



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la  
recherche scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Génie de l'Environnement

P0001/05B

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état  
en

Génie de l'Environnement

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Présenté par :

M<sup>lle</sup> AYDI Mouna

## Choix d'un milieu Simulateur Pour l'Etude de la Migration spécifique

Soutenu publiquement le : 27 Juin 2005

Devant le Jury suivant :

Présidente :	M <sup>me</sup> A. HELLAL	Professeur	ENP
Promotrice :	M <sup>lle</sup> D. ATEK	Maître-assistante.	UMBV
Co-Promotrice :	M <sup>me</sup> N.BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs :	M <sup>me</sup> S. BOUCHTAOUI	Chargée de cours	ENP
	M <sup>er</sup> A.M. CHERGUI	Chargé de cours	ENP

Promotion : JUIN 2005

Dédicaces .....	i
Remerciements .....	ii
Liste des abréviations et des sigles.....	iii
Liste des tableaux.....	iv
Liste des figures.....	v
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>

## Partie bibliographique

### *Chapitre I: Plastiques et emballages*

I-1-Introduction.....	3
I-2-Les différents matériaux d'emballage .....	3
I-3-les emballages plastiques alimentaires.....	4
I-3-1-Propriétés et caractéristiques des matières plastiques.....	4
I-3-2-Classification des matières plastiques.....	6
I-3-3-Additifs et adjuvants.....	6
I-3-3-1-Les plastifiants.....	6
I-3-3-2-Les stabilisants thermiques .....	7
I-3-3-3-Les lubrifiants.....	7
I-4-Emballages plastiques, environnement et recyclage .....	7

### *Chapitre II: Le polychlorure de vinyle*

II-1-Introduction.....	9
II-2-Préparation du polychlorure de vinyle .....	9
II-2-1-Polymérisation .....	9
Polymérisation en masse .....	9
Polymérisation en suspension .....	9
Polymérisation en émulsion .....	10
II-2-2-Gélification .....	10
II-3- Propriétés du polychlorure de vinyle .....	10
II-3-1-Structure moléculaire .....	10
II-3-2-Propriétés physiques .....	11
II-3-3-Propriétés chimiques .....	11
II-3-4-Propriétés thermiques .....	12
II-4-Le polychlorure de vinyle et ses applications .....	13
II-5-Aspects toxicologiques: PVC- Monomères- Additifs .....	14
II-6-Réglementation sur le polychlorure de vinyle et ses additifs .....	14

### *Chapitre III : Phénomène de migration et théorie de transfert de matière*

III-1-Introduction .....	16
III-2-Echanges entre produit alimentaire et son emballage.....	16
III-2- a -La migration spécifique.....	17
III-2- b -La migration globale .....	17
III-3-Listes positives .....	17
III-4-Utilisation de liquides simulateurs des produits alimentaires .....	18
-Liste des simulateurs gras .....	18
III-5-Facteurs influençant la migration .....	19

## Synthèse bibliographique

III-5-1-Nature du milieu simulateur.....	19
III-5-2-Mobilité des additifs .....	19
III-5-3-Concentration initiale en plastifiant .....	19
III-5-4-Conditions opératoires .....	20
III-6-Processus de transfert .....	20
III-7-Modes de transfert .....	21
III-7-1-Diffusion moléculaire.....	21
III-7-2-Diffusion turbulente.....	21
III-8-Lois de diffusion.....	21
III-8-1-Première loi de FICK.....	21
III-8-2-Deuxième loi de FICK .....	22
III-9-Aspects réglementaires.....	23



### Chapitre IV : Techniques expérimentales pour l'étude de la migration

IV-1-Introduction .....	25
IV-2-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	25
IV-3-Spectrométrie d'absorption atomique .....	26
IV-4-Spectroscopie ultraviolet visible .....	27

## Partie expérimentale

### Chapitre V: Méthodologie expérimentale

V-1-produits utilisés.....	28
V-2-La résine du PVC.....	28
V-3-Le stabilisant thermique.....	29
V-4-Le plastifiant.....	29
V-5-Les formulations réalisées.....	30
V-6-Le mode opératoire des essais de migration.....	31
V-7-Description du dispositif expérimental .....	31
V-8-Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration .....	33
V-8-1-La spectrométrie d'absorption atomique.....	33
V-8-1-1-Matériel utilisé .....	33
V-8-1-2-Mode opératoire.....	33
V-8-2-La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	33
V-8-2-1-Matériel utilisé.....	33
V-8-2-2-Mode opératoire.....	34
V-8-3-La spectroscopie UV- visible.....	34
V-8-3-1-Matériel utilisé.....	34
V-8-3-2-Mode opératoire.....	34

### Chapitre VI: Etude des interactions basées sur la variation de masse

VI-1-Introduction.....	35
VI-2-Influence du milieu simulateur.....	35
VI-3-Influence de la teneur initiale en plastifiant.....	38
VI-4-Influence de l'agitation.....	40
VI-5-Estimation des taux de migrations globales.....	43

VI-6-Conclusion.....	43
<i>Chapitre VII: Etude des interactions basée sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>	
VII-1- Introduction.....	44
VII-2-Caractérisation du polychlorure de vinyle.....	44
VII-3-Caractérisation des additifs utilisés.....	45
VII-3-1-Le stéarate de zinc.....	45
VII-3-2-Le stéarate de calcium.....	45
VII-3-3- L'huile de tournesol époxydée.....	46
VII-3-4- L'acide stéarique.....	48
VII-3-5- Le di-octyl- phtalate.....	48
VII-4-Caractérisation des milieux simulateurs.....	49
VII-5-Identification des additifs à partir des films de PVC.....	51
VII-6- Etude du phénomène de migration spécifique à partir des films de PVC.....	52
VII-6-1-Etude du phénomène de migration spécifique lors des essais avec et sans agitation dans l'isooctane.....	52
Cas des pastilles plastifiées.....	52
Cas des pastilles rigides.....	53
VII-6-2-Etude du phénomène de migration spécifique lors des essais avec et sans agitation dans le n-heptane.....	54
Cas des pastilles plastifiées.....	54
Cas des pastilles rigides.....	55
VII-6-3-Estimation semi-quantitative de la migration spécifique.....	56
VII-7-Conclusion.....	61
<i>Chapitre VIII: Etude des interactions basée sur la spectrométrie d'absorption atomique</i>	
VIII -1-Introduction.....	62
VIII -2-Détermination de la teneur en métaux des milieux simulateurs et des additifs.....	62
VIII -3-Détermination de la teneur en métaux dans les milieux simulateurs lors des essais de migration.....	62
VIII -3-1-Les essais en contact avec l'isooctane avec et sans agitation.....	63
VIII -3-2-Les essais en contact avec le n-heptane avec et sans agitation.....	65
VIII-4-Conclusion.....	68
<i>Chapitre IX: Etude des interactions basée sur la spectroscopie UV-visible</i>	
IX -1-Introduction.....	69
IX -2-Analyse spectroscopique des additifs.....	69
IX -3-Analyse spectroscopique des films de PVC.....	70
VIII-3-1-Analyse spectroscopique du PVC après contact avec l'isooctane.....	70
VIII-3-1-Analyse spectroscopique du PVC après contact avec le n-heptane.....	70
IX -4-Conclusion.....	74
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>75</b>
Références bibliographiques	
Annexes	



## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*À mes chers et merveilleux parents, sources d'affection et  
d'encouragement.*

*À mes adorables sœurs: Malika, Fatma Zahra et Assia.*

*À mes très chers frères Mohamed et Issam.*

*À mes beaux-frères Mustapha et Amirouche*

*À mes chers grands-parents*

*À la famille Aydi, Béchari, Salhi, Kasmi et Tourab.*

*À tous mes amis.*

*Mouna*

# Remerciements



Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE )du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Grâce à dieu, cette étude est réalisée. Je tiens tout d'abord à remercier Dieu tout puissant pour m'avoir donné le courage de mener ce modeste travail.

Je remercie vivement mes deux promotrices madame **N. Belhaneche**, professeur à l'ENP pour sa patience, son suivi, sa disponibilité, ainsi qu'à mademoiselle **D. Atek**, maître-assistante à l'université de Boumerdès et chercheur au sein du LSTE pour son aide et ses conseils précieux.

Mes remerciements sont adressés à madame **A. Hellal**, professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie également madame **S. Bouchtaoui** et monsieur **A. M. Chergui**, chargés de cours à l'ENP, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance va à monsieur **R. Kerbachi**, professeur à l'ENP, pour m'avoir permis d'effectuer l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique, ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidé dans les analyses UV-visible et l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Sans oublier mes chers parents et j'espère qu'ils trouveront à travers ce mémoire tout mon respect et ma gratitude.

Mes remerciements vont à tous les étudiants de post-graduation et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin afin de réaliser ce mémoire.

## La liste des abréviations et sigles

---

**ABS**: Acrylonitrile-butadiène-styrène  
**CEE** : Commission des communautés européennes  
**CVM** : Chlorure de vinyle monomère  
**DEHP** : Phtalate de di-(éthyl-2-hexyle)  
**DOP**: Dioctylphtalate  
**F0** : Formulation rigide  
**F45** : Formulation souple ou plastifiée  
**f** : Coefficient de frottement  
**HCl** : Acide chlorhydrique  
**HTE** : Huile de tournesol époxydée  
**kg** : kilogramme  
**mg** : Milligramme  
**ml** : Millilitre  
**µm**: Micro-mètre  
**ND** : Non détecté  
**PE** : Polyéthylène  
**PEBD** : Polyéthylène à basse densité  
**PEHD** : Polyéthylène à haute densité  
**PET** : Polyéthylène de téréphtalate  
**PP** : Polypropylène  
**PS** : Polystyrène  
**PVC** : Polychlorure de vinyle  
**PVDC** : Polyvinylidène  
**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle  
**TD**: Thermodurcissables  
**THF**: Tétrahydrofuranne  
**TP** : Thermoplastiques  
**UV** : Ultraviolet



*La liste des tableaux*

<b>Tableau I.1:</b> Matières plastiques utilisées dans l'emballage.	5
<b>Tableau I.2 :</b> Quelques autres additifs et-adjuvants.	8
<b>Tableau II.1:</b> Caractéristiques générales du PVC.	11
<b>Tableau II.2:</b> Principales catégories d'utilisation du PVC en Europe (1999).	14
<b>Tableau III.1:</b> Conditions expérimentales des testes de simulation.	20
<b>Tableau III.2:</b> Etudes toxicologiques pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la C.E.E.	24
<b>Tableau V.1:</b> Produits utilisés.	28
<b>Tableau V.2:</b> Les caractéristiques de la résine PVC.	29
<b>Tableau V.3:</b> Les caractéristiques du DOP.	30
<b>Tableau V.4:</b> La composition des formulations réalisées.	30
<b>Tableau V.5:</b> Les gammes de concentration des solutions étalons.	34
<b>Tableau VI.1:</b> Les taux de migrations globales en mg/dm <sup>2</sup> .	43
<b>Tableau VII.1:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques du PVC.	44
<b>Tableau VII.2:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc.	45
<b>Tableau VII.3:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium.	46
<b>Tableau VII.4:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques de l'HTE.	47
<b>Tableau VII.5:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique.	48
<b>Tableau VII.6:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques du DOP.	49
<b>Tableau VII.7:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques de l'isooctane.	51
<b>Tableau VII.8:</b> Les groupements fonctionnels caractéristiques du n-heptane.	51
<b>Tableau VII.9:</b> Bandes des additifs présents dans le PVC rigide et plastifié.	52
<b>Tableau VIII.1:</b> les teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.	62
<b>Tableau VIII.2:</b> Teneurs en métaux détectées dans les échantillons d'isooctane après contact avec la formulation rigide	63
<b>Tableau VIII.3:</b> Teneurs en métaux détectées dans les échantillons d'isooctane après contact avec la formulation souple	64
<b>Tableau VIII.4:</b> Teneurs en métaux détectées dans les échantillons du n-heptane après contact avec la formulation rigide	65
<b>Tableau VIII.5:</b> Teneurs en métaux détectées dans les échantillons du n-heptane après contact avec la formulation souple	67



<b>Figure II.1:</b> Réaction de désydrochloruration résultant de la thermodégradation du PVC.	12
<b>Figure III.1:</b> Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC.	17
<b>Figure IV.1:</b> Schéma d'un spectromètre IRTF.	26
<b>Figure IV.2:</b> Les parties différentes d'un appareil d'absorption atomique.	27
<b>Figure V.1:</b> Moule de découpage des pastilles.	31
<b>Figure V.2:</b> L'installation expérimentale des essais de migration spécifique.	32
<b>Figure V.3:</b> Schéma représentatif de la cellule de migration spécifique.	32
<b>Figure VI.1:</b> Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 45% de DOP, sans agitation à 40°C.	36
<b>Figure VI.2:</b> Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 45% de DOP, avec agitation à 40°C.	36
<b>Figure VI.3:</b> Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides avec 0% de DOP, sans agitation à 40°C.	37
<b>Figure VI.4:</b> Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides avec 0% de DOP, avec agitation à 40°C.	37
<b>Figure VI.5:</b> Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec le n-heptane, sans agitation, à 40°C.	38
<b>Figure VI.6:</b> Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec le n-heptane, avec agitation, à 40°C.	39
<b>Figure VI.7:</b> Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec l'isooctane, sans agitation, à 40°C.	39
<b>Figure VI.8:</b> Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec l'isooctane, avec agitation, à 40°C.	40
<b>Figure VI.9:</b> Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides en contact avec l'isooctane, à 40°C.	41
<b>Figure VI.10:</b> Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes souples en contact avec l'isooctane, à 40°C.	41
<b>Figure VI.11:</b> Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides en contact avec le n-heptane, à 40°C.	42
<b>Figure VI.12:</b> Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes souples en contact avec le n-heptane, à 40°C.	42

*La liste des figures*

<b>FigureVII.1:</b> Le spectre infrarouge du PVC.	44
<b>FigureVII.2:</b> Le spectre infrarouge du stéarate de zinc.	45
<b>FigureVII.3:</b> Le spectre infrarouge du stéarate de calcium.	46
<b>FigureVII.4:</b> Le spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).	47
<b>FigureVII.5:</b> Le spectre infrarouge de l'acide stéarique.	48
<b>FigureVII.6:</b> Le spectre infrarouge du di-octyl-phthalate (DOP).	49
<b>FigureVII.7:</b> Le spectre infrarouge de l'isooctane.	50
<b>FigureVII.8:</b> Le spectre infrarouge du n-heptane	50
<b>FigureVII.9:</b> Spectres infrarouges des films du PVC seul et avec les formulations plastifiées (F45) et rigides (F0)	51
<b>FigureVII.10:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec l'isooctane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours(j).	52
<b>FigureVII.11:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec l'isooctane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	53
<b>FigureVII.12:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec l'isooctane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	53
<b>FigureVII.13:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec l'isooctane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	54
<b>FigureVII.14:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec le n-heptane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	54
<b>FigureVII.15:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec le n-heptane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	55
<b>FigureVII.16:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec le n-heptane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	55
<b>FigureVII.17:</b> Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec le n-heptane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).	56
<b>FigureVII.18:</b> Variation des rapports d'absorbance des pastilles rigides en contact avec l'isooctane.	57
<b>FigureVII.19:</b> Variation des rapports d'absorbances des pastilles rigides en contact avec le n-heptane.	58
<b>FigureVII.20:</b> Variation des rapports d'absorbances des pastilles souples en contact avec le n-heptane.	59

<b>FigureVII.21:</b> Variation des rapports d'absorbances des pastilles souples en contact avec le l'isooctane.	60
<b>FigureVIII.1:</b> Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation rigide, avec agitation.	63
<b>FigureVIII.2:</b> Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation rigide, sans agitation.	63
<b>FigureVIII.3:</b> Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation souple, avec agitation.	65
<b>FigureVIII.4:</b> Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation souple, sans agitation.	65
<b>FigureVIII.5:</b> Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation rigide, avec agitation	66
<b>FigureVIII.6:</b> Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation rigide, sans agitation	66
<b>FigureVIII.7:</b> Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation souple, avec agitation	67
<b>FigureVIII.8:</b> Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation souple, sans agitation	67
<b>FigureIX.1:</b> Spectre UV-visible du di-otyl-phtalate (DOP).	69
<b>FigureIX.2:</b> Spectre UV-visible de l'huile de tournesol époxydée (HTE).	69
<b>FigureIX.3:</b> Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, sans agitation, en fonction du temps de contact.	70
<b>FigureIX.4:</b> Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, avec agitation, en fonction du temps de contact.	71
<b>FigureIX.5:</b> Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, sans agitation, en fonction du temps de contact.	71
<b>FigureIX.6:</b> Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, avec agitation, en fonction du temps de contact.	72
<b>FigureIX.7:</b> Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, sans agitation, en fonction du temps de contact.	72
<b>FigureIX.8:</b> Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, avec agitation, en fonction du temps de contact.	73

*La liste des figures*

- FigureIX.9:** Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, sans agitation, en fonction du temps de contact. 73
- FigureIX.10:** Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, avec agitation, en fonction du temps de contact. 74

L'apparition de nouveaux matériaux et de technologie de transformation et de stabilisation des produits alimentaires a conduit à une diversité d'offres d'emballages; chaque type de matériau présente des caractéristiques qui lui sont propres. Parmi la multitude de matériaux, les matières plastiques se sont avérées être les mieux adaptées aux emballages alimentaires, vus leur légèreté, rigidité, tenue au choc, transparence et aspect agréable (variétés de formes).

La mise en contact d'un aliment avec un emballage peut être source de contamination du contenu. En effet, le choix d'un matériau inadapté à l'emballage d'une denrée alimentaire peut entraîner une perte de saveur de l'aliment ou au contraire, l'apparition d'un arrière-goût. L'un des mécanismes les plus courants par lesquels un aliment emballé peut subir une contamination est le phénomène migratoire [1].

La réglementation envisage deux notions:

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

Bien que ce dernier ait fait l'objet de nombreux travaux, notre travail sera limité à l'un des polymères de grande consommation, le plus utilisé en Europe et en Algérie, le *polychlorure de vinyle (PVC)*, et plus spécialement l'étude de la migration du stabilisant thermique l'huile de tournesol époxydée (HTE) et du plastifiant di-octyl-phtalate (DOP) de films alimentaires dont la formulation est très simple.

L'objectif est d'évaluer au mieux les paramètres qui gouvernent la migration du plastifiant et du stabilisant de films alimentaires, ainsi que l'influence de tous les additifs majeurs (plastifiant) ou mineurs (stabilisant) présents au sein de cette formulation.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) est un nouvel additif mis au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie du programme national de recherche portant sur la valorisation des matières premières, qui vise à synthétiser un nouveau stabilisant thermique du PVC, efficace, non toxique, destiné aux industries des emballages entrant en contact avec les denrées alimentaires.

Benaniba [2] 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 [3-5], dans le cas du PVC rigide, et par Boussoum [6], dans le cas du PVC plastifié, en procédant à des essais de migration dans des simulateurs aqueux et gras.

Les avantages de l'HTE résident dans sa faible toxicité et dans son encombrement stérique qui réduit fortement sa diffusion et donc sa migration dans l'aliment [4]. Il faut toutefois préciser que la

toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec leur indice d'époxy (taux d'oxygène époxydique encore appelé taux d'oxygène oxirane). Dans la pratique, le taux d'oxygène oxirane généralement autorisé varie de 6 à 8 % [7] et notre produit est conforme à cet intervalle.

Notre étude s'inscrit dans l'optique du « *choix du milieu simulateur pour l'étude de la migration spécifique* »: deux milieux simulateurs ont été choisis dans le but de mieux contrôler et suivre ce phénomène, à savoir: le n-heptane et l'isooctane, vue leur simple composition et leur détection qui est plus facile.

Dans le cadre de ce travail, deux formulations: souple (45% de di-octyl-phtalate) et rigide (0% de di-octyl-phtalate) vont subir des essais de migration dans les deux milieux simulateurs cités ci-dessus, avec et sans agitation à 40°C.

La cinétique de migration sera suivie pendant 10 jours. L'analyse du phénomène de migration se base sur la variation de masse des pastilles ayant été en contact avec les deux milieux simulateurs comme étude préliminaire. Les techniques physiques d'analyses suivantes seront utilisées:

- ◊ La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)
- ◊ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- ◊ Et enfin La spectroscopie UV-visible

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

La première consiste en une étude bibliographique qui se compose de quatre chapitres. Le premier chapitre traite des plastiques et emballages, le deuxième chapitre du polychlorure, le troisième chapitre introduit le phénomène de migration et la théorie du transfert de matière tandis que le quatrième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la migration.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, la méthodologie expérimentale est, d'abord, présentée suivie par la présentation des résultats obtenus et leur interprétation. Enfin, une conclusion générale est donnée.

### **I-1- Introduction:**

L'apparition de nouveaux matériaux, de nouvelles techniques de conditionnement, associées à des technologies de transformation et de stabilisation des produits alimentaires, ont conduit à une multiplication et une diversification des offres d'emballage.

Un des rôles essentiels de l'emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection du produit contenu. Cependant, si l'emballage évite la pollution, les contaminations extérieures que pourraient subir les aliments, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle [1].

La fonction de protection peut se résumer en deux actions qui se complètent [7]:

- Préserver les qualités hygiéniques, nutritionnelles et organoleptiques de l'aliment.
- Limiter l'influence des aléas physico-chimiques durant toute la vie de l'aliment.

Plusieurs matériaux sont possibles. Les plastiques sont de plus en plus utilisés pour les emballages.

### **I-2- Les différents matériaux d'emballage:**

Chaque type de matériau présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui justifient son utilisation pour une ou plusieurs catégories d'aliments. Il existe pour les matériaux d'emballage une concurrence; ainsi:

*Papier et carton* sont appréciés pour leur légèreté, sécurité, biodégradation et leur recyclage;

*Le verre* est un matériau noble par excellence, qui correspond le mieux au premier critère de choix des consommateurs en matière d'emballage: ne pas modifier le goût des aliments [8].

Il apporte une transparence et une imperméabilité totale, mais ce matériau est lourd, fragile et il est aujourd'hui fortement concurrencé, comme le montre l'évolution fulgurante du flaconnage et de la bouteille en plastique;

*Le métal* (tel que le fer blanc et l'aluminium), offre une bonne résistance mécanique et étanchéité quasi parfaite [9].

*Le plastique*, facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies variées, conditionnement à haute cadence, aptitude à des usages variés, matériaux qu'on peut colorer et imprimer, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté. En effet, l'une des principales caractéristiques du plastique est son remarquable rapport qualité/poids [10].

Perçu comme moderne, le plastique, notamment en Italie et au sud de l'Europe, a une image proche de celle du papier/carton [11].

### **I- 3- Les emballages plastiques alimentaires:**

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. L'agroalimentaire représente en Europe plus de 50% du marché du plastique. Les matières plastiques présentent de nombreuses propriétés parfois inégalables ; en effet, elles ont remplacé avantageusement quantité de « produits naturels » dans diverses applications, le plastique est après le papier, le deuxième matériau utilisé par l'industrie Française de l'emballage avec 25% du marché [11].

La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir d'un nombre réduit de monomères. Cinq polymères représentent à eux seuls 90% du marché: le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène de téréphtalate (PET) (Voir **tableau I.1**). Par contre les adjuvants technologiques se comptent par milliers. Ce sont eux qui permettent d'ajuster les propriétés et la forme du matériau [12].

#### **I-3-1- Propriétés et caractéristiques des matières plastiques:**

Les plastiques sont très utilisés en matière d'emballage, plusieurs qualités permettent d'expliquer l'engouement pour ce type d'emballage [13]:

D'un point de vue général, on peut résumer les **qualités** des matières plastiques comme suit :

**Légèreté** : ils possèdent une densité de 1 à 1,2 et peuvent descendre jusqu'à 0,010 pour les alvéolaires.

**Le prix réduit** : coût réduit de la logistique et une productivité de fabrication en une seule opération.

**Entretien** : il n'y a pas de traitement de surfaces à prévoir pour les plastiques comme pour les métaux (résistance à la corrosion), par ailleurs les produits sont teintés dans la masse, d'où une bonne tenue mécanique de la couleur.

**Isolation** : pratiquement tous les matériaux plastiques sont des isolants électriques, thermiques, acoustiques.

La plupart des matières plastiques possèdent un faible coefficient de frottement ( $f$  de 0,1 à 0,4).

**Résistance mécanique** : elle est très élevée par rapport à l'ensemble des matériaux (acier,..)

**Tenue chimique** : la résistance aux acides et bases est assez bonne pour un grand nombre de matières plastiques, et souvent supérieure à celle des métaux. De plus; elles sont insensibles aux bactéries, champignons et parasites du bois.

Ceci n'empêche que les plastiques ont aussi quelques **inconvénients**; on cite à titre d'exemple [9]:

**Tableau I.1:** Matières plastiques utilisées dans l'emballage [9].

polymères	Symboles	Quelques Applications	formules
Polyéthylène	PEBD(basse densité) PEHD(haute densité)	-Sacs de grande contenance - corps creux tels que les bouteilles de lait pasteurisé...	$\sim(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\sim$
Polypropylène	PP	-Cartouches d'encre, -pots, barquettes -Films bi-orientés (biscuits, chips, bonbons..).	$\sim(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_n\sim$
Polychlorure de vinyle	PVC	-Poches à sang, insecticides - eau minérale, vinaigre, shampooing.	$\sim(\text{CH}_2-\underset{\text{CL}}{\text{CH}})_n\sim$
Polyvinylidène	PVDC	- les produits sensibles à l'humidité.	$\sim(\text{CH}_2-\underset{\text{CL}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}})_n\sim$
Polystyrène	PS	-Pots pour yaourt, crème fraîche ou glacée, miel.	$\sim(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_n\sim$ 

**Tenue thermique :** aux fortes températures, les plastiques se dégradent et présentent des cassures à basses températures.

La dégradation thermique est un phénomène d'évolution de la structure chimique à court terme, lié à l'exposition du matériau à des températures élevées soit pendant sa mise en œuvre, soit pendant son utilisation. On distingue trois grandes catégories de réactions ayant des conséquences très différentes sur l'évolution des propriétés [14]:

- Coupures statistiques de chaînes (la pyrolyse du polyéthylène (PE))
- Dépolymérisation (la pyrolyse du polyméthacrylate de méthyle (PMMA))
- Réactions au niveau des groupements latéraux : l'élimination en cascade de HCl à partir du PVC.

**Inflammabilité** : les polymères apportent à la combustion, le carburant et le combustible.

**Stabilité dimensionnelle** : certains polymères peuvent fluer ou gonfler (déformation d'aspect visible), sous l'effet de contraintes de stockage.

**Vieillessement** : ils se dégradent dans le temps à cause des contraintes mécaniques.

### I-3-2- Classification des matières plastiques

Les matières plastiques se présentent à l'utilisateur sous deux formes essentielles :

- **Les thermoplastiques (TP)**, se ramollissant à la chaleur (structure linéaire )
- **Les thermodurcissables (TD)** à durcissement irréversible en température (structure réticulée).

La rapidité de mise en œuvre des thermoplastiques (injection, extrusion ) et la possibilité de réutiliser les déchets ont favorisé leur emploi dans tous les cas où on les utilise à des températures inférieures à 100°C. Ils ont donc souvent dans ces domaines remplacé les thermodurcissables dont la transformation est plus longue et pour lesquels les déchets de production sont perdus.

Les thermodurcissables restent intéressants pour des températures d'emploi très supérieures à 100°C [9,13 ].

### I-3-3- Additifs et adjuvants:

Ce sont des produits organiques ou inorganiques qu'on mélange aux polymères soit pour en modifier les propriétés, soit pour pallier à leurs défauts inhérents.

#### I-3-3-1- Les plastifiants:

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible [14]. Les principaux plastifiants sont les esters d'acides organiques, essentiellement les phtalates utilisés à des taux de 50% en moyenne pour les produits souples [15,16].

**Exemples:** le di-octylphtalate (DOP), le phtalate d'heptyle, le phtalate de di-(éthyl-2-hexyle) ou DEHP.

### **I-3-3-2- Les stabilisants thermiques:**

Les stabilisants sont destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération de la structure pendant la mise en oeuvre ou l'utilisation des matériaux.

On utilise fréquemment des mélanges de stabilisants: «**systèmes de stabilisation**» agissant en synergie.

Les stabilisants thermiques sont spécifiques des polymères chlorés, ces stabilisants retardent le dégagement d'HCl et la formation des structures conjuguées très colorées. On les emploie en concentration en poids de 1% à 5% [14].

**Exemples:** mercaptoétains, huile de soja époxydée.

### **I-3-3-3- Les lubrifiants:**

Il existe deux types de lubrifiants :

a - les lubrifiants externes, utilisés à des taux de 0,2 % à 0,5% dans le but de diminuer les frictions interfaciales et d'éviter le collage sur les machines.

b - les lubrifiants internes, employés au taux de 1%, diminuent la viscosité du polymère à l'état fondu et réduisent les forces de cisaillement.

**Exemples:** acide stéarique, esters des acides gras.

Quel que soit le type d'adjuvant, on est amené à prendre en considération les critères suivants: Performances propres, compatibilité avec la mise en oeuvre (en particulier thermostabilité et la faible volatilité), compatibilité avec les adjuvants, compatibilité avec l'usage (non-toxicité), tenue à long terme (résistance à la migration), rapport performance/prix.

Il existe d'autres additifs et adjuvants tels que : les anti-UV, les antistatiques, les tensioactifs, les anti-chocs, les gonflants, les colorants et les pigments (voir **tableau 1.2**) [17].

## **I-4- Emballages plastiques, environnement et recyclage:**

Pour des raisons de préservation de l'environnement, le recyclage des plastiques est à l'ordre du jour [10].

Le recyclage suppose que l'on fasse de nouveaux articles avec les emballages récupérés. Toute la difficulté est de trouver un équilibre entre le nettoyage efficace des matériaux, le maintien des propriétés du contenant et le coût du procédé [18].

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

Les procédés de lavage ne sont guère efficaces, il serait nécessaire de mettre une couche de plastique neuf entre l'aliment et le matériau déjà employé. A cette seule condition, l'utilisation de matériaux recyclés pourra présenter un intérêt, notamment en réduisant la quantité des déchets dans les décharges [10].

**Tableau 1.2 :** Quelques autres additifs et adjuvants [17].

<i>Type d'additifs et adjuvants</i>	<i>Effets</i>	<i>Nature</i>	<i>Matière plastiques les incorporant</i>
Antichocs	Améliorer la résistance au choc	Caoutchoucs	PVC, PE, PP
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique en accélérant la décharge	Alkylphénols Alkylsulfonates Ammonium quaternaire Dérivés aminés, amides	Styréniques, PVC, PS, ABS, polyoléfines
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones Benzotriazoles Salicylates organiques	Polyvinyliques, polyoléfines
Démoulants	Faciliter la séparation du moule	Cires, stéarates, paraffines..	Pratiquement toutes

**ABS:** Acrylonitrile-butadiène-styrène; **PE:** Polyéthylène; **PP:** Polypropylène; **PS:** Polystyrène;  
**PVC:** Polychlorure de vinyle

**II-1- Introduction:**

Le polychlorure de vinyle (PVC) est le polymère du chlorure de vinyle ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), dont la formule est  $\sim[\text{CH}_2-\text{CHCl}]_n\sim$ . Le premier brevet de polymérisation a été déposé par le chimiste allemand F.Kalitt en 1913 [19]. Toutefois la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps [20].

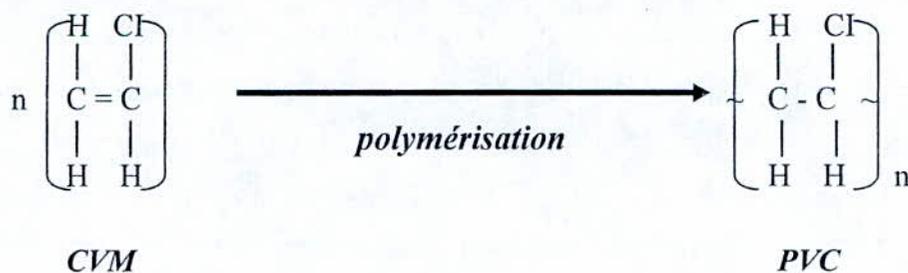
L'apparition de matériaux de synthèses tels que le PVC a permis aux emballages de mieux répondre aux contraintes de la vie moderne.

**II-2- Préparation du polychlorure de vinyle:**

Les polymères du chlorure de vinyle se présentent sous forme d'une poudre blanche et inodore appelée « *résine* », la préparation se fait par polymérisation :

**II-2-1- Polymérisation:**

La polymérisation sous pression du chlorure de vinyle monomère (CVM), gazeux à température et pression ambiantes, est amorcée par un initiateur (peroxyde) et contrôlée en agissant sur la température, l'agitation et l'agent tensioactif. Elle conduit à un polymère pulvérulent blanc, de structure variant selon les procédés [21]:

**➤ Polymérisation en masse:**

Le PVC dans ce cas est exempt d'adjuvant et l'opération est difficile du fait que la polymérisation est très exothermique et qu'il n'est pas aisé d'évacuer les calories pour maintenir le milieu à température voulue pour obtenir la masse moléculaire recherchée. Le PVC ainsi fabriqué présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre [14].

**➤ Polymérisation en suspension:**

Pour maintenir une température définie, on a recours souvent à la polymérisation en suspension. Le monomère, dans lequel le catalyseur est soluble, est dispersé dans l'eau sous forme de

gouttelettes en présence d'un tensioactif et d'une agitation mécanique; le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage.

La granulométrie est alors comprise entre 100 et 300 $\mu$ m [21].

#### ➤ **Polymérisation en émulsion:**

Le PVC est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. Dans ce cas le catalyseur soluble dans l'eau tend à se fixer sur les micelles de tensioactif.

Le monomère est ajouté progressivement au catalyseur dissous dans l'eau formant ainsi des amas tensioactifs. On obtient ainsi des particules élémentaires très fines, inférieures au micron, infiltrables, de masse moléculaire élevée. L'émulsion est séchée par atomisation, c-à-d pulvérisation dans un courant d'air chaud.

Les particules élémentaires s'associent en agglomérats qui retiennent le tensioactif, lequel fait partie de la formulation du plastique [21].

#### **II-2-2- Gélification:**

Quelle que soit la méthode de polymérisation, le PVC se présente comme une poudre blanche qui doit subir une gélification pour le rendre utilisable par association d'additifs: des plastifiants pour diminuer la force des liaisons intermoléculaires modifiant ainsi la rigidité de l'objet fini, des lubrifiants qui évitent au PVC de coller aux parois métalliques chaudes et diminuent les frottements internes de la masse plastifiée, des stabilisants qui permettent d'absorber l'acide chlorhydrique (HCl) qui se forme lors du chauffage du PVC.

La part des additifs varie entre 10 et 25% en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre plus de 50% pour les produits souples [22].

#### **II-3- Propriétés du polychlorure de vinyle:**

##### **II-3-1- Structure moléculaire:**

Le polychlorure de vinyle plus connu sous l'abréviation **PVC**, est un polymère synthétique qui présente de nombreuses applications dans le domaine de l'emballage alimentaire. Il se caractérise par sa grande inertie chimique: il est insensible à la plupart des corps agressifs minéraux et un grand nombre de composés organiques [23]. Le PVC est très stable, biologiquement inerte, sa durée de vie est très variable, environ 50 ans [12,24].

**II-3-2- Propriétés physiques:**

Le polychlorure de vinyle se présente sous forme de poudre blanche (résine), inodore, ininflammable [23]. C'est un polymère amorphe de masse moléculaire élevée [14].

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 varie de 1,2 à 1,3 pour le mélange plastifié et de 1,4 pour le polymère rigide, elle peut atteindre la valeur de 2 par l'addition de charges [21].

Le PVC a la même structure que le polyéthylène. Dans le PVC, le chlore représente 57 % du poids de la résine polymère pure [16].

Le **tableau II.1** donne les caractéristiques générales du PVC rigide et souple [16].

**II-3-3- 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 aux matériaux leurs propriétés physico-chimiques [25].

**Tableau II.1:** Caractéristiques générales du PVC [14].

	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>PVC rigide</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>. Rigidité, stabilité dimensionnelle;</li> <li>. Résistance à l'abrasion;</li> <li>. Bon comportement aux agents chimiques;</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>
<i>PVC souple</i>	<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'anti-oxydants (éviter l'oxydation des plastifiants)</li> <li>. Collage difficile;</li> </ul>

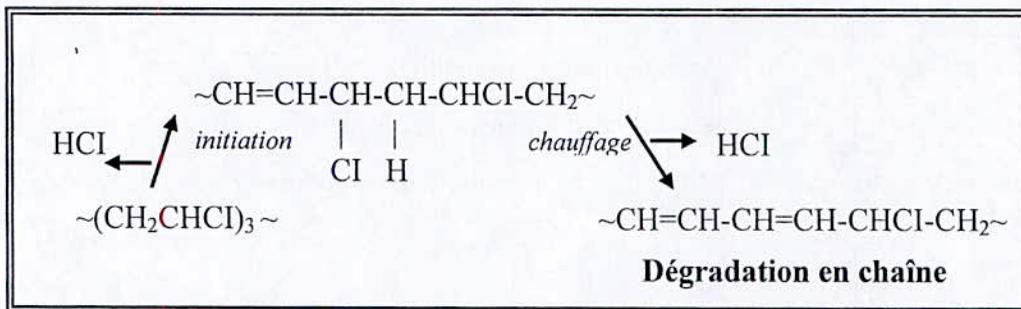
Le PVC non plastifié résiste aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et aux hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones [14,23].

Le PVC plastifié est sensible, pouvant provoquer des problèmes de migration des plastifiants [4,5,26,27].

#### II-3-4- Propriétés thermiques:

Le PVC est fragile au choc à basses températures ( $< -10^{\circ}\text{C}$ );

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 II.1** [17]:



**Figure II.1:** Réaction de désydrochloruration résultant de la thermodégradation du PVC.

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 [17].

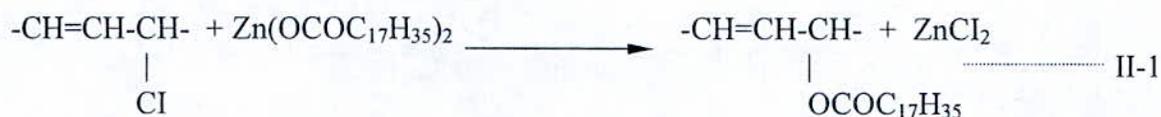
La stabilisation du PVC consiste donc à:

- Ralentir la propagation de la désydrochloruration en chaîne;
- Eliminer l'acide chlorhydrique libéré.

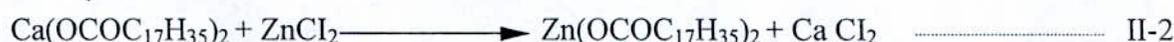
Les stabilisants utilisés dans le PVC agissent en tant que ralentisseurs de dégrafage qui freinent l'apparition de la coloration tandis que ceux qui agissent en tant qu'accepteurs d'acide chlorhydrique retardent le noircissement [17].

Ils sont utilisés en combinaison avec les carboxylates métalliques avec lesquels ils présentent des effets de synergie.

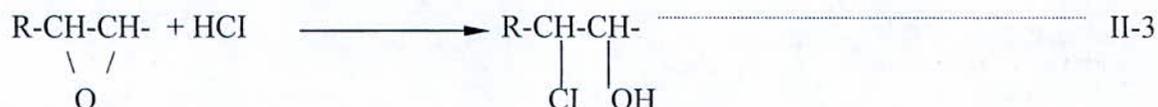
Les stabilisants à base de stéarates de calcium et de zinc sont agréés alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ d'HCl en chaîne [2,28]:



Le stéarate de calcium régénère 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 (réaction II- 3), ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique [2,28].



#### II-4- Le polychlorure de vinyle et ses applications:

Les nombreuses applications du PVC se subdivisent en deux grands groupes: "**PVC rigide**" (environ deux tiers de l'utilisation totale) et "**PVC souple**" (environ un tiers) [16,29].

En 1998, la production en Europe occidentale a atteint 5,5 millions de tonnes (environ 26 % de la production mondiale).

Les statistiques établies en 1999 illustrées par le **tableau II.2** présentent les principales applications du PVC en Europe et leur pourcentage par rapport à l'utilisation totale. Toutes ces applications ont des durées de vie très variables allant de quelques mois à plus de 50 ans pour certains produits de construction. En Europe, les principales applications du PVC relèvent du secteur du bâtiment, qui représente 57 % de toutes les utilisations et dans lequel les produits ont également les durées de vie moyennes les plus longues.

**Tableau II.2:** Principales catégories d'utilisation du PVC en Europe (1999) [16].

<i>Utilisation/Application</i>	<i>Pourcentage</i>
<i>Construction</i>	57
<i>Emballage</i>	9
<i>Ameublement</i>	1
<i>Autres équipements domestiques</i>	18
<i>Électricité/électronique</i>	7
<i>Automobile</i>	7
<i>Autres</i>	1

### **II-5- Aspects toxicologiques: PVC- Monomères- Additifs:**

Les polymères purs sont inertes, peu solubles, non volatiles et non toxiques. Les macromolécules à poids élevé sont en général dénuées de toxicité [2], par contre le chlorure de vinyle monomère est toxique, se trouve à l'état gazeux à température ambiante (le point d'ébullition est  $-13,8^{\circ}\text{C}$ ) et est soluble dans les matières grasses [9]. Le PVC contient toujours du monomère résiduel qui peut désorber du polymère dans le milieu au contact.

Concernent les additifs, il existe une multitude de produits. Chaque type d'additif a sa propre action sur le corps humain, il serait donc difficile de donner leur toxicité; la présence, par exemple, du soufre et de certains métaux dans les dérivés organiques tels que : l'étain, le cadmium et le plomb augmentent la toxicité [17,30].

### **II-6- Réglementation sur le polychlorure de vinyle et ses additifs:**

Selon la Directive 67/548/CEE, le CVM est classé comme substance cancérigène de catégorie 1 et le HCl comme substance corrosive et irritante pour le système respiratoire [16,24].

- Les directives 78/142/CEE, 80/766/CEE et 81/432/CEE reprennent les limites maximales que l'on peut retrouver, ainsi que les méthodes pour les déterminer [31].

Concernant le PVC les réglementations existantes sont [22]:

- 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;

- La directive **84/360/CEE** 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/CE** concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu du travail.

- *Stabilisants et plastifiants*

- Directive **91/338** du 18/6/91 transposée en droit français dans le Décret **94/647** du 2/7/94 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.

### **III-1-Introduction:**

Un emballage idéal possède une parfaite inertie chimique. Il permet à l'aliment de garder ses caractéristiques. Cependant, cette inertie est rarement totale. Il existe des interactions qui dépendent à la fois de l'emballage et de la nature de l'aliment conservé. La diversité de formulation des polymères fait que ces leurs interactions sont inévitables [32].

On définit le *phénomène de migration* comme le transfert d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre [31,33].

Le plus connu de ces phénomènes est la migration de monomères résiduels (unités élémentaires du plastique) ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer l'aliment.

Les liens entre polymère et adjuvants sont faibles, ce qui est un inconvénient majeur pour le conditionnement des denrées alimentaires. Ce problème est surtout important avec les plastifiants qui peuvent constituer jusqu'à 50% de la masse totale du matériau, car ils ont tendance à s'échapper de la matrice du polymère ce qui permet au liquide simulateur de pénétrer dans la matrice et d'altérer ses propriétés [34].

Pour mieux contrôler et améliorer la qualité des emballages des produits alimentaires, les dispositions réglementaires sont devenues de plus en plus strictes.

### **III -2- Echanges entre produit alimentaire et son emballage:**

La migration désigne une masse du migrant par unité de masse d'aliment (mg/Kg) ou par unité de surface d'emballage (mg/cm<sup>2</sup>) [35]. Au début, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre (temps dit infini), comme l'illustre la **figure III.1**, le matériau est complètement pénétré et les migrants se répartissent entre le matériau et le simulant sur la base de leur affinité pour les deux milieux et donc les degrés d'affinité sont alors obtenus par comparaison de la migration à l'équilibre [29,35].

Légalement, un matériau n'est désigné apte à être utilisé dans l'emballage alimentaire que si la migration mesurée reste inférieure aux limites réglementaires. La législation européenne: Directive 90/128/CEE du 23 février 1990 [36], distingue deux types de migrations:

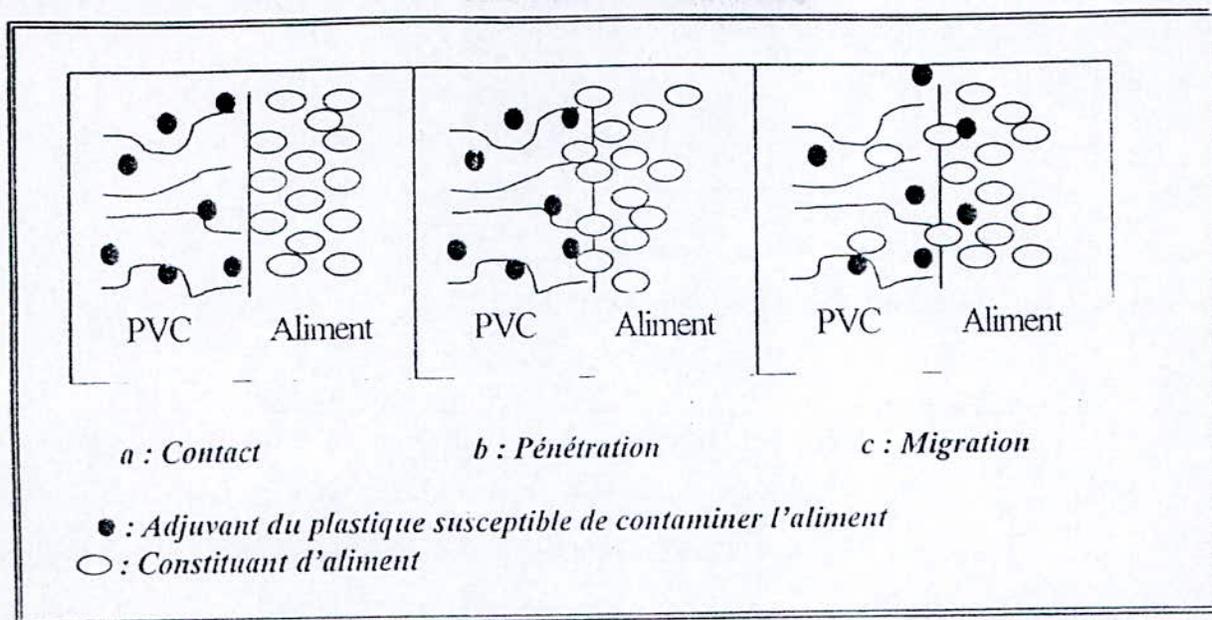


Figure III.1: Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC [29.35].

### III-2- a -La migration spécifique:

La migration spécifique est une diffusion d'une substance donnée, de la paroi de l'emballage vers l'aliment ou dans le simulant avec lequel il est en contact, c'est un critère toxicologique; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

Elle est exprimée par la masse d'un constituant connu qui migre [1].

### III-2- b -La migration globale:

La migration globale est la masse totale cédée par un emballage aux aliments à son contact, elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

Elle est exprimée par la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré [1].

La directive 90/128/CEE [36] limite cette migration globale, pour les emballages alimentaires usuels à  $10 \text{ mg/dm}^2$  ou  $60 \text{ mg/Kg}$  de denrée. Au-delà de cette limite, la législation considère que l'emballage provoque une altération inacceptable de l'aliment ou adultération, même si aucun effet toxicologique ou organoleptique n'est observé.

### III-3-Listes positives:

Dans un souci de sauvegarde de la santé publique, des listes positives et des critères de pureté ont été établis: Ils obligent à n'envisager l'élaboration et le choix de matériaux destinés au contact alimentaire qu'à partir de constituants connus.

Une liste positive veut dire donc que seules les molécules / substances, reprises dans cette liste peuvent être utilisées pour fabriquer du plastique qui entrera plus tard en contact direct avec les denrées alimentaires [37].

Les critères de pureté sont, quant-à-eux, des spécifications analytiques fixées réglementairement ou non, pour des matériaux et adjuvants, relatives à :

- o La nature de leur impureté éventuelle.
- o Leur pourcentage maximal d'impuretés admissible.

#### **III -4- Utilisation de liquides simulateurs des produits alimentaires:**

Il est impossible d'effectuer des essais sur le produit alimentaire lui-même, les expériences de migration entre PVC et liquides alimentaires se heurtent à des inconvénients majeurs: les manipulations sont très longues et l'analyse chimique des espèces migrantes dans les aliments est difficile et peu précise, de plus la durée des expériences pose le problème de la conservation des aliments. Pour toutes ces raisons, les organismes officiels proposent de remplacer les aliments par des simulants [29].

les simulateurs utilisés pour les tests de migration sont [7,31] :

*Simulateur A:* Eau distillée pour toutes les denrées alimentaires aqueuses

*Simulateur B:* Acide acétique (3% m/v ) pour toutes les denrées alimentaires aqueuses et acides

*Simulateur C:* Ethanol (10% v/v) pour les denrées alimentaires alcoolisées.

*Simulateur D:* Simulant gras, huile d'olive rectifiée ou des simulateurs de substitution autorisés, comme l'huile de tournesol. Des propositions tendent aujourd'hui à les remplacer par des simulateurs synthétiques [29]

#### **➤ Liste des simulateurs gras:**

Comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant, migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [38], plusieurs liquides simulateurs ont été proposés et reconnus dans les textes officiels de la C.E.E: l'huile d'olive rectifiée, un mélange synthétique de triglycérides [35].

Il est évidemment avantageux de pouvoir démontrer que la migration spécifique est inférieure aux limites de chaque nouvelle substance mise sur le marché. Mais les limites de détection des méthodes analytiques ne permettent pas toujours de mesurer des migrations aussi faibles dans les triglycérides. En effet la détection et la quantification de l'huile de tournesol époxydée (HTE) ayant migré dans le simulant gras tel que l'huile d'olive est quasi impossible du fait qu'elles comportent l'un comme l'autre des triglycérides communs [39].

L'ensemble de ces considérations amène les analystes chargés du contrôle de la qualité des matériaux à souhaiter que les organismes réglementaires remplacent les triglycérides par des substances volatiles en tant que simulateurs gras tels que les hydrocarbures comme l'isooctane ou le n- heptane qui est connu par sa bonne extraction du plastifiant [34].

Cette idée d'introduire des simulateurs gras volatils n'est pas nouvelle. Ces derniers peuvent donner des **tests rapides**, avec des protocoles analytiques simples. L'isooctane est l'un des candidats les plus sérieux au titre des simulateurs gras. Selon la commission européenne, la détection et la quantification des contaminants relargués dans des simulateurs d'aliments gras jouent un rôle essentiel pour définir l'alimentarité des plastiques [35].

### ***III-5- Facteurs influençant la migration:***

L'emballage doit permettre une optimisation des phases intermédiaires entre la production et la mise en marché. La durée du transport, le mode d'acheminement, le lieu et le mode de stockage sont autant d'éléments à avoir quand on choisit son emballage [10].

#### ***III -5-1-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 simulants gras par rapport à l'eau distillée, l'acide acétique et l'éthanol pour une même durée de contact [10,39].

#### ***III -5-2-Mobilité des additifs:***

La mobilité des additifs est influencée par la longueur des chaînes moléculaires qui diminue la vitesse de migration [26].

Il existe des liaisons chimiques qui présentent plus ou moins d'affinités pour certains milieux. Les substances à caractère lipophiles par exemple vont migrer très facilement vers un milieu apolaire comme la graisse et les huiles et inversement, très difficilement vers un milieu polaire comme l'eau ou un acide [4,6,31].

#### ***III -5-3-Concentration initiale en plastifiant:***

De nombreux travaux montrent que la migration est très importante lorsque l'additif possède une bonne solubilité dans le liquide, tel que le plastifiant [26].

La nature du milieu simulateur et sa concentration 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 [35,40].

Enfin la *concentration initiale en plastifiant* influe sur la migration par la solubilité car le transfert est favorisé par la concentration [5].

#### ***III-5-4-Conditions opératoires:***

Le processus de migration est nettement plus rapide à température élevée qu'à température plus basse. Il vaut mieux avoir un plastique qui ne libère pas de substances chimiques quand on l'utilise à des températures élevées.

L'augmentation de *la température* favorise la mobilité des additifs qui désorbent facilement du matériau vers le liquide simulant. Ainsi, l'étude de migration à 8, 22, et 35 °C du chlorure de vinyle dans le n-heptane a montré que la migration est détectée à des taux élevés à une température de 35 °C [35].

*L'agitation* permet une bonne solubilité ce qui permet le renouvellement de la couche du liquide en contact avec le matériau.

Le facteur temps déterminera la quantité des substances migrant vers l'aliment. Ce qui conduit à plusieurs règles fixes pour effectuer des tests de migration. En fonction des conditions de conservation et de l'utilisation, le **tableau III.1** met en évidence des tests de simulation, la durée du test et la température à utiliser qui sont reprises dans la directive européenne **82/711/CEE**.

#### ***III-6- Processus de transfert:***

La diffusion est un phénomène thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. Pour les solides, la diffusion correspond à des sauts effectués par les atomes sous l'effet de l'agitation thermique [41].

**Tableau III.1:** Conditions expérimentales des testes de simulation [29,31].

<i>Temps de contact</i>	<i>Durée du test</i>
2 heures < t ≤ 2 heures	2 heures
4 heures < t ≤ 24 heures	24 heures
t > 24 heures	10 jours
<i>Température de contact</i>	<i>Température de test</i>
T ≤ 5°C	5°C
5°C < T ≤ 20°C	20°C
20°C < T ≤ 40°C	40°C

On peut résumer en trois grandes « étapes » tout le processus de migration:

Les substances chimiques migrantes se déplacent du cœur du matériau d'emballage vers sa surface.

Se produit ensuite un transfert des molécules du matériau d'emballage vers l'aliment emballé.

Il y a enfin une dispersion ou une répartition sur l'ensemble de l'aliment.

### ***III-7- Modes de transfert:***

La migration peut avoir lieu soit sous l'influence du mouvement brownien, on parle dans ce cas d'une diffusion *moléculaire*, soit sous l'influence d'une turbulence à l'intérieur du fluide qui est la diffusion *turbulente* [33] :

#### ***III-7-1- Diffusion moléculaire:***

Se réalisant à l'échelle moléculaire, les molécules se déplacent les unes par rapport aux autres, dans le but d'homogénéiser le gradient de concentration dans le milieu. On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou animée d'un mouvement laminaire

#### ***III-7-2- Diffusion turbulente:***

On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase en mouvement turbulent, le déplacement dans ce cas de matière peut être favorisé par un système extérieur tel qu'un système d'agitation.

### ***III -8- Lois de diffusion:***

Les phénomènes de diffusion sont régis par les *lois de FICK* ( régime permanent et régime transitoire).

Si on considère que le transfert, dans le cas le plus simple, se fait à travers des surfaces planes  $x=0$  et  $x=L$ , comme dans le cas de notre étude, la diffusion est unidimensionnelle (car l'épaisseur des films rentrant dans le processus de transfert est faible ), on aura donc:

#### ***➤ Diffusion dans les plaques planes:***

##### ***III -8-1-Première loi de FICK :***

La mobilité des espèces migrantes est donnée par:

$$\Phi = -D \left[ \frac{\partial C}{\partial X} \right] \quad (-III -1 )$$

$\Phi$ : flux de matière

D: coefficient de diffusion de la substance migrante considérée

$C$ : concentration de la substance dans la matière plastique au temps  $t$ , et l'abscisse  $x$   
 $dX$ : l'épaisseur de la matière plastique

### III-8-2-Deuxième loi de FICK :

Elle exprime en régime transitoire la variation de la concentration en fonction du temps; elle est donnée par la formule suivante [42]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial \Phi}{\partial X} \quad (-III-2)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial [D(\frac{\partial C}{\partial X})]}{\partial X} \quad (-III-3)$$

Si on considère une seule direction, le coefficient de diffusion est constant et on obtient:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}) \quad (-III-4)$$

On suppose que le matériau est limité par les plans  $x=0$  et  $x=L$  et s'il s'agit d'une symétrie par rapport au centre de la plaque c-à-d  $x=0$ :  $C=C_1$  et  $C_1=C_2$ , la résolution se fait par séparation des variables et donne comme solution la série trigonométrique suivante [42]:

$$C_{x,t} = C_1 - \frac{4.C_1}{\pi} \sum_{2n+1} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (-III-5)$$

Pour une concentration initiale uniforme ( $C_i$ ) dans  $[0,X]$  et la concentration aux faces  $x=0$  et  $x=L$  constante est maintenue à ( $C_1$ ),  $C_{x,t}$  est donnée par [42]:

$$\frac{C_1 - C_{(x,t)}}{C_1 - C_i} = \frac{4}{\pi} \sum_{2n+1} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (-III-6)$$

A l'équilibre ( $t$  tend vers l'infini) la quantité diffusée :

$$\frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{2n+1} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (-III-7)$$

$M_\infty$ : La quantité ayant diffusé à l'infini c-à-d à l'équilibre.

$M_t$ : La quantité totale de matière ayant diffusé à travers la plaque plane au temps  $t$ .

### III-9 -Aspects réglementaires:

#### ➤ principes des tests de migration

Les essais de migration sont régis par deux Directives: Cadre européen **92-631** pour l'ensemble des matériaux et **90-128** pour les matériaux plastiques et mis à jour suivant la directive **2001/62/CE** du 9 août 2001 qui prévoit la liste des additifs, leurs restrictions et leurs spécifications d'interaction [43].

La directive **90/128** limite généralement la **migration globale**, pour les emballages alimentaires usuels, à **10 mg/dm<sup>2</sup>** ou **60 mg/kg** de denrées [35]. Au-delà de cette limite, on considère que l'emballage provoque une altération inacceptable de l'aliment, même s'il n'y a pas d'effet toxicologique ou organoleptique. C'est donc à la fois une limite toxicologique indirecte, et un critère de qualité du matériau [44].

D'autre part, la législation ne vise pas seulement la migration globale. Pour certaines substances, on sait qu'elles présentent un risque potentiel à partir d'une certaine valeur. Comme il s'agit de valeurs qui sont typiques pour des liaisons spécifiques on parle de limites de migration spécifiques. Une limite de migration spécifique a été fixée à **0,05 mg/kg**, celle-ci se retrouve dans la Directive européenne **2002/72/CE** [45].

Si la migration globale est inférieure à la limite de migration spécifique du constituant utilisé, il ne faut plus déterminer la migration spécifique.

Les **essais toxicologiques** sont définis par la C.E.E, selon la migration spécifique maximale [35] :

Si la **migration spécifique** de la substance est inférieure à **0,05 mg/kg** d'aliment ou de simulateur, son emploi est autorisé si elle n'est pas mutagène.

Sinon des études toxicologiques sont conseillées comme il est illustré dans le **tableau III.2**.

#### ➤ Utilisation des liquides simulateurs

**89/109/CEE**: directive cadre pour les matériaux et objets en contact avec les aliments, cette directive décrit en termes généraux les conditions auxquelles les matériaux et les objets doivent répondre pour pouvoir entrer en contact avec les aliments. Elle impose dans un premier temps que ces objets et matériaux ne libèrent aucune substance susceptible de mettre en péril la santé du consommateur [31].

**82/711/CEE**: Règles de base pour le contrôle de migration des constituants des matériaux et objets en plastique en contact direct avec les denrées alimentaires.

**85/572/CEE**: Liste des simulants pour contrôler la migration des constituants des matériaux et objets en plastique [1].

Directive 93/8 remplace celle de 1982: Définit les conditions opératoires pour la mesure des migrations et des liquides simulateurs [7,35].

**Tableau III.2:** Etudes toxicologiques pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la C.E.E [35].

Migration spécifique (mg/kg simulateur)	Etudes toxicologiques conseillées
0 - 0,05	Mutagènes
0,05 - 5	Mutagènes+bioaccumulation+toxicité orale sur 90j
5 - 60	Mutagènes+bioaccumulation+toxicité orale sur 90j+absorption, distribution, métabolisme+excrétion+reproduction+propriété tératogène+toxicité à long terme et cancerogénicité

#### ***IV-1-Introduction:***

Dans le but d'identifier quantitativement la migration des additifs utilisés dans le PVC, on peut utiliser des méthodes d'analyse telles que: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et enfin la spectroscopie ultraviolet et visible (UV-Vis ). Le principe de ces méthodes est décrit dans ce chapitre.

#### ***IV-2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):***

Il existe deux types d'appareils d'infrarouge, à double faisceau dont le rayonnement émis par la source se divise en deux, l'un traverse l'échantillon et l'autre sert de référence, les appareils les plus récents sont à mono faisceau qui fonctionnent en transformée de Fourier.

Cette méthode est très utilisée pour la détection des composés migrants dans l'étude des interactions (contenant-contenu). C'est une technique récente, très sensible, nécessite de très faibles quantités d'échantillons à analyser [27,46]. Elle est basée sur la saisie simultanée de toutes les fréquences du spectre IR [47]. Ce spectromètre est constitué d'une source à large spectre incident, d'une optique de focalisation sur l'échantillon et de collection du signal transmis par l'échantillon [25].

Il correspond à un montage qui comporte comme pièce essentielle un interféromètre -souvent de type Michelson- placé entre la source et l'échantillon [48]. (Voir **figure IV.1**)

Les radiations issues de la source viennent frapper une séparatrice, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr [49]. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice, ces deux faisceaux, recombinaés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

Le cœur de l'interféromètre de Michelson est le miroir mobile, seule pièce en mouvement, qui oscille au cours du temps entre deux positions extrêmes; Lorsque le miroir quitte sa position, la lumière aura une composition variable par suite du déphasage, le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'un interférogramme. Chaque valeur enregistrée correspond à un déplacement du miroir et représente l'intensité globale qui a traversé l'échantillon [48].

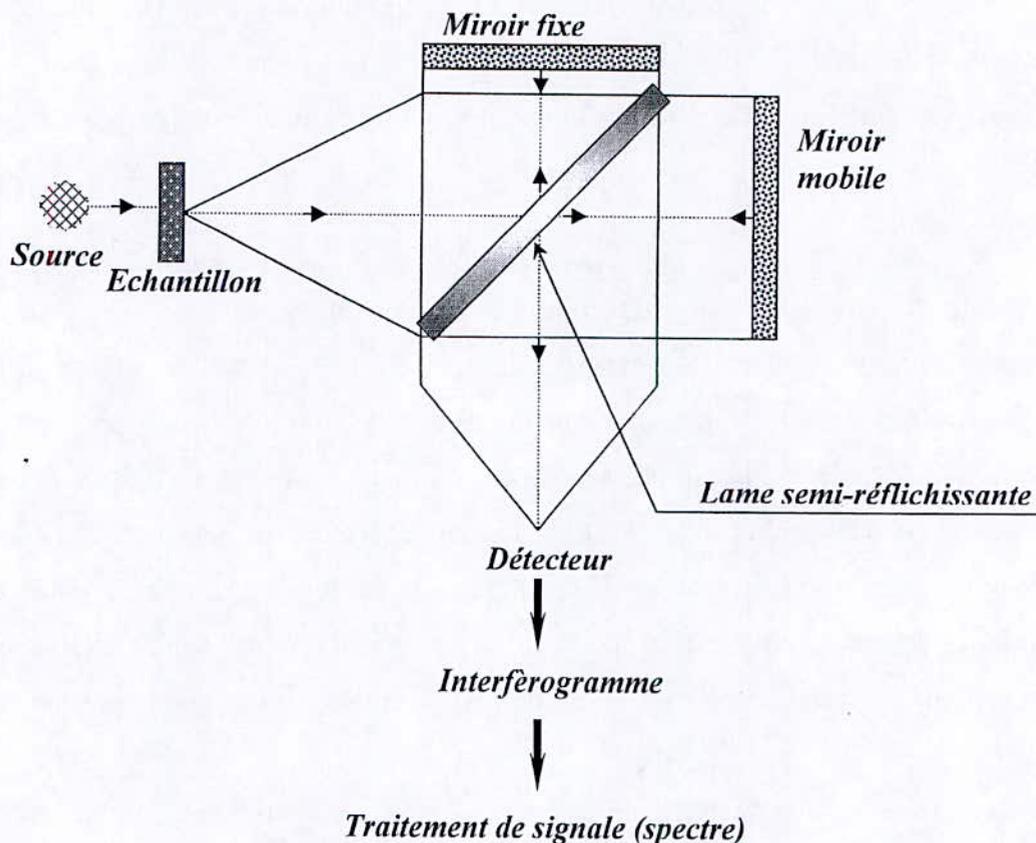


Figure IV.1: Schéma d'un spectromètre IRTF [25].

#### **IV-3-Spectrométrie d'absorption atomique (SAA):**

La SAA a un vaste domaine d'applications dans l'analyse des matières plastiques, elle a permis de mettre en évidence le phénomène de migration spécifique de différents additifs [50,27]. Elle permet de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme. Elle est basée sur la transition de l'atome entre deux niveaux énergétiques après l'absorption d'un photon.

La radiation issue d'une source d'émission convenable, traverse l'échantillon (vapeur atomique), elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément à analyser puis isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique.

La différence d'intensité entre le signal avant et après absorption permet de déterminer la quantité contenue dans l'échantillon.

Comme le présente la figure IV.2, le faisceau lumineux issu de la source, traverse la flamme (ou le four graphite) dans laquelle se trouve porté l'élément à l'état atomique, avant d'être focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Celui-ci a pour rôle de sélectionner un intervalle très

étroit de longueurs d'onde. Le trajet optique se termine sur la fenêtre d'entrée du photomultiplicateur.

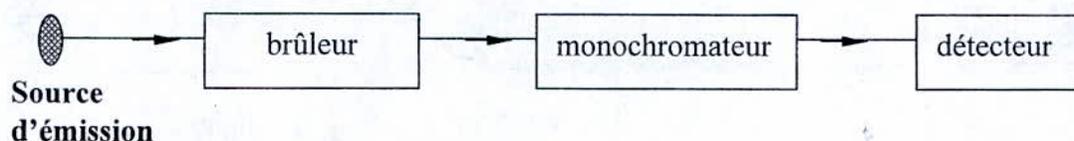


Figure IV.2: Les parties différentes d'un appareil d'absorption atomique [48].

#### IV-4-Spectroscopie ultraviolet visible (UV Vis):

Elle est utilisée en analyse organique ainsi qu'à l'analyse des polymères. Le domaine spectral de l'UV Visible est largement exploité en analyse quantitative dont le domaine spectral est : 180 à 400 nm [50], les mesures reposent sur la loi de Lambert et Beer qui relie l'absorption de la lumière par un composé avec sa concentration. Elle permet de calculer la quantité de lumière absorbée après le passage à travers une épaisseur donnée d'un composé [51] :

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

A : Absorbance

C : Concentration des espèces absorbantes (mol/l)

I : Epaisseur de l'échantillon (cm)

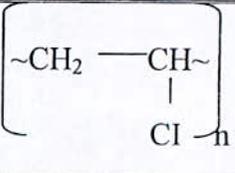
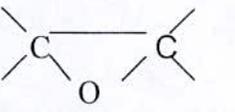
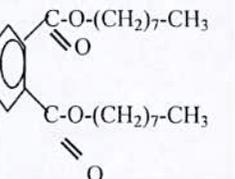
$\epsilon$  : Coefficient d'absorbance molaire (l/cm.mol)

Les spectromètres UV-Vis permettent d'obtenir le spectre des composés sous forme d'un tracé de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde. On peut indiquer pour chaque bande d'absorbance observée la nature du composé. Pour les composés organiques, les transitions observées ont pour origine les électrons engagés dans les liaisons  $\pi$  ou  $\sigma$  et des doublets non-liants des atomes H, C, N, O [48].

**V-1-produits utilisés:**

Les produits utilisés sont regroupés dans le **tableau V.1**.

**Tableau V.1:** Produits utilisés.

<i>Produits</i>	<i>Nature</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Aspect</i>	<i>Formules chimiques</i>
<i>Polymère</i>	Polychlorure de vinyle (PVC)	CIRES (Portugal)	Poudre blanche	
<i>Lubrifiant</i>	Acide stéarique	SO.G.I.S.SP (Italie)	Ecailles blanches	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
<i>Stabilisant thermique</i>	Huile de tournesol époxydée	Université de Sétif (Algérie)	Liquide jaune clair	
	Stéarate de calcium	PROLABO(France)	Poudre blanche	$\text{Ca}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$
	Stéarate de zinc	ALDRICH(France)	Poudre blanche	$\text{Zn}(\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$
<i>Plastifiant</i>	Di-octyl-phtalate (DOP)	SGP (Tunisie)	Liquide huileux limpide	
<i>Milieux simulateurs</i>	<i>n</i> -heptane	Naftal	Liquide transparent	$\text{C}_7\text{H}_{16}$
	Isooctane	Naftal	Liquide transparent	$\text{C}_8\text{H}_{18}$

**V-2-La résine de PVC:**

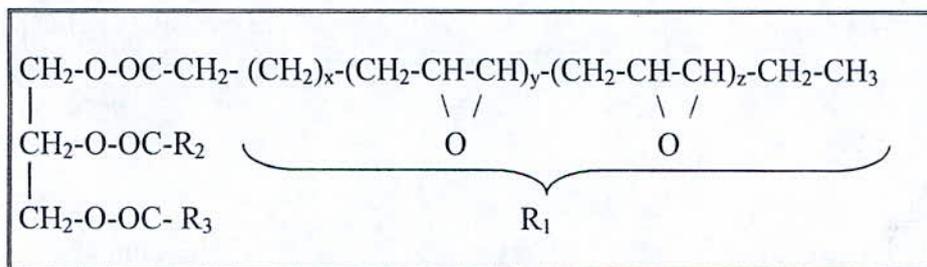
La résine de PVC est produite par polymérisation en suspension avec une bonne absorption de plastifiant et une rapide gélification. Les caractéristiques de la résine sont données dans le **tableau V.2** [52].

Tableau V.2: Les caractéristiques de la résine PVC [52].

Caractéristiques	Valeur
Viscosité	0,96 - 1,01
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,44 - 0,52
Valeur de K- wert	68 - 70

**V-3-Le stabilisant thermique:**

La formule semi-développée de l'huile de tournesol époxydée est [2]:



Dans laquelle R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont des chaînes d'acides gras insaturées qui peuvent être identiques ou différentes de R<sub>1</sub> du point de vue du nombre de groupements époxy présents.

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30%V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4% [2].

**V-4-Le plastifiant:**

les caractéristiques du plastifiant utilisé - le di-octyl-phtalate (DOP) - sont données dans le tableau V.3.

**Tableau V.3:** Les caractéristiques du DOP [53].

<i>Caractéristiques</i>	<i>Valeur</i>
<i>Masse moléculaire (g/mol)</i>	390,6
<i>Densité (g/ml)</i>	0,983-0,987
<i>Viscosité (Cst)</i>	80-85
<i>Teneur en ester (%)</i>	99,5-99,8
<i>Point d'inflammabilité (°C)</i>	≥190
<i>Teneur en eau (%)</i>	<0,1
<i>Volatilité</i>	faible

***V-5-Les formulations réalisées:***

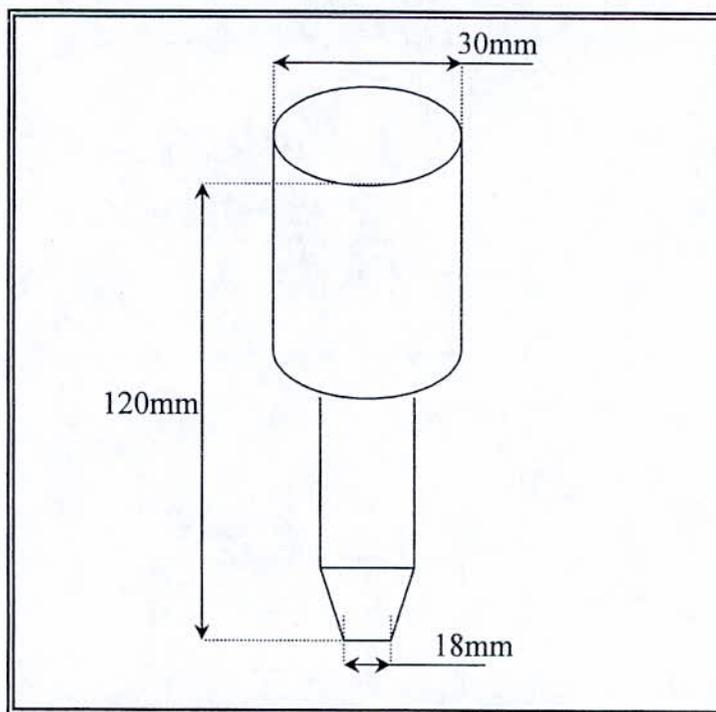
Le tableau V.4 résume les deux formulations étudiées, dont les teneurs sont exprimées en « grammes / 100 g de PVC »: une formulation rigide (F0) et une formulation souple ou plastifiée (F45).

**Tableau V.4:** La composition des formulations réalisées.

<i>Formulation</i>	<i>Composition</i>	<i>grammes / 100 g de PVC</i>
F0	PVC	100
	Stéarate de calcium	1
	Stéarate de zinc	1
	Huile de tournesol époxydée	5
	Acide stéarique	1
	Di-octyl-phtalate	0
F45	PVC	100
	Stéarate de calcium	1
	Stéarate de zinc	1
	Huile de tournesol époxydée	5
	Acide stéarique	1
	Di-octyl-phtalate	45

### **V-6-Le mode opératoire des essais de migration:**

Pour la réalisation des essais de migration, les plaques plastifiées et rigides ont été découpées à l'aide d'un moule en acier (voir **figure V.1**) réalisé dans l'atelier de mécanique de l'école nationale polytechnique:



**Figure V.1:** Moule de découpage des pastilles

Les pastilles ont une épaisseur de  $(2 \pm 0,1)$  mm et un diamètre de  $(18 \pm 0,1)$  mm.

L'influence de la nature du milieu simulateur, de la teneur initiale en plastifiant (DOP) et de l'agitation a été considérée.

Les essais de migration ont été effectués en immergeant 10 pastilles dans 100 ml de milieu simulateur d'aliment. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur est réalisé quotidiennement pendant 10 jours. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées immédiatement après chaque prélèvement.

La balance utilisée est de marque SARTORIUS et de précision 0,0001g.

Lors de ces essais, nous avons travaillé à une seule température qui est 40°C, avec deux milieux simulateurs différents, à savoir, le n-heptane et l'isooctane, avec et sans agitation.

### **V-7-Description du dispositif expérimental:**

Les **figures V.2** et **V.3** représentent, respectivement, l'installation expérimentale des essais de migration spécifique et le schéma représentatif de la cellule de migration.

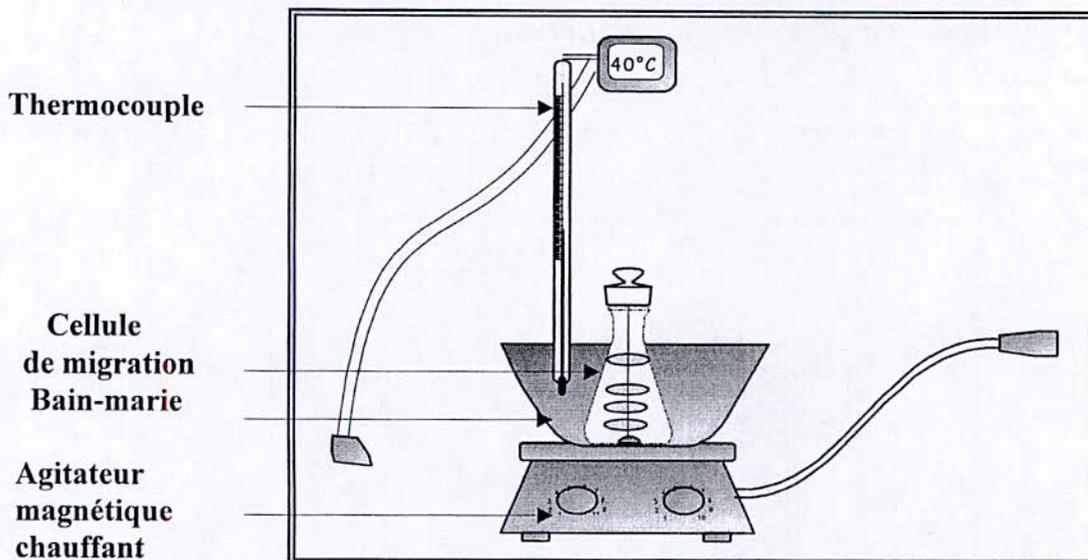


Figure V.2: L'installation expérimentale des essais de migration spécifique.

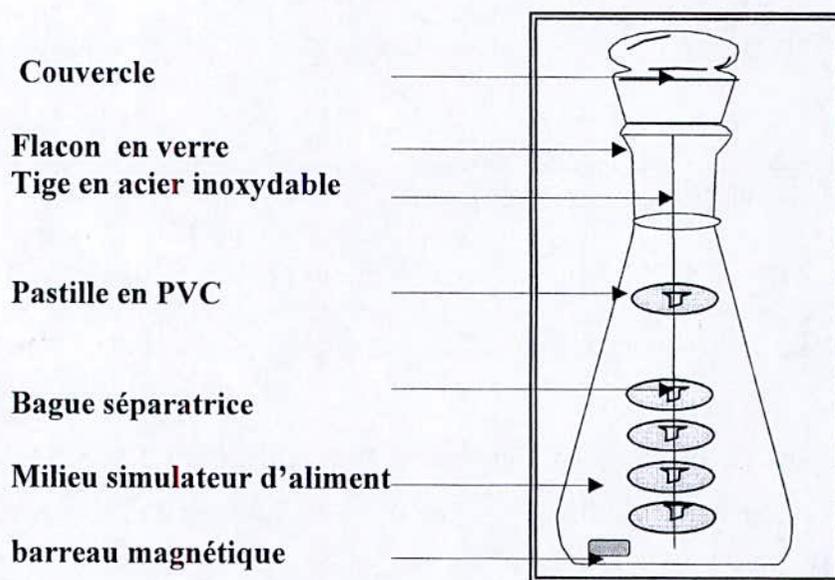


Figure V.3: Schéma représentatif de la cellule de migration spécifique.

La cellule de migration est un flacon de capacité 150 ml à fermeture hermétique, immergée dans le bain-marie. Les 10 pastilles immergées dans le liquide simulateur sont séparées les unes par rapport aux autres par des bagues en verre, l'ensemble est inséré dans une tige d'acier inoxydable.

### **V-8-Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration:**

#### **V-8-1-La spectrométrie d'absorption atomique:**

La SAA a été utilisée dans le but de déterminer les teneurs en éléments métalliques dans les échantillons d'isooctane et le n-heptane prélevés.

##### **V-8-1-1-Matériel utilisé:**

- La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 100 ml.
- Le spectromètre utilisé est de marque SolaarThermoElemental

##### **V-8-1-2-Mode opératoire:**

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

- Peser 1g de liquide simulateur.
- Ajouter de 3 à 5 ml d'acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ ) puis rajouter de 2 à 3 ml d'acide nitrique pur ( $HNO_3$ ).
- Evaporer à sec dans un bain de sable pendant une durée de 24 heures.
- Faire passer dans un four à  $800^\circ C$  jusqu'à l'obtention des cendres blanches.
- Récupérer les cendres avec 25 ml d'eau distillée puis filtrer.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l.

Les sels utilisés sont des chlorures ( $CaCl_2$ ,  $NaCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $KCl_2$ ), en utilisant des lampes à cathode creuse appropriées pour chaque élément dosé.

Les gammes de concentration des solutions étalons sont données dans le **tableau V.5**

#### **V-8-2-La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier:**

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

##### **V-8-2-1-Matériel utilisé:**

Le spectromètre utilisé est de la marque SCHIMADZU 8400 relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

**Tableau V.5:** Les gammes de concentration des solutions étalons.

<i>Type de solution</i>	<i>Les gammes de concentration (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</i>
$\text{CaCl}_2$	[ 0,2 - 20 ]
$\text{NaCl}_2$	[ 0,2 - 10 ]
$\text{ZnCl}_2$	[ 0,2 - 15 ]
$\text{CuCl}_2$	[ 1 - 20 ]
$\text{FeCl}_2$	[ 0,5 - 10 ]
$\text{KCl}_2$	[ 0,2 - 10 ]

***V-8-2-2-Mode opératoire:***

Cette analyse permet d'identifier et de mettre en évidence des bandes spécifiques aux additifs ayant migré lors des essais et de suivre leur évolution en fonction du temps.

Comme l'analyse directe des pastilles en PVC s'est avérée impossible du fait de leur épaisseur ( 2 mm ), nous avons préparé des films solides de la manière suivante:

- 0,05 mg de pastilles rigides et 0,24 mg de pastilles plastifiées sont dissoutes dans 3 à 5 ml de tétrahydrofuranne (THF).
- Après dissolution complète, la solution est étalée sur un support en verre (verre de montre) pour former des films.
- Les verres de montre sont introduits dans l'étuve à 30°C pendant 30 mn.
- Les films sont décollés en les rinçant avec de l'eau distillée.

Les films ainsi préparés, sont placés sur un porte échantillon, puis analysés.

***V-8-3-La spectroscopie UV- visible:******V-8-3-1-Matériel utilisé:***

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé, est de marque JASCO V.530 relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Les films solides sont préparés de la même manière indiquée dans le paragraphe V.8.2.2.

***V-8-3-2-Mode opératoire:***

Les films sont placés dans des portes échantillons, qui ont la même dimension que la cellule de l'appareil, puis analysés.

### ***VI-1-Introduction:***

Dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact du PVC avec les milieux simulateurs d'aliments, l'évolution du taux de variation de masse des pastilles  $\left(\frac{m_t - m_0}{m_0}\right)$  en fonction du temps de contact en heures a été suivie, avec:

$m_t$ : la masse de la pastille prélevée au temps  $t$  après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante.

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

La *diminution* du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement, son *augmentation* signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur dans les échantillons de PVC.

### ***VI-2-Influence du milieu simulateur:***

Dans les **figures VI.1, VI.2, VI.3 et VI.4** qui représentent l'influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes souples et rigides, avec et sans agitation pendant 10 jours, nous observons que l'allure de toutes les courbes est décroissante, ce qui reflète le phénomène de migration. Bien que les taux de variation de masse soient faibles dans les formulations rigides et sans agitation, le n-heptane présente des taux plus importants par rapport à l'isooctane.

Ce résultat est conforme à la littérature du fait que le n-heptane extrait bien le plastifiant [34].

Nous remarquons que, pour un même milieu simulateur, les formulations souples (**figures VI.1 et VI.2**) donnent des taux de variation de masse plus importants que les formulations rigides (**figures VI.3 et VI.4**). De plus, les taux de variation de masse obtenus lors des essais avec agitation (**figures VI.2 et VI.4**) sont plus importants que ceux obtenus lors des essais sans agitation (**figures VI.1 et VI.3**) et cela pour les deux milieux simulateurs et les deux formulations considérées.

Nous expliquons ces résultats par le fait que les deux milieux considérés sont visqueux et lipophiles, leur affinité vis-à-vis des additifs est bonne et elle est surtout remarquable dans le cas des éprouvettes plastifiées.

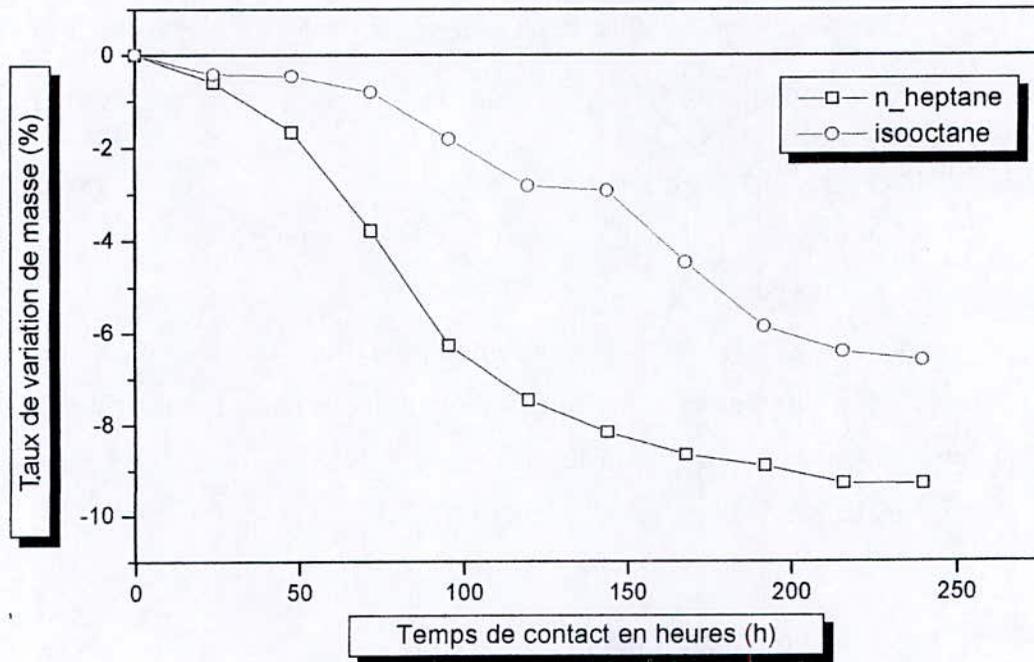


Figure VI.1: Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 45% de DOP, sans agitation à 40°C.

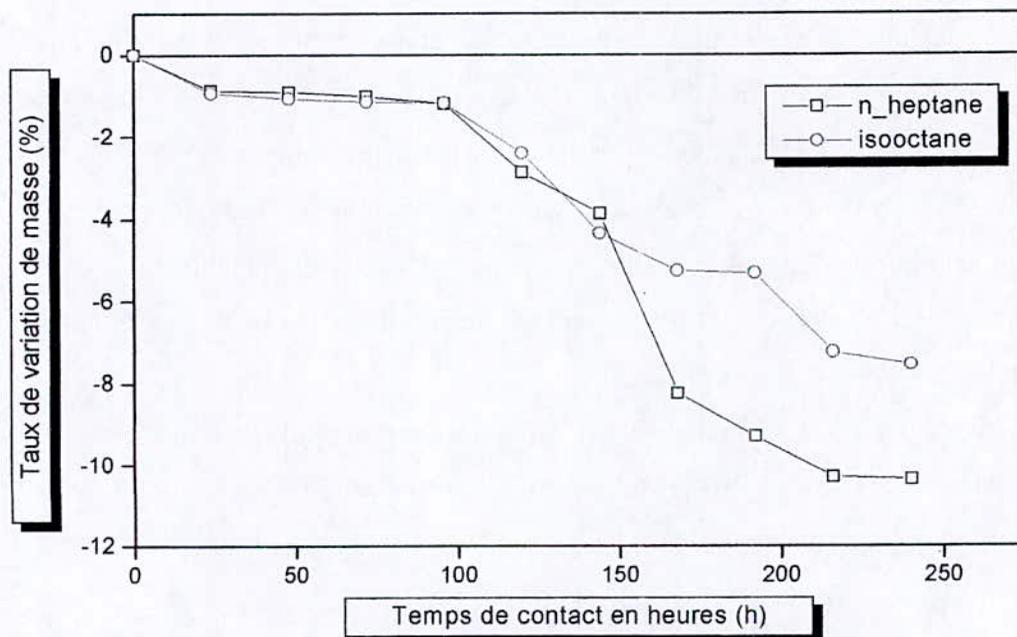


Figure VI.2: Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 45% de DOP, avec agitation à 40°C.

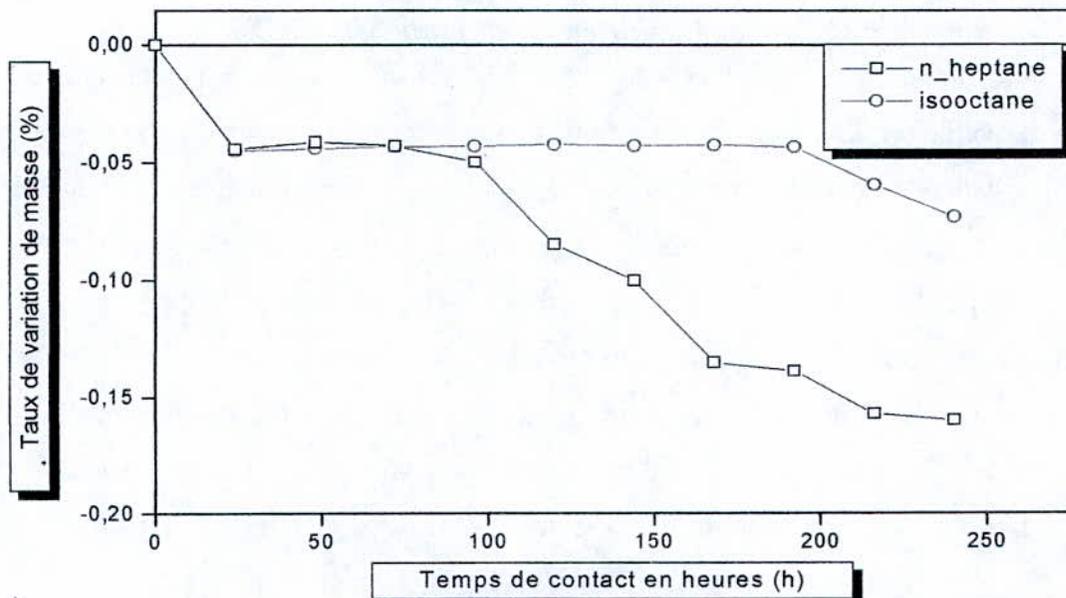


Figure VI.3: Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides avec 0% de DOP, sans agitation à 40°C.

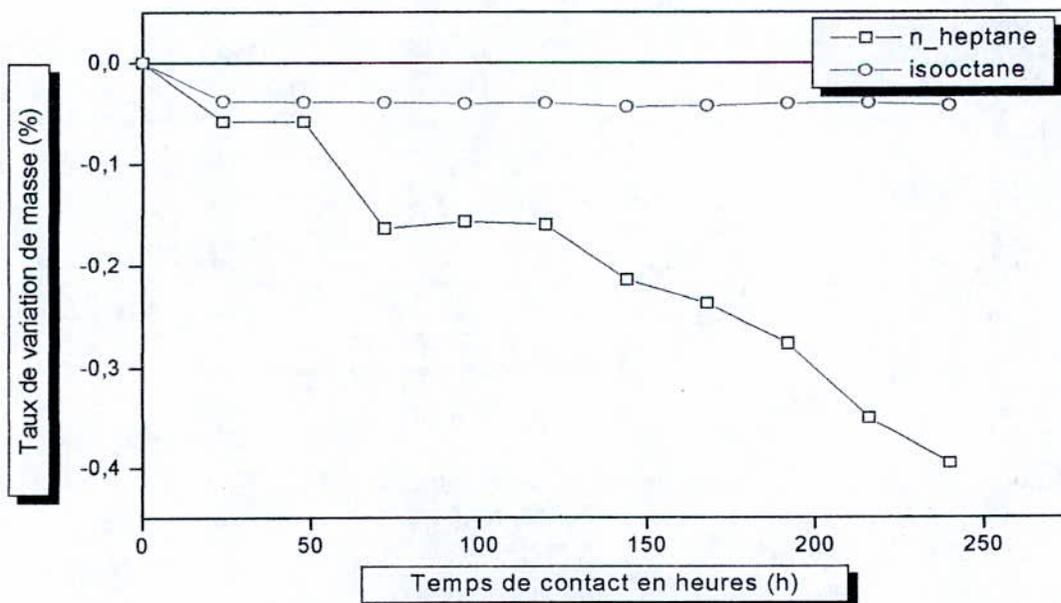


Figure VI.4: Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides avec 0% de DOP, avec agitation à 40°C.

### VI-3-Influence de la teneur initiale en plastifiant:

Les figures VI.5, VI.6, VI.7 et VI.8 illustrent l'influence de la teneur initiale en DOP sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs sans et avec agitation pendant 10 jours. Nous remarquons que pour un même milieu simulateur, sans ou avec agitation, la migration est plus faible dans le cas du PVC rigide par rapport au PVC souple.

Les résultats obtenus sont expliqués, d'une part, par la nature lipophile des additifs, et d'autre part, par leur concentration: plus la concentration est importante, plus le transfert est favorisé.

La grande différence de concentration du plastifiant entre les deux formulations, à savoir, 0% et 45% de DOP, confirme la migration du plastifiant par rapport aux autres additifs.

Les résultats trouvés confirment la sensibilité du PVC plastifié aux solvants [14,23,26,27].

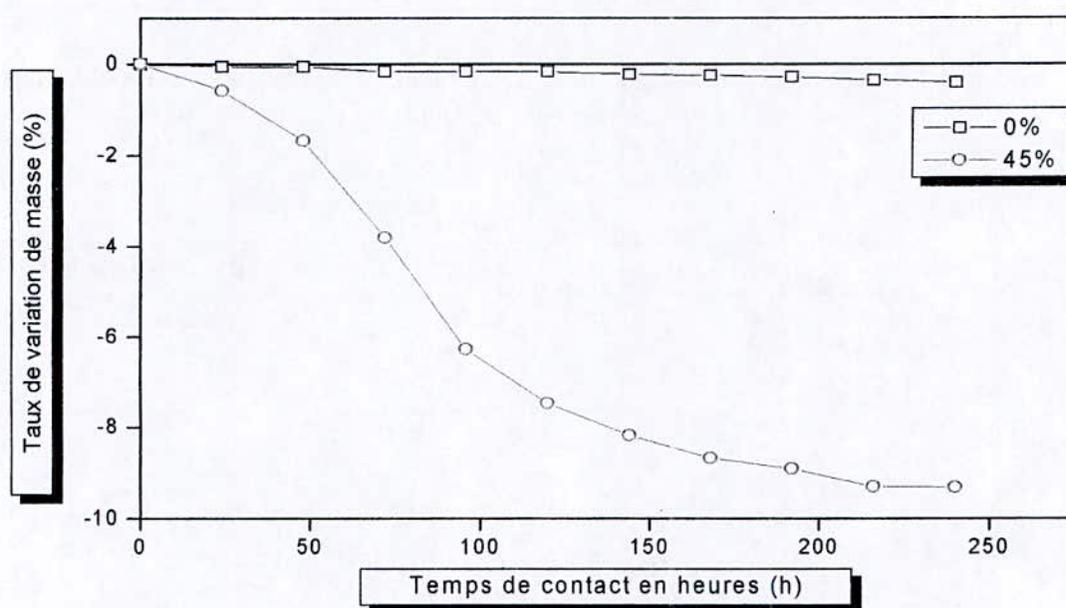


Figure VI.5: Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec le n-heptane, sans agitation, à 40°C:

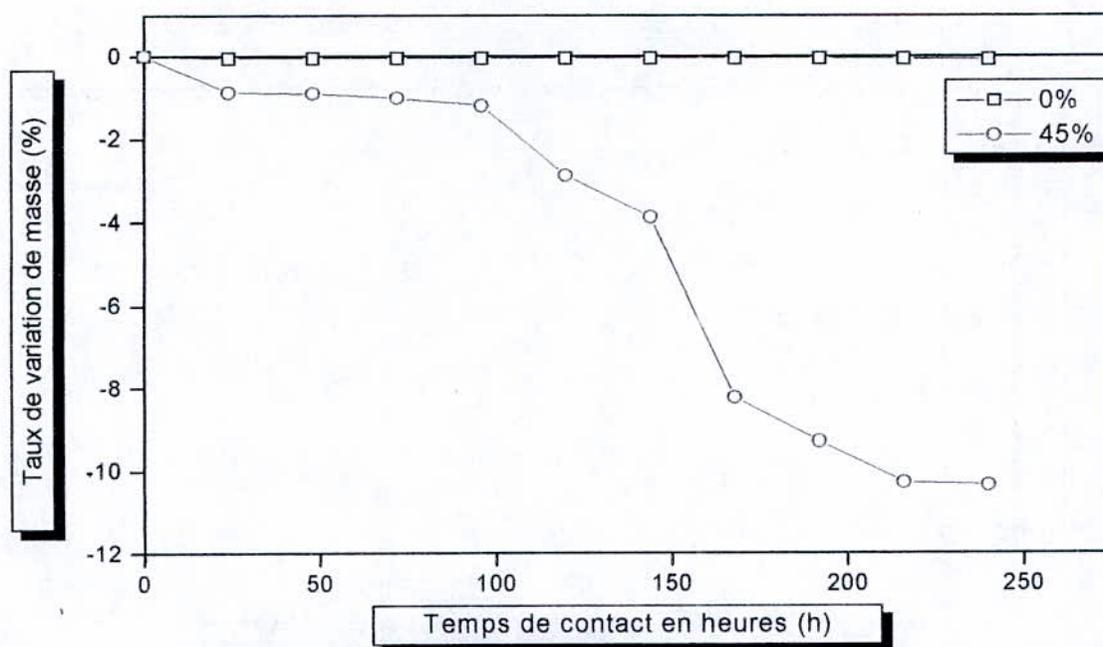


Figure VI.6: Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec le n-heptane, avec agitation, à 40°C.

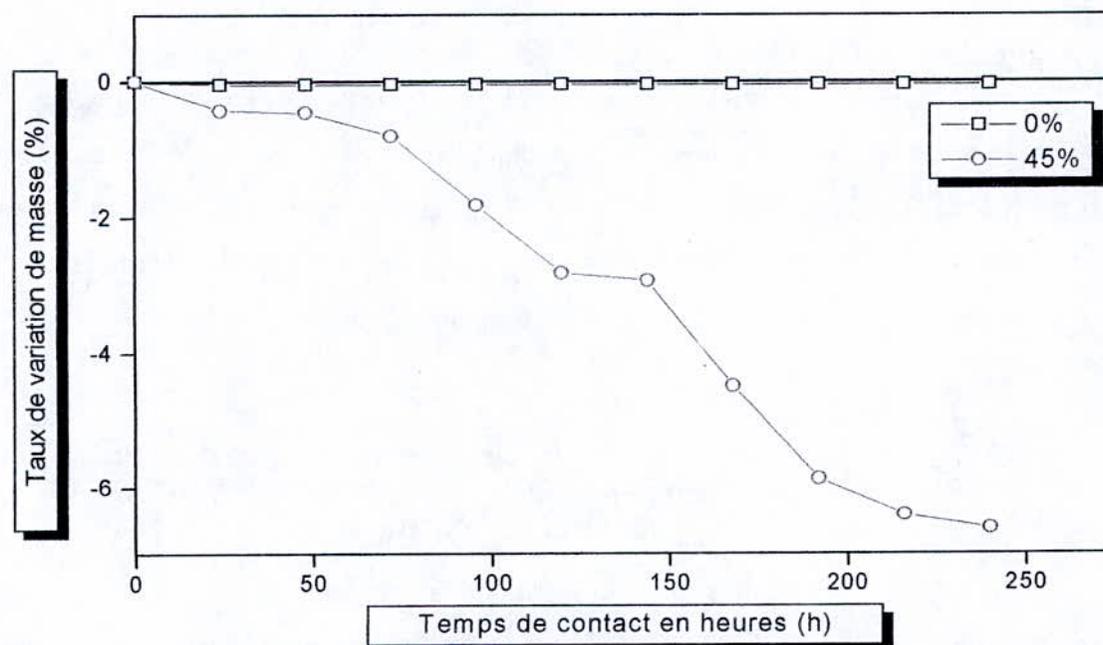
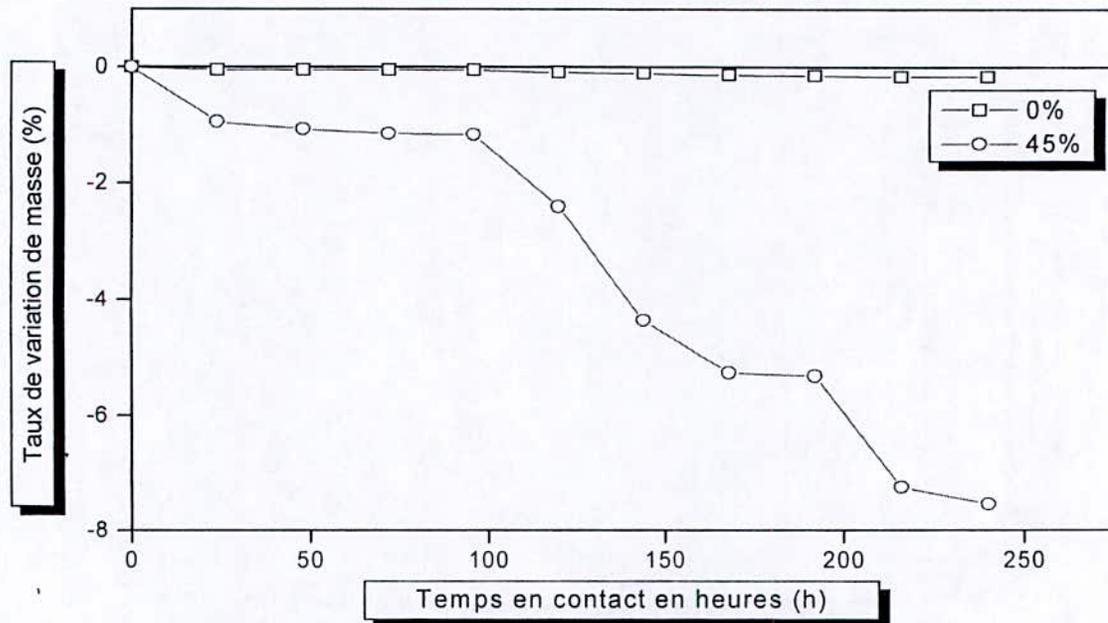


Figure VI.7: Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec l'isooctane, sans agitation, à 40°C.



**Figure VI.8:** Effet de la teneur initiale en plastifiant sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec l'isooctane, avec agitation, à 40°C.

#### ***VI-4-Influence de l'agitation:***

Les figures VI.9 et VI.10 représentent, respectivement, l'influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec l'*isooctane* à 40°C pour les formulations rigide (0% de DOP) et souple (45% de DOP), et les figures VI.11 et VI.12 représentent, respectivement, l'influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec le *n-heptane* à 40°C pour les formulations rigide (0% de DOP) et souple (45% de DOP).

Selon les quatre graphes mentionnés, les cinétiques sont décroissantes, et les taux de variation de masse les plus notables sont obtenus lors des essais avec agitation, et cela, pour les deux milieux simulateurs et les deux formulations considérées.

Il est à noter que la migration des additifs est moindre dans le cas des pastilles en PVC rigide en contact avec les milieux simulateurs sans agitation, contrairement au PVC souple.

L'effet de l'agitation peut être expliqué par un renouvellement de la surface de contact entre les deux phases, donc une homogénéisation du milieu qui a lieu à chaque instant, ce qui crée un gradient de concentration favorisant le passage des additifs du PVC vers le milieu simulateur.

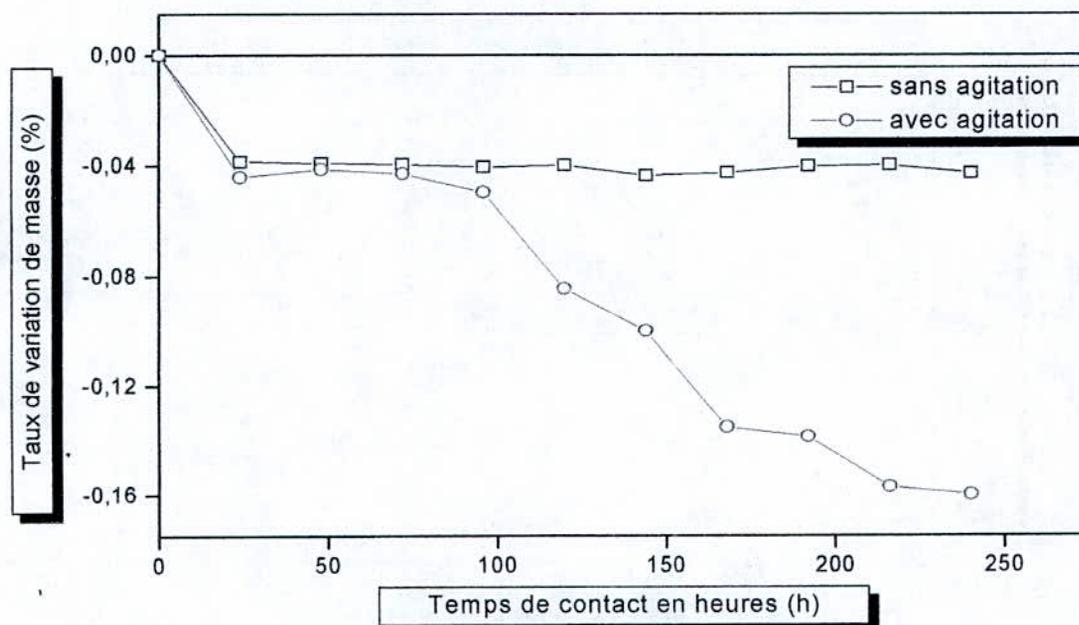


Figure VI.9: Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides en contact avec l'isooctane, à 40°C.

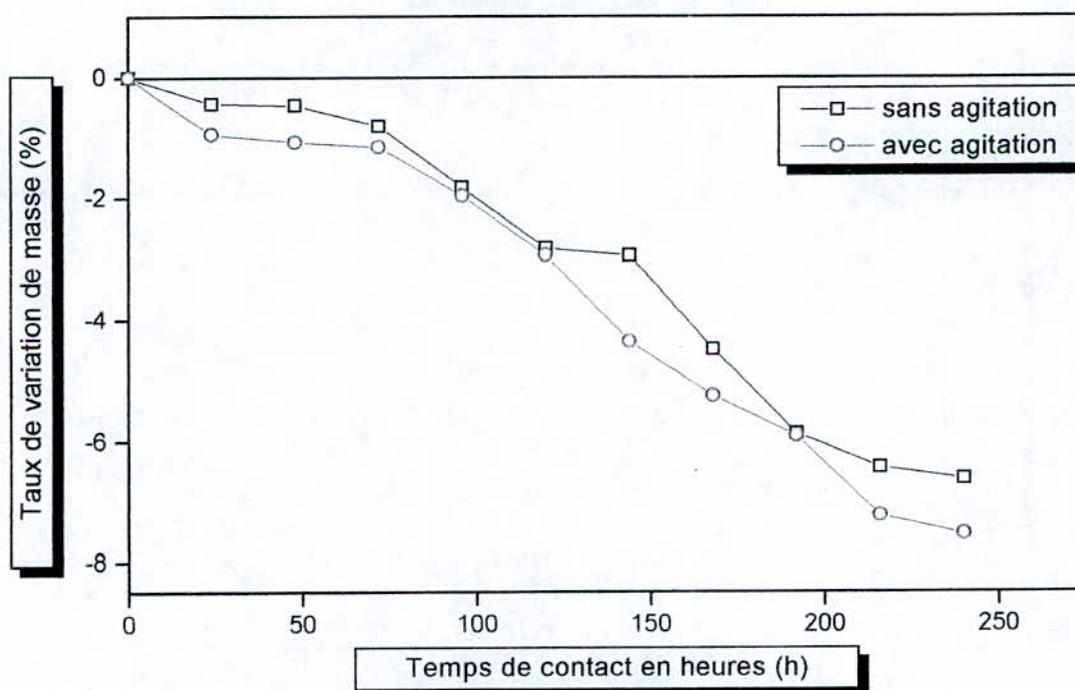


Figure VI.10: Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes souples en contact avec l'isooctane, à 40°C.

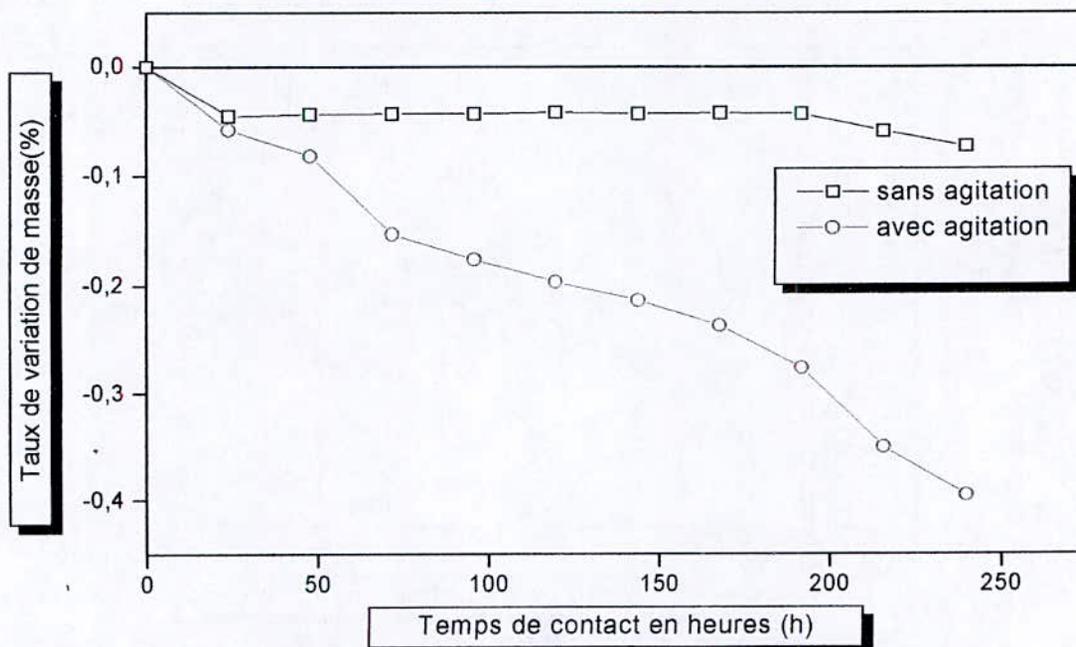


Figure VI.11: Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides en contact avec le n-heptane, à 40°C.

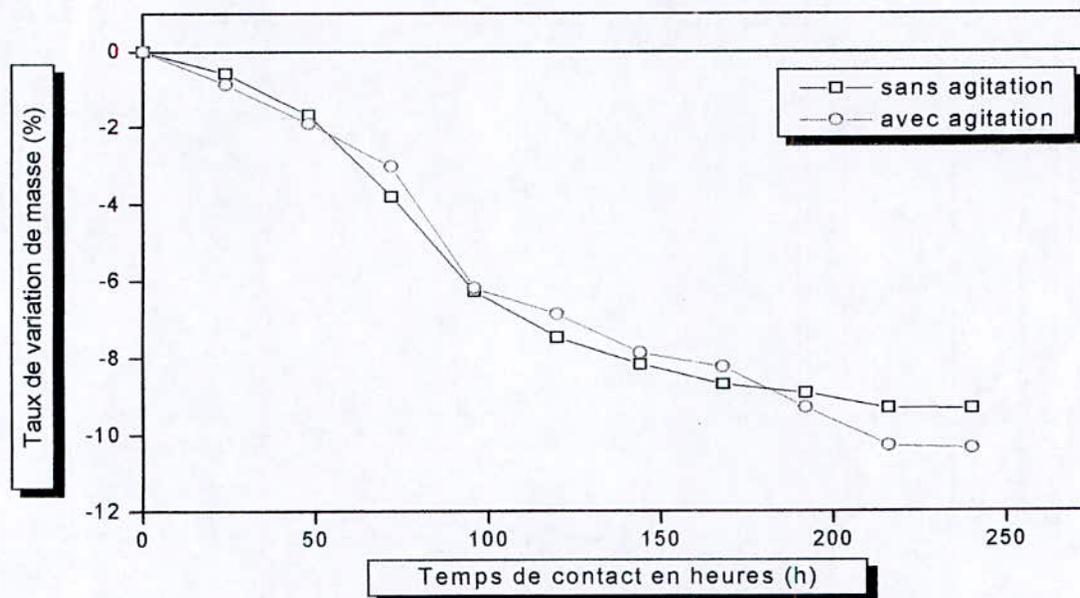


Figure VI.12: Effet de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes souples en contact avec le n-heptane, à 40°C.

Nous remarquons que tous les graphes présentent trois paliers, qui sont dus aux trois phases de diffusions : un déplacement au cœur du matériau d'emballage vers sa surface, se produisant ensuite un transfert des molécules du matériau d'emballage vers l'aliment emballé, enfin, il y a une dispersion ou une répartition sur l'ensemble de l'aliment.

#### **VI-5-Estimation des taux de migrations globales:**

Les taux de migrations globales ont été estimés, pour tous les essais réalisés et ils sont présentés dans le tableau VI.1.

Toutes les valeurs sont inférieures à  $10 \text{ mg/dm}^2$  qui est la limite recommandée.

**Tableau VI.1:** Les taux de migrations globales en  $\text{mg/dm}^2$ .

<i>Formulation rigide</i>				<i>Formulation souple</i>			
<i>n-heptane</i>		<i>isooctane</i>		<i>n-heptane</i>		<i>isooctane</i>	
<i>Sans agitation</i>	<i>Avec agitation</i>	<i>Sans agitation</i>	<i>Avec agitation</i>	<i>Sans agitation</i>	<i>Avec agitation</i>	<i>Sans agitation</i>	<i>Avec agitation</i>
0,08	0,64	0,03	0,07	4,24	6,23	2,50	2,60

#### **VI-6-Conclusion:**

Pour cette étude préliminaire des interactions basée sur le taux de la variation de masse des éprouvettes, nous pouvons conclure ce qui suit:

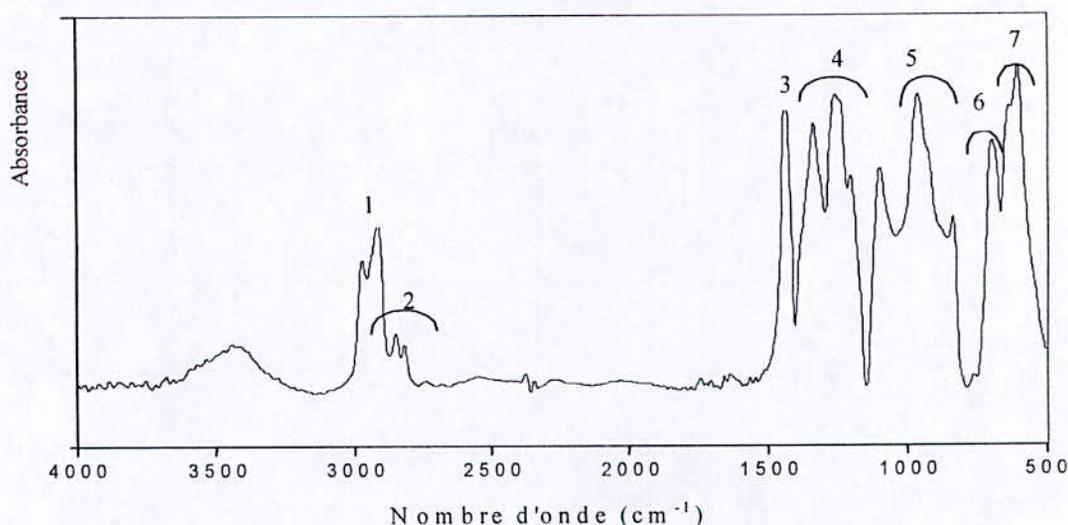
- La nature du phénomène qui a lieu est *la migration* d'une certaine quantité d'additifs des pastilles en PVC vers les milieux simulateurs.
- La migration la plus importante a lieu dans le cas du PVC souple.
- La migration dans le n-heptane est plus grande que dans l'isooctane.
- Les taux de variations de masse pour les essais avec agitation sont relativement plus élevés par rapport à ceux des essais sans agitation.
- les taux de migrations globales estimés sont inférieurs à la limite exigée de  $10 \text{ mg/dm}^2$  de surface.

**VII-1- Introduction:**

La spectroscopie infrarouge est une technique de routine d'identification des polymères et de leurs additifs. Dans ce chapitre, l'analyse des spectres infrarouges permet de suivre l'évolution des bandes caractéristiques des additifs ayant migré et de faire une estimation semi-quantitative de leur migration par le calcul des rapports d'absorbances à partir des spectres des films du 1<sup>er</sup>, 7<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> jours de contact avec les milieux simulateurs.

**VII-2- Caractérisation du polychlorure de vinyle:**

La figure VII.1 représente le spectre infrarouge du PVC. Les principales bandes qui le caractérisent sont illustrées dans le tableau VII.1.



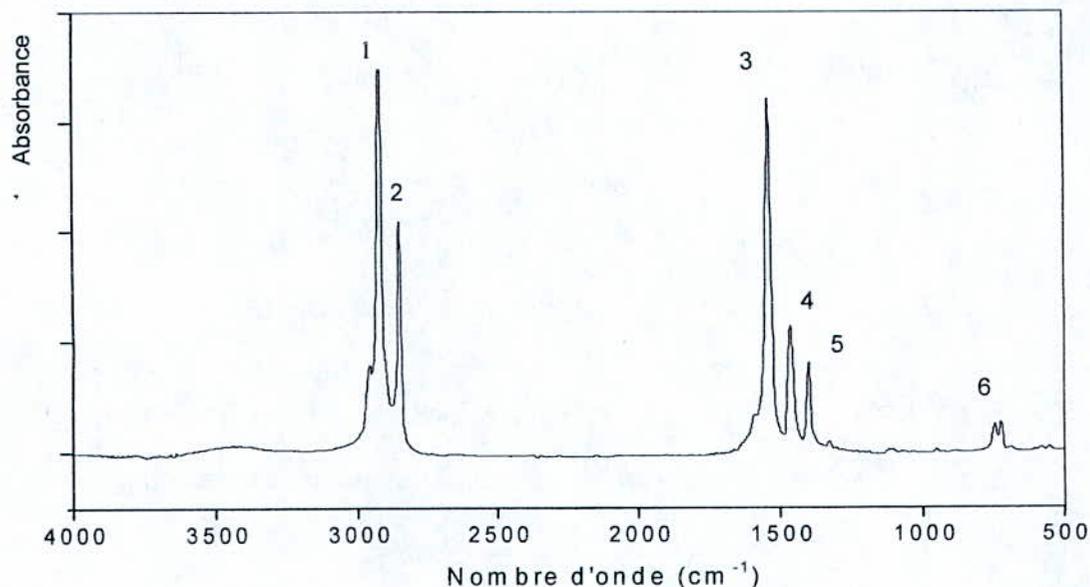
**Figure VII.1:** Le spectre infrarouge du PVC.

**Tableau VII.1:** Les groupements fonctionnels caractéristiques du PVC [54].

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	1432	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-3- Caractérisation des additifs utilisés:****VII-3-1- Le stéarate de zinc:**

La figure VII.2 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc utilisé dans la formulation du PVC de notre étude, et le tableau VII.2 illustre les principales bandes relatives aux groupements fonctionnels caractéristiques.



**Figure VII.2:** Le spectre infrarouge du stéarate de zinc.

**Tableau VII.2:** Les groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc [49,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2956	C – H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1539	COO (ester)
4	1461	H – C – H (méthyle, méthylène)
5	1326	
6	722	
		(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

**VII-3-2- Le stéarate de calcium:**

La figure VII.3 représente le spectre infrarouge du stéarate de calcium utilisé dans la formulation du PVC de notre étude, et le tableau VII.3 résume les bandes relatives aux groupements fonctionnels caractéristiques.

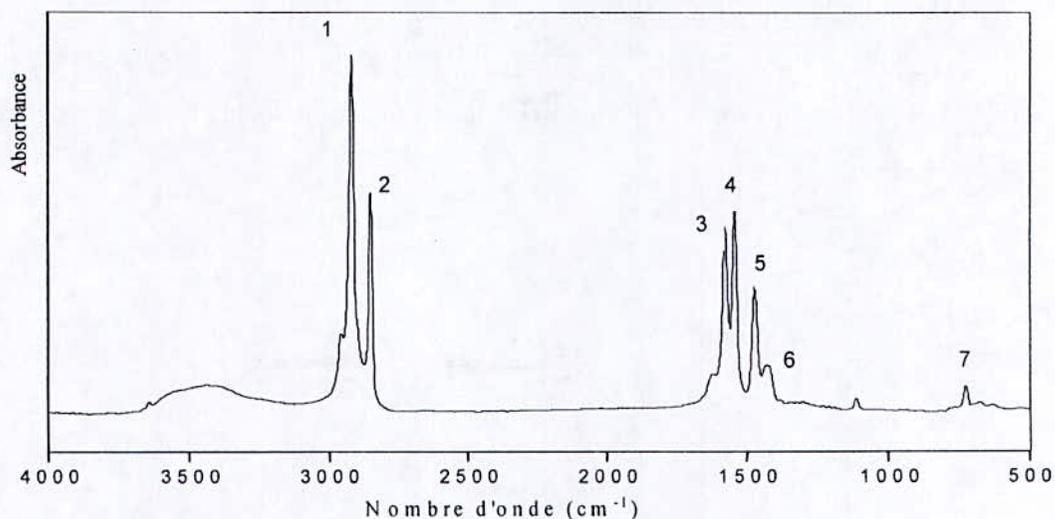


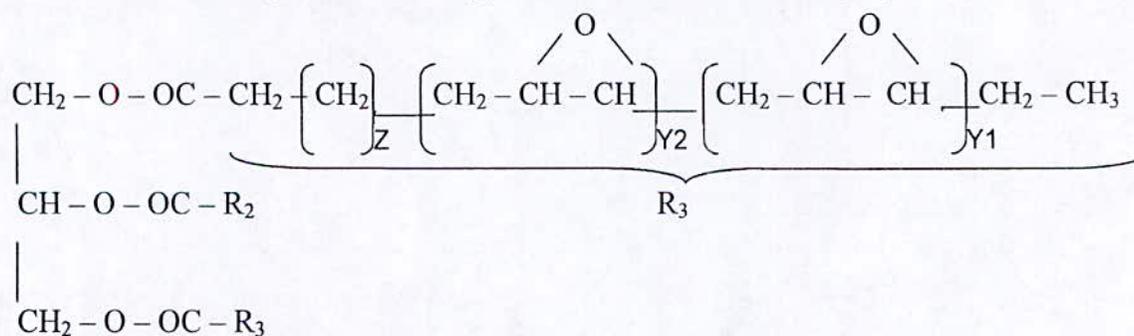
Figure VII.3: Le spectre infrarouge du stéarate de calcium.

Tableau VII.3: Les groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium [49,55].

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	1461	
7	722	

### VII-3-3- L'huile de tournesol époxydée:

La formule chimique semi-développée de l'HTE est la suivante[28]:



La figure VII.4 représente le spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée et le tableau VII.4 regroupe les bandes des principaux groupements fonctionnels qui la caractérisent.

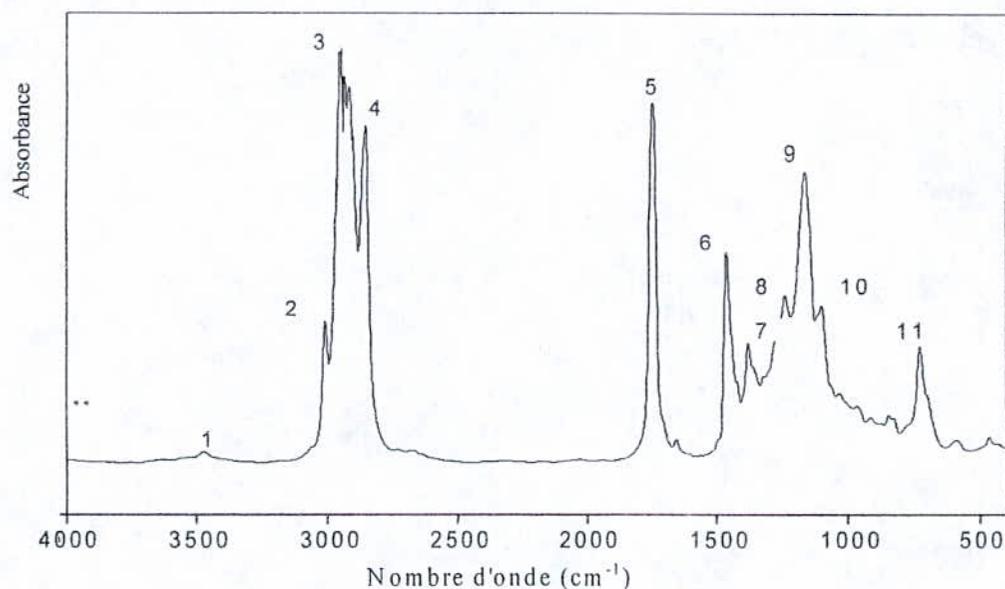
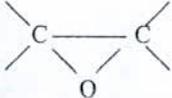


Figure VII.4: Le spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau VII.4: Les groupements fonctionnels caractéristiques de l'HTE [56].

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	1738	C = O (ester)
6	1461	-CH <sub>2</sub> - (méthylène)
7	1378	- CH <sub>3</sub> (méthyle)
8	1238	-C - O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -
9	1163	- C - O (ester), - CH <sub>2</sub> -
10	1101	- C - O
11	726	 , (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis).

**VII-3-4- L'acide stéarique:**

L'acide stéarique a été utilisé dans la formulation du PVC dans notre étude. La figure VII.5 représente son spectre infrarouge et le tableau VII.5 résume les bandes des principaux groupements fonctionnels qui le caractérisent.

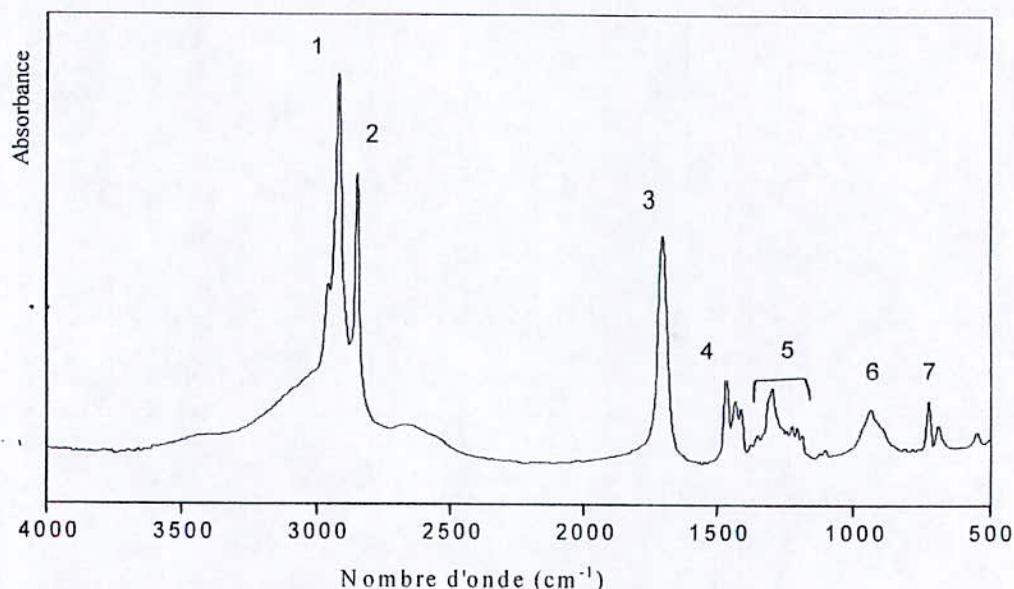


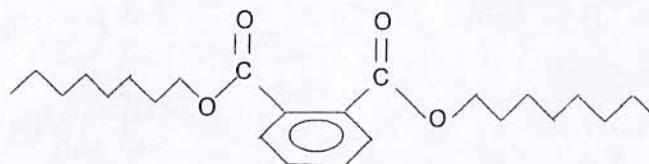
Figure VII.5: Le spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau VII.5: Les groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [49,55].

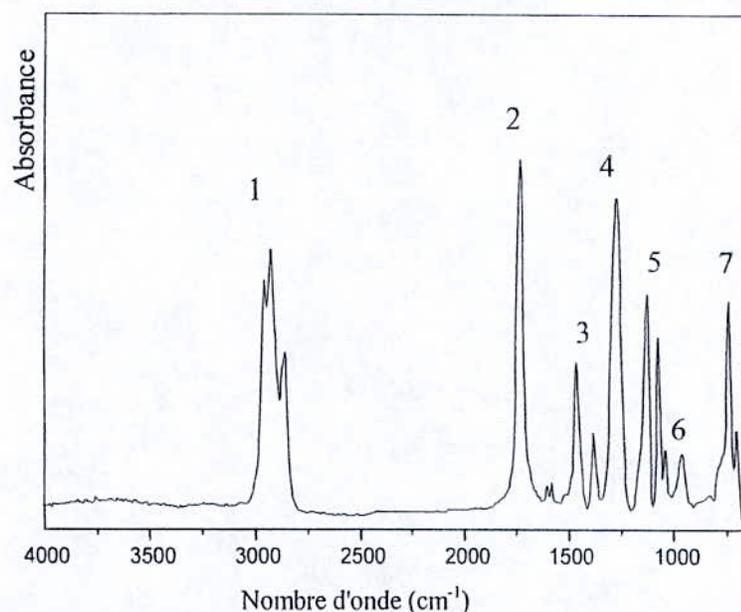
N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2956	OH
2	2919	C - H
3	1706	C = O (acide dimère)
4	1468	C - O , O - H
5	1432	CH <sub>2</sub> (chaîne aliphatique)
6	936	O - H
7	724	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

**VII-3-5- Le di-octyl- phtalate:**

La formule chimique semi-développée du DOP est la suivante:



Le spectre infrarouge représenté dans la **figure VII.6** permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des principaux groupements du di-octyl-phthalate utilisé comme plastifiant, et le tableau **VII.6** regroupe les principaux groupements fonctionnels qui le caractérisent.



**Figure VII.6:** Le spectre infrarouge du di-octyl-phthalate (DOP).

**Tableau VII.6:** Les groupements fonctionnels caractéristiques du DOP [49,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques
1	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H
2	1729	Vibration C=O
3	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
6	962	Vibration de déformation CH=CH <sub>2</sub>
7	741	Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> n>4, -CH=CH-(cis)

#### VII-4- Caractérisation des milieux simulateurs:

Les spectres infrarouges de l'isooctane et du n-heptane sont représentés, respectivement, dans les **figures VII.7** et **VII.8**. Les tableaux **VII.7** et **VII.8** regroupent, respectivement, leurs principales bandes caractéristiques.

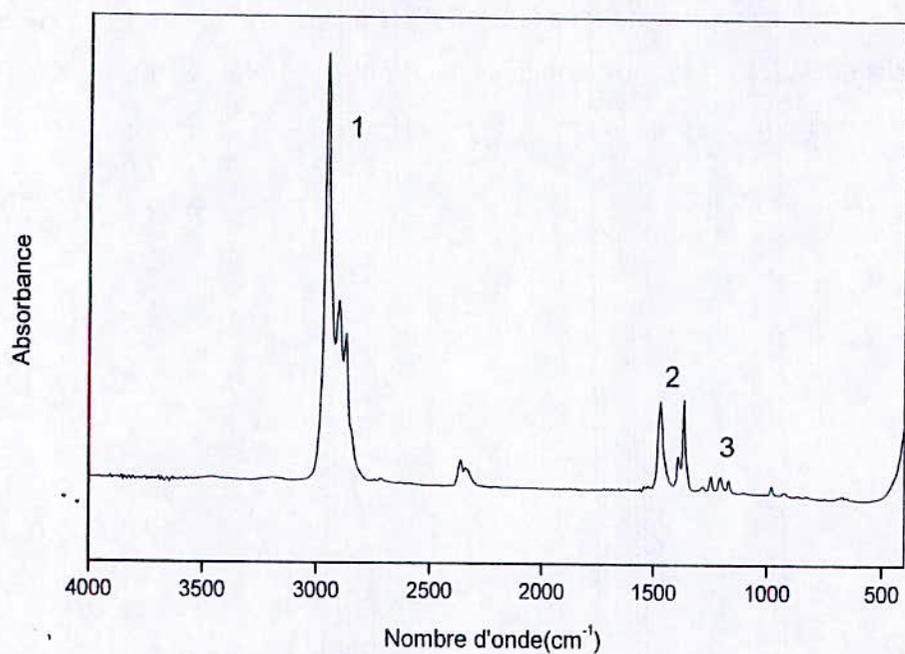


Figure VII.7: Le spectre infrarouge de l'isooctane.

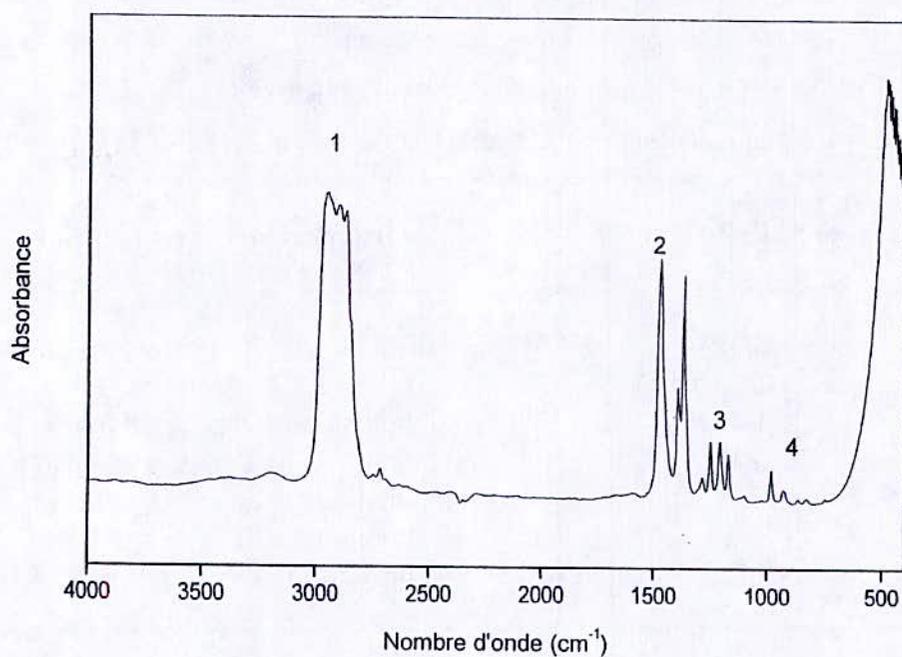


Figure VII.8: Le spectre infrarouge du n-heptane.

**Tableau VII.7:** Les groupements fonctionnels caractéristiques de l'isooctane [49,55].

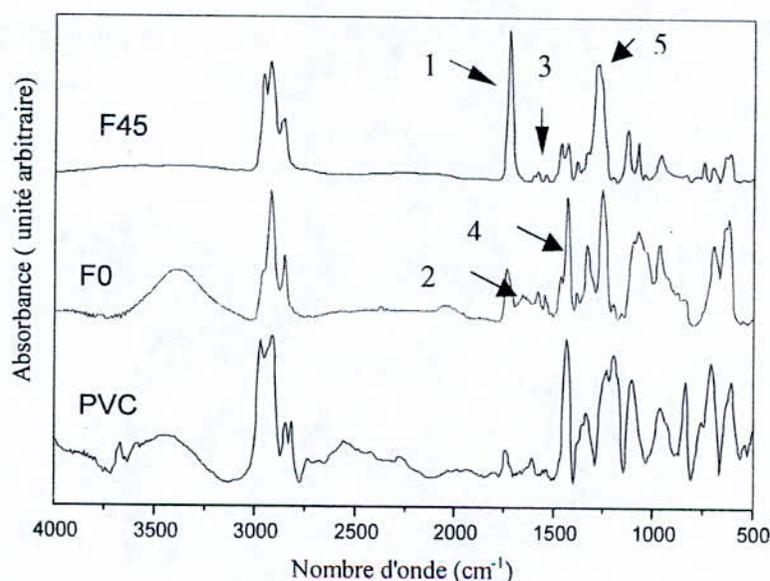
N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques
1	2926-2860	Vibration d'élongation de C-H(CH <sub>3</sub> ) Vibration de déformation de C-H(CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> chaîne aliphatique
2	1460	
3	1299	

**Tableau VII.8:** Les groupements fonctionnels caractéristiques du n-heptane [49,55].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques
1	2926-2860	Vibration d'élongation de C-H(CH <sub>3</sub> ) Vibration de déformation de C-H(CH <sub>3</sub> ) -CH <sub>2</sub> chaîne aliphatique (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>4
2	1460	
3	1299	
4	730	

**VII-5- Identification des additifs à partir des films de PVC:**

La **figure VII.9** représente la superposition des spectres infrarouge du PVC seul, du PVC rigide et du PVC souple. Les différentes bandes dues aux additifs sont indiquées dans le tableau VII.9.



**Figure VII.9:** Spectres infrarouges des films du PVC seul et des formulations plastifiée (F45) et rigide (F0).

**Tableau VII.9:** Bandes des additifs présents dans le PVC rigide et plastifié.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupelement caractéristique	Additif
1	1738	C = O (ester)	HTE, DOP
2	1577	COO <sup>-</sup> (ester)	Stéarate de Ca
3	1539	COO <sup>-</sup> (ester)	Stéarate de Zn
4	1461	CH <sub>2</sub>	DOP, HTE, stéarate de Zn
5	1126	C = O (ester)	DOP

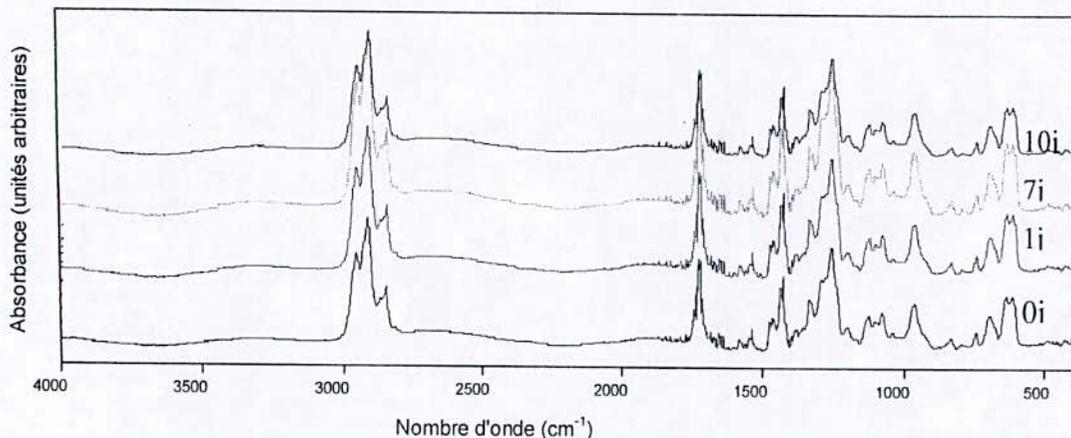
**VII-6- Etude du phénomène de migration spécifique à partir des films de PVC:**

Pour l'étude de la migration spécifique des additifs dans les milieux simulateurs lors des essais à 40°C pendant 10 jours, nous avons superposé les spectres infrarouges des échantillons de films préparés à partir du PVC prélevé au bout du 1<sup>er</sup>, 7<sup>ème</sup>, 10<sup>ème</sup> jours et l'échantillon témoin (0 jour).

**VII-6-1-Etude du phénomène de migration spécifique lors des essais avec et sans agitation dans l'isooctane:**

➤ **Cas des pastilles plastifiées**

Nous avons superposé les spectres des films correspondant aux pastilles plastifiées prélevées au bout de différents temps de contact sans et avec agitation à 40°C dans les **figures VII.10** et **VII.11**.



**Figure VII.10:** Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec l'isooctane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours(j).

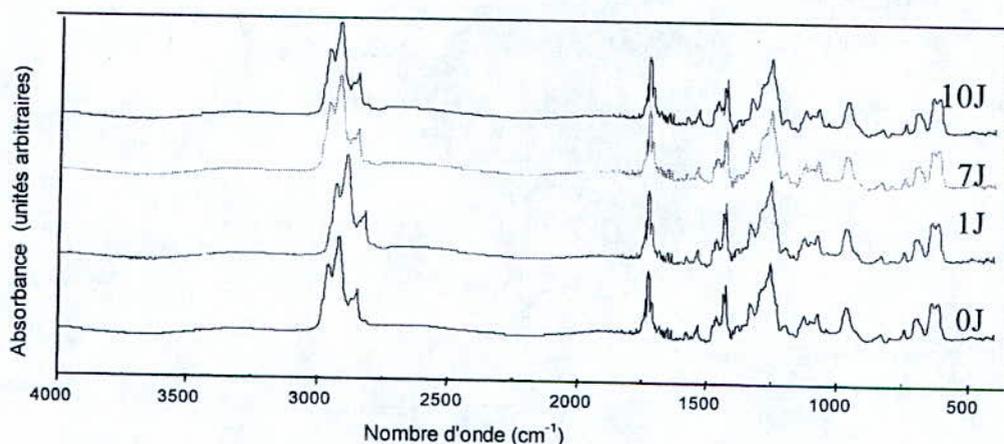


Figure VII.11: Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec l'isooctane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).

➤ Cas des pastilles rigides

Les figures VII.12 et VII.13 illustrent la superposition des spectres des films correspondant aux pastilles rigides prélevées au bout de différents temps de contact sans et avec agitation à 40°C.

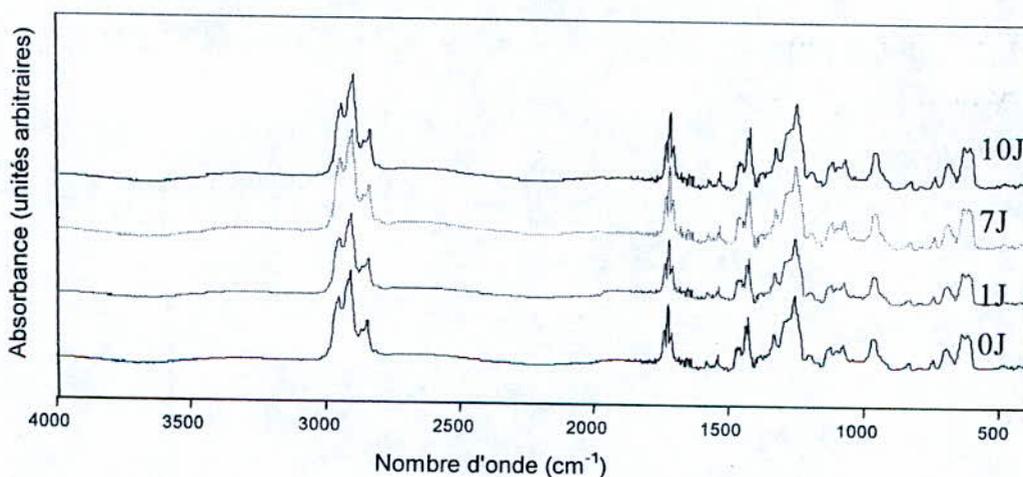


Figure VII.12: Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec l'isooctane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).

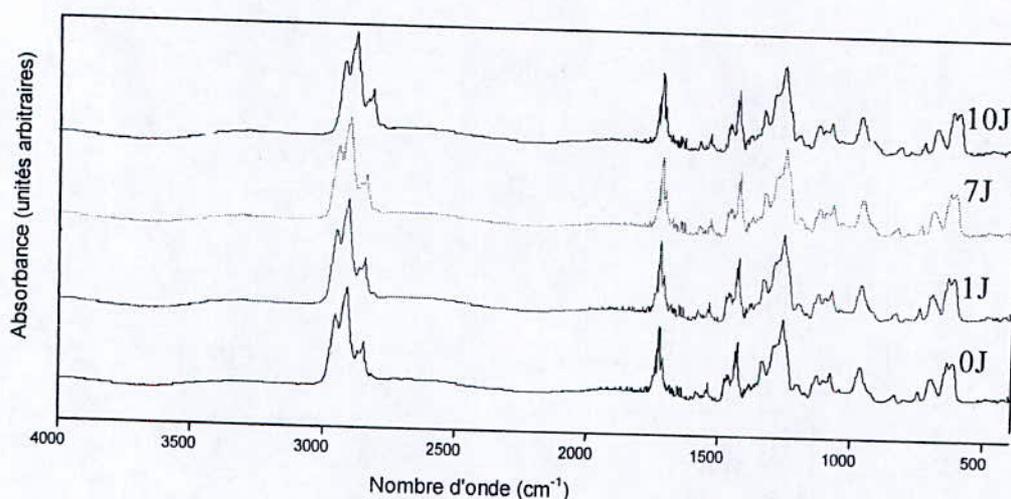


Figure VII.13: Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec l'isooctane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).

#### VII-6-2- Etude du phénomène de migration spécifique lors des essais avec et sans agitation dans le n-heptane:

##### ➤ Cas des pastilles plastifiées

Nous avons superposé dans les figures VII.14 et VII.15 les spectres des films correspondant aux pastilles plastifiées prélevées au bout de différents temps de contact sans et avec agitation à 40°C.

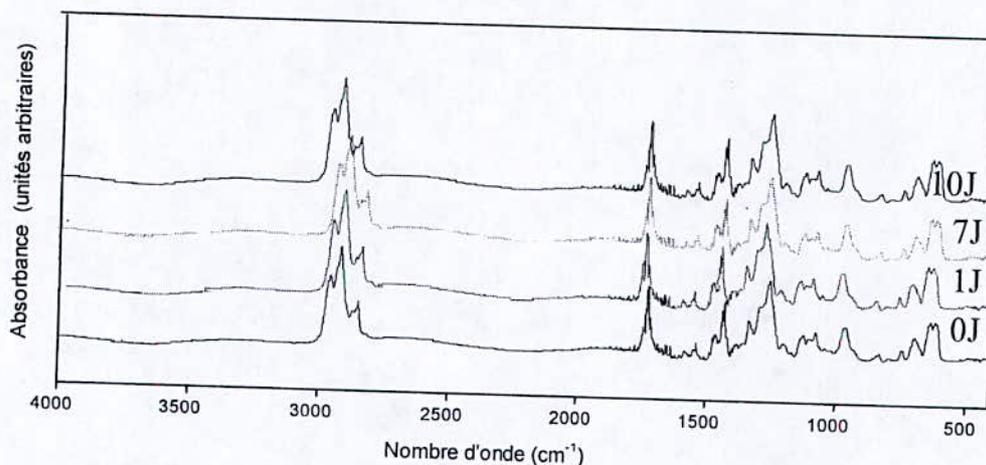


Figure VII.14: Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec le n-heptane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).

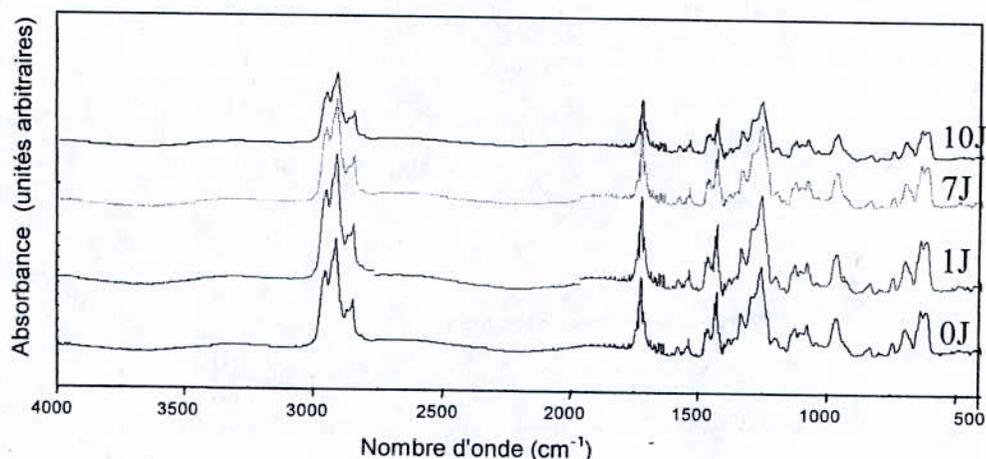


Figure VII.15: Spectres infrarouges globaux du PVC plastifié ayant été en contact avec le n-heptane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).

➤ Cas des pastilles rigides

Les figures VII.16 et VII.17 illustrent la superposition des échantillons des pastilles rigides prélevées au bout de différents temps de contact sans et avec agitation à 40°C.

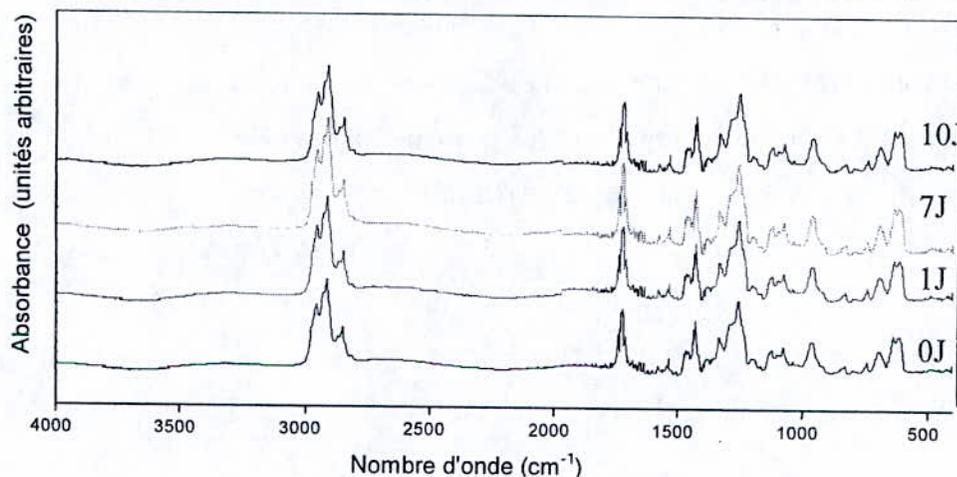
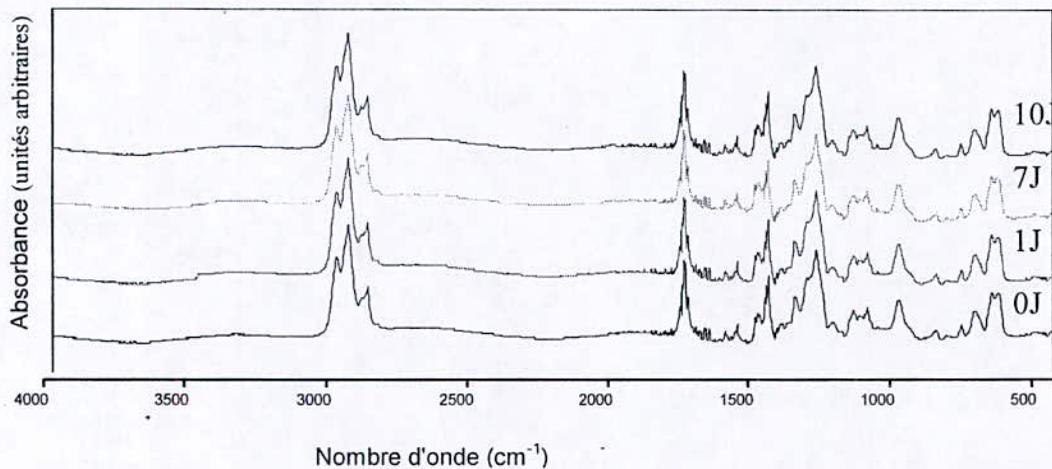


Figure VII.16: Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec le n-heptane sans agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).



**Figure VII.17:** Spectres infrarouges globaux du PVC rigide ayant été en contact avec le n-heptane avec agitation pendant les différents temps de contact en jours (J).

### VII-6-3-Estimation semi-quantitative de la migration spécifique:

Sachant que la bande à 1432 correspondant à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC a une intensité constante, une estimation semi-quantitative de la migration des additifs a été effectuée en calculant les rapports d'absorbances suivants en fonction du temps de contact :

- La migration de l'HTE et du DOP est donnée par le rapport: **A1738/ A1432.**
- La migration du stéarate de Ca est donnée par le rapport: **A1577/ A1432.**
- La migration du stéarate de Zn est donnée par le rapport: **A1539/ A1432.**
- La migration du DOP est donnée par le rapport: **A1126/ A1432.**
- La migration de l'HTE, du DOP et du stéarate de Zn est donnée par le rapport: **A1461/ A1432.**

Les figures VII.18, VII.19, VII.20 et VII.21 illustrent la variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact lors des essais de migration dans les deux milieux simulateurs.

Nous pouvons constater que toutes les courbes ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique la migration des additifs ( le DOP, l'HTE, le stéarate de Zn et le stéarate de Ca) dans les deux milieux simulateurs considérés. De plus, toutes les courbes correspondant aux essais avec agitation sont en dessous de celles correspondant aux essais sans agitation, ce qui indique une migration relative plus importante et confirme l'influence de l'agitation sur le phénomène migratoire.

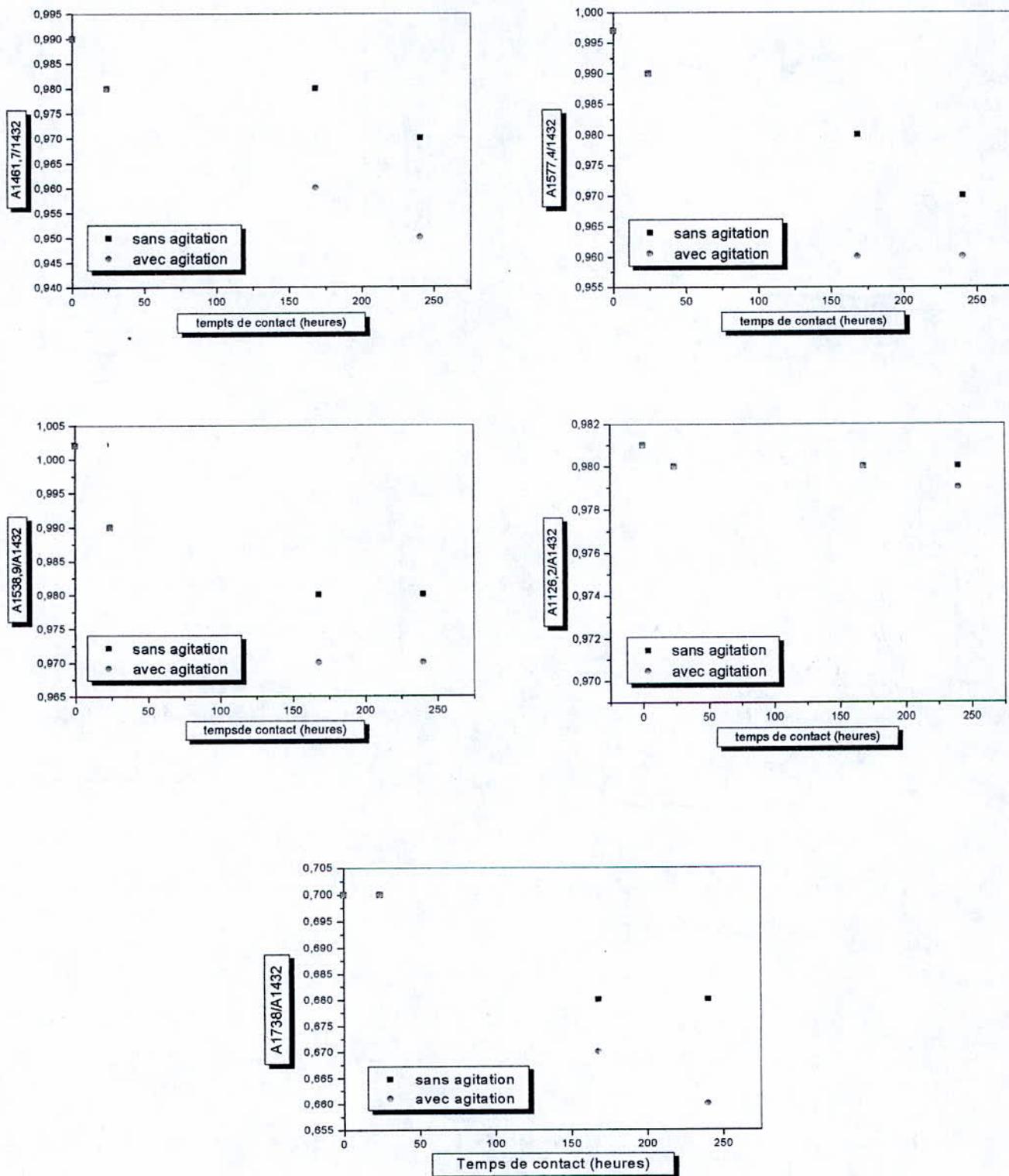


Figure VII.18: La variation des rapports d'absorbance dans le cas des pastilles rigides ayant été en contact avec l'isooctane.

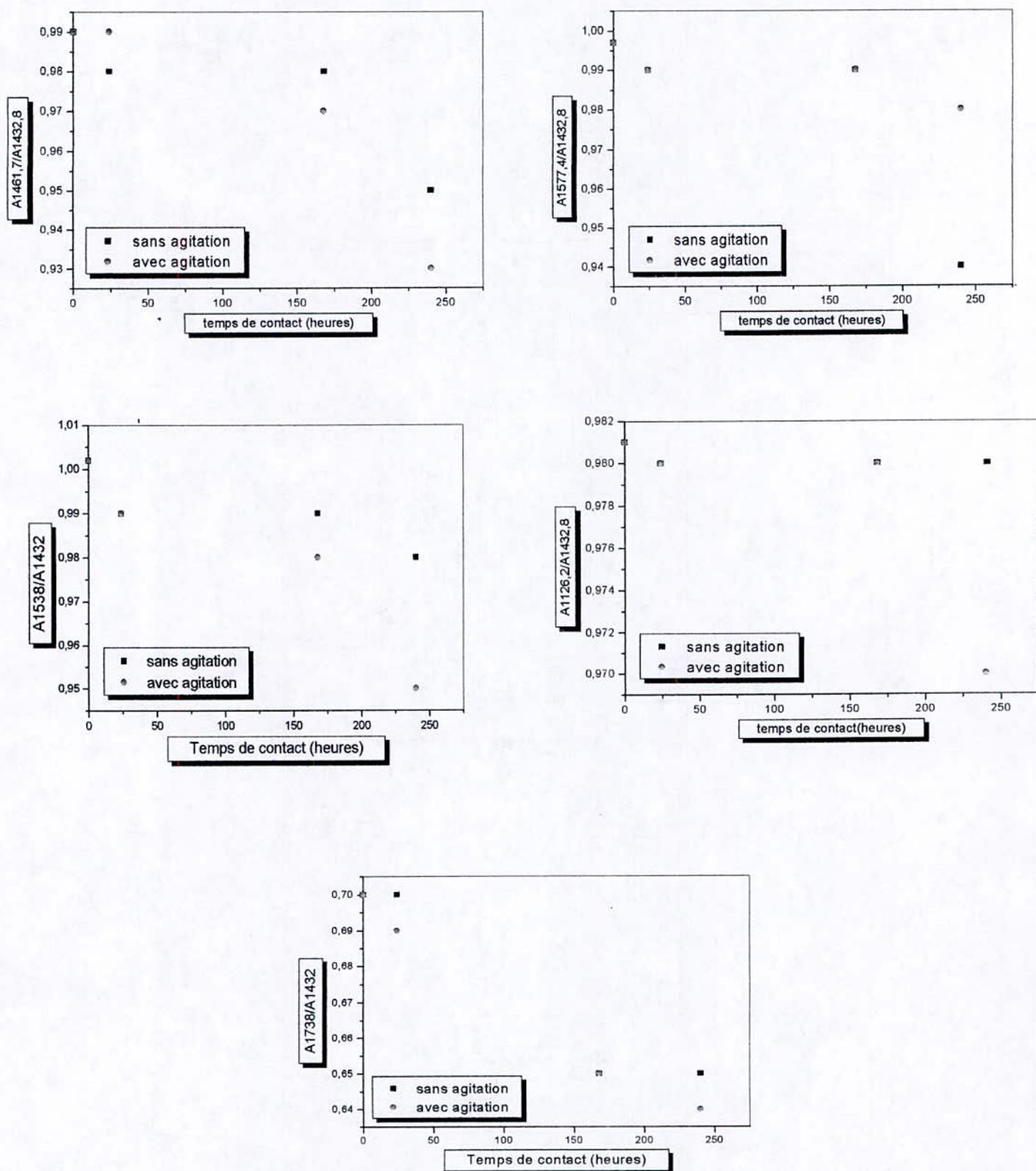


Figure VII.19: La variation des rapports d'absorbances dans le cas des pastilles rigides ayant été en contact avec le n-heptane.

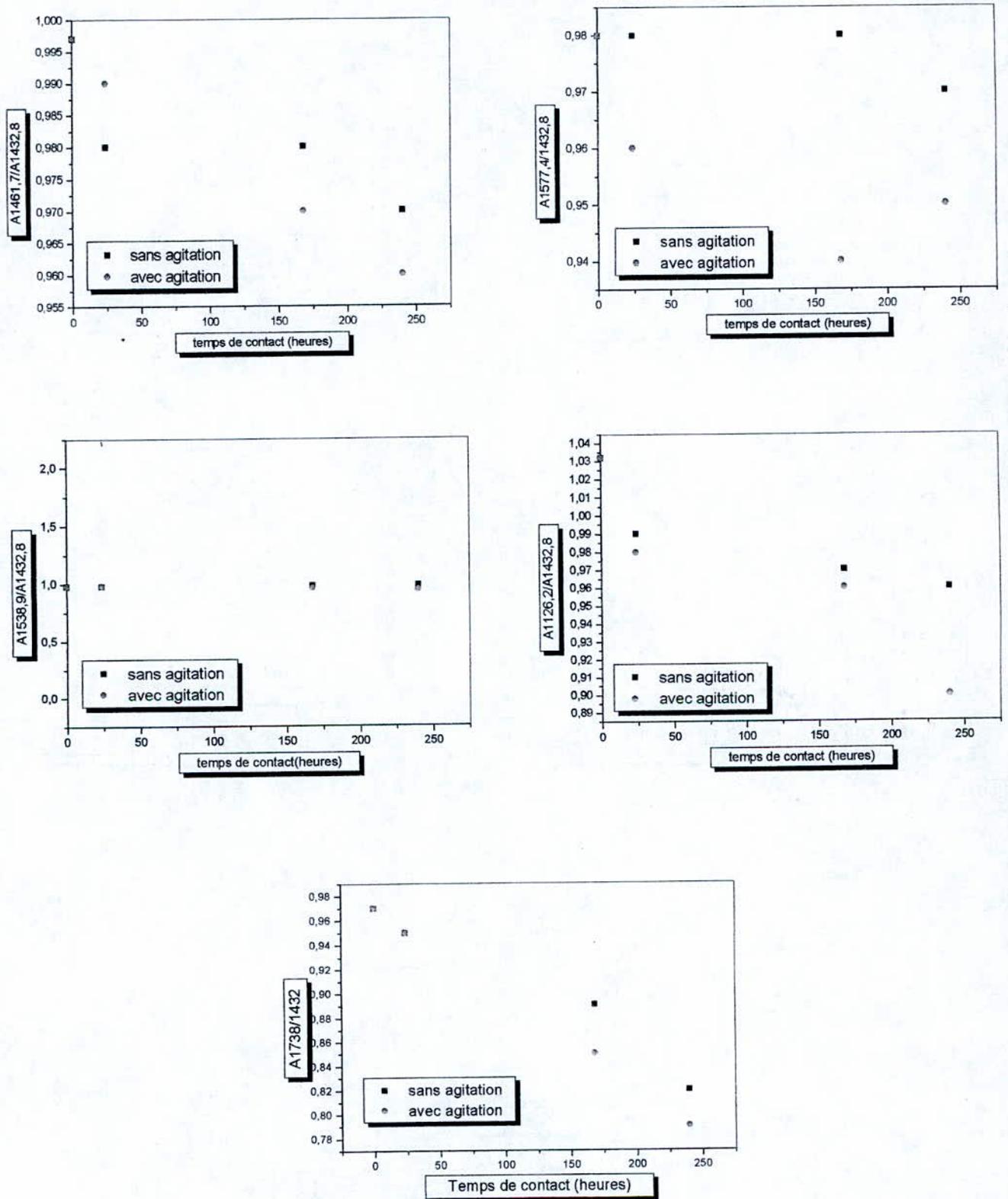


Figure VII.20: La variation des rapports d'absorbances dans le cas des pastilles souples ayant été en contact avec le n-heptane.

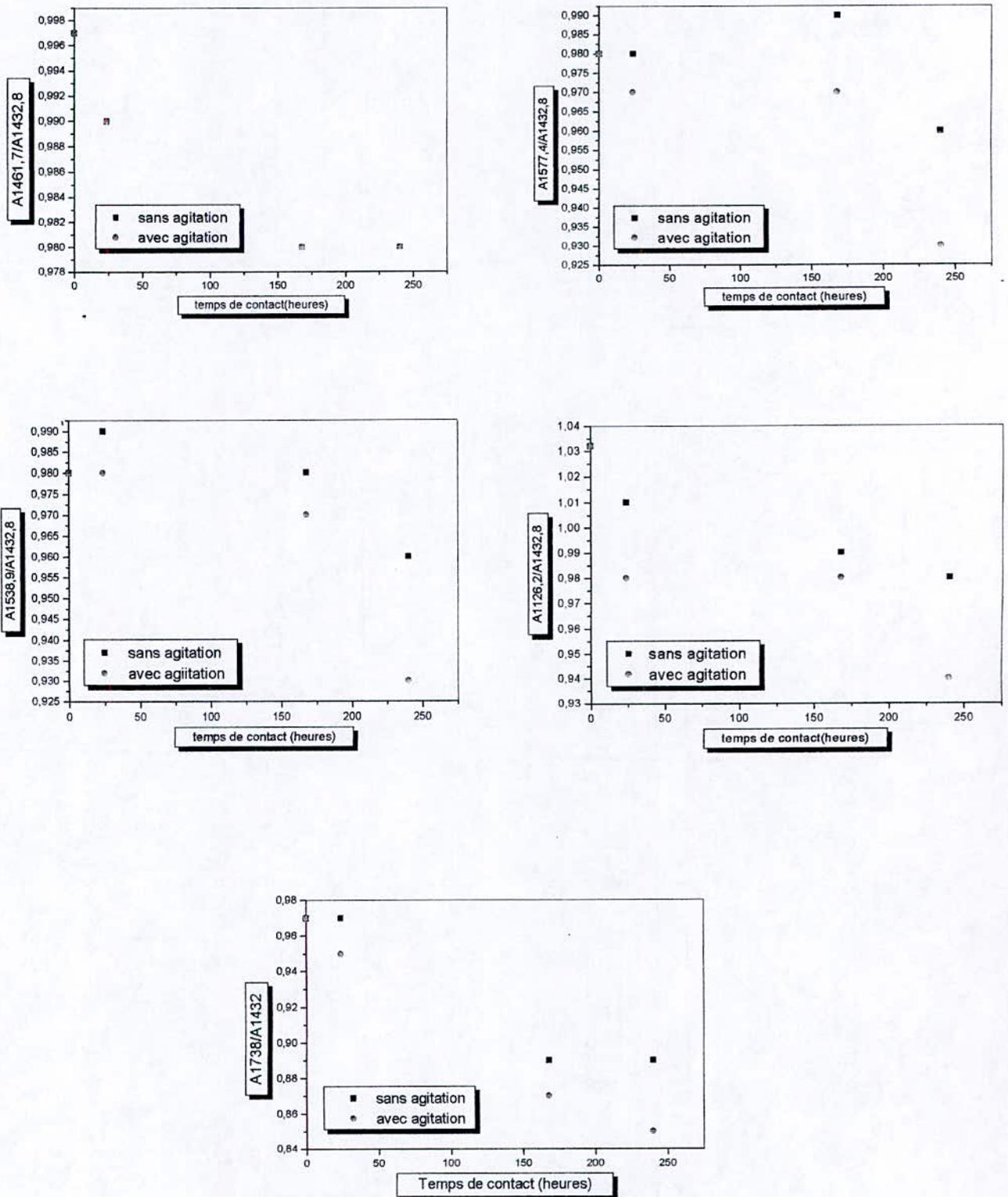


Figure VII.21: La variation des rapports d'absorbances dans le cas des pastilles souples ayant été en contact avec le l'isooctane.

**VII-7- Conclusion:**

Les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge ont montré la migration de tous les additifs présents dans les formulations étudiées, et cela, dans les deux milieux simulateurs considérés. Ainsi, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'estimation des taux de variation de masse des éprouvettes en PVC.

**VIII-1-Introduction:**

Cette étude est effectuée afin de déterminer les teneurs en métaux dans les liquides simulateurs du 1<sup>er</sup>, 7<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> jour.

Les éléments dosés sont: le sodium [Na], le potassium [K], le calcium [Ca], le zinc [Zn], le fer [Fe], et enfin le cuivre [Cu].

**VIII -2 -Détermination de la teneur en métaux des milieux simulateurs et des additifs:**

Les teneurs des métaux détectés dans les milieux simulateurs, avant les essais de migration, et dans les additifs utilisés, sont rassemblées dans le tableau VIII.1.

**Tableau VIII.1:** les teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

Les teneurs en [mg/l]	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn ]	[Fe ]	[Cu ]
<b>n - heptane</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Iso-octane</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Acide stéarique</b>	ND	4,42	12,34	6,56	ND	ND
<b>di-octyl-phthalate (DOP)</b>	18,52	6,88	3,93	3,74	ND	ND
<b>Huile de tournesol époxydée (HTE)</b>	13,65	5,11	21,32	3,18	ND	ND
<b>Stéarate de zinc</b>	11,08	6,00	24,69	57,52	ND	ND
<b>Stéarate de calcium</b>	14,18	ND	84,18	8,37	ND	ND

ND : non détecté

Nous remarquons l'absence du fer et du cuivre dans tous les additifs et les milieux simulateurs considérés. Les résultats montrent la présence du calcium, du sodium, du potassium et du zinc en petites quantités dans l'huile de tournesol époxydée qui peuvent être d'origine naturelle ou provenir du procédé d'époxydation.

Les mêmes éléments ont été détectés dans le DOP. Le stéarate de Zn comporte du sodium, du potassium, du calcium et du zinc tandis que le stéarate de calcium comporte du sodium, du calcium et du zinc. L'acide stéarique comporte du potassium, du calcium et du zinc. Les deux milieux simulateurs considérés ne comportent aucune trace des métaux considérés.

**VIII-3-Détermination de la teneur en métaux dans les milieux simulateurs lors des essais de migration:**

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les différents échantillons liquides ayant subi les essais de migration à 40 °C dans le cas des deux formulations étudiées. Les échantillons prélevés au bout du 1<sup>er</sup>, 7<sup>ème</sup> et 10<sup>ème</sup> jour ont été analysés.

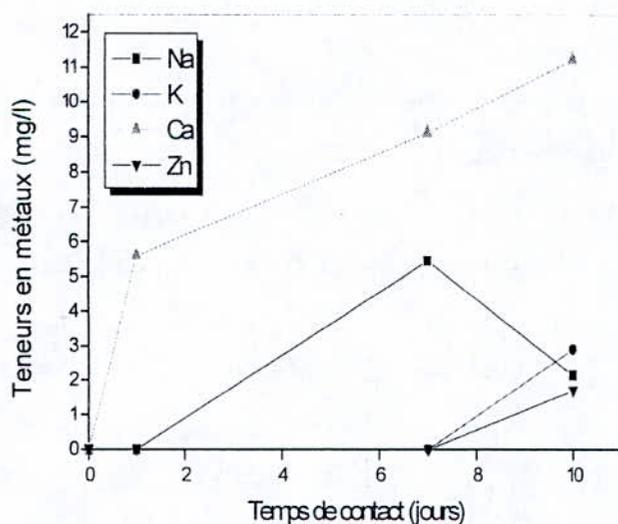
**VIII-3-1- Les essais en contact avec l'isooctane avec et sans agitation:**

Le tableau VIII.2 illustre les teneurs en métaux dans les échantillons d'isooctane après contact avec la formulation rigide avec et sans agitation à 40°C.

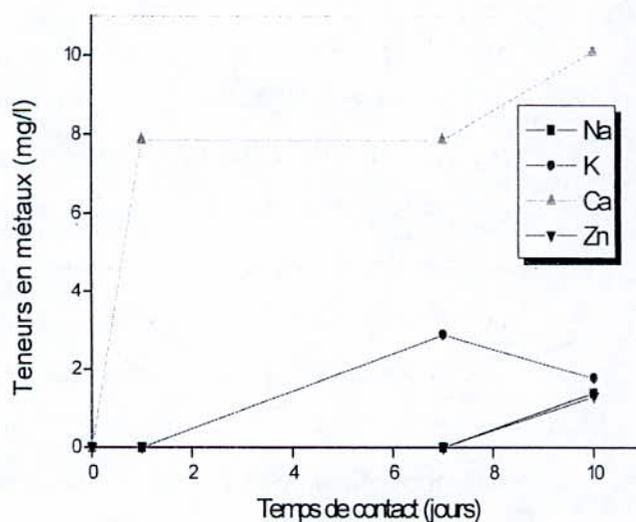
**Tableau VIII.2:** Teneurs en métaux détectées dans les échantillons d'isooctane après contact avec la formulation rigide.

Temps en jours	Teneurs en mg/l ( sans agitation)						Teneurs en mg/l (avec agitation)					
	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]
0j	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1j	ND	ND	7,85	ND	ND	ND	ND	ND	5,61	ND	ND	ND
7j	ND	2,90	7,85	ND	ND	ND	5,46	ND	9,12	ND	ND	ND
10j	1,40	1,78	10,10	1,30	ND	ND	2,15	2,90	11,22	1,71	ND	ND

Les figures VIII.1 et VIII.2 représentent les teneurs en métaux détectées lors des essais en contact avec l'isooctane pour la formulation rigide avec et sans agitation.



**Figure VIII.1:** Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation rigide, avec agitation.



**Figure VIII.2:** Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation rigide, sans agitation.

Les résultats obtenus confirment le phénomène de migration des additifs, du fait que le témoin ne contient pas de métaux. Il s'agirait de la migration du DOP, de l'acide stéarique, de l'HTE et des stéarates de zinc et de calcium.

Au bout du 10<sup>ème</sup> jour, la migration est relativement plus importante, dans le cas du Ca, du K, du Zn et du Na, pour les essais avec agitation.

Le tableau **VIII.3** illustre les teneurs en métaux dans les échantillons d'isooctane après contact avec la formulation souple, avec et sans agitation.

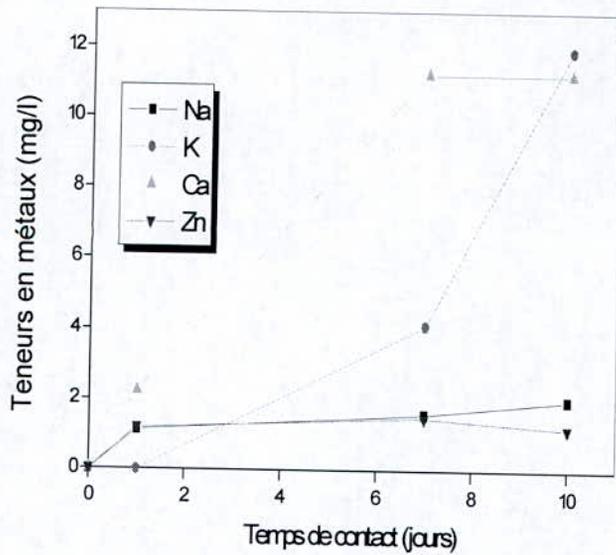
**Tableau VIII.3:** Teneurs en métaux détectées dans les échantillons d'isooctane après contact avec la formulation souple.

Temps en jours	Teneurs en mg/l ( sans agitation)						Teneurs en mg/l (avec agitation)					
	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]
0j	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1j	ND	ND	1,58	1,00	ND	ND	1,13	ND	2,24	1,20	ND	ND
7j	ND	3,93	3,40	1,09	ND	ND	1,60	4,11	11,22	1,50	ND	ND
10j	1,35	2,36	5,61	1,09	ND	ND	2,01	11,9	11,22	1,20	ND	ND

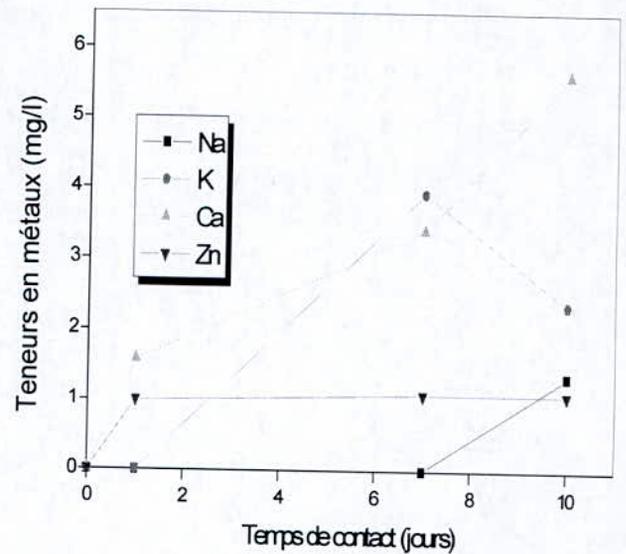
Les figures **VIII.3** et **VIII.4** illustrent les teneurs en métaux détectées lors des essais en contact avec l'isooctane pour la formulation souple avec et sans agitation.

Dans le cas des pastilles plastifiées, nous remarquons que les teneurs en métaux migrés, à savoir, le Zn, le Ca, le Na et le K, sont légèrement supérieures à celles trouvées pour la formulation rigide.

Ces résultats confirment l'influence de la concentration initiale en DOP, ainsi que l'effet de l'agitation sur le phénomène de migration. De plus, ils sont conformes à ceux trouvés par les autres techniques utilisées (variation de masse et l'IRTF ).



**Figure VIII.3:** Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation souple, avec agitation.



**Figure VIII.4:** Teneurs en métaux dans l'isooctane, en contact avec la formulation souple, sans agitation.

**VIII-3-2- les essais en contact avec le n-heptane avec et sans agitation:**

Le tableau VIII.4 illustre les teneurs en métaux dans les échantillons de n-heptane après contact avec la formulation rigide, avec et sans agitation.

**Tableau VIII .4:** Teneurs en métaux détectées dans les échantillons de n-heptane après contact avec la formulation rigide.

Temps en jours	Teneurs en mg/l (sans agitation)						Teneurs en mg/l (avec agitation)					
	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]
0j	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1j	0,74	ND	2,57	1,43	ND	ND	1,08	4,92	2,24	0,96	ND	ND
9j	0,74	5,90	6,16	1,30	ND	ND	1,60	2,95	7,85	0,98	ND	ND
12j	0,28	3,83	6,73	0,96	ND	ND	9,32	4,95	12,34	2,03	ND	ND

Les figures VIII.5 et VIII.6 présentent les teneurs en métaux détectées lors des essais en contact avec le n-heptane pour la formulation rigide, avec et sans agitation.

Les résultats ont donné des teneurs plus importantes, dans le cas de la formulation rigide en contact avec le n-heptane en comparaison de ceux obtenus dans le cas de l'isooctane avec et sans agitation. Cependant la migration reste faible lors des essais sans agitation.

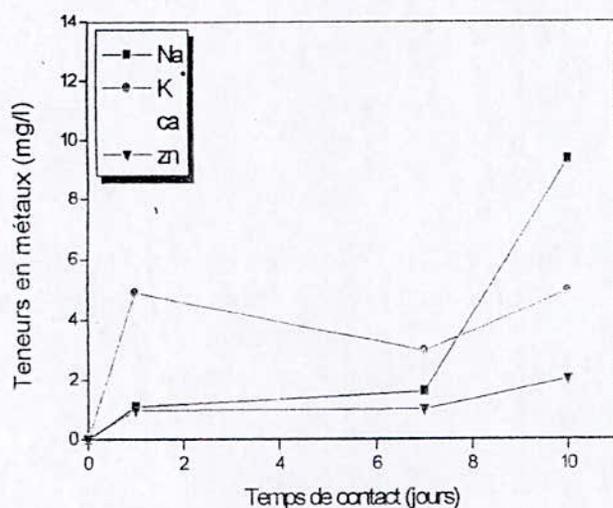


Figure VIII.5: Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation rigide, avec agitation

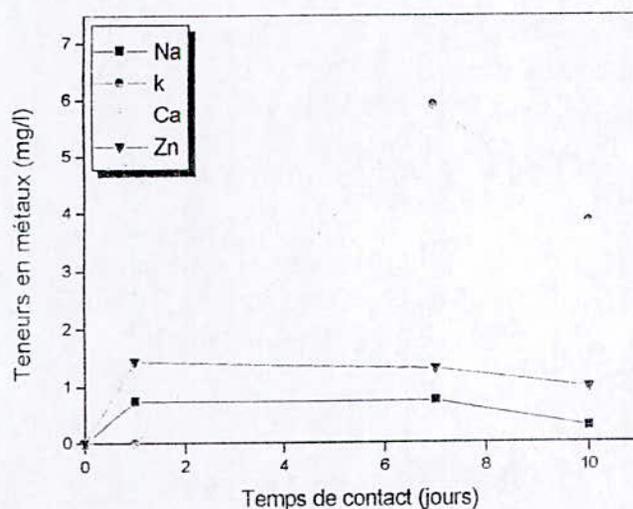
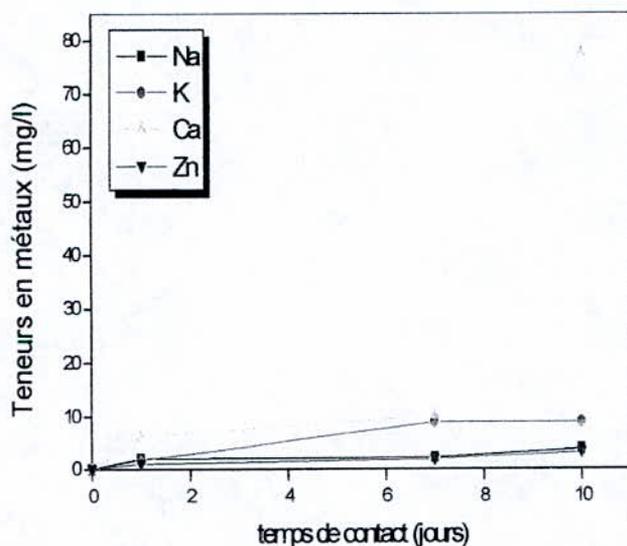
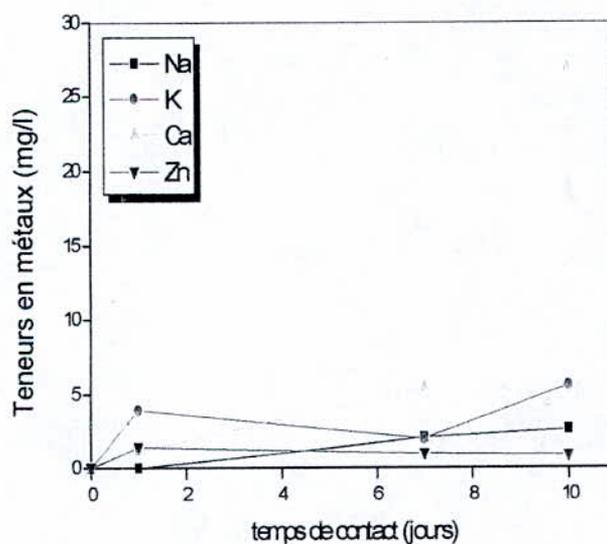


Figure VIII.6: Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation rigide, sans agitation

Le tableau VIII.5 résume les teneurs en métaux dans les échantillons de n-heptane après contact avec la formulation souple avec et sans agitation. Les figures VIII.7 et VIII.8 illustrent les variations des teneurs en métaux correspondants en fonction du temps de contact.

**Tableau VIII.5:** Teneurs en métaux détectées dans les échantillons de n-heptane après contact avec la formulation souple.

Temps en jours	Teneurs en mg/l (sans agitation)						Teneurs en mg/l (avec agitation)					
	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]	[Na]	[K]	[Ca]	[Zn]	[Fe]	[Cu]
0j	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1j	ND	3,93	1,12	1,43	ND	ND	2,07	1,77	6,17	1,01	ND	ND
7j	2,05	1,96	5,49	1,01	ND	ND	2,26	8,85	10,10	1,91	ND	ND
10j	2,60	5,60	26,90	0,90	ND	ND	3,90	8,85	77,44	3,27	ND	ND

**Figure VIII.7:** Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation souple, avec agitation**Figure VIII.8:** Teneurs en métaux dans le n-heptane, en contact avec la formulation souple, sans agitation

Nous déduisons les mêmes observations que pour le cas précédent.

Globalement, le contact avec le n-heptane a induit les teneurs en métaux les plus élevées, ce qui signifie une migration plus grande, et cela pour les deux formulations considérées.

***VIII-4-Conclusion:***

Les résultats obtenus par la SAA confirment ceux trouvés par l'étude de la variation de masse et de l'IRTF.

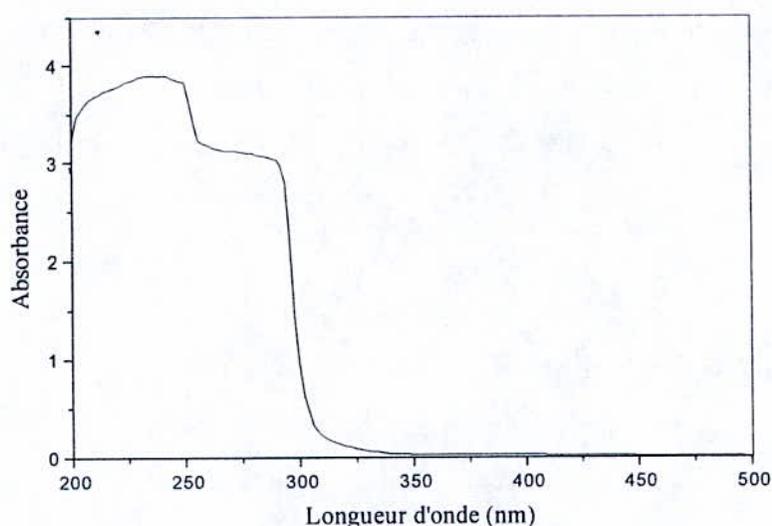
La migration des additifs la plus notable a été trouvée lors des essais avec agitation et dans le cas de la formulation souple. Par ailleurs, c'est le n-heptane qui représente le meilleur milieu liquide simulant un aliment gras.

**IX-1-Introduction:**

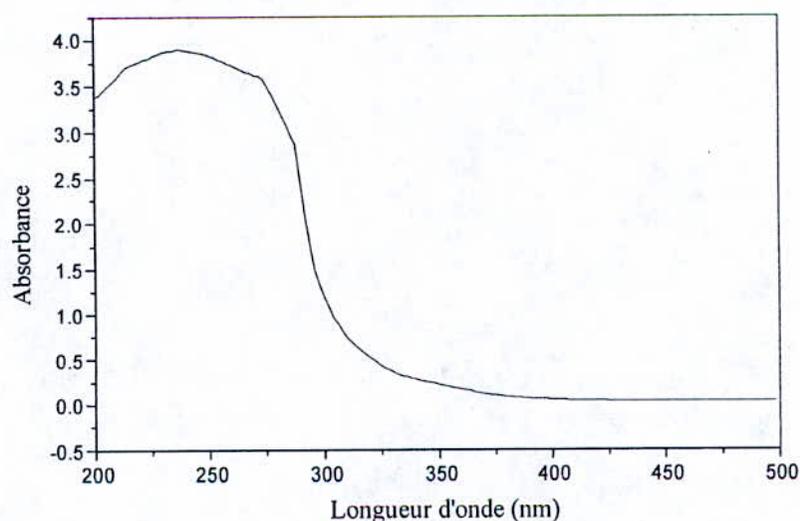
Les films de PVC qui ont subi les essais de migration, ainsi que le DOP et l'HTE ont été analysés par spectroscopie UV-visible.

**IX-2-Analyse spectroscopique des additifs:**

Les figures IX.1 et IX.2 présentent, respectivement, les spectres UV-visible du DOP et de l'HTE. Nous remarquons que le DOP présente deux maximums d'absorption à 230 et 275 nm tandis que l'HTE présente un maximum d'absorption à 225 nm.



**Figures IX.1:** Spectre UV-visible du di-otyl-phtalate (DOP).



**Figures IX.2:** Spectre UV-visible de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

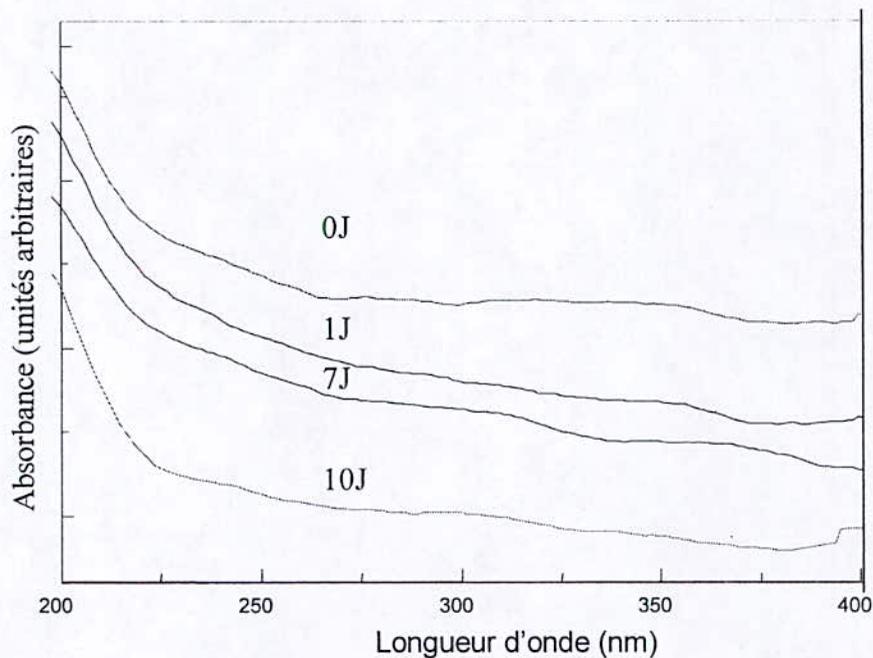
### ***IX-3-Analyse spectroscopique des films de PVC:***

#### ***IX -3-1-Analyse spectroscopique du PVC après contact avec l'isooctane:***

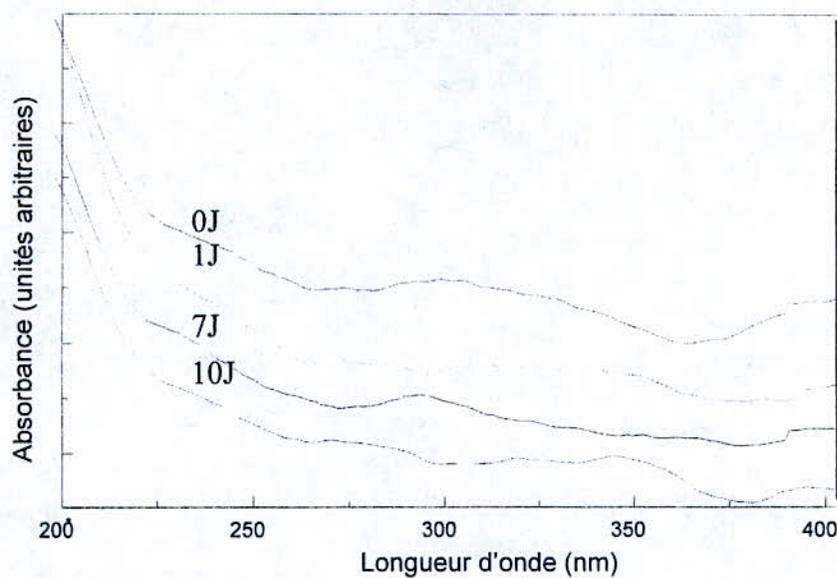
L'analyse globale des spectres UV dans les figures IX.3, IX.4, IX.5 et IX.6 qui illustrent, respectivement, l'évolution des spectres UV-visible des échantillons de PVC rigide et souple ayant subi les essais de migration dans l'isooctane avec et sans agitation, permet de noter, qu'en fonction du temps, les allures générales sont semblables. Dans le cas du PVC souple (figures IX.5 et IX.6), les maximums d'absorption liés à la présence de l'HTE et du DOP peuvent être notés.

#### ***IX-3-1-Analyse spectroscopique du PVC après contact avec le n-heptane:***

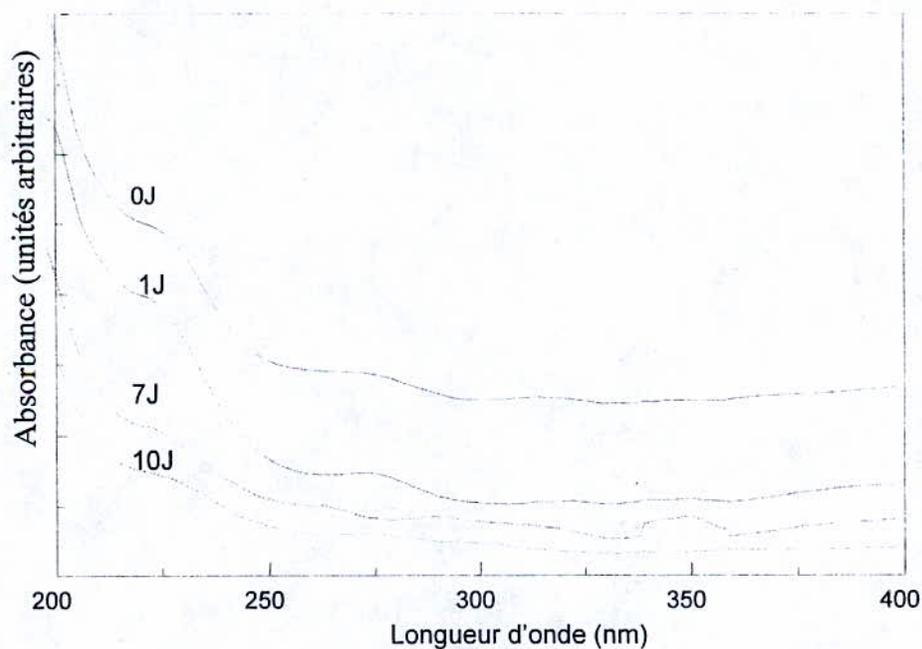
Les figures IX.7, IX.8, IX.9 et IX.10 illustrent l'évolution des spectres UV-visible des échantillons de PVC rigide et souple ayant subi les essais de migration dans le n-heptane avec et sans agitation. Les spectres ont la même allure en fonction du temps. De plus, les bandes d'absorption du plastifiant et de l'HTE peuvent être notées dans le cas des échantillons de PVC souple (figures IX.9 et IX.10).



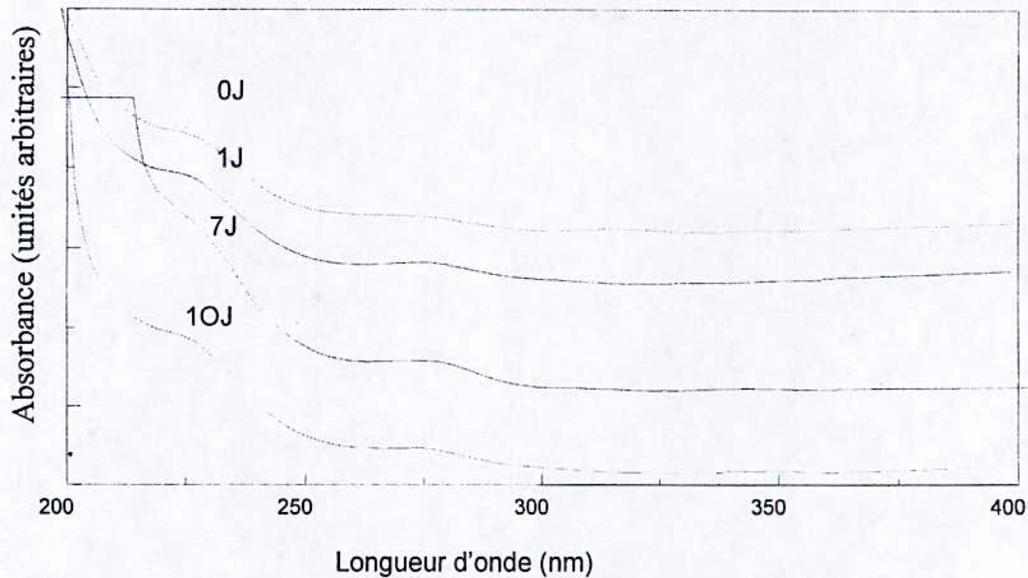
**Figure IX.3:** Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, sans agitation, en fonction du temps de contact.



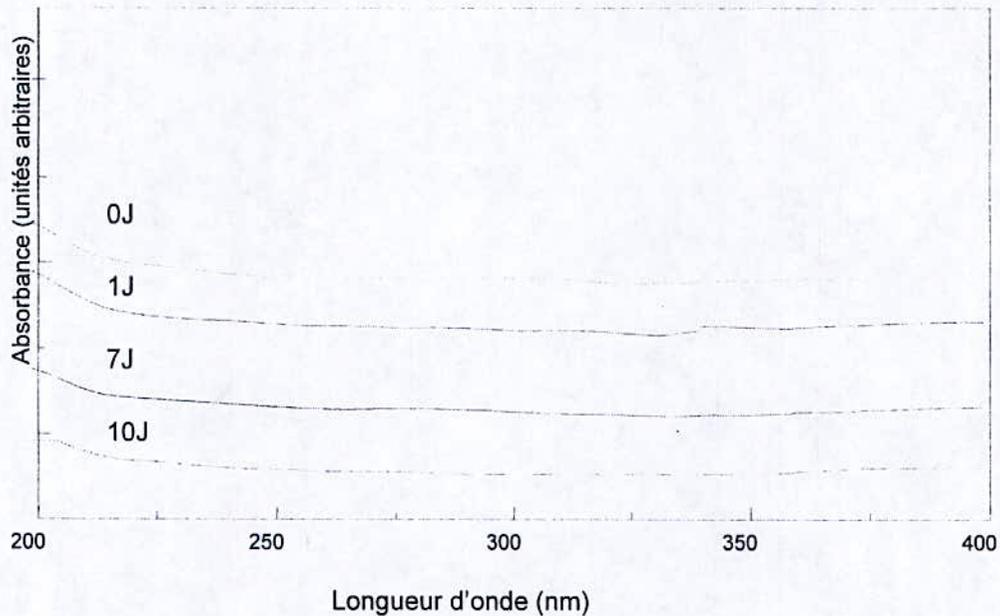
**Figure IX.4:** Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, avec agitation, en fonction du temps de contact.



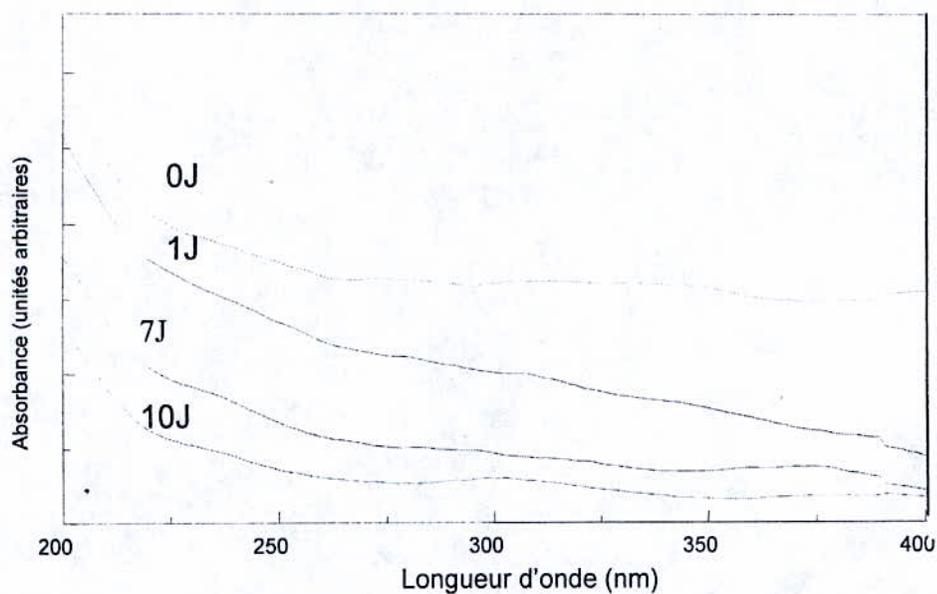
**Figure IX.5:** Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, sans agitation, en fonction du temps de contact.



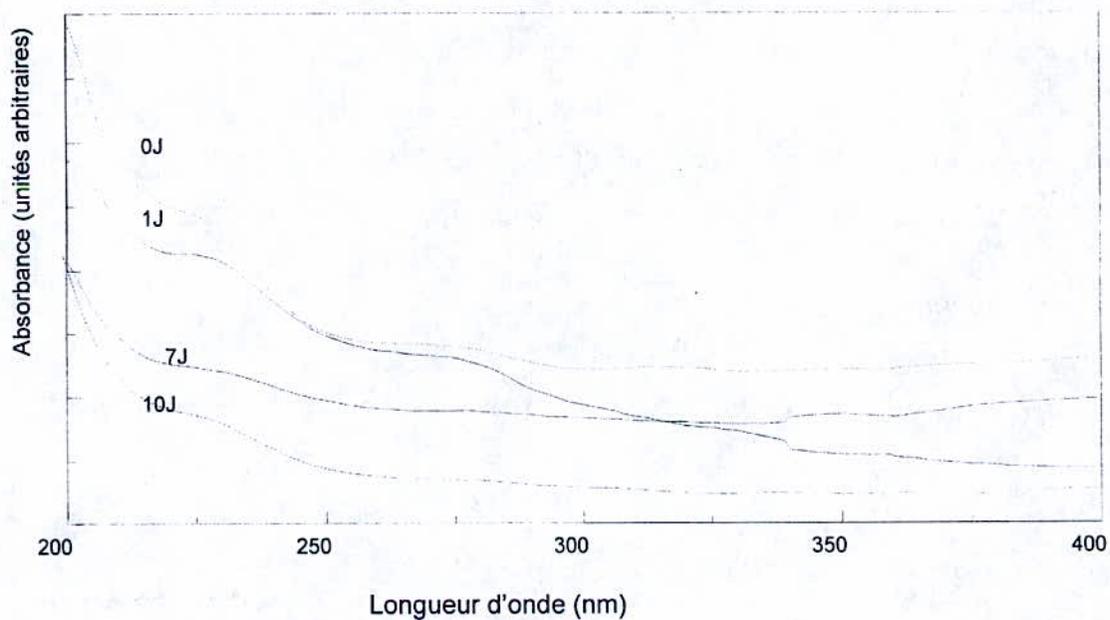
**Figure IX.6:** Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans l'isooctane, avec agitation, en fonction du temps de contact.



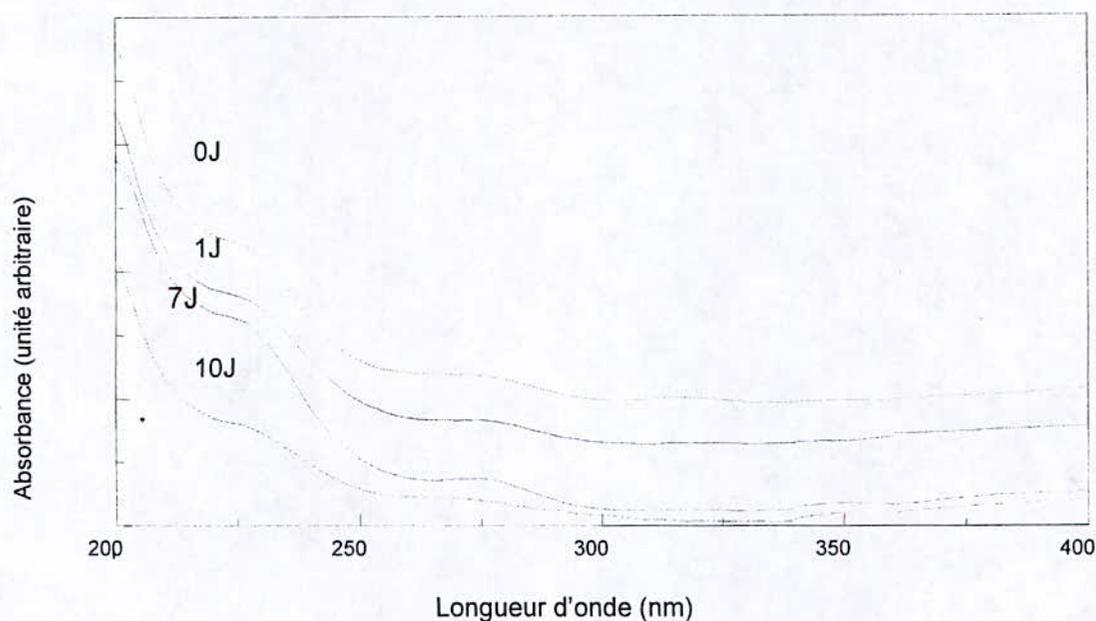
**Figure IX.7:** Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, sans agitation, en fonction du temps de contact.



**Figure IX.8:** Les spectres UV-visible du PVC rigide ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, avec agitation, en fonction du temps de contact.



**Figure IX.9:** Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, sans agitation, en fonction du temps de contact.



**Figure IX.10:** Les spectres UV-visible du PVC souple ayant subi les essais de migration dans le n-heptane, avec agitation, en fonction du temps de contact.

Globalement, la diminution de l'absorbance en fonction du temps de contact confirme la migration de l'HTE et du DOP. Selon la loi de Beer et Lambert, l'absorbance est proportionnelle à la concentration. La diminution des absorbances est très remarquable pour les maximums d'absorption situés à 230 et 275 nm, surtout dans le cas de la formulation souple et cela dans le cas des deux milieux simulateurs considérés ( les figures IX.5, IX.6, IX.9, IX.10 ).

#### **VIII-4-Conclusion:**

La spectroscopie UV-visible est une technique moins sensible que l'IRTF. Cependant, nous avons pu mettre en évidence par cette technique la migration de l'HTE et du DOP et cela dans le cas de la formulation souple.

Ce résultat est conforme, à ceux obtenus par les techniques d'analyse précédemment utilisées (variation de masse, SAA et IRTF).

## *Conclusion générale*

---

La détection et la quantification de contaminants relargués par les polymères dans des simulateurs d'aliments gras jouent un rôle essentiel pour définir l'alimentarité du plastique.

Afin de les détecter à des faibles concentrations, il est utile de remplacer les triglycérides ou les huiles végétales par des simulateurs volatils. C'est dans ce cadre que s'est inscrit notre travail au cours duquel nous nous sommes intéressés au choix d'un milieu simulateur pour l'étude de la migration spécifique.

Pour cela, les essais ont porté sur des pastilles en PVC, rigides et souples, pendant 10 jours, sans et avec agitation, à 40°C, en utilisant comme milieux simulateurs liquides gras le n-heptane et l'isooctane.

Nous avons effectué, comme étude préliminaire, la variation de masse des pastilles ayant été en contact avec les deux milieux simulateurs. Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence le phénomène qui a lieu et qui est la migration. Les taux de migrations globales ont été calculés.

Les techniques physiques d'analyses utilisées sont les suivantes: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), qui a détecté les espèces migrantes entrant dans les formulations considérées, ensuite la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) qui a donné les teneurs en métaux dans les milieux simulateurs et qui a confirmé les additifs migrés, et enfin la spectroscopie UV-visible qui est une technique moins sensible, surtout pour l'étude des pastilles rigides, et qui a confirmé la migration du DOP et de l'HTE dans le cas des pastilles souples.

En exploitant les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- Les taux de variations de masse pour les essais avec agitation sont relativement plus élevés par rapport à ceux des essais sans agitation.
- La migration dans le n-heptane est plus grande que dans l'isooctane.
- La formulation souple a donné les taux de migrations les plus élevés.
- Le calcul basé sur les rapports d'absorbances obtenus à partir des spectres IRTF a confirmé la migration des additifs, en particulier le DOP en grande proportion par rapport au stéarate de Zn, au stéarate de Ca et à l'HTE.
- Les taux de migrations globales estimés sont au-dessous de la limite réglementaire de 10 mg/dm<sup>2</sup> de surface.

## *Conclusion générale*

---

Au bout de cette étude, à la fois, qualitative, quantitative et semi-quantitative, nous pouvons recommander le n-heptane comme étant le meilleur milieu simulateur. Il serait intéressant de pouvoir étudier le phénomène de migration dans le n-heptane par l'utilisation d'autres méthodes plus sensibles pour l'étude quantitative telles que la chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.



- [1]: G.Bureau, «**La neutralité des emballages alimentaires: Les évolutions réglementaires**», Ind.Alim.Agr., N°4, p170, Avril (1996).
- [2]: M.T.Benaniba, N.Belhaneche-Bensemra, «**Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC**», Poly.Degrad. & Stab., N°74, p501, (2001).
- [3]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, A.Hellal, «**Etude des interactions entre le PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée et des milieux simulateurs d'aliment**», AJOT, International Publication, A/15, N°1, p116, (2002).
- [4]: D.Atek, «**Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée**», mémoire de magister, ENP, (2002).
- [5]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, «**FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid PVC**», Eur.Polym.J., N°41, p707, (2005).
- [6]: M.O.Boussoum, «**Etude d'interaction contenant – contenu dans le cas de PVC stabilisé par l'HTE**», mémoire de projet de fin d'études, ENP, (2003).
- [7]: P.Camus, «**Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires**», Ind.Alim.Agr., p191, Avril (1996).
- [8]: J.Paul, «**Les emballages, l'euro-consommateur existe-t-il?**», Ind.Alim.Agr., p183, Avril (1996).
- [9]: M.Reyne, «**Les plastiques dans l'emballage**», Edition HERMES, Paris (1991).
- [10]: A.M.Riquet, «**Les emballages alimentaires et sécurité du consommateur**», INRA, unité de recherches sur la sécurité et la qualité des aliments emballés, Paris, Mars (1998).
- [11]: R.Divitriton, «**Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement**», emballage et environnement, p489, (1996).
- [12]: M.Carrega, «**Les matériaux polymères: Matériaux industriels**», Edition DUNOD, Paris, (2000).
- [13]: M.Reyne, «**Les plastiques polymères : transformation et application**», Edition N°2 HERMES, p56, Paris (1991).
- [14]: J.P.Trotignon, M.Piperaud, J.Verdu, A.D.Zynski, «**Précis des matières plastiques**», AFNOR, Edition 2, p19, Paris (1984).
- [15]: D.Ausseur, «**Polychlorure de vinyle**», Techniques de l'ingénieur, AM 3325, p1, Avril (2002).
- [16]: Problèmes environnementaux du PVC, commission des communautés européennes, livre vert, Bruxelles, (2000).



- [17]: L.Carette, «**Adjuvants des plastiques, stabilisants**», Techniques de l'ingénieur, A3232, p1, (1992).
- [18]: J.M. Kergnand, «**Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire**», Ind.Alim.Agr., p195, Avril (1996).
- [19]: J.Bost, «**Matières plastiques : Chimie et application** », Tech.&Doc., Paris (1985).
- [20]: A.G.Stifano, S.P.Milano, «**Nouveau dictionnaire des matières plastiques**», Metal Mecanica Plast-SPA, Milano (1979).
- [21]: G.Chretien, D.Hatat, «**Initiation aux plastiques et aux composites**», Info-plast. Tec.& Doc., Paris (1990).
- [22]: R.Guillet, C.Klein, L.Parrot, «**Le PVC en Questions** », Groupe de Travail PVC, Quest. PDF, Paris, Janvier(1998).
- Capture par mémo web à partir de <http://www.arbez.com/pdf/PVC>
- [23]: J.Gossot, «**Les matières plastiques : Fabrication et technologie**», Edition DUNOD, N°4, Paris (1979).
- [24]: B.Rousseau, J.Cambou, C.Lloret, «**Infos Pôle Santé: Produits chimiques / PVC**», France Nature Environnement, N°8, Paris, décembre (2000).
- Capture par mémo web à partir de <http://www.autovinyle.com>
- [25]: S.Etienne, D.Laurent, «**Introduction à la physique des polymères**», Edition DUNOD, Science sup, Paris (2002).
- [26]: C.Oriol, «**Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle**», thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon, (1997).
- [27]: S.Ouahmed, «**Etude de l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de la migration spécifique** », Mémoire de magister, EMP, Alger (2001).
- [28]: M. T. Benaniba, «**Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique de PVC** », thèse de doctorat d'état, université de Sétif, (2003).
- [29]: J.L.Audic, D.Reyx, J.C.Brosse, F.P.Epaillard, «**Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base du PVC**», Ann.Fals.Exp.Chim, N°951, p201, France, juin (2000).
- [30]: J.Wolff, «**Manuel des corps gras**», Tec & doc, Lavoisier, Tome 2, Paris (1992).
- [31]: D.Vloeberghs, M.Wittebolle, J.P.Clement, W.Baeyens, L.Goeyens, «**Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire**», Sci. & Emb., Pack News 155, Février (2004).



[32]: C.Bohatier, V.V.Rossi, C.Breyse, «**Caractéristiques d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile, utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et de senseurs de gaz**», Ind.Alim.Agr., p849, Novembre (1995).

[33]: P.Mafaat, «**Génie industriel alimentaire**», Tome 2, Edition Tec. & Doc., Paris (1992).

[34]: J.L.Fugit, J.L.Taverdet, P.Mazellier, «**Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC**», Ann.Fals.Exp.Chim, 93 N°952, p301, septembre (2000).

[35]: CEE :note for Guidance of Applicants for presentation of a request for assessment of a substance to be used in plastic materials and articles intended t come into contact with foodstuffs, EEC, DG III, Document CS/PM/1025, 1 Aout 1991.

[36]: Directive du conseil 90/128/CEE, conseil de la communauté européenne, Journal officiel de la communauté européenne, Mars (1990).

[37]: H.Cartier, «**Conditionnement des médicaments, application médico - chirurgicale**», commission technique du syndicat des producteurs de matières plastiques, Techniques de l'ingénieur, A3885, p1, (1992).

[38]: O.Vitrac, «**Modification des propriétés de surface des matériaux d'emballages par des traitements plasma: Application a l'étude des transfert aux interfaces emballages/ aliments**», Mitt.Gebiete.Lebensm.Hyg.89, p327, (1998).

[39]: D.Atek, «**Etude des interactions contenant- contenu dans le cas du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée**», communication personnelle, ENP, (2005).

[40]: N.Laoufi, «**Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et l'huiles végétales**», Thèse de magister, USTHB, (1998).

[41]: P.Turq, J.P.Simonin, «**Mesure des coefficients de diffusion**», Techniques de l'ingénieur, P1515, (1990).

[42]: J. Crank, «**The mathematics of diffusion** », Clarendron press, Oxford, (1975).

[43]: Y.Gervaise, P.Lambert, F.David, A.Pelluchon,« Alimentarité »; SGC.Multilab, (2001).

Capture par mémo web à partir de

[http://www.thinkpoles.com/site\\_multilab/fiches/pdf/aliment.zip](http://www.thinkpoles.com/site_multilab/fiches/pdf/aliment.zip)

[44]: M.Hamdani, A.Feigenbaum, «**Migration from plasticized PVC media: Importance of simulant selectivitié for the choice of volatile fatty simulant** », Food Add. Contamin, 13 (6), p717, Paris (2001).

[45]: N.Gontard, «**L'emballage des produits alimentaires**», Bulletin du Réseau TPA n°16, Montpellier, mars (1999).



- [45]: N.Gontard, «**L'emballage des produits alimentaires**», Bulletin du Réseau TPA n°16, Montpellier, mars (1999).  
Capture par mémo web à partir de <http://www.gret.org/tpa/bulletins/bulletin16/index.htm>
- [46]: J.Mesplède, C.Saluzzo, «**Chimie organique et inorganique**», Edition Bréal, p48, Rome (2002).
- [47]: M.Hesse, H.Meier, B.Zech, «**Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique**», Edition Masson, Paris (1997).
- [48]: F.Rouessac, A.Rouessac, «**Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes**», DEUG. & DUT.Pharmalie, Edition 5, Paris (2000).
- [49]: R.M.Silverstein, F.Webster, «**Spectrometric identification of organic compound**», Edition 6, New York (1998).
- [50]: J.Vandegans, A.M.Dekersabier, «**Spectrométrie d'absorption atomique**», Techniques de l'ingénieur, P2825, p1, (1999).
- [51]: M.H.Herbert, M.B.Zeeh, «**Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique**», Masson, Paris (1997).
- [52]: Fiche technique «**Processing and proprieties: suspension PVC Polymers**», Portugal (2001).
- [53]: Fiche technique «**Plastimed 2001 / DOP**», Tunisie (2001).
- [54]: S.Krimm, V.L.Folt, J.J.Shipman, «**Infrared spectra and assignements for polyvinyl chloride and deuterated analogs**», J.Polym.Sci: Part A, vol 1, p2621, (1997).
- [55]: G.Socrates, «**Infrared characteristic group frequencies**», John Wiley & sons, New York (1998).
- [56]: M.D.Guillén, «**Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats**», J.Sci. Food. & Agric., p22, (1997).

## ANNEXE

**Tableau du taux de variation de masse des éprouvettes en PVC souples et rigides, ayant été en contact avec l'isooctane et le n-heptane, sans et avec agitation, à 40°C en fonction du temps en heures.**

<i>Temps de contact en heures</i>	<i>Le n- heptane</i>				<i>L'isooctane</i>			
	<i>Formulations rigide</i>		<i>Formulations souple</i>		<i>Formulations rigide</i>		<i>Formulations souple</i>	
	<i>Sans agitation</i>	<i>Avec agitation</i>						
0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	-0,0453	-0,0580	-0,5814	-0,8715	-0,0386	-0,0444	-0,4230	-0,9462
48	-0,0440	-0,0582	-1,6688	-1,9056	-0,0392	-0,0415	-0,4610	-1,0719
72	-0,0434	-0,1632	-3,7990	-3,0156	-0,0396	-0,0431	-0,8009	-1,1523
96	-0,0432	-0,1562	-6,2737	-6,1949	-0,0407	-0,0499	-1,8250	-1,9702
120	-0,0425	-0,1597	-7,4712	-6,8769	-0,0401	-0,0848	-2,8330	-2,9406
144	-0,0431	-0,2139	-8,1669	-7,8750	-0,0437	-0,1001	-2,9391	-4,3530
168	-0,0429	-0,2373	-8,6722	-8,2310	-0,0427	-0,1352	-4,4930	-5,2560
192	-0,0433	-0,2767	-8,9108	-9,2870	-0,0406	-0,1387	-5,8700	-5,9114
216	-0,0595	-0,3503	-9,3035	-10,2870	-0,0402	-0,1572	-6,4210	-7,2390
240	-0,0730	-0,3958	-9,3140	-10,3575	-0,0430	-0,1600	-6,6170	-7,5380

## Résumé

Ce travail porte sur le choix d'un milieu simulateur pour l'étude du phénomène de la migration spécifique.

Pour cela, les essais de migration ont été faits dans deux milieux simulateurs, à savoir le n-heptane et l'isooctane. L'influence de la teneur initiale en plastifiant di-octyl-phtalate (DOP), de l'agitation et du temps de contact a été considérée.

Une étude préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles de PVC a été d'abord effectuée. Ensuite, il a été procédé à l'identification des espèces migrées par trois techniques d'analyse qui sont : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et la spectroscopie UV-visible.

Les résultats obtenus ont montré que le n-heptane est meilleur milieu simulateur que l'isooctane pour l'étude de la migration spécifique, et que tous les paramètres considérés ont une réelle influence sur le phénomène migratoire.

### **Mots clés :**

PVC, migration spécifique, milieu simulateur, huile de tournesol époxydée, isooctane, n-heptane, IRTF, SAA, UV-visible.

## Abstract

The aim of this work is to choose a liquid simulator of food for the study of the phenomenon of specific migration.

For that purpose, migration tests were carried out by using two liquid simulators, n-heptane and isooctane.

The influence of initial concentration of plasticizer di-octyl-phtalate (DOP), of agitation and time of contact was considered.

A preliminary study based on the variation of the mass of PVC samples was first realized. After that, it was proceeded to the identification of the components, which were able to migrate by using three analytical methods: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS) and UV-visible spectroscopy.

The obtained results showed that n-heptane is a better liquid simulator than isooctane for the study of the specific migration and that all the considered parameters have a real influence on the phenomenon of migration.

### **Key words:**

PVC, specific migration, expoxidised sunflower oil, liquids simulators, isooctane, n-heptane, AAS, FTIR, UV-visible.

## ملخص

مضمون هذه الأطروحة يتمحور حول إختيار طبيعة الوسط التشبيهي الغذائي في دراسة النزوح النوعي.

لهذا الهدف تمت الدراسة في الوسطين: الهبتان والإيزوأوكتان كما تمت دراسة تأثير عدة عوامل أخرى كالتهيج ، التركيز

الإبتدائي ل DOP - و مدة التطرق للوسط التشبيهي

لهذا الهدف قمنا بدراسة مبدئية، تركز على إختلاف كتلة القريصات من مادة ال PVC الذي تم تشبيته بواسطة

زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، الذي يعطي نظرة عن النزوح الكمي.

إختيار الوسط تم بدراسة ظاهرة النزوح النوعي بإستعمال تقنيات مختلفة هي:

التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء IRTF ، التحليل الطيفي الذري SAA و التحليل الطيفي الفوق البنفسجي و المرئي UV-visible

و في الأخير تم التوصل أن الهبتان هو أحسن وسط تشبيهي من الإيزوأوكتان في دراسة النزوح النوعي ، كما أن كل

العوامل التي تمت دراستها لها تأثير في هذه الظاهرة .

كلمات أساسية:

PVC ، النزوح النوعي، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، الوسط التشبيهي الغذائي، الهبتان، الإيزوأوكتان، إختلاف

الكتلة، UV-visible, IRTF, SAA,