9.1. Règlementation Européenne :**

Le règlement cadre (CE) n° **1935/2004** et le règlement (CE) n° **596/2009** du Parlement Européen et du Conseil respectivement du 27 octobre 2004 et 18 juin 2009 définissent les exigences générales et les principes de conformité des matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Ces matériaux et objets doivent être 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 qui sont susceptibles de [28] :

- Présenter un danger pour la santé humaine ;
- Entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées ou une altération des caractères organoleptiques de celle-ci.

Ce règlement ne s'applique pas aux installations fixes publiques, ou privées, servant à la distribution de l'eau, qui ont leur propre réglementation.

Ce règlement ne comporte pas d'exigences par type de matériaux mais renvoie, en donnant la liste des groupes de matériaux concernés, aux directives ou règlements spécifiques déjà publiés ou en projet.

La Directive cadre **89/109/CEE** s'applique aux matériaux et objets qui, à l'état de produit fini, sont destinés à entrer au contact des denrées alimentaires, ou qui sont au contact de ces denrées [28]. La directive s'applique aux matériaux et objets qui sont en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine. Elle ne s'applique pas aux installations fixes publiques ou aux équipements de fourniture d'eau.

Le Règlement (CE) n° **597/2008** du 24 juin 2008 concernant les limites transitoires de migration pour les plastifiants utilisés dans les joints de couvercles destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.

L'arrêté du 25 avril 2008 qui transpose la directive **2007/19/CE** du 2 avril 2007 concernant les matières plastiques destinées à être mise au contact des aliments. Cet arrêté met en évidence une liste de matériaux autorisés destinés aux contacts de denrées alimentaires. Cette liste est appelée liste positive.

Selon la directive **67/548/CEE** qui a été complétée par la directive **2009/2/CE**, le CVM est classé comme substance cancérigène de catégorie 1 et le HCl comme substance corrosive et irritante pour le système respiratoire [5,35].

Le règlement **UE n°10/2011** concerne les matériaux plastiques destinés au contact alimentaire et a pour but de clarifier et consolider les règles de base applicables à la fabrication de ces matériaux. Il abroge la directive **2002/72/CE** déjà modifiée 6 fois ainsi que les directives **80/766/CEE** et **81/432/CEE** relatives au dosage du chlorure de vinyle monomère. Il modifie également la directive **85/572/CEE** [36].

Concernant le PVC les réglementations existantes sont [27] :

Directive **80/766/CEE** du 08/07/80 concernant la méthode pour le contrôle de la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle ;

Directive **81/432/CEE** du 29/04/81 concernant la méthode pour le contrôle du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires ;

Directive **2009/31/CE** relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles s'applique aux processus de production du PVC et du CVM.

La directive **98/24/CEE** concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail.

Directive **91/338/CEE** du 18/06/91 transposée en droit français dans le décret **94/647** du 02/07/94 limitant l'usage du cadmium à des teneurs inférieures à 0,01 % en particulier dans les plastiques pour la coloration et la stabilisation dans la plupart des applications.

**I.9.2. Réglementation Algérienne :**

**Décret exécutif n° 04-210** du 28 juillet 2004 définissant les modalités de détermination des caractéristiques techniques des emballages destinés à contenir directement des produits alimentaires ou des objets destinés à être manipulés par les enfants.

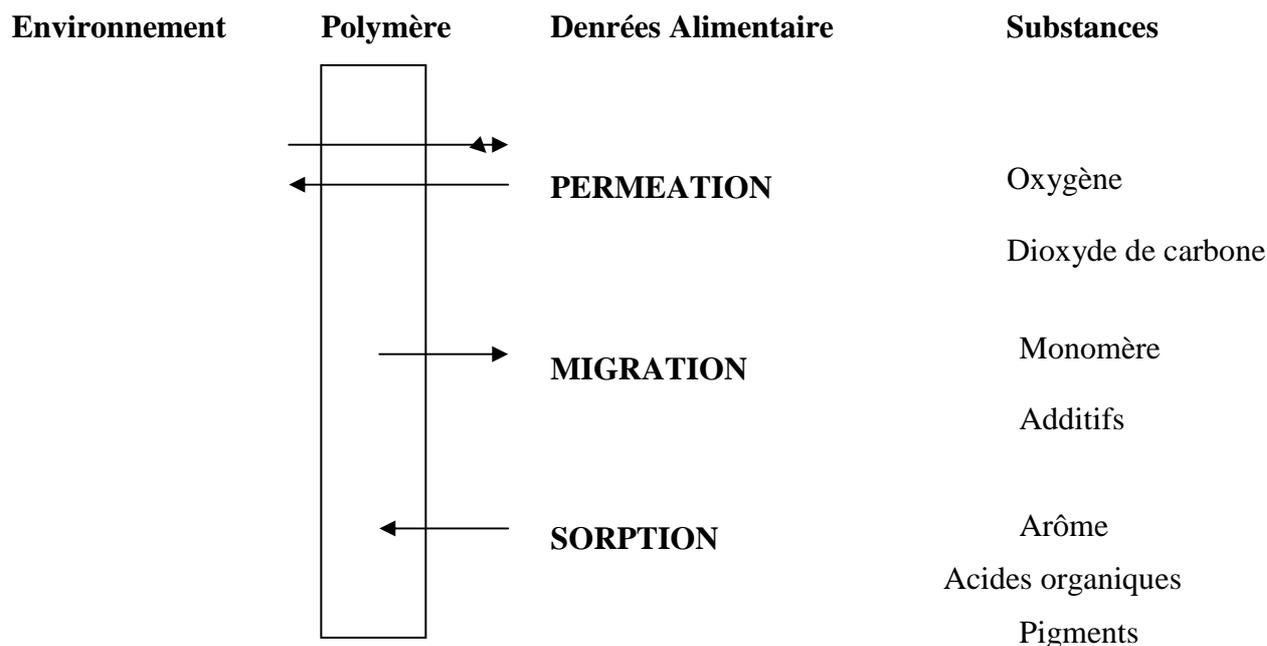
**Loi n° 09-03 du 25 février 2009** relative à la protection du consommateur et à la répression des fraudes.

## **Chapitre II :**

### **Etude d'interaction contenant / contenu**

## II. Etude d'interaction contenant/ contenu dans l'emballage :

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage.



**Figure II.1. Illustration des différents modes de transfert [11].**

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (Figure II.1) :

- La Migration de substances présentes dans le matériau d'emballage vers le produit [34].
- La perméation de gaz :  $O_2$  vers l'aliment,  $CO_2$  vers l'extérieur de l'emballage [35].
- La sorption (absorption) des constituants du produit par l'emballage (ex : arômes) [36].

Les phénomènes de migration des composés de l'emballage vers le produit emballé ont donné lieu à de nombreux travaux [6-10], essentiellement pour des raisons de qualité, d'hygiène et de sécurité alimentaire. Par contre, le transfert inverse ; c'est-à-dire la migration de composés du produit emballé vers le matériau d'emballage n'a été abordée que récemment [11].

Dans le cadre de cette étude bibliographique, le phénomène de migration sera détaillé de manière plus approfondie que les autres phénomènes de transferts de masse entre le couple emballage/produit, car ce phénomène provoque des problèmes industriels importants, tels que la détérioration de la qualité du produit, ainsi que sur les propriétés physico-chimiques de l'emballage.

Par ailleurs, la migration de certains additifs contenus dans les emballages peut également soulever un problème environnemental lié à la valorisation de l'emballage en cas de réutilisation, de recyclage ou d'incinération.

## **II.1. Phénomène de transfert de matière :**

### **II.1.1. La migration :**

La migration est le transfert des produits constituant l'emballage thermoplastique vers le produit conditionné [37]. Sachant que même les conditionneurs utilisateurs de l'emballage ne possèdent souvent que des informations fragmentaires sur les adjuvants utilisés lors des différentes étapes de la chaîne de fabrication, la liste ci-dessous qui regroupe les principaux produits migrants ne saurait être exhaustive :

- Les constituants des polymères synthétiques :
  - Les monomères résiduels tels que le styrène, l'acide téréphtalique... ;
  - Les prépolymères comme les téréphtalates de mono ou dihydroxyéthyle ;
  - Les oligomères qui proviennent d'une polymérisation incomplète, tel que le polystyrène de bas poids moléculaire.
- Les produits de dégradation des polymères synthétiques : les polymères peuvent se dégrader au cours du temps ou lors de leur mise en œuvre. Par exemple, la photo-oxydation des polyoléfinés, comme l'hydrolyse des polyesters, fragmente les chaînes carbonées en de plus petites molécules plus facilement transférées, mais rarement caractérisées.
- Les adjuvants des polymères synthétiques ou naturels :
  - Les agents nécessaires à la polymérisation, comme les tensioactifs, les catalyseurs;
  - Des agents nécessaires à la mise en œuvre ou à l'utilisation, comme les antistatiques, les colorants;
  - Les modificateurs de propriétés mécaniques, comme les plastifiants;
  - Les agents de stabilisation tels que les antioxydants et anti-UV....

La réglementation européenne (Le Règlement (CE) n° 597/2008) envisage deux notions concernant la migration (Figure II.2) :

- 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.
- 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 et 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 :

$$LMS = \frac{DJT \times 60}{6} = DJT \times 10 \text{ mg / dm}^2 \text{ de matériau} \quad (\text{II.1})$$

Une substance qui aurait une *LMS* supérieure à la limite de migration globale (60 mg/kg) ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique (la condition de migration globale < 60 mg/kg étant alors plus sévère).

Devant l'importance de ce phénomène de migration, et afin de trouver des solutions spécifiques à ce sujet, de nombreuses études ont traité cette problématique de transfert des additifs de l'emballage thermoplastique vers l'aliment [37, 38].

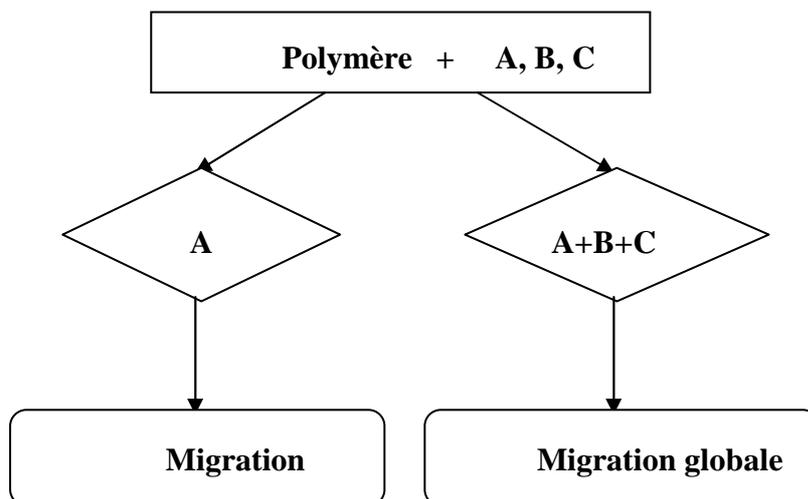


Figure II. 2. Migration spécifique et migration globale.

### II.1.2. La perméabilité :

Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère [34]. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à

travers une matrice. Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible.

La perméabilité consiste à mesurer au cours du temps la quantité d'une espèce qui traverse de part en part un film de polymère soumis à une différence d'activité de l'espèce considérée [34].

### **II.1.3. La sorption :**

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré [34-36].

Etant donnée la complexité des produits emballés, qu'ils appartiennent aux domaines alimentaires, cosmétiques ou parachimiques, le nombre de polluants potentiels est énorme. De plus, les études traitant de la sorption vers la matrice polymérique sont moins nombreuses que les travaux sur la migration. Cependant, plusieurs équipes se sont intéressées à la caractérisation expérimentale de la sorption et à sa modélisation [34-36].

## **II.2. Etude de la migration :**

### **II.2.1. Essais de migration :**

Afin de vérifier que le taux de migration des constituants des matériaux et objets ne dépasse pas les limites fixées dans les listes positives, il convient d'effectuer des essais de migration. Ces essais doivent être réalisés sur des milieux simulateurs (ayant les mêmes propriétés que les produits emballés) dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles d'utilisation. Les règles de base concernant ces essais de migration font l'objet de la directive 82/711/CEE du 18 octobre 1982. Différentes modifications ont été apportées par les directives 93/8/CE et 97/48/CE. La directive 97/48/CE du 29 juillet 1997 définit les dernières conditions concernant les essais de migration [39,40].

### **II.2.2. Milieux simulateurs d'aliments :**

Etant donné qu'il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour tester la conformité des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des simulateurs d'aliments. Par convention (directive 97/48/CE), ceux-ci sont classés selon qu'ils possèdent les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments. Les types d'aliments et les simulateurs d'aliments à utiliser sont indiqués au tableau II.1. Dans la pratique, il est possible d'utiliser différents mélanges de types d'aliments, par exemple des aliments gras et des aliments aqueux. Ils sont décrits au tableau II.2 avec indication du ou des simulateurs d'aliments à choisir pour la réalisation des essais de migration [40].

**Tableau II. 1. Types d'aliments et simulateurs d'aliments [40].**

Type d'aliment	Classification conventionnelle (1)	Simulateur d'aliment	Abréviation
Aliments aqueux (pH > 4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur A est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE du Conseil	Eau distillée ou eau de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (pH ≤ 4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur B est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Acide acétique à 3 % (p/v) (masse/volume)	Simulateur B
Aliments alcoolisés	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur C est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Éthanol à 10 % (volume/volume). Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10 % (volume/volume)	Simulateur C
Aliments gras	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur D est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Huile d'olive raffinée ou autres d'aliments gras simulateurs	Simulateur D
Aliments secs		Néant	Néant

**Tableau II. 2. Simulateurs d'aliments à choisir pour l'essai des matériaux en contact avec les aliments [40]**

Aliments	Milieux simulateurs
Aliments aqueux seulement	Simulateur A
Aliments acides seulement	Simulateur B
Aliments alcoolisés seulement	Simulateur C
Aliments gras seulement	Simulateur D
Tous les aliments aqueux et acides	Simulateur B
Tous les aliments alcoolisés et aqueux	Simulateur C
Tous les aliments alcoolisés et acides	Simulateurs C et B
Tous les aliments gras et aqueux	Simulateurs D et A
Tous les aliments gras et acides	Simulateurs D et B
Tous les aliments gras, alcoolisés et aqueux	Simulateurs D et C
Tous les aliments gras, alcoolisés et acides	Simulateurs D, C et B

**II.2.3. Conditions conventionnelles de contact avec les simulateurs d'aliments :**

D'après la directive 97/48/CEE, les essais de migration sont effectués en choisissant selon le cas, parmi les durées et les températures prévues dans le tableau II.3 celles qui correspondent aux pires conditions de contact prévisibles pour le matériau ou l'objet en matière plastique à l'étude et à toute information relative à la température maximale indiquée sur l'étiquette. Par conséquent, si le matériau ou l'objet en matière plastique est destiné à une application de contact avec des aliments couverte par une combinaison d'au moins deux

durées et températures relevées dans le tableau II.3, l'essai de migration est effectué en soumettant l'échantillon aux pires conditions prévisibles et en utilisant la même portion de simulateur d'aliment [40].

**Tableau II. 3. Conditions conventionnelles pour les essais [40].**

Conditions de contact dans les pires conditions d'emploi prévisibles	Conditions d'essai
<b>Durée de contact</b>	<b>Durée de l'essai</b>
$t \leq 5 \text{ min}$	Voir remarque ci-dessous
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 \text{ h} < t$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 4 \text{ h}$	4 h
$4 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$t > 24 \text{ h}$	10 j
<b>Température de contact</b>	<b>Température de l'essai</b>
$T \leq 5 \text{ °C}$	5 °C
$5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$	20 °C
$20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$	40 °C
$40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$	70 °C
$70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$	100 °C ou température de reflux
$100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$	121 °C (1)
$121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$	130 °C (1)
$130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$	150 °C (1)
$T > 150 \text{ °C}$	175 °C (1)

### II.3. Facteurs influençant la migration :

La diffusion d'une molécule dans un polymère est influencée par plusieurs facteurs, tels que les paramètres structuraux de la molécule diffusante et sa concentration, la température et la morphologie du polymère.

#### II.3.1. Influence de la forme et de la structure du diffusant :

La forme de la molécule diffusante influence fortement sa diffusion dans le polymère. Ainsi, pour un même volume moléculaire, les molécules linéaires diffusent plus vite que celles qui présentent des ramifications, elles-mêmes diffusent plus rapidement que celle de forme sphérique [41].

Zaki [11] a montré qu'une chaîne linéaire de 10 à 14 carbones favorise la sorption dans un film de polypropylène. Alors que la présence d'une double liaison, d'une ramification ou d'un cycle apparaît défavorable à la sorption. Au niveau des fonctions, le taux de sorption décroît de manière générale : des esters aux cétones et enfin aux aldéhydes.

### II.3.2. Influence de la concentration du diffusant :

De nombreux travaux montrent que la migration est très importante lorsque l'additif tel que le plastifiant, possède une bonne solubilité dans le liquide [42].

La nature du milieu simulateur et la concentration de l'additif dans le plastique influent sur la migration. Ainsi, il a été montré que la migration est importante pour les PVC plastifiés à 45% notamment dans les milieux gras tels que l'huile d'olive, l'heptane et l'hexane [33].

### II.3.3. Influence de la température :

Les phénomènes de diffusion d'une molécule dans un polymère suivent un processus d'activation de type Arrhénius [43], la vitesse de diffusion est fonction de la température selon la relation :

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (\text{II.2})$$

Où  $T$  est la température en Kelvin,  $E_a$  est l'énergie d'activation en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Le facteur pré-exponentiel  $D_0$  représente le coefficient de diffusion pour une température infinie, et  $E_a$  correspond à l'énergie nécessaire à l'ouverture d'un passage suffisamment large entre les chaînes de polymère pour permettre le saut d'une molécule diffusante.

### II.3.4. influence de la microstructure du polymère :

Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes. Elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produit principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques. Ces mouvements micro-browniens peuvent avoir comme conséquence la formation de trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres. Ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes, qui viennent s'y loger [47].

### II.3.5. Influence de la nature du milieu simulateur :

Les expériences montrent que la *nature du milieu simulateur* influe sur la migration spécifique du plastifiant et même des autres additifs. Ainsi, les taux de migration sont plus importants dans les milieux gras par rapport à l'eau distillée, l'acide acétique et l'éthanol pour les mêmes conditions opératoires [6, 10, 44,45].

### II.3.6. Influence de l'agitation :

L'**agitation** permet une meilleure solubilisation ce qui permet le renouvellement de la couche de liquide en contact avec le matériau. En effet, c'est le facteur temps qui déterminera la quantité des substances qui ont migré vers l'aliment [46].

**Chapitre III :**  
**Techniques d'analyses utilisées**

### III. Techniques d'analyses utilisées :

Dans le présent chapitre, les méthodes expérimentales utilisées pour la détection de la migration des additifs contenus dans les formulations de PVC étudiées sont énumérées.

#### III.1. Spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) :

La spectrométrie d'absorption atomique SAA étudie les émissions ou absorptions de lumière par un atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre.

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées [47].

##### III.1.1. Principe :

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état fondamental 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.

Une population d'atomes est générée dans un atomiseur. Cette population est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité  $I_0$ . Lors du passage de ce rayonnement au travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental peuvent absorber de la lumière de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à  $I$ . La longueur d'onde n'a pas changé. Les atomes qui sont passés à l'état excité vont très rapidement ( $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  s) revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celle de celui qui a été absorbé et, par conséquent, à la même longueur d'onde  $\lambda$ . Cette émission se fait dans toutes les directions et notamment à  $90^\circ$  du rayonnement incident.

On définit l'absorbance comme suit [47] :

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = K.C.l$$

Avec :  $I_0$ : intensité de la lumière incidente,

$I$  : intensité de la lumière transmise,

$K$  : coefficient qui définit la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ( $l.mol^{-1}.cm^{-1}$ ),

$C$  : concentration (mol/l),

$l$  : épaisseur d'absorption (cm).

### III.1.2. Eléments constitutifs :

Le spectromètre SAA est constituée de (figure III.1) [48] :

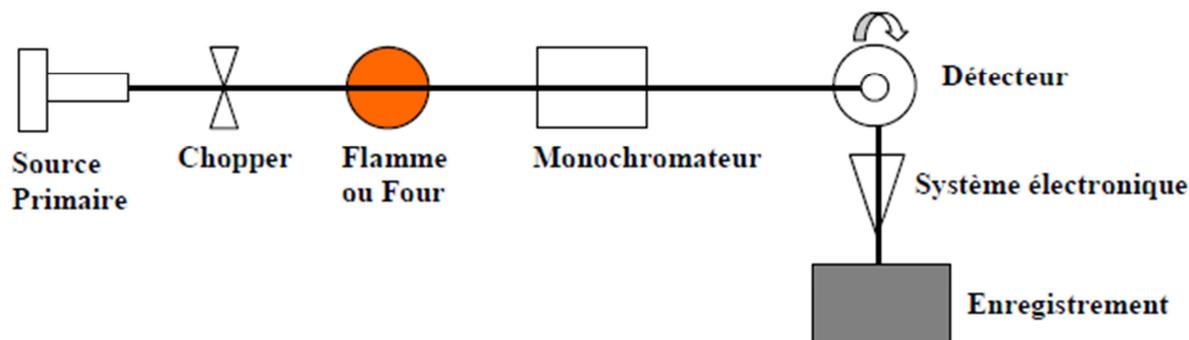


Figure III. 1. Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [48].

#### III.1.2.1. Source lumineuse :

Le rôle de la source primaire est de produire une radiation lumineuse à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.

Les photons émis à cette longueur d'onde caractéristique pourront être absorbés dans l'atomiseur par la raie d'absorption [47].

La raie d'émission doit répondre à deux critères de base :

- son intensité lumineuse doit être la plus élevée possible ;
- sa largeur spectrale doit être très faible, la raie d'émission devant être plus étroite que la raie d'absorption.

Parmi les sources lumineuses on compte [47] :

- **Lampe à cathode creuse** : c'est la source la plus répandue. Les lampes sont constituées :
  - D'un tube en verre d'une vingtaine de centimètres de long et de 3 à 5 cm de diamètre, fermé à l'extrémité par une fenêtre de quartz transparente aux UV ;
  - D'une anode (en W, Ni, Ta ou Zr) ;
  - D'une cathode cylindrique en forme de petit godet d'environ 1 cm de profondeur et de 3 à 5 mm de diamètre. Le fond de la cathode, qui est la partie essentielle de la lampe, est usinée en l'élément que l'on veut doser, ou recouvert de l'élément ou d'un alliage de celui-ci.

#### III.1.2.2. Atomiseur :

Lumière émise par la source passe au travers de la cellule d'absorption (atomiseur) montre qu'une partie de la lumière incidente a été absorbée.

Si le rayonnement incident provient de transitions atomiques d'un élément, il sera donc absorbé par des atomes de cet élément (ou une autre espèce qui absorbe à la même longueur d'onde) [47].

Dans pratiquement tous les cas, et surtout si l'échantillon est en solution, l'élément à doser n'est pas à l'état atomique, mais à l'état ionique ou combiné.

Le rôle de l'atomiseur est de produire des atomes à l'état fondamental pour pouvoir absorber les photons provenant de la source [48].

On distingue essentiellement deux types d'atomiseurs :

- **La flamme :** Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent.

Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote [47].

### **III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) :**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode est utilisée pour des analyses qualitatives, semi-quantitatives et quantitatives [49].

#### **III.2.1. Eléments constitutifs d'un spectromètre FTIR :**

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties (Figure III.2) :

##### **III.2.1.1. Source lumineuse :**

Elle est constituée d'un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C) [49].

##### **III.2.1.2. Détecteur :**

Le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :

- pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte [50].

##### **III.2.1.3. Compartiment échantillon :**

Il permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission) [50].

### III.2.1.4 Convertisseur analogique numérique :

Interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique [50].

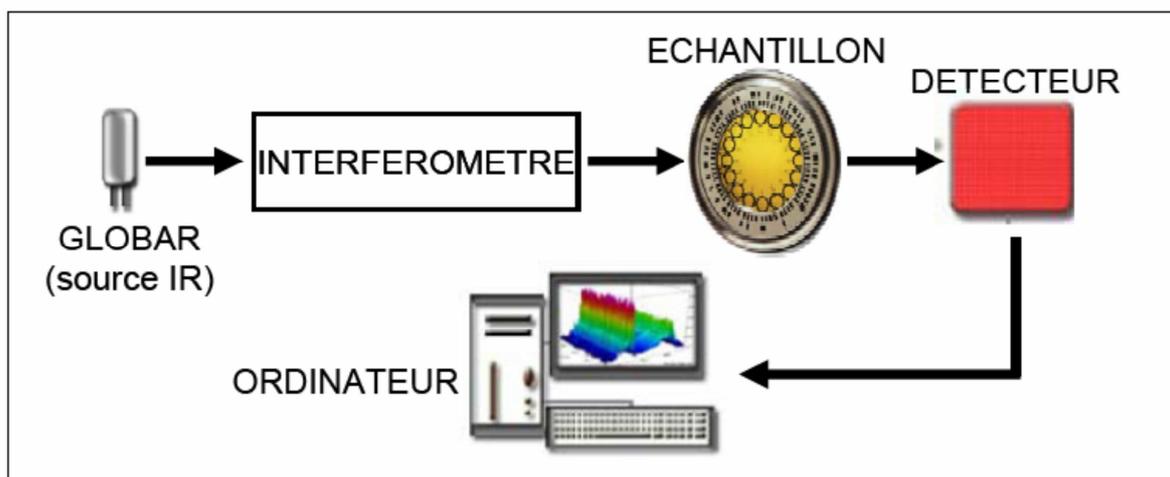


Figure III. 2. Schéma de principe d'un spectromètre FTIR [50].

### III.2.1.5 Interféromètre :

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (figure III.3) qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile [50].

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure III.4), c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Ce dernier est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier [50].

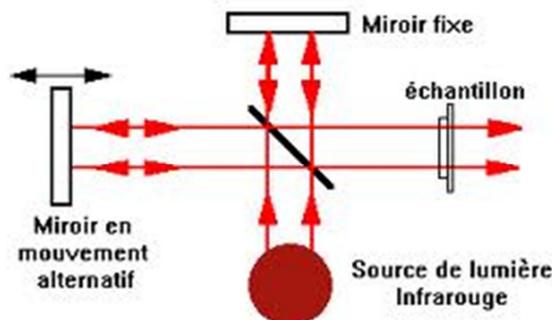


Figure III. 3. Interféromètre de Michelson [50].

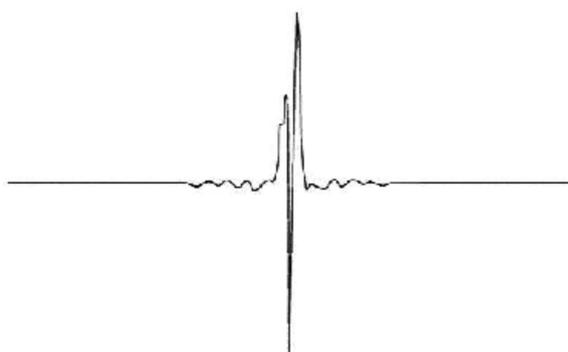


Figure III. 4. Interférogramme en sortie du détecteur [50].

### III.3. Chromatographie phase gazeuse (CPG) :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie [51].

#### III.3.1. Principe :

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

Les composés se répartissent différemment dans les 2 phases, se déplacent donc à des vitesses différentes puis sortent à des temps différents. A leur sortie, ils sont détectés et un pic apparaît sur l'enregistreur [51].

#### III.3.2. Eléments constituant un appareil de chromatographie gazeuse :

Un appareil de CPG comprend schématiquement 3 modules spécifiques : un injecteur, une colonne contenue dans une enceinte thermostatée (four) et un détecteur relié à un intégrateur ou un ordinateur sur lequel apparaît le chromatogramme (figure III.5) [51] :

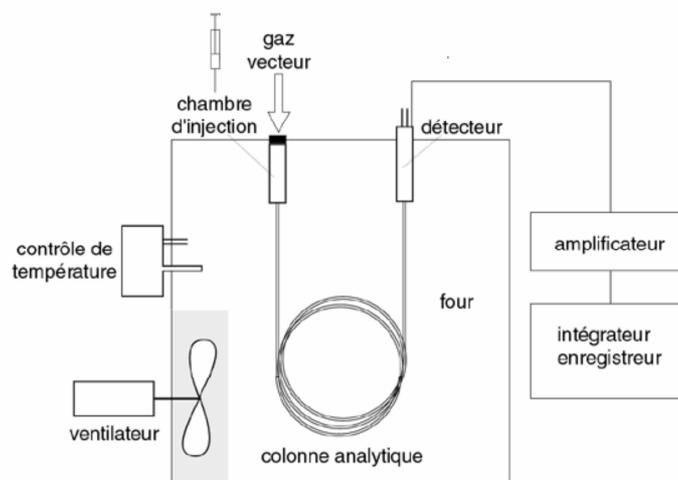


Figure III. 5. Éléments constituant un appareil CPG [51].

### III.3.2.1. Injecteur :

Il permet l'introduction de l'échantillon, son évaporation et son entraînement par le gaz vecteur vers la colonne. Un volume précis est injecté dans l'injecteur qui vaporisera le liquide et permettra le transfert de l'échantillon vaporisé vers la colonne de chromatographie. Cette injection est faite dans un tube chauffé. Le gaz vecteur arrive par l'une des extrémités du tube et entraîne les solutés vaporisés vers la colonne raccordée à l'autre extrémité [51].

Selon les types de colonnes reliées aux injecteurs, les caractéristiques des injecteurs, leur mode d'injection sont différents de façon à optimiser la qualité de la séparation.

### III.3.2.2. Four :

Les colonnes sont placées dans des enceintes chauffées appelées four dont la température peut-être régulée au  $1/10^{\text{ème}}$  de °C près [51].

La température du four peut-être :

- Stable et identique du début à la fin de la manipulation (mode isothermes)
- Programmée par paliers successifs (mode gradients)

### III.3.2.3. Colonnes :

Elles contiennent la phase stationnaire. Elles se présentent sous forme de tubes fins enroulés. Il existe deux types de colonnes [51] :

#### - Les colonnes remplies :

Elles ont un diamètre compris entre 2 et 6 mm et une longueur de 1 à 3 m. Elles sont en tubes d'acier ou verre.

Elles sont remplies d'un support poreux et inerte sous forme de grains sphériques (d'environ 0,2 mm de diamètre) sur lequel est imprégnée la phase stationnaire. Elles sont moins résolutive que les colonnes capillaires.

- **Les colonnes capillaires (à tube ouvert) :**

Elles ont un diamètre de 0,1 à 0,53 mm et une longueur de 10 à 100 m. Elles sont fabriquées à base d'acier inoxydable ou de silice fondue ;

La phase stationnaire est directement déposée sur la paroi interne de la colonne sur une épaisseur de 0,05 à 5  $\mu\text{m}$ .

### III.3.2.4. Phase mobile :

Elle constitue le gaz vecteur. Il s'agit d'un gaz inerte et pur tel que l'hélium, le diazote ou le dihydrogène. La nature du gaz ne modifie pas de manière significative la séparation des composants du fait de l'absence d'interaction entre le gaz et les solutés, seul le facteur température est important [51].

### III.3.2.5. Détecteur :

Le détecteur utilisé au cours de cette étude est :

- **Un détecteur à ionisation de flamme (FID).** Il est plus utilisé pour les composés organiques et est de grande sensibilité.

Les composés (gazeux) qui sortent de la colonne pénètrent dans la flamme du détecteur. Leur combustion entraîne la formation d'ions et de particules chargées qui sont alors collectés par 2 électrodes. Le courant très faible qui en résulte est fortement amplifié et transformé en une tension mesurable par un électromètre.

L'aire du pic reflète la quantité du composé élué [51].

## III.4. Chromatographie liquide haute performance (HPLC) :

### III.4.1. Principe :

A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne.

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne.

De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il apparaît sur l'enregistreur un signal constant appelé ligne de base en présence du fluide porteur (phase mobile) seul ; au passage de chaque soluté séparé, il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic [51].

Dans des conditions chromatographiques données, le "temps de rétention" (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté) caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté.

La figure III.6 illustre les différentes composantes d'un appareil chromatographique en phase liquide [51] :

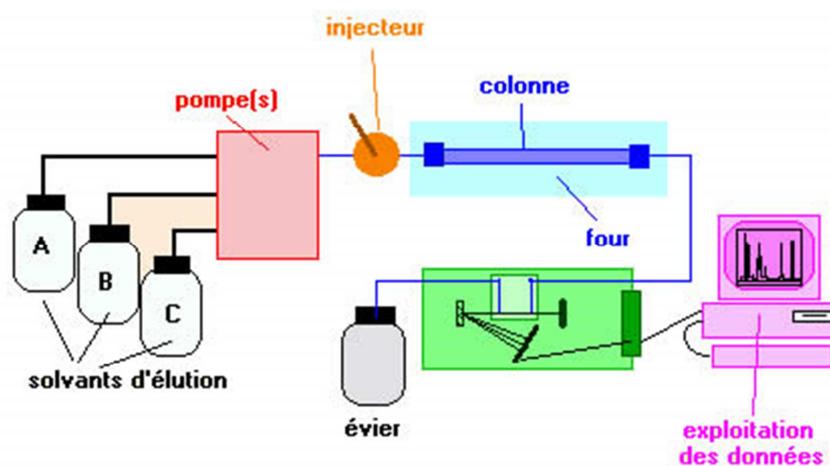


Figure III. 6. Composants d'un appareil HPLC [51].

**Chapitre IV :**  
**Produits utilisés et modes opératoires**



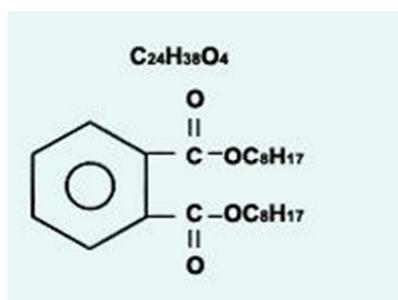
**Tableau IV. 2. Caractéristique des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés.**

<i>Produit</i>	<i>Nature</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Nom commercial</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Aspect</i>
Stabilisants thermiques	Stéarate de Zinc	$Zn(OCOR)_2$ $R = C_{17}H_{35}$	REAPAKB-CV/3037	Prolabo (France)	Poudre blanche
	Stéarate de Calcium	$Ca(OCOR)_2$ $R = C_{17}H_{35}$			
	Huile de tournesol époxydée			Université de Sétif (Algérie)	Liquide jaune clair
Lubrifiant	Acide stéarique	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Stéarine J05	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Ecailles blanches

**IV.1.3. Le plastifiant :**

Le di-octyl-phthalate (DOP) est une substance faiblement volatile produite en Tunisie par la Société Générale des Plastifiants (SGP).

Sa formule chimique est la suivante :

**Figure IV. 2. Formule chimique du DOP.**

Les principales caractéristiques de ce dernier sont données par le fournisseur et sont résumées dans le tableau IV.3 [53].

**Tableau IV. 3. Principales caractéristiques du DOP [53].**

<i>Caractéristiques</i>	<i>Méthode</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur</i>
Aspect			Liquide huileux limpide
Masse moléculaire		g/mol	390,6
Densité à 20°C	ASTMD1 045-86		0,983 -0,987
Viscosité à 20°C	ASTMD 445-88	Cst	80 -85
Teneur en ester	Chromatographie	%	99,5 -99,8
Point d'inflammabilité	D 93-90	°C	> 190
Teneur en eau	ASTME 203-90 Karl Fisher	%	<0,1

#### IV.2. Préparation des formulations de PVC :

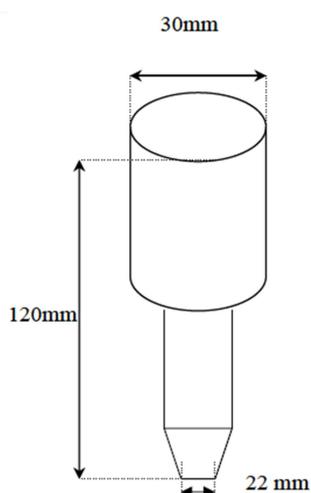
La résine et les additifs (Tableau IV.4) sont mélangés dans le méthanol qui sera ensuite éliminé par évaporation dans une étuve à 60 °C [10]. Le mélange parfaitement homogène obtenu est introduit alors dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à 135°C pendant 15 à 20 minutes. Le mélange gélifié 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 ( $2,0 \pm 0,1$ ) mm.

**Tableau IV. 4. Teneurs des additifs contenus dans les formulations étudiées.**

<i>Formulations</i>		<i>Teneur en grammes</i>
F 30	- PVC	100
	- Complexe Ca, Zn	1 et 1
	- Acide stéarique	1
	- Huile de tournesol époxydée	10
	- Di-octyl-phtalate (DOP)	30
F 45	- PVC	100
	- Complexe Ca, Zn	1 et 1
	- Acide stéarique	1
	- Huile de tournesol époxydée	10
	- Di-octyl-phtalate (DOP)	45

#### IV.3. Essais de migration :

Une fois les plaques de PVC réalisées, des pastilles ont été découpées à l'aide d'un outil de découpe en acier au niveau du département de génie mécanique, ce dernier est représenté dans la figure IV.3. Ces dernières ont une épaisseur de ( $2,0 \pm 0,1$ ) mm et un diamètre de ( $22,0 \pm 0,1$ ) mm.



**Figure IV. 3. Schéma de l'outil de coupe.**

Les essais ont porté sur une durée de 12 jours à 40°C avec agitation et 20°C avec et sans agitation. Un prélèvement quotidien d'une pastille de chaque formulation (F30, F45) ainsi qu'un volume de 10 ml de liquide simulateur a été réalisé.

Les échantillons de PVC ainsi prélevés sont essuyés puis pesés à l'aide d'une balance analytique de marque SARTORIUS et de précision 0,0001 g.

Les variations de masse des éprouvettes ont été suivies en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs d'aliment considérés à savoir :

- Le n-heptane;
- L'huile de tournesol brute (HTB).

#### **IV.3.1. Description de la cellule de migration :**

La cellule dans laquelle les essais de migration ont été effectués est un flacon en verre d'une contenance de 150 ml pouvant être fermé hermétiquement, dans lequel 12 pastilles en PVC sont immergées dans 120 ml de milieu simulateur.

Ces dernières sont insérées dans une tige inoxydable et sont séparées par des bagues en verre (figure IV.4)

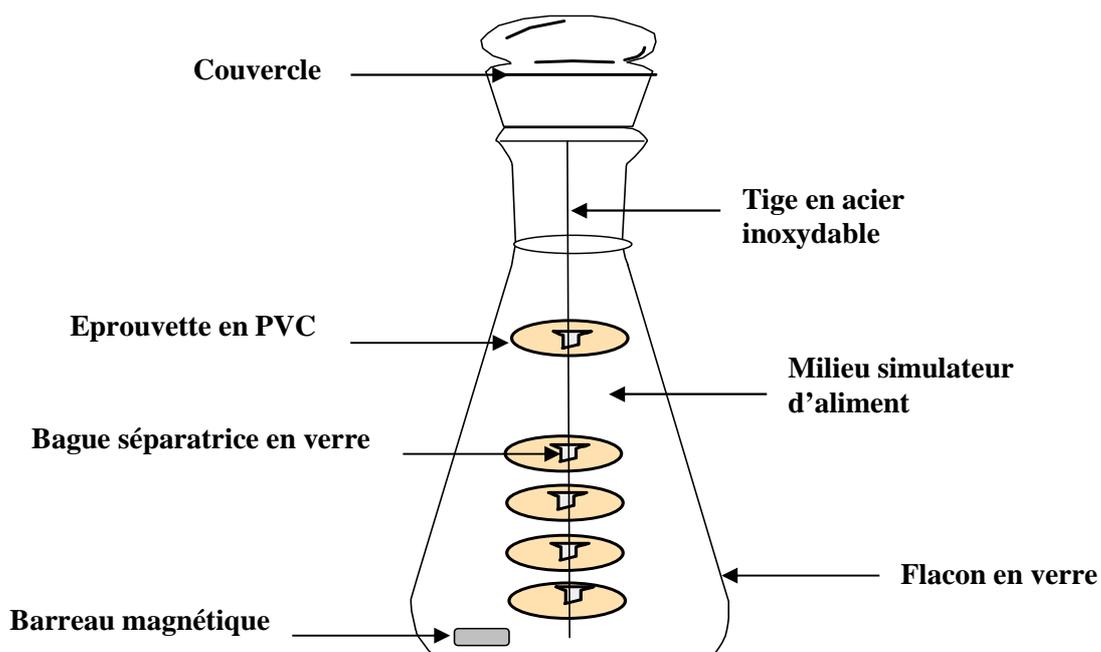


Figure IV. 4. Schéma représentatif de la cellule de migration.

#### IV.3.2. Description du dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental (figure IV.5) est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermocouple. La cellule de migration est immergée dans un récipient contenant de l'eau dont le niveau doit dépasser celui du liquide simulateur contenu dans la cellule. C'est ce qui permettra un meilleur échange thermique.

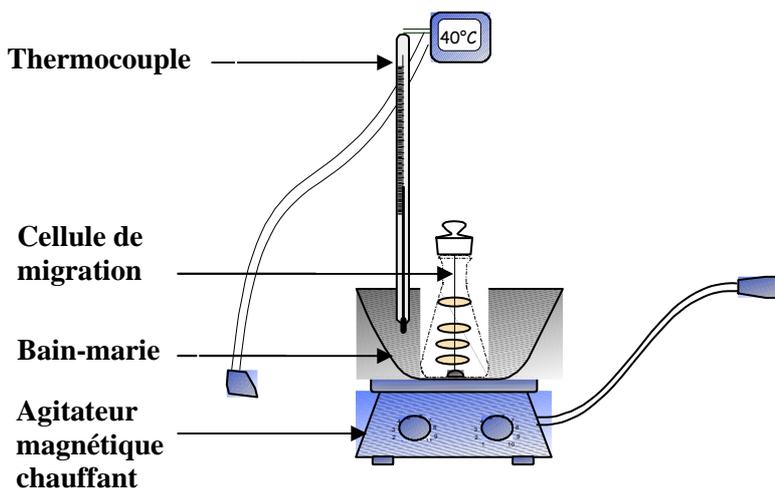


Figure IV. 5. Schéma illustrant le dispositif expérimental.

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

### **IV.4.1. La spectrométrie d'absorption atomique :**

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques des échantillons de PVC témoins et ceux prélevés lors des essais de migration.

#### **IV.4.1.1. Matériel :**

- Le spectromètre utilisé est de marque SHIMADZU.
- La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 5 ml ;
- Four à moufle réglé à 900 °C.
- Creusets en porcelaine.

#### **IV.4.1.2. Mode opératoire :**

La minéralisation a été effectuée de la manière suivante [44] :

Placer 0.2 g de PVC préalablement coupés en petits morceaux dans des creusets en porcelaine avec couvercles. La calcination se fait par paliers successifs jusqu'à atteindre 800°C et s'y stabilise pendant 2h. Cette calcination par palier permet d'éviter l'inflammation subite du PVC. Cette dernière est terminée lorsque des cendres blanches apparaissent.

Les cendres sont dissoutes dans 1ml d'HCl 37% (12N) et transvasées dans une fiole de 5ml. Une fois transvasées on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

La lecture de la teneur des différents éléments détectés se fait en absorbance. La concentration en mg/l est obtenue après avoir établi la courbe d'étalonnage.

### **IV.4.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

#### **IV.4.2.1. Matériel utilisé :**

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

- Résolution : 8 cm<sup>-1</sup> ;
- Nombre de scans : 120 ;

- Domaine de fréquence :  $\left\{ \begin{array}{l} (4000 - 400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique DRIFT.} \\ (4000 - 650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique HATR.} \end{array} \right.$

#### IV.4.2.2. Mode opératoire :

##### Caractérisation des liquides milieux simulateurs :

- **Méthylation des acides gras (méthode 1) [54]:**

La préparation des échantillons consiste en une méthylation des acides gras contenus dans les milieux simulateurs. Elle se fait de la manière suivante:

Mettre dans un tube à essai :

- 2 gouttes de milieu simulateur (environ 40 mg)
- 1 ml d'hexane
- Boucher le tube et agiter durant 2 seconds à l'aide d'un vortex

Ajouter :

- 0,2 ml de soude méthanolique 2N (c'est-à-dire 8g de NaOH dans 100ml de méthanol)
- Boucher le tube et agiter durant 10 seconds à l'aide d'un vortex
- Introduire le tube à essai dans un bain à 50°C pendant 20 secondes
- Boucher le tube et agiter durant 10 seconds à l'aide d'un vortex

Neutraliser en ajoutant :

0,2 ml d'acide chlorhydrique 2N (soit environ 17ml d'HCl 37% dans 83 ml de méthanol).

Agiter (vortex) et laisser décanter ; étant donné que les esters méthyliques d'acides gras obtenus sont organiques nous prenons la phase organique (phase qui se trouve en haut de l'ampoule à décanter).

**Remarque :** La phase organique ainsi obtenue est prête à l'emploi et peut être caractérisée telle quelle par CPG et FTIR.

- **Préparation des échantillons :**

On introduit dans un mortier en agate 0.2 g de bromure de potassium KBr qu'on broie finement. On ajoute à l'aide d'une micropipette ou d'une pipette pasteur une goutte de phase organique et on continue à broyer. Une fois que le mélange est homogène, on l'introduit dans un échantillonneur puis une presse dans laquelle on maintient la pression à 5 tonnes durant 3 à 5 mn.

Les pastilles ainsi prêtes sont introduites dans l'appareil ou un balayage est effectué entre 4000 et 500  $\text{Cm}^{-1}$ .

##### Préparation des films en PVC :

On introduit dans un bécher 0,25g de PVC et 6 à 10ml de THF (tétrahydrofurane).

Ce dernier est mis sous agitation à l'aide d'un agitateur.

Une fois le PVC dissout, on verse délicatement le contenu sur des supports en verre en faisant en sorte de verser des couches fines pour avoir des films fins.

Une fois secs, les films sont retirés à l'aide de l'eau distillée et placés dans des enveloppes à l'abri de l'humidité.

Les films transparents ainsi obtenu sont ensuite décollé puis mis support en carton afin d'obtenir les spectres correspondants.

#### **IV.4.3. Chromatographie en phase gazeuse CPG :**

Cette technique a été utilisée dans le but de quantifier et d'identifier la nature des substances présentes dans le milieu simulateur et les additifs présents dans les éprouvettes de PVC.

Cette analyse chromatographique concerne exclusivement les additifs suivants :

- Le plastifiant DOP,
- Le stabilisant thermique HTE.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- La température d'injection est de 210°C
- La température du détecteur est de 240°C
- La température de la colonne est programmée ; réglée au départ à 70°C pendant 3mn puis elle augmente progressivement de 5°C par minute jusqu'à atteindre 190°C.
- Gaz vecteur N<sub>2</sub>
- Volume injecté 1 µl
- Atténuation est de 128
- 10<sup>2</sup> de sensibilité
- Colonne de type classique remplie FFAP 10%
- Débit 37 ml/min
- Micro-seringue de 5 µl
- Temps de l'analyse est entre 20 et 57 mn

##### **IV.4.3.1. Matériel :**

- Appareil chromatographique en phase gazeuse PERKIN ELMER,
- Détecteur à flamme ionisante (FID) PERKIN ELMER.

##### **IV.4.3.2. Echantillonnage :**

Il existe deux techniques de préparation des échantillons pour des analyses par CPG. La méthode 1 a été présentée dans la partie IV.4.2.2.

- **Méthode 2 [47] :**

Introduire dans un ballon muni d'un col rodé :

- 0.35g de l'échantillon d'huile

- 6 ml de soude méthanolique 0.5N (2g de NaOH dans 100ml de méthanol)

Adapter au réfrigérant, puis porter à ébullition (on travaille à peu près à 80°C) ; après 10 à 15 mn la solution devient limpide c'est à partir de ce moment qu'on ajoute par le haut du réfrigérant 7ml de trifluorure de bore BF<sub>3</sub>.

Laisser barboter 2mn, puis ajouter 5 ml de n-heptane toujours par le haut du réfrigérant on prolonge le chauffage d'une minute puis on arrête.

Une fois le chauffage arrêté on enlève le réfrigérant et on rajoute la solution saline saturée jusqu'au col du ballon. Cette dernière est préparée en ajoutant successivement du NaCl dans un volume d'eau jusqu'à l'obtention d'un petit précipité de sel.

On sépare les 2 phases à l'aide d'une ampoule à décanter ; on prend la phase heptanique (supérieure) qui contient les esters méthyliques et qui est prête pour être caractérisée par CPG.

#### **IV.4.4. Chromatographie en phase liquide HPLC :**

Cette technique a été aussi utilisée dans le but d'identifier la nature des substances présentes dans le milieu simulateur et les additifs présents dans les éprouvettes de PVC.

Cette analyse chromatographique concerne exclusivement les additifs suivants :

- Le plastifiant DOP,
- Le stabilisant thermique HTE.

Les conditions analytiques sont les suivantes :

- Phase mobile acétonitrile – eau (80%/20%)
- Volume injecté 100 µl
- Colonne de type C 18
- Débit 1 ml/min
- Micro-seringue de 500 µl
- Temps de l'analyse est entre 4 et 10 mn

##### **IV.4.4.1. Matériel :**

- Appareil chromatographique en phase liquide WATERS,
- Détecteur UV- Visible WATERS.

##### **IV.4.4.2. Echantillonnage :**

On introduit dans un tube 2 ml de milieu simulateur et 4 ml d'acétone ou d'acétonitrile puis on le met dans une centrifugeuse pour une durée de 10 à 15mn et à une vitesse de 1500 tours/min.

Par la suite on lave la phase surnageante avec 10ml d'éther.

Le mélange obtenu est prêt à être injecté dans l'appareil chromatographique.

**Chapitre V :**  
**Etude de la migration basée sur la différence de**  
**masse**

## V. Etude de la migration basée sur la différence de masse :

Dans le but d'identifier la nature des phénomènes se produisant lors du contact du PVC avec les milieux simulateurs d'aliment, il est intéressant de suivre l'évolution du taux de variation de la masse des pastilles ayant été en contact avec les différents milieux simulateurs en fonction du temps de contact (en heures). Ce taux est exprimé à l'aide de la relation suivante :

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

Avec :

$m_t$ : la masse de la pastille prélevée au temps  $t$  après essuyage, et pesée dans le temps jusqu'à stabilisation de la masse.

$m_0$ : la masse de la pastille avant l'immersion dans le milieu simulateur.

La diminution de ce rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur (migration) et inversement, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur (absorption).

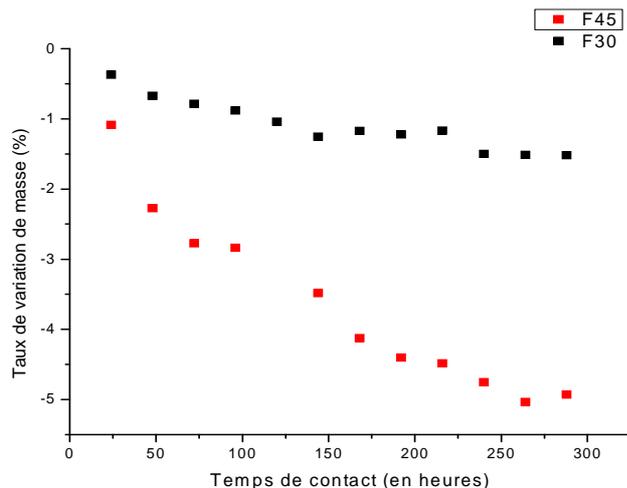
Dans le présent chapitre nous traiterons l'influence de la concentration en plastifiant, de la température, de la turbulence (l'agitation) ainsi que l'influence de la nature du milieu simulateur.

### V.1. Effet de la concentration en plastifiant :

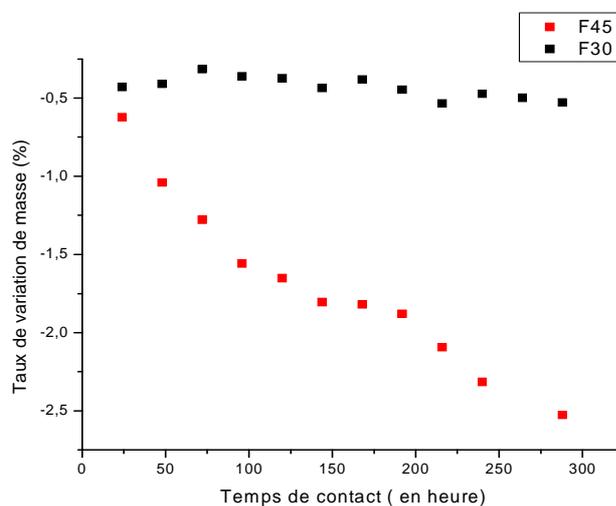
Les figures V.1 et V.2 illustrent l'influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact pendant 12 jours avec les milieux simulateurs en l'occurrence l'HTB et le n-heptane à 40°C avec agitation et à 20°C avec et sans agitation.

On remarque que l'allure de toutes les courbes est décroissante ce qui signifie que les pastilles ont subi une perte de masse qui peut être justifiée par la migration des différents additifs vers le milieu simulateur. On constate aussi que plus la teneur en DOP est élevée plus le taux de variation diminue ce qui signifie que la migration est plus importante.

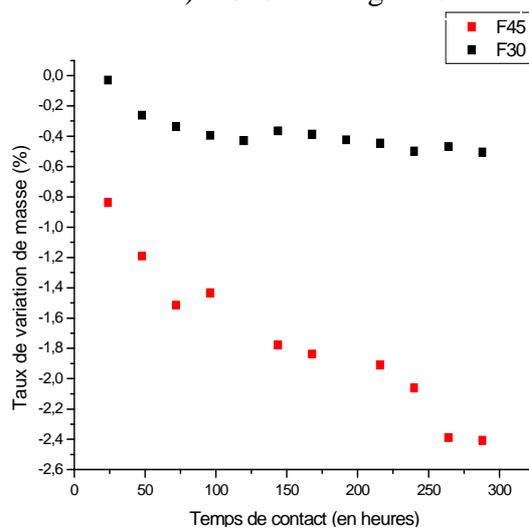
Cela revient à dire que la migration du plastifiant est d'autant plus grande que le gradient de concentration entre le milieu simulateur et l'éprouvette est importante.



a) 40°C avec agitation

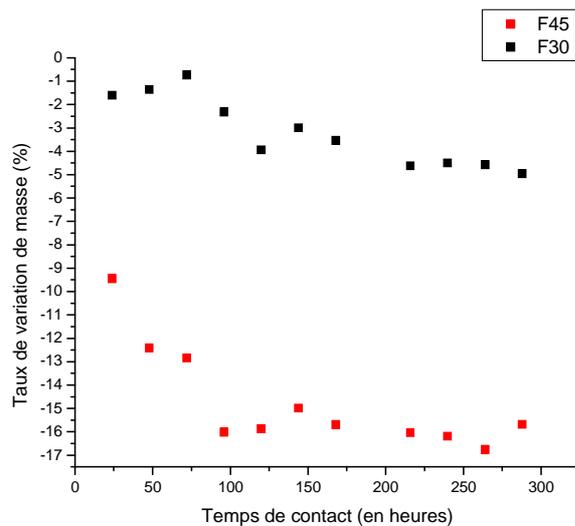


b) 20°C avec agitation

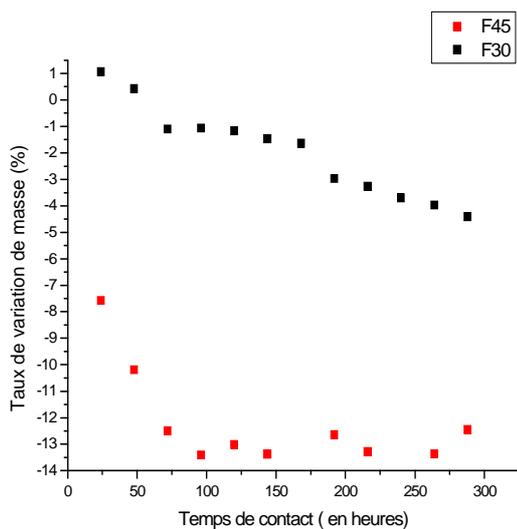


c) 20°C sans agitation

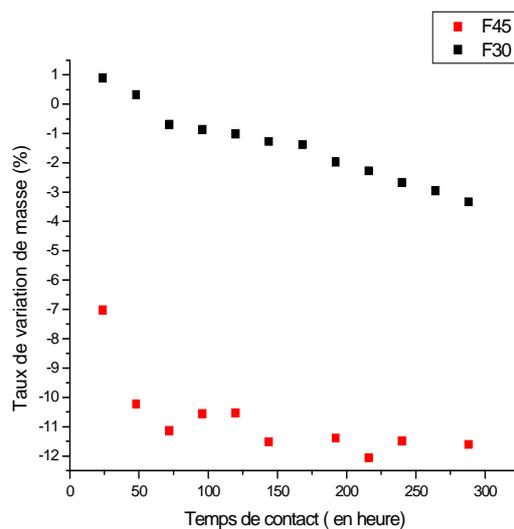
**Figure V. 1. Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute (HTB).**



a) 40°C avec agitation



b) 20°C avec agitation



c) 20°C sans agitation

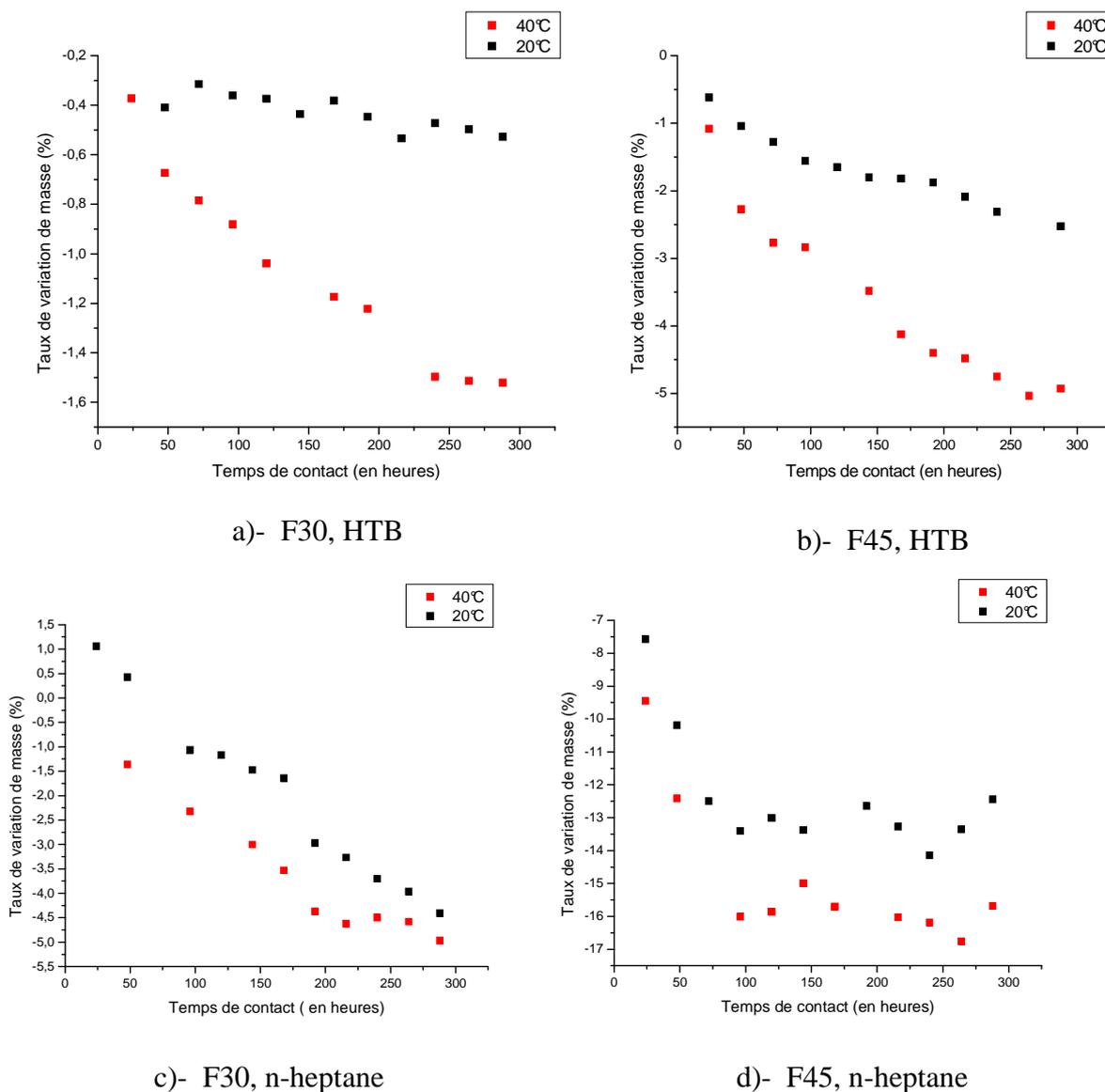
**Figure V. 2. Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec le n-heptane.**

## V.2. Effet de la température :

La figure V.3 illustre l'influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact pendant 12 jours, avec les milieux simulateurs en l'occurrence l'HTB et le n-heptane à 40°C avec agitation et à 20°C avec agitation dans le cas des deux formulations étudiées.

On remarque que l'allure de toutes les courbes (figure V.3) est décroissante ce qui signifie que les pastilles ont subi une perte de masse qui peut être justifiée par la migration des différents additifs constituant les pastilles en PVC vers les différents milieux simulateurs.

La cinétique de diminution est bien plus prononcée à 40°C par rapport à celle à 20°C. Ce qui confirme que la température est un paramètre favorisant le transfert des additifs de l'emballage vers le milieu simulateur. Ces constatations sont valables pour les deux formulations et milieux simulateurs considérés.



**Figure V. 3. Influence de la température sur la variation de masse des éprouvettes F30 et F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute (HTB) et le n-heptane.**

### V.3. Effet de l'agitation :

La figure V.4 montre l'influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact pendant 12 jours avec les milieux simulateurs en l'occurrence l'HTB et le n-heptane à 20°C avec et sans agitation.

Il a été constaté d'une manière générale que le taux de variation de masse diminue sous l'effet de l'agitation, ceci est en partie dû au fait que l'agitation diminue l'épaisseur de la couche s'opposant au transfert de matière. En d'autres termes plus le milieu est agité meilleur sera le transfert des additifs vers le milieu simulateur, on remarque que l'écart entre les courbes (avec et sans agitation) n'est pas très important comparativement à ceux observés sur l'effet de la température.

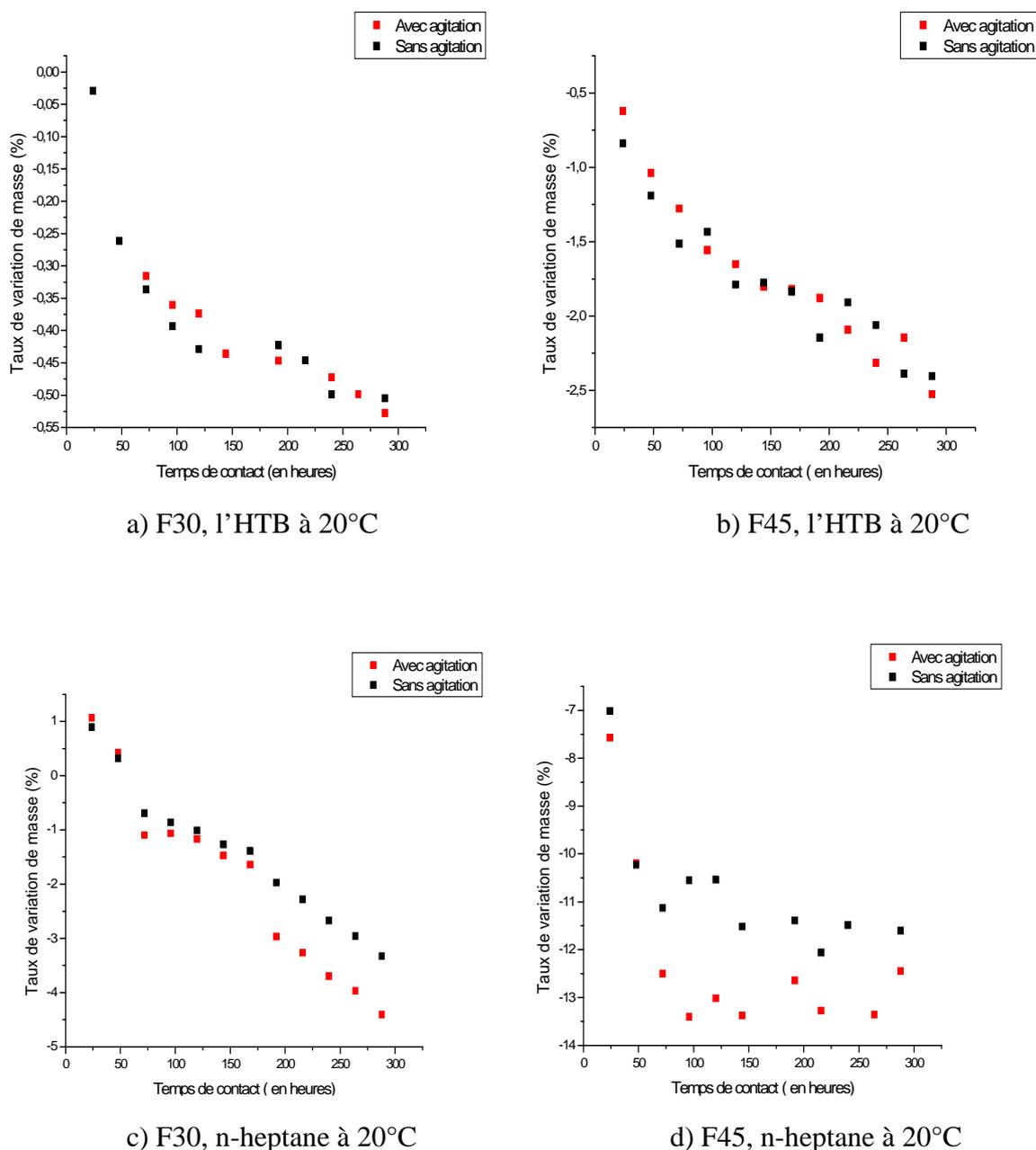


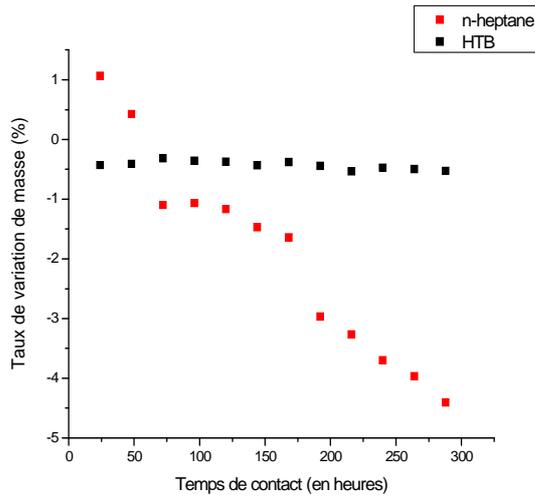
Figure V. 4. Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes F45 et F30 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute (HTB) et avec le n-heptane.

**V.4.Effet de la nature du milieu simulateur :**

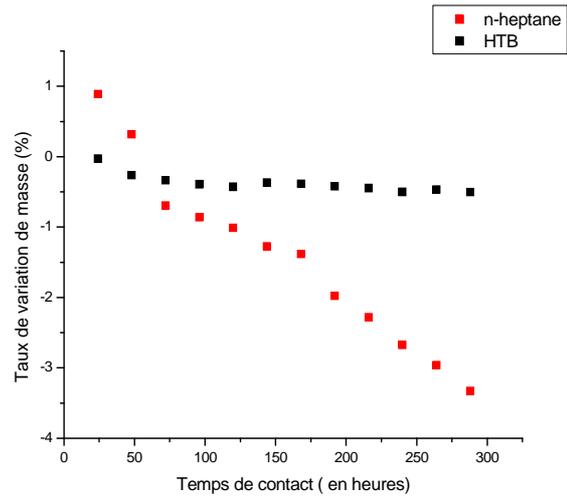
Les figures V.5 et V.6 montrent l'influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact pendant 12 jours avec les milieux simulateurs en l'occurrence l'HTB et le n-heptane à 40°C avec agitation et à 20°C avec et sans agitation.

En analysant ces figures on note que :

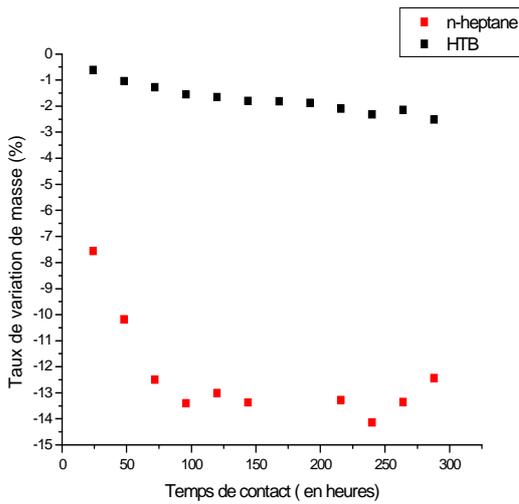
- Pour les mêmes conditions opératoires, c'est-à-dire température et formulation, le taux de variation de masse des éprouvettes F30 et 45 ayant été en contact avec le n-heptane est plus prononcé que celui des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute. Ceci peut se traduire par la forte affinité qu'ont les additifs pour le n-heptane qui est un solvant organique apolaire.



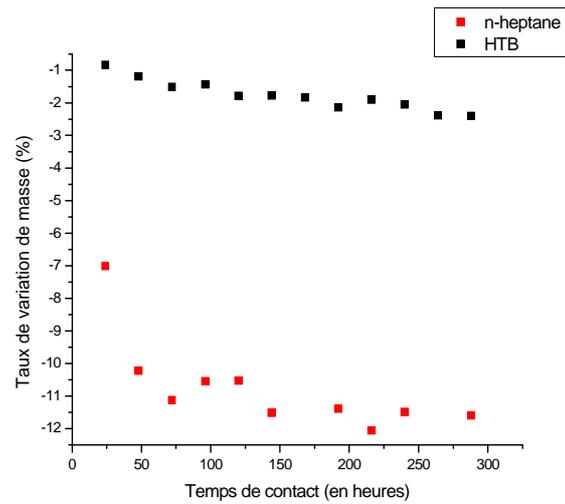
a) F30 à 20°C avec agitation



b) F30 à 20°C sans agitation



c) F45 à 20°C avec agitation



d) F45 à 20°C sans agitation

Figure V. 5. Influence de la nature du milieu simulateur sur la variation de masse des éprouvettes F30 et F45 à 20°C

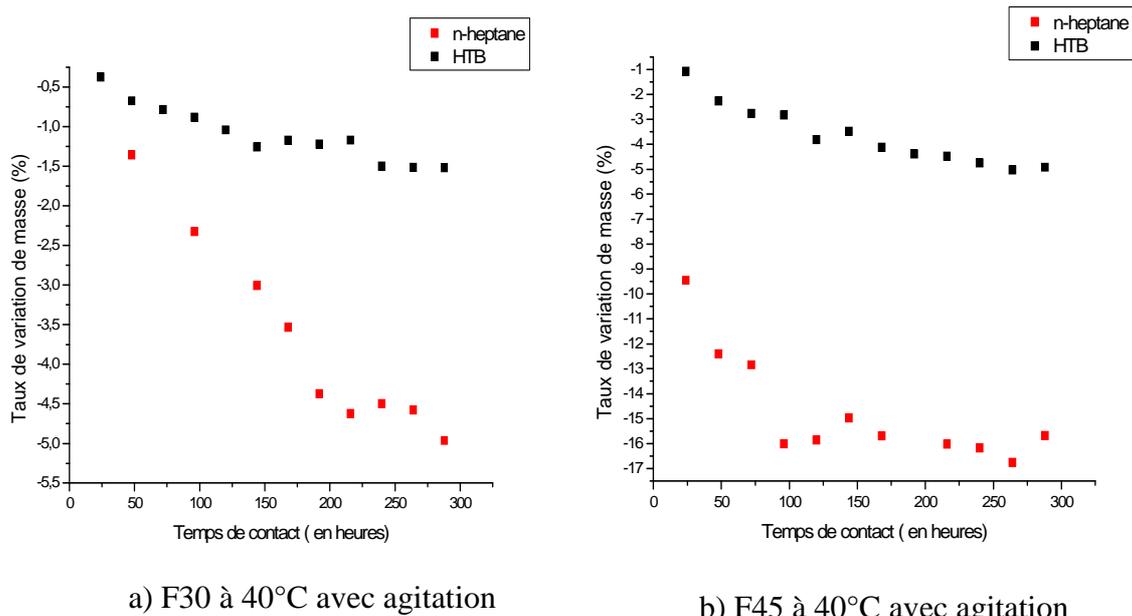


Figure V. 6. Influence de la nature du milieu simulateur sur la variation de masse des éprouvettes F30 et F45 à 40°C avec agitation

### V.5. Migration globale :

Afin de savoir si les résultats issus des essais de migration sont conformes aux normes, une estimation du taux de migration globale de tous les additifs a été effectuée. Les valeurs de la migration globale dans les différents milieux simulateurs sont données dans le tableau V.1 et V.2. Il en ressort que toutes les valeurs de migrations globales déterminées sont inférieures à 10 mg/dm<sup>2</sup>, ce qui veut dire que la migration est conforme aux normes et n'a pas affecté la qualité des simulateurs (aliments) utilisés.

Tableau V. 1. Valeurs de la migration globale des additifs ayant été au contact de l'HTB.

HTB Migration globale( mg/dm <sup>2</sup> )	20°C		40°C	
	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation
<b>F30</b>	0,15	0,13	0,41	/
<b>F45</b>	0,63	0,59	1,31	/

**Tableau V. 2. Valeurs de la migration globale des additifs ayant été au contact avec le n-heptane.**

n-heptane Migration globale( mg/dm <sup>2</sup> )	20°C		40°C	
	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation
<b>F30</b>	1,13	0,85	1,31	/
<b>F45</b>	3,70	3,33	4,55	/

**V.6. Conclusion :**

On peut conclure à travers cette étude que les taux de variation de masse les plus importants ont été observés dans le cas du n-heptane. Par ailleurs, ce sont les formulations fortement plastifiées qui ont donné les variations de masse relatives les plus élevées. D'autre part, les taux de migrations globales estimés sont inférieurs à la limite exigée par la réglementation (10 mg/dm<sup>2</sup>).

Nous pouvons donc conclure que tous les facteurs examinés ont une réelle influence sur le phénomène migratoire avec toute fois un effet relativement plus important de la température.

**Chapitre VI Application de la spectroscopie  
d'absorption atomique à l'étude de la migration**

## VI. Application de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) A l'étude de la migration des additifs :

### VI.1. Détermination de la teneur en métaux dans les additifs et les milieux simulateurs :

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.1:

**Tableau VI. 1. Teneurs des milieux simulateurs et des additifs utilisés en métaux.**

METAUX (mg/l)	[Ca]	[Mg]	[Zn ]
ADDITIFS + MILIEUX SIMULATEURS			
Huile de tournesol brute (HTB)	11,73	1,52	1,76
n-heptane	N.D	N.D	N.D
Huile de tournesol époxydée (HTE)	10,85	4,17	0,24
di-octyl-phtalate (DOP)	16,43	3,74	0,26
Stéarate de zinc	67,71	26,5	40,34
Stéarate de calcium	239,28	34,00	0,55
Acide stéarique	13,93	3,79	0,19
F45	27,98	2,05	14,98
F30	28,5	2,02	9,66

N.D : non détecté.

Les résultats du tableau VI.1 permettent de faire les observations suivantes :

- L'huile de tournesol époxydée (HTE), le di-octyl-phtalate (les deux additifs majoritaires dans les deux formulations plastifiées utilisées) ainsi que l'huile de tournesol brute (HTB), contiennent à des quantités différentes les trois métaux analysés. Ces teneurs peuvent être :

- D'origine naturelle ou liées aux processus d'extraction dans le cas de l'HTE et de l'HTB.
- Des processus de fabrication dans le cas du DOP.

- Quant aux autres additifs, la présence de métaux est liée à leur composition chimique (cas des stéarates de Zn et de Ca).
- Dans le cas du n-heptane, aucun élément n'a été détecté.

## VI.2. Détermination de la teneur en métaux dans les pastilles après les essais de migration

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments métalliques présents dans les formulations F30 et F45 ayant subi les essais de migration à 40 °C avec agitation et à 20°C avec et sans agitation au contact de l'huile de tournesol brute (HTB) et du n-heptane. L'étude a porté sur les échantillons prélevés au bout du 7<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jours. Les courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés sont données dans l'annexe 1.

- **Cas des essais à 40°C en contact avec le n-heptane :**

Les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes ayant été en contact avec n-heptane à 40°C avec agitation sont regroupées dans le tableau suivant VI.2 :

**Tableau VI. 2. Teneurs résiduelles en métaux des formulations F30 et F45 après différents temps de contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation.**

40°C	Teneurs en (mg/l) pour les essais avec agitation					
	F30			F45		
Temps en jours	[Ca]	[Mg]	[Zn ]	[Ca]	[Mg]	[Zn ]
PVC 0J	28,5	2,02	9,67	27,98	2,05	14,98
PVC 7J	/	1,53	/	27,80	1,22	/
PVC 11J	26,83	1,39	/	24,48	1,17	9,27

- **Cas des essais à 20°C en contact avec le n-heptane :**

Les tableaux VI.3 et VI.4 regroupent les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes F30 et F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 20°C avec et sans agitation.

**Tableau VI. 3. Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec le n-heptane à 20°C avec et sans agitation.**

20°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation F45					
	Essai avec agitation			Essai sans agitation		
Temps en jours	[Ca]	[Mg]	[Zn ]	[Ca]	[Mg]	[Zn ]
PVC 0J	27,98	2,05	14,98	27,98	2,05	14,98
PVC 7J	22,02	1,73	/	23,82	1,24	/
PVC 11J	20,83	1,23	/	21,52	1,07	/

**Tableau VI. 4. Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec le n-heptane à 20°C avec et sans agitation.**

20°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation F30					
	Essai avec agitation			Essai sans agitation		
Temps en jours	[Ca]	[Mg]	[Zn ]	[Ca]	[Mg]	[Zn ]
PVC 0J	28,5	2,02	9,66	28,5	2,02	9,66
PVC 7J	/	1,12	/	36,5	1,54	/
PVC 11J	27,93	0,69	/	32,83	1,23	/

- **Cas des essais à 20°C et à 40°C en contact avec HTB**

Les tableaux VI.5 et VI.6 regroupent les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes F30 et F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute (HTB) avec agitation à 20 °C et à 40°C.

**Tableau VI. 5. Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'HTB à 20°C et à 40°C avec agitation.**

Essai avec agitation	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F45</i>					
	40°C			20°C		
Temps en jours	[Ca]	[Mg]	[Zn ]	[Ca]	[Mg]	[Zn ]
PVC 0J	27,98	2,05	14,98	27,98	2,05	14,98
PVC 7J	36,82	1,54	73,49	25,24	1,64	46,27
PVC 11J	21,23	0,91	43,36	22,47	1,48	24,36

**Tableau VI. 6. Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec HTB à 20°C et à 40°C avec agitation**

Essai avec agitation	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F30</i>					
	40°C			20°C		
Temps en jours	[Ca]	[Mg]	[Zn ]	[Ca]	[Mg]	[Zn ]
PVC 0J	28,5	2,02	9,66	28,5	2,02	9,66
PVC 7J	33,51	1,54	50,08	35,32	1,62	43,36
PVC 11J	18,16	1,38	37,2	25,25	1,43	28,18

L'analyse des tableaux VI.2 à VI.4 permet de noter une diminution des teneurs en Ca et en en Zn en fonction du temps de contact des éprouvettes avec le n-heptane, ce qui montre qu'un phénomène de migration des additifs a eu lieu.

On observant les tableaux VI.5 à VI.6 nous constatons que les concentrations du calcium et du zinc ont augmenté, puis diminué en fonction du temps de contact des éprouvettes des deux formulations considérées avec l'HTB. Cette observation montre qu'il y'a eu en premier lieu une absorption du milieu simulateur par les éprouvettes en PVC puis un relargage, synonyme de migration d'une certaine quantité d'additifs de l'emballage vers le milieu simulateur. Par contre, la concentration du magnésium a diminué et ce pour les deux

formulations considérées et les milieux deux simulateurs, ce qui dénote une migration des additifs contenant cet élément HTE, DOP, stéarate de zinc et de calcium et l'acide stéarique)..

D'une manière générale, nous pouvons dire que les teneurs résiduelles en métaux mesurées pour les essais sans agitation sont supérieures à celles correspondant aux essais avec agitation, ce qui démontre une migration moindre par rapport aux essais avec agitation.

Enfin, nous constatons que les additifs présents dans l'emballage sont susceptibles de migrer d'une manière plus importante dans le n-heptane.

### **VI.3. Conclusion :**

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la migration des additifs a bien eu lieu dans le cas des deux formulations (F30, F45) ayant été au contact des deux milieux simulateurs utilisés et soumises à différentes conditions expérimentales (40°C avec agitation, 20°C avec et sans agitation). Ainsi, les résultats de la SAA viennent confirmer ceux obtenus par la variation de masse.

**Chapitre VII:**  
**Caractérisation de la migration par**  
**spectroscopie infrarouge à transformée de**  
**Fourier**

## VII. Caractérisation de la migration par spectroscopie infrarouge FTIR :

Dans ce chapitre, nous aborderons l'étude des interactions entre les éprouvettes en PVC et les milieux simulateurs en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

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

### VII.1. Spectres des différents produits utilisés :

#### VII.1.1. Polychlorure de vinyle (PVC) :

La figure VII.1 représente le spectre infrarouge du PVC déterminé expérimentalement et le tableau VII.1 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [50].

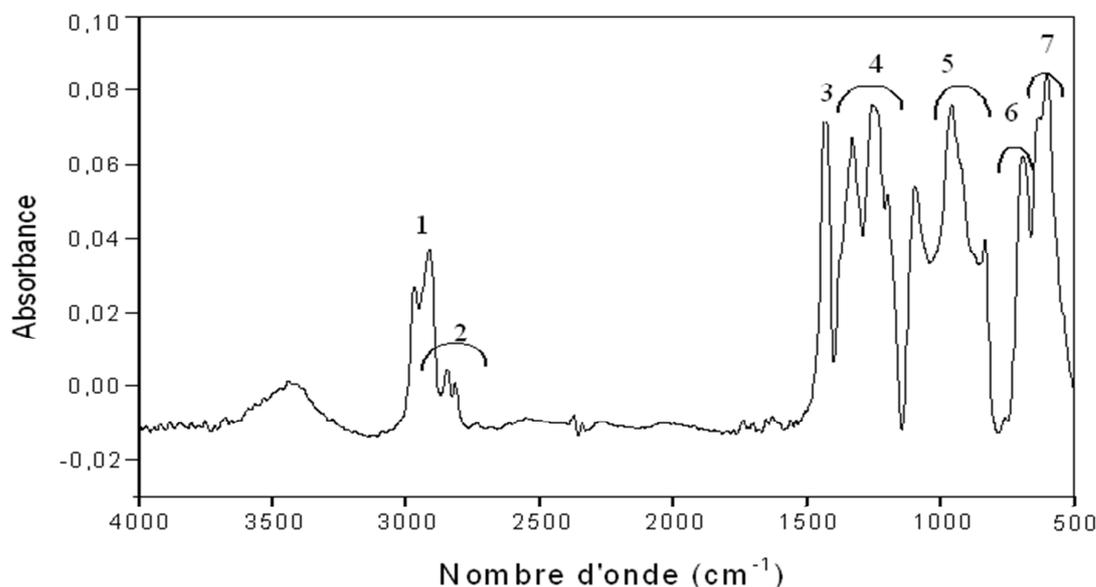


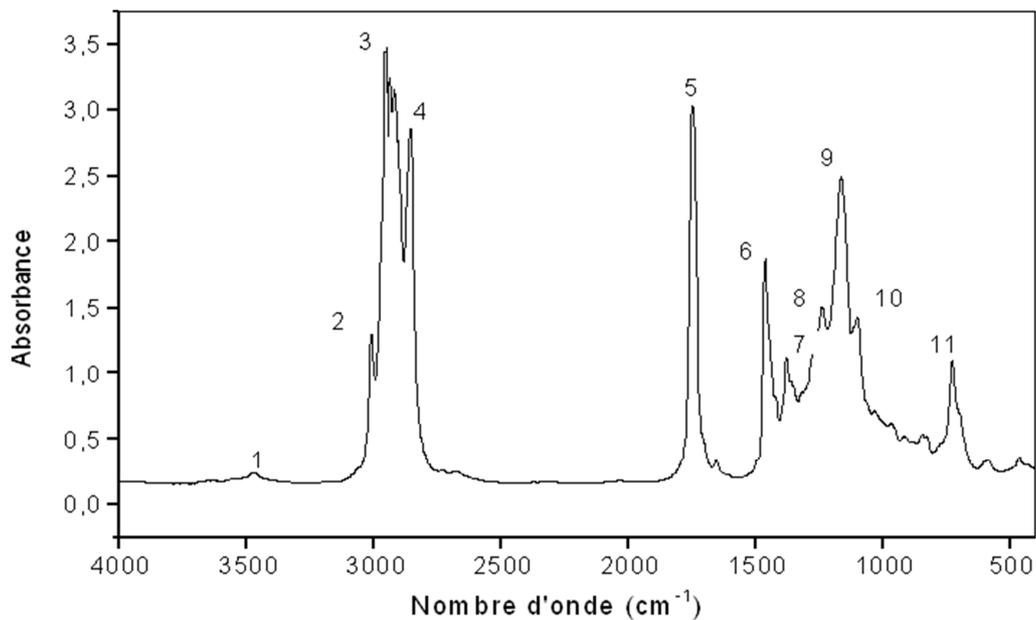
Figure VII. 1. Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC).

Tableau VII. 1. Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [50,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation des – CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH <sub>2</sub>
3	1434	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

### VII.1.2. L'huile de tournesol époxydée :

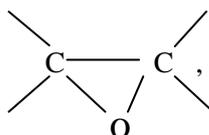
Le spectre infrarouge représenté sur la figure VII.2 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée (HTE) utilisée dans cette étude et déterminé expérimentalement. Ces bandes sont résumées dans le tableau VII.2 en nous basant sur les données de la littérature [50,55].



**Figure VII. 2. Spectre infrarouge de l'HTE.**

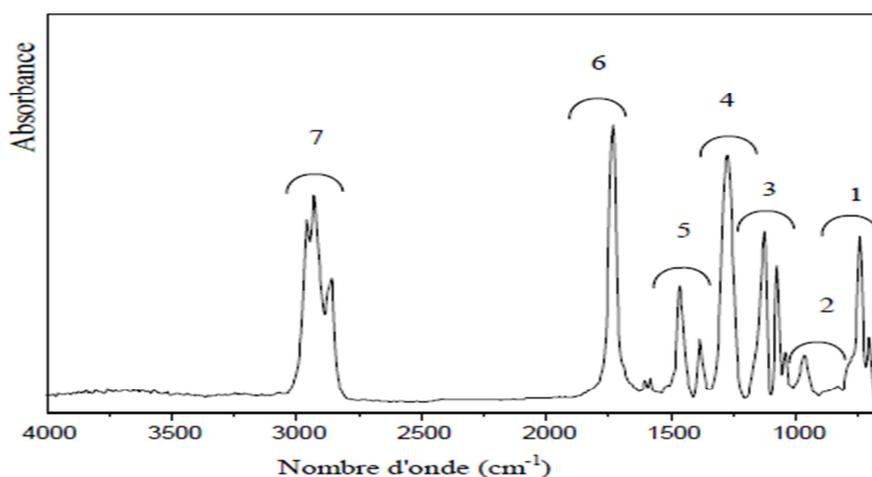
**Tableau VII. 2 . Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée [50,55].**

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1725	C = O (ester)
6	1460	-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	729	, (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis).



### VII.1.3. Le plastifiant :

La figure VII.3 représente le spectre infrarouge du plastifiant effectué expérimentalement (di-octyl-phthalate DOP) et le tableau VII.3 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [50,55].



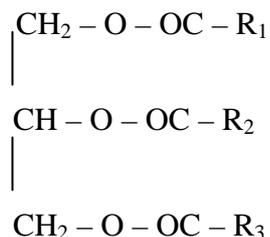
**Figure VII. 3. Groupements fonctionnels caractéristiques du DOP.**

**Tableau VII. 3. Groupements fonctionnels caractéristiques du DOP [50,55].**

N <sup>o</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
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	1729	Vibration C=O
7	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H

#### VII.1.4. L'huile de tournesol brute (HTB)

Avant de donner le spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB) et son interprétation, il est utile de donner sa formule semi – développée qui est la suivante [9] :



Ou R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont des chaînes d'acides gras insaturés.

L'époxydation consiste à transformer l'insaturation de l'huile de tournesol brute en époxyde. Ainsi, la différence entre l'HTB et l'HTE réside dans la présence des groupements époxydes dans cette dernière. Le taux d'époxydation est évalué par l'indice d'oxygène en %. Dans notre cas il est de 6,2% [10].

La figure VII.4 représente le spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB) déterminé expérimentalement et qui est utilisée comme milieu simulateur. Les bandes identifiées sont regroupées dans le tableau VII.4.

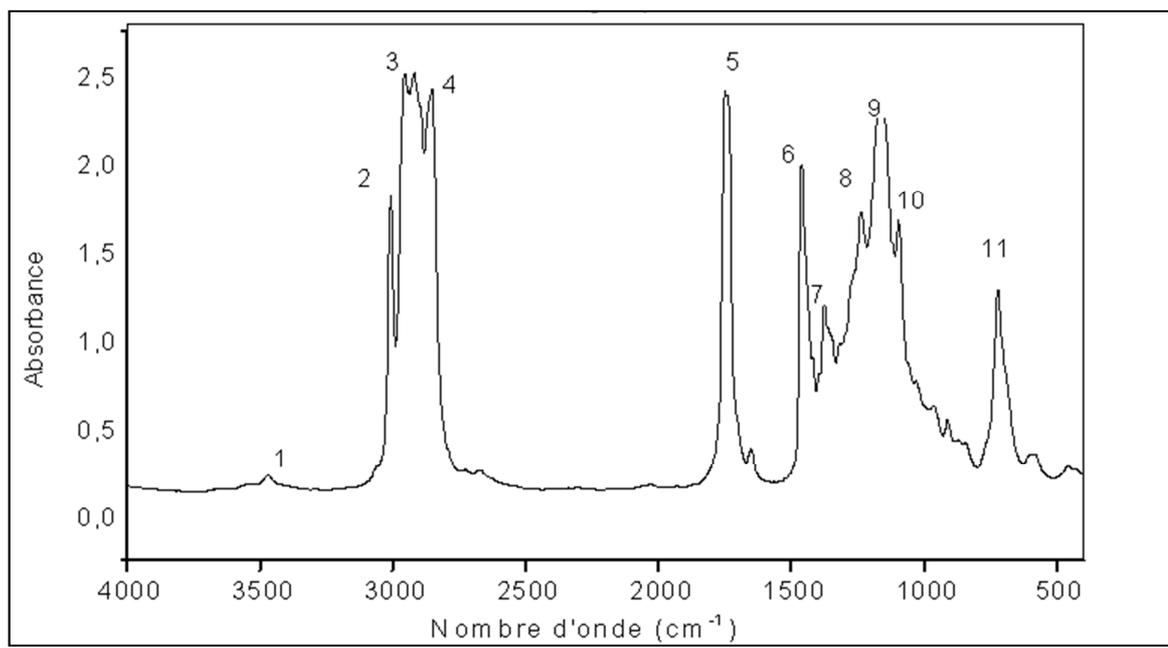


Figure VII. 4. Spectre infrarouge de l'HTB.

Tableau VII. 4. Groupements fonctionnels caractéristiques de l'HTB [50,53].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe fonctionnel
1	3468	- C = O (ester)
2	3009	= C - H (Cis)
3	2920	- C - H (CH <sub>2</sub> )
4	2853	- C - H (CH <sub>2</sub> )
5	1725	- C = O (ester)
6	1461	- C - H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
7	1376	- C - H (CH <sub>3</sub> )
8	1238	- C - O, - C H <sub>2</sub> -
9	1159	- C - O, - C H <sub>2</sub> -
10	1100	- C - O
11	729	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -, HC = CH - (Cis)

En comparant les deux spectres infrarouges de l'HTE (figure VII.2) et l'HTB (figure VII.4) ainsi que leurs tableaux respectifs d'identification des bandes, on remarque que toutes les bandes présentes dans l'HTE sont présentes aussi dans le témoin (HTB).

### VII.1.5. Le n-heptane :

La figure VII.5 illustre le spectre infrarouge du n-heptane déterminé expérimentalement et le tableau VII.5 regroupe les principales bandes caractéristiques [50,55].

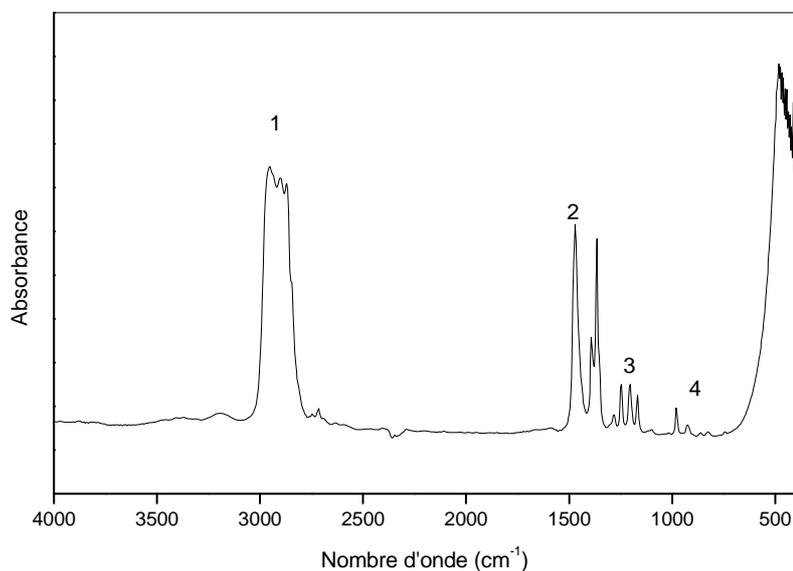


Figure VII. 5. Spectre infrarouge du n-heptane.

Tableau VII. 5. Groupements fonctionnels caractéristiques du n-heptane [50,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment fonctionnel
1	2920	- C - H (CH <sub>2</sub> )
2	1461	- C - H (CH <sub>3</sub> )
3	1238	- C H <sub>2</sub> -
4	729	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -

## VII.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides :

Les figures VII.6 à VII.12 illustrent respectivement la superposition des spectres des éprouvettes F30 et F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute (HTB) et le n-heptane à 40°C avec agitation et à 20°C avec et sans agitation.

A partir de ces superpositions, nous constatons que les bandes caractéristiques localisées à 1725 cm<sup>-1</sup> (  ) et 1461 cm<sup>-1</sup> (  ) évoluent dans le temps c'est-à-dire que leur intensité diminue en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur.

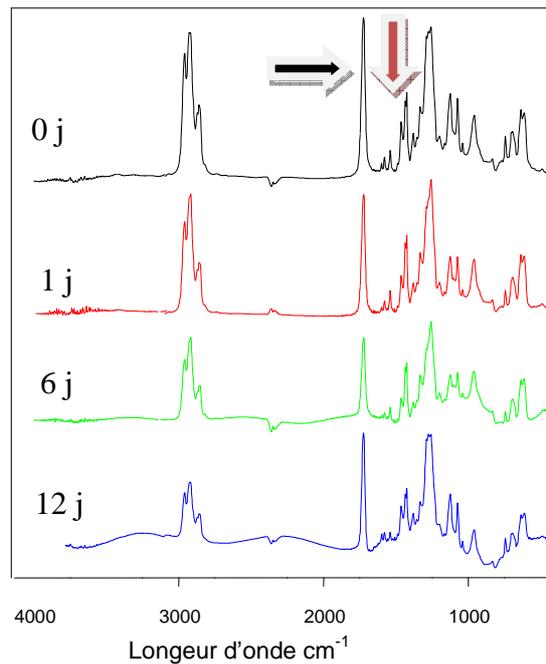


Figure VII. 6. Spectres infrarouges des éprouvettes F30 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation.

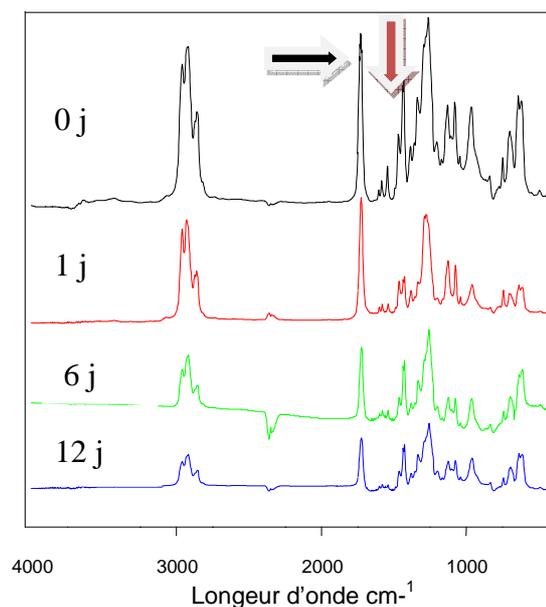
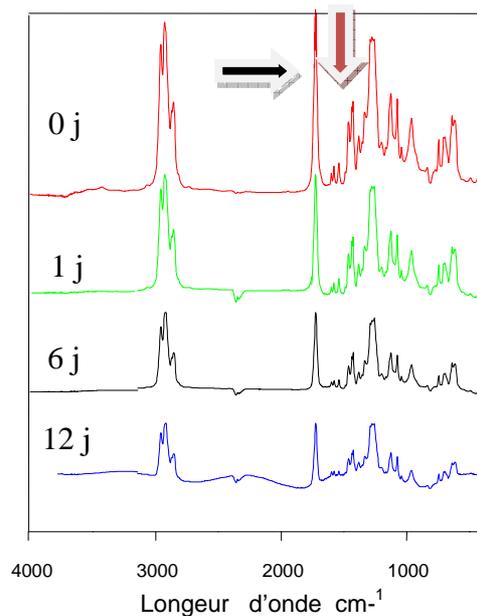
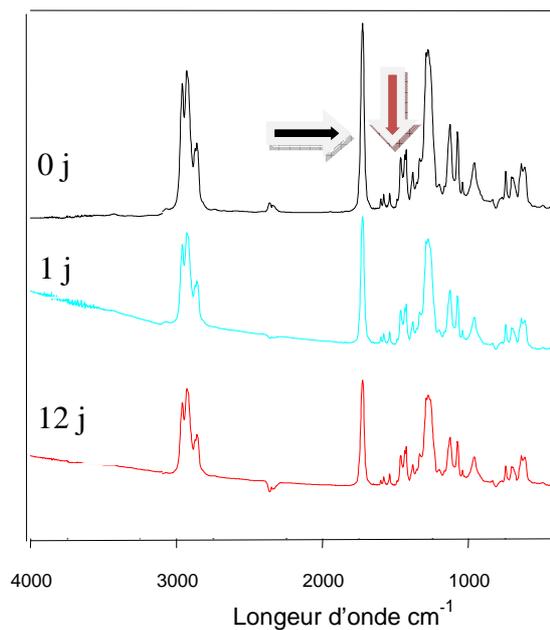


Figure VII. 7. Spectres infrarouges des éprouvettes F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation.



**Figure VII. 8. Spectres infrarouges des éprouvettes F30 ayant été en contact avec l'HTB à 40°C avec agitation.**



**Figure VII. 9. Spectres infrarouges des éprouvettes F45 ayant été en contact avec l'HTB à 40°C avec agitation.**

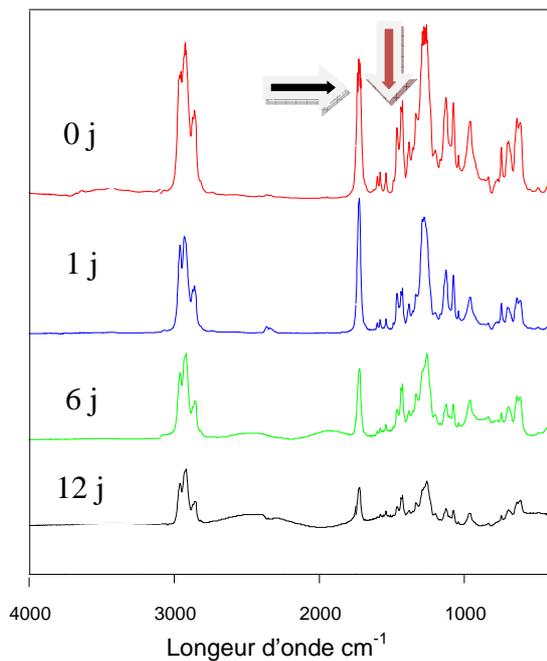


Figure VII. 10. Spectres infrarouges des éprouvettes F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 20°C avec agitation.

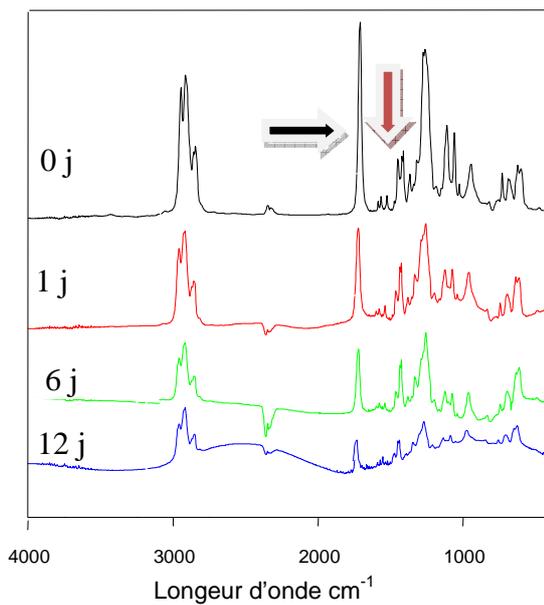
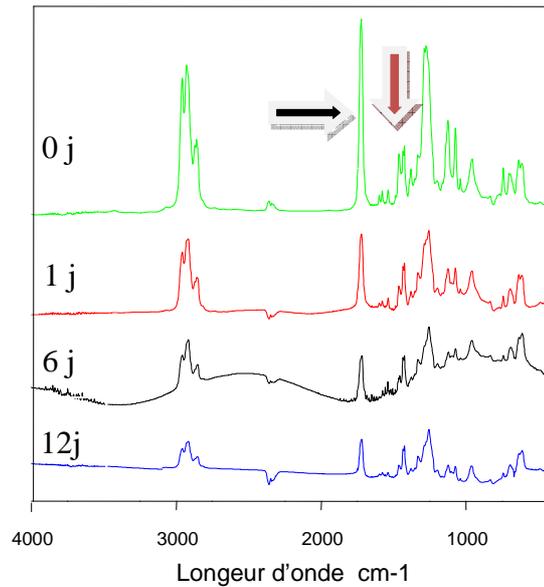


Figure VII. 11. Spectres infrarouges des éprouvettes F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 20°C sans agitation.



**Figure VII. 12. Spectres infrarouges des éprouvettes F45 ayant été en contact avec l'HTB à 20°C sans agitation.**

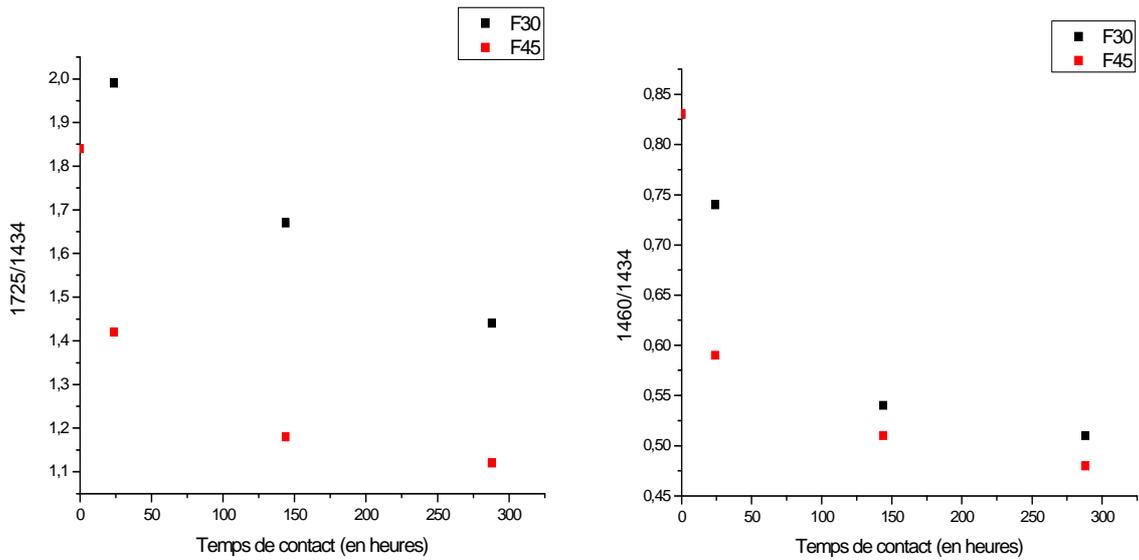
### **VII.3. Estimation semi-quantitative du phénomène migratoire :**

Sachant que la bande à  $1432\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC à une intensité stable [52], une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents est effectuée en calculant les rapports d'absorbances suivants en fonction du temps :

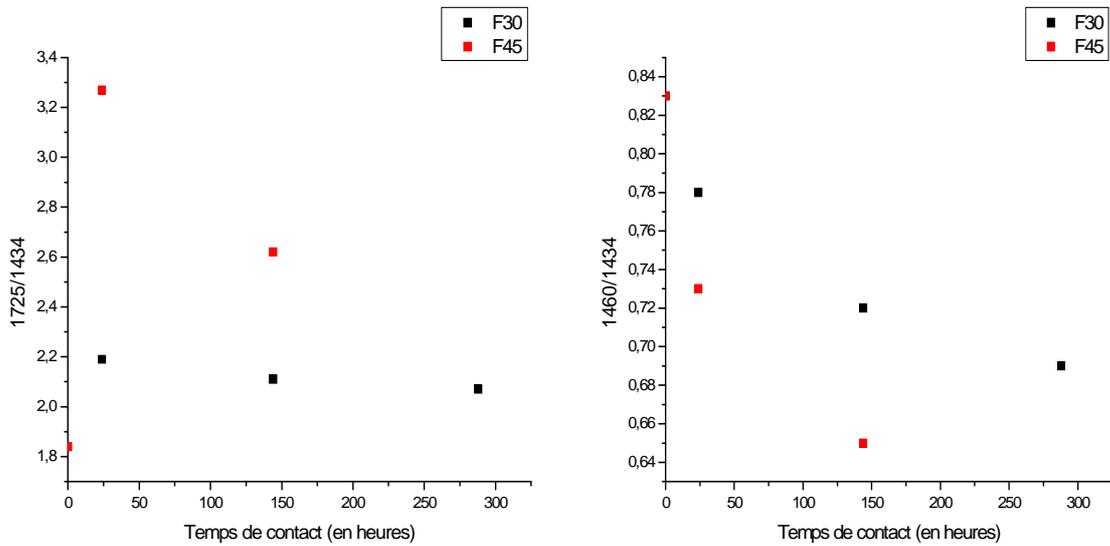
- $A_{1725}/A_{1432}$  : migration de l'HTE et du DOP
- $A_{1460}/A_{1432}$  : migration du DOP et de l'HTE

Les figures VII.13 à VII.17 illustrent les variations des rapports d'absorbances des formulations considérées en fonction du temps de contact lors des essais de migration dans les deux milieux simulateurs. Elles illustrent l'influence du milieu simulateur et la concentration initiale du plastifiant sur le phénomène de migration.

On remarque que dans pratiquement tous les cas étudiés, les rapports d'absorbances ont augmenté dès le premier jour de contact puis ont progressivement diminué. Ceci montre qu'il y'a eu en premier lieu une pénétration du milieu simulateur dans les éprouvettes en PVC, ce qui a eu pour effet l'activation de la migration des additifs.



**Figure VII. 13. Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact en heure des formulations F30 et F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation.**



**Figure VII. 14. Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact en heure des formulations F30 et F45 ayant été en contact avec l'HTB à 40°C avec agitation.**

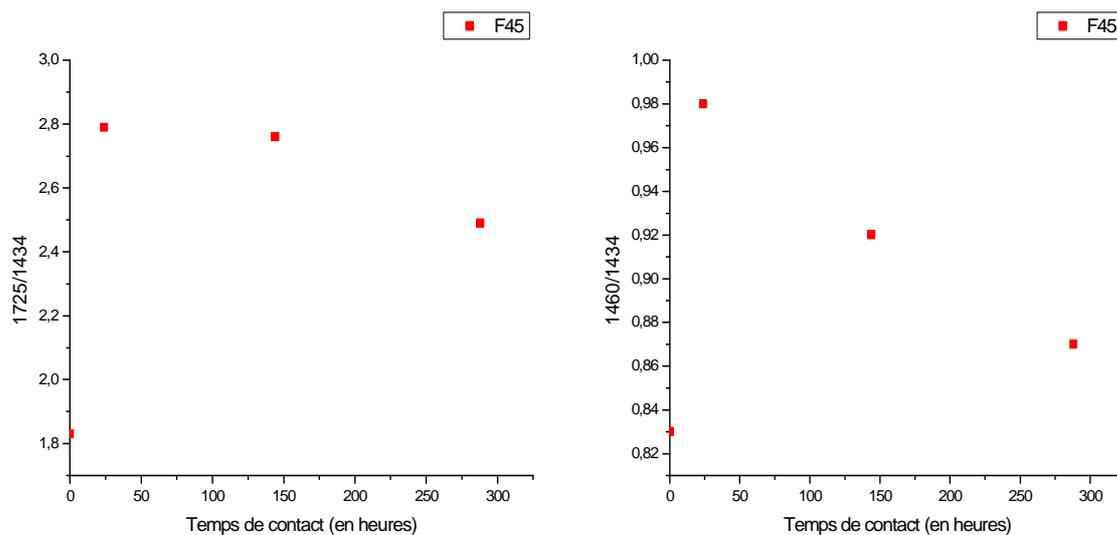


Figure VII. 15. Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact en heure des formulations F45 ayant été en contact avec l'HTB à 20°C sans agitation.

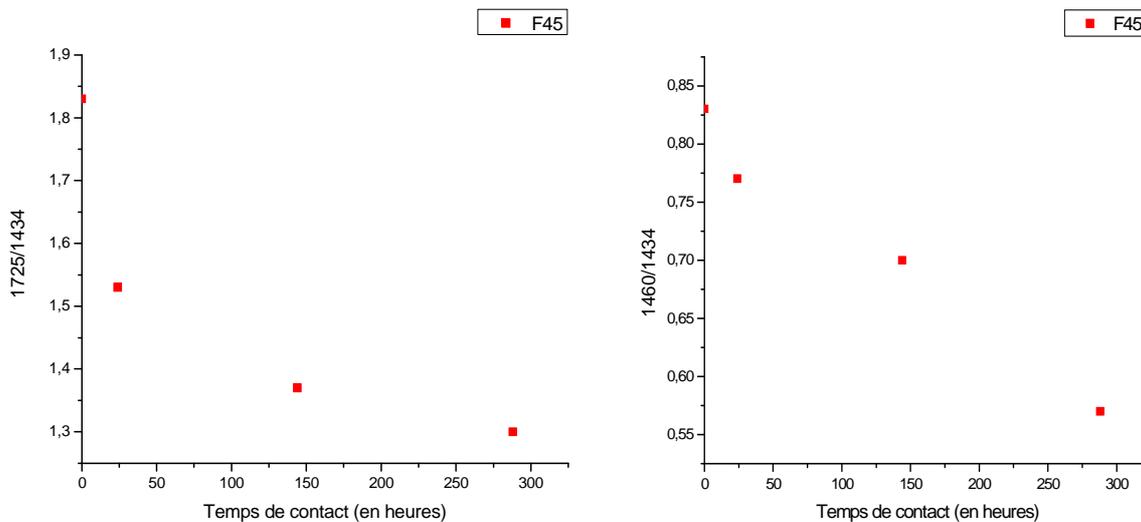
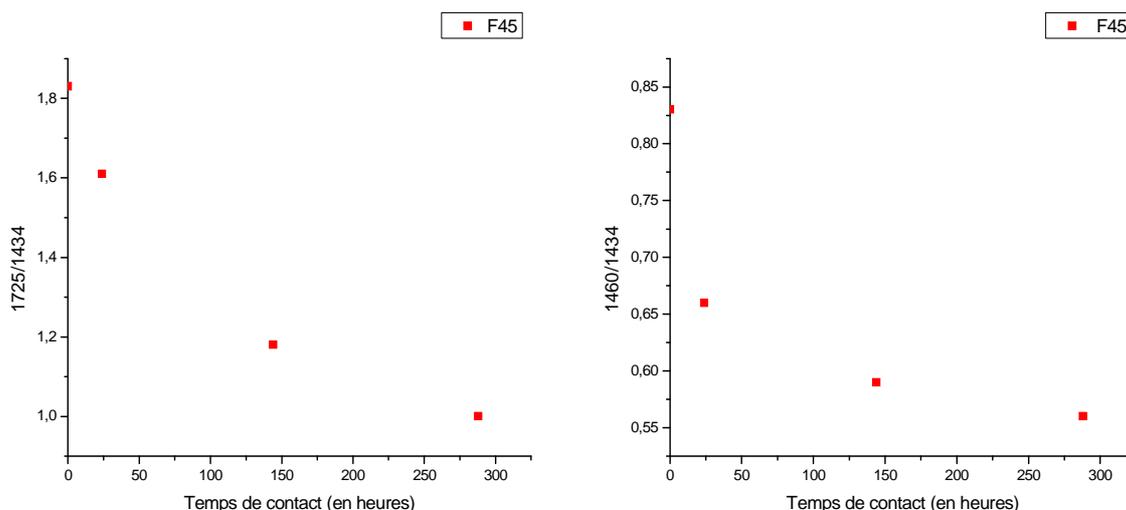


Figure VII. 16. Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact en heure des formulations F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 20°C avec agitation.

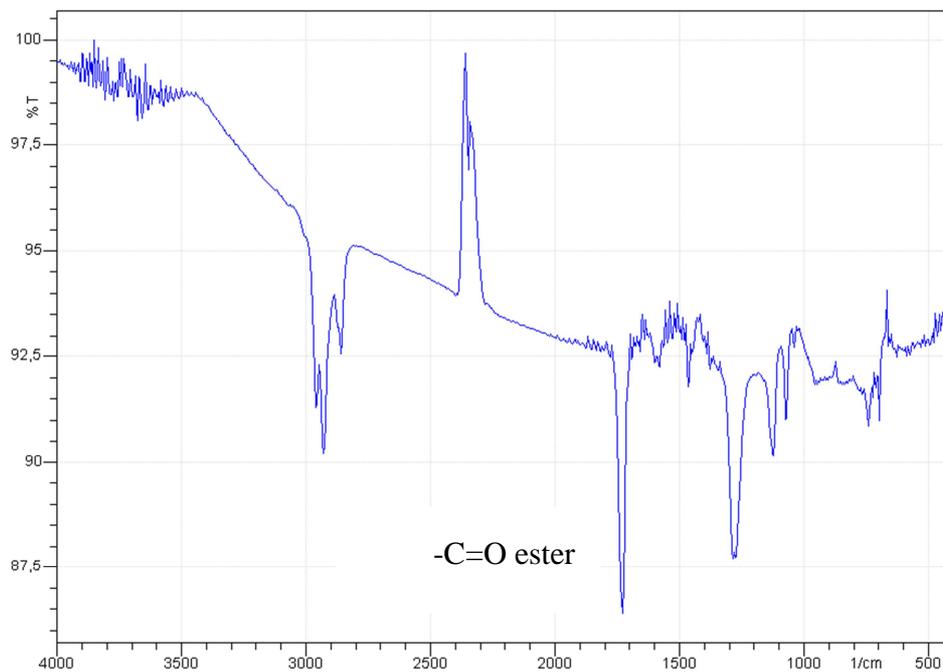


**Figure VII. 17. Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact en heure des formulations F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 20°C sans agitation.**

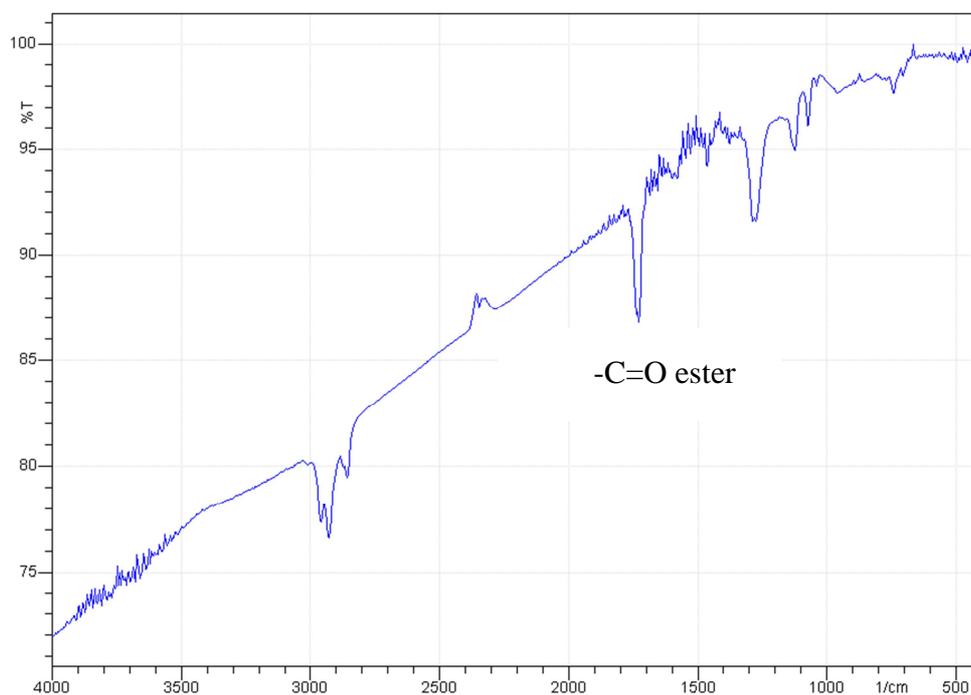
#### **VII.4. Etude du phénomène de migration à partir des milieux simulateurs liquides :**

Il a été constaté que la mise en évidence des phénomènes migratoires à partir des spectres des milieux simulateurs est souvent difficile à cause de la similitude des spectres des additifs et des milieux simulateurs [44]. Cette constatation est valable pour l'huile de tournesol brute qui contient une bande ester ( $1725 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ ) similaire à celle du DOP et de l'HTE.

Par contre nous avons constaté l'apparition de la bande caractéristique des esters de l'HTE et du DOP dans tous les échantillons de n-heptane analysés après contact avec les différentes formulations (F30, F45). Les apparitions sont illustrées dans les figures VII.18 à VII.21 montrant qu'il y'a eu migration de l'HTE et du DOP du film en PVC vers le milieu simulateur, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans la partie précédente.



**Figure VII. 18. Apparition de la bande ester dans le n-heptane ayant été en contact avec l'éprouvette F45 à 20°C avec agitation après un temps de contact de 12 jours.**



**Figure VII. 19. Apparition de la bande ester dans le n-heptane ayant été en contact avec l'éprouvette F45 à 40°C avec agitation après un temps de contact de 9 jours.**

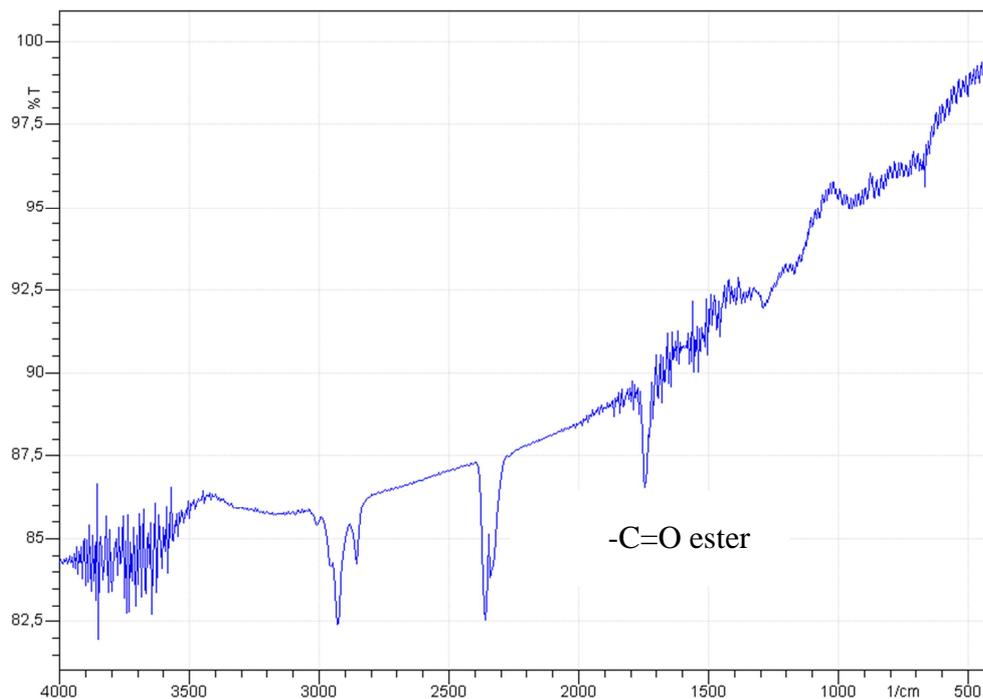


Figure VII. 20. Apparition de la bande ester dans le n-heptane ayant été en contact avec l'éprouvette F30 à 20°C avec agitation après un temps de contact de 4 jours.

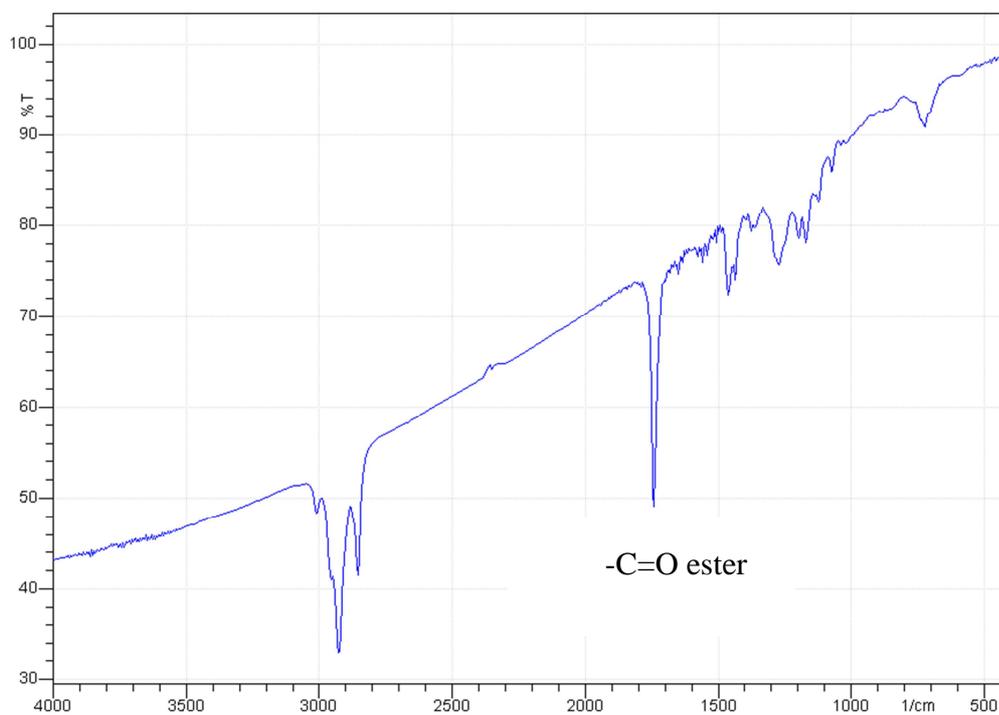


Figure VII. 21. Apparition de la bande ester dans le n-heptane ayant été en contact avec l'éprouvette F30 à 40°C avec agitation après un temps de contact de 11 jours.

#### **VII.4. Conclusion :**

Les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge, malgré des fluctuations liées au bruit de fond, ont explicité la migration des additifs contenus dans les pastilles étudiées vers les milieux simulateurs, et cela, pour les deux formulations (F30 et F45) et dans les deux milieux simulateurs considérés.

Ainsi, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'étude de la variation de masse et par la SAA.

**Chapitre VIII :**  
**Caractérisation de la migration par**  
**chromatographie en phase gazeuse**

## VIII. Caractérisation de la migration par CPG :

Dans le présent chapitre, le phénomène de migration spécifique de l'HTE et du DOP a été abordé en utilisant la chromatographie en phase gazeuse.

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

### VIII.1. Caractérisation des additifs :

L'HTE est un stabilisant qui a une structure complexe puisqu'il est obtenu à partir de l'époxydation de l'huile de tournesol brute, qui est elle-même un mélange de triglycérides d'acides gras, de plus cette dernière étant un produit naturel, sa composition varie aussi bien selon sa provenance que selon son lot.

Ces triglycérides sont des triesters d'acides gras naturels du glycérol.

La figure VIII.1 représente les principaux esters contenus dans l'huile de tournesol époxydée, à savoir :

- Acide palmitique (P), C<sub>16:0</sub> saturé. CH<sub>3</sub> — (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> — COOH

- Acide oléique (O), C<sub>18:1</sub> une double liaison :



- Acide linoléique (L), C<sub>18:2</sub> deux double Liaison.



L'identification de chaque acide gras a nécessité l'utilisation d'étalons propres à chacun d'entre eux.

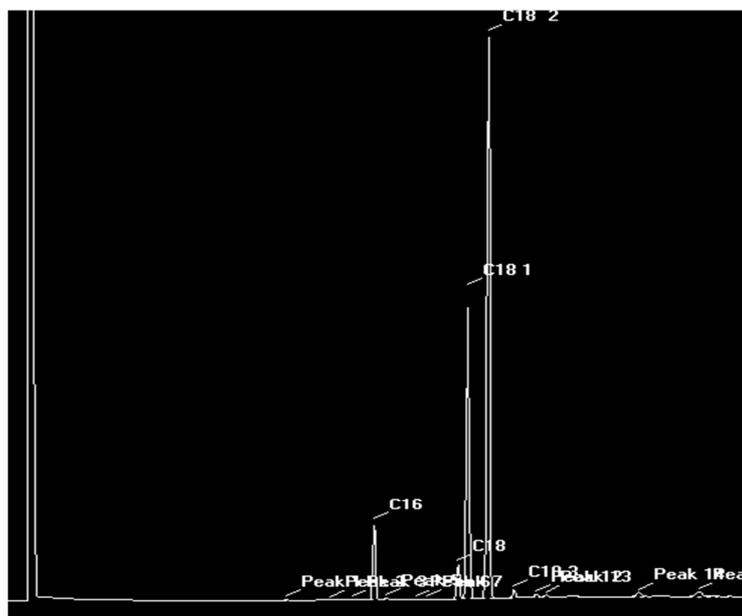


Figure VIII. 1. Chromatogramme de l'huile de tournesol brute (HTB).

Le tableau VIII.1 illustre le temps de rétention de chaque acide gras.

**Tableau VIII. 1. Temps de rétention des différents acides gras contenus dans l'HTB.**

Acides gras	Temps de rétention (en minute)
Acide palmitique C <sub>16:0</sub>	16,27
Acide oléique C <sub>18:1</sub>	20,43
Acide linoléique C <sub>18:2</sub>	21,36

Le tableau VIII.2 précise la composition des différents acides gras constituant l'huile de tournesol d'après la norme algérienne [56].

**Tableau VIII. 2. Composition des différents acides gras constituant l'huile de tournesol epoxydée d'après la norme algérienne [56]**

Nom courant des acides (Abréviations)	Nomenclature IUPAC des acides	Masse moléculaire (g/mol)	Nombre d'insaturations	Teneur (%)
Palmitique (P)	Hexadécanoïque (C16:0)	256.4	0	5-7
Oléique (O)	9-Octadécénoïque (C18 :1)	282.5	1	15-25
Linoléique (L)	9,12-Octadécadiénoïque (C18 :2)	280.4	2	62-70

On présentera dans ce qui suit (figures VIII.2 et VIII.3 et tableaux VIII.3 et VIII.4) les profils chromatographiques de l'HTE et du DOP afin de déterminer la composition chimique de chaque additif avec temps de rétention du solvant et des autres composés.

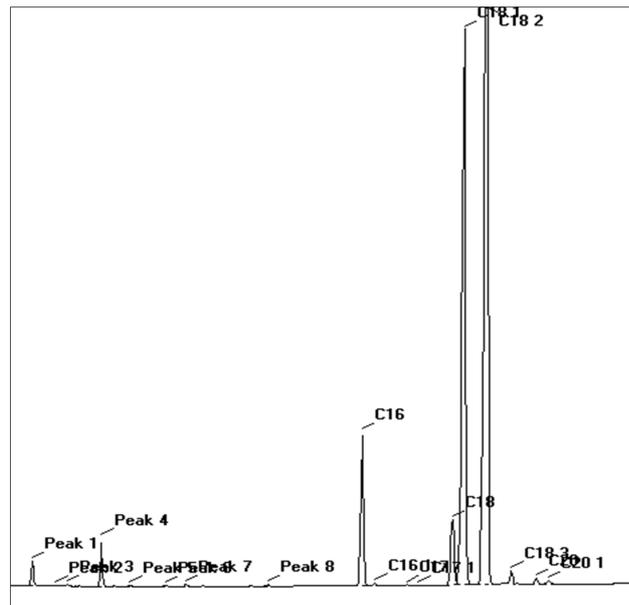


Figure VIII. 2. Chromatogramme de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau VIII. 3. Temps de rétention des différents acides gras contenus dans l'HTE.

Acides gras	Temps de rétention (en minutes)
Acide palmitique C <sub>16:0</sub>	16,88
Acide oléique C <sub>18:1</sub>	21,17
Acide linoléique C <sub>18:2</sub>	22,05

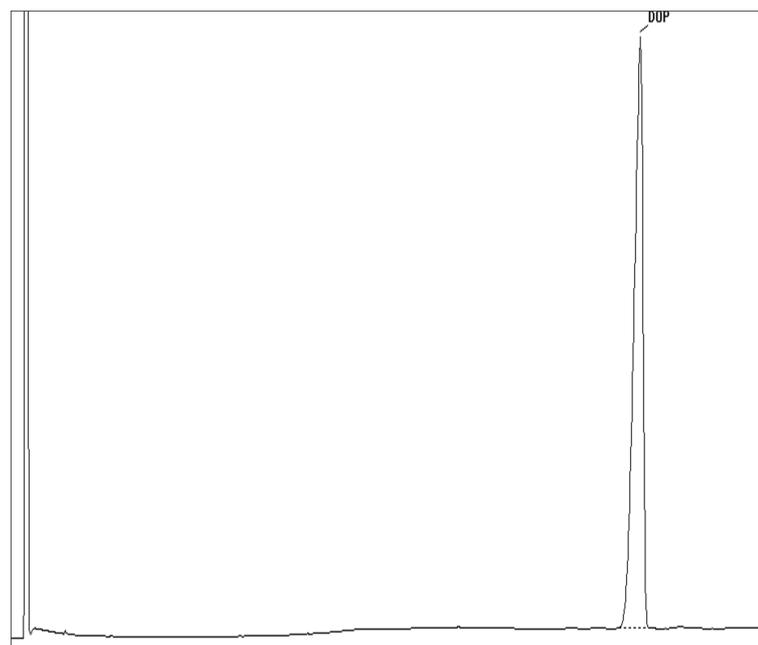


Figure VIII. 3. Chromatogramme du dioctyl phtalate (DOP).

**Tableau VIII. 4. Temps de rétention du DOP.**

Composé	Temps de rétention (en minutes)
DOP	43

En comparant les figures VIII.1 et VIII.2 représentant les profils de l'HTB et de l'HTE respectivement, on remarque que l'effet de l'époxydation s'est manifesté surtout au niveau des acides gras comportant des doubles liaisons, le C<sub>18:1</sub> et C<sub>18:2</sub> sont les plus touchés. Le tableau VIII.5 donne les compositions en acides gras de l'HTB et de l'HTE déterminées expérimentalement.

Le calcul du pourcentage de chaque acide gras a été effectué en appliquant la formule suivante:

$$\% X = (\text{Aire X} * 100) / (\text{aire totale})$$

**Tableau VIII. 5. Comparaison des compositions en acides gras de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de tournesol brute déterminées expérimentalement.**

Composition de l'huile de tournesol brute		→	Composition de l'huile de tournesol époxydée	
Acides Gras	Pourcentage		Acides Gras	Pourcentage
Acide Palmitique C <sub>16:0</sub>	6,79 %		Acide Palmitique C <sub>16:0</sub>	7,37 %
Acide Oléique C <sub>18:1</sub>	29 %		Acide Oléique C <sub>18:1</sub>	33,23 %
Acide Linoléique C <sub>18:2</sub>	52,40 %		Acide Linoléique C <sub>18:2</sub>	47,48 %

La figure VIII.3 révèle l'existence d'un seul pic déterminé à 43 mn dans le cas du dioctyl phtalate (DOP). Comme ce temps de rétention diffère de celui des acides gras contenus dans l'huile de tournesol brute (HTB) (pour chaque acide gras le composant), la détermination de la concentration du DOP dans le n-heptane et l'HTB est donc possible.

Les figures VIII.1 et VIII.2 représentant les profils de l'HTB et l'HTE respectivement montrent l'existence de 3 pics d'acides gras de surfaces différentes pour chaque profil et présentant des temps de rétention très proches.

De ce fait, la séparation et donc le suivi de chaque acide gras est très délicat voir impossible; d'où la difficulté de suivre la migration de l'HTE dans l'huile de tournesol brute (HTB) par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Par contre, nous pouvons aisément suivre la migration de l'huile de tournesol époxydée dans le n-heptane.

Cette technique serait, en revanche, tout à fait adaptée à la détermination de la migration du DOP dans l'HTB et le n-heptane.

## VIII.2. Etude de la migration des additifs :

### VIII.2.1. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation :

La figure VIII.4 illustre le chromatogramme du n-heptane ayant été en contact avec des éprouvettes F45 pendant 12 j à 40°C avec agitation.

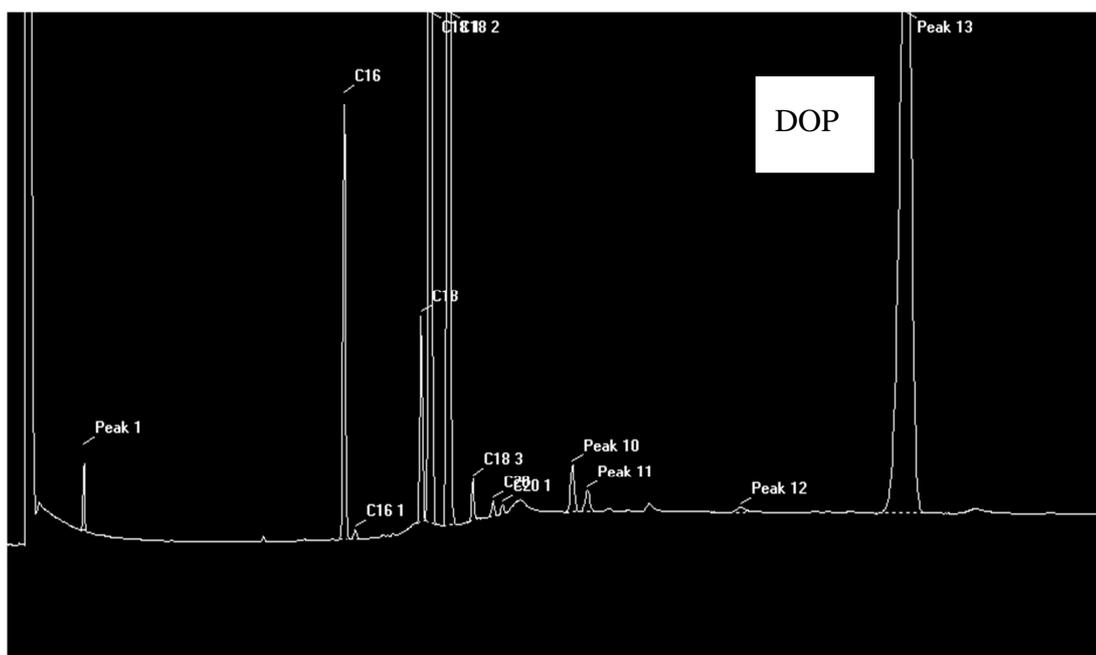


Figure VIII. 4. Chromatogramme du n-heptane ayant été en contact avec des éprouvettes F45 à 40°C avec agitation pendant 12j.

D'après la figure VIII.4, nous remarquons l'apparition de nouveaux pics dans le chromatogramme du n-heptane. Après comparaison avec les temps de rétention des standards, nous pouvons avancer qu'il s'agit du DOP (pic 13) et des acides gras contenus dans l'huile de tournesol époxydée (HTE). Cette constatation confirme que la migration des additifs, à savoir l'HTE et le DOP, a bien eu lieu.

### VIII.2.2. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute à 40°C avec agitation :

La figure VIII.5 illustre le chromatogramme de l'HTB ayant été en contact avec des éprouvettes F45 pendant 12 j à 40°C avec agitation.

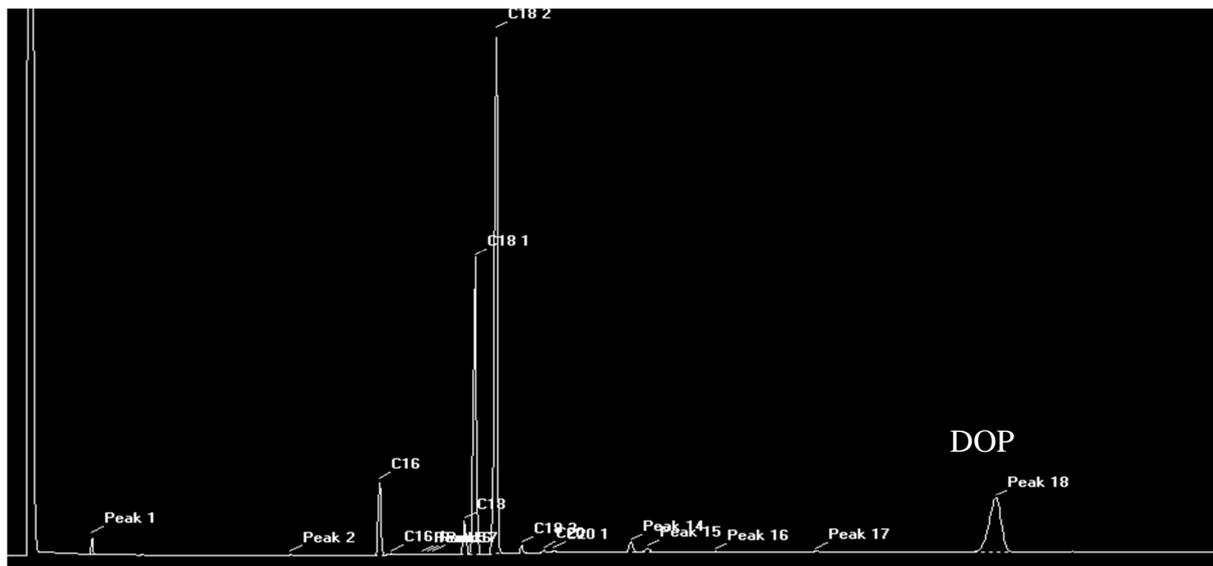


Figure VIII. 5. Chromatogramme de l'HTB ayant été en contact avec des éprouvettes F45 à 40°C avec agitation pendant 12j.

Comme dit précédemment, il est difficile de caractériser la migration de l'huile de tournesol époxydée dans l'huile de tournesol brute. Nous nous focaliserons sur celle du dioctyl phtalate.

D'après la figure VIII.5 nous constatons l'apparition d'un nouveau pic dans le chromatogramme de l'HTB. Après comparaison avec les temps de rétentions des standards, nous pouvons avancer qu'il s'agit du DOP (pic 18). Cette constatation confirme que la migration des additifs, à savoir le DOP, a bien eu lieu.

### VIII.3. Conclusion :

Les résultats obtenus par la chromatographie en phase gazeuse ont permis d'explicitier la migration des additifs contenus dans les pastilles étudiées vers les milieux simulateurs.

Ainsi, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'étude de la variation de masse, par la SAA et par le FTIR.

## **Chapitre IX :**

### **Caractérisation de la migration par chromatographie en phase liquide**

Dans le présent chapitre, la migration des additifs a été abordée par chromatographie en phase liquide.

Cette méthode présente l'avantage d'être plus précise et plus rapide que la chromatographie en phase gazeuse.

Nous avons encore une fois cherché les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (HTE et DOP) en nous basant sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique choisi.

### IX.1. Caractérisation des additifs :

Dans cette partie de l'étude, nous nous focaliserons sur l'étude de la migration du dioctyl phtalate. Ceci est dû au fait que l'injection de l'étalon de l'huile de tournesol époxydée risqué de boucher la colonne chromatographique et donc l'endommager.

Etant le solvant d'extraction, l'éther de pétrole a été injecté afin de déterminer son temps de rétention. Le chromatogramme est illustré par la figure IX.1.

Le chromatogramme du DOP est illustré dans la figure IX.2.

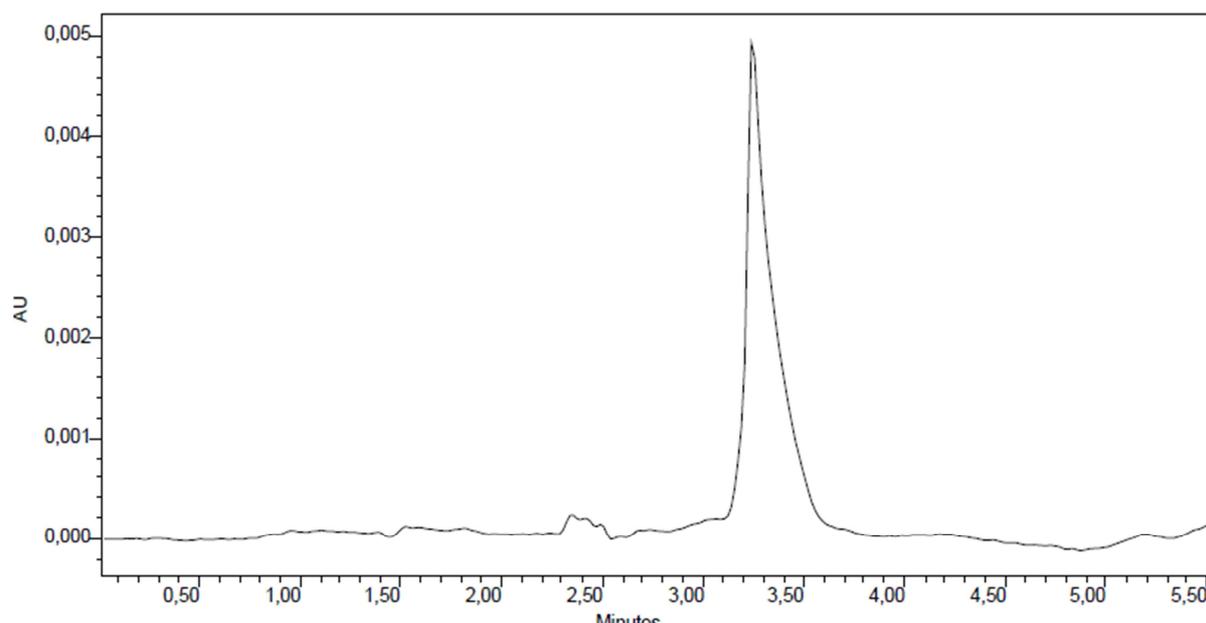
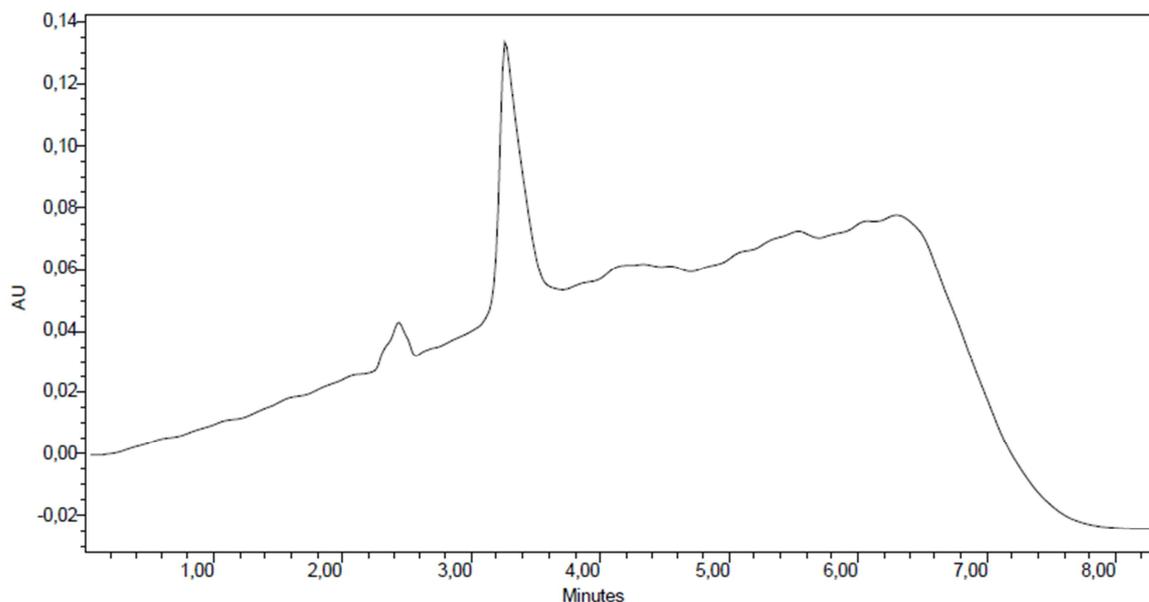


Figure IX. 1. Chromatogramme de l'éther de pétrole.



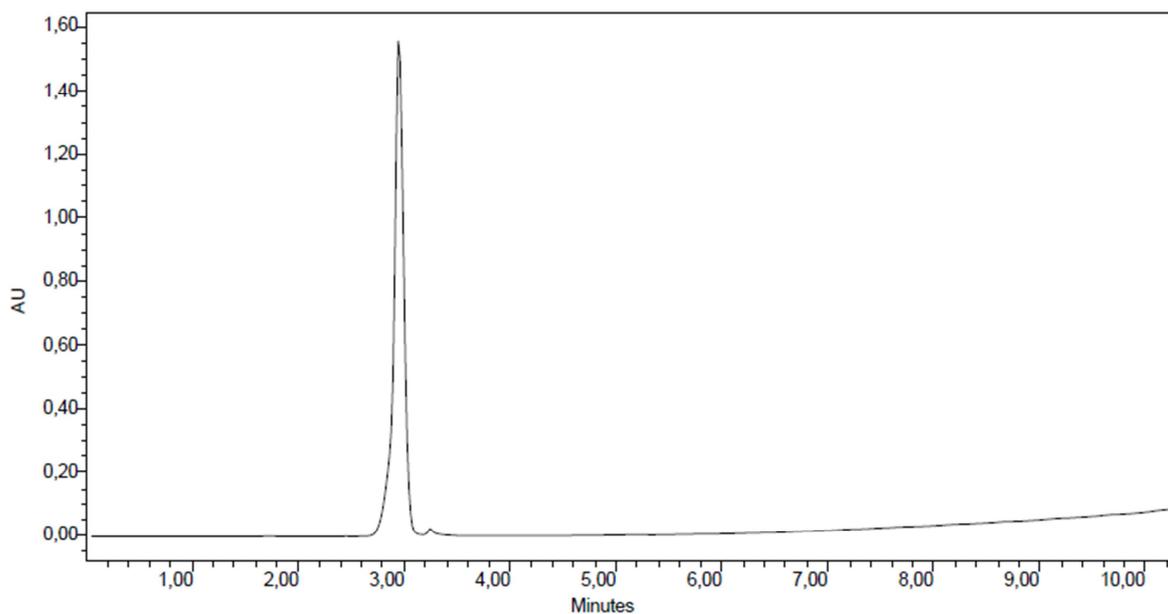
**Figure IX. 2. Chromatogramme du DOP.**

D'après les figures IX.1 et IX.2 nous remarquons que le DOP et l'éther de pétrole ont un même temps de rétention qui est de 3,4 mn, cependant l'intensité du pic du DOP est beaucoup importante.

## **IX.2. Etude de la migration des additifs :**

### **IX.2.1. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation :**

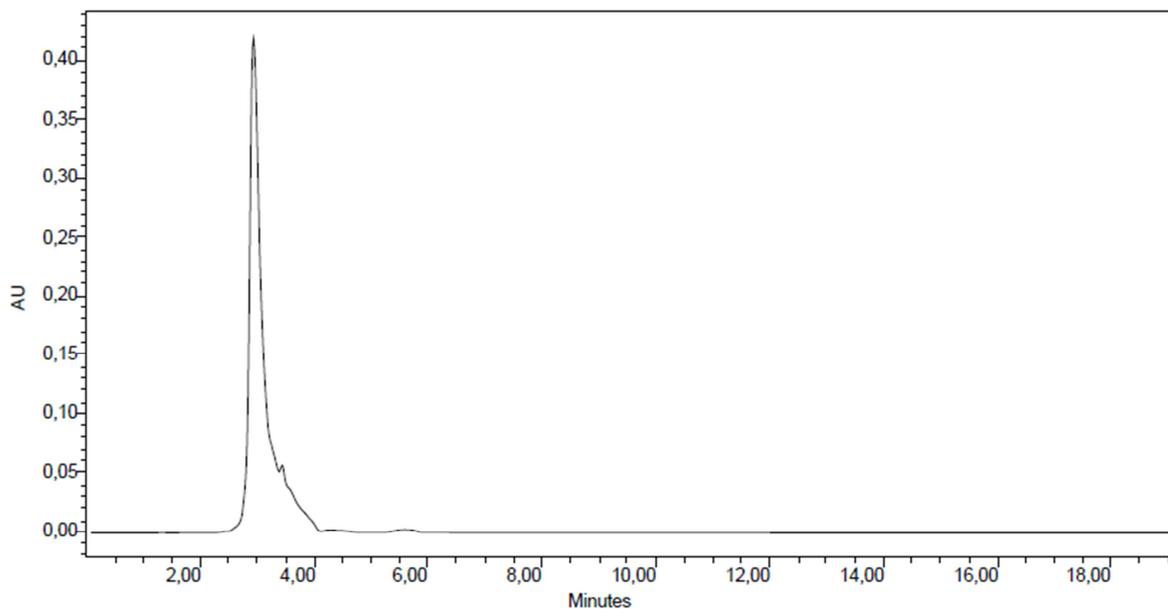
La figure IX.3 illustre le chromatogramme du n-heptane ayant été en contact avec des éprouvettes F45 pendant 12 j à 40°C avec agitation.



**Figure IX. 3. Chromatogramme du n-heptane ayant été en contact avec des éprouvettes F45 à 40°C avec agitation pendant 12j.**

### IX.2.2. Cas de la formulation F30 ayant été en contact avec le n-heptane à 40°C avec agitation :

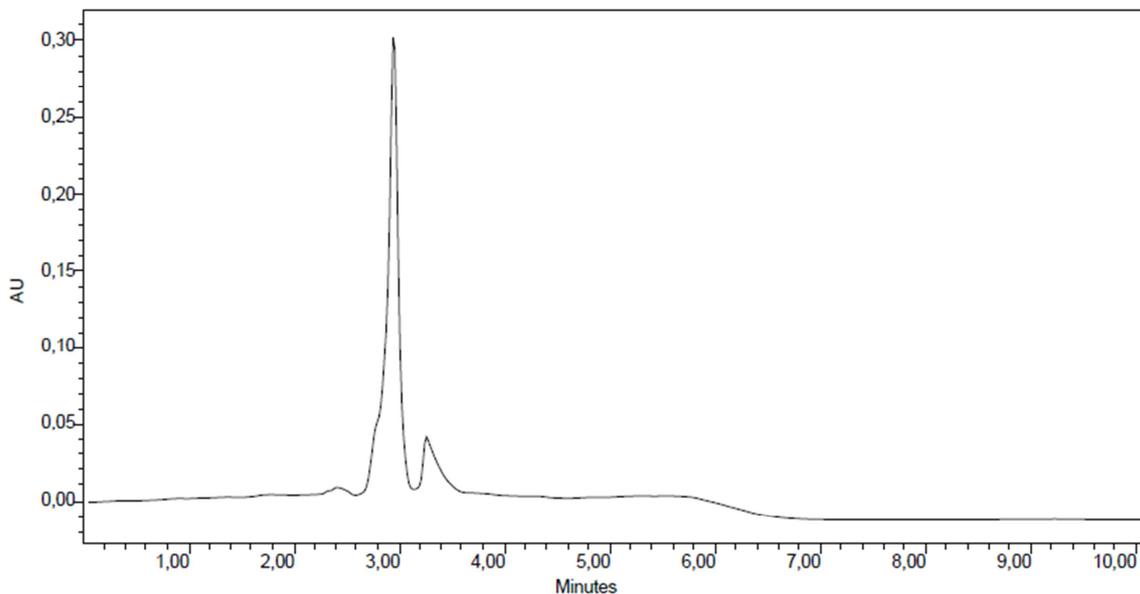
La figure IX.4 illustre le chromatogramme du n-heptane ayant été en contact avec des éprouvettes F30 pendant 12 j à 40°C avec agitation.



**Figure IX. 4. Chromatogramme du n-heptane ayant été en contact avec des éprouvettes F30 à 40°C avec agitation pendant 12j.**

**IX.2.3. Cas de la formulation F45 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute à 40°C avec agitation :**

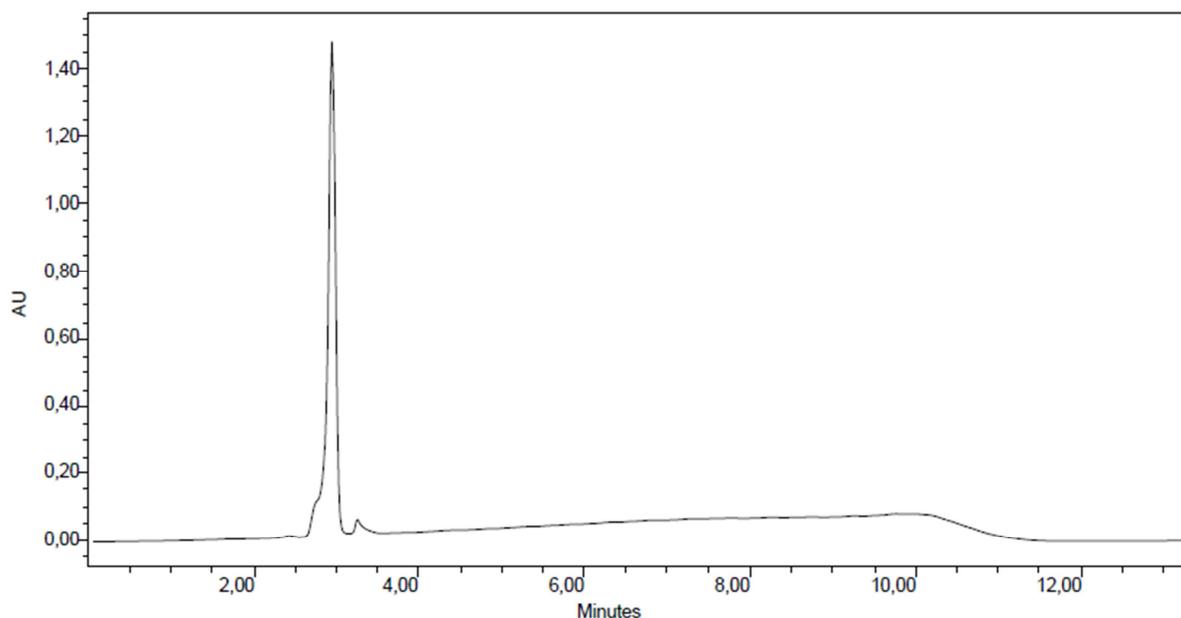
La figure IX.5 illustre le chromatogramme de l'HTB ayant été en contact avec des éprouvettes F45 pendant 12 j à 40°C avec agitation.



**Figure IX. 5. Chromatogramme de l'HTB ayant été en contact avec des éprouvettes F45 pendant 12 j à 40°C avec agitation.**

**IX.2.4. Cas de la formulation F30 ayant été en contact avec l'huile de tournesol brute à 40°C avec agitation :**

La figure IX.6 illustre le chromatogramme de l'HTB ayant été en contact avec des éprouvettes F30 pendant 12 j à 40°C avec agitation.



**Figure IX. 6. Chromatogramme de l'HTB ayant été en contact avec des éprouvettes F45 pendant 12 j à 40°C avec agitation.**

D'après les figures IX.3 à IX.6 nous remarquons l'apparition de nouveaux pics dans le chromatogramme des deux milieux simulateurs. Après comparaison avec le temps de rétention du standard, nous pouvons avancer qu'il s'agit du DOP. Nous pensons que les autres petits pics correspondent à des acides gras contenus dans l'huile de tournesol époxydée (HTE), parce que ces derniers apparaissent à la longueur d'onde caractéristique de l'HTE.

### **IX.3. Conclusion :**

Les résultats obtenus par la chromatographie en phase liquide ont permis de confirmer la migration des additifs contenus dans les éprouvettes étudiées vers les milieux simulateurs considérées et cela plus rapidement et avec une meilleure précision qu'avec la CPG.

Ainsi, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'étude de la variation de masse, par la SAA, par le FTIR et par la CPG.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion générale

Au terme de l'étude menée concernant les interactions contenant/contenu dans le cas de formulations de PVC plastifiées stabilisées à l'huile de tournesol époxydée en contact avec les milieux simulateurs des denrées alimentaires grasses et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons conclure ce qui suit :

- L'étude de la variation de masse a permis de montrer que le phénomène de migration des additifs de l'emballage vers le produit emballé est prépondérant par rapport à la pénétration (absorption).

Le taux de variation de masse le plus important a été observé dans le cas des formulations ayant été en contact avec le n-heptane.

Il ressort que la formulation contenant une forte concentration en plastifiant a donné les taux de variation de masse les plus importants d'où une migration plus élevée.

Les différents essais menés ont montré que la nature du milieu simulateur, la température, la concentration initiale en plastifiant et l'agitation sont des paramètres qui influent sur le phénomène de migration.

En outre dans tous les essais effectués la migration globale des additifs contenus dans l'emballage est inférieure aux limites imposées par la réglementation en vigueur, à savoir,  $10\text{mg}/\text{dm}^2$  d'emballage ou  $60\text{mg}/\text{kg}$  d'aliment. La valeur de migration globale la plus importante observée est de  $4,55\text{mg}/\text{dm}^2$ , celle-ci correspond aux éprouvettes F45 ayant été en contact avec le n-heptane à  $40^\circ\text{C}$  avec agitation.

- La SAA a permis de doser la teneur en métaux (Ca, Mg et Zn) des différentes formulations ayant été en contact avec les différents milieux simulateurs, à savoir, le n-heptane et l'HTB.

Les résultats obtenus confirment que la migration des additifs a bien eu lieu et conforte ceux obtenus par variation de masse.

- La spectroscopie FTIR a permis d'effectuer des analyses qualitatives et semi-quantitatives qui permettent l'identification des espèces migrantes.

La superposition des spectres, le calcul des rapports d'absorbance et les analyses effectuées sur milieux simulateurs prouvent qu'il y a eu effectivement migration aussi bien de l'HTE que du DOP.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la variation de masse et par la SAA.

- Les analyses qualitatives des milieux simulateurs d'aliments ayant été en contact avec les différentes formulations par CPG et par HPLC nous ont permis de prouver avec certitude la migration des additifs contenus dans les formulations étudiées en l'occurrence l'HTE et le DOP.

Enfin, nous pouvons dire que toutes les analyses effectuées par les différentes techniques d'analyse sont concordantes quant à la migration des additifs HTE et DOP des films en PVC vers les milieux simulateurs d'aliments considérés.

Cette contribution a permis de mettre en évidence la nature des phénomènes de transfert entre l'emballage et le produit emballé. Des études plus approfondies peuvent nous aider à mieux comprendre et cerner le phénomène afin d'apporter des solutions appropriées pour limiter au maximum ce transfert.

Parmi elles :

- L'effet du traitement de surface des emballages par laser ou bien par des techniques plasma en vu de diminuer la migration des additifs.
- Utiliser des plastifiants polymériques pour lesquels le phénomène de migration est minime.

Le but recherché à travers cette étude est de formuler des recommandations pour utiliser l'emballage le plus approprié, qui présente le moins de risque pour la sécurité sanitaire des denrées alimentaires et ce conformément à la réglementation en vigueur.

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1] : **Y. DELAUNAY**, « Sécurité des aliments et emballage », Technique de l'Ingénieur, F 1 320, pp 1-11.
- [2] : **Journal Officiel de la Communauté Européenne**, Directive 97/48/CEE du Conseil de la Communauté Economique Européenne, (29 juillet 1997).
- [3] : **F. COOLS**, « Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments », Techniques de l'Ingénieur, F 1 300, pp 1-6, (1999).
- [4] : Capture en ligne : [www.PVC.org](http://www.PVC.org).
- [5] : **Livret Vert**, « Problèmes environnementaux du PVC », Commission de la Communauté Européenne COM (2000), 469 (26 juillet 2006).
- [6] : **M.T. BENANIBA, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, G. GELBAR**, « Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », Polymer Degradation and Stability, 74, p 501, (2001).
- [7] : **D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid PVC », European Polymer Journal, 41, pp 707-714, (2005).
- [8] : **M.O. BOUSSOUM, D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, « Interaction between Poly(Vinyl Chloride) stabilised with epoxidized sunflower oil and food stimulants », Polymer Degradation and Stability, 91, pp 579-584, (2006).
- [9] : **D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, M. TURKI**, « Migration of epoxidized sunflower oil and dioctyl phthalate from rigid and plasticized Poly(Vinyl Chloride) », Taylor & Francis, 59, pp 1-11, (2010).
- [10] : **D. ATEK**, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », Mémoire de Magister, ENP, (2002).
- [11] : **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 », Thèse de Doctorat, Paris-Est, (2008).
- [12] : « nouvel accord algero-français », journal liberté, (2008).
- [13] : **A.G. STIFANO, S.P. MILAN**, « Nouveau dictionnaire des matières plastiques », Metal Mecanica Plast-SPA, Milano, (1979).
- [14] : **D. AUSSEUR**, « Polychlorure de vinyle », Techniques de l'Ingénieur, AM 3 3325, pp 1-13, (2002).
- [15] : **A. FEIGENBAUM, J.M. VERGNAUD**, « Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire », Industrie alimentaire et agroalimentaire, 4, pp 195-197, (1996).
- [16] : **R. PFAENDER**, « How will additives shape the future of plastics ? », Polymer Degradation and Stability, 91, pp 2249-2256, (2006).
- [17] : **A. BLAGA**, « Les matières plastiques », Conseil National de Recherche, Canada, (1975).
- [18] : **L.CARETTE**, « Adjuvants des plastiques, stabilisants », Techniques de l'Ingénieur, A 3232, pp 1 – 22, (1992).
- [19] : **T. SOUCCAR**, « Emballage alimentaire et santé », Axis industrie, pp 38-39, (1997).

- [20] : **S. GIROI**, « Stabilisation du PVC », Techniques de l'Ingénieur, AM 3 323, pp 1-9, (2003).
- [21] : **J. GOSSOT**, « Les matières plastiques, fabrication et technologie », Bordas, Paris, (1977).
- [22] : **J.P. TROTIGNON, M. PIPERAUD, J. VERDU, A.D. ZYNSKY**, « Précis des matières plastiques », AFNOR, Edition 2, p 19, Paris, (1984).
- [23] : **S. ETIENNE, D. LAURENT**, « Introduction à la physique des polymères », Edition DUNOD, Science supérieure, Paris, (2002).
- [24] : **D. GUILLOT**, « Le PVC en question », [www.arbez.com/pdf/pvc\\_quest.pdf](http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf), Paris, (1998).
- [25] : **A. KOZLOWSKI**, « Alimentarité des matériaux », Techniques de l'Ingenieur, TI-m 4 490, pp 1-28, (2007).
- [26] : **P. FRITSCH**, « Risques toxicologiques », Edition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1989).
- [27] : **J.I. PY**, « Sûreté des produits chimiques 'Toxicité' », Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, (1988).
- [28] : **R.DERRACHE**, « Toxicologie et sécurité des aliments », Edition Tec & Doc, Paris, Paris, (1986).
- [29] : **R.LAWRYS**, « Toxicologie industrielle des plastiques », Edition Tec & Doc, Paris, (1991).
- [30] : **C.MOREL & M.REYNIER**, « Chlorure de vinyle », Fiche toxicologique n° 184, Cahier des notes documentaires n° 104, INRSS, (1981).
- [31] : **E.Kondily, G.P.demertzis**, « Migration of dioctylphtalate & dioctyladipate plasticizers from food-grad PVC films into ground-meat products», Food Chemistry, n° 4, p 163-167, (1997).
- [32]: **B. ROUSSEAU, J. CAMBOU, C.LLORET**, « Infos pôle santé : Produits chimiques / PVC », France environnement, n°08, Paris, (2000).
- [33] : **D. VLOEBERGHES, M. WITTEBOLLE, J.P. CLEMENT**, « Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire », Science et Emballage, Pack News 155, (2004).
- [34] **M. NIR, A. RAM**. « Sorption and migration of organic liquids in Poly(Ethylene Terephthalate) », Polymer Engineering and Science, Vol. 36, n°06, pp 862-868, (1996).
- [35] : **P. HERNÁNDEZ-MUÑOZ, R. CATALÁ, R. GAVARA**, « Effect of sorbed oil on food aroma loss through packaging materials », Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 47, pp 4370-4374, (1999).
- [36] : **P .HERNÁNDEZ-MUÑOZ, R. CATALÁ, R. GAVARA**, « Food aroma partition between packaging materials and fatty food stimulants », Food Additives and Contaminants, Vol. 18, n°07, pp 673-682, (2001).
- [37] : **J. GARDE, R. CATALÁ, R. GAVARA, R.J. HERNÁNDEZ**, « Characterizing the migration of antioxidants from polypropylene into fatty food stimulants », Food Additives and Contaminants, Vol. 18, n°08, pp 750-762, (2001).
- [38] : **LD. ROSCA, J.M. VERGNAUD**, « Problems of food protection by polymer packages», Journal of Chemical Health and Safety, Vol. 14, n°02, pp 14-20, (2007).

[39] : **F. DE CHAMPS**, « Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », Technique de l'Ingénieur, TI-am 3 840, pp 1-9, (2005).

[40] : **A.KOZLOWSKI**, « Matériaux au contact d'aliments : législation et réglementation », Technique de l'Ingénieur, TI-n 651, pp 1-13, (2005).

[41] : **SIDDARAMAIAH, P. MALLU**, « Sorption and diffusion of aldehydes and ketones Through castor oil-based interpenetrating polymer networks of PU-PS ». Journal of Applied Polymer Science, Vol. 67, pp 2047-2055, (1998).

[42] : **C.ORIOL**, « Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle », Thèse de Doctorat, université Claude Bernard, Lyon, (1997).

[43] : **M. PATZLAFF, A. WITTEBROCK, K.H. REICHERT**, « Sorption Studies of Propylene in Polypropylene», "Diffusivity in Polymer Particles Formed by Different Polymerization Processes". Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, pp 2642-2648, (2006).

[44] : **D. ATEK**, « Etude des interactions contenant/contenu dans le cas du pvc stabilisé à l'huile de tournesol époxydée », Thèse de Doctorat , ENP, (2010).

[45] : **A.M.Riquet**, « Emballages alimentaires et sécurité des consommateurs », <http://www.caducée.net/dossier/spécialisés/INRA/emb-alim.ASP>.

[46] : **T.M. AMINABHAVI, T.H.S PHAYDE, J.D. ORTEGOZ, J.M. VERGNAUD**, « Sorption/diffusion of aliphatic esters into tetrafluoroethylene/propylene copolymeric membranes in the temperature interval from 25 to 70°C ». European Polymer Journal, 32, pp 1117-1126, (1996).

[47] : **J. VANDEGANS, A.M. DEKERSABIEC**, « Spectrométrie d'absorption atomique », Techniques de L'Ingénieur, P 2 825, pp 1-20, (1999).

[48] : **P. HOCQUELLET**, « Application de la spectrométrie d'absorption atomique », Revue Française de corps gras, n° 31, (1984).

[49] : **S. KRIMM, V.L. FLOT, J.J. SHIPMAN & A.R. BERENS**, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », Journal of Polymer Sciences, Part A, Vol 1, pp 2621-2650, (1997).

[50] : **R.M. SILVERSTEIN, Fx. Webster**, « Spectrometric identification of organic compounds », Édition 6, P.Cm, New York, (1998).

[51] : **F. ROUESSAC**, «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », Edition 4, DUNOD, Paris (1998).

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

[53] : **Fiche technique**, « Plastimed 2001-DOP », Tunisie, (2001).

[54] : **J. TRANCHANT**, « Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse », Edition MASSON, Edition 3, p 132.

[55] : **J.C. HENNIKER**, « Etude des polymères par spectroscopie infrarouge », Centre d'études des matières plastiques, Paris.

[56] : Norme Algerienne NA 1166, « Spécification huile d'olive », Edition 1, (1992).

# **Annexes**

## Annexe 1

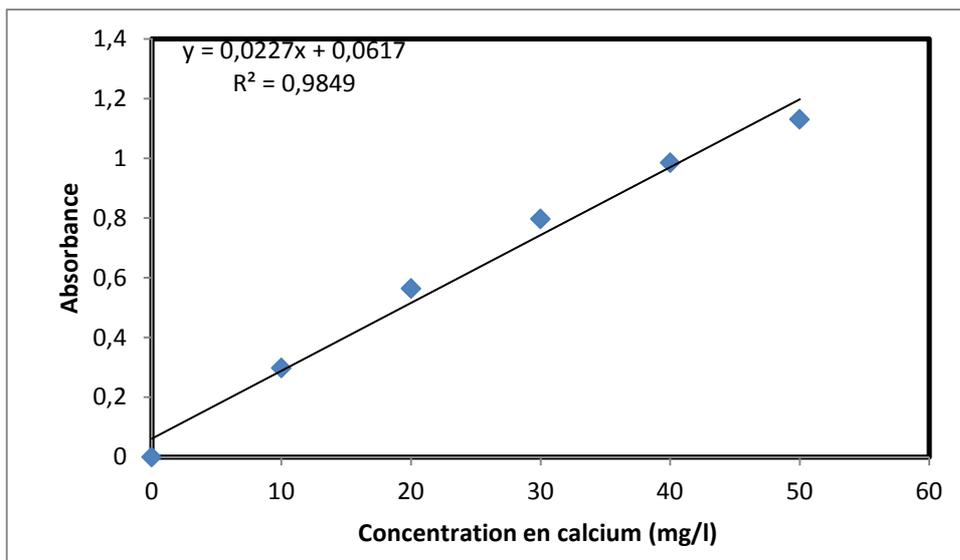


Figure A1. 1. Courbe d'étalonnage du calcium.

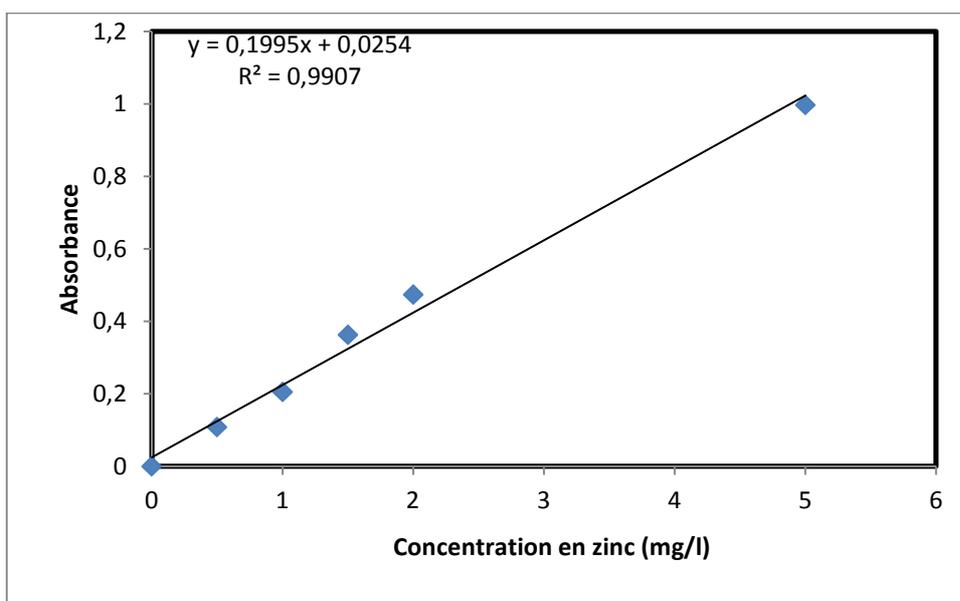
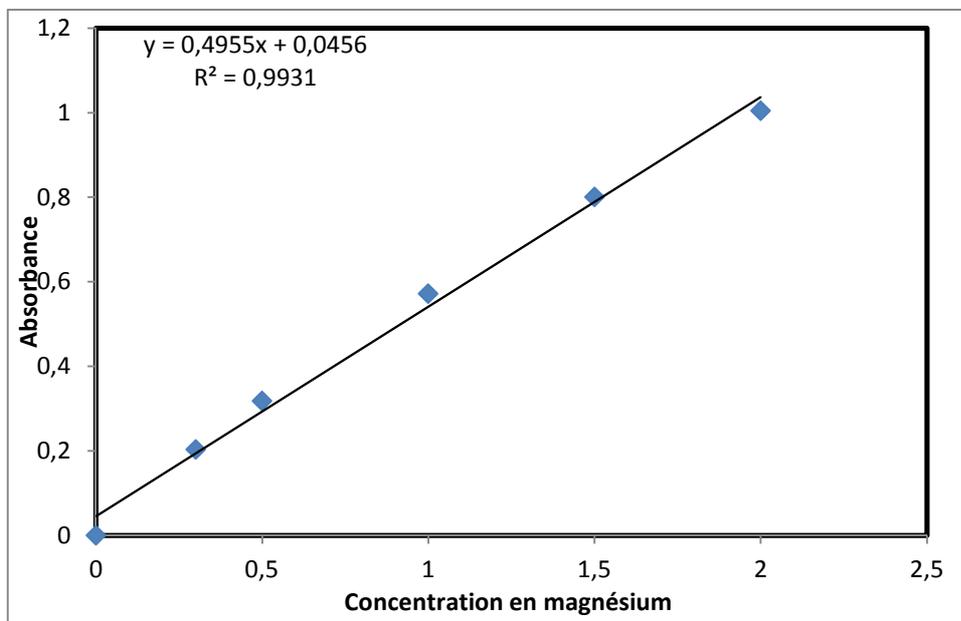


Figure A1. 2. Courbe d'étalonnage du zinc.

## Annexe 1



**Figure A1. 3. Courbe d'étalonnage du magnésium.**

## Annexe 2

### 1- Stéarate de zinc :

La figure A2.1 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Les principales bandes caractéristiques relatives aux groupements fonctionnels sont résumées dans le tableau A2.1.

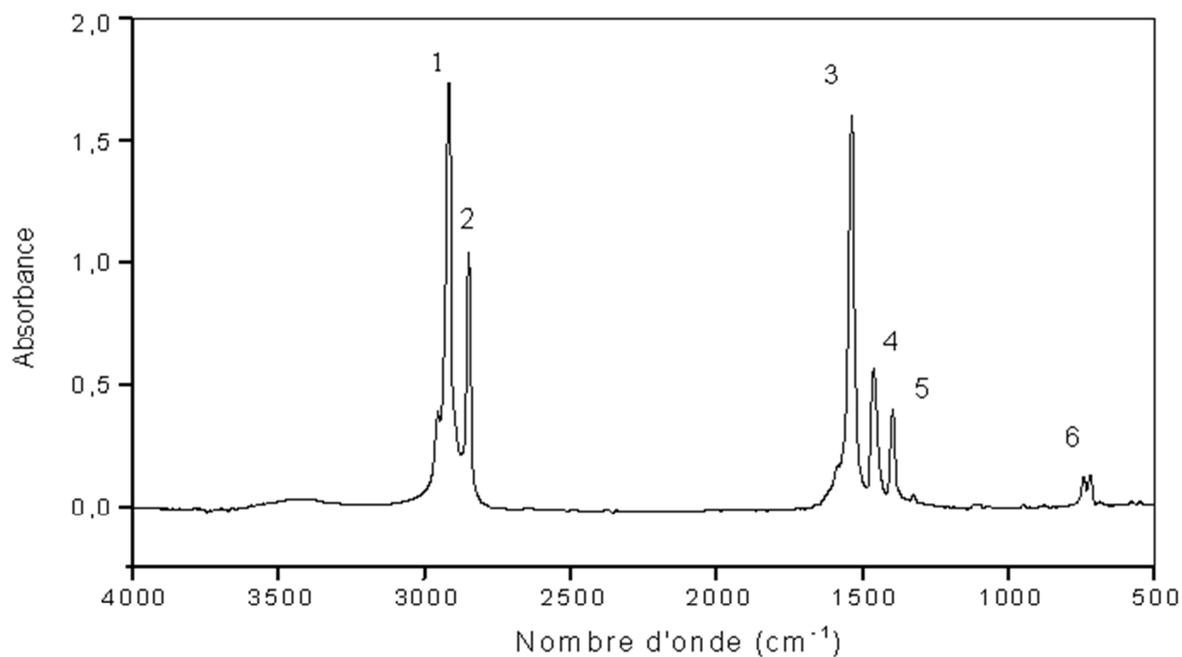


Figure A2. 1. Spectre infrarouge du stéarate de zinc.

Tableau A2. 1. Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc [50,55].

N <sup>o</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	2956	C – H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1539	
4	1463	COO (ester)
5	1326	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	722	
		(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

## Annexe 2

### 2. Stéarate de calcium :

Le spectre infrarouge du stéarate de calcium est représenté dans la figure A2.2.

Le tableau A2.2 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques de cet élément.

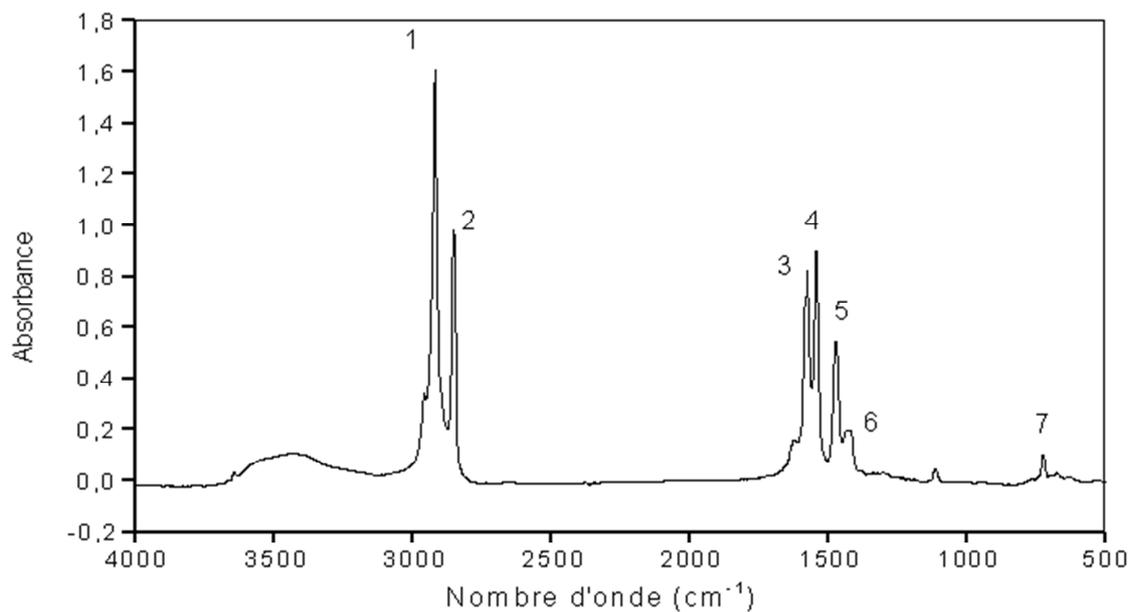


Figure A2. 2. Spectre infrarouge du stéarate de calcium.

Tableau A2. 2. Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium [50,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2918	C – H (méthyle, méthylène)
2	2850	
3	1577	COO (ester)
4	1542	
5	1471	H – C – H (méthyle, méthylène)
6	1430	
7	722	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

## Annexe 2

### 3. Acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure A2.3 met en évidence un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau A2.3.

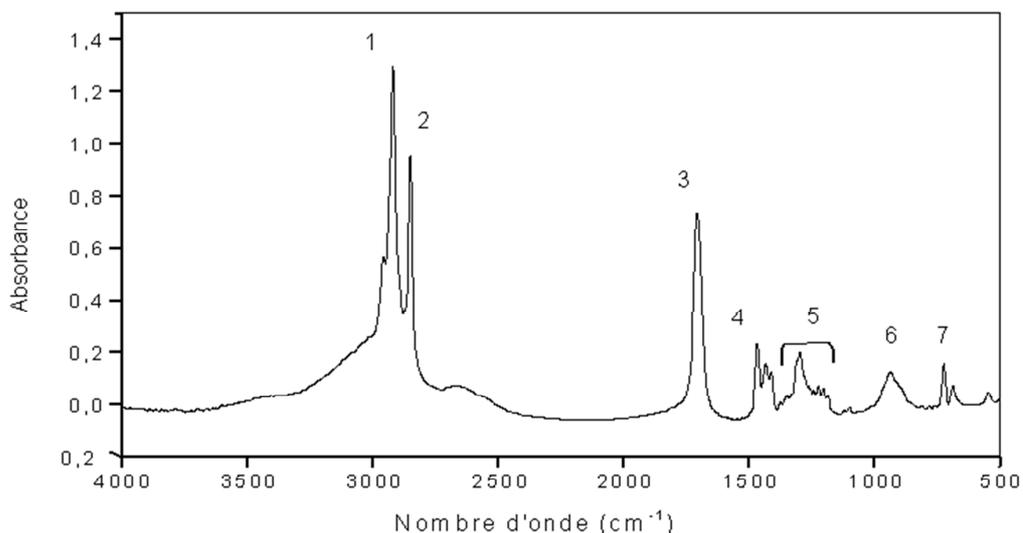


Figure A2. 3. Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

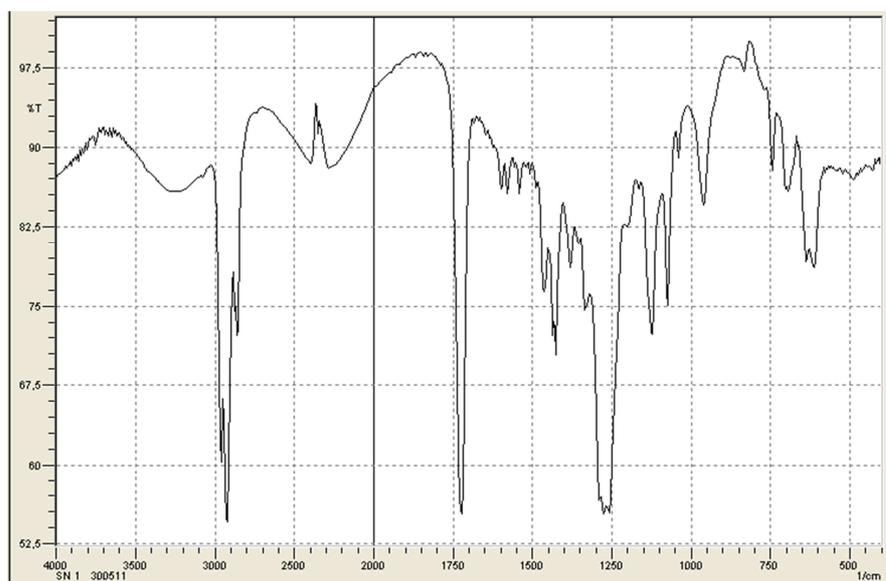
Tableau A2. 3. Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [50,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	2956	OH
2	2919	C – H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C – O , O – H
5	1434	CH <sub>2</sub> (chaîne aliphatique)
6	936	O – H
7	724	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

## Annexe 2

### 4. PVC plastifié à 30% (F30) :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure A2.4 met en évidence un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels qui sont résumés dans le tableau A2.4.



**Figure A2. 4. Spectre infrarouge du pvc plastifié à 30% (F30).**

**Tableau A2. 4. Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC plastifié à 30% [50,55].**

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2970	- CH -
2	2919	- CH -
3	1725	C = O (ester)
4	1460	-CH <sub>2</sub> - (méthylène)
5	1434	-CH <sub>2</sub> -
6	1378	- CH <sub>3</sub> (méthyle)
7	1272	-C - O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -
8	1159- 1123	- C - O , (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis).
9	1101	
10	729	

## Annexe 2

### 5. PVC plastifié à 45% (F45) :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure A2.5 met en évidence un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels qui sont résumés dans le tableau A2.5.

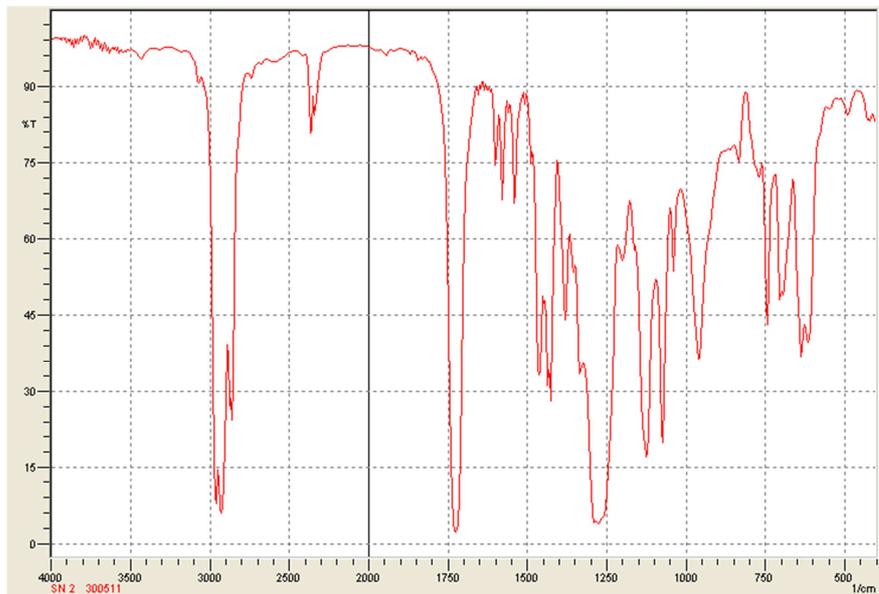
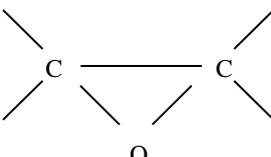


Figure A2. 5. Spectre infrarouge du pvc plastifié à 45% (F45).

Tableau A2. 5. Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC plastifié à 45% [50,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2970	- CH -
2	2919	- CH -
3	1725	C = O (ester)
4	1460	-CH <sub>2</sub> - (méthylène)
5	1434	-CH <sub>2</sub> -
6	1378	- CH <sub>3</sub> (méthyle)
7	1272	-C - O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -
8	1159- 1123	- C - O (ester), - CH <sub>2</sub> -
9	1101	- C - O
10	729	 , (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis).