

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

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

**ETUDE DES INTERACTIONS
CONTENANT- CONTENU DANS LE CAS DU PVC
STABILISE A L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE**

Madame ATEK - AZEMDROUB Dalila

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de
Doctorat ès Sciences en Génie de l'environnement.

Soutenu le 20/05/2010 devant le Jury :

Président	R.KERBACHI	Professeur	ENP
Directrice de thèse	N. BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineur	A. SERIER	Professeur	UMBB
	T. AHMED ZAID	Professeur	ENP
	ALIOUCHE	Professeur	UMBB
	M. MOUZALI	Professeur	USTHB

دراسة التفاعلات محتوي - حاوي ، للحاويات البلاستيكية من نوع PVC الذي تم تثبيته بواسطة زيت عباد الشمس المؤكسد
جسريا

ملخص: مضمون هذا البحث في دراسة التفاعلات محتوي - حاوي ، للحاويات البلاستيكية من نوع PVC الذي تم تثبيته بواسطة زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا الذي يدخل ضمن برنامج البحث (PNR) ولمهنية لتعبئة السوائل الغذائية

لهذا الهدف قمنا بدراسة مبدئية تركز على اختلاف كتلة القريصات من ال PVC والتي تعطينا نظرة من النزوح لكمي

دراسة ظاهرة النزوح النوعي لزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا تم باستعمال تقنيات متنوعة نذكر منها : التحليل الطيفي الذري (SAA) ، التحليل الطيفي لاشعة ما تحت الحمراء (IRTF) الكروماتوغرافية الغازية (CPG) والكروماتوغرافية الغازية مع التحليل الكتلي (CG/SM) ، تأثير عدة عوامل كدرجة الحرارة ، طبيعة الوسط التشبيهي الغذائي ، مدة الاتصال قد تم التطرق اليها من أجل اظهار صحة نتائج اختلاف كتلة العينات قمنا بتبيان محتوى العينات باستعمال الميكروسكوب الالكتروني (MEB)

الكلمات الاساسية :

PVC النزوح النوعي ، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، الوسط التشبيهي الغذائي اختلاف الكتلة SAA , MEB, CPG, CG/SM, IRTF

STUDY THE INTERACTIONS BETWEEN PVC PACKAGING WHICH IS STABILIZED BY EPOXIDIZED SUNFLOWER OIL

Abstract: The aim of this work is to study the interactions between PVC packaging which is stabilized by epoxidized sunflower oil (ESO) and food. For that purpose the preliminary interaction studies were based on the variation of mass for the PVC sample into four liquids simulators of food which are: olive oil, aqueous ethanol 15% heptane and isooctane. The study of the specific migration of ESO in liquid simulators of food was carried out by considering the influence of various parameters such as temperature, time of contact and nature of liquid simulator by using different analytical methods such as atomic absorption spectrometry (AAS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gas chromatography (GC) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS).

In order to comfort the results of the variation of mass, a characterization of the PVC samples was carried out by scanning electron microscopy.

Key words:

PVC, specific migration, epoxidized sunflower oil, liquid simulator, AAS, FTIR, GC, GC/MS, SEM.

ETUDE DES INTERACTIONS CONTENANT - CONTENU DANS LE CAS DU PVC STABILISÉ À L'HUILE DE TOURNESOL ÉPOXYDÉE

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

Pour cela il a été procédé à l'étude préliminaire des interactions basées sur la variation de masse des pastilles en PVC au contact de milieux simulateurs et au suivi de la migration spécifique de l'HTE dans deux milieux simulateurs d'aliments par différentes techniques d'analyse telle que la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/MS). L'influence de la température, du milieu simulateur ainsi que du temps de contact a été considérée

Pour conforter les résultats de la variation de masse une caractérisation des échantillons par le MEB à été effectuée

Mots clés :

PVC, migration spécifique, huile de tournesol époxydée, milieux simulateurs, variation de masse, SAA, IRTF, CPG, CG/SM, MEB.

SOMMAIRE

Dédicace.....	i
Remerciements	ii
Liste des principaux symboles	iv
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	xii
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Emballages ; interactions contenant-contenu et PVC.....	3
1.1. Les emballages alimentaires.....	3
1.1.1. Introduction.....	3
1.1.2. Les différents types d'emballages.....	3
1.1.3. Les emballages plastiques.....	5
1.1.4. Les additifs des emballages plastiques.....	8
1.2. Les interactions contenants-contenus.....	8
1.2.1. Phénomène de migration	9
1.2.2. Les migrants potentiels.....	10
1.2.2.1. Les réactifs et produits de polymérisation.....	10
1.2.2.2. Les additifs.....	10
1.2.2.3. Les migrants potentiels à caractère non prévisibles.....	11
1.2.3. Facteurs influençant la migration	12
1.2.3.1. Nature du milieu simulateur	12
1.2.3.2. Mobilité des additifs	12
1.2.3.3. Concentration initiale en plastifiant.....	12
1.2.4. Les tests de migration.....	12
1.2.5. Processus de transfert	13
1.2.5.1. Modes de transfert.....	14
1.2.5.2. Équation de Fick	14
1.2.5.3. Intégration de l'équation de diffusion.....	15
1.2.6. La réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques.....	17
1.2.6.1. Les organismes réglementaires.....	17
1.2.6.2. La réglementation fédérale sur les emballages plastiques	18
1.3. Le polychlorure de vinyle	20
1.3.1. Définition	20
1.3.2. Stabilisation thermique du PVC	20

SOMMAIRE

1.3.2.1. Epoxydation de l'huile de tournesol	21
1.3.2.2. Mécanisme d'action de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC.....	21
1.3.3. Propriétés du PVC	22
1.3.3.1. Propriétés physiques	22
1.3.3.2. Propriétés chimiques	22
1.3.3.3. Propriétés thermiques	22
1.3.4. Applications du PVC	22
1.3.5. Aspects toxicologiques : PVC - Monomère - additifs.....	23
Chapitre 2 : Méthodologie expérimentale.....	25
2.1. Introduction	25
2.2. Produits utilisés	25
2.3. Composition des différentes formulations réalisées	26
2.4. Préparation des films de PVC	26
2.5. Description du dispositif expérimental.....	27
2.6. Conditions opératoires.....	28
2.7. Analyse au microscope électronique à balayage	28
2.8. Caractérisation par la spectrométrie d'absorption atomique	29
2.9. Caractérisation par spectroscopie IRTF des additifs, des milieux prélevés et des films de PVC... 30	
2.10. Caractérisation de L'HTE et du DOP par CPG	31
2.11. Caractérisation de L'HTE et du DOP par CG /SM.....	32
Chapitre 3 : Résultats et Discussions.....	34
3.1. Introduction.....	34
3.2. Etude préliminaire des interactions basée sur la variation de la masse.....	34
3.2.1. Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP).....	34
3.2.2. Effet de l'agitation.....	35
3.2.3. Effet de la température.....	39
3.2.4. Effet du milieu simulateur.....	41
3.2.5. Détermination de la migration globale des différentes formulations.....	42

SOMMAIRE

3.3. Application Du Microscope Electronique à Balayage à L'étude de la migration des additifs vers les milieux simulateurs choisis.....	47
3.4. Application de la spectrométrie d'absorption atomique à l'étude de la migration des additifs vers le milieu simulateur choisi.....	50
3.4.1. Détermination de la teneur en métaux dans les additifs et les milieux simulateurs.....	50
3.4.2. Détermination de la teneur en métaux dans les pastilles après les essais de migration.....	51
3.4.2.1. Cas des essais à 40°C en contact avec l'huile d'olive brute.....	51
3.4.2.2. Cas des essais à 20°C en contact avec l'huile d'olive brute.....	54
3.4.2.3. Cas des essais à 40°C et à 20°C en contact avec l'acide acétique à 3%.....	56
3.4.2.4. Cas des essais à 70°C en contact avec l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3%.....	59
3.5. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'étude de la migration des additifs.....	60
3.5.1. Caractérisation de l'huile de tournesol brute et l'huile de tournesol époxydée.....	60
3.5.1.1. L'huile de tournesol brute.....	60
3.5.1.2. L'huile de tournesol époxydée.....	62
3.5.2. Etude du phénomène migratoire à partir des milieux simulateurs liquides.....	63
3.5.3. Comparaison des spectres des témoins.....	64
3.5.4. Détermination des rapports d'absorbances.....	68
3.5.5. Etude des interactions par déconvolution des deux bandes à 1741 cm ⁻¹ et à 1725 cm ⁻¹	74
3.5.5.1. Influence de la température sur la migration de l'HTE.....	77
3.5.5.2. Influence de la concentration en DOP sur la migration de l'HTE.....	78
3.6. Application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude de la migration des additifs vers le milieu simulateur choisi.....	80
3.6.1. Application de la CPG à la caractérisation des additifs.....	80
3.6.2. Analyse du plastifiant (DOP) ayant diffusé dans le liquide ainsi que la pénétration du liquide dans les pastilles.....	85
3.6.2.1. Influence de l'agitation sur les transferts de matières.....	85
3.6.2.2. Influence de la température sur les transferts de matières.....	89
3.6.2.3. Influence de la concentration initiale sur les transferts de matières.....	89
3.6.2.4. Evolution du rapport M_t/M_l en fonction du temps.....	93
3.6.2.5. Détermination des coefficients de diffusion.....	95
3.6.2.6. Comparaison avec les travaux publiés.....	96

SOMMAIRE

3.7. Application de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à l'étude de la migration des additifs vers le milieu simulateur choisi	97
3.7.1. Etude de la migration de l'HTE	99
3.7.1.1. Influence de la concentration initiale en plastifiant sur la migration de l'HTE.....	99
3.7.1.2. Influence de la température sur la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC	104
3.7.1.3. Influence de l'agitation sur la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC.....	106
3.7.1.4. Influence de la nature du milieu simulateur sur la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC.....	107
3.7.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'HTE	108
3.7.3. Etude de la migration du DOP.....	108
3.7.3.1. Détermination du coefficient de diffusion du DOP.....	109
3.7.3.2. Comparaison des deux méthodes analytiques utilisées pour la détermination de la migration du DOP.....	109
3.7.4. Détermination de la migration spécifique du DOP et de l'HTE à partir des différentes formulations utilisées.....	110
Conclusion générale.....	113
Références bibliographiques.....	116
Annexes.....	124

Je dédie ce travail à :

Tous ceux qui me sont chers

Dalila

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique sous la direction de madame le Professeur N. BELHANECHÉ.

Qu'elle trouve ici le témoignage de ma gratitude pour les conseils avisés qu'elle m'a prodigués tous le long de cette étude, pour le sérieux, la gentillesse et la patience dont elle a fait preuve à mon égard.

- Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à :
- ✘ Monsieur R. KERBACHI, professeur à l'ENP pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.
- ✘ Je remercie également, madame A. SERIER, professeur à l'UMBB, monsieur T. AHMED ZAID, professeur à l'ENP, monsieur ALIOUCHE, professeur à l'UMBB, et monsieur M. MOUZALI, professeur à l'USTHB de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.
- Je tiens tout d'abord à remercier monsieur M.T.BENANIBA, professeur à l'université de Sétif, pour avoir préparé et mis à ma disposition l'huile de tournesol époxydée ayant aussi servi à réaliser la présente étude.
- J'exprime ma vive reconnaissance à monsieur le colonel A. BENOUADAH ex-directeur du laboratoire central de l'intendance (LCI) pour m'avoir permis d'utiliser les différentes techniques d'analyse de son laboratoire et pour ses conseils avisés. Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur M. DJEBAIRIA du même laboratoire.
- J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance à :
 - 🇩🇿 L'ensemble du personnel de la société CABEL qui nous a fourni les produits nécessaires pour la préparation des formulations étudiées.
 - 🇩🇿 Monsieur SOUAMI, responsable du laboratoire Microscope Electronique à Balayage à ex-HCR.
 - 🇩🇿 Madame Rachida du service Infrarouge à ex-HCR.
- Que soient particulièrement remerciés :
Monsieur M. TURKI, Madame H. LAADAMIA et Madame Yemna, personnel technique du laboratoire toxicologie et environnement pour l'aide gracieuse, la

REMERCIEMENTS

gentillesse, l'encouragement et l'ambiance qu'ils ont su créer au sein du LCI sans oublier Mr BENCHEMA, enseignant à l'UMBB.

✦ Que tous mes ami(es) trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur soutien moral.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

ABREVIATIONS :

A : Aliment.
AA : Acide acétique à 3%.
BF₃ : Trifluore de bore.
C : Concentration de la substance dans la matière.
C_{x,t} : Concentration dans le disque en PVC au temps t et à l'abscisse x.
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.
CG/SM : Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
CVM : Chlorure de vinyle monomère.
D : Coefficient de diffusion de la substance considérée.
DEHP : Di-(éthyl-2-hexyl) phtalate.
DOP ; Di-octyl-phtalate
DHC : Désydrochloruration.
DJA : Dose journalière admissible.
F0, F15, F30et F45 : Formulations de PVC.
FID : Flamme ionisation detector.
HCl: Acide chlorhydrique.
H₂SO₄ : L'acide sulfurique.
HNO₃ :L'acide nitrique.
HTB: Huile de tournesol brute.
HOB : Huile d'olive brute
HTE: Huile de tournesol époxydée.
HSE: Huile de soja époxydée.
IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier.
J : Flux de matière.
KBr : Bromure de potassium.
L : Epaisseur du film de PVC.
LMS : Limite de migration spécifique.
MEHP : Mono-(2-éthyl hexyl) phtalate.
MEB : Microscope Electronique à Balayage.
M_t : La quantité totale de substance diffusée à partir du film de PVC au temps t.
M_∞ : La quantité migrée dans le solvant après une durée infinie.
NaOH : Hydroxyde de sodium
(P) : Polymère.
PE : Polyéthylène.
PEBD : Polyéthylène Basse Densité.
PEGE : Polyéthylène Glycol.
PEHD : Polyéthylène haute densité.
PP : Polypropylène.
PVC : Polychlorure de vinyle.
PVDC : Polyvinylidène chloré.
PS : Polystyrène.
PET : Polyéthylène téréphtalate
pH : Potentiel hydrométrique.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

QM : Concentration maximale dans le matériau.
QMA : Concentration maximale dans le matériau par unité de surface.
SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique.
StéCA : Stéarate de calcium
StéZn : Stéarate de Zinc
SM : Spectrométrie de masse.
THF : Tétrahydrofurane.
T : Température

ADMINISTRATIONS :

CEE : Communauté Economique Européenne.
CSAH : Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine.
ENCG : Entreprise Nationale des Corps Gras.
ENIP : Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques.
FAO: Food and Agriculture Organization.
JOCE : JOURNAL Officiel de la Communauté Européenne.
ICH: International Conference on Harmonization.
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique.

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 - Différents type de matériaux destinés à l'emballage.....	5
Figure 1.2 - Courbe d'évolution de la consommation des plastiques dans le monde.....	5
Figure 1.3 - Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC.....	9
Figure 1.4 - Représentation des conditions aux limites des migrations.....	14
Figure 2.1 - Moule utilisé pour la découpe des pastilles.....	27
Figure 2.2 - Installation expérimentale des essais de migration.....	27
Figure 2.3 - Schéma représentatif de la cellule de migration.....	28
Figure 3.1 - Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute.....	36
Figure 3.2 - Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'acide acétique.....	37
Figure 3.3 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'huile d'olive à 40°C pendant 12 jours de contact.....	38
Figure 3.4 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'huile d'olive à 20°C pendant 12 jours de contact.....	38
Figure 3.5 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'acide acétique à 40°C pendant 12 jours de contact.....	38
Figure 3.6 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'acide acétique à 20°C pendant 12 jours de contact.....	39
Figure 3.7 - Influence de la température sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation.....	40
Figure 3.8 - Influence de la température sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'acide acétique à 3% pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation.....	41
Figure 3.9 - Influence du milieu simulateur sur la variation de masse des éprouvettes à 40 °C pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation, (AA : Acide acétique, HOB : Huile d'olive brute).....	43
Figure 3.10 - Influence du milieu simulateur sur la variation de masse des éprouvettes à 20 °C pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation, (AA : Acide acétique, HOB : Huile d'olive brute).....	44

LISTE DES FIGURES

Figure 3.11 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon celui-ci ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation à 40°C.....	45
Figure 3.12 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon celui-ci ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation à 40°C.....	45
Figure 3.13 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon celui-ci ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation à 20°C.....	45
Figure 3.14 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon celui-ci ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation à 20°C.....	46
Figure 3.15 - Analyse par microscope électronique à balayage de la formulation à 0% en DOP (FO) : a) témoin b) après un séjour de 10 jours avec agitation dans l'huile d'olive à 40°C.....	47
Figure 3.16 - Analyse par microscope électronique à balayage de la formulation à 15% en DOP (F15) : a)Témoin b) après un séjour de 10 jours avec agitation dans l'huile d'olive à 40°C.....	48
Figure 3.17 - Analyse par microscope électronique à balayage de la formulation à 45% en DOP (F45) : a) témoin b) après un séjour de 10 jours avec agitation dans l'huile d'olive brute à 40°C.....	48
Figure 3.18 - Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de la structure des pastilles de la formulation F45 ayant séjourné pendant 10 jours à 40°C, avec agitation dans les différents milieux simulateurs suivant : a) - témoin, b) - HOB, c) - n-heptane et d) - iso-octane.....	49
Figure 3.19 - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB).....	61
Figure 3.20 - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).....	62
Figure 3.21 - Superposition des spectres des additifs (HTE, DOP) et du milieu simulateur l'huile d'olive brute (HOB).....	63
Figure 3.22 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles témoins avec celui du PVC brut.....	64
Figure 3.22.1 - Zoom de la figure 3.22 entre 1700 - 1760 cm ⁻¹	65
Figure 3.22.2 - Zoom de la figure 3.22 entre 1560 - 1620 cm ⁻¹	66
Figure 3.22.3 - Zoom de la figure 3.22 entre 1300 - 1500 cm ⁻¹	67
Figure 3.22.4 - Zoom de la figure 3.22 entre 1000 - 1200 cm ⁻¹	67
Figure 3.22.5 - Zoom de la figure 3.22 entre 550 - 800 cm ⁻¹	68
Figure 3.23 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation rigide (FO) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (J).....	69
Figure 3.24 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation (F15)	

LISTE DES FIGURES

ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (J).....	69
Figure 3.25 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation (F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (J).....	70
Figure 3.26 - Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact en heures avec l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F0 avec agitation.....	71
Figure 3.27 - Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact en heures avec l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F15 avec agitation.....	72
Figure 3.28 - Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact en heures avec l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F45 avec agitation.....	73
Figure 3.29 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 - 1780 cm^{-1} des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons (F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute (HOB) avec agitation à 40°C, en fonction du temps de contact en jours (J).....	75
Figure 3.30 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1700 - 1740 cm^{-1} des spectres IRTF du DOP et des échantillons (F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute (HOB) avec agitation à 40°C, en fonction du temps de contact en jours (J).....	76
Figure 3.31 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 - 1780 cm^{-1} des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons (F0) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation (12 jours à 40°C) et (2heures à 70°C), ainsi que celle du témoin OJ. en fonction du temps de contact en heures (h).	78
Figure 3.32 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 - 1780 cm^{-1} des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons (F0, F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation, pendant OJ et 12J en fonction du temps de contact en jours (J).....	79
Figure 3.33 - Chromatogramme de l'huile de tournesol brute (HTB) avec temps de rétention du solvant et de chaque constituant de l'HTB.....	81
Figure 3.34 - Chromatogramme de l'huile de tournesol époxydée (HTE) avec temps de rétention du solvant et de chaque constituant de l'HTE.....	82
Figure 3.35 - Chromatogramme du di-octyl phtalate (DOP) avec temps de rétention du solvant et du (DOP).....	83
Figure 3.36 - Chromatogramme de l'huile d'olive brute (HOB) avec temps de rétention du solvant et de chaque constituant de l'HOB.....	83
Figure 3.37 - Influence de l'agitation sur le transfert du plastifiant, a : concentration initiale en plastifiant = 15%, b : concentration initiale en plastifiant = 30%, c : concentration initiale en plastifiant = 45%.....	87
Figure 3.38 - Influence de l'agitation sur le transfert du liquide, a : concentration initiale en plastifiant = 15%, b : concentration initiale en plastifiant = 30%, c : concentration initiale en plastifiant = 45%.....	88

LISTE DES FIGURES

Figure 3.39 - Influence de la température sur le transfert du plastifiant vers l'huile d'olive brute (HOB) dans le cas des trois formulations considérées avec agitation.....	90
Figure 3.40 - Influence de la température sur le transfert du liquide vers les pastilles dans le cas des trois formulations considérées.....	91
Figure 3.41 - Influence de la concentration initiale en DOP sur le transfert du plastifiant et du liquide avec et sans agitation à 40°C	92
Figure 3.42 - Influence de la concentration initiale en DOP sur le transfert du plastifiant et du liquide à des températures différentes (20°C et 40°C), avec agitation.....	93
Figure 3.43 - Evolution du rapport Mt/Ml en fonction du temps pour l'huile d'olive brute à 20°C avec agitation	94
Figure 3.44 - Evolution du rapport Mt/Ml en fonction du temps pour l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation	94
Figure 3.45 - Variation de $\ln(1 - Mt/M^\infty)$ en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute avec les éprouvettes F45 avec agitation.....	95
Figure 3.46 - Variation de $1 - Mt/M^\infty$ en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute avec les éprouvettes F45 avec agitation.....	95
Figure 3.47 - Spectre de masse de l'ester méthylique de l'acide cis-trans 9,12 octadécadiénoïque de l'huile de tournesol époxydée (HTE)	98
Figure 3.48 - Spectre de masse du di-octyl phtalate	99
Figure 3.49 - L'effet de la concentration initiale en DOP sur le taux de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, a : 0% DOP ; b : 15% DOP ; c : 30% DOP ; d : 45% DOP.....	100
Figure 3.50 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).....	101
Figure 3.51 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 15% DOP (F15).....	101
Figure 3.52 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 30% DOP (F30).....	101
Figure 3.53 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45).....	102
Figure 3.54 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.cas de la formulation à 0% DOP (F0).....	102

LISTE DES FIGURES

Figure 3.55 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 15% DOP (F15)	103
Figure 3.56 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 30% DOP (F30).....	103
Figure 3.57 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45)	103
Figure 3.58 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.....	104
Figure 3.59 - Influence de la température sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).....	105
Figure 3.60 - Influence de la température sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45).....	105
Figure 3.61 - Influence de l'agitation sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).....	106
Figure 3.62 - Influence de l'agitation sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).....	107
Figure 3.63 - Influence de la nature du milieu simulateur sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45).....	107
Figure 3.64 - Effet de la concentration initiale en DOP sur le taux de migration du DOP dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.....	108
Figure 3.65 - Comparaison des deux méthodes analytiques utilisées pour la détermination de la migration du DOP.....	110
Figure 3.66 - La migration spécifique de l'additif (HTE et DOP) transféré du PVC vers l'huile d'olive brute (HOB) au bout de 12 jours avec agitation.....	111
Figure A.1 - Courbes d'étalonnages du Mg (A), Cu (B), Ca (C) et Zn (D).....	124
Figure B.1 - Spectre infrarouge du film de polychlorure de vinyle (PVC).....	125
Figure B.2 - Spectre infrarouge du di-octyl-phtalate (DOP).....	126
Figure B.3 - Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc	127
Figure B.4 - Spectre infrarouge du stéarate de calcium	128

LISTE DES FIGURES

Figure B.5 - Spectre infrarouge de l'acide stéarique	129
Figure C.1 - Courbes d'étalonnages pour les différentes concentrations initiales en DOP : -A- DOP 45% , -B- DOP 30% et -C- DOP 15%.....	131
Figure D.1 - Courbe d'étalonnage du DOP déterminée par <i>CG / SM</i>	132
Figure D.2 - Courbe d'étalonnage de l'HTE déterminée par <i>CG / SM</i>	132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 - Avantages et inconvénients des emballages.....	4
Tableau 1.2 - Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage.....	7
Tableau 1.3 - Principaux additifs.....	8
Tableau 1.4 - Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration	13
Tableau 1.5 - Schéma des essais de cession pour les matières plastiques.....	14
Tableau 1.6 - Principales catégories d'utilisations du PVC en Europe.....	23
Tableau 2.1 - Produits utilisés.....	25
Tableau 2.2 - Composition des différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées pour 100 g de PVC.....	26
Tableau 3.1 - Les valeurs de la migration globale de tous les additifs déterminées en mg/dm ² de la surface de l'emballage en contact d'huile d'olive brute.....	46
Tableau 3.2 - Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.....	50
Tableau 3.3 - Teneurs en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec et sans agitation.....	52
Tableau 3.4 - Teneurs en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec et sans agitation.....	52
Tableau 3.5 - Teneurs en métaux de la formulation F15 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec et sans agitation.....	53
Tableau 3.6 - Teneurs en métaux de la formulation F0 après différents temps de contact avec l'huile d'olive à 40°C avec et sans agitation.....	53
Tableau 3.7 - Teneurs en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.....	54
Tableau 3.8 - Teneurs en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.....	55
Tableau 3.9 - Teneurs en métaux de la formulation F15 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.....	55
Tableau 3.10 - Teneurs en métaux de la formulation F0 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.....	56
Tableau 3.11 - Teneurs en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.....	57
Tableau 3.12 - Teneurs en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.....	57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.13 - Teneurs en métaux de la formulation F15 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.....	58
Tableau 3.14 - Teneurs en métaux de la formulation F0 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.....	58
Tableau 3.15 - Teneurs en métaux des quatre formulations utilisées après différents temps de contact avec l'huile d'olive et l'acide acétique 3% avec agitation.....	59
Tableau 3.16 - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol brute.....	61
Tableau 3.17 - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée.....	62
Tableau 3.18 - Les rapports d'absorbances déterminés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact pendant 12 jours.....	71
Tableau 3.19 - Composition moyenne des acides gras constituant l'huile de tournesol d'après la littérature.....	82
Tableau 3.20 - Comparaison des compositions en acides gras de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de tournesol brute déterminées expérimentalement.....	84
Tableau 3.21 - Les valeurs des coefficients de diffusion du DOP	96
Tableau 3.22 - Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par quelques références de la littérature.....	97
Tableau 3. 23 - Les valeurs des coefficients de diffusion de l'HTE.....	111
Tableau 3.24 - Les valeurs des coefficients de diffusion du DOP.....	108
Tableau 3.25 - Les valeurs de la migration spécifique de l'HTE ainsi que celles du DOP déterminées en mg/Kg de simulateur (Huile d'olive à 40°C avec agitation).....	109
Tableau B.1 - Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul	125
Tableau B.2 - Groupements fonctionnels caractéristiques de di-octyl-phtalate (DOP)	126
Tableau B.3 - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc	127
Tableau B. 4 - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium	128
Tableau B.5 - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique	129
Tableau B.6 - Valeurs des paramètres après traitement du spectre IRTF par curve fit	130

INTRODUCTION



GENERALE

Les polymères constituent, aujourd'hui, l'un des secteurs les plus importants de l'industrie chimique et les matériaux qui en sont issus envahissent, de plus en plus, notre vie quotidienne.

Ce sont des matériaux de choix : ils sont légers, ne rouillent pas, résistent aux chocs, et, si leur faible densité permet de réduire les coûts de transport, ils se caractérisent également par leur facilité de transformation.

L'emballage alimentaire est l'un des secteurs dans lequel ils ont acquis une place prépondérante. Des produits laitiers et l'épicerie aux boissons, en passant par la viande, le poisson ou les légumes.

Cependant, la mise en contact d'un aliment avec ces emballages peut être à l'origine de transferts réciproques contenu/contenant et les additifs présents dans le matériau, principalement les plastifiants, peuvent exsuder ou en être extraits par l'aliment [1-5]. Ce processus, globalement désigné sous le terme de **migration**, peut être à l'origine d'une pollution de l'aliment emballé et d'une altération notable des propriétés physico-chimiques du matériau.

Le polychlorure de vinyle (PVC), qui fera l'objet de cette étude, joue un rôle prépondérant dans l'industrie des matières plastiques. En 2000, la production mondiale de ce polymère représentait plus de 20 millions de tonnes par an, alors qu'elle n'était que de trois millions de tonnes en 1965, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques [6].

Toute mise en œuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges, pigments, Dans cette étude, l'accent est mis sur les stabilisants thermiques et les plastifiants. Ces derniers sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en œuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même [6]. En 1997, 93% des plastifiants du PVC étaient des phtalates. Ils sont utilisés en grandes quantités dans les applications du PVC et, sont omniprésents dans l'environnement. Les émissions dans l'air et le lessivage à partir de certaines applications semblent être les principales voies par lesquelles les phtalates pénètrent dans l'environnement.

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur [6]. Les stabilisants à base de plomb ont été les plus largement utilisés jusqu'à présent. La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement [6]. Aussi de nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb.

Notre travail s'inscrit justement dans l'optique de ces orientations. Il a pour but d'étudier la migration spécifique de l'huile de tournesol époxydée (HTE) (en synergie avec le DOP). Cette dernière est un stabilisant thermique obtenu par époxydation de l'huile de tournesol (HT) commerciale. La réaction d'époxydation de l'HT a été mise au point dans le

cadre d'un projet de recherche faisant partie du programme national de recherche portant sur la valorisation des matières premières; ce projet vise à mettre au point un nouveau stabilisant thermique du PVC, efficace, non toxique, destiné aux industries des emballages entrant en contact avec les denrées alimentaires, les produits pharmaceutiques et médicaux ainsi que les produits cosmétiques.

Benaniba [7] 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 fait l'objet de nos premiers travaux [8-11], dans le cas du PVC rigide, et de ceux de Boussoum [11], 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 [10].

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'évaluer les paramètres qui gouvernent la migration des additifs majoritaires (HTE, DOP) de films alimentaires à base de PVC, de déterminer la migration spécifique de l'HTE et de définir, à partir de là, les études toxicologiques à effectuer en vue de son admission comme nouvelle substance en liste positive.

Pour cela, une formulation rigide et trois formulations souples (15, 30 et 45 % en DOP) ont été préparées. Des essais de migration ont été réalisés dans différentes conditions opératoires (température, nature du milieu simulateur, durée de contact, avec et sans agitation). La variation de masse des éprouvettes de PVC a été suivie en fonction du temps de contact tandis que la migration spécifique des additifs présents a été suivie par différentes techniques d'analyse, à savoir, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et le couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CG/SM). La morphologie des éprouvettes a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La présente thèse est constituée de trois grands chapitres :

Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur les emballages alimentaires et le PVC, le deuxième chapitre traite de la méthodologie expérimentale et le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

Chapitre

1

*Emballages, interactions
contenant - contenu
et PVC*

1. EMBALLAGES, INTERACTIONS CONTENANT - CONTENU ET PVC

1.1. Les emballages alimentaires

1.1.1. Introduction

Un produit qu'il soit commercial ou non et quelle que soit sa nature a besoin d'être conditionné dans un matériau destiné à la protection de sa qualité originelle. Ce matériau conservateur est connu sous le nom d'emballage. Vecteur de communication indispensable, l'emballage joue un rôle très important d'interface entre le produit, le fabriquant et l'acheteur.

En effet, Il existe une grande variété de matériaux d'emballages, offrant des possibilités d'utilisation très diversifiées, mais cependant assez spécifiques pour ce qui concerne l'alimentaire. Avant de se lancer dans le conditionnement d'un produit, on doit prendre en compte les propriétés et caractéristiques de chaque matériau d'emballage et connaître ses atouts et limites par rapport à son produit [12].

Les emballages peuvent être classés en fonction de leur finalité, de leur nature ou de leurs propriétés. On distingue ainsi, selon leurs finalités :

✎ Les emballages primaires qui contiennent directement le produit : sachets, pots, flacons, bouteilles en plastique, bouteilles et bocaux en verre, boîtes métalliques;

✎ Les emballages secondaires qui ne sont pas en contact direct avec l'aliment : ils enveloppent un premier emballage et servent à sa vente. Ils ont une fonction de protection, groupage et vente. Ils doivent surtout éviter que l'acheteur n'abîme le produit ou ne déforme le premier emballage lors du contact avec le produit. C'est le cas de la boîte en carton qui renferme le sachet plastique contenant la poudre de cacao ou le café moulu, du sachet plastique contenant un ou plusieurs sachets de produits à base de céréales, etc.

✎ Les emballages tertiaires qui permettent le stockage, le transport et la distribution du produit par lots ; c'est le cas des casiers à bouteilles, des caisses en carton épais, des palettes en bois, etc.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication des emballages sont : le verre, le métal, le bois et ses dérivés (papier, carton...) ainsi que les matières plastiques [12].

1.1.2. Les différents types d'emballages

Chaque type de matériau présente des caractéristiques qui lui sont propres et qui justifient son utilisation pour une ou plusieurs catégories d'aliments. Le

tableau 1.1 montre les avantages et inconvénients de l'emballage d'une façon générale [13].

Tableau 1.1 - Avantages et inconvénients des emballages [13].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Conserve le produit adéquatement • Améliore les distances • Améliore la mise en marche • Coût technologique plus rentable • Les ventes augmentent • Diminue les pertes • Garantit une qualité stable • Une durée de vie connue • Nouveau marché • Image de qualité supérieure 	<ul style="list-style-type: none"> • Coûts additionnels • Recherche et développement • Qualité à maintenir • Besoins différents pour chaque produit • Besoins nouveaux d'entraînement, de perfectionnement, engagement de nouveaux spécialistes. • Affecté par loi et règlements
Connaissances nouvelles acquises en technologie	

Une concurrence et une complémentarité existent en permanence entre les matériaux d'emballage (figure 1.1), ainsi [14] :

- 1) Le bois exigeant une main d'œuvre importante a perdu une partie du marché de la caisserie au profit de la caisse en carton et du plastique.
- 2) Le carton, plus léger, s'imprime plus facilement et offre des possibilités de stockage à plat. Cependant les plastiques l'ont évincé pour les petits contenants.
- 3) Le verre, bien qu'il soit inerte chimiquement, totalement imperméable, longtemps convoité, mais lourd et fragile, se trouve concurrencé par le flaconnage et bouteillerie plastique.
- 4) Dans le domaine de la conserverie alimentaire, le fer-blanc assez résistant, étanche, est concurrencé par l'aluminium qui est inoxydable et emboutissable, mais son prix élevé en limite le développement à certaines boites et tubes.
- 5) Perçu comme moderne, le plastique notamment en Italie et au sud de l'Europe a une image proche de celle du papier/carton.

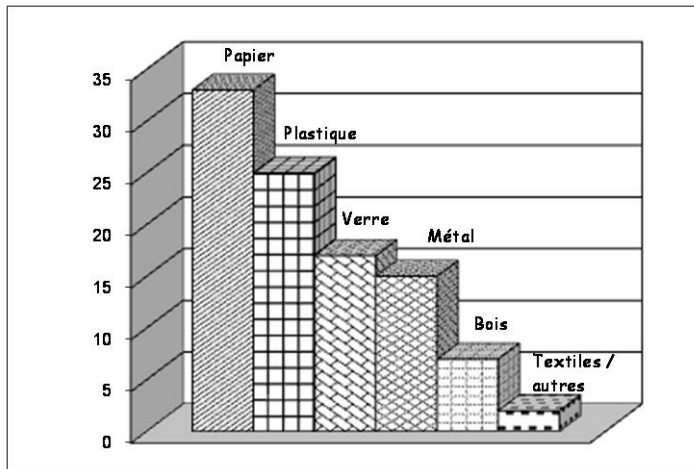


Figure 1.1 - Différents type de matériaux destinés à l'emballage [14].

La courbe de la figure 1.2 donne une idée globale sur l'évolution de la consommation des plastiques dans le monde.

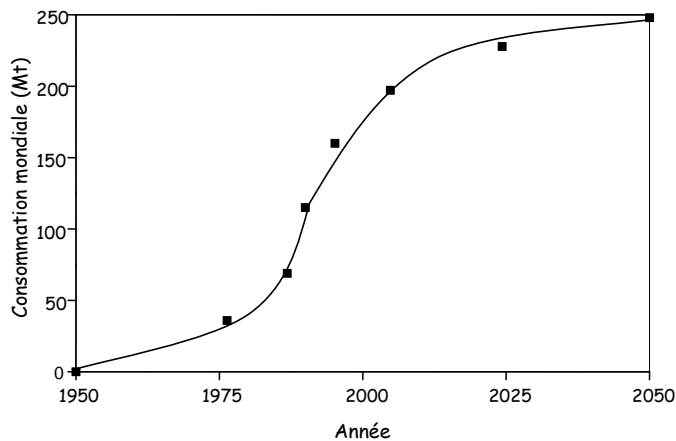


Figure 1.2 - Courbe d'évolution de la consommation des plastiques dans le monde [13].

1.1.3. Les emballages plastiques

Plusieurs qualités des plastiques expliquent leur succès dans le domaine de l'emballage : facilité de mise en œuvre à l'aide de technologies diverses (extrusion,

injection, thermoformage, moulage...), conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, possibilité d'être coloré et imprimé, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté. Certains produits alimentaires, comme les pâtes boulangères crues, les plats cuits sous vide ou les salades prêtes à consommer n'existent que grâce au plastique [13].

La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir de cinq polymères, qui représentent 90% du marché [15] :

➤ Le polyéthylène (PE), qui compose environ 50% des emballages plastiques alimentaires ; c'est un matériau souple, chimiquement inerte, qui permet de conserver les produits alimentaires à l'abri de l'humidité grâce à sa bonne perméabilité à la vapeur d'eau et à sa faible perméabilité aux gaz.

➤ Le polypropylène (PP), haut polymère plus dense utilisé dans l'industrie des emballages sous forme d'articles moulés et films. La caractéristique la plus importante est sa résistance à la chaleur (jusqu'à 150°C).

➤ Le polyéthylène téréphtalate (PET), polyester particulier connu sous le nom de NYLAR aux USA et TERPHANE en France. Il se présente sous la forme de films pour l'emballage alimentaire remarquables par leur résistance mécanique, leur transparence et leur résistance thermique élevée. Les difficultés de soudage le font utiliser associé à une pellicule de polyéthylène sous forme de complexes.

➤ Le polystyrène (PS), surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts...).

➤ **Le polychlorure de vinyle (PVC)**, plastifié ou non, est un matériau d'un prix de revient peu élevé et dont l'inertie chimique est bien connue, il offre toute la gamme des produits rigides, semi-rigides et souples, les quantités de monomère, chlorure de vinyle reconnu comme cancérigène, qui passent dans les produits alimentaires, les boissons notamment, restent très faibles.

Le tableau 1.2 illustre quelques exemples des applications de matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [16, 17].

Tableau 1.2 - Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [16, 17].

Polymères	Symboles	Applications	Formules
Polyéthylène	PEBD (basse densité) PEHD (haute densité)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sacs de grande contenance : farine, sucre,... ▪ Corps creux : bouteilles de laits pasteurisés, flacons souples pour pharmacie. ▪ Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelés, doublures de papiers de boucherie. 	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polypropylène	PP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Films d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscottes, biscuits, purée, chips. ▪ Films étirables domestiques pour viandes, légumes, fromages, fruits. 	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polychlorure de vinyle	PVC	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Corps creux : bouteilles alimentaires (eaux minérales, huiles, vinaigre). ▪ Barquettes : beurre, biscuits, chocolat. ▪ Films étirables domestiques pour viandes, légumes, fromages, fruits. 	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Polyvinylidène chloré	PVDC	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Complexe papier pour produits sensibles à l'humidité (biscuits). ▪ Complexe pour viande, fromage. 	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$
Polystyrène	PS	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pots pour produits laitiers. ▪ Bi-orienté (OPS) pour les barquettes transparentes 	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Pellicule cellulosique		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Application essentielle : substituée au PP biorienté pour films (biscuit, confiseries....) 	

Des adjuvants technologiques sont ajoutés à ces polymères de base pour améliorer ou ajuster leurs propriétés (qualité, stabilité, souplesse, teinte...). Des huiles minérales (hydrocarbures) sont par exemple utilisées pour améliorer la souplesse du polystyrène. Ces additifs se comptent par milliers.

1.1.4. Les additifs des emballages plastiques

On essaie de pallier les défauts inhérents aux matières plastiques par l'incorporation d'**adjuvants** (faibles doses n'influençant pas les propriétés finales) et d'**additifs** (doses plus fortes pouvant changer les caractéristiques) [16].

Le tableau 1.3 regroupe les additifs que l'on rencontre le plus et leurs fonctions.

Tableau 1.3 – Principaux additifs [16].

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques les incorporant	Taux d'emploi usuels
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité.	Phtalates, phosphates, stéarates, glycols, ...	PVC souple Cellulosiques	< 50% 10 à 20%
Stabilisants	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV.	Sels de Pb, stéarates, huiles de soja époxydée, ...	Vinylques	< 5%
Antioxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants).	Amines aromatiques } Dérivés } phénoliques }	Polyoléfines styréniques	< 5%
Lubrifiants	Faciliter le démoulage, rendre les surfaces lisses et brillantes.	Stéarates de butyle, acides palmitiques et stéariques, ...	PVC PS	≈ 1%
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxyde métallique Cd, Cr,) Fe, Mb, ...)	Toutes	< 1%

1.2. Les interactions contenants-contenus

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique.

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants :

- La sorption des constituants de l'aliment par l'emballage (ex : arômes) [18].
- La perméation de substances d'un côté à l'autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles, de fongicides, ...) [19].
- La migration de substances présentes dans le matériau d'emballage [20].

Dans cette étude bibliographique, la migration sera détaillée de façon plus importante que les autres interactions car c'est ce mécanisme qui constitue actuellement un frein au développement des emballages en contact alimentaire.

1.2.1. Phénomène de migration

On entend par le terme **migration** le transfert de substances provenant de la paroi de l'emballage vers le produit emballé par des effets de nature physico-chimique.

La définition légale de l'aptitude d'un matériau à être utilisé au contact des denrées alimentaires repose en grande partie sur l'étude des migrations qui doivent être inférieures aux limites réglementaires. On distingue deux types de migrations [21,22] :

La **migration spécifique** d'une substance donnée qui 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.

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.

La figure 1.3 résume le phénomène de la migration des adjuvants constituant l'emballage qui est en contact avec l'aliment.

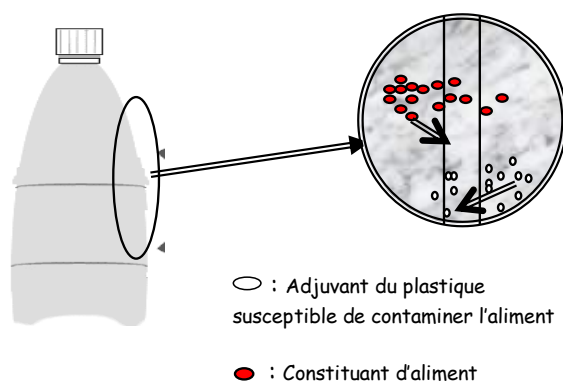


Figure 1.3 - Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC.

1.2.2. Les migrants potentiels

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal [23].

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire [23] :

- Les réactifs et produits de polymérisation.
- Les additifs des polymères.
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisible.

1.2.2.1. Les réactifs et produits de polymérisation

Les monomères sont utilisés dans la synthèse de polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse, et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible (exemple : le chlorure de vinyle $M=62,5$ g/mol et l'acrylonitrile $M=53$ g/mol).

Des catalyseurs ou des amorceurs sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances (ou leur dérivés) à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage.

De plus, lors de la polycondensation, des petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction. Par exemple, selon le type de la polycondensation du PET, de l'eau ou du méthanol peuvent être générés [24-26]. Ce second produit est bien entendu toxique.

1.2.2.2. Les additifs

Les additifs sont ajoutés aux polymères pour en préserver ou en modifier les propriétés depuis la mise en œuvre jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage [27]. Les additifs sont la source majoritaire des migrants potentiels. Deux classes principales d'additifs sont à prendre en compte :

- Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. On distingue trois types principaux de stabilisants [27] :

- Les antioxydants : ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de

défauts dans les chaînes de polymères, la lumière et la température. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxy pour donner des hydroperoxydes, inhibent l'arrachement d'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en alcools. Les deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car complémentaires.

- Les antilumières : ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère), empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur.
- Les stabilisants thermiques : ces additifs assurent une protection contre les phénomènes de dégradation provoqués par la chaleur.

□ Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés des polymères [27]. Il en existe une grande diversité que l'on peut classer par leur mode d'action :

- Les modificateurs de propriétés mécaniques (charges, renforts, antichocs, plastifiants...).
- Les colorants (colorants et pigments).
- Les additifs de mise en œuvre (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agents de réticulation...).
- Les modificateurs de propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants, agents de compatibilisation...).

1.2.2.3. Les migrants potentiels à caractère non prévisible

Ces substances présentes dans l'emballage ne sont pas introduites de façon délibérée. Ils peuvent provenir de plusieurs origines :

- De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse (les polymères polaires nécessitent un séchage avant mise en œuvre) ou de la réactivité entre eux [28,29]. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues [30].
- De la perméation de substances venant de l'extérieur de l'emballage (projection involontaire de liquides sur l'emballage...) [27].
- D'une pollution accidentelle avant recyclage (produits domestiques, essence, diluants, solvants, pesticides...) [29, 31-34].

La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

1.2.3. Facteurs influençant la migration

L'emballage doit permettre une optimisation des phases intermédiaires entre la production et la mise sur le marché. La durée du transport, le mode d'acheminement, le lieu et le mode de stockage sont autant d'éléments à prendre en considération quand on choisit son emballage [35].

1.2.3.1. 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 [35,36].

1.2.3.2. Mobilité des additifs

La mobilité des additifs est influencée par la longueur des chaînes moléculaires qui diminue la vitesse de migration [37].

Il existe des liaisons chimiques qui présentent plus ou moins d'affinités pour certains milieux. Les additifs contenant des liaisons 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 [38-40].

1.2.3.3. 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 [37].

La nature du milieu simulateur et la concentration initiale du plastifiant influent sur le phénomène migratoire. 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 [11,41].

Enfin, la concentration initiale en plastifiant influe sur la migration par la solubilité car le transfert est favorisé par la concentration [9].

1.2.4. Les tests de migration

La directive 82/711/CEE, modifiée par les directives 85/572 puis 97/48/CEE précise les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent

être effectués. Pour cela, des liquides simulant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions de tests (temps de contact et températures) sont normalisées.

a) Les milieux simulateurs

Les liquides simulateurs d'aliments, définis par la réglementation Européenne sont répertoriés dans le tableau 1.4.

b) Les conditions de contacts

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans le tableau 1.5.

Tableau 1.4 - Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration (97/48/CEE).

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de pH<4,5	Eau distillée ou de qualité équivalente	A
Aliments acides de pH<4,5	Acide acétique à 3% (p/v) dans l'eau	B
Aliments alcoolisés	Ethanol à 10% (v/v) ou au titre réel si supérieur à 10%	C
Aliments gras	Huile d'olive si la méthode analytique le permet. Sinon elle peut être remplacée par un mélange de triglycérides synthétiques (HB307, Myglyol) ou de l'huile de tournesol ou de maïs	D
Aliments secs	Poly(phénylène oxide)	Néant

1.2.5. 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 [42].

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.

Tableau 1.5 - Schéma des essais de cession pour les matières plastiques (97/48/CEE).

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essais
Durée de contact : supérieure à 24 heures ➤ $T < 5^{\circ}\text{C}$ ➤ $5^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$ (obligation d'étiquetage) ➤ $5^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$	10 jours à 5°C 10 jours à 20°C 10 jours à 40°C
Durée de contact : inférieure à 24 heures ➤ $T < 5^{\circ}\text{C}$ ➤ $5^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$	24 heures à 5°C 24 heures à 40°C
Durée de contact : inférieure à 2 heures ➤ $T < 5^{\circ}\text{C}$ ➤ $5^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ ➤ $40^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$ ➤ $70^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$ ➤ $100^{\circ}\text{C} < T < 121^{\circ}\text{C}$	2 heures à 5°C 2 heures à 40°C 2 heures à 70°C 1 heure à 100°C 30 minutes à 121°C

1.2.5.1. Modes de transfert

La migration peut avoir lieu soit sous l'influence de 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 [43].

a) 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.

b) 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.

1.2.5.2. Équation de Fick

Le traitement mathématique des cinétiques de diffusion est basé sur l'existence d'un gradient de concentration dans un milieu isotrope. Alors, la vitesse de transfert d'une substance diffusante au travers d'un plan perpendiculaire au flux de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration normal à ce plan. Ceci se traduit par la première loi de Fick [44-46] :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (1.1)$$

où :

- J est le flux (ou vitesse de transfert) par unité d'aire.
- D le coefficient de diffusion (ou diffusivité).
- C la concentration du diffusant.
- x l'épaisseur de la section traversée par le flux.

La variation de concentration est régie par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left(D \frac{\partial C}{\partial X} \right) + \frac{\partial}{\partial Y} \left(D \frac{\partial C}{\partial Y} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(D \frac{\partial C}{\partial Z} \right) \quad (1.2)$$

Pour pouvoir résoudre l'équation (1.2), il faut poser les conditions suivantes :

1. Le film de PVC est suffisamment mince pour considérer que les molécules diffusantes entrent / sortent par deux faces parallèles du film.
2. Deux phénomènes de diffusion ont lieu simultanément dans le PVC. Le plastifiant migre du PVC dans le liquide simulateur pendant que celui-ci pénètre dans le polymère. Nous considérons que ces deux transferts sont contrôlés par un régime transitoire ($Re = 3000$).
3. La diffusion des additifs (stabilisant / plastifiant) a lieu dans un volume important de liquide.

1.2.5.3. Intégration de l'équation de diffusion :

Les hypothèses précédentes permettent d'écrire l'équation (1.2) sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (1.3)$$

La condition relative au volume très important de solution nous permet, ensuite, de considérer que la concentration des additifs à la surface du film est nulle à l'origine des temps, c'est-à-dire, lors de l'introduction du film de PVC dans le solvant.

Les conditions aux limites sont donc les suivantes :

Le film de PVC ($-L/2 \leq x \leq +L/2$) présente initialement une concentration uniforme C_0 et ses surfaces sont maintenues à la concentration nulle (figure 1.4).

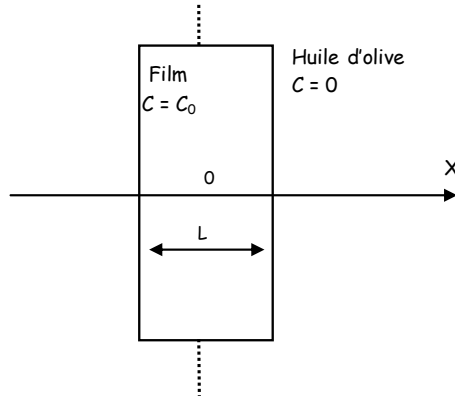


Figure 1.4 - Représentation des conditions aux limites des migrations

$$\begin{array}{ll}
 t = 0 & -L/2 \leq x \leq +L/2 & C = C_0 \\
 x = \pm L/2 & & C = 0 \\
 \\
 t > 0 & -L/2 < x < +L/2 & C = f(x,t) \\
 x = \pm L/2 & & C = 0
 \end{array} \tag{1.4}$$

La solution de l'équation (1.3) dans les conditions aux limites retenues se présente sous la forme d'une série trigonométrique obtenue par la méthode de séparation des variables [46].

$$\frac{C(X,t)}{C_0} = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t \right] \tag{1.5}$$

Où

$C_{x,t}$: représente la concentration dans le disque de PVC au temps t et à l'abscisse x.

Finalement, la quantité totale de substance diffusée à partir du film de PVC au temps t, M_t , est donnée par l'équation (1.6), bien connue [43, 46-48].

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t\right] \quad (1.6)$$

M_{∞} , représentant la quantité migrée dans le solvant après une durée infinie. Cette série converge très rapidement et, pour des durées de migration suffisamment longues, seul le premier terme est significatif. C'est pourquoi, pour les longs termes, le coefficient de diffusion D sera évalué à partir de l'équation réécrite sous la forme (1.7) [49].

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2}{L^2} D t\right] \quad (1.7)$$

1.2.6. La réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques

Dans les années 1970, les pouvoirs publics Européens ont été confrontés à un problème de santé publique lié à l'emploi des matières plastiques dans le domaine alimentaire. Des emballages en PVC contenaient des traces de chlorure de vinyle (monomère du PVC), substance hautement cancérigène, qui migrerait dans les aliments. La législation n'étant pas adaptée, les pays Européens modifièrent alors tour à tour leur propre législation.

La diversité des législations européennes obligeait les industries de l'emballage à demander de nombreuses autorisations et à adapter leurs matériaux à chaque pays, au nom de la sécurité du consommateur et de la protection de l'environnement. Afin de supprimer les conditions de concurrence déloyales et de permettre le libre échange des denrées alimentaires au sein de la CEE (Traité de Rome), une harmonisation de toutes ces réglementations a été entreprise.

1.2.6.1. Les organismes réglementaires

En France, la DGCCRF (Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes) reçoit de l'industrie les demandes d'agrément pour la mise sur le marché de nouveaux emballages ou de nouvelles molécules. Depuis 1999, elle fait évaluer les dossiers par l'AFSSA (Agence Française Sanitaire et de Sécurité Alimentaire) qui en donne un avis scientifique.

Au niveau Européen, la Communauté Européenne, par le biais du CSAH (Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine), utilise un schéma analogue et consulte des comités scientifiques d'experts indépendants. Le rôle du CSAH en

matière d'emballages, est d'évaluer les risques d'une nouvelle substance chimique entrant dans la composition d'un emballage du point de vue de l'exposition du consommateur (migration, exposition, etc...) et de sa toxicité. Ces substances sont classées dans des listes, dans un document « synoptique » en fonction de leur restriction d'emploi. Les propositions de ces comités d'experts sont communiquées aux instances économiques (fédérations industrielles) et adoptées par les instances politiques (Parlement européen et états membres) puis intégrées dans des directives. Les directives sont ensuite imposées à tous les états membres.

De plus, le Conseil de l'Europe est en charge de proposer des Résolutions, qui ne sont que des recommandations, que les états membres sont libres d'intégrer ou non dans leur propre législation. Ces résolutions peuvent être reprises par la commission sous forme de directives.

En Algérie, des directives spécifiques relatives aux emballages alimentaires ont été également élaborées. Elles comportent notamment [50] :

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

1.2.6.2. La réglementation fédérale sur les emballages plastiques

L'Union Européenne avait tenté dans les années 1970 un premier rapprochement des législations avec la directive 76/893/CEE, modifiée ensuite à plusieurs reprises. Les principes généraux d'inertie des emballages ont ensuite été définis dans la directive cadre 89/109/CEE [51]. Cette directive concerne tous les matériaux susceptibles d'entrer en contact avec des aliments (céramiques, verres, bois, papier...), qu'ils soient réglementés spécifiquement ou non. Elle insiste sur la responsabilité de celui qui conditionne l'aliment dans l'emballage, et du distributeur. Lorsqu'il existe des directives spécifiques (plastiques, céramiques, cellulose régénérée), les pouvoirs publics prennent la responsabilité de décider ce qui est tolérable ou non pour le consommateur. Étant données l'importance et la diversité des emballages et contenants plastiques dans le domaine alimentaire, une directive spécifique a été adoptée : 2002/72/CEE [52].

Commentaire [r1]:

Elle a été ensuite modifiée par les directives 2004/1/CEE, 2004/19/CEE, 2005/79/CEE, 2007/19/CEE, et 2008/39/CEE [52-57] qui donnent, dans une liste dite « positive », les monomères et additifs autorisés au contact alimentaire, à l'exclusion des colorants, pigments et catalyseurs. Ces directives définissent également les limites de migration de toutes ces substances.

❖ Limites de migration et dossier toxicologique

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens :

➤ Limite de migration globale : elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est fixée à **60 mg/kg** d'aliment ou **10 mg/dm²** de matériau en contact avec l'aliment pour des contenants de taille moyenne.

➤ Limite de migration spécifique (LMS) : cette limite de migration concerne les migrants de façon individuelle, et est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg/kg de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface.

➤ Concentration maximale dans le matériau (QM) : elle est fixée à partir du seuil de non préoccupation (environ 1 ppb, valeur encore en discussion) dans l'aliment pour des substances inconnues et à partir de leur LMS pour les autres. Ce seuil de non préoccupation est la concentration en dessous de laquelle la substance ne présente qu'un risque négligeable. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes matériau/aliment permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau.

➤ Concentration maximale par unité de surface (QMA) : cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau.

❖ Dossiers toxicologiques

Les dossiers toxicologiques à fournir pour les dossiers de demande d'autorisation dépendent de la migration réelle de la substance. Plus la migration est élevée, plus le nombre de tests toxicologiques à effectuer est important. Le CSAH a défini quatre catégories :

➤ Migration inférieure à 0,05 mg/kg d'aliment: la substance ne doit pas être mutagène.

➤ Migration comprise entre 0,05 et 5 mg/kg d'aliment: le dossier contient notamment l'étude de toxicité chronique.

➤ Migration comprise entre 5 et 60 mg/kg d'aliment : dossier toxicologique complet.

➤ Migration supérieure à 60 mg/kg : la substance n'est pas autorisée.

L'autorisation de l'utilisation d'une substance sur la base d'un dossier réduit sera assortie d'une restriction de migration correspondant à ce dossier. Par exemple, une substance dont la migration est inférieure à 0,05 mg/kg, et dont l'absence de pouvoir mutagène est démontrée, sera autorisée avec une restriction

de migration de 0,05 mg/kg aliment. Ce qui signifie que tout industriel pourra utiliser cette substance, éventuellement pour d'autres applications que celles prévues dans la demande initiale d'autorisation, à condition que la migration ne dépasse pas 0,05 mg/kg aliment. Le terme « restriction de migration » (0,05 ou 5 mg/kg d'aliment) permet de différencier ce cas d'une limite de migration spécifique, définie sur la base d'une dose journalière admissible (DJA) et d'un dossier toxicologique complet.

La France a récemment rajouté une catégorie de substances ne migrant quasiment pas (< 0,001 mg/kg d'aliment), pour laquelle une procédure simplifiée peut être utilisée. Ce système se rapproche d'une démarche américaine, basée sur des études statistiques de banques de données toxicologiques montrant que pour des ingestions de substances voisines de 0,001 mg/kg aliment, le risque toxicologique est quasiment inexistant, quelle que soit la substance ingérée (le risque de cancer n'est plus que de 10^{-6}). Cette approche est aussi à l'étude au niveau européen.

1.3. Le polychlorure de vinyle

1.3.1. Définition

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère synthétique (ou résine), qui est constitué par l'addition répétitive de chlorure de vinyle monomère (VCM) ou $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, dont la formule est $\text{-(CH}_2\text{-CHCl)-}_n$. Si l'on excepte la présence de chlore, le PVC a donc la même structure que le polyéthylène. Dans le PVC, le chlore représente 57 % du poids de la résine polymère pure. 35 % du chlore provenant de l'électrolyse de chlorures alcalins se retrouve dans le PVC, qui en constitue donc l'utilisation particulière la plus importante [12].

1.3.2. Stabilisation thermique du PVC

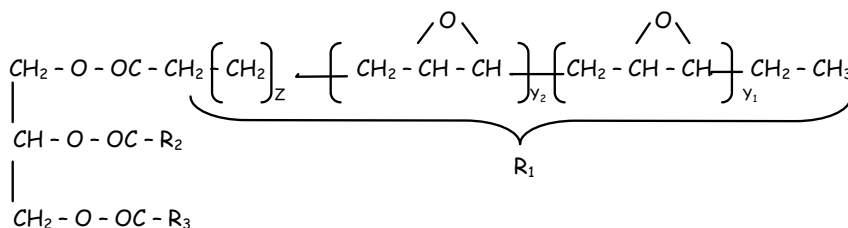
Lors de la transformation du PVC, l'incorporation d'un stabilisant thermique est indispensable. Généralement, un mélange à base de PVC contient, en plus des stabilisants thermiques, un plastifiant, des lubrifiants et un pigment [58]. Les stabilisants thermiques sont des produits destinés à retarder la libération de l'HCl par le polymère ainsi que la formation des structures conjuguées très colorées [59,60]. Ils peuvent également capter l'HCl au moment de sa formation [60,61]. Dans le cas du système stabilisant considéré dans cette étude (HTE en combinaison avec les stéarates de Zn et de Ca), tous ces effets ont été observés [61-64].

1.3.2.1. Epoxydation de l'huile de tournesol

La chaîne saturée des lipides présente une relative inertie chimique, par contre la chaîne insaturée peut être le siège de nombreuses réactions au niveau de l'insaturation [65]. Parmi les réactions d'addition, on trouve une transformation importante, l'époxydation. Elle est réalisée par les peracides : performique, péracétique, trifluoroperacétique, perbenzoïque, n-chloro perbenzoïque, monochloro perphthalique..

L'oxygène est transféré du peracide par une addition électrophile selon un mécanisme concerté [66].

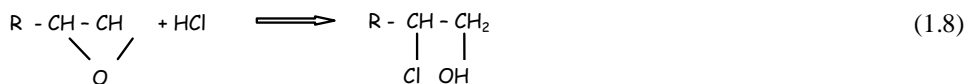
L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, utilisant l'acide péracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6,4% [61-64]. La structure de l'huile de tournesol époxydée est la suivante :



R₂ et R₃ peuvent être identiques ou différents de R₁ du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

1.3.2.2. Mécanisme d'action de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC

L'effet de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction de l'HCl avec le groupe époxy (réaction 1.8)



1.3.3. Propriétés du PVC

1.3.3.1. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère amorphe présentant une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%) dont la masse volumique est de :

- 1,4 g/cm³ ; pour les mélanges non plastifiés.
- 1,2 à 1,3 g/cm³ ; pour les mélanges plastifiés.

1.3.3.2. Propriétés chimiques

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

Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. Il peut poser des problèmes de migration de plastifiant [67,68].

1.3.3.3. Propriétés thermiques

Le PVC (amorphe) présente sa température de transition vitreuse entre 75 et 80 °C, c'est-à-dire qu'à température ambiante il est rigide et qu'au dessus de 90°C, il est caoutchouteux (faible résistance, grande déformation). L'addition de plastifiant diminue la température de transition vitreuse en diminuant les forces des liaisons intermoléculaires, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante.

1.3.4. Applications du PVC

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) [3,69].

Les statistiques établies en 2002 illustrées par le tableau 1.6 présentent les principales applications du PVC en Europe et leur pourcentage par rapport à l'utilisation totale.

Tableau 1.6 - Principales catégories d'utilisation du PVC en Europe (2002) [69].

Utilisation/application	Pourcentage	Pourcentage Durée de vie moyenne (en années)
Construction	57	10 à 50
Emballage	9	1
Ameublement	1	17
Autres équipements domestiques	18	11
Electricité/électronique	7	21
Automobile	7	12
Autres	1	2-10

1.3.5. Aspects toxicologiques : PVC - Monomère - additifs

Les polymères purs sont inertes, peu solubles, non volatiles et non toxiques. Les macromolécules à poids élevé sont en général dénuées de toxicité, 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, (le contenu de VCM en PVC dépasse 30 mg/kg) [14].

Dans des pays d'UE, des études ont révélé que la teneur de migration en VCM des articles de PVC en contact avec des produits alimentaires est de 1.0 mg/kg. La migration du VCM dans l'eau s'élève à 0.01 à 0.2 mg/l (exposition de 1 semaine à 12 mois). Quand le contenu de vcm dans le polymère s'élève à 10 mg/kg, 0.03 mg/l du monomère a été déchargé dans l'eau des bouteilles de PVC dans les 3 mois, mais avec des teneurs en vcm du polymère de 1.0 mg/kg, aucune migration du monomère n'a été détectée [70].

Ce monomère peut être à l'origine d'irritation des muqueuses et de graves altérations du système nerveux dont les symptômes se traduisent par des vertiges persistants et des pertes de connaissance. Il est également souvent à l'origine de l'apparition de graves lésions cutanées dans le cas de contacts directs [71].

Certains travaux ont mis en évidence l'implication du CVM dans de nombreux cas de cancers sur des personnes ayant été en contact régulier avec le monomère sur une période de 20 à 30 ans [71].

La directive 78-142 [72] fixe la teneur maximale de CVM résiduel dans le matériau à 1mg/kg et la migration spécifique doit être inférieure à 0,01 mg/kg de denrée alimentaire.

Concernant 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 toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec le taux d'oxygène oxirane. Dans la pratique le taux généralement varie de 6 à 8% [61-64]. Les antioxydants phénoliques peuvent engendrer, à certaines doses, une hypertrophie hépatique ainsi qu'une augmentation des dépenses énergétiques par un accroissement des oxydants dans les mitochondries [73,74].

Pour la toxicité des plastifiants, ces derniers sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivées aromatiques chlorés. A titre d'exemple, le di-octyl-phtalates (**DOP**) présente une faible toxicité par voie orale, mais il semble pourtant provoquer des troubles de la croissance et des tumeurs cancéreuses par l'intermédiaire de son principal métabolite [75-77]. Le DOP est un plastifiant également très utilisé, notamment en complément avec l'huile de soja époxydée. Il présente une faible toxicité aiguë et chronique [75,78]. Des travaux ont également montré qu'il peut provoquer la décomposition des plaquettes sanguines provenant de poches en PVC plastifié [47].

La migration des phtalates déterminée en 42 films en PVC (89% des échantillons) est de 4.0 mg/cm². [79]

D'autres études ont rapporté que ce même plastifiant peut provoquer de fortes pertes de poids ainsi que des anomalies neuromusculaires et squelettiques [47].

Des plastifiants moins toxiques ou qui ont des propriétés de migration faibles, comme, les phosphates et les trimellitates, ou les polymères tels que des polyadipates, polyéthylène, polyuréthane et copolymères de PVC, ont été alors suggérés en tant que produits de remplacement [80].

Chapitre 2

M *éthodologie*
expérimentale

2.1. Introduction

Au cours de cette étude, nous avons maintenu constants quelques paramètres pour chaque formulation étudiée à savoir :

- ☞ Le rapport entre surface des films et volume de simulant.
- ☞ La surface spécifique de la pastille en contact avec le simulant choisi.

Afin d'observer l'influence d'autres facteurs qu'il nous a paru plus judicieux d'étudier et qui sont : la température, la concentration initiale en plastifiant, l'agitation du liquide simulateur et enfin la nature du liquide simulateur.

Afin d'étudier la migration des différents additifs utilisés dans les formulations considérées, leur caractérisation s'est révélée indispensable.

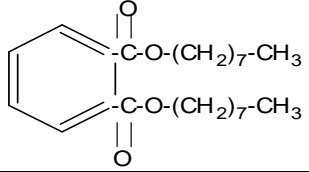
La caractérisation des deux additifs majoritaires (HTE et DOP) dans les formulations étudiées a été effectuée principalement par **CPG** et par le couplage **CG/SM** ainsi que par la **SAA** et la spectroscopie **IRTF**.

Ces mêmes techniques ont été également utilisées pour étudier la migration à partir des films de PVC. La morphologie de ces échantillons de pastilles a été caractérisée par le **MEB**.

2.2. Produits utilisés

Les produits utilisés sont regroupés dans le tableau 2.1

Tableau 2.1 – Produits utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PVC	Poly chlorure de vinyle	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	4000 M	ENIP SKIKDA (ALGERIE)	Poudre blanche
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$	Loxiol G20	HENKEL (ALLEMAGNE)	Poudre jaune
Stabilisant thermique	Stéarate de Zinc	$\text{Zn} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	ALDRICH (FRANCE)	Poudre blanche
	Stéarate de Calcium	$\text{Ca} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	PROLABO (FRANCE)	Poudre blanche
	Huile de tournesol époxydée	Voir 1.3.2.1. p 19	/	Préparée à l'UNIVERSITE DE SETIF (ALGERIE)	Liquide jaune clair
Plastifiant	Di-octyl-phthalate		/	SOCIETE GENERALE DES PLASTIFIANTS DE TUNISIE (SGP)	Liquide huileux limpide

2.3. Composition des différentes formulations réalisées

Au cours de cette étude, nous avons choisi de travailler avec des formulations différentes en terme de concentration en plastifiant (DOP), notées F0, F15, F30 et F45. La composition de toutes ces formulations est résumée dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 - Composition des différentes formulations réalisées. Les teneurs sont exprimées pour 100 g de PVC.

Additifs	Teneur (g)			
	F0	F15	F30	F45
Huile de tournesol époxydée (HTE)	5	5	5	5
Stéarate de zinc	1	1	1	1
Stéarate de calcium	1	1	1	1
Acide stéarique	1	1	1	1
Di-octyl-phtalate (DOP)	0	15	30	45

2.4. Préparation des films de PVC

Les films sont obtenus à partir de la résine de base (PVC, Kwert 68-70), mélangée aux différents additifs de la formulation avant d'être malaxée à 60°C. Cette température est suffisamment élevée pour permettre une bonne homogénéisation sans dégrader le polymère.

Le mélange PVC et additifs est introduit entre deux cylindres rotatifs, chauffés à 135°C pendant 15 à 20 mn. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux à 170°C sous une pression de 300KN pendant 5 minutes.

Etant donné que la diffusion de l'additif dans le polymère vers la surface constitue un facteur limitant de sa propre migration, nous avons choisi de travailler avec des films d'une épaisseur plus ou moins fine (2 ± 0.1) mm.

Les films présentent une surface spécifique qui restera constante tout le long de cette étude.

Un emporte pièce permet ensuite de découper des disques de (18 ± 0.1) mm de diamètre (figure 2.1).

Les pastilles ainsi obtenues présentent un aspect transparent incolore ;

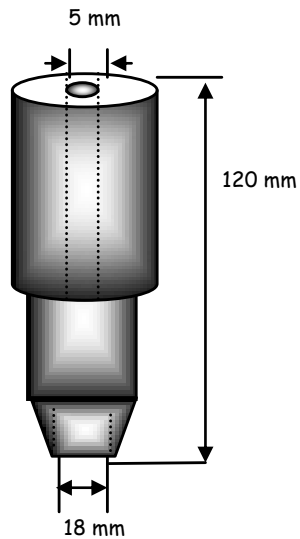


Figure 2.1 - Moule utilisé pour la découpe des pastilles.

2.5. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental représenté par la figure 2.2 est constitué d'un bain marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermostat. La cellule de migration (figure 2.3) est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.



1. Thermostat.
2. Dispositif d'agitation.
3. Bac contenant les cellules de migration.

Figure 2.2 - Installation expérimentale des essais de migration

La cellule de migration est un flacon de capacité 150 ml à fermeture hermétique, immergée dans le bain marie. Les 12 pastilles immergées dans le liquide simulateur sont séparées les unes des autres par des bagues en verre, l'ensemble est inséré dans une tige d'acier inoxydable. Un prélèvement d'une pastille de PVC et de 10 ml de milieu simulateur est effectué chaque jour. La pastille est pesée avant et après chaque prélèvement à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision 0,0001g.

Le Schéma représentatif de la cellule de migration est donné par la figure 2.3.

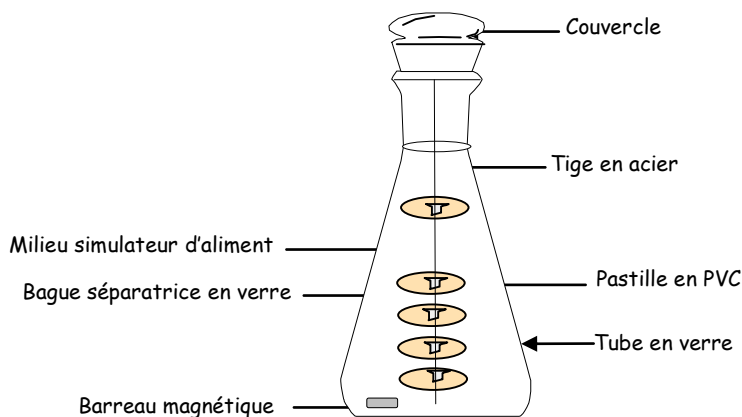


Figure 2.3 - Schéma représentatif de la cellule de migration.

2.6. Conditions opératoires

Les conditions dans lesquelles est suivie la migration des additifs du PVC vers les milieux simulateurs sont les suivantes :

Les températures choisies sont : 20°C pour les essais de 12 jours ; 40°C pour les essais de 12 jours et 70°C pour les essais de 2 heures.

Quant aux milieux simulateurs, quatre ont été choisis : Huile d'olive brute ; Acide acétique à 3% ; n-heptane et Iso octane.

2.7. Analyse au microscope électronique à balayage

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Idéalement, celui-ci doit être absolument propre, si possible plat et doit conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage.

Comme il s'agit de pastilles en PVC, aucun traitement de surface n'a été effectué.

L'appareil utilisé est de marque PHILIPS XL 30 ESEM.

2.8. Caractérisation par la spectrométrie d'absorption atomique

Les deux méthodes utilisées pour doser les minéraux sont basées, la première sur la calcination préalable (voie sèche) de la matière plastique, la seconde sur la destruction sulfo-nitrique (voie humide).

Les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients, la calcination risque de donner des pertes par volatilisation ; la destruction sulfo-nitrique pouvant, au contraire, apporter par les réactifs utilisés, des traces de métaux. Le principe est la dissolution des acides gras libres par attaque acide. Tous les réactifs utilisés sont de marque Prolabo :

- ↗ Acide chlorydrique (HCl) dilué (5M).
- ↗ Acide nitrique (HNO₃)
- ↗ Acide sulfurique (H₂SO₄).
- ↗ Eau bidistillée

Le mode opératoire est le suivant :

- Pour analyser les métaux lourds se trouvant dans le milieu gras d'aliment (huile d'olive), une minéralisation par voie humide a été appliquée et qui consiste à [81]:

Placer 2g d'huile dans un creuset en porcelaine avec couvert qu'on attaque avec 5 ml d'acide sulfurique concentré (H₂SO₄) et 2 ml d'acide nitrique (HNO₃), le creuset est mis dans un bain de sable, ensuite introduit dans un four où la température augmente progressivement jusqu'à 450 °C jusqu'à l'obtention de cendres blanches, ces dernières sont attaquées par 2ml d' HCl. Après dissolution, une dilution par 25 ml d'eau distillée est effectuée suivie d'une filtration dans une fiole jaugée de 50 ml.

- Pour ce qui concerne la préparation des solutions à analyser à partir des films de PVC la méthode est la suivante :

1g de plastique, préalablement découpé en petits morceaux, est placé dans un creuset en porcelaine muni de couvert, la calcination se fait par paliers successifs jusqu'à 800 °C. Ceci dans le but d'éviter une inflammation brutale du prélèvement qui provoquerait des pertes. La calcination est terminée, lorsque des cendres blanches sont obtenues.

Les cendres sont dissoutes dans 2 ml d'acide chlorhydrique dilué (HCl) à 5N et transvasées à travers un filtre sans cendres dans une fiole jaugée de 25 ml. Le filtre

est rincé suffisamment avec de l'eau bidistillée. Le volume dans la fiole est ajusté à 25 ml. La solution obtenue est directement utilisée pour le dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les solutions d'étalons ont été préparées au préalable.

Les conditions analytiques sont :

- Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique :
 - ↪ Spectromètre d'absorption atomique **SOLAAR 969**
 - ↪ Four GF 90 plus
 - ↪ Passeur automatique des échantillons FS 90 plus
 - ↪ Cuvette en graphite

- Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme :
 - ↪ spectromètre d'absorption atomique **PYE UNICAM SP 9**
 - ↪ Bruleur : Air - Acétylène, Fente de 100 mm.

2.9. Caractérisation par spectroscopie IRTF des additifs, des milieux prélevés et des films de PVC

La préparation des échantillons est l'un des aspects délicats de l'étude des polymères par spectroscopie, particulièrement dans l'infrarouge.

L'analyse infrarouge a été faite sur les échantillons liquides prélevés (huile, acide acétique à 3%) et également sur les pastilles en PVC ayant subi les essais de migration.

En ce qui concerne les échantillons liquides, ils ont été placés entre deux pastilles de KBr, puis analysés. Cette analyse a pour objectif de détecter ou de mettre en évidence des bandes spécifiques aux additifs qui apparaissent ou qui évoluent en fonction du temps de contact.

Les différents essais effectués nous ont conduits à constater la difficulté d'observer clairement la migration des additifs. C'est pourquoi, nous avons opté pour l'analyse directe des pastilles de PVC ayant subi les essais de migration. Pour cela, nous avons opéré de la manière suivante :

0,03 mg de pastille sont dissouts dans 2 à 3 ml de tétrahydrofuranne (THF). Après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur support en verre que l'on introduit ensuite en étuve pendant 30 mn. Le film est ensuite décollé en utilisant une petite quantité d'eau distillée. Après séchage à l'air libre du film, l'analyse de l'échantillon est alors possible. Nous avons eu recours à cette méthode car l'analyse directe de la pastille en PVC s'est avérée impossible du fait de son épaisseur.

Un appareil de marque **NICOLET 380** a été utilisé en mode absorbance, avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 64.

2.10. Caractérisation de l'HTE et du DOP par CPG

La méthode utilisée est applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons d'olive ayant une teneur en acides gras libres supérieure à 3,3 % . Elle a pour principe [82,83] :

- ↪ Une préparation des acides gras libres à partir des corps gras.
- ↪ Une méthylation des acides gras.

Les réactifs (Prolabo) utilisés sont :

- ↪ Heptane pour chromatographie.
- ↪ Méthanol ne contenant pas plus de 0,05 % d'eau (m/m).
- ↪ NaOH méthanolique 0,5 N: dissoudre 2 g de sodium dans 100 ml de méthanol (peut être préparé à partir de solutions commerciales).
- ↪ trifluorure de bore BF_3
- ↪ Solution saturée de chlorure de sodium dans l'eau.

Le mode opératoire consiste à verser 0,35 g de l'échantillon d'huile dans un ballon volumétrique muni d'un col rodé de 50 ml. À l'aide de l'entonnoir, on ajoute 6 ml de la solution NaOH méthanolique à 0,5 N (2g de NaOH dans 100 ml de méthanol). On adapte le réfrigérant à reflux, on agite et on porte à ébullition. La solution doit devenir limpide au bout d'environ 10 à 15 minutes. Par le haut du réfrigérant, on ajoute 7ml de trifluorure de bore BF_3 . On poursuit le chauffage pendant 2 mn, on ajoute par la suite 5 ml de n-heptane toujours par le haut du réfrigérant, le chauffage est prolongé pendant 1 mn. On arrête le chauffage, puis on rajoute la solution saline saturée jusqu'au col du ballon.

Par le biais d'une ampoule à décanter, on sépare les deux phases et les esters méthyliques se trouvent dans la phase heptanique (supérieure). Enfin, on injecte la solution telle quelle dans l'appareil chromatographique à l'aide d'une microseringue.

Un Chromatographe gazeux **PYE UNICAM Philips série 304** avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) a été utilisé dans les conditions analytiques suivantes :

- ↪ La température d'injection est de 210°C .
- ↪ La température du détecteur est de 240°C .

La température de la colonne est effectuée par programmation ; La température du départ étant de 70°C pendant 3mn, ensuite elle augmente progressivement à raison de 5°C par mn jusqu'à atteindre 190°C les conditions opératoires sont :

- ↪ Gaz vecteur N_2
- ↪ Le volume injecté est de $1 \mu\text{l}$.

- ↪ L'atténuation est de 128.
- ↪ Sensibilité est de 10^2 .
- ↪ Colonne de type classique remplie FFAP 10 %
- ↪ Débit 37 ml/min.
- ↪ Mode d'injection : micro-seringue d'une contenance de 5 μ l.
- ↪ Temps d'analyse Entre 10 et 45 minutes selon les analyses.

L'analyse de chaque échantillon a été effectuée trois fois.

2.11. Caractérisation de l'HTE et du DOP par CG/SM

La séparation des additifs étudiés ; à savoir le DOP et l'HTE, du plastique est réalisée par deux approches majeures [84,85] : la première méthode est la méthode dissolution/précipitation, la deuxième étant l'extraction avec soxhlet par un solvant approprié ; notre choix c'est porté sur la première méthode vu son grand rendement d'extraction.

Les réactifs (Prolabo) utilisés sont :

- ↪ Tetrahydrofuranne (THF).
- ↪ Méthanol ne contenant pas plus de 0,05 % d'eau (m/m).
- ↪ Chloroforme

Le mode opératoire consiste en un premier temps à découper le disque en PVC qui a subi les essais de migration en petits morceaux de 7 mm à peu près et à les dissoudre dans du THF à raison de 1g de PVC dans 40ml de THF ; on a eu recours dans cette étude à la méthode d'étalonnage externe. Cette méthode de mise en œuvre facile rappelle le principe commun à beaucoup de dosages, elle permet de calculer la teneur (concentration, %massique) d'un ou plusieurs constituants apparaissant séparément sur le chromatogramme, même en présence de pics non résolus. Le mélange (PVC/THF) est dissout sous agitation puis précipité par addition de méthanol avec un rapport de volume de (THF/MOH=1: 2.5 v/v), on filtre ensuite la solution hétérogène avec du papier filtre sans cendre. Le filtrat ainsi récupéré est évaporé à sec sous vide à 80°C pendant 30 mn. Le résidu est repris dans deux (2ml) de chloroforme puis injecté directement dans l'appareil chromatographique [84, 86,87].

Une courbe d'étalonnage pour chaque additif a été établie (annexe c).

Un appareil chromatographique de marque **PERKIN ELMER** a été utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

↻ La température d'injection est de 250°C.

↻ La température du détecteur qui est MS, la température du liquide transporteur est de 180°C et la température de la source est de 150°C.

↻ La température de la colonne : on a procédé par programmation en suivant le programme de température sous-citée :

La température du départ étant de 90°C pendant 3mn, ensuite elle augmente progressivement à raison de 6°C par mn pendant 14mn puis elle se stabilise à 250°C.

↻ Le volume injecté est de 1 µl.

↻ Colonne de type PE 05 (5% phényl et 95% methylsiloxane), semi polaire

↻ Débit 1 ml/min.

↻ Mode d'injection : micro-seringue d'une contenance de 5 µl.

↻ Temps d'analyse 40 minutes.

L'analyse de chaque échantillon a été effectuée trois fois.

Chapitre 3

R *ésultats et
Discussions*

3.1 Introduction

L'objectif recherché est de définir la meilleure technique d'analyse du point de vue simplicité et rapidité qui permettrait de vérifier et étudier quantitativement la cinétique de migration des additifs considérés. Il s'agit des techniques physiques d'analyse suivantes : MEB, SAA, IRTF, CPG et la CG/SM

3.2 Etude préliminaire du phénomène de migration basée sur la variation de masse des échantillons en contact du milieu simulateur

Avant d'aborder les résultats obtenus par chaque technique utilisée, une étude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse des pastilles qui ont été en contact avec les différents milieux simulateurs a été effectuée.

Pour estimer la migration des différents additifs du PVC utilisés au cours de cette étude, on a jugé intéressant de suivre l'évolution du taux de variation de la masse des éprouvettes mises en contact avec les différents milieux simulateurs $\frac{(m_t - m_0)}{m_0}$ en fonction du temps de contact (en heures) où m_0 représente la masse de la pastille avant immersion dans les différents milieux simulateurs d'aliments utilisés et m_t représente la masse de la pastille prélevée au temps t après essuyage.

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que s'il y a diminution on peut parler alors d'une perte de masse, ce qui peut être expliqué par le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur, l'augmentation de ce taux est synonyme d'une pénétration du liquide simulateur dans le plastique ce qui aura pour conséquence un gain de masse.

L'influence de la nature du liquide simulateur, de la teneur initiale en plastifiant, de l'agitation et du temps de contact a été étudiée à travers les expériences suivantes.

3.2.1. Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP)

Les figures 3.1 et 3.2 illustrent, respectivement, l'influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec les deux liquides simulateurs, à savoir, l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3%, avec et sans agitation, pendant 12 jours, en utilisant deux températures : 40°C et 20°C.

On remarque que l'allure de toutes les courbes de la figure 3.1 est décroissante ce qui signifie que les pastilles ont subi une perte de masse qui ne peut s'expliquer que par la migration des différents additifs. Par ailleurs, on observe que, plus la teneur en (DOP) pour les quatre cas de figure est importante, plus la diminution du rapport (synonyme de perte de masse) est considérable.

En ce qui concerne les quatre cas de la figure 3.2, on remarque que le taux de variation de masse augmente avec l'augmentation de la teneur en (DOP), ce qui laisse supposer que le liquide simulateur a pénétré dans les éprouvettes.

Par ailleurs, le fait que les taux de variation de masse des éprouvettes les plus faibles soient obtenus dans le cas des formulations correspondant à 0% de DOP pour les deux figures 3.1 et 3.2 et qu'ils augmentent pour celles qui comportent un certain pourcentage de DOP dans leur formulation indique un certain effet d'entraînement de la migration du plastifiant sur celle des autres additifs présents notamment celle du stabilisant thermique qui est l'huile de tournesol époxydée.

Donc on peut conclure pour ce point que, lorsqu'on incorpore le plastifiant dans le plastique en quantité importante, ce dernier favorise le transfert des additifs, d'une manière générale, vers les liquides simulateurs d'aliments.

3.2.2. Effet de l'agitation

L'agitation agit sur la migration et donc sur le taux de variation de masse.

Les résultats représentant l'influence de ce paramètre sur la variation de masse des éprouvettes sont illustrés par les histogrammes donnés dans les figures 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6.

En effet, on remarque que les taux de variation de masse sous agitation en valeur absolue, sont supérieurs à ceux sans agitation et cela pour les deux milieux simulateurs considérés.

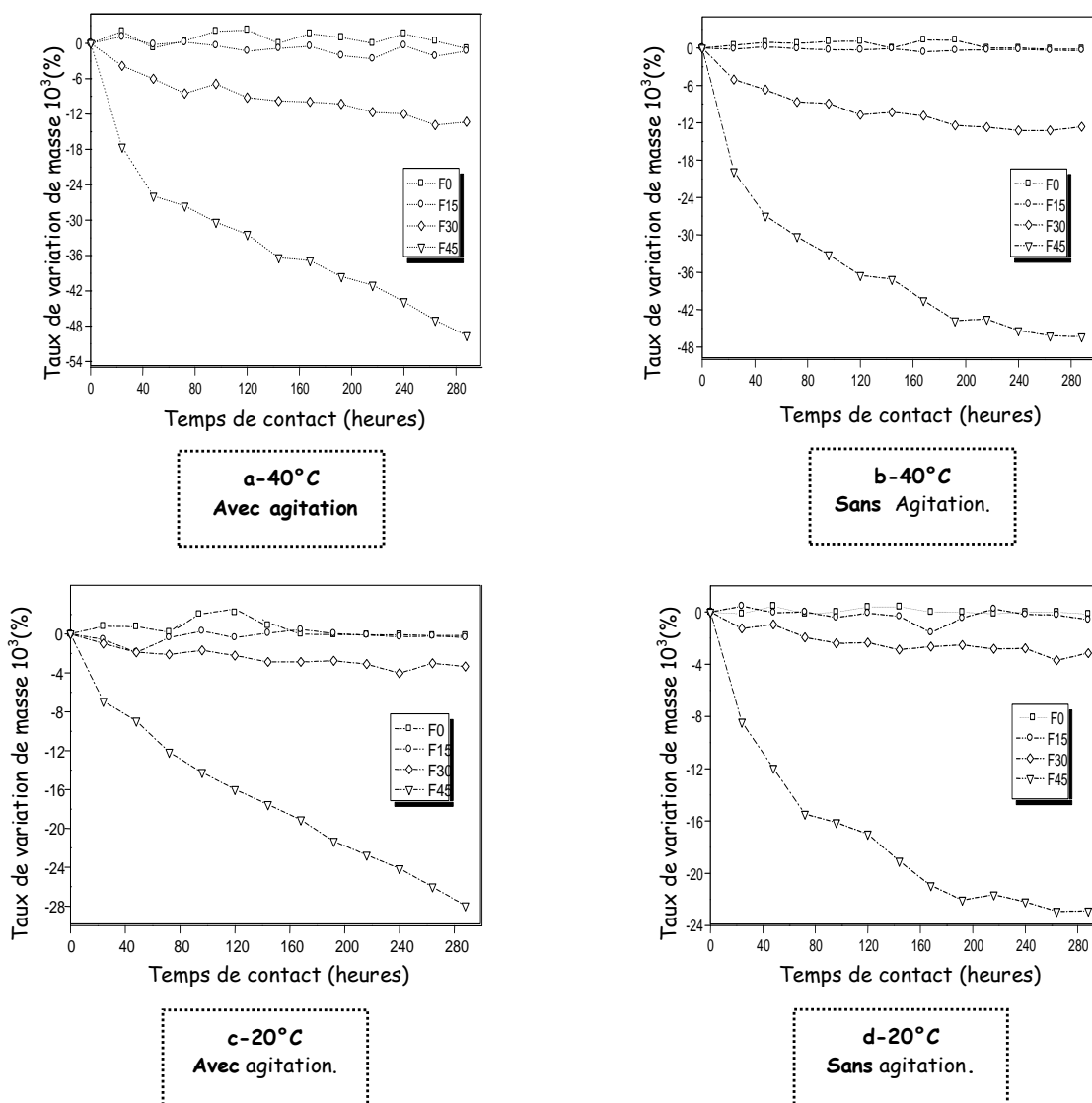


Figure 3.1 - Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute.

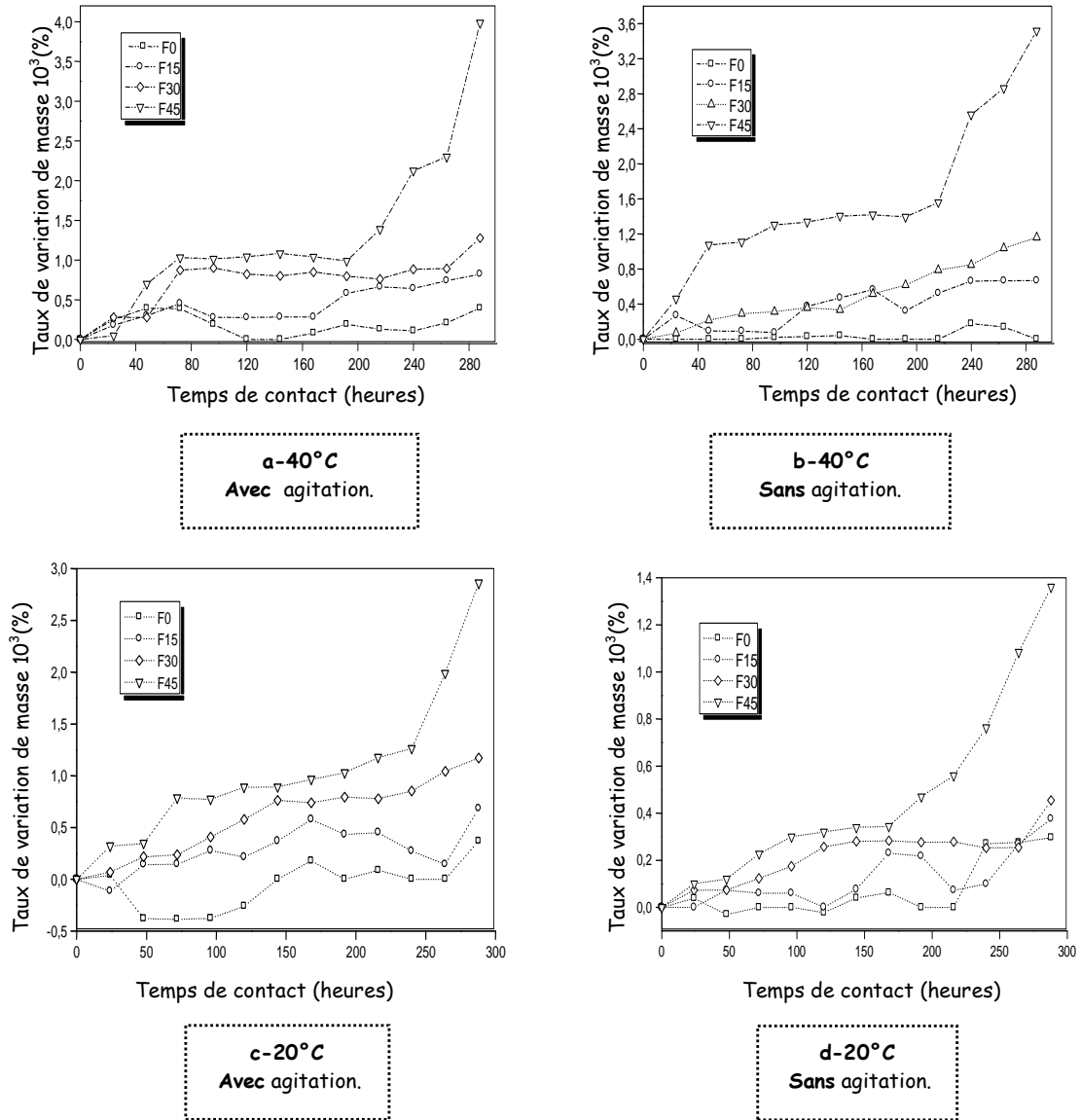


Figure 3.2 - Influence de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'acide acétique.

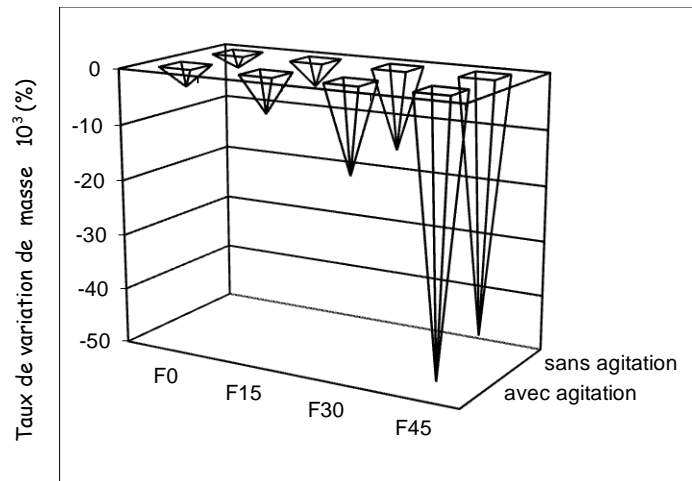


Figure 3.3 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvette à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'huile d'olive à 40°C pendant 12 jours de contact.

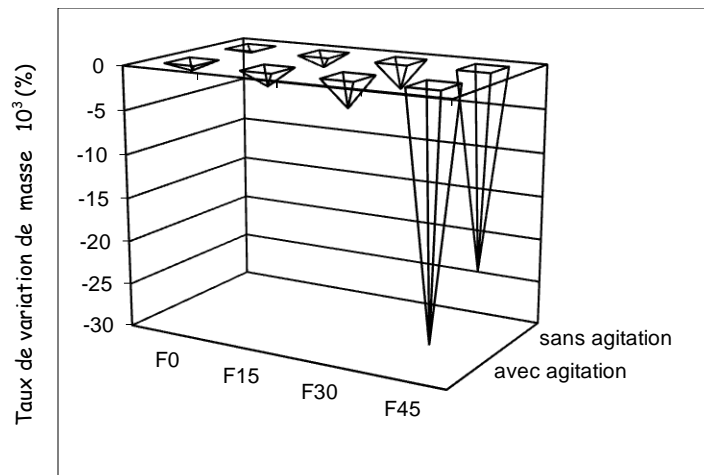


Figure 3.4 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'huile d'olive à 20°C pendant 12 jours de contact.

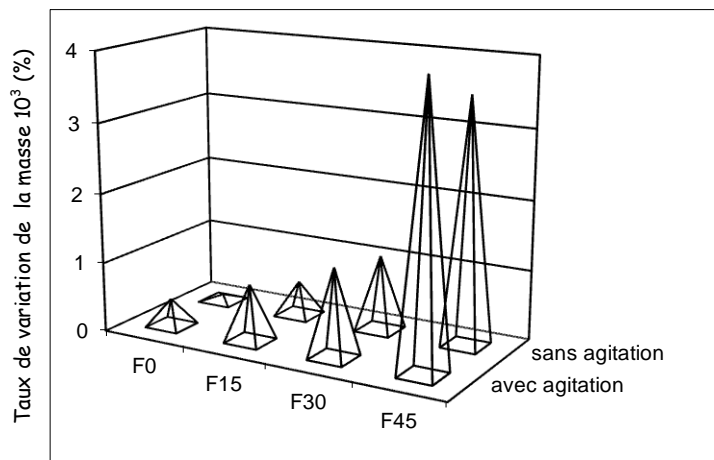


Figure 3.5 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'acide acétique à 40°C pendant 12 jours de contact.

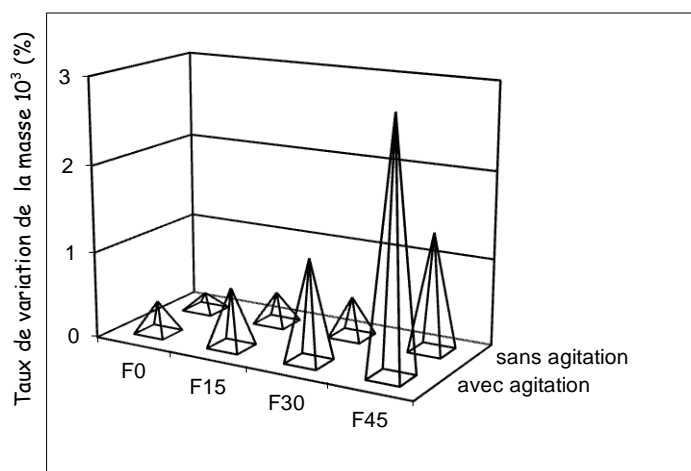


Figure 3.6 - Influence de l'agitation sur la variation de masse des éprouvettes à différentes concentrations de plastifiant (0%, 15%, 30% et 45%) dans l'acide acétique à 20°C pendant 12 jours de contact.

3.2.3. Effet de la température

Les figures 3.7 et 3.8 représentent, respectivement, l'effet de la température sur le taux de variation de la masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3%, avec et sans agitation.

On remarque pour la figure 3.7 que l'allure de toutes les courbes est décroissante, ce qui signifie que les pastilles ont subi une perte de masse qui ne peut s'expliquer que par le passage des différents additifs constituant les éprouvettes en PVC vers l'huile d'olive.

La cinétique de diminution est bien plus prononcée à 40°C comparativement à celle que l'on observe à 20°C. Cela confirme que la température constitue un facteur important favorisant les phénomènes d'interaction entre les pastilles et le milieu simulateur. Ceci est valable pour toutes les formulations considérées.

Le fait que la masse des éprouvettes n'ait pas augmenté peut s'expliquer par la viscosité de l'huile qui défavorise la pénétration dans le matériau polymère, ainsi, le phénomène de migration prend le dessus sur celui de la pénétration du milieu simulateur.

Contrairement à la figure précédente, toutes les courbes de la figure 3.8 sont croissantes, cela revient à dire que la masse prélevée a augmenté en fonction du temps.

Ce gain de masse s'explique par le fait que l'acide acétique a pénétré dans les pastilles.

L'absence de phase décroissante dans ces courbes indique à priori qu'il n'y a pas eu de migration des additifs, évidemment seule l'analyse quantitative peut conforter cette hypothèse.

Par ailleurs il peut être noté, qu'à 40°C l'augmentation du taux de variation de masse est plus marquée qu'à 20°C.

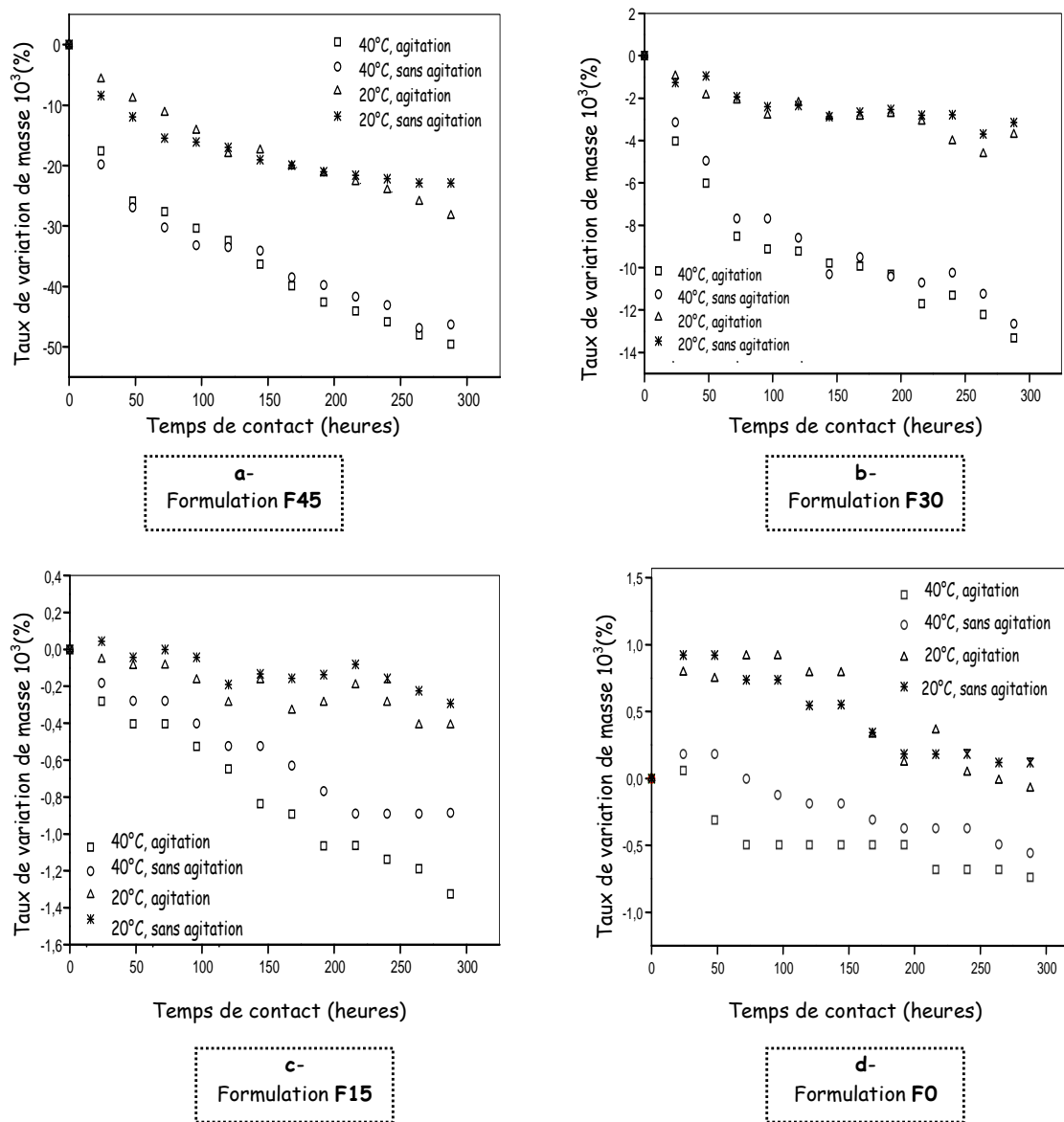


Figure 3.7 - Influence de la température sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation.

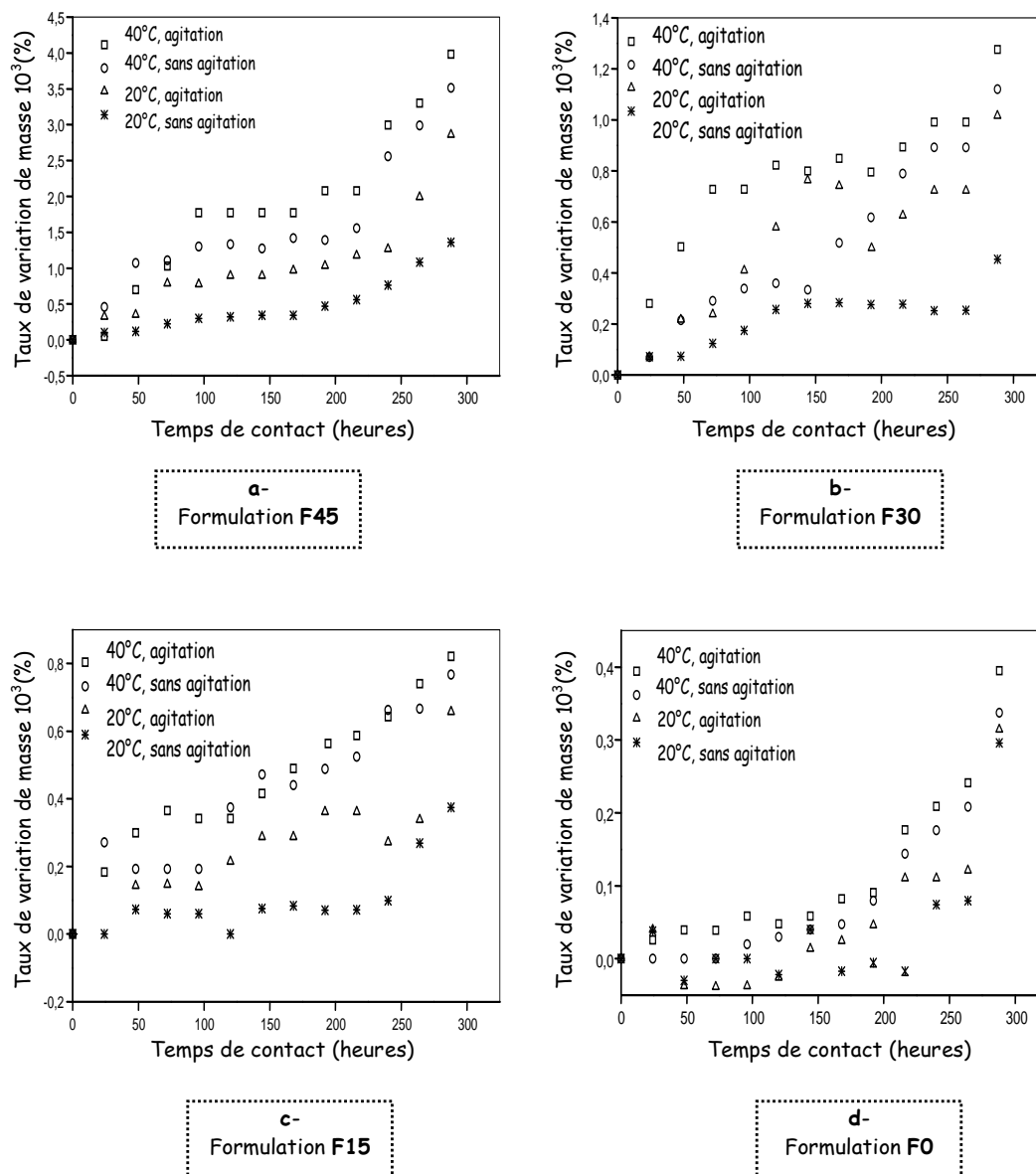


Figure 3.8 - Influence de la température sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec l'acide acétique à 3% pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation.

3.2.4. Effet du milieu simulateur

Les figures 3.9 et 3.10 représentent, respectivement, l'effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur le taux de variation de masse des éprouvettes à 40°C et 20°C avec et sans agitation pour toutes les formulations considérées.

En observant toutes ces courbes, il paraît évident que, pour l'acide acétique, les taux de variation de masse des éprouvettes varient faiblement à la différence de ce que l'on peut observer sur les courbes relatives à l'huile d'olive qui se distinguent par une décroissance franche et rapide dénotant ainsi l'existence d'une perte de masse des pastilles, sauf pour le cas de la formulation contenant 0% de plastifiant (F0) où on remarque que les courbes ont presque la même allure à l'exception des derniers points où la diminution du rapport est un peu plus marquée.

Cette perte est donc un indice qui nous permet de supposer qu'il y a eu migration d'une certaine quantité d'additifs vers le milieu simulateur gras et pour conforter cette supposition seule l'analyse chromatographique pourra déterminer avec exactitude la quantité de chaque additif ayant migré.

3.2.5. Détermination de la migration globale des différentes formulations utilisées

La migration globale dans l'huile d'olive brute correspond à la masse perdue par l'échantillon exprimée en pourcentage de la masse totale de celui-ci. La migration globale des échantillons des formulations F0, F15, F30 et F45 est illustrée par les figures (3.11, 3.12, 3.13 et 3.14) qui ont été déterminées en se basant sur la perte de masse des films immergés respectivement dans l'huile d'olive brute avec et sans agitation pendant 12 jours à une température de 40°C et 20 °C.

Les figures 3.11, 3.12, 3.13 et 3.14 représentent respectivement l'évolution de la migration globale de tous les additifs contenus dans les formulations F0, F15, F30 et F45 ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours à 40°C et 20°C avec et sans agitation.

La valeur la plus élevée de la migration globale déterminée au cours de cette étude est estimée à 6% et qui correspond aux essais à 40°C avec agitation et qui se trouve être presque le double de celle obtenue dans le cas des essais à 20°C avec agitation. La même remarque peut être constatée en comparant les valeurs de la migration globale des essais de migration sans agitation à 40°C et 20°C qui sont estimées respectivement à 5% et 2,5%.

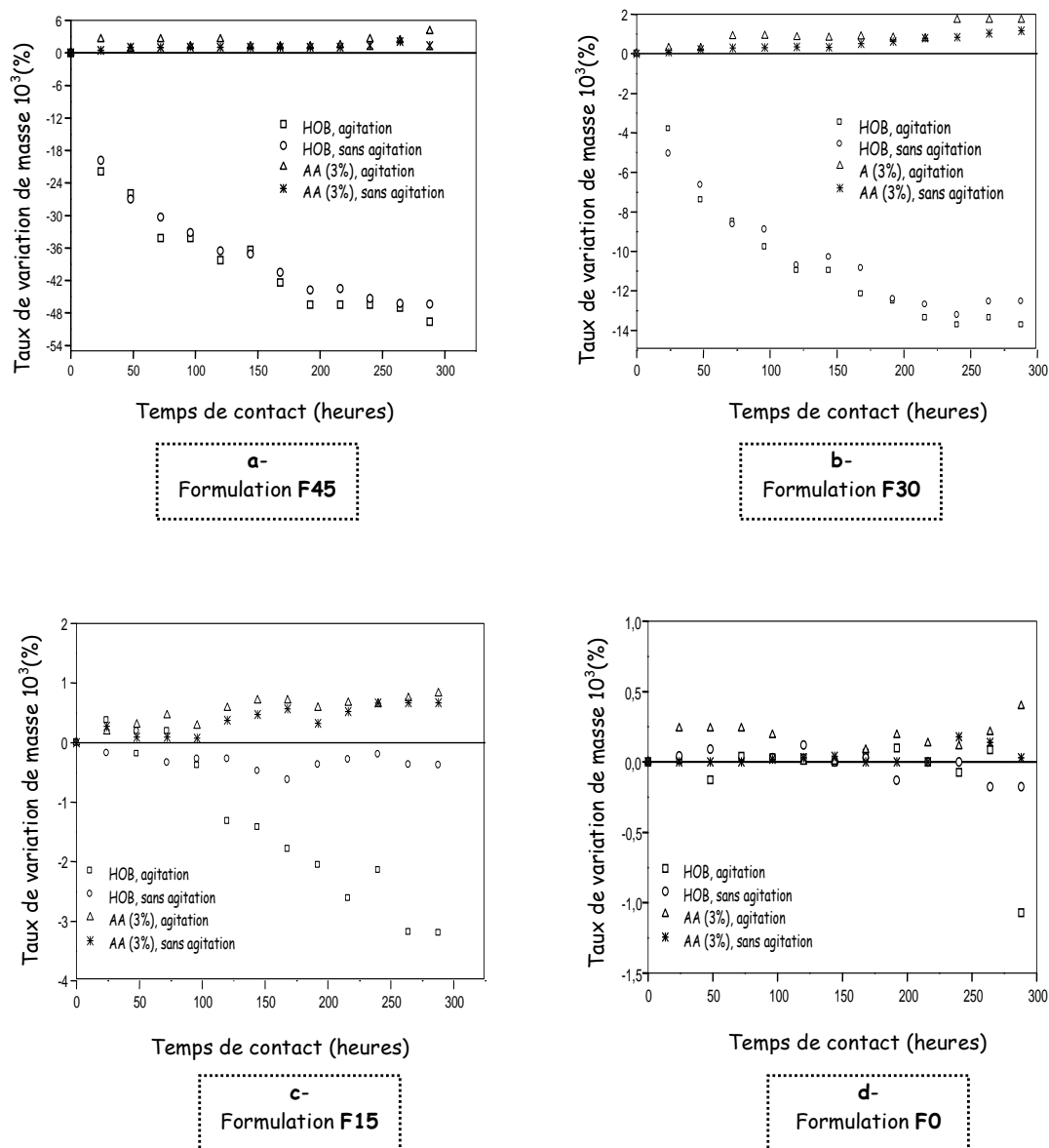


Figure 3.9 - Influence du milieu simulateur sur la variation de masse des éprouvettes à 40 °C pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation, (AA : Acide acétique, HOB : Huile d'olive brute).

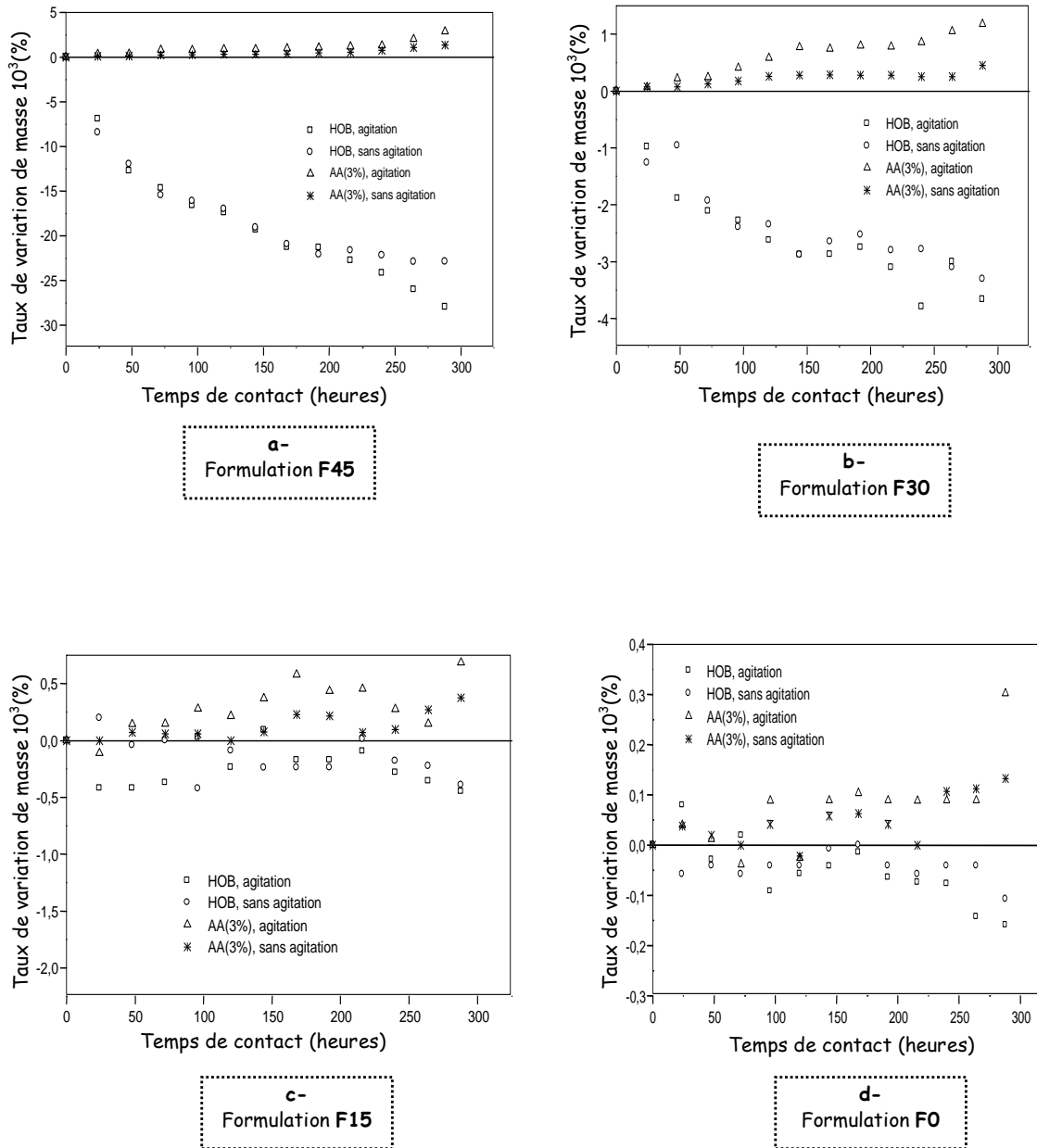


Figure 3.10 - Influence du milieu simulateur sur la variation de masse des éprouvettes à 20 °C pour les différentes formulations utilisées (F0, F15, F30 et F45) pendant 12 jours avec et sans agitation, (AA : Acide acétique, HOB : Huile d'olive brute).

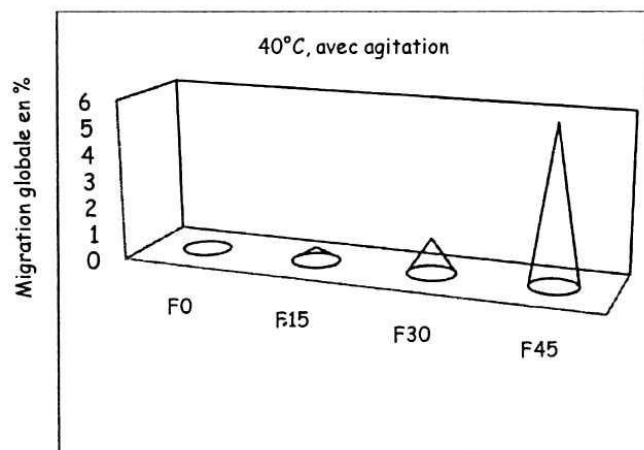


Figure 3.11 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation à 40°C.

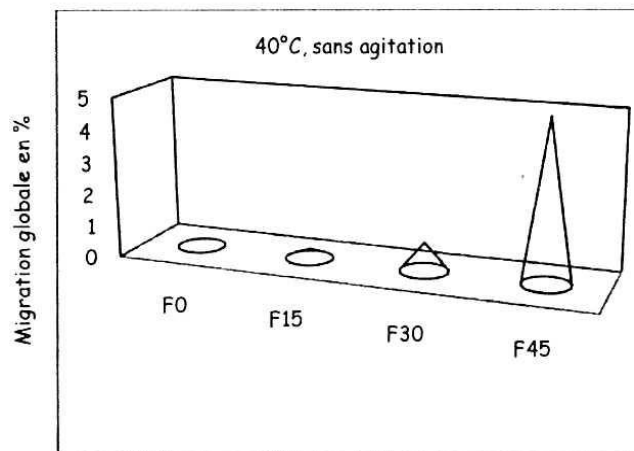


Figure 3.12 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation à 40°C.

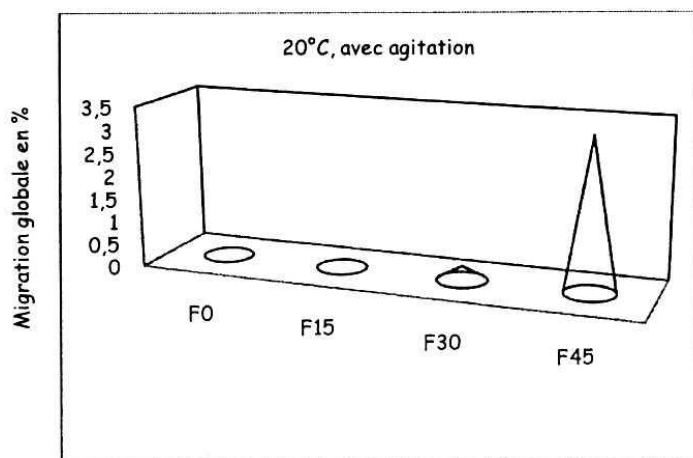


Figure 3.13 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon celui-ci ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation à 20°C.

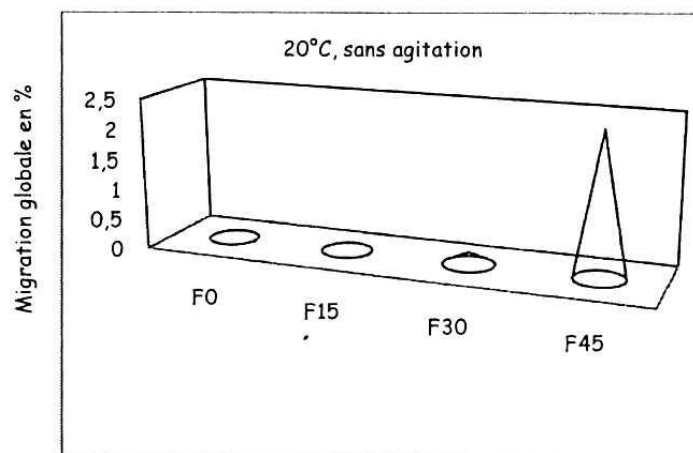


Figure 3.14 - Migration globale exprimée en pourcentage de la masse totale de l'échantillon celui-ci ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation à 20°C.

Les valeurs de la migration globale de tous les additifs déterminées en mg/dm^2 de surface en contact avec l'huile d'olive brute sont données dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1 - Les valeurs de la migration globale de tous les additifs déterminées en mg/dm^2 de surface en contact avec l'huile d'olive brute.

	Avec agitation		Sans agitation	
	20°C	40°C	20°C	40°C
F0	0,02	0,03	0,014	0,02
F15	0,025	0,13	0,02	0,08
F30	0,076	0,33	0,05	0,23
F45	0,83	1,53	0,60	1,27

De nombreuses réglementations limitent généralement cette migration globale des additifs, pour les emballages alimentaires à $10 \text{ mg}/\text{dm}^2$ ou à $60 \text{ mg}/\text{kg}$ d'aliment. Les valeurs ainsi calculées de la migration globale se situent bien au dessous de la limite recommandée. Ainsi, on considère que l'emballage ne provoque pas une altération de l'aliment (adultération).

3.3. Application du microscope électronique à balayage (MEB) à l'étude de la migration des additifs vers les milieux simulateurs choisis

Les pastilles mises en contact avec l'huile d'olive brute {HOB}, prélevées au bout du 10^{ème} jour de contact ainsi que les pastilles témoins de chaque essai, ont été analysées directement sans aucun traitement de surface par le MEB (figures 3.15, 3.16 et 3.17).

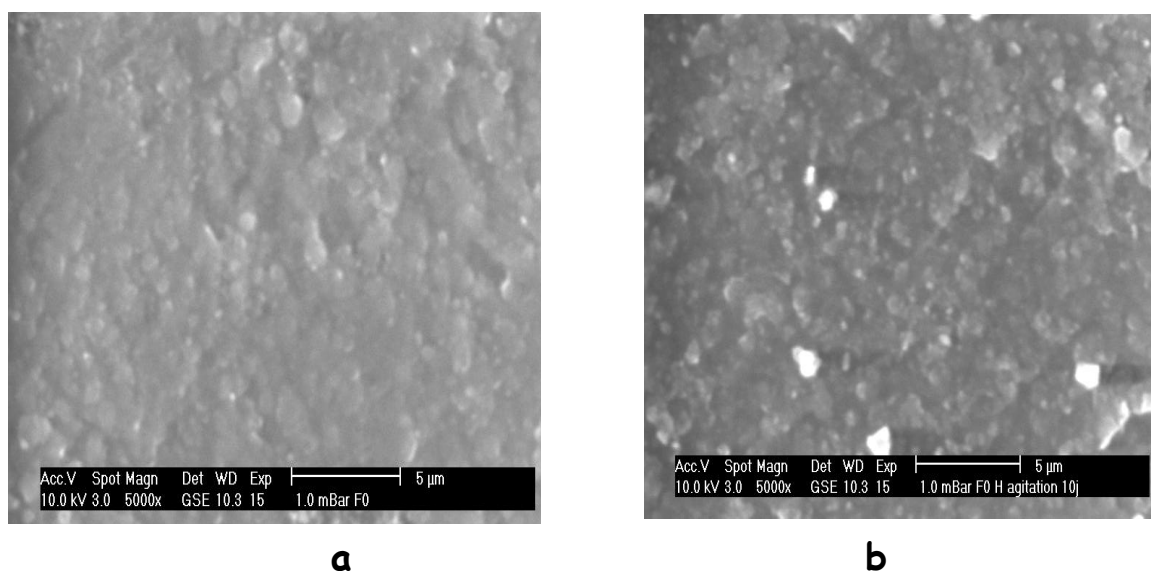


Figure 3.15 - Analyse par microscope électronique à balayage de la formulation à 0% en DOP (FO) :
a) Témoin b) après un séjour de 10 jours avec agitation dans l'huile d'olive à 40 °C

Les images ainsi obtenues dans le cas des témoins (figures 3.15 a, 3.16 a et 3.17 a), montrent qu'effectivement les pastilles comportent des micro pores très visibles au microscope électronique à balayage à travers lesquels le milieu simulateur pourra pénétrer, ce qui aura pour conséquence l'élargissement de ces pores et donc la libération plus facile des constituants du matériau (migration des additifs), (figures 3.15 b, 3.16 b et 3.17 b).

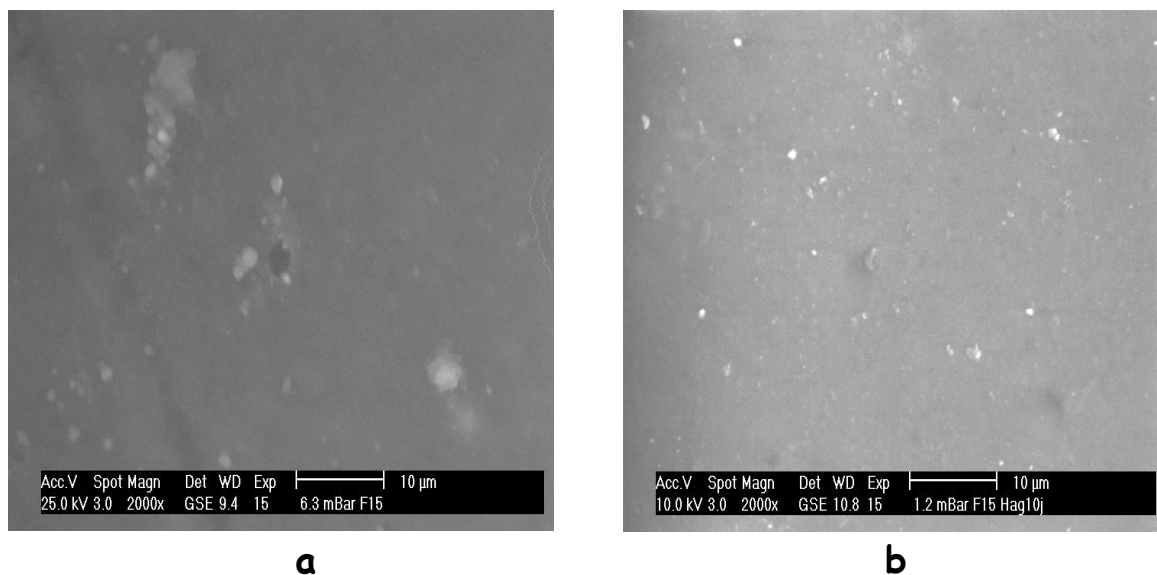


Figure 3.16 - Analyse par microscope électronique à balayage de la formulation à 15% en DOP (F15) : a)Témoin b) après un séjour de 10 jours avec agitation dans l'huile d'olive à 40°C

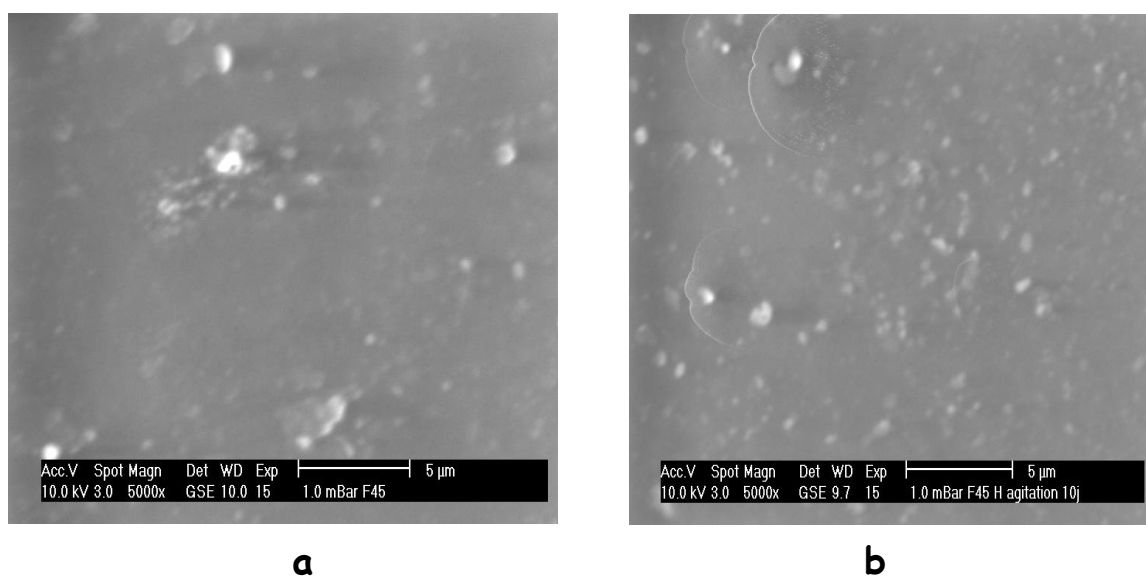


Figure 3.17 - Analyse par microscope électronique à balayage de la formulation à 45% en DOP (F45) : a) Témoin b) après un séjour de 10 jours avec agitation dans l'huile d'olive brute à 40°C.

L'analyse des pastilles des échantillons ayant séjourné pendant 10 jours dans différents milieux simulateurs, à savoir, l'HOB, le n-heptane et l'iso-octane (figure 3.18) permet de remarquer l'augmentation des tailles des pores, il est à noter que les taches blanches représentent des bulles d'air formées lors de la préparation des films de PVC

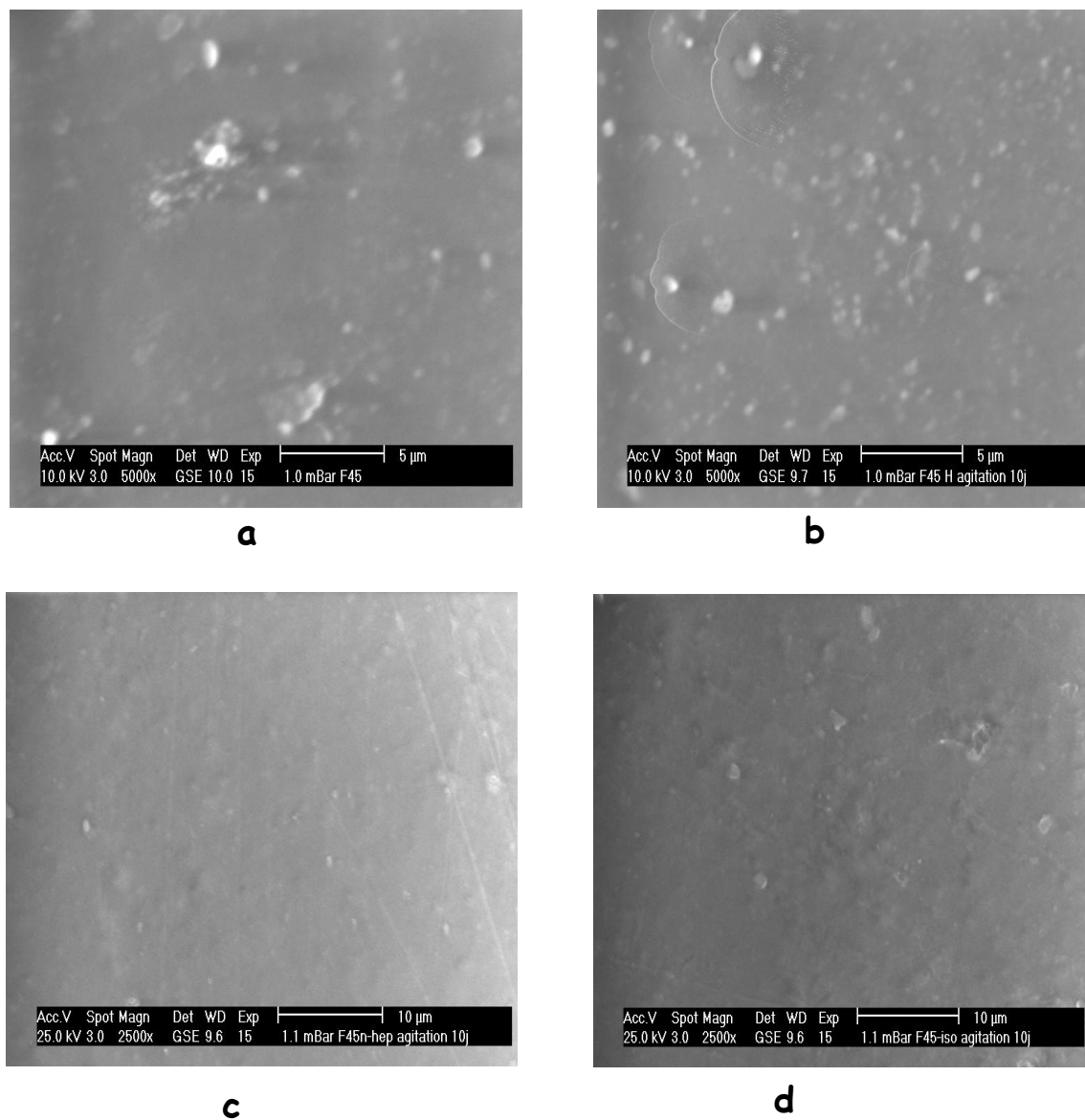


Figure 3.18 - Analyse par microscope électronique à balayage (MEB) de la structure des pastilles de la formulation F45 ayant séjourné pendant 10 jours à 40°C, avec agitation dans les différents milieux simulateurs suivant : a) - témoin, b) - HOB, c) - n-heptane et d) - iso-octane.

3.4. Application de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à l'étude de la migration des additifs vers le milieu simulateur choisi

L'existence de micro-pores au sein des pastilles en PVC a été constatée par l'analyse microscopique, donc tout échange entre le contenant (film) et le contenu (aliment) est possible ; aussi, la spectrométrie d'absorption atomique est appliquée afin de déterminer la teneur initiale en métaux des additifs et des milieux simulateurs ainsi que la teneur en métaux des pastilles en PVC après contact avec le milieu simulateur choisi. En ce qui concerne l'analyse directe des milieux simulateurs prélevés, les concentrations déterminées sont trop faibles et fluctuantes.

3.4.1. Détermination de la teneur en métaux dans les additifs et les milieux simulateurs

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.2 :

Tableau 3.2 - Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

METAUX (mg/l)	[Ca]	[Mg]	[Zn]	[Cu]
ADDITIFS + MILIEUX SIMULATEURS				
Acide acétique (3%)	ND	ND	ND	ND
Huile d'olive brute (HOB)	26,71	4,49	0,25	1,74
Huile de tournesol époxydée (HTE)	10,85	4,17	0,24	0,21
di-octyl-phthalate (DOP)	16,43	3,74	0,26	1,08
Stéarate de zinc	67,71	26,5	40,34	2,53
Stéarate de calcium	239,28	34,00	0,55	1,25
Acide stéarique	13,93	3,79	0,19	1,203

N.D : non détecté.

Les résultats du tableau 3.2 permettent de faire les observations suivantes :

- L'huile de tournesol époxydée (HTE) , le di-octyl-phtalate (les deux additifs majoritaires dans toutes les formulations plastifiées utilisées) ainsi que l'huile d'olive brute (HOB), contiennent tous les métaux analysés à des quantités différentes qui peuvent être d'origine naturelle ou liés à son processus d'extraction pour le cas de l'HTE et l'HOB ou simplement du au processus de fabrication pour le cas du DOP.
- Quant aux autres additifs, la présence de ces cinq métaux est liée à la composition chimique de leur formulation (cas du complexe de stéarates de Zn et de Ca).
- Dans le cas de l'acide acétique, aucun élément n'a été détecté.

3.4.2. Détermination de la teneur en métaux dans les pastilles après les essais de migration

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les formulations F0, F15, F30 et F45 ayant subi les essais de migration à 40 °C et à 20°C avec et sans agitation en contact avec l'huile d'olive brute (HOB) et l'acide acétique à 3%. Il s'agit des échantillons prélevés au bout du 1^{er}, 5^{ème}, 9^{ème} et 11^{ème} jour pour le cas des essais à 40 °C et à 20°C et au bout de 2 heures de contact pour le cas des essais à 70°C.

Les courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés sont données dans l'annexe A.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux 3.3 à 3.15.

3.4.2.1. Cas des essais à 40°C en contact avec l'huile d'olive brute

Les tableaux 3.3 à 3.6 représentent les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute (HOB) avec et sans agitation à 40°C.

Tableau 3.3 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec et sans agitation.

40°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F45</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	8,62	44,40	13,40	2,89	8,62	44,40	13,40	2,89
PVC 2J	6,91	37,00	4,68	2,00	7,92	42,8	6,46	2,40
PVC 5J	5,78	27,80	3,95	1,67	7,46	39,60	6,26	2,40
PVC 9J	3,86	25,30	3,15	1,46	7,42	35,50	5,97	2,30
PVC 11J	2,59	23,00	2,30	1,30	6,31	32,50	4,7	1,60

Tableau 3.4 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec et sans agitation.

40°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F30</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	7,31	50,00	14,48	3,40	7,31	50,00	14,48	3,40
PVC 2J	6,81	38,57	6,76	2,63	5,92	49,90	13,50	3,01
PVC 5J	4,59	36,43	5,97	2,57	4,01	47,71	12,73	2,60
PVC 9J	1,33	36,43	3,23	2,18	3,27	45,07	10,50	2,25
PVC 11J	0,98	35,70	2,32	1,75	1,40	44,00	7,71	1,96

Tableau 3.5 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F15 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec et sans agitation.

40°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F15</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	4,62	71,72	10,24	3,23	4,62	71,72	10,24	3,23
PVC 2J	0,24	70,35	7,09	2,96	0,65	71,10	9,04	3,23
PVC 5J	0,24	68,86	6,05	2,60	0,52	70,85	6,88	2,80
PVC 9J	0,21	54,6	5,93	2,43	0,50	65,35	6,22	2,76
PVC 11J	0,15	51,24	5,27	1,92	0,21	57,30	6,10	2,40

Tableau 3.6 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F0 après différents temps de contact avec l'huile d'olive à 40°C avec et sans agitation.

40°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F0</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	3,99	33,80	19,12	3,30	3,99	33,80	19,12	3,30
PVC 2J	1,32	32,50	4,60	1,82	3,30	33,30	9,83	3,12
PVC 5J	0,93	25,57	4,60	1,67	3,12	32,30	6,18	2,09
PVC 9J	0,71	22,14	3,60	1,35	2,09	32,06	5,80	1,90
PVC 11J	0,66	20,14	3,50	0,89	0,90	24,20	5,39	1,31

En observant les tableaux 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6, il paraît clair que la concentration des divers éléments dosés diminue en fonction du temps de contact entre les pastilles de PVC de toutes les formulations étudiées et l'huile d'olive brute à 40°C ce qui indique la migration d'une certaine quantité des additifs les contenant.

Les teneurs résiduelles en métaux mesurées pour les essais sans agitation sont supérieures à celles correspondant aux essais avec agitation, ce qui dénote une migration moins importante.

Ainsi, il semblerait que tous les additifs présents sont susceptibles de migrer dans l'huile d'olive brute.

3.4.2.2. Cas des essais à 20°C en contact avec l'huile d'olive brute

Les tableaux 3.7 à 3.10 représentent les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec et sans agitation à 40°C.

Tableau 3.7 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.

20°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F45</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	8,62	44,40	13,40	2,89	8,62	44,40	13,40	2,89
PVC 2J	7,74	38,85	11,9	2,14	8,60	42,8	13,40	3,07
PVC 5J	5,98	37,00	5,56	1,90	7,00	41,5	9,3	2,55
PVC 9J	5,45	35,70	4,90	1,50	6,90	40,7	6,34	2,48
PVC 11J	4,38	35,70	2,61	1,46	6,76	39,6	5,56	1,70

Tableau 3.8 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.

20°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F30</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	7,31	50,00	14,48	3,40	7,31	50,00	14,48	3,40
PVC 2J	4,16	48,00	12,73	3,01	4,60	51,80	13,30	3,21
PVC 5J	2,40	41,70	10,20	2,80	3,04	50,65	12,70	3,00
PVC 9J	1,60	40,60	6,97	2,65	1,90	49,50	8,13	2,85
PVC 11J	1,10	36,43	5,85	1,83	1,70	48,43	7,21	2,64

Tableau 3.9 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F15 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.

20°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F15</i>							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	4,62	71,72	10,24	3,23	4,62	71,72	10,24	3,23
PVC 2J	0,84	68,50	8,75	2,84	1,25	64,60	8,17	3,03
PVC 5J	0,63	65,07	6,20	2,45	0,85	64,30	6,34	2,73
PVC 9J	0,56	54,60	6,14	2,04	0,73	60,09	6,32	2,67
PVC 11J	0,27	53,90	6,05	2,00	0,69	60,00	6,30	2,43

Tableau 3.10 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F0 après différents temps de contact avec l'huile d'olive brute à 20°C avec et sans agitation.

20°C	Teneurs en (mg/l) pour la formulation F0							
	Essai avec agitation				Essai sans agitation			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	3,99	33,80	19,12	3,30	3,99	33,80	19,12	3,30
PVC 2J	3,60	32,50	8,54	2,00	3,70	33,30	10,00	2,99
PVC 5J	2,70	26,40	6,30	1,80	3,12	30,70	8,40	2,09
PVC 9J	1,06	24,21	4,23	1,55	1,09	27,10	6,20	1,82
PVC 11J	0,89	24,07	3,64	1,35	0,94	25,00	3,80	1,41

Les teneurs en métaux présents dans les éprouvettes prélevées lors des essais de migration détectées sont inférieures à celles trouvées dans le PVC témoin des quatre formulations ; ceci serait dû à une éventuelle migration des additifs les contenant présents dans ces quatre formulations.

Aussi, les concentrations résiduelles dosées lors des essais de migration sans agitation sont inférieures à celles déterminées lors des essais avec agitation, ce qui dénote une migration moins importante

3.4.2.3. Cas des essais à 20°C et à 40°C en contact avec l'acide acétique (3%)

Les tableaux 3.11 à 3.14 représentent les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes ayant été en contact avec l'acide acétique avec agitation à 20 °C et à 40°C.

Tableau 3.11 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F45 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.

Essai avec agitation	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F45</i>							
	40°C				20°C			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	8,62	44,40	13,40	2,89	8,62	44,40	13,40	2,89
PVC 2J	7,00	44,30	12,40	2,11	8,50	43,78	12,30	3,07
PVC 5J	6,80	44,28	6,60	1,70	8,10	41,85	11,50	3,00
PVC 9J	4,90	40,50	5,50	1,50	7,80	41,60	10,30	2,56
PVC 11J	3,60	37,00	3,00	1,50	6,00	38,00	8,70	1,76

Tableau 3.12 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F30 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.

Essai avec agitation	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F30</i>							
	40°C				20°C			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	7,31	50,00	14,48	3,40	7,31	50,00	14,48	3,40
PVC 2J	7,00	45,28	12,73	3,05	5,91	50,64	13,70	3,58
PVC 5J	5,81	45,28	11,30	3,01	5,60	47,35	12,70	3,47
PVC 9J	5,60	44,43	10,74	2,78	5,14	45,70	12,85	3,01
PVC 11J	4,80	43,00	9,11	2,60	5,02	44,64	12,58	3,01

Tableau 3.13 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation F15 après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.

Essai avec agitation	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>F15</i>							
	40°C				20°C			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	4,62	71,72	10,24	3,23	4,62	71,72	10,24	3,23
PVC 2J	4,60	70,50	10,34	3,07	4,60	71,75	11,24	3,13
PVC 5J	4,57	68,71	9,10	3,07	4,59	70,20	10,05	3,05
PVC 9J	3,38	64,93	8,90	2,48	4,38	65,73	9,76	2,98
PVC 11J	3,42	64,6	8,30	2,43	4,08	64,98	9,47	2,90

Tableau 3.14 - Teneurs résiduelles en métaux de la formulation FO après différents temps de contact avec l'acide acétique 3% à 20°C et à 40°C avec agitation.

Essai avec agitation	Teneurs en (mg/l) pour la formulation <i>FO</i>							
	40°C				20°C			
Temps en jours	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
PVC 0J	3,99	33,80	19,12	3,30	3,99	33,80	19,12	3,30
PVC 2J	3,62	32,71	14,90	2,60	4,07	32,70	16,16	2,82
PVC 5J	3,60	29,35	14,85	2,06	3,89	32,12	16,09	2,67
PVC 9J	3,38	28,14	13,68	1,82	3,73	30,94	15,73	2,35
PVC 11J	2,98	27,74	13,57	1,26	3,65	30,09	15,4	1,89

En observant ces différents tableaux, on remarque une variation dans les teneurs résiduelles en métaux des différentes formulations utilisées ayant été en contact avec l'acide acétique en fonction du temps et de la température.

Les teneurs en métaux dans le cas des essais à 20°C sont plus faibles par rapport à celles obtenues lors des essais de migration à 40°C.

3.4.2.4. Cas des essais à 70°C en contact avec l'huile d'olive et l'acide acétique (3%)

Le tableau 3.15 représente les variations des teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute et l'acide acétique à 3% avec agitation à 70 °C.

Il ressort de ce tableau, que ce soit dans le cas des essais avec l'huile d'olive ou avec l'acide acétique à 3%, la diminution des teneurs en métaux est très remarquable au bout de 2 heures de contact, sauf que les teneurs résiduelles dans le deuxième cas sont supérieures à celles obtenues lors des essais avec l'huile d'olive.

Tableau 3.15 - Teneurs résiduelles en métaux des quatre formulations utilisées après différents temps de contact avec l'huile d'olive et l'acide acétique 3% avec agitation.

Essai avec agitation à 70°C		Teneurs en (mg/l)							
		Huile d'olive brute (HOB)				Acide acétique 3% (AA)			
2 heures de contact		[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]	[Zn]	[Ca]	[Cu]	[Mg]
FO	PVC 0j	3,99	33,80	19,12	3,30	3,99	33,80	19,12	3,30
	PVC 2h	0,27	12,75	3,60	0,69	2,72	26,93	9,82	0,68
F15	PVC 0j	4,62	71,72	10,24	3,23	4,62	71,72	10,24	3,23
	PVC 2h	0,10	6,71	2,48	1,18	0,66	27,85	5,56	2,00
F30	PVC 0j	7,31	50,00	14,48	3,40	7,31	50,00	14,48	3,40
	PVC 2h	0,95	18,28	1,86	1,47	0,57	42,14	6,15	1,55
F45	PVC 0j	8,62	44,40	13,40	2,89	8,62	44,40	13,40	2,89
	PVC 2h	0,37	16,43	1,32	0,82	2,39	36	3,02	1,21

L'examen des résultats des tableaux 3.3 à 3.15 permet de noter que, globalement, les teneurs résiduelles en métaux mesurées dans les éprouvettes prélevées dans l'huile d'olive brute sont moins élevées que celles mesurées dans l'acide acétique à 3%, par ailleurs, les teneurs résiduelles les moins élevées en métaux ont été détectées lors des essais de migration à 70°C pendant 2 heures, suivies de celles à 40°C pendant 11 jours, ensuite viennent les valeurs des essais à 20°C pendant 11 jours, ce qui montre l'influence du milieu simulateur ainsi que la température sur le phénomène migratoire comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de migration globale.

3.5. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'étude de la migration des additifs

L'IRTF s'est révélée être une technique rapide et efficace pour étudier les cinétiques de migration des additifs dans le liquide simulateur choisi. L'étude s'est basée sur les films en PVC préparés à partir des pastilles des formulations étudiées (F0, F15, F30 et F45).

3.5.1. Caractérisation de l'huile de tournesol brute et de l'huile de tournesol époxydée

On présente dans ce qui suit les spectres infrarouges du stabilisant thermique, l'huile de tournesol époxydée (HTE), et de l'huile de tournesol brute.

3.5.1.1. L'huile de tournesol brute

La figure 3.19 représente le spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute qui est préconisée comme milieu simulateur. Les bandes identifiées sont regroupées dans le tableau 3.16 [88-91].

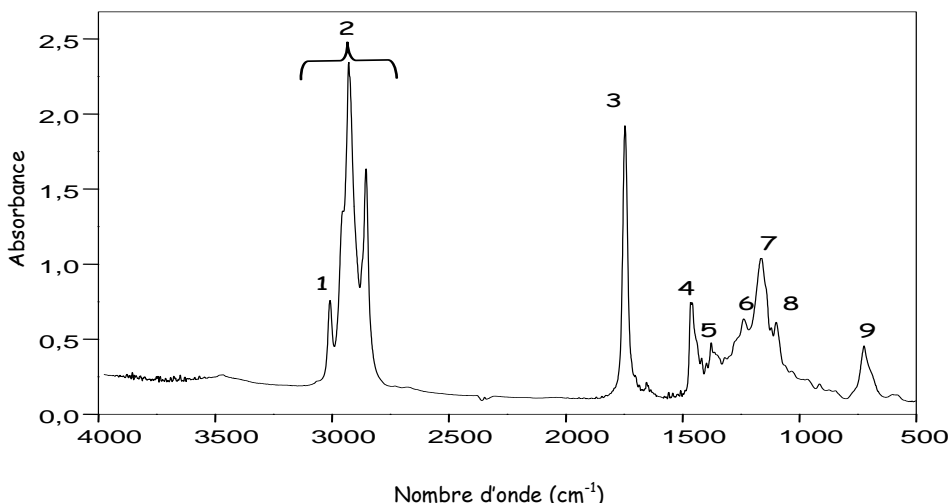


Figure 3.19 - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB).

Tableau 3.16 - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol brute [88-91].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement fonctionnel
1	3011	= C - H (Cis)
2	2929 - 2856	- C - H (CH ₂)
3	1741	- C = O (ester)
4	1460	- C - H (CH ₂ , CH ₃)
5	1377	- C - H (CH ₃)
6	1238	- C - O, - C H ₂ -
7	1161	- C - O, - C H ₂ -
8	1094	- C - O
9	723	-(CH ₂) _n -, HC = CH - (Cis)

3.5.1.2. L'huile de tournesol époxydée

Le spectre infrarouge représenté sur la figure 3.20 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée (HTE) utilisée dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau 3.17 en nous basant sur les données de la littérature [88-91].

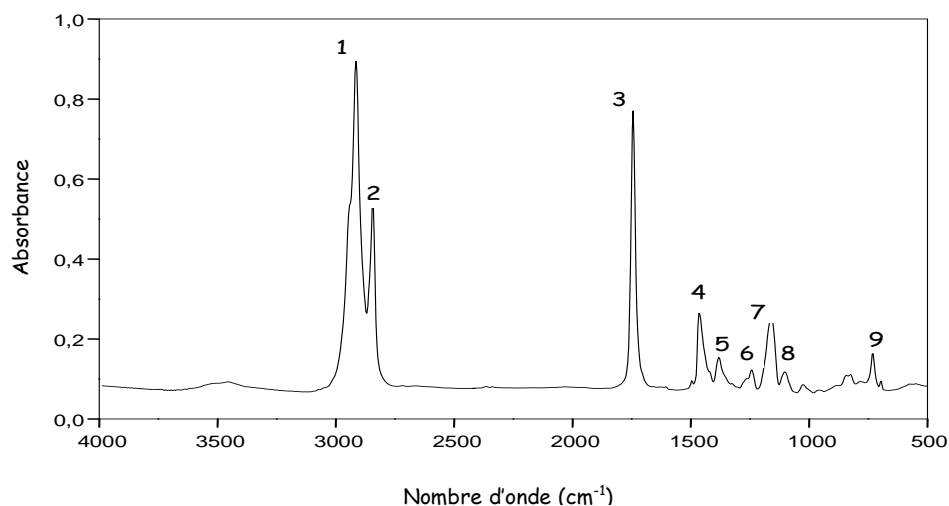
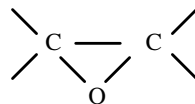


Figure 3.20 - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Tableau 3.17 - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée [88-91].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2928	- CH -
2	2856	- CH -
3	1741	C = O (ester)
4	1461	-CH ₂ - (méthylène)
5	1378	- CH ₃ (méthyle)
6	1239	-C - O (époxyde), - CH ₂ -
7	1163	- C - O (ester), - CH ₂ -
8	1101	- C - O
9	729	, (CH ₂) _n , - HC = CH - (Cis).



En comparant les deux spectres infrarouges de l'HTE (figure 3.20) et l'HTB (figure 3.19) ainsi que leurs tableaux respectifs d'identification des bandes, on remarque que toutes les bandes présentes dans l'HTE sont présentes aussi dans le témoin (HTB) avec un déplacement de 1 à 3 cm^{-1} pour certaines d'entre elles.

Seule la position de la bande ester diffère de façon plus notable : 1747 cm^{-1} dans l'HTE et 1741 cm^{-1} dans l'HTB.

3.5.2. Etude du phénomène migratoire à partir des milieux simulateurs liquides

Au cours des travaux précédents [9], on a pu constater que la mise en évidence du phénomène migratoire des additifs du plastique vers l'aliment (milieu simulateur) s'avère difficile lorsque l'analyse IRTF porte directement sur les échantillons d'huile. Ceci s'explique par le fait que les additifs et l'aliment ont des spectres très similaires d'une part (comme le montre la figure 3.21), et par le faible taux de migration de ces additifs d'autre part.

C'est pourquoi, nous avons opté pour l'analyse directe des spectres IRTF des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'huile d'olive brute.

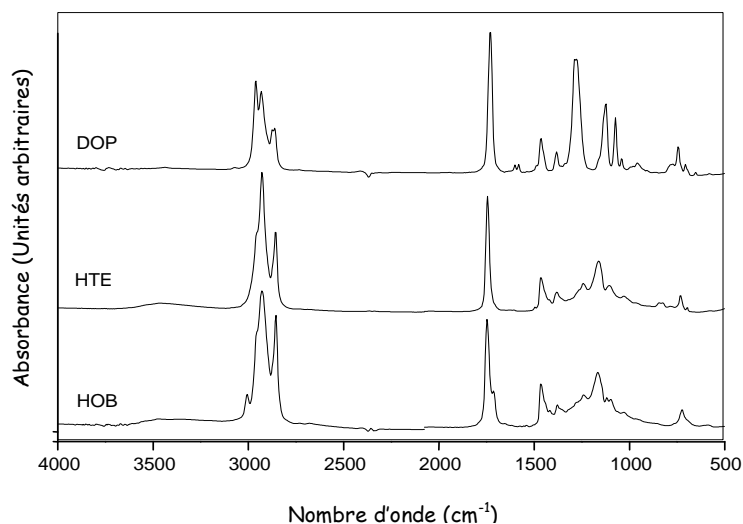


Figure 3.21 - Superposition des spectres des additifs (HTE, DOP) et du milieu simulateur l'huile d'olive brute.

3.5.3. Comparaison des spectres des témoins

Pour ce faire, on a commencé d'abord par la superposition des spectres de tous les échantillons témoins (0 jour) qui sont F0, F15, F30 et F45 avec le PVC seul (figure 3.22).

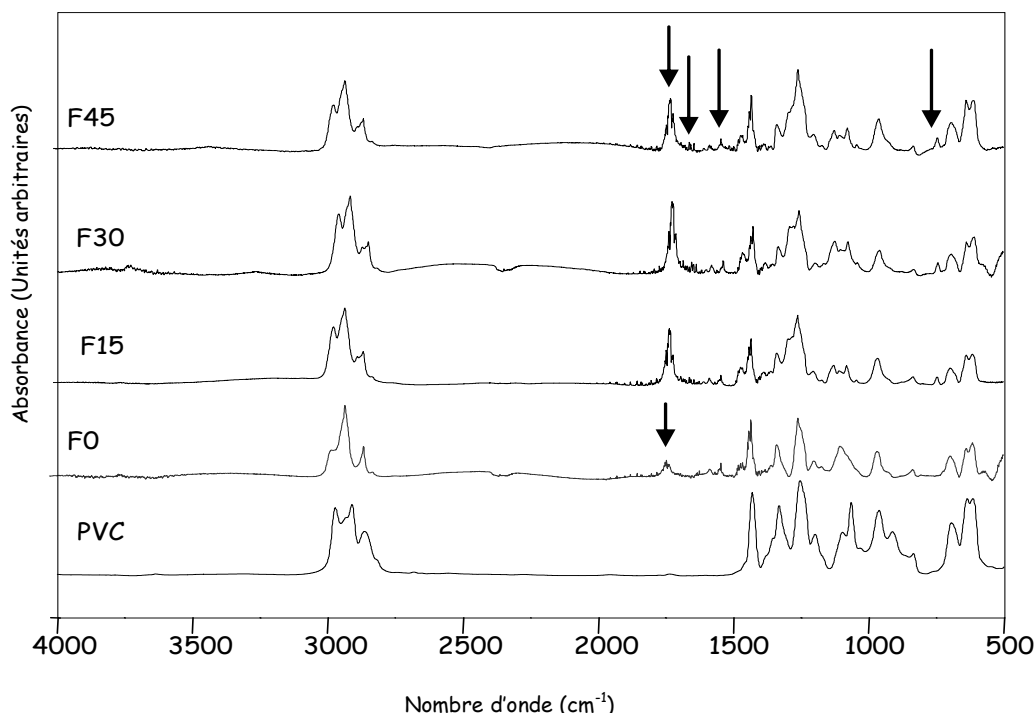


Figure 3.22 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles témoins avec celui du PVC brut

On constate les faits suivants :

☞ La bande localisée aux environs de 1722 cm^{-1} est présente dans les spectres témoins des formulations F15, F30 et F45. Elle résulte de la superposition des bandes du DOP et de l'HTE.

☞ La bande localisée à 1736.6 cm^{-1} est présente dans le spectre de la formulation F0. Elle ne peut provenir que de l'HTE.

☞ La présence de deux petites bandes dont le maximum d'absorption est localisé à 1580 cm^{-1} et à 1600 cm^{-1} dans les formulations F0, F15, F30 et F45.

Pour confirmer toutes ces remarques, on a zoomé sur quelques zones jugées révélatrices, représentées par les figures 3.22.1 à 3.22.5 :

La figure 3.22.1 représente le zoom de la région comprise entre $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Il apparaît clairement que l'allure du spectre du PVC seul est une droite qui ne présente aucune bande d'absorption caractéristique ; par contre la bande caractéristique de chaque formulation révèle l'existence d'une bande intense localisée à 1722 cm^{-1} pour les formulations plastifiées (F15, F30 et F45) et à 1737 cm^{-1} pour la formulation rigide.

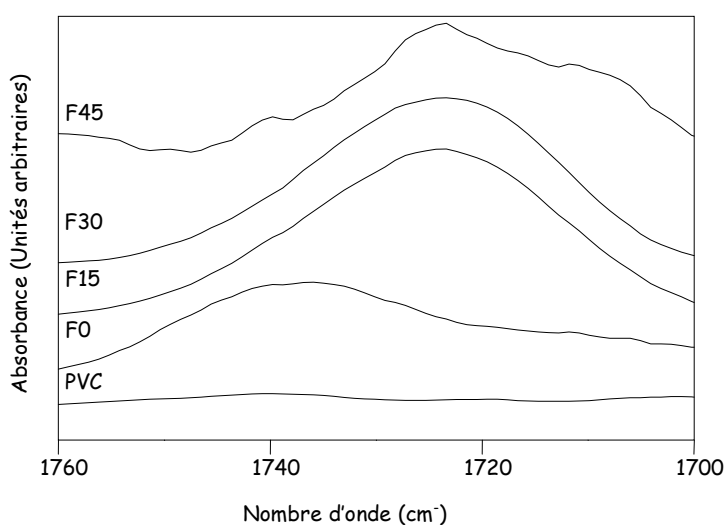


Figure 3.22.1 - Zoom de la figure 3.22 entre $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$

On rappelle que les spectres du DOP et de l'HTE ont un maximum d'absorption localisé à 1729.9 cm^{-1} et à 1744.2 cm^{-1} respectivement. D'où l'intérêt de suivre l'évolution de ces deux bandes des échantillons prélevés dans le temps.

La figure 3.22.2 représente le zoom de la région comprise entre $1560 - 1620 \text{ cm}^{-1}$.

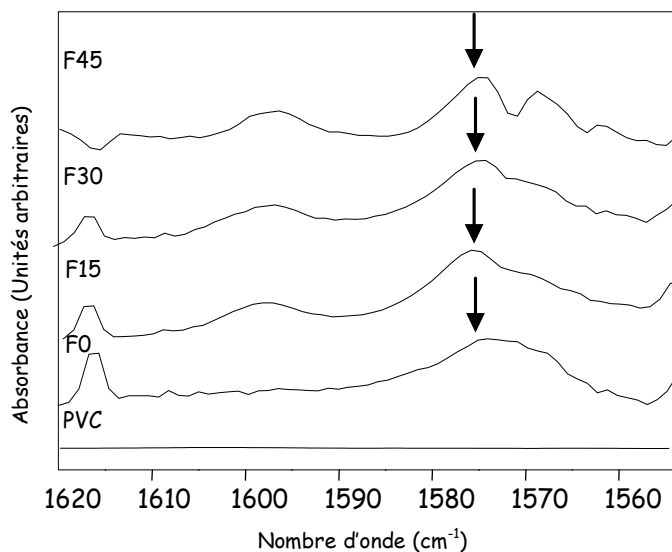


Figure 3.22.2 - Zoom de la figure 3.22 entre 1560 - 1620 cm^{-1}

L'allure du spectre du PVC présente une droite sans aucun pic caractéristique ; contrairement aux autres spectres témoins (F0, F15, F30 et F45) qui, eux présentent des bandes communes dont le maximum d'absorption est localisé à 1616 cm^{-1} et à 1579 cm^{-1} .

Cependant, on remarque l'existence d'une bande localisée à 1599 cm^{-1} pour les formulations plastifiées seulement et qui est absente dans le spectre de la formulation rigide (F0).

Comme on l'a déjà vu dans la figure 3.22, ces deux bandes (1579 cm^{-1} et 1599 cm^{-1}) ne peuvent provenir que du spectre du DOP qui les contient justement. Par contre, le fait que le spectre de la formulation rigide (F0) présente à son tour cette bande dont le maximum est localisé à 1578 cm^{-1} , montre que cette dernière ne peut provenir que d'un autre additif qui se trouve être le stéarate de calcium (annexe B).

La figure 3.22.3 représente le zoom de la région comprise entre $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Cette figure révèle la similitude de tous ces spectres superposés et qui, présentent les mêmes bandes avec les mêmes maximas d'absorption.

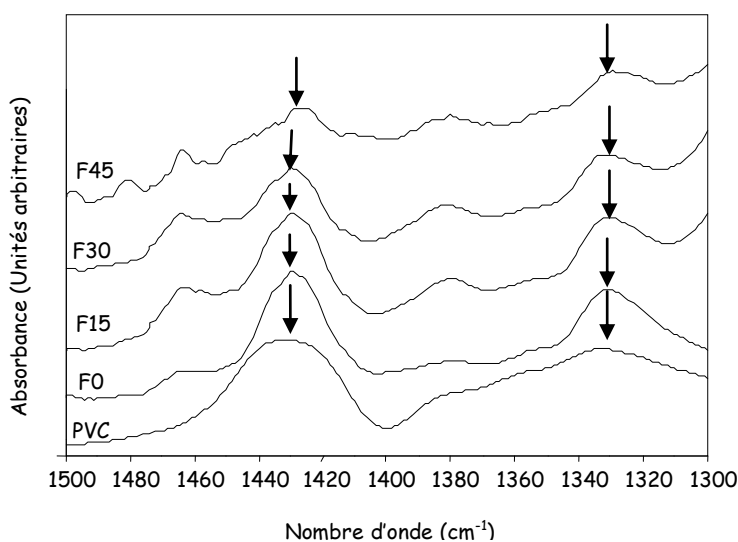


Figure 3.22.3 - Zoom de la figure 3.22 entre 1300 - 1500 cm^{-1}

La figure 3.22.4 représente le zoom de la région comprise entre 1000 - 1200 cm^{-1} . On remarque clairement que les spectres des films témoins des pastilles plastifiées (F15, F30 et F45) comprennent tous trois bandes dont les maxima d'absorption sont localisés à 1122 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} et à 1075 cm^{-1} contrairement au spectre du témoin des pastilles rigides (F0) qui ne présente qu'une seule bande dont le maximum d'absorption est localisé à 1100 cm^{-1} ; ce dernier est dû à la présence de l'HTE seulement, alors que les deux autres sont dus à la présence du DOP.

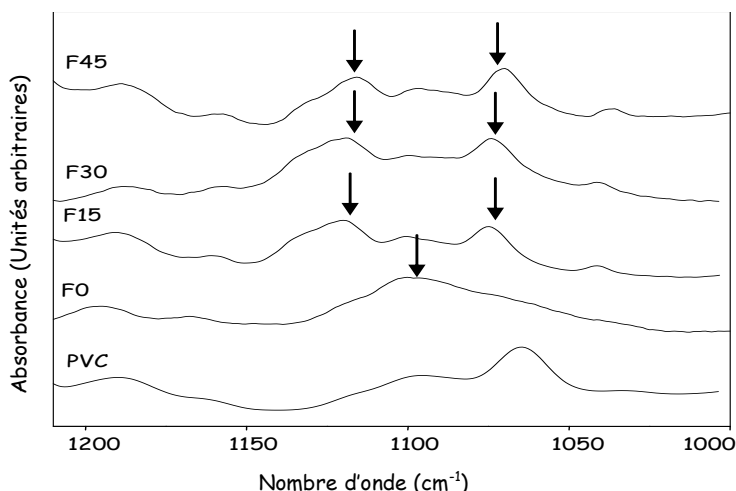


Figure 3.22.4 - Zoom de la figure 3.22 entre 1000 - 1200 cm^{-1}

La figure 3.22.5 représente le zoom de la région comprise entre 400 - 800 cm^{-1} . Cette superposition montre que tous les spectres ont la même allure dans la région comprise entre 550 - 700 cm^{-1} , au-delà de cette région la figure montre clairement l'existence d'une bande dont le maximum d'absorption est localisé à 743 cm^{-1} et ceci pour les spectres des films témoins plastifiés et l'absence de cette dernière dans les spectres du PVC seul et le film témoin rigide ce qui revient à dire que cette bande appartient au DOP.

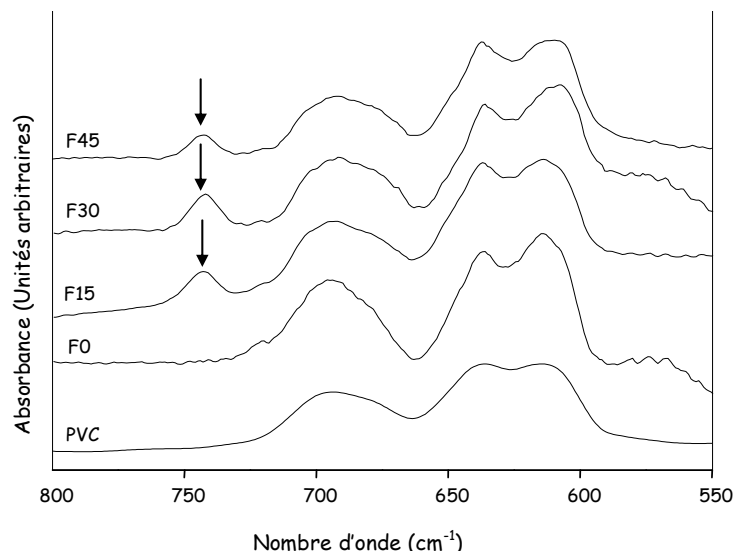


Figure 3.22.5 - Zoom de la figure 3.22 entre 550 - 800 cm^{-1} .

3.5.4. Détermination des rapports d'absorbances

Les figures 3.23, 3.24 et 3.25 illustrent la superposition des spectres infrarouges des pastilles des formulations (F0, F15 et F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation à 40 °C pendant 12 jours, 9 jours, 1 jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

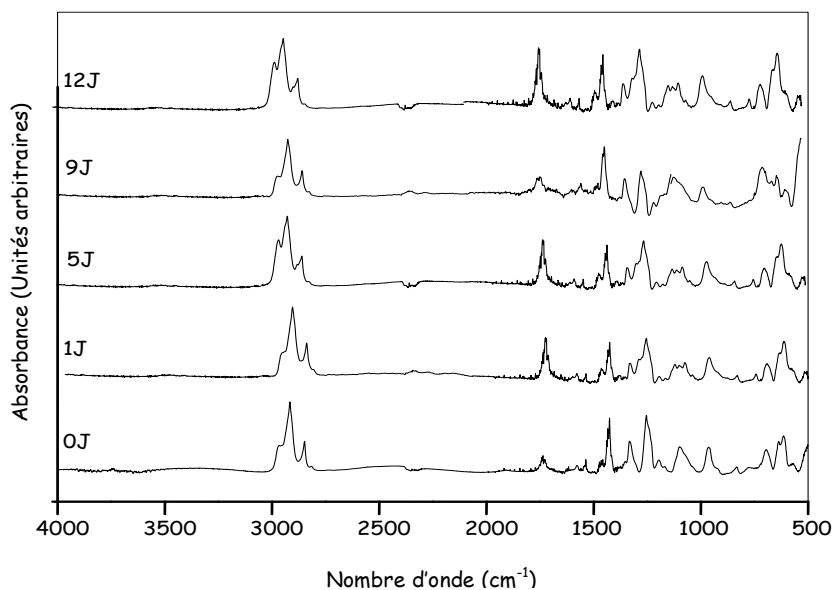


Figure 3.23 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation rigide (FO) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (J).

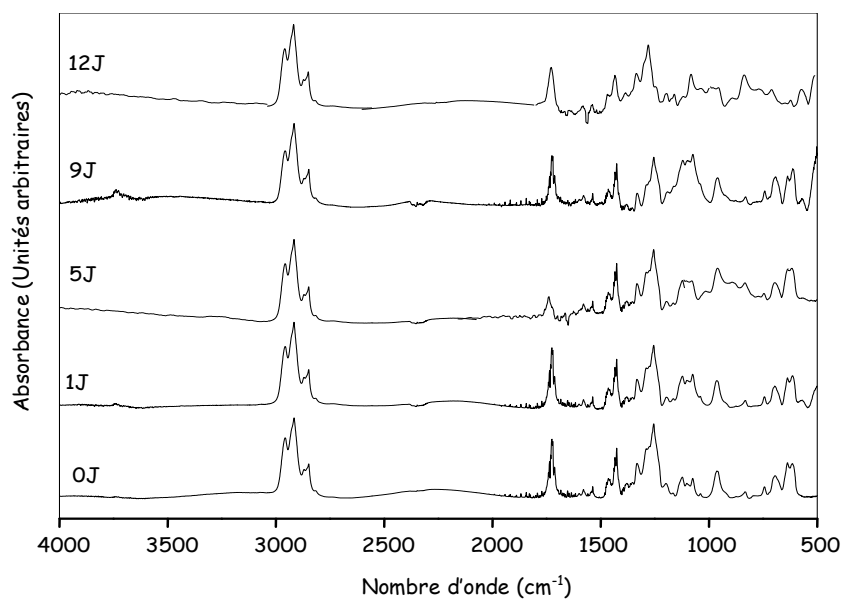


Figure 3.24 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation (F15) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (J).

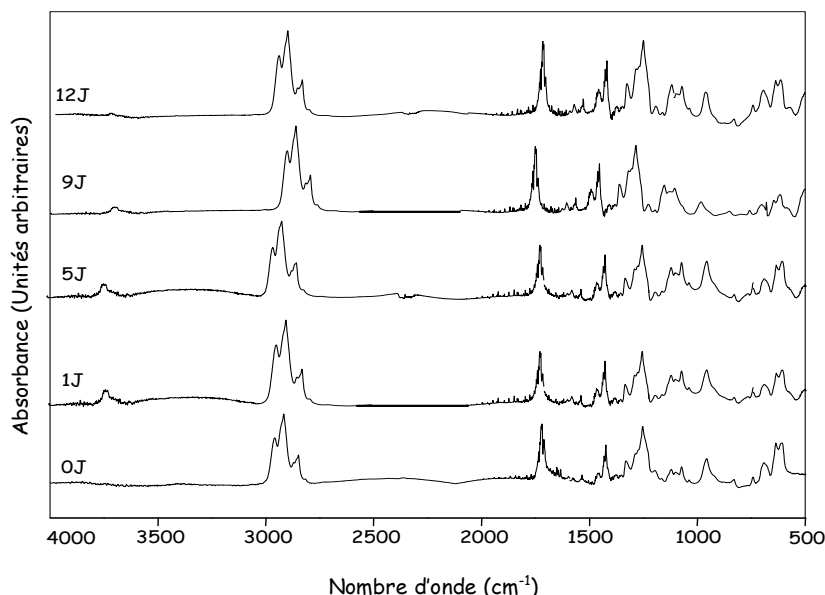


Figure 3.25 - Superposition des spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation (F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (J).

Sachant que la bande à 1426 cm^{-1} , correspond à la liaison CH_2 dans le PVC [90], nous avons effectué une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents, en calculant les rapports d'absorbances regroupés dans le tableau 3.18 à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 0J, 1J, 5J, 9J et 12J. Les spectres des additifs présents (stéarates de Zn et de Ca et acide stéarique) sont donnés en annexe B.

Les variations des rapports d'absorbances calculés en fonction du temps de contact en jours avec l'huile d'olive lors des essais de migration réalisés à 40 °C avec agitation sont données par les figures 3.26, 3.27 et 3.28, respectivement, pour les formulations F0, F15 et F45.

Il est à noter que dans le cas de la formulation F0, seuls les rapports d'absorbances A_{1100} / A_{1426} , A_{1461} / A_{1426} , A_{1744} / A_{1426} liés à la migration de l'HTE, seront calculés.

Tableau 3.18 - Les rapports d'absorbances déterminés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact pendant 12 jours.

Bandes	Rapports d'absorbances	Attribution
743 cm^{-1}	A_{743} / A_{1426}	Migration du DOP
1100 cm^{-1}	A_{1100} / A_{1426}	Migration de l'HTE
1120 cm^{-1}	A_{1120} / A_{1426}	Migration du DOP
1461 cm^{-1}	A_{1461} / A_{1426}	Migration de l'HTE et du stéarate de Zinc
1580 cm^{-1}	A_{1580} / A_{1426}	Migration du DOP et du stéarate de calcium
1600 cm^{-1}	A_{1600} / A_{1426}	Migration du DOP
1725 cm^{-1}	A_{1729} / A_{1426}	Migration du DOP
1741 cm^{-1}	A_{1744} / A_{1426}	Migration de l'HTE

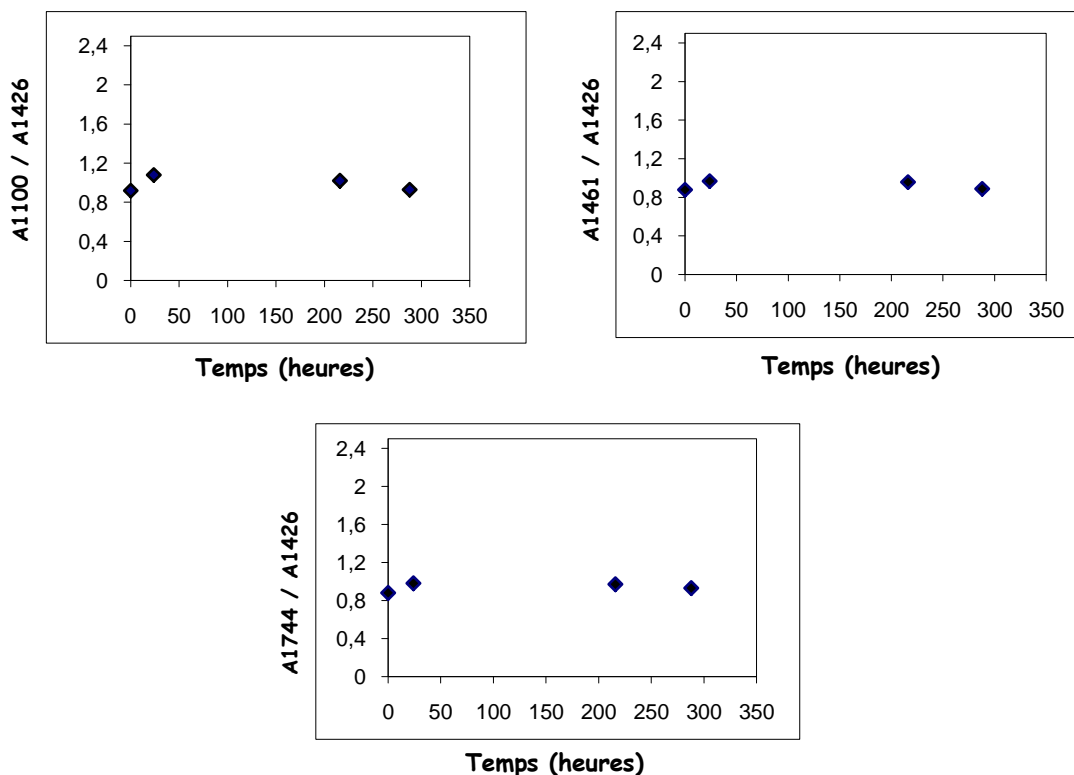


Figure 3.26 - Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact en heures avec l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation **F0** avec agitation.

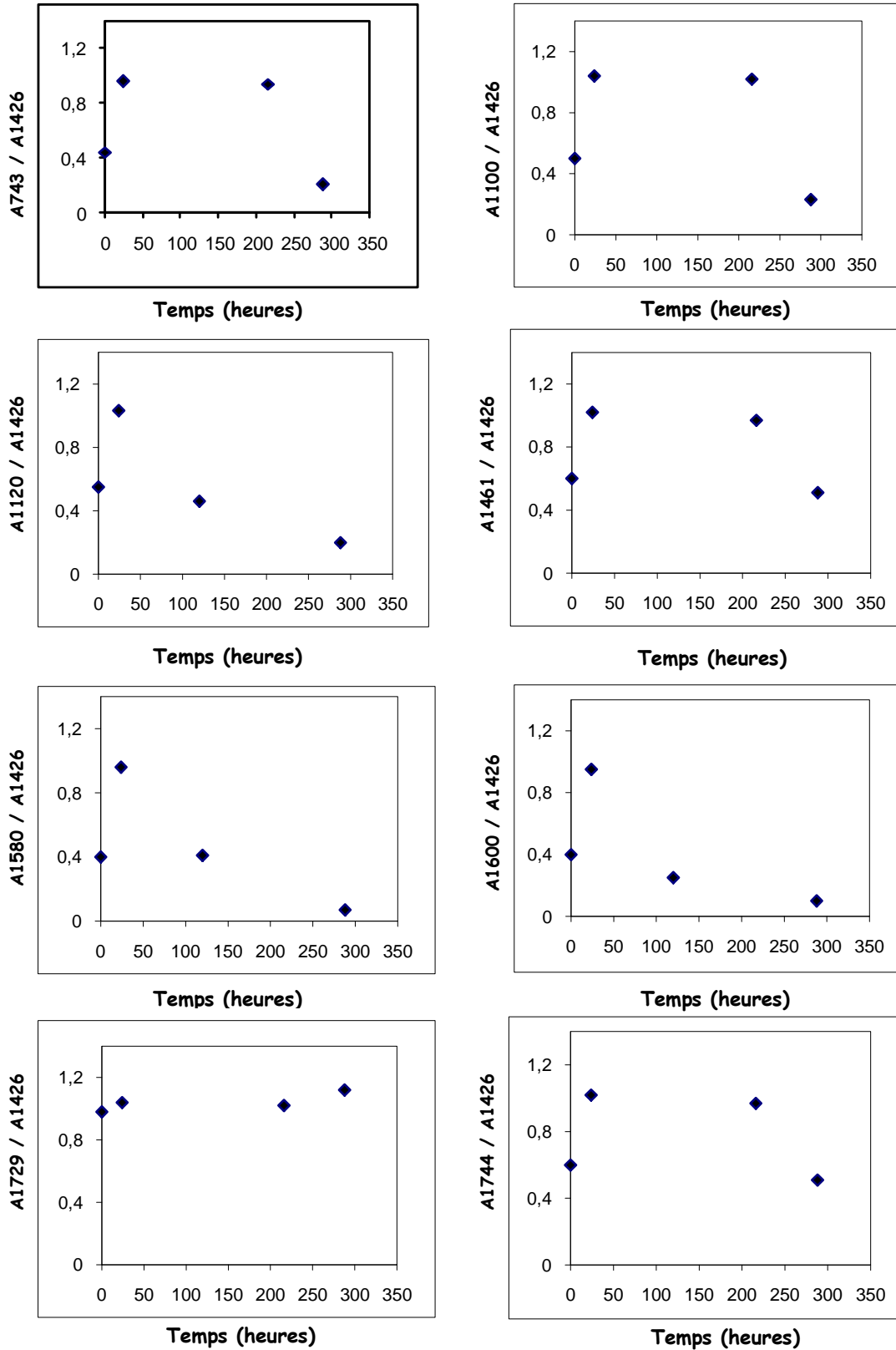


Figure 3.27 - Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact en heures avec l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F15 avec agitation.

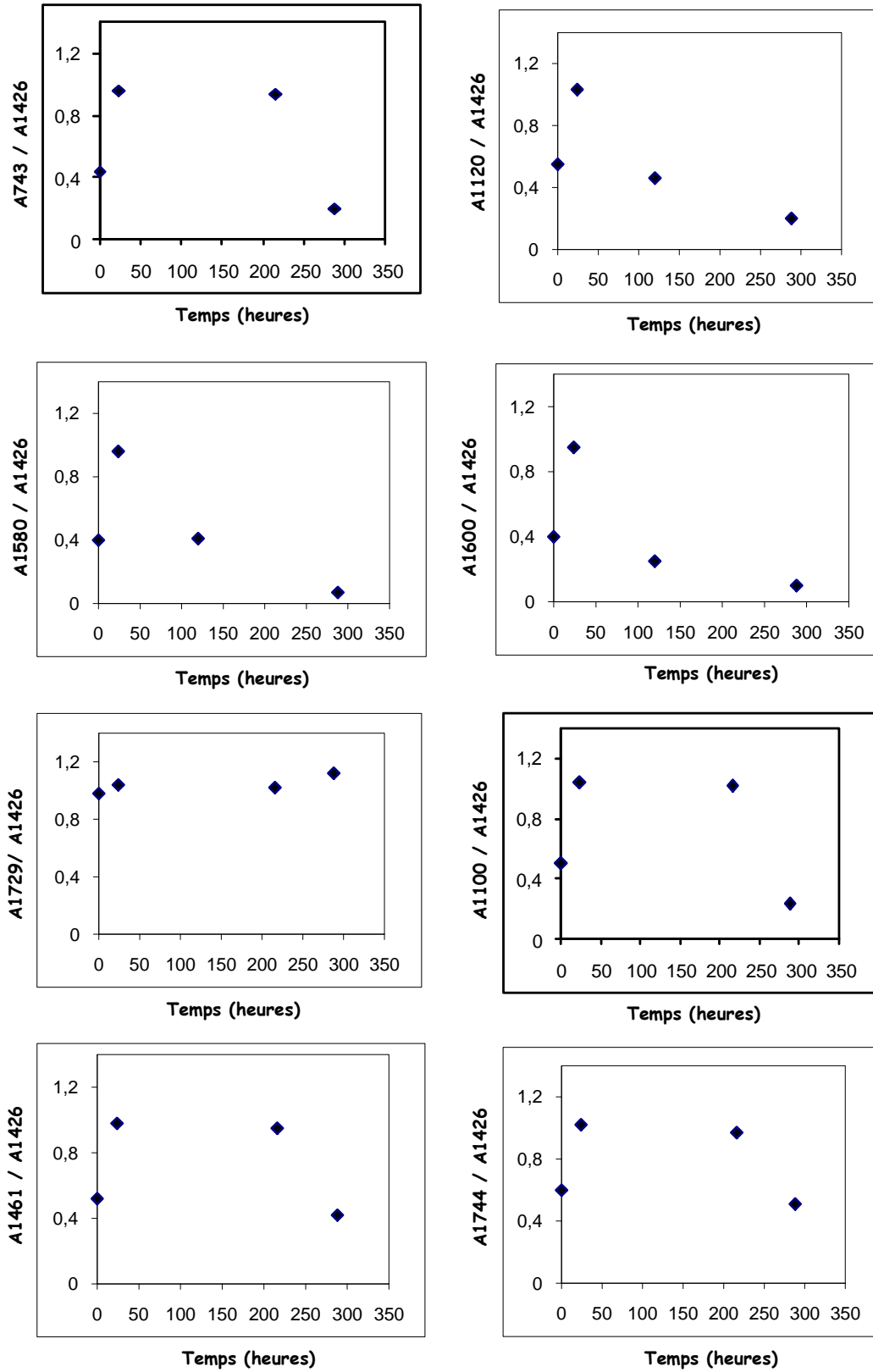


Figure 3.28 - Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact en heures avec l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F45 avec agitation.

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

Pénétration du liquide et migration de l'additif confirment que les pastilles comportent des pores comme l'ont montré les résultats obtenus par le MEB ; et l'approche quantitative de la migration des additifs et de la pénétration du liquide ne peut être réalisée que par l'analyse chromatographique.

3.5.5. Etude des interactions par déconvolution des deux bandes à 1744 cm⁻¹ pour le cas de l'HTE et à 1725 cm⁻¹ pour le cas du DOP

L'étude de la migration des deux additifs majoritaires utilisés dans notre formulation a été approfondie par le traitement de la bande d'absorption du groupement carbonyle qui se trouve être la plus intense pour les deux additifs étudiés (HTE, DOP) (figure 3.21), par déconvolution à l'aide du logiciel GRAMS 386 décrit en annexe B.2.

Les figures 3.29, 3.30, 3.31 et 3.32 illustrent le traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 et 1780 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE, du DOP et des échantillons des formulations F0, F45 à 40 °C et F0 à 70°C, dans le but de faire ressortir l'effet de la température, l'influence du % en DOP sur la migration de l'HTE et enfin la synergie entre la migration du DOP et de l'HTE simultanément ; le milieu simulateur choisi étant l'huile d'olive brute (HOB).

Les figures 3.29 et 3.30 illustrent, respectivement, le traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 et 1780 cm⁻¹ des spectres IRTF de la bande carbonyle de l'HTE localisée à 1744 cm⁻¹, de la bande carbonyle du DOP localisée à 1729 cm⁻¹ et celles des échantillons de la formulation F45 à différents temps de contact 0J, 1J, 5J et 12J avec l'HOB.

L'analyse est assez délicate du fait que les deux maxima d'absorption de l'HTE et du DOP localisés à 1744 cm⁻¹ et à 1725 cm⁻¹ respectivement se trouvent en même temps dans une zone comprise entre 1720 cm⁻¹ et 1780 cm⁻¹.

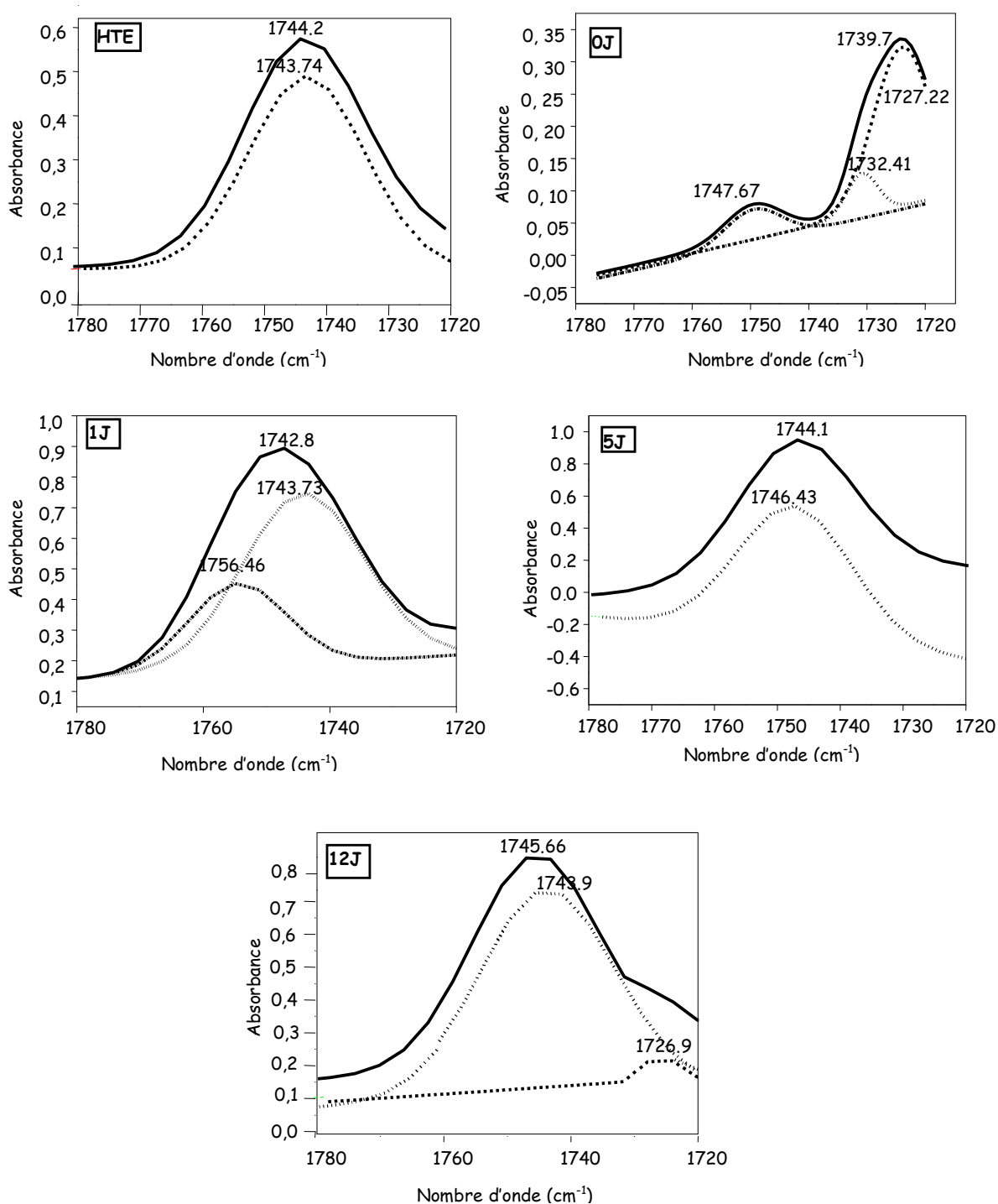


Figure 3.29 – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 - 1780 cm^{-1} des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons (F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute (HOB) avec agitation à 40°C, en fonction du temps de contact en jours (J).

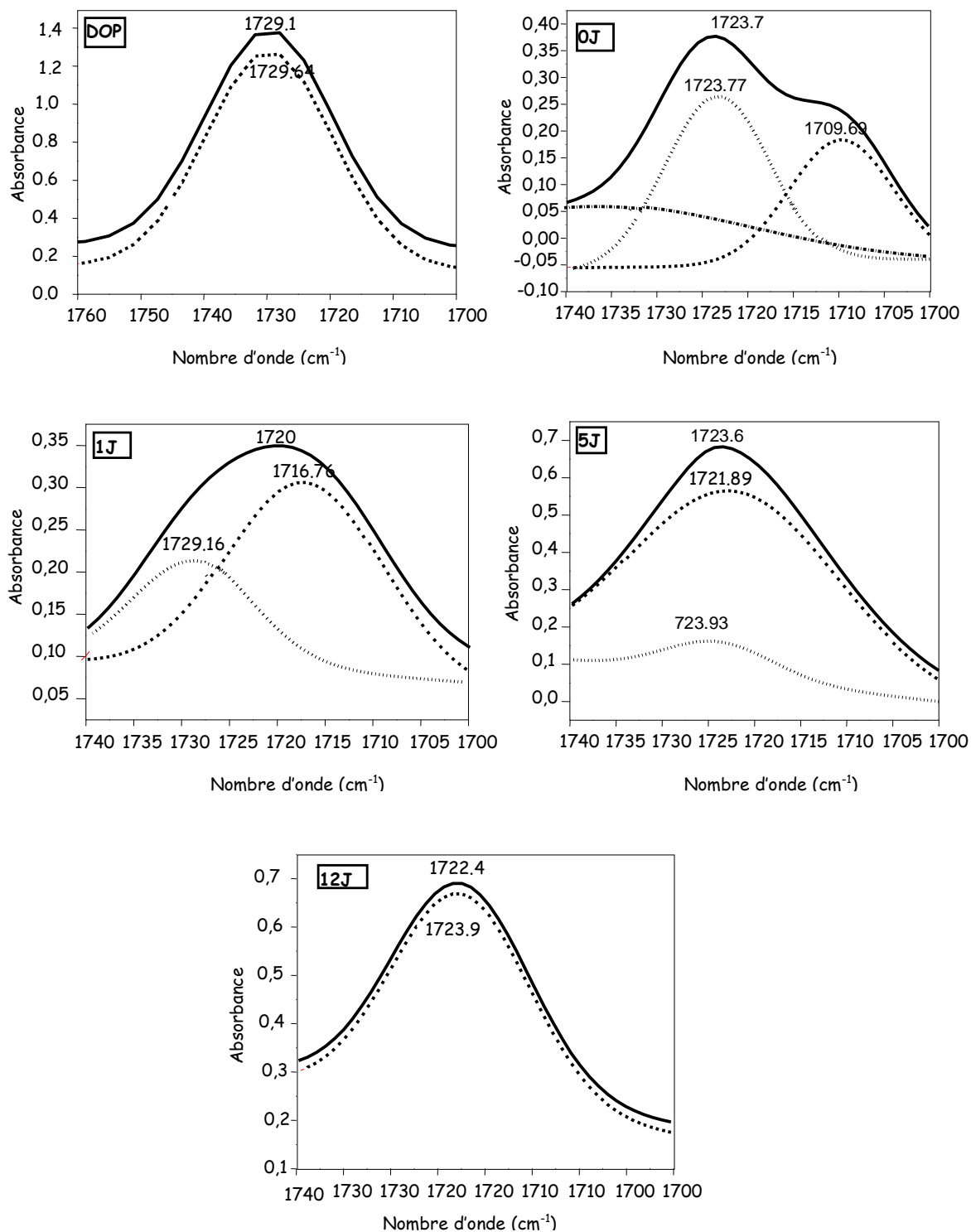


Figure 3.30 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1700 - 1740 cm⁻¹ des spectres IRTF du DOP et des échantillons (F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute (HOB) avec agitation à 40°C, en fonction du temps de contact en jours (J).

Toutefois le résultat de ces déconvolutions montre :

- Une variation d'allure des spectres de la formulation à 0J représentant le témoin et celles des autres formulations à 1J, 5J, et 12J de contact en fonction de la concentration de l'HTE et du DOP met en évidence le phénomène d'interaction entre ces deux additifs (HTE, DOP) et la pastille.

- Le déplacement du maximum d'absorption de la bande à $1747,67 \text{ cm}^{-1}$ du spectre témoin vers $1742,8 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon à 1J, vers $1744,1 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon à 5J et vers $1745,66 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon à 12J.

- Ainsi que le déplacement du maximum d'absorption de la bande à $1723,7 \text{ cm}^{-1}$ du spectre témoin vers $1720,0 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon à 1J, vers $1723,6 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon à 5J et vers $1722,4 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de l'échantillon à 12J.

3.5.5.1. Influence de la température sur la migration de l'HTE

La figure 3.31 représente le traitement par déconvolution de la bande carbonyle de l'HTE localisée à 1744 cm^{-1} et celles des échantillons de la formulation FO ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation à différentes températures (12 jours à 40°C) et (2heures à 70°C), ainsi que celle du témoin (0J).

L'analyse révèle ce qui suit :

- La déconvolution de la bande témoin (0J) à 1743 cm^{-1} , montre la présence de deux bandes localisées à $1707,6 \text{ cm}^{-1}$ et $1743,44 \text{ cm}^{-1}$, cette dernière se trouve être la plus intense.

- La déconvolution de la bande carbonyle à différentes températures (12 jours à 40°C) et (2heures à 70°C) a donné trois bandes avec des positions et des intensités variables.

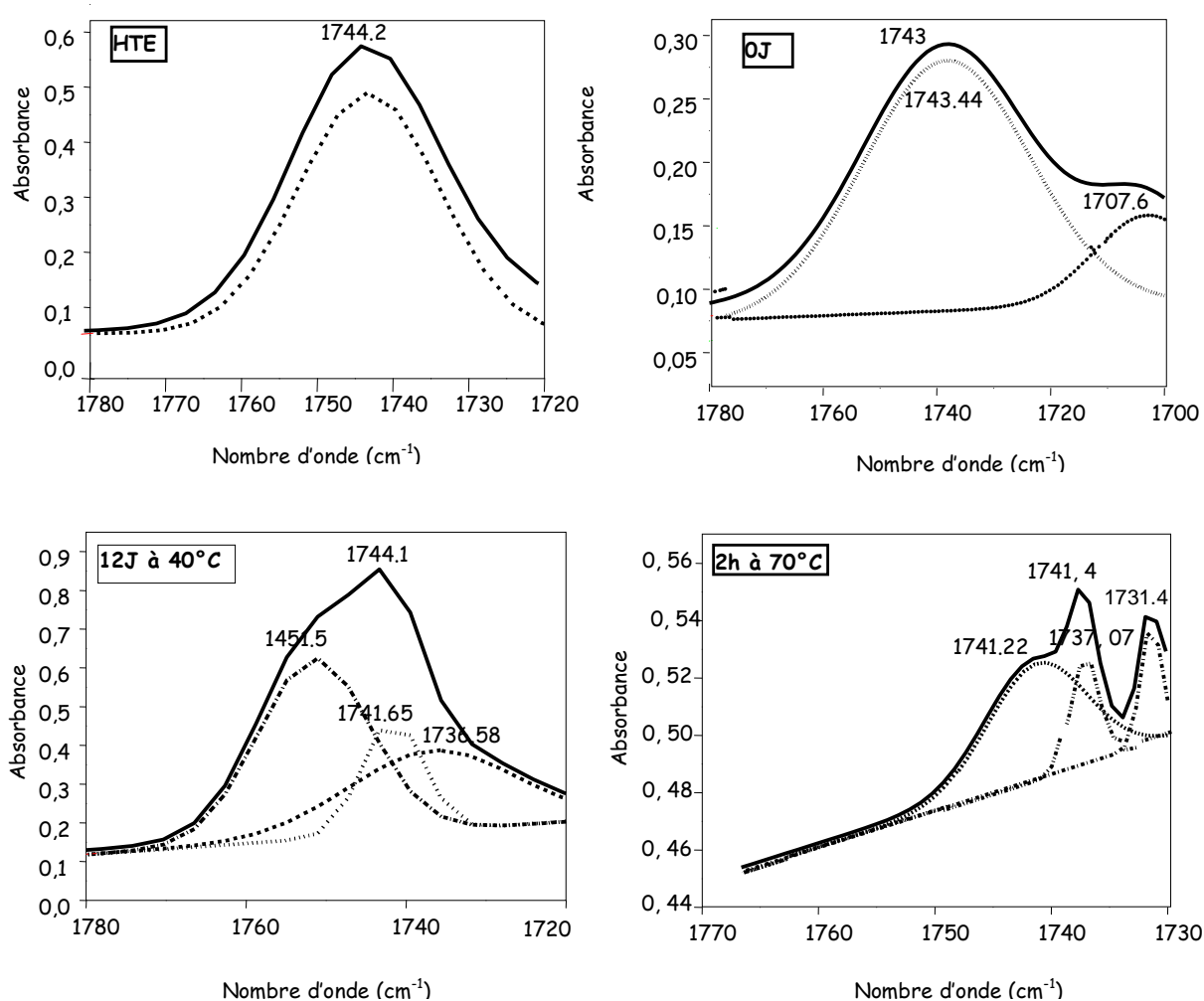


Figure 3.31 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 - 1780 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons (FO) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation (12 jours à 40°C) et (2heures à 70°C), ainsi que celle du témoin OJ en fonction du temps de contact en heures (h).

3.5.5.2. Influence de la concentration en DOP sur la migration de l'HTE

La figure 3.32 illustre l'influence de la concentration en DOP sur la migration de l'HTE représentée par la déconvolution de la bande carbonyle de l'HTE localisée à 1744 cm⁻¹, et celles des échantillons des deux formulations FO et F45 à différents temps de contact (OJ, 12J).

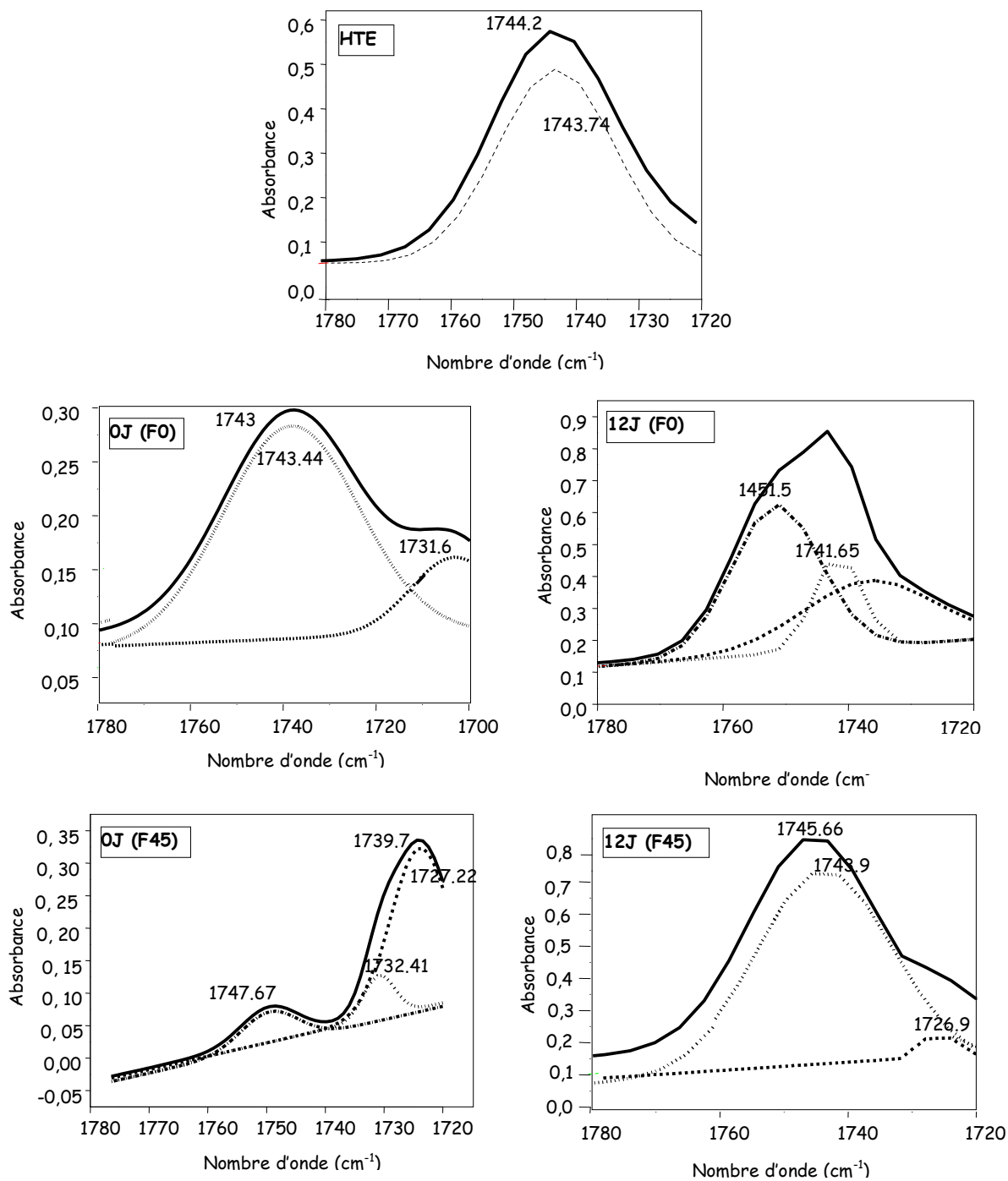


Figure 3.32 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1720 - 1780 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons (F0, F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation, pendant OJ et 12J en fonction du temps de contact en jours (J).

Il en ressort :

- A 0% en DOP, qui correspond à la formulation F0, la déconvolution de la bande témoin (OJ) révèle l'existence de deux bandes localisées à $1731,6 \text{ cm}^{-1}$, $1743,44 \text{ cm}^{-1}$, cette dernière est la plus intense.

- La déconvolution de la bande carbonyle du prélèvement à 12J montre la présence de 3 bandes localisées à $1736,58 \text{ cm}^{-1}$, $1741,65 \text{ cm}^{-1}$ et $1751,5 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense est localisée à $1751,5 \text{ cm}^{-1}$.

- A 45% en DOP qui correspond à la formulation F45, la déconvolution de la bande témoin (OJ) montre que cette dernière se compose de trois bandes localisées à $1727,22 \text{ cm}^{-1}$, $1732,41 \text{ cm}^{-1}$, et $1747,67 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense est localisée à $1727,22 \text{ cm}^{-1}$.

- La déconvolution de la bande carbonyle du prélèvement à 12J montre l'existence de deux bandes localisées à $1726,9 \text{ cm}^{-1}$, $1743,9 \text{ cm}^{-1}$. La bande localisée à $1743,9 \text{ cm}^{-1}$ étant la plus intense.

Une interprétation est délicate à avancer. Des interactions du types liaisons hydrogène pourraient avoir lieu et provoqueraient le déplacement des maximas d'adsorptions.

3.6. Application de la chromatographie en phase gazeuse à l'étude de la migration des additifs vers le milieu simulateur choisi

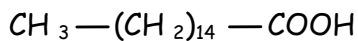
3.6.1. Application de la chromatographie en phase gazeuse à la caractérisation des additifs

L'HTE est un stabilisant particulièrement complexe puisqu'il est obtenu à partir de l'époxydation de l'huile de tournesol brute, qui est elle même un mélange de triglycéride de plusieurs acides gras, de plus cette dernière étant un produit d'origine naturelle, sa composition varie suivant sa provenance voire d'un lot à un autre.

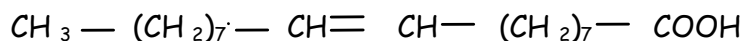
Ces triglycérides sont des triesters naturels d'acide gras du glycérol, tous les isomères de position étant possible.

Les structures des principaux esters de l'huile de tournesol représentant le profil de l'HTB (figure 3.33) déterminées par CPG, sont les suivantes :

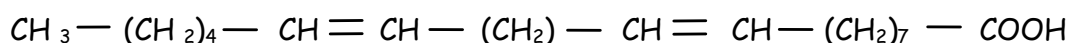
- ❖ Acide palmitique (P), C_{16} saturé.



- ❖ Acide oléique (O), C_{18} double liaison.



- ❖ Acide linoléique (L), C_{18} deux double liaison.



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

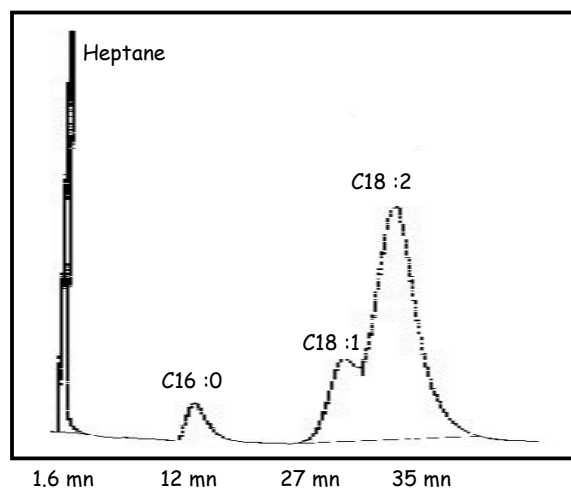


Figure 3.33 - Chromatogramme de l'huile de tournesol brute (HTB) avec temps de rétention du solvant et de chaque constituant de l'HTB.

Le tableau 3.19 précise la composition des différents acides gras constituant l'huile de tournesol d'après la norme algérienne [66,92].

On présentera dans ce qui suit (figures 3.34 et 3.35) les profils chromatographiques de l'HTE et du DOP afin de déterminer la composition chimique de chaque additif avec temps de rétention du solvant et des autres composés.

Tableau 3.19 - Composition moyenne des acides gras constituant l'huile de tournesol d'après la littérature [66,92].

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

Enfin, le profil du milieu simulateur utilisé qui est l'huile d'olive brute (HOB) a été aussi déterminé par CPG (figure 3.36) c'est une huile dont on doit identifier les acides gras.

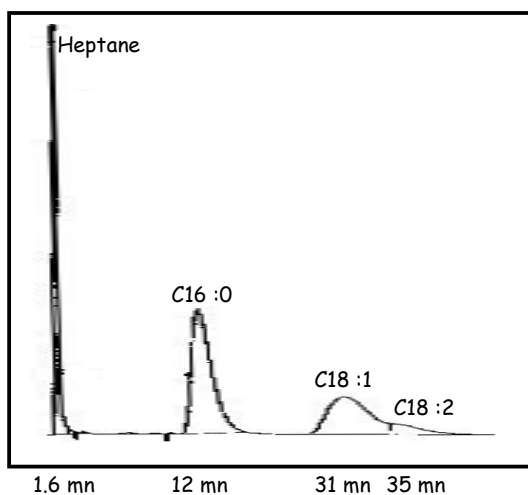


Figure 3.34 - Chromatogramme de l'huile de tournesol époxydée (HTE) avec temps de rétention du solvant et de chaque constituant de l'HTE.

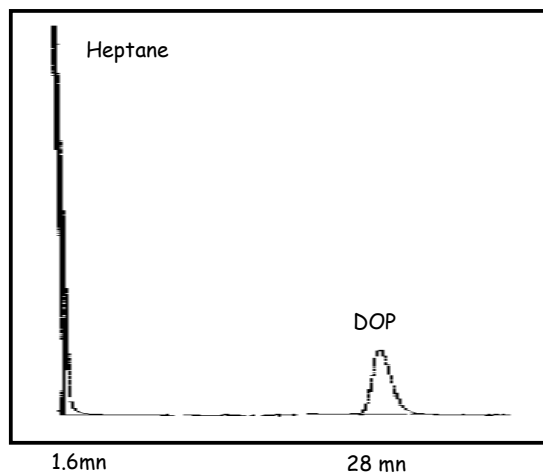


Figure 3.35 - Chromatogramme du di-octyl phthalate (DOP) avec temps de rétention du solvant et du (DOP).

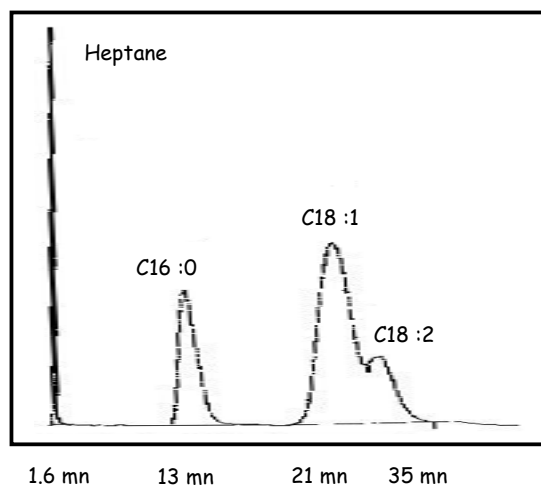


Figure 3.36 - Chromatogramme de l'huile d'olive brute (HOB) avec temps de rétention du solvant et de chaque constituant de l'HOB.

En comparant les figures 3.33 et 3.34 représentant les profils de l'HTB et de l'HTE respectivement, on remarque que l'effet de l'époxydation s'est manifesté surtout au niveau des acides gras comportant des doubles liaisons essentiellement ceux de C18 :1 et C18 :2. Le tableau 3.20 donne les compositions en acides gras de l'HTB et de l'HTE déterminées expérimentalement.

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

$$\% X = (\text{Aire } X \times 100) / (\text{aire totale}) \quad (3.1)$$

Tableau 3.20 - Comparaison des compositions en acides gras de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de tournesol brute déterminées expérimentalement.

Composition de l'huile de tournesol brute		Epoxydation →	Composition de l'huile de tournesol époxydée	
Acides Gras	Pourcentage		Pourcentage	
Acide Palmitique $C_{16:0}$	7,77 %		7,77 %	
Acide Oléique $C_{18:1}$	19,81 %		5,74 %	
Acide Linoléique $C_{18:2}$	71,44 %		1,98 %	

La figure 3.35 représentant le profil du DOP révèle l'existence d'un seul pic déterminé à 28 mn. Comme ce temps de rétention diffère de celui du triglycéride de l'huile d'olive (pour chaque acide gras le composant), la détermination de la concentration du DOP dans l'huile d'olive brute est donc très possible.

Les figures 3.33, 3.34 et 3.35 représentant les profils de l'HTB, l'HTE et l'HOB, respectivement, montrent l'existence de 3 pics d'acides gras de surfaces différentes pour chaque profil et présentent des temps de rétention très proches.

On remarque que toutes ces huiles (HTE, HTB et HOB) comportent des triglycérides communs. De ce fait, la séparation et donc le suivi de chaque acide gras sont très délicats si ce n'est impossible ; d'où la difficulté de quantifier la concentration de l'HTE migrée dans l'huile d'olive par CPG.

Donc, on peut conclure que l'HTE comme l'HOB contiennent, d'une part, les mêmes acides gras et, d'autre part, les acides gras ciblés (C18 :2) ont les mêmes temps de rétentions d'où la difficulté de les séparer pour remonter à la quantité de l'HTE migrée.

C'est pour cette raison que nous avons abandonné cette méthode de détermination de la migration de l'HTE.

Cette technique serait, en revanche, tout à fait adaptée à la détermination de la migration du DOP dans l'HOB.

Comme on l'a déjà montré dans la partie bibliographique, le stabilisant thermique (HTE) ainsi que le milieu simulateur d'aliment (HOB), ont le même profil chromatographique, donc leur séparation dans le but d'analyser la quantité de l'HTE migrée par CPG est pratiquement impossible. La détermination de la migration de l'HTE ainsi que celle du DOP dans l'acide acétique à 3% n'a rien donné avec les conditions utilisées, tous les chromatogrammes montrent la présence du pic du solvant seul (heptane).

C'est pourquoi cette étude de migration par CPG sera consacrée à la détermination de la quantité du DOP migrée du PVC vers l'huile d'olive brute après avoir subi une méthylation selon le protocole décrit au paragraphe précédent.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux facteurs susceptibles d'influencer la migration du plastifiant, à savoir : la température, l'agitation et la concentration initiale en DOP.

Le taux du liquide (milieu simulateur) pénétré dans les pastilles en PVC a été aussi déterminé.

3.6.2. Analyse du plastifiant (DOP) ayant diffusé dans le liquide ainsi que la pénétration du liquide dans les pastilles

3.6.2.1. Influence de l'agitation sur les transferts de matières

La figure 3.37 présente l'évolution de la masse du plastifiant (M_t), mesurée par CPG, ayant migré vers l'huile d'olive brute en fonction du temps ; la quantité du DOP migrée des pastilles vers l'huile d'olive brute a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_{éch} = C_{réf} \frac{A_{éch}}{A_{réf}} \quad (3.2)$$

$C_{éch}$: la concentration de l'échantillon à déterminer

$C_{réf}$: la concentration de l'échantillon de référence (étalon).

$A_{éch}$: l'aire du pic de l'échantillon

$A_{réf}$: l'aire du pic de l'échantillon de référence

Par contre, la figure 3.38 présente l'évolution de la masse du liquide pénétré dans les pastilles en PVC à travers les deux faces, cette dernière a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$M_{liq} = M_f - M_i + M_t \quad (3.3)$$

M_f: La masse finale de l'échantillon après immersion dans l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

M_i: La masse initiale de l'échantillon avant immersion dans l'huile d'olive brute.

M_t: La masse du DOP ayant migré au temps *t* dans le liquide déterminée par CPG.

L'observation de ces courbes montre qu'il s'est établi, dès l'immersion de la pastille de PVC, un double transfert de matière. En effet une perte de plastifiant est observée par la mesure de *M_t* couplée à une diffusion du milieu simulateur vers la masse du PVC.

Quelles que soient les conditions opératoires utilisées, la cinétique de migration du DOP (respectivement du liquide) présente une branche ascendante jusqu'à un certain temps critique qui dépend des conditions opératoires.

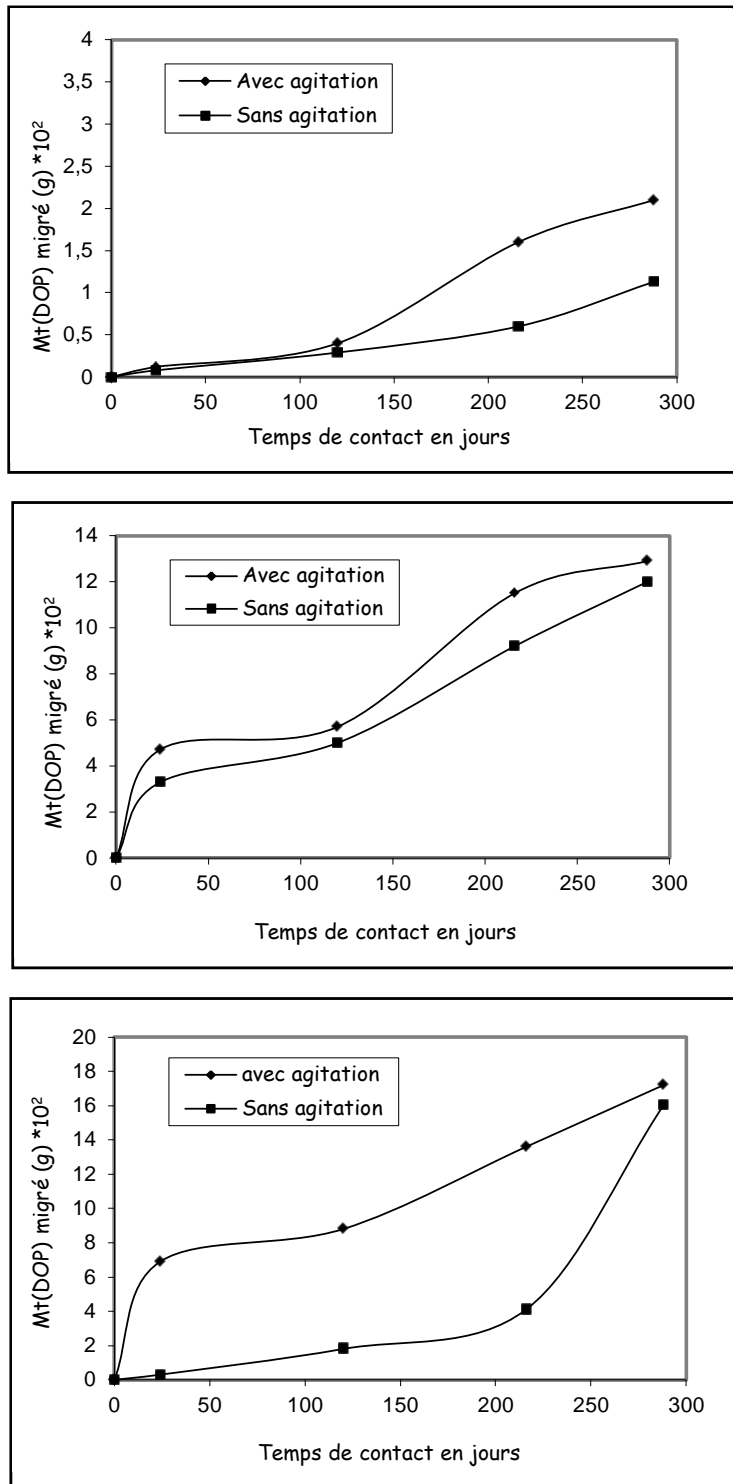


Figure 3.37- Influence de l'agitation sur le transfert du plastifiant, a : concentration initiale en plastifiant = 15%, b : concentration initiale en plastifiant = 30%, c : concentration initiale en plastifiant = 45%

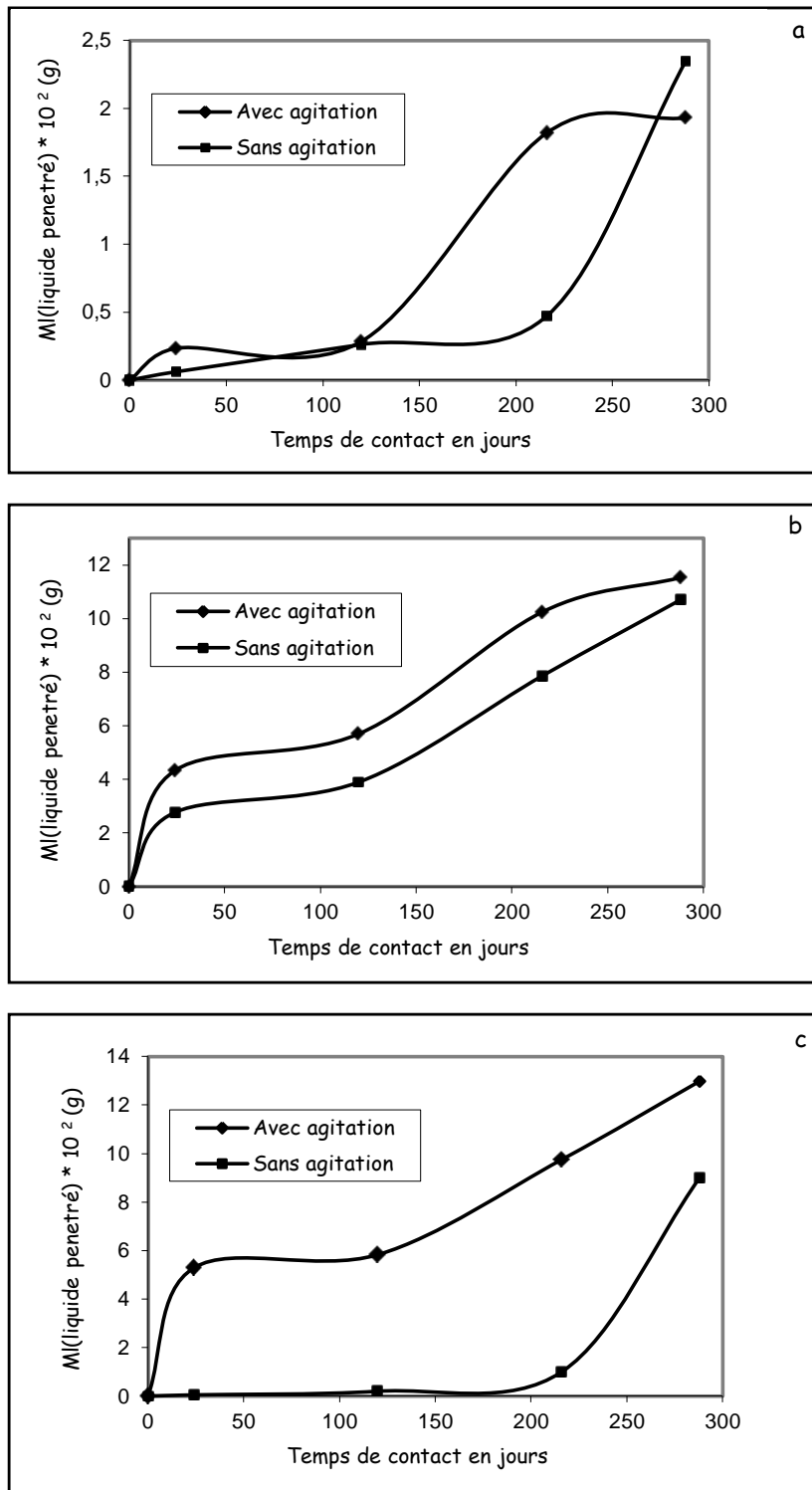


Figure 3.38 - Influence de l'agitation sur le transfert du liquide, a : concentration initiale en plastifiant = 15%, b : concentration initiale en plastifiant = 30%, c : concentration initiale en plastifiant = 45%

3.6.2.2. Influence de la température sur les transferts de matières

Afin d'essayer de mieux comprendre l'effet de la température sur le comportement des huiles vis-à-vis du PVC plastifié, nous nous sommes attelés à étudier les transferts à des températures différentes à savoir 20°C et 40°C.

Les figures 3.39 et 3.40 représentent respectivement l'effet de la température sur les quantités de plastifiant et de liquide ayant diffusé.

On remarque qu'à 40°C, les quantités du DOP et du liquide qui migrent sont bien plus importantes comparativement à celles obtenues à 20 °C. En effet, on peut noter que la cinétique d'augmentation est considérable pour les essais effectués à 40°C alors que pour la deuxième température, l'allure est plus aplaniée, le DOP sort d'autant plus vite que le liquide entre. Ce qui confirme les résultats de travaux antérieurs [41, 93,94]. A noter que cet effet est valable pour toutes les autres formulations utilisées.

La diffusion augmente sous l'action de la chaleur, en raison, sans doute, d'une plus grande mobilité des molécules diffusantes due à l'expansion du polymère et donc d'un écartement des chaînes macromoléculaires et de diminution de la résistance à l'interface liquide - PVC.

3.6.2.3. Influence de la concentration initiale sur les transferts de matières

La facilité de migration des plastifiants dans certaines catégories d'aliments est liée à leur grande *solubilité*, notamment dans les corps gras alimentaires et les produits aromatiques [75]. Si les plastifiants sont incorporés en quantités importantes, leur transfert est important dans le milieu simulateur [36,41,94,95]. Il peut entraîner la migration des autres additifs de la matière plastique.

Les expériences étant menées aux températures de 20°C et 40°C, avec et sans agitation, les concentrations initiales en DOP dans le PVC, sont de 15, 30 et 45% en poids.

Ainsi, nous avons observé que les quantités migrées du plastifiant (DOP) les plus élevées sont obtenues dans le cas du PVC le plus souple (F45).

Les résultats obtenus reproduits sur les figures 3.41 et 3.42 établissent clairement l'influence de la quantité de plastifiant sur le processus migratoire, ainsi la masse du plastifiant cédée au solvant et la quantité du liquide entrant sont d'autant plus importantes que le taux de plastification est élevé.

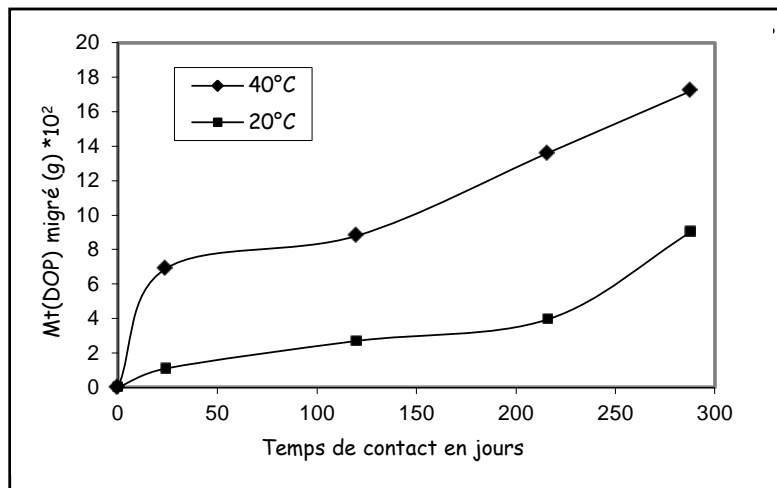
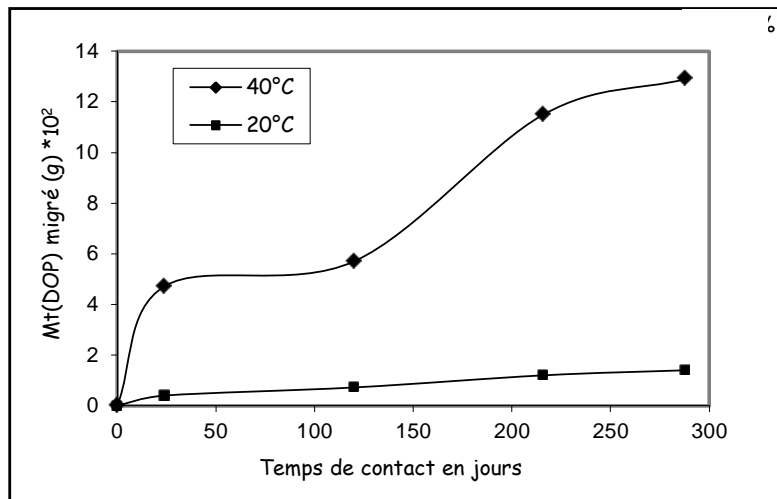
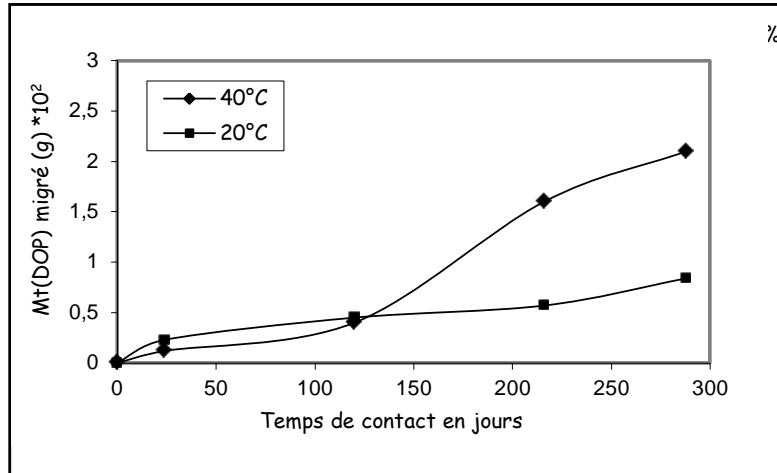


Figure 3.39 - Influence de la température sur le transfert du plastifiant vers l'huile d'olive brute (HOB) dans le cas des trois formulations considérées avec

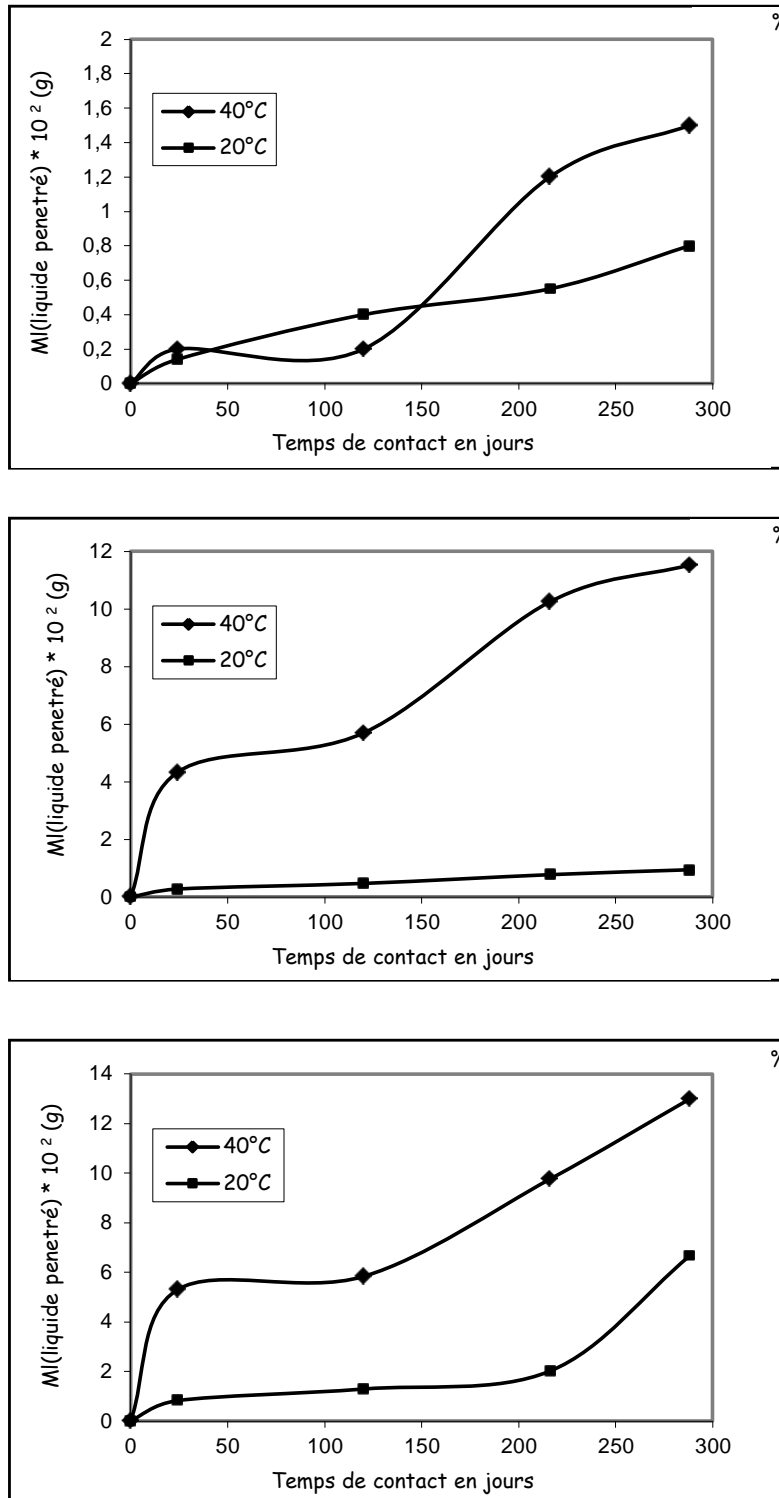


Figure 3.40 - Influence de la température sur le transfert du liquide vers les pastilles dans le cas des trois formulations considérées.

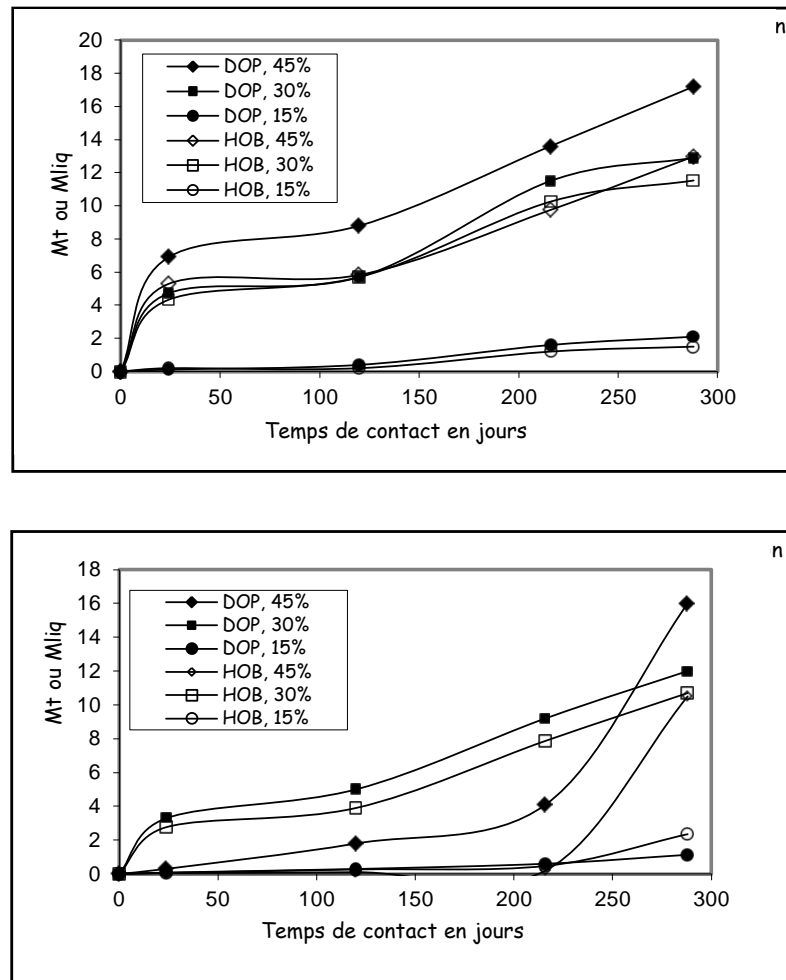


Figure 3.41 - Influence de la concentration initiale en DOP sur le transfert du plastifiant et du liquide avec et sans agitation à 40°C.

Cette migration est amplifiée par le fait que le gradient de concentration du DOP entre le solide et le liquide devient plus élevé. La théorie du *volume libre* [41] permet de donner une interprétation supplémentaire ; dans les matières plastiques, le volume libre se rapporte à l'existence d'espaces inoccupés, nécessaires au déplacement ; la théorie met en relief l'accroissement de la fraction du volume libre accompagnant une élévation du taux de plastification, cet accroissement conduit à une plus grande mobilité des segments des chaînes du polymère de même qu'à des coefficients de diffusion plus importants.

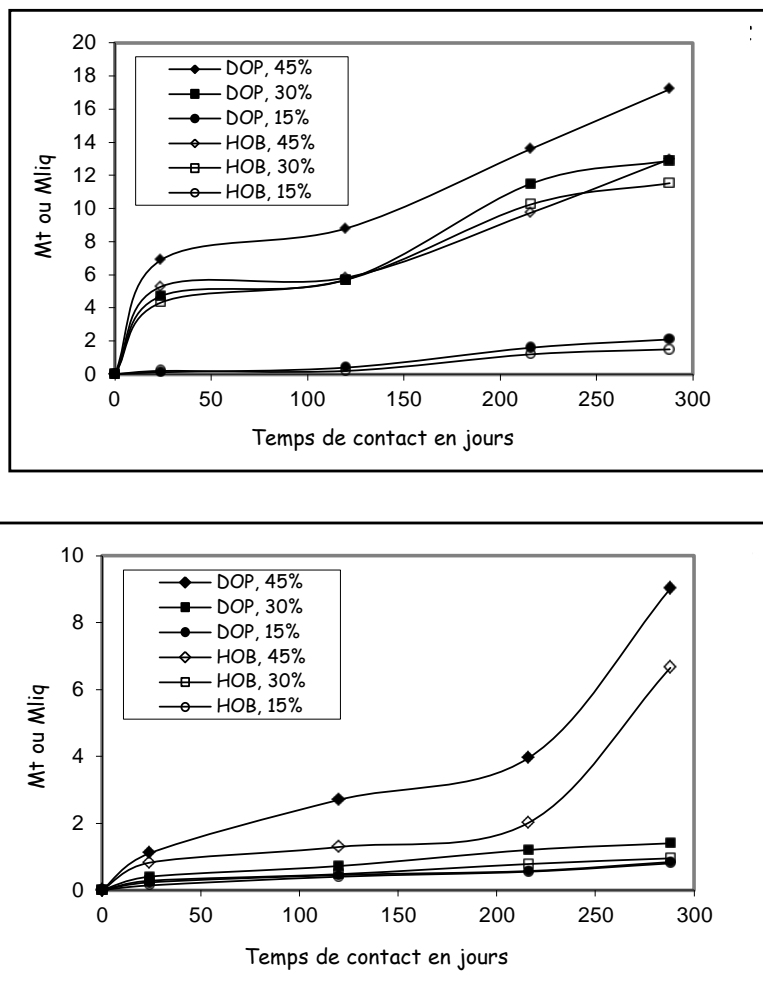


Figure 3.42- Influence de la concentration initiale en DOP sur le transfert du plastifiant et du liquide à des températures différentes (20°C et 40°C), avec agitation.

3.6.2.4. Evolution du rapport Mt/Ml en fonction du temps

Les figures 3.43 et 3.44 représentent chacune le rapport Mt/Ml du DOP ayant migré vers l'huile d'olive brute sur le liquide ayant diffusé vers la pastille en PVC, aux températures de 20°C et 40°C respectivement, pour les trois concentrations, l'agitation étant maintenue constante.

L'observation des figures 3.43 et 3.44 montre que le rapport des masses est supérieur à l'unité et donc le plastifiant sort du PVC en plus grandes quantités que le liquide à 20 °C et à 40 °C, sauf pour le cas de la formulation F15 lors de l'essai à 40°C où le rapport des masses est inférieur à l'unité, ce qui veut dire que la migration du DOP est inférieure à la quantité du liquide pénétré.

Les courbes montrent que le rapport Mt/Ml augmente jusqu'à une certaine valeur puis décroît, donc au départ, le DOP sort en grande quantité puis diminue tout en restant supérieur à la quantité du liquide simulateur.

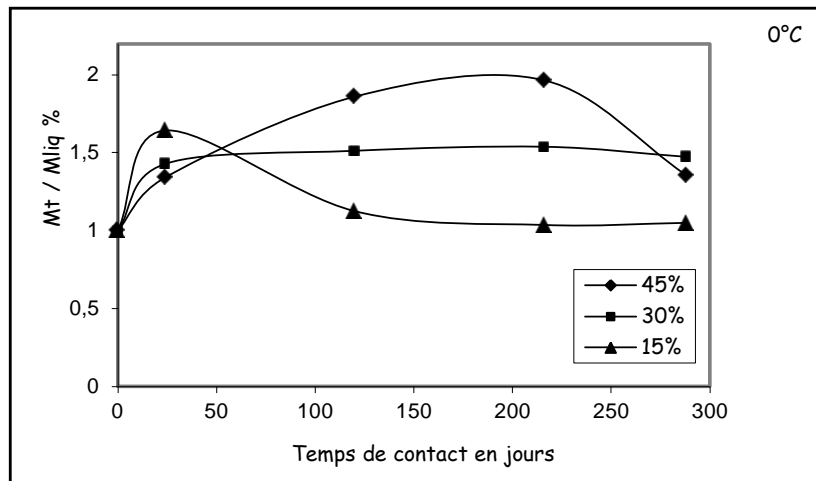


Figure 3.43 - Evolution du rapport Mt/Ml en fonction du temps pour l'huile d'olive brute à 20°C avec agitation.

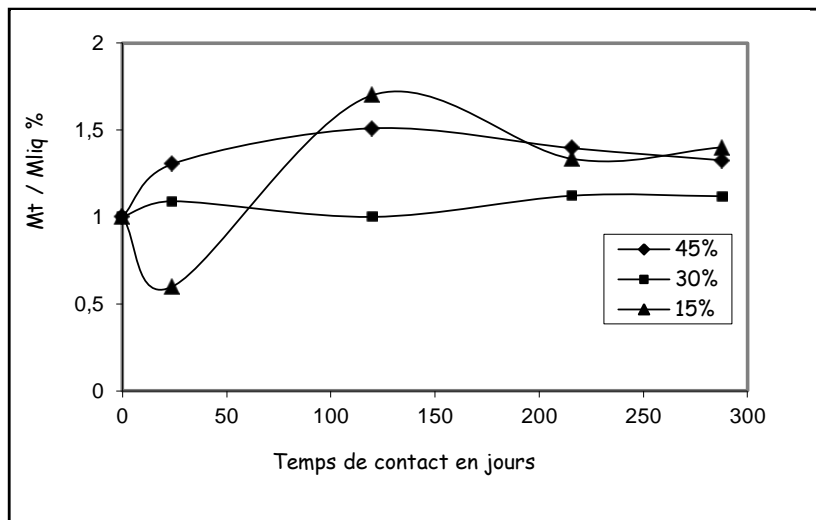
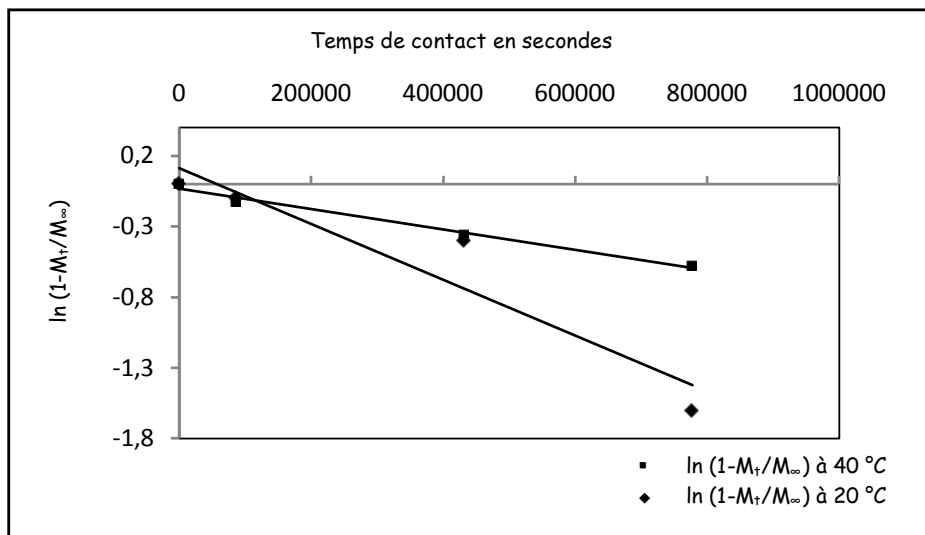


Figure 3.44 - Evolution du rapport Mt/Ml en fonction du temps pour l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.

3.6.2.5. Détermination des coefficients de diffusion du DOP

Le coefficient de diffusion est déterminé d'après le principe de calcul décrit en annexe. Les figures 3.45 et 3.46 illustrent à titre d'exemple les variations, en fonction du temps, de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ et $(1-M_t/M_\infty)$ obtenues pour les essais de migration avec agitation soumis aux deux températures 20°C et 40°C dans l'huile d'olive brute avec les éprouvettes F45. Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi déduits graphiquement à partir des pentes P des courbes représentatives de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ sont données dans le tableau 3.21. Les calculs ont été faits à l'aide du logiciel Excel.



#

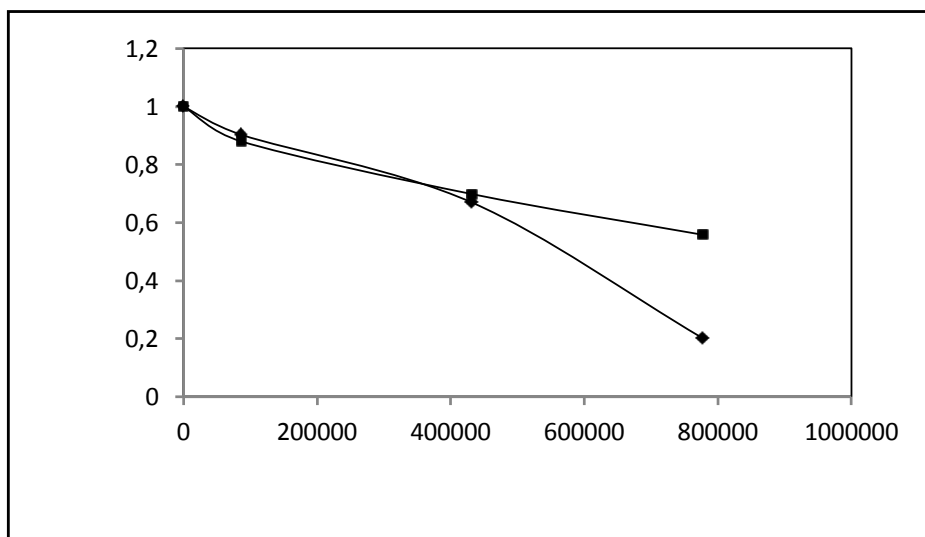


Figure 3.46 - Variation de $1 - M_t/M_\infty$ en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute avec les éprouvettes F45 avec agitation.

Tableau 3.21 - Les valeurs des coefficients de diffusion du DOP

Huile d'olive		T = 20°C		T = 40°C	
Formulation étudiée		agitation	Sans agitation	agitation	Sans agitation
F15	$D_L \cdot 10^9 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	0,931	-	2,59	1,553
F30	$D_L \cdot 10^9 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	2,405	-	3,106	2,072
F45	$D_L \cdot 10^9 \text{ (cm}^2/\text{s)}$	3,10	0,248	4,293	3,626

L'observation du tableau 3.21, montre que les valeurs des coefficients de diffusions D_L des différentes formulations étudiées à 20°C et à 40°C augmentent avec la concentration du plastifiant et avec la température. Les valeurs de D_L déterminés au cours des essais avec agitation sont relativement élevées en les comparant aux valeurs des D_L déterminées lors des essais sans agitation, mais tout en étant du même ordre.

3.6.2.6. Comparaison avec les travaux publiés

Il est très délicat de comparer les travaux issus de laboratoires différents, le nombre de paramètres, variant d'un essai à un autre, étant très important. Nous avons, néanmoins cherché à confirmer nos résultats en les comparant à ceux de différents auteurs. Le tableau 3.22 rassemble quelques valeurs fournies par la littérature [37, 41,96].

Par comparaison avec nos résultats, les coefficients de diffusion obtenus par ORIOL [37] sont les plus faibles, bien que, il a été démontré que les solvants organiques ont un potentiel d'extraction supérieur à celui des huiles de table [97]. Cette faible valeur peut être due à la température utilisée (67 °C), à la structure chimique du plastifiant et à sa masse moléculaire qui sont différentes de celles du DEHP et du DOP.

Par contre, les valeurs des coefficients de diffusion déterminées par LAOUFI [41] et celles obtenues dans le cas de notre étude semblent être du même ordre de grandeur ($10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$).

En comparant les coefficients de diffusion que nous avons calculés à 40°C ($4,33 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) à ceux obtenus par LAOUFI ($1,05 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) et par MESSADI ($2,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) à cette même température, il ressort que l'éthanol pur est un extracteur plus puissant que les huiles végétales.

Tableau 3.22 - Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par quelques références de la littérature

Auteurs [références]	Notre travail (tab.30)	Laoufi [41]	Oriol [37]	Messadi et coll. [85]
Plastifiant Nature (%)	DOP 45	DEHP 40	DEHA 16	DEHP 38
Simulant	Huile d'olive	Huile de tournesol	Isooctane	Ethanol pur
Coefficient de diffusion (cm^2/s) D_L	$3,10 \cdot 10^{-9}$ à 20°C $4,29 \cdot 10^{-9}$ à 40°C	$2,05 \cdot 10^{-9}$ à 20°C $1,05 \cdot 10^{-9}$ à 40°C	$4,9 \cdot 10^{-11}$ à 50°C $17,0 \cdot 10^{-11}$ à 67°C	$1,0 \cdot 10^{-8}$ à 30°C $2,7 \cdot 10^{-8}$ à 45°C $4,7 \cdot 10^{-8}$ à 55°C

3.7. Application de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à l'étude de la migration des additifs vers le milieu simulateur choisi

L'analyse directe de l'HTE migrée dans l'huile d'olive brute est très difficile du fait qu'elles présentent l'une comme l'autre les mêmes acides gras avec le même temps de rétention pour le C_{18} , donc leur séparation par CPG après méthylation est très délicate, par contre le chromatogramme du DOP ne présente qu'un seul pic à 28 mn ; ce qui facilite la détection de la migration de ce dernier dans l'huile d'olive brute après méthylation.

La CG/SM a été utilisée donc dans le but de suivre l'évolution de la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC qui ont séjourné dans l'huile d'olive pendant 12 jours, d'une part, et comparer les résultats de migration du DOP obtenus par cette méthode avec ceux obtenus par la CPG, d'autre part.

L'influence de la température, de la concentration initiale en DOP de l'agitation, de la nature du milieu simulateur d'aliment ainsi que le temps de contact a été considérée.

Les figures 3.47 et 3.48 représentent, respectivement, les spectres de masse de l'HTE et du DOP.

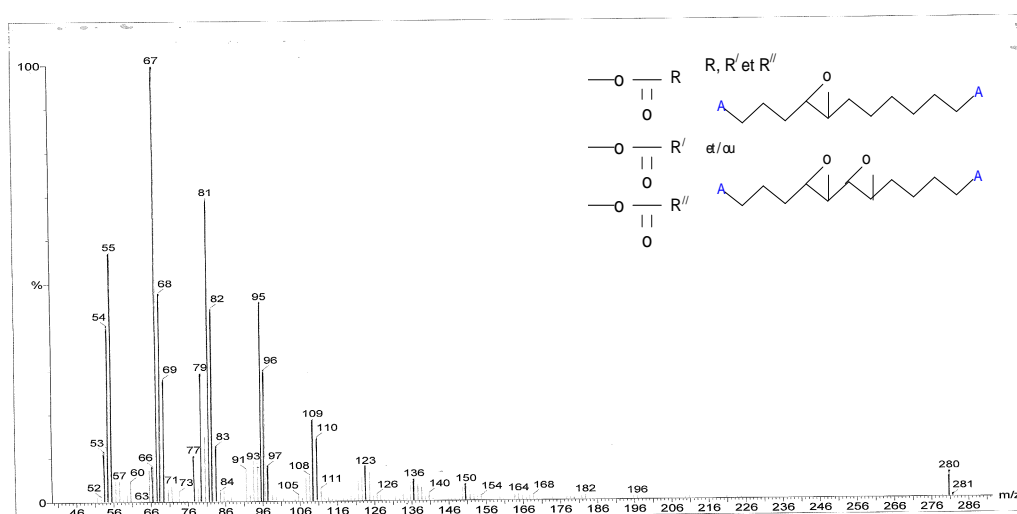


Figure 3.47 - Spectre de masse de l'ester méthylique de l'acide cis-trans 9,12 octadécadiénoïque de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

La figure 3.47 représente le spectre de l'acide cis-trans 9,12 octadécadiénoïque de l'huile de tournesol époxydée. On remarque que ce dernier est dominé par des ions de faible masse produits par rupture (réarrangement de Mac Lafferty) à partir du groupement ester et l'ion moléculaire apparaît à $M/Z = 280$ [98]. Les doubles liaisons sont localisées par des intervalles de 26 unités de masse (C_2H_2), ce qui correspond au fractionnement des liaisons $C-C$ de chaque côté de la double liaison [84, 98, 99].

Ainsi l'intervalle de 26 unités de masse M/Z 150 et 124 est dû à la présence d'une double liaison en position C_{11} sur la chaîne aliphatique, alors que les fragments de masse M/Z 110 et 84 permettent de situer la seconde double liaison en position C_8 de la chaîne.

Enfin, il est toujours intéressant de rappeler qu'il est très difficile de doser ou même d'identifier les acides gras à partir d'une matrice lipidique complexe comme les triglycérides. C'est pourquoi on a étudié la migration à partir du polymère.

La figure 3.48 représente le spectre de masse du di-octyl phtalate (DOP). Tous les phtalates à l'exception du diméthylphtalate ont un intense pic principal caractéristique à $M/Z = 149$ [87]. Le pic de l'ion moléculaire des composés phtalates à longues chaînes aliphatique est habituellement faible et n'est pas toujours présent dans le spectre de masse, par contre les fragments (MR^+) et $(MOR)^+(R\text{-alkyl})$ peuvent être une seconde forme d'identification.

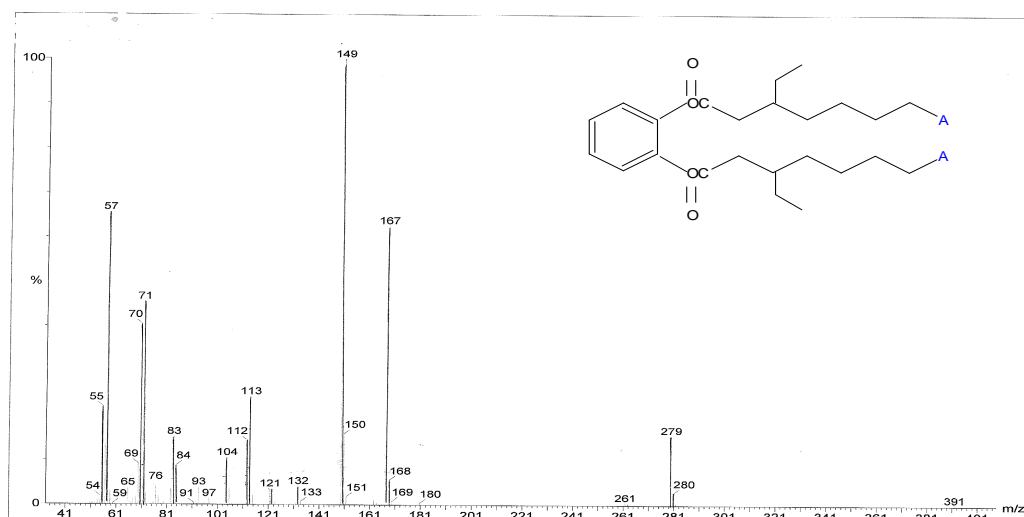


Figure 3.48 - Spectre de masse du di-octyl phtalate

3.7.1. Etude de la migration de l'HTE

3.7.1.1. Influence de la concentration initiale en plastifiant sur la migration de l'HTE

Plusieurs auteurs [96,100] s'accordent à dire que la concentration initiale du polymère en plastifiant joue un rôle important dans l'évolution des cinétiques de migration des additifs ; Cette étude est basée sur le suivi de la variation du taux de migration et de la concentration de l'huile de tournesol époxydée (HTE) migrée à partir des pastilles en PVC à différentes concentrations en plastifiant (DOP) en fonction du temps de contact ; ce taux est calculé à partir de la relation suivante :

$$Taux = \frac{m(HTE)_t}{m(PVC)_{t_0}} * 100 \quad (3.4)$$

$m(HTE)_t$: La masse de l'HTE migrée au temps t

$m(HTE)_{t_0}$: La masse de PVC initiale.

La figure 3.49 représente l'effet de la concentration initiale en DOP sur le taux de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40 °C avec agitation. Le comportement migratoire de l'HTE dépend de manière évidente de la concentration initiale du plastifiant (DOP) ; sa migration atteint rapidement un équilibre aux environs de 40 % migrés en absence du DOP et approche plus ou moins lentement de 8% en présence de 15% de DOP. Par contre ; en présence de 30% et 45% de DOP, sa migration semble se poursuivre lentement, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

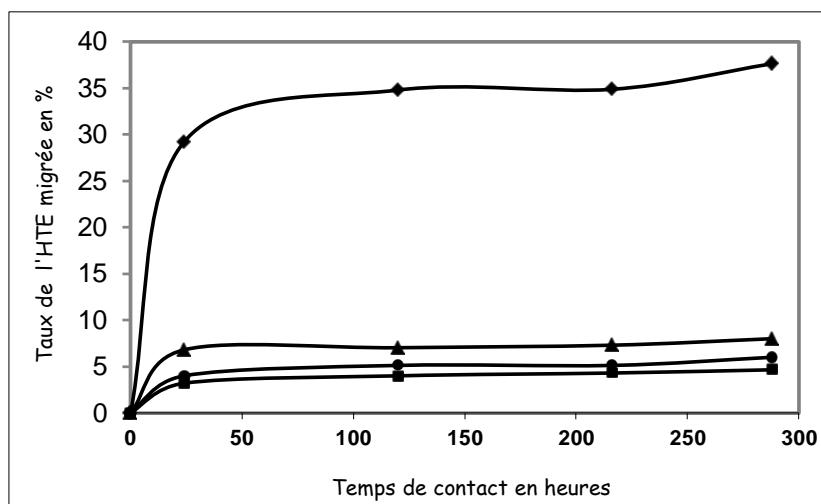


Figure 3.49 - L'effet de la concentration initiale en DOP sur le taux de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, a : 0% DOP ; b : 15% DOP ; c : 30% DOP ; d : 45% DOP.

Ces observations s'expliquent par la présence simultanée des deux additifs (DOP et HTE) dans les pastilles du PVC ; ce qui favorise la migration de l'un par rapport à l'autre ; en effet, plus la concentration initiale du DOP augmente dans le PVC plus le taux migré de l'HTE diminue.

Pour comprendre ce phénomène, on a comparé les quantités migrées de l'HTE et du DOP simultanément pour chaque formule utilisée, ensuite on a comparé leur vitesse de migration.

Les figures 3.50 à 3.53 montrent clairement l'influence de la présence du DOP sur la migration de l'HTE.

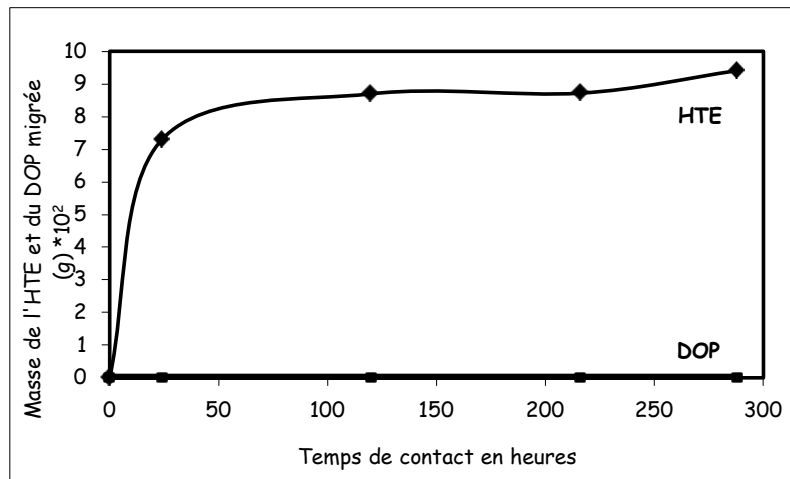


Figure 3.50 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).

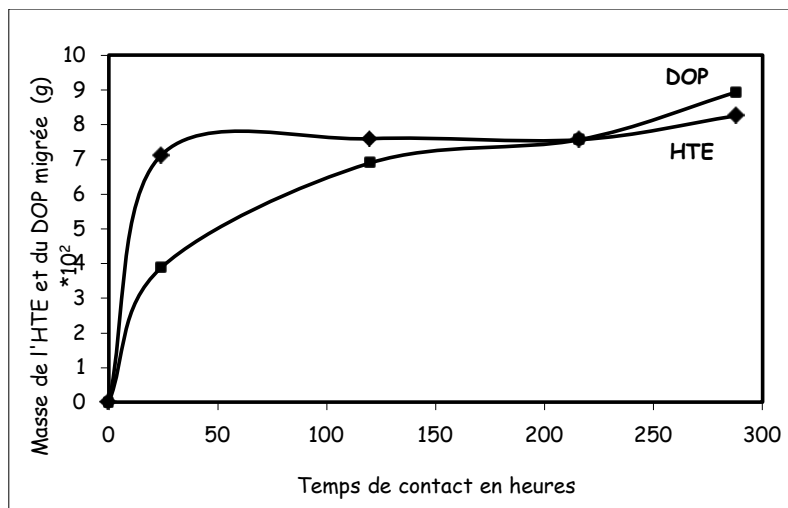


Figure 3.51 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 15% DOP (F15).

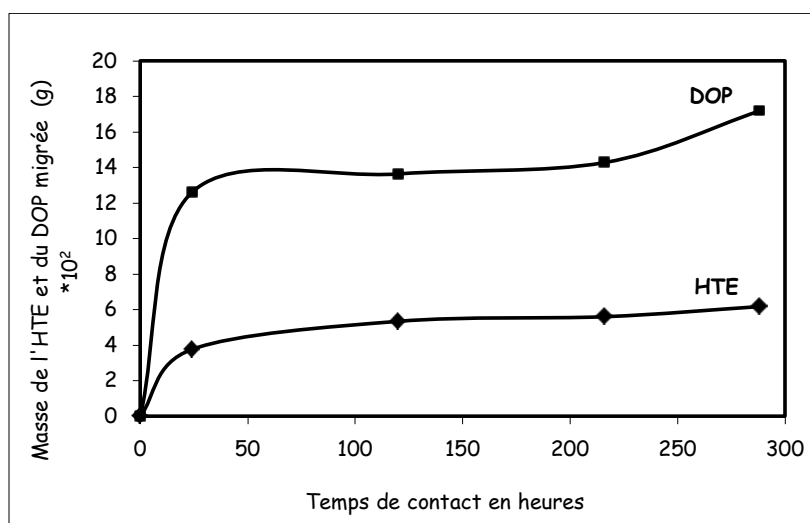


Figure 3.52 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 30% DOP (F30).

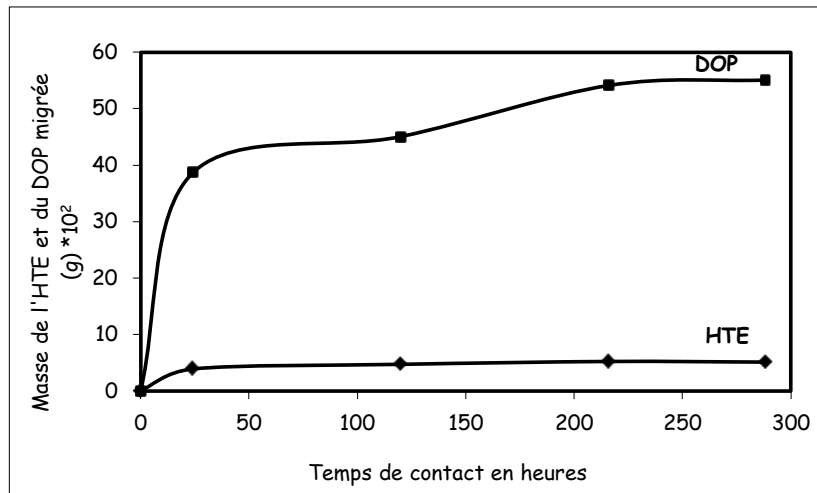


Figure 3.53 - Effet de la présence du DOP sur la quantité migrée de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45).

Il apparait très nettement que la présence simultanée de ces deux additifs dans une même formulation augmente la migration du DOP au détriment de celle de l'HTE. Ceci s'explique par la différence que présente leur vitesse de migration ; celle du DOP étant largement supérieure comme le montrent les figures 3.54, 3.55, 3.56, et 3.57 représentant l'influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation dans le cas des quatre formulations utilisées qui sont 0% DOP (F0), 15% DOP (F15), 30% DOP (F30) et 45% DOP (F45).

Aussi l'affinité des deux additifs étudiés par rapport à la phase stationnaire diffère.

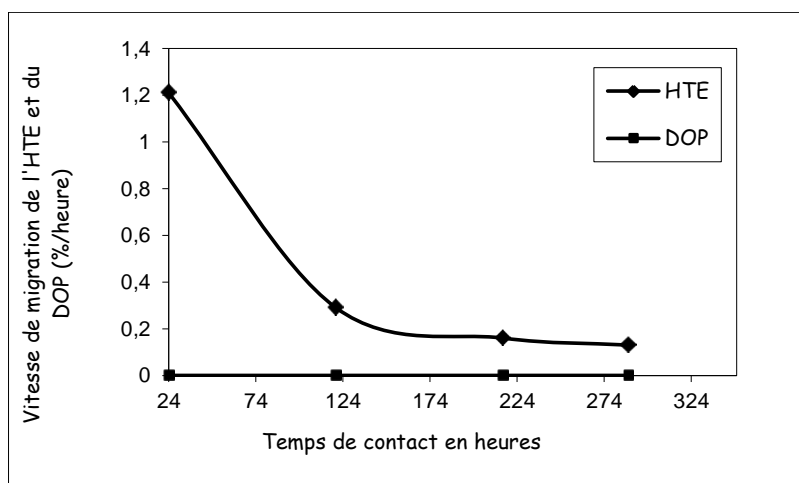


Figure 3.54 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).

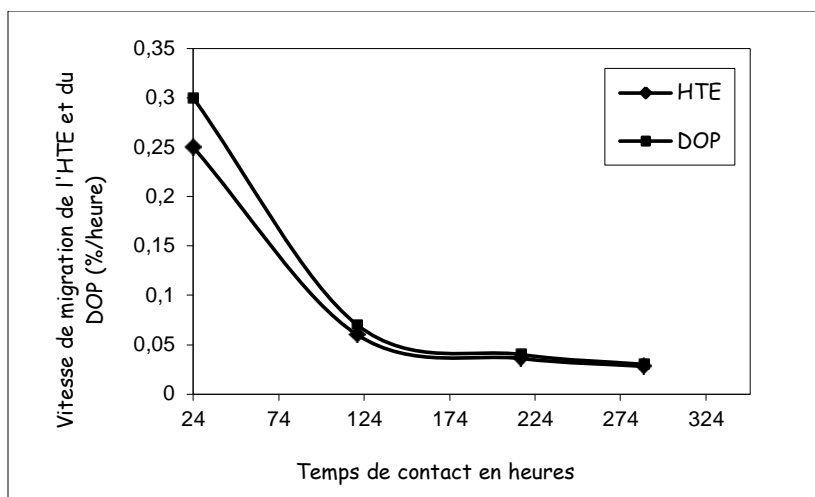


Figure 3.55 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 15% DOP (F15).

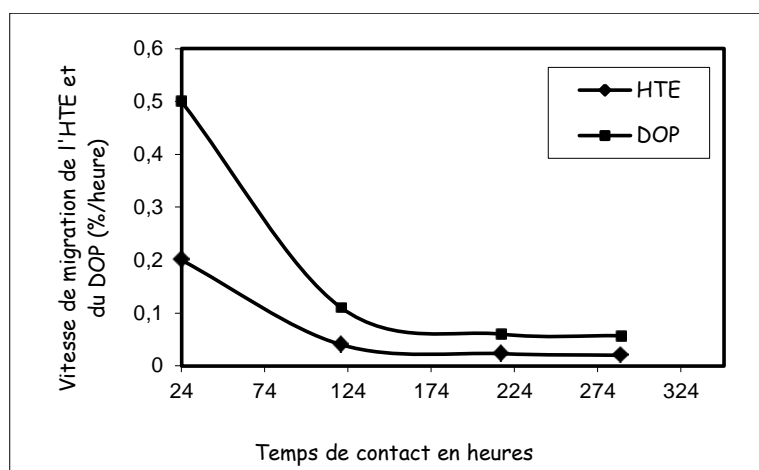


Figure 3.56 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 30% DOP (F30).

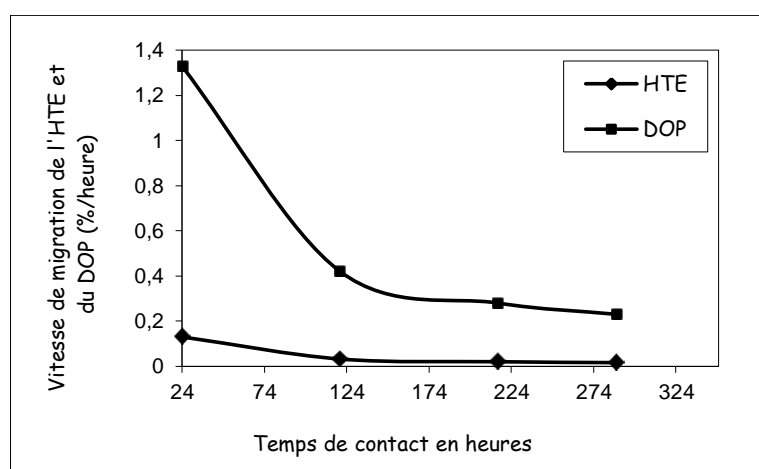


Figure 3.57 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45).

Finalement, il apparait que la mise en présence de deux additifs profite, en terme de migration, à celui qui a la plus grande vitesse de migration au détriment du second.

La figure 3.58 montre clairement l'influence de la concentration du DOP sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation ; en effet on remarque que la valeur du % de migration de l'HTE la plus élevée est obtenue dans le cas de la formulation rigide (0% en DOP) et que plus la formulation est plastifiée, plus le taux de migration de l'HTE diminue, ce dernier passe de 37,64 % dans la formulation rigide (0% DOP) vers 4,65 % dans la formulation la plus plastifiée (45% DOP).

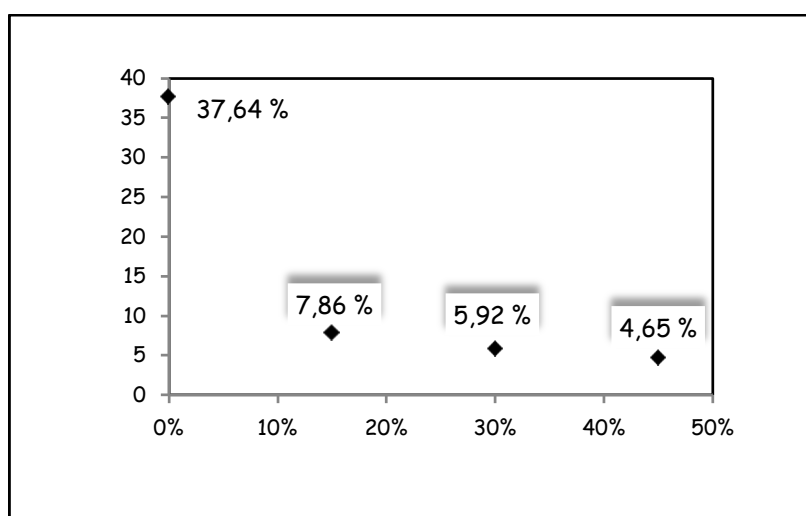


Figure 3.58 - Influence de la concentration du DOP présent dans le film en PVC sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.

Finalement on est arrivé à confirmer la constatation faite par différents auteurs [36, 41, 98,99] : la migration est amplifiée par les concentrations initiales élevées en plastifiants.

3.7.1.2. *Influence de la température sur la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC*

Vu que l'HTE a migré en quantités importantes dans le cas de la formulation rigide (FO) et en quantités moindres, en présence du DOP, c'est pour cette raison que l'étude de l'influence de la température sur la migration de l'HTE s'est résumée à deux formulations (FO et F45).

Les figures 3.59 et 3.60 représentent l'effet de la température sur le taux de migration de l'HTE dans l'huile d'olive, avec agitation, dans le cas des formulations à 0% (F0) et à 45% (F45) respectivement.

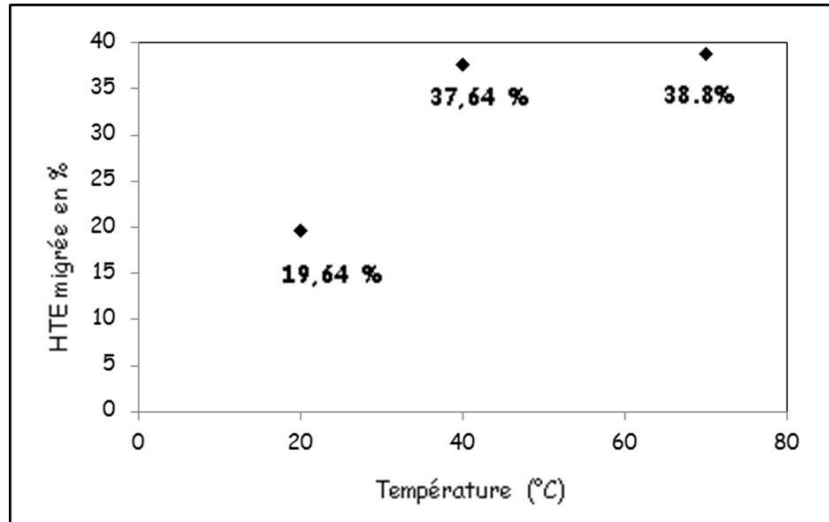


Figure 3.59 - Influence de la température sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).

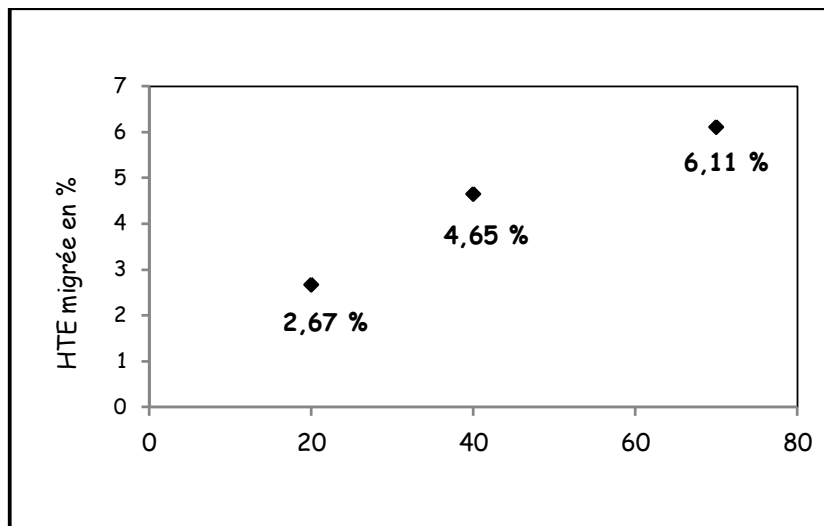


Figure 3.60 - Influence de la température sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% en DOP (F45).

Il apparait clairement, d'après ces deux figures 3.59 et 3.60, que l'élévation de la température de 20°C à 70°C accélère la migration du stabilisant thermique (HTE). En effet, le taux de l'HTE migré a augmenté de façon très significative ; l'augmentation de la température favorise la mobilité du stabilisant qui désorbe plus facilement du film de

PVC dans le milieu environnant, ce phénomène a déjà été observé, entre autres, par MESSADI et VERGNAUD [96,100] et conforte nos résultats déterminés par CPG.

Ces deux figures montrent également que la présence du DOP diminue le taux de migration de l'HTE quelle que soit la température.

3.7.1.3. Influence de l'agitation sur la migration de l'HTE

Cette étude de l'influence de l'agitation sur la migration de l'HTE (figure 3.61) est limitée à l'essai à 40 °C dans le cas de la formulation à 0% de plastifiant (FO). Pour cela, on a calculé les masses de l'HTE migrées en fonction du temps de contact pour les deux essais, avec et sans agitation, dans l'huile d'olive.

L'allure ascendante des deux courbes de la figure 3.61, montre clairement l'augmentation du taux de migration de l'HTE et l'écart entre ces deux courbes montre l'effet de l'agitation sur la migration.

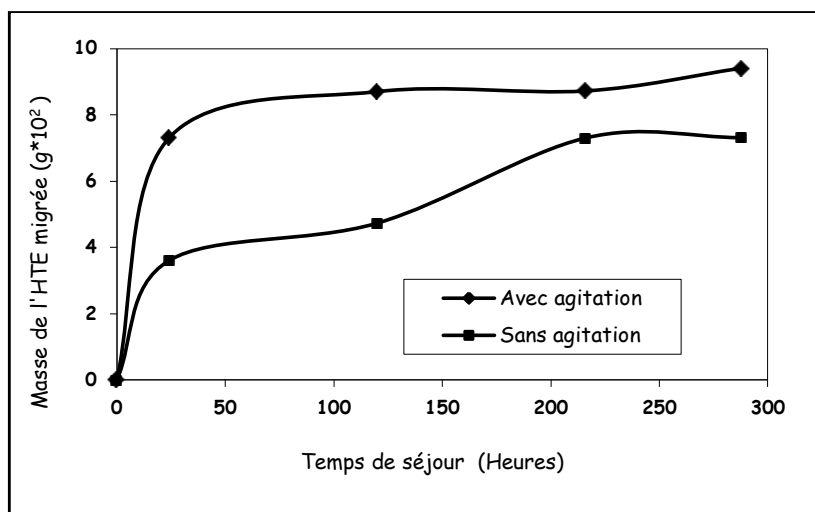


Figure 3.61 - Influence de l'agitation sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (FO).

Il paraît évident que l'agitation favorise le phénomène de migration; ceci s'explique par le fait que sous l'effet de ce facteur l'interface entre le milieu simulateur et la pastille est continuellement renouvelée.

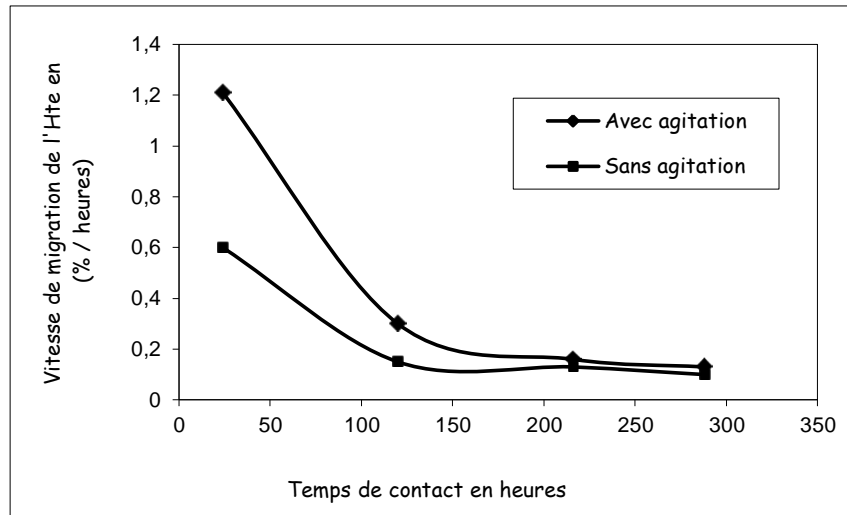


Figure 3.62 - Influence de l'agitation sur la vitesse de migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 0% DOP (F0).

3.7.1.4. Influence de la nature du milieu simulateur sur la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC

la figure 3.63 représente l'influence de la nature du milieu simulateur sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation dans le cas de la formulation à 45% DOP (F45). On peut observer que les taux de migration les plus importants sont ceux obtenus avec les essais de migration en contact avec le n-heptane qui a atteint 7,50 % environ au bout de 288 heures, alors que, pour l'huile d'olive, ce même taux est estimé à 4,65 % au bout du même laps de temps ; on peut donc conclure qu'au bout de 288 heures de contact entre les pastilles et les quatre milieux simulateurs, les taux de migration les plus élevés ont été observés pour les milieux simulateurs gras, quant au taux de migration dans l'acide acétique, il est estimé à 3,03 %.

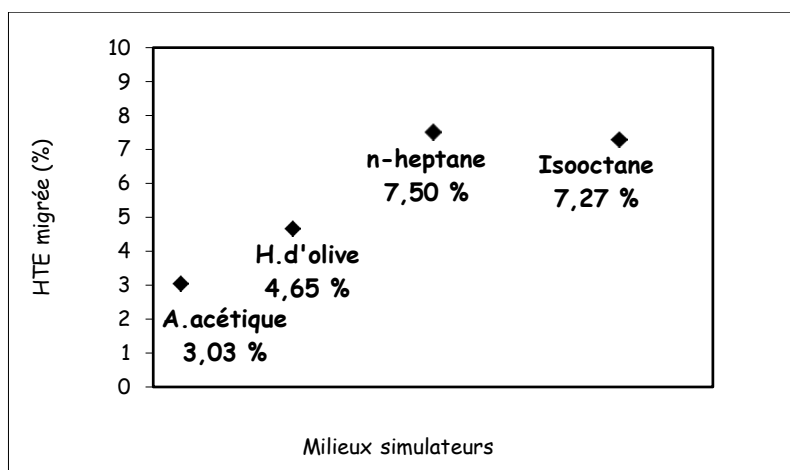


Figure 3.63 - Influence de la nature du milieu simulateur sur la migration de l'HTE dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation, cas de la formulation à 45% DOP (F45).

3.7.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'HTE

Pour le calcul des coefficients de diffusion, nous avons utilisé l'équation (1.7) relative aux temps longs car nos essais se sont étalés sur une période d'une douzaine de jours.

Les valeurs des D_L déterminées, lors des essais à 40°C avec agitation en contact de l'huile d'olive, sont regroupées dans le tableau 3.23.

Tableau 3.23 - Les valeurs des coefficients de diffusion de l'HTE.

Huile d'olive	Formulation étudiée			
Agitation, 40°C	F0	F15	F30	F45
$D_L \cdot 10^8$ (cm ² /s)	1,86	1,83	0,71	0,32

L'observation du tableau 3.23 montre que les valeurs des coefficients de diffusion D_L des différentes formulations étudiées à 40°C diminuent au fur et à mesure que la concentration du plastifiant augmente.

3.7.3. Etude de la migration du DOP

La figure 3.64 représente le taux de migration du DOP dans les conditions extrêmes c'est -à-dire à 40°C et sous agitation. Il en ressort que ce dernier migre en grandes proportions dans le cas de la formulation F45 par rapport aux autres formulations étudiées (F15 et F30).

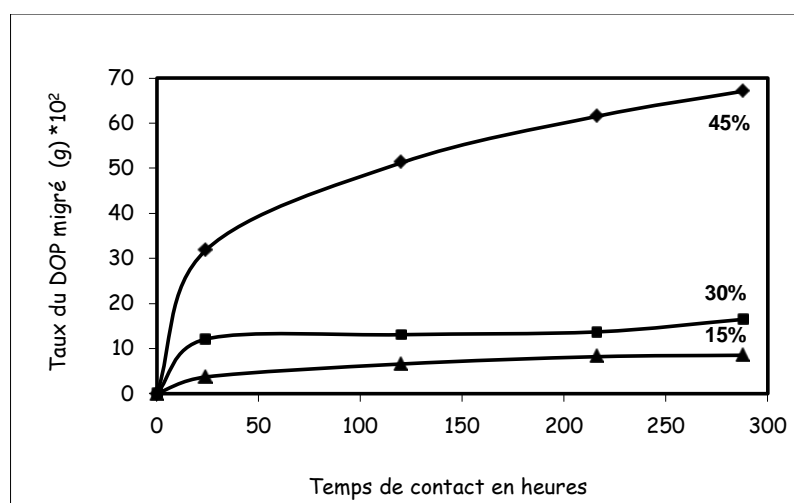


Figure 3.64 - Effet de la concentration initiale en DOP sur le taux de migration du DOP dans l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.

Ces trois courbes établissent de façon évidente l'influence du taux de plastifiant sur le phénomène migratoire. En effet, il s'avère que la quantité du plastifiant qui migre vers le milieu simulateur est d'autant plus importante que la concentration initiale en plastifiant est élevée. Ceci est dû au fait que les formulations à forts taux de DOP génèrent des gradients de concentrations importants notamment au début du processus.

3.7.3.1. Détermination du coefficient de diffusion du DOP

Pour le calcul des coefficients de diffusion, nous avons utilisé l'équation (1.7) relative aux temps longs car nos essais se sont étalés à une période d'une douzaine de jours.

Les valeurs des D_L déterminées, lors des essais à 40°C avec agitation au contact de l'huile d'olive, sont regroupées dans le tableau 3.24.

Tableau 3.24 - Les valeurs des coefficients de diffusion du DOP.

Huile d'olive	Formulation étudiée		
Agitation, 40°C	F15	F30	F45
$D_L \cdot 10^8$ (cm ² /s)	0,36	0,45	0,93

L'observation du tableau 3.24, montre que les valeurs des coefficients de diffusion D_L des différentes formulations étudiées à 40°C augmentent avec la concentration du plastifiant. Cependant, on remarque que ces valeurs de D_L déterminés par la technique CG-SM, sont relativement élevées en les comparant aux valeurs des D_L déterminées par CPG (tableau 3.21).

3.7.3.2. Comparaison des deux méthodes analytiques utilisées pour la détermination de la migration du DOP

Après avoir déterminé la quantité du DOP migré des éprouvettes en PVC plastifiées (F15, F30 et F45) ayant été en contact avec l'huile d'olive pendant 12 jours à 40°C et sous agitation, par les deux méthodes analytiques, à savoir la CPG et la CG/SM, et en comparant l'allure générale des cinétiques de chaque méthode on remarque que cette dernière est la même quels que soient le protocole de détermination quantitative et la technique d'analyse mise en œuvre. En revanche, la quantité du DOP migré obtenue par CG/SM qui est de **67,09 %** est plus importante que celle obtenue par CPG, qui est de **19.53%** comme le montre la figure 3.65.

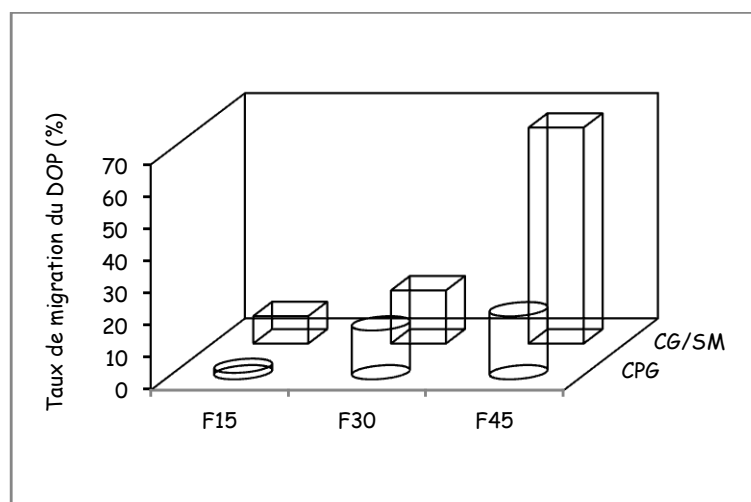


Figure 3.65 - Comparaison des deux méthodes analytiques utilisées pour la détermination de la migration du DOP

Ces deux techniques d'analyse (CPG et CG/SM) ont été utilisées dans le but de déterminer la migration spécifique de l'HTE et du DOP du PVC vers le milieu simulateur ; le DOP a été déterminé par ces deux techniques suscitées à des taux différents et c'est la CG/SM qui a donné le résultat le plus grand par rapport à la CPG. Par contre l'HTE n'a pu être détectée et quantifiée que par la technique (CG/SM).

3.7.4. Détermination de la migration spécifique du DOP et de l'HTE à partir des différentes formulations utilisées

La migration spécifique correspond à la quantité d'un additif donné qui est transféré du matériau vers le milieu au contact. Elle s'exprime en pourcentage de la masse totale de l'espèce étudiée présente dans le matériau de départ. La figure 3.66 représente les migrations spécifiques du DOP et de l'HTE déterminées pour les échantillons F0, F15, F30 et F45 en contact de l'huile d'olive brute pendant 12 jours avec agitation.

Cette figure montre que la valeur la plus élevée de la migration spécifique est celle du DOP qui est estimée à 70 % dans le cas de la formulation la plus plastifiée, qui se trouve être dix fois plus grande que celle déterminée dans le cas de l'HTE qui est de 7%.

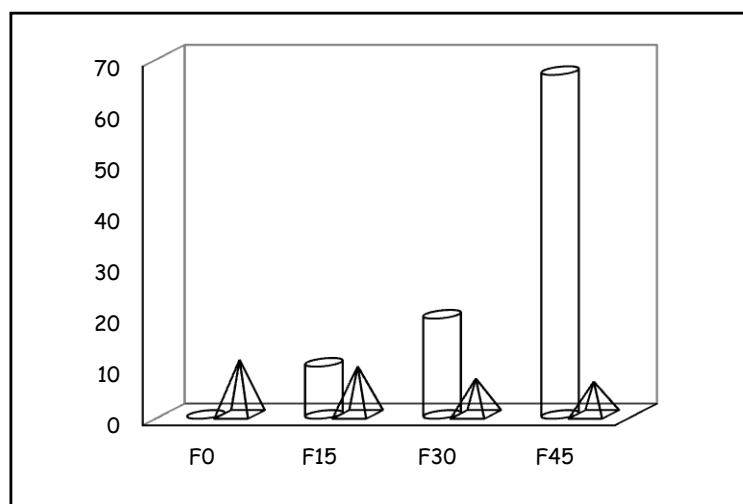


Figure 3.66 - La migration spécifique de l'additif (HTE et DOP) transféré du PVC vers l'huile d'olive brute (HOB) au bout de 12 jours avec agitation.

Les valeurs de la migration spécifique de l'HTE ainsi que celles du DOP déterminées en mg/kg de simulateur sont données dans le tableau 3.25 :

Tableau 3.25 - Les valeurs de la migration spécifique de l'HTE ainsi que celles du DOP déterminées en mg/kg de simulateur (huile d'olive à 40°C avec agitation).

	F0	F15	F30	F45
HTE (mg/kg)	0,00941	0,00826	0,00617	0,00511
DOP (mg/kg)	0	0,00894	0,01718	0,05507

En comparant ces valeurs à celles données par la CEE concernant le dossier toxicologique, on remarque que plus le film alimentaire est plastifié, plus la migration spécifique de l'HTE est inférieure à 0,05 mg/kg de simulateur, son emploi donc pourra être autorisé s'il est démontré qu'elle n'est pas mutagène.

Des études de migration spécifique de l'huile de soja époxydée (HSE) dans des échantillons de viande enveloppés en film de PVC se situées entre 1.0 à 4.0 mg/kg, mais étaient plus élevés (jusqu'à 22 mg/kg) dans le cas des échantillons en contact avec la viande cuite (à emporter). Par ailleurs, La migration de l'HSE dans des sandwichs et des pains à emporter s'est étendue de moins de 1.0 à 27 mg/kg selon des facteurs tels que le type de remplissage et la durée du temps de contact avant l'analyse. [85, 101,102].

Par contre dans le cas du DOP, le dossier toxicologique est beaucoup plus important puisque sa migration spécifique, d'après le tableau 3.25 est comprise entre 0,05 mg/Kg et 5 mg/kg de simulateur.

Aussi, d'autres études ont montré lors de l'analyse des tubes de PVC plastifié au mélange DOP/DOA que 64 - 67% de DOP a migré de ces tubes, alors que 70 - 100% DOA étaient retenus.

CONCLUSION

--

GENERALE

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, on peut conclure ce qui suit :

L'étude de la variation de masse a permis de mettre en évidence le phénomène d'interaction entre le PVC et les milieux simulateurs considérés qui s'est manifesté par le phénomène de migration globale des additifs.

Cette étude a aussi montré que le phénomène inverse (pénétration) s'est manifesté par un gain de masse des éprouvettes.

Il est à noter que les taux de variation de masse les plus importants ont été observés dans le cas de l'huile d'olive brute. Par ailleurs, ce sont les formulations fortement plastifiées qui ont donné les variations de masses relatives les plus élevées.

On peut dire que tous les facteurs examinés (concentration en plastifiant, nature du milieu simulateur, temps, température) ont une réelle influence sur le phénomène migratoire avec toutefois un effet légèrement plus important de la température.

En fait, le taux de variation de masse reflète la migration globale des additifs qui a lieu. De nombreuses réglementations limitent généralement cette migration globale, pour les emballages alimentaires à **10 mg/dm²** ou **60 mg/kg** d'aliment. Le calcul de la valeur de la migration globale dans cette étude est estimé à **1,53 mg/dm²** de la surface de l'emballage pour les essais à 40°C pendant 12 jours; donc la valeur de la migration se situe **bien au dessous** de la limite recommandée et donc on considère que l'emballage ne provoque pas une altération de l'aliment (adultération).

Une étude par le MEB a été réalisée dans le but de conforter les résultats de la variation de masse. Elle a montré, l'augmentation des pores des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs d'où la probabilité de la pénétration est confirmée.

La SAA a permis de doser directement, à partir des formulations mises en contact de l'huile d'olive à différentes températures, à savoir 20°C et 40°C, certains éléments initialement présents dans les additifs utilisés qui sont le Zn, le Mg, le Cu et le Ca et de conforter le phénomène de migration dans le cas de ces métaux. Les résultats apportés par cette technique confirment encore une fois l'influence des facteurs gouvernant le phénomène migratoire déjà déterminés par l'étude préliminaire basée sur la variation de masse.

CONCLUSION GENERALE

Bien que l'IRTF soit une technique très simple qui présente l'avantage d'être non destructive, car les échantillons ne subissent aucun traitement avant l'analyse, ce sont les études ayant porté directement sur les pastilles en PVC qui ont prouvé que le phénomène de migration a lieu, aussi bien dans le cas de l'HTE que dans le cas du DOP, démontré par le déplacement de certaines bandes des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive au bout de différents temps de contact par un traitement de déconvolution grâce au logiciel Grams, ce qui conforte les résultats obtenus par la SAA et la variation des masses.

L'application des méthodes analytiques suscitées, a permis de montrer qualitativement le phénomène migratoire en déterminant la migration globale.

La détermination quantitative des deux additifs majoritaires (HTE et DOP), a été mise en œuvre par deux techniques, la CPG et la CG/SM qui ont conduit à des conclusions identiques dans l'examen des différents paramètres gouvernant la migration.

L'analyse par CPG, a permis d'obtenir les chromatogrammes du témoin, du stabilisant, du plastifiant et ceux des pastilles en PVC. Les taux de migration du plastifiant ont été calculés contrairement à ceux du stabilisant thermique (HTE) du fait que l'HTE comme l'HOB contiennent, d'une part, les mêmes acides gras et, d'autre part, les acides gras ciblés (C18 :2) ont les mêmes temps de rétentions d'où la difficulté de les séparer.

La CG/SM a été utilisée donc dans le but de suivre l'évolution de la migration de l'HTE à partir des pastilles en PVC. Grâce à cette technique les taux de migration du plastifiant (DOP) et ceux du stabilisant thermique (HTE) ont été déterminés.

Il a été démontré que l'augmentation de la température favorise la migration de ces deux additifs. De plus, quelle que soit cette dernière (20°C ou 40°C), les cinétiques observées suivent sur toute la durée du phénomène de migration, une loi de Fick.

L'augmentation de la concentration initiale en plastifiant (DOP) dans le polymère favorise également leur migration (HTE, DOP).

La nature du milieu simulateur et la température jouent un rôle important sur la migration spécifique de l'HTE. Ainsi, les taux de migration de l'HTE les plus élevés ont été trouvés lors des essais à 70°C avec le n-heptane.

CONCLUSION GENERALE

En comparant les valeurs de la migration spécifique du DOP et de l'HTE déterminées par cette technique à celles données par la CEE concernant le dossier toxicologique, on remarque que plus le film alimentaire est plastifié plus la migration spécifique de l'HTE est inférieure à 0,05 mg/Kg de simulateur, son emploi donc pourra être autorisé s'il est démontré qu'elle n'est pas mutagène.

Par contre le dossier toxicologique dans le cas du DOP est beaucoup plus important à chaque fois que la concentration du plastifiant dans le PVC augmente puisque la migration spécifique du DOP est comprise entre 0,05 mg/kg et 5 mg/kg de simulateur.

Ainsi, si ce travail a permis de contribuer à la compréhension des phénomènes de migration des additifs à partir d'un film alimentaire en PVC, certains aspects restent à étudier.

Il serait intéressant de réaliser une étude approfondie, par A.E.D. (Analyse Enthalpique Différentielle) des films de PVC ayant fait l'objet de ce travail pour relier l'aptitude des additifs à migrer et la transition vitreuse du polymère pour mieux comprendre les raisons qui provoquent leur migration.

REFERENCES



BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **F. SEVENSTER**, *L'actualité chimique*, (1995) Octobre-Novembre, 5.
- [2] : **T.D LICKLY, C.D. BELL, K.M LEHR**, *Food Additives and Contaminants*, 805, p 7, (1990).
- [3] : *Journal Officiel de la Communauté Européenne*, (29 juillet 1997), Directive du Conseil 97/48/CEE Conseil de la Communauté Economique Européenne.
- [4] : **Y. DELAUNAY**, « Sécurité des aliments et emballages », *Technique de l'ingénieur F 1 320*, pp 2-11.
- [5] : **F. COOLS**, « Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments », *Tech. De l'Ing. F 1 300*, p 1-6, (1999).
- [6] : Livre vert, « Problèmes environnementaux du PVC », commission de la communauté européenne COM (2000), 469 (26 juillet 2000).
- [7]: **M.T BENANIBA, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, G. Gelbard**, « Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », *Poly. Degrad.& Stab.*, 74, p 501, (2001).
- [8] : **D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, A. HELLAL**, « Etudes 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, p 116, (2002).
- [9] : **D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA**, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid PVC », *Eur. Polym. J.*, 41, p 707-714, (2005).
- [10] : **D. ATEK**, « Etudes de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », mémoire de magister, ENP, (2002).
- [11]: **M.O. BOUSSOUM, D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA** « Interaction between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food stimulants », *Polym. Dergr. and Stab.*, 91, p 579-584 (2006).
- [12]: **J.BOST**, « Les matières plastiques : chimie et application », Tome I, *TECH & DOC.*, Paris (1982).
- [13]: **P. CAMUS**, « Contrôle qualité des emballages », *IND, ALIM, AGR*, pp 203 - 205, avril (1996).
- [14]: **World Packaging Organization**, « *Market statistics and future trends in global packaging*, WPO – World Packaging Organisation»/PIRA International, Ltda, p. 37, (2008).
- [15]: **A. BENOUDAH**, « Interaction lait plastique et influence des paramètres physico-chimiques et de la concentration de la caséine du lait sur la migration des minéraux », thèse de doctorat, université Paris-Sud, novembre (1990).
- [16]: **M. REYNE**, « Aspect technico-économique de l'utilisation des plastiques », *Techniques de l'ingénieur, AM3020*, pp 1-12, avril (2002).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17]: **R. DIMITRION** « Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement : emballage et environnement », p 489, (1996).
- [18]: **KOMOLPRASERT, HARGRAVES, ARMSTRONG**, « Determination of benzene residues in recycled PET by dynamic Head-space-gas chromatography », *Food Additives and Contaminants*, 11, p 605-614 (1994).
- [19]: **L. CASTLE, A. MAYO, J. GILBERT**, « Migration of plasticizers from printing inks into food », *Food Additives and Contaminants*, 6, p 437- 443 (1989).
- [20]: **F. DEPLEDT**, « Risques organoleptiques pour l'aliment liés aux migrations », *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, 2eme édition, **BUREAU G. et MULTON J.L.**, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, p 57-63 (1989).
- [21]: **P. CAMUS**, « Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires », *IND. ALIM. AGR*, 4, p 191 - 194, Avril, (1996).
- [22]: **V. DUCRUET, A - M. RIQUET, A. FEIGENBAUM**, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec des emballages alimentaires ; Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », *revue française des corps gras*, 11/12, p 317-324(1992).
- [23]: **A. FEIGENBAUM.**, « Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives », *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, 2eme édition, **BUREAU G. et MULTON J.L.**, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, p 71-103 (1998).
- [24]: **H. ZIMMERMANN**, « Degradation and stabilisation of polyesters », *Polym. And stab.*, p 79-119 (1984).
- [25]: **F. PILATI**, « Comprehensive polymer science: Step polymerisation », Pergamon Press, 5, p 305-307, Wheaton & Co Ltd, Exeter (1989).
- [26]: **G. ALLEN, J.C. BEVINGTON, S.L. AGGARWAL**, « Comprehensive Polymer Science. The synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers », Pergamon Press, New York, 7, p 253-256.
- [27]: **L. CARETTE, R. DEFOSSE**, *Techniques de l'ingénieur*, A3232, (1996).
- [28]: **H. ZIMMERMAN and N.T. KIM**, « Investigation on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate) », *Polym. Engi. Sci.*, 20, p 680-683 (1980).
- [29]: **H. KIM, S.G. GILBERT**, « Determination of potential migrants from commercial PET », *Frontiers of flavors, Proceedings of the 5th International Flavor Conference, Porto Karras, Chalkidiki, Greece*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 259, (1987).
- [30]: **F.L. BAYER**, « The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics », *Food Additives and Contaminants*, 14, p 661-670 (1997).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[31]: **A. FEIGENBAUM, S. LAOUBI, J.M. VERGNAUD**, « Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a functional barrier: recycling plastics for food packaging », *J. Appli. Polym. Sci.*, 66, p 597-607, (1997).

[32]: **S. LAOUBI, J.M. VERGNAUD**, « Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier », *Packaging Technology and Science*, 8, p 97-110 (1995).

[33]: **R. FRANZ, M. HUBER, O. PIRINGER**, « Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across functional barrier layers into foodstuffs », *Food Additives and Contaminants*, 14, p 627-640 (1997).

[34]: **R. FRANZ, M. HUBER, O. PIRINGER, DAMANT, R. JICKELLS, L. CASTLE**, « Study of functional barrier properties of multilayer recycled PET bottles for soft drinks », *Journal of Agricultural Food and Chemi.*, 44, p 892-897 (1996).

[35]: **A.M. RIQUET**, « Emballages alimentaires et sécurité du consommateur », capture par mémoire web à partir de : [http:// www.caducée.net](http://www.caducée.net) / dossier spécialisés / INRA / Emb. - Alim. Asp.

[36]: **N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, C. ZEDDAM, S. OUAHMED** « study of the migration of additives from stabilized PVC », *Macromol. Symp.*, 180, p 245-253, (2002).

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

[38]: **D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA** « Migration of Epoxidized Sunflower Oil and Dioctyl Phthalate from Rigid and Plasticized Poly (Vinyl Chloride) » *Int. J. Polym. Mat.*, in press

[39]: **M.O. BOUSSOUM, D. ATEK, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA** « Étude des interactions contenant-contenu dans le cas du polychlorure de vinyle stabilisé à l'huile de tournesol époxydée »,.,, *Projet de Fin d'Étude, École Nationale Polytechnique* (2003).

[40]: **D. VLOEBERGHES, M. WITTEBOLLE, J.P. CLEMENT** « Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire », *Sci. & Emb.*, 91 p 579-584 *Pack News* 155, Février (2004).

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

[42]: **P. TURQ, J.P. SIMONIN**, « Mesure des coefficients de diffusion », *Techniques de l'ingénieur*, P1515, (1990).

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

[44]: **A.L. PEROU.**, « Étude des transferts de matière et de chaleur dans des matériaux polymériques », Thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne (1997).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[45]: **I.D ROSCA., VERGNAUD J.M.**, « Transfer of contaminant into solid from a bottle made of bilayer polymers with a recycled and a virgin layer - effect of the thicknesses of these polymer layers », *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, p 1291-1301 (1997).

[46]: **J.CRANK, P. CLARENDON**, « The mathematics of diffusion », Oxford, 18 (1976).

[47]: **E. KONDYLI, P.G. DEMERTZIS, M.G. KONTOMINAS**, « Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from polyvinylchloride film into olive oil », *Food Chemistry*, 36, p1-10 (1990).

[48]: **C.D. PAPASPYRIDES**, « Some aspects of plasticizer migration from poly(vinyl chloride) sheets », *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 6025-6032 (1986).

[49]: **D. MESSADI**, « Nouvelles méthodes d'étude du transfert de matière entre le PVC plastifié et des liquides », Thèse de doctorat, Université de Saint-Etienne, (1990).

[50]: Décret exécutif N° 91 - 04 du 19 janvier 1991 (RADP) relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux.

[51]: CEE, "Directive **89/109/CEE** de la Commission, du 21 décembre 1988, relative au rapprochement des législations des états membres concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L040 du 11/02/1989,38- 44.

[52]: CEE, "Directive **2002/72/CEE** du Conseil, du 6 Aout 2002, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L220 du 15/08/2002, 18.

[53]: CEE, "Directive **2004/1/CEE** de la Commission, du 6 janvier 2004, modifiant la directive 2002/72/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L 7 du 13/01/2004, 45-46.

[54] : CEE, "Directive **2004/19/CEE** de la Commission, du 1 mars 2004, modifiant la directive 2002/72/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L71 du 10/03/2004, 8-21.

[55] : CEE, "Directive **2005/79/CEE** de la Commission, du 18 novembre 2005, portant modification de la directive 2002/72/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L302 du 19/11/2005, 35-45.

[56] : CEE, "Directive **2007/19/CEE** de la Commission, du 2 avril 2007, portant modification de la directive 2002/72/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, n°L0019 du 20/04/2007, 1-28.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[57]: CEE, "Directive **2008/39/CEE** de la Commission, du 6 mars 2008, portant modification de la directive 2002/72/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires", Journal Officiel des Communautés Européennes, n°L063 du 07/3/2008, 6-13.

[58]: **L.NASS**, « Encyclopédia of PVC », vol 1, Marcel, Dekker, New York, (1976).

[59]: **N.BENSEMRA**, « Stabilisation thermique du polychlorure de vinyle en solution, influence des défauts de structure », Thèse de Doctorat, université Claude Bernard - Lyon I, (France), (1989).

[60]: **A.DOBRACZYNSKI, M - PIPERAUD, J.P.TROTIGNON & J.VERDU**, « Les matières plastiques », édition de l'usine nouvelle, Paris, (1982).

[61]: Projet de recherche N° AE 19705 intitulé « Epoxydation de l'huile de tournesol et application », Premiers Programmes Nationaux de Recherche ; (1998 - 2001).

[62]: **M.T.BENANIBA**, « Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », Thèse de Doctorat d'état, université de Sétif (2003).

[63]: **M.T.BENANIBA, N.BELHANECHÉ - BENSEMRA & G.GELBARD**, « Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil in the presence of zinc and calcium stearates », Polym. Degrad. Stab., 82 ,p 245-249 (2003).

[64]: **M.T.BENANIBA, N.BELHANECHÉ - BENSEMRA, G.GELBARD**, « Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by ¹H NMR », Em. J. Lipid Sci. Technol., ., N° 109, pp 1186 - 1193, (2007).

[65]: **P VERRIER**, « Plastifiants », Techniques de l'ingénieur, A 3231, pp 1-12, (1992).

[66]: **A. KARLESKIND**, « Manuel Des Corps Gras », Tome 1, édition Lavoisier, TEC & DOC , Paris, (1992).

[67]: **M. GARREGA**, « Matériaux industriels, Matériaux polymères » Dunod, Paris, (2000).

[68]: **D. AUSSEUR**, « Poly (chlorure de vinyle) » Techniques de l'ingénieur, AM3325, pp 1-14, avril (2002).

[69]: **G.W. EHRENSTEIN, F. MONTAGNE**, « Matériaux polymère. Structure, propriétés et applications », HERMES, Paris (2002).

[70]: **J. H. PETERSEN, L. LILLEMAR, L. LUND**, « Migration from PVC cling films compared with their field of application », *Food Addit. Contam.*, 14, 345, 1997

[71]: **C.MOREL, M.REYNIER**, « Chlorure de vinyle (CH₂ = CHCl) », fiche toxicologique N° 184, cahier des notes documentaires, N° 104, INRS, (1981).

[72]: Directive du conseil 78 / 142 / CEE, du 29 Avril 1981 - JOCE (1992)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[73]: **L. CASTLE, A. MAYO, J. GILBERT**, « Migration of epoxidised Soya bean oil into foods from retail packaging materials and from plasticized PVC film used in the home », *Food Addit Contam.*, 7, 29, (1990).

[74]: The British Industrial Biological Research Association (**BIBRA**), « Toxicity profile: epoxidised soy bean oil », Carlshalton, Surrey, UK (1988).

[75]: **M.G. KONTOMINAS**, « Migration of vinyl chloride from rigid polyvinylchloride bottles into various food simulating solvents », *Food Chemistry*, 4, pp 163-167, (1997).

[76]: **L. CASTLE, J. GILBERT, T. EKLUND**, « Migration of plasticizer from polyvinyl chloride) milk tubing », *Food Addit. Contam.*, 7, 591, (1990).

[77]: **T. M. ZINCHENKO**, « *Hygienic Evaluation of Phthalate Plasticizers of PVC*, Author's abstract of thesis », Kyiv, Russian, 20, (1988),

[78]: **R. LEFAUX** « *Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire* », Compagnie française d'Édition, Paris (1972).

[79]: **J. H. PETERSEN, T. BREINDAHL**, « Specific migration of di-(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign », *Food Addit. Contam.*, 15, 600, (1998).

[80]: **L. HARDELL, C.G. OHLSON, M. FREDRIKSON**, *Int. J. Cancer* 73, p 828, (1997).

[81]: **H.J. VANDENBURG, A. CLIFFORD**, « Analytical extraction of additives from polymers », *Analyst*, 122, pp 101R-115R, (1997).

[82]: **A. BERTHILLIER**, « *La chromatographie et ses applications* », Edition Dunod, Paris (1972).

[83]: **G. LINDEN**, « *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires* », Edition Lavoisier, Paris, (1991).

[84]: **QUAN WANG, K. STORM**, « Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chlorid) tubes », *Polym. Testing*, 24, pp 290-300, (2005).

[85]: **L. FANTONI, C. SIMONEAU**, « European survey of contamination of homogenized baby food by epoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets », *Food Additives & Contaminants*, 20, pp 1087- 1096, (2003).

[86]: **F. ROUESSAC & A. ROUESSAC**, « *Analyse chimique- méthodes instrumentales modernes* », 5^{ème} édition, 2000, Dunod.

[87]: **A.O.EARLS, I.P.AXFORD**, « Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticisers from PVC toys and childcare articles », *J. Chromatogr.* N° 983, pp 247-273, (2003).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [88]: **J.C. HENNIKER** « Etude des polymères par spectroscopie infrarouge », Centre d'études des matières plastiques, Paris.
- [89]: **R.M. SILVERSTEIN, FX. WEBSTER**, « Spectrometric identification of organic compounds » 6^{ème} édition, P. Cm, New York (1998).
- [90]: **G.SOCRATES**, « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [91]: **J.W.COOPER**, « Spectroscopic techniques for organic chemists », Wiley Interscience, New York,
- [92]: Norme algérienne NA1166, « Spécification huile d'olive », 1^{ère} édition, 20-08-1992.
- [93]: **M. HAMDANI, A. FEIGENBAUM**, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliments gras », Ann. Fals. Exp. Chim, N° 936, pp 189-196, SEP (1996).
- [94]: **J.M.VERGNAUD**, « Liquide transport processus in polymeric materials », Modeling and Industrial Applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1992).
- [95]: **S. MERKX**, « Control Of Additives, Polymers & Polymer Composite », Vol. 3, N° 21, pp 125 - 132, (1995).
- [96]: **D. MESSADI, J.M. VERGNAUD**, « Plasticizer transfer from plasticized PVC into ethanol-water mixtures », J. Appl. Polym. Sci., 27, 3945-3955, (1982)
- [97]: **K. FIGGE**, « Migration of additives from plastics into edible oils and fat stimulants », Food Cosmet. Toxicol., 10, 815-826 (1972).
- [98]: **F.E.MCLAFFERTY, F.TUREECK**, « Interpretation of mass spectra », 4th ed, University Science Books, California, 258 (1993)
- [99]: **O.BERDEAUX, P.JUANEDA, J.L.SEBEDIO**, « Analyse des acides gras conjugués et trans après dérivation », Analisis Magazine . N° 03, p 26 (1998)
- [100]: **D.MESSADI, A.E.H. GHEID**, « Étude Des Transferts De Matière Entre Un Plastifiant Dispersé Dans Un Disque De Pvc Et Des Liquides Alimentaires », Eur. Polym. J., 30 (2), pp 167 - 173, (1994).
- [101]: **H. ISHIWATA, T. INOUE, K. YOSHIHIRA**, « Tetramethylsuccinonitrile in polyvinyl chloride products for food and its release into food-simulating solvents », Z *Lebensm. Unters. Forsch.*, 185, 39, (1987)
- [102]: **A. FANKHAUSER-NOTI, K. FISELIER, S. BIEDERMANN-BREM, K. GROB**, « Assessment of epoxidized soy bean oil (ESBO) migrating into foods: Comparison with ESBO-like epoxy fatty acids in our normal diet » Food Chem. Toxicol., 44, 1279-1286 (2006).

ANNEXES



Annexes A

La figure A.1 représente les courbes d'étalonnages des métaux analysés par la SAA.

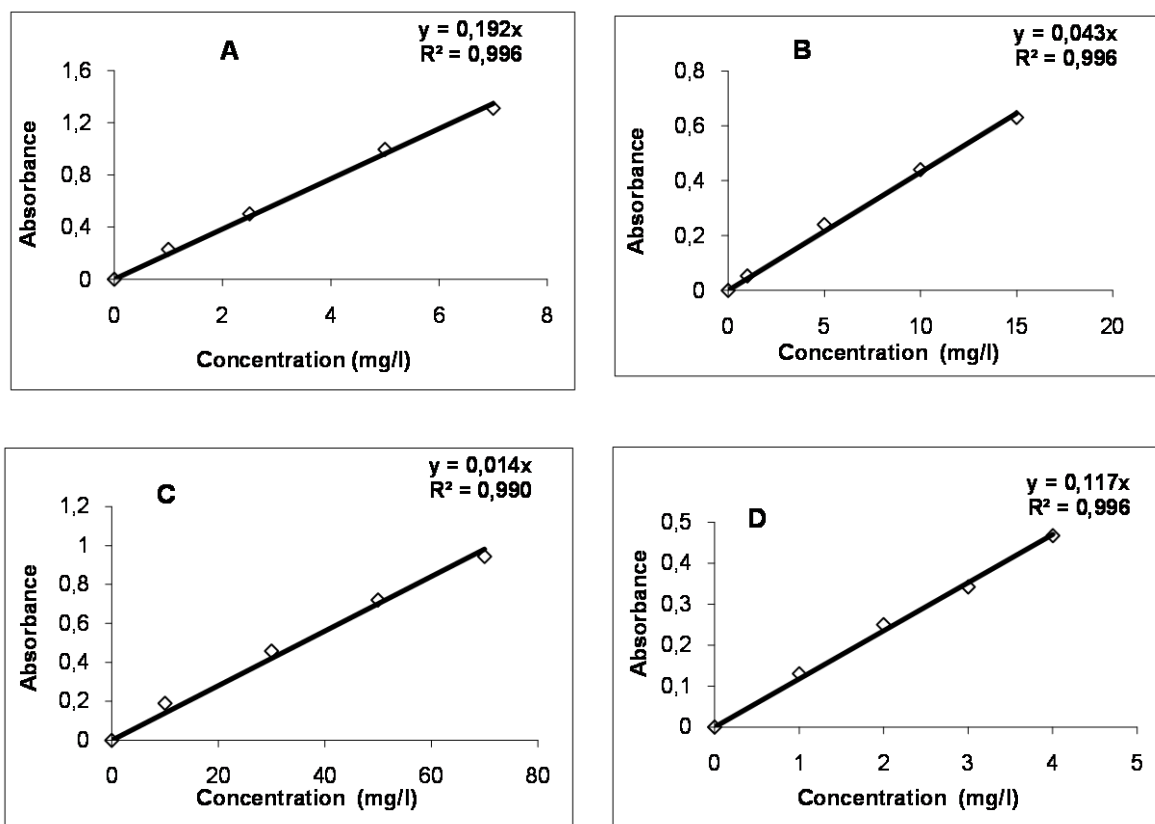


Figure A.1- Courbes d'étalonnages du Mg (A), Cu (B), Ca (C) et Zn (D).

Annexes B

B.1 Caractérisation des produits utilisés

B.1.1 Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure B.1 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau B.1 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [88-91].

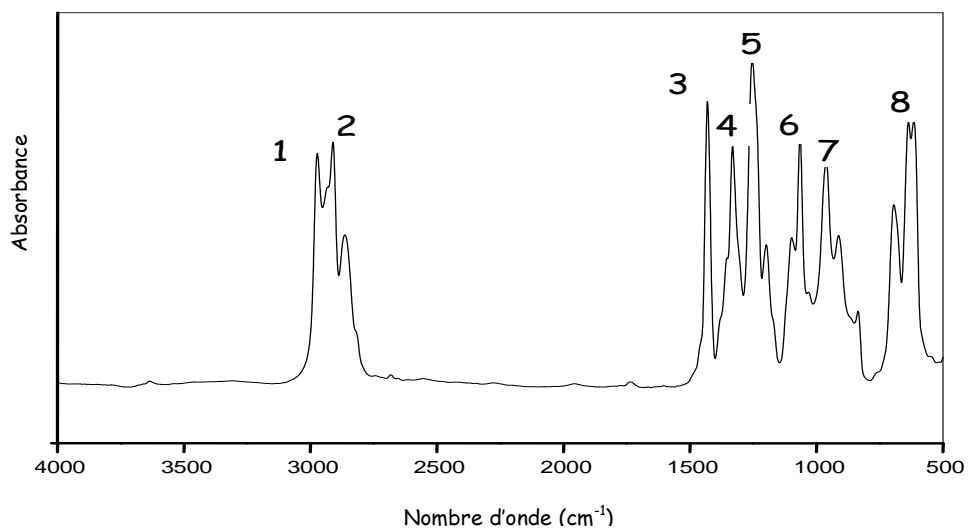


Figure B.1 - Spectre infrarouge du film de polychlorure de vinyle (PVC).

Tableau B.1 - Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [88-91].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration et attribution
1	2973	Elongation des - CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH ₂
3	1430	Déformation des CH ₂
4	1350 - 1297	Déformation des CH ₂
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	1065	Déformation des C-H
7	970 - 830	Déformation des CH ₂
8	770 - 540	Elongation des C - Cl

B.1.2 Le di-octyl- phtalate (DOP)

La figure B.2 représente le spectre infrarouge du di-octyl- phtalate (DOP) entrant dans la composition de la formulation utilisée dans cette étude et dont la formule chimique est rappelée ci-dessous. Un certain nombre de bandes est regroupé dans le tableau B.2 [15,16].

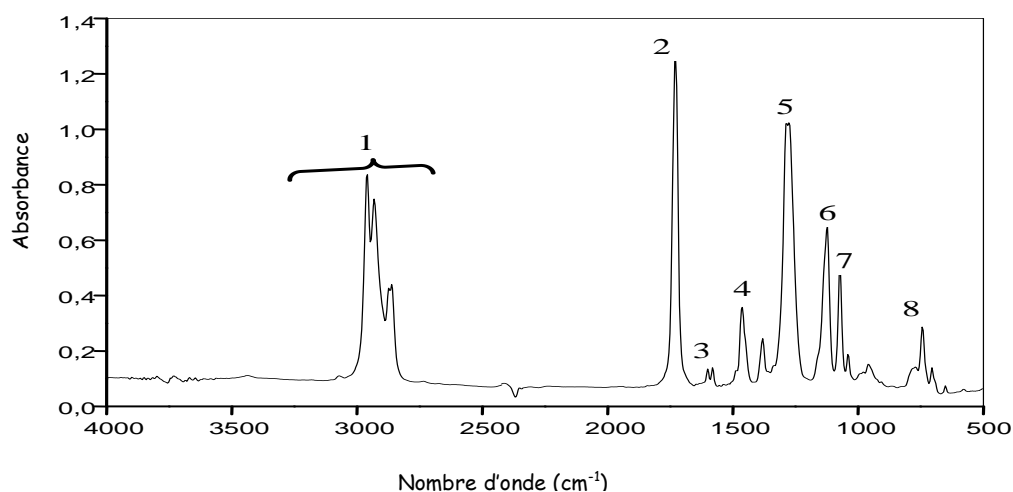
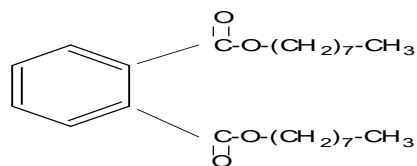


Figure B.2 - Spectre infrarouge du di-octyl-phtalate (DOP)

Tableau B.2 - Groupements fonctionnels caractéristiques de di-octyl-_phtalate (DOP) [16,17].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2960 - 2860	C - H dans CH ₃
2	1725	C = O (ester insaturé)
3	1600 - 1580	Vibration de déformation - C - H
4	1460	Vibration d'élongation - C - O (acide)
5	1276	Vibration d'élongation - C - O (alcool secondaire, alkyl)
6	1124	Vibration de déformation - CH =CH ₂ , O - H
7	1073	Vibration de déformation - CH =CH - (Cis) ; (CH ₂) _{n>4}
8	743	

B.1.3 Le stéarate de zinc

La figure B.3 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc entrant dans la composition de la formulation utilisée dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau B.3.

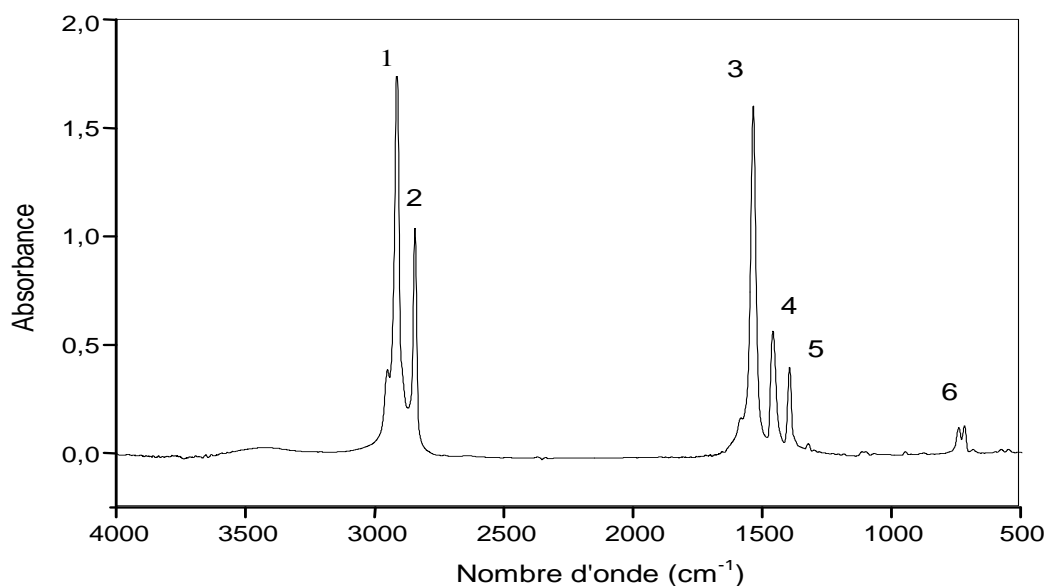


Figure B.3 - Spectre infrarouge du stabilisant thermique stéarate de zinc

Tableau B.3 - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc [88-91].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2956	C - H (méthyle, méthylène)
2	2919	
3	1539	COO (ester)
4	1463	H - C - H (méthyle, méthylène)
5	1326	
6	722	(CH ₂) _n , n > 3

B.1.4 Le stéarate de calcium

Le spectre infrarouge du stéarate de calcium est représenté par la figure B.4. Le tableau B.4 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques.

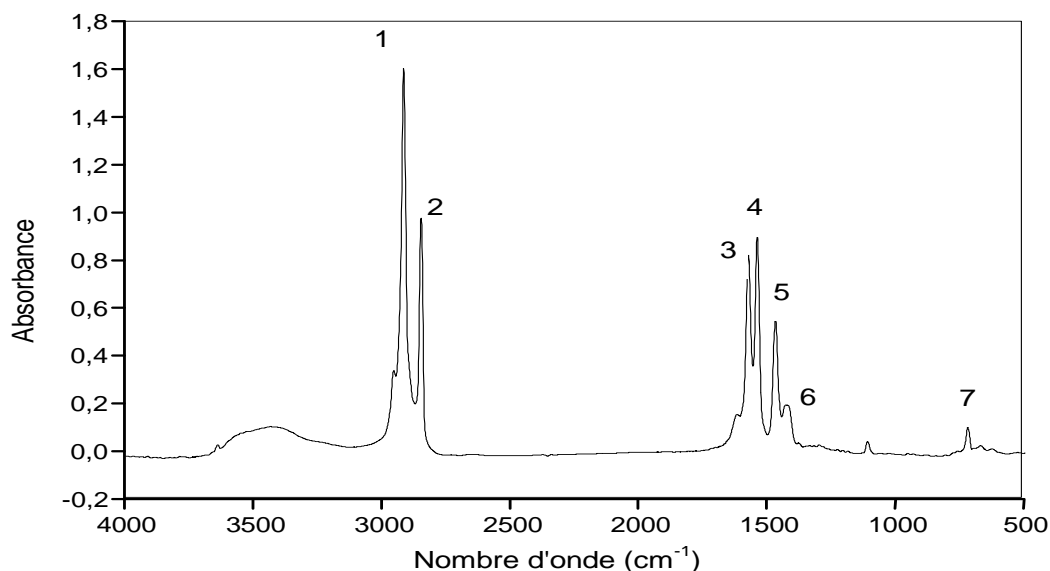


Figure B.4 - Spectre infrarouge du stéarate de calcium.

Tableau B.4 - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium [88-91].

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

B.1.5 L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure B.5 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau B.5.

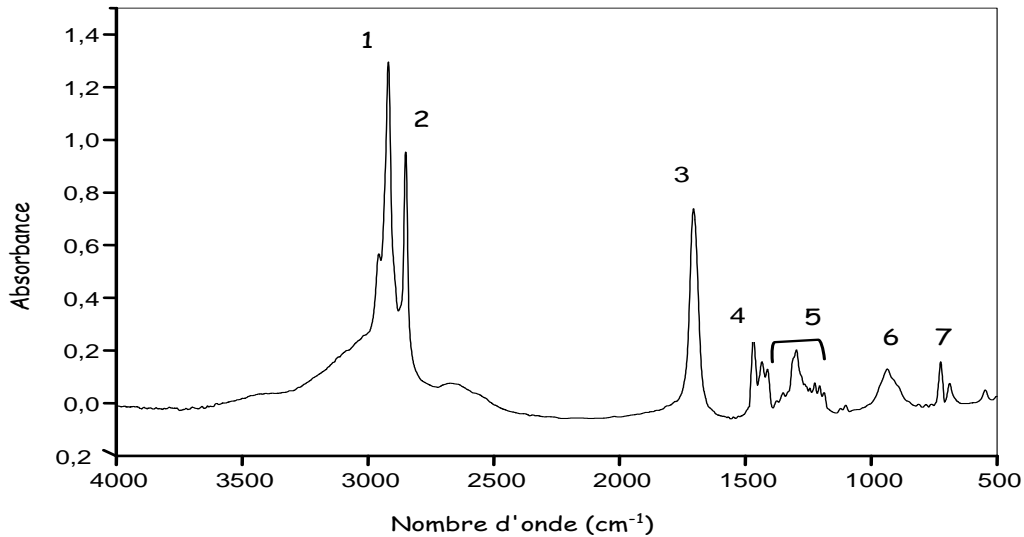


Figure B.5 - Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

Tableau B.5 - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [88-91].

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

B.2 présentation du logiciel GRAMS 386 tm version 3.01B

Après itérations, la fonction permet de définir le nombre de pics, constituant la bande initialement sélectionnée. Le nombre de pics actifs tracés est choisi de sorte que le coefficient, de corrélation R^2 après itération soit voisin de 1.

A titre d'exemple la figure B.6 et le tableau B.6 illustrent le traitement d'un spectre par la fonction *curve fit*.

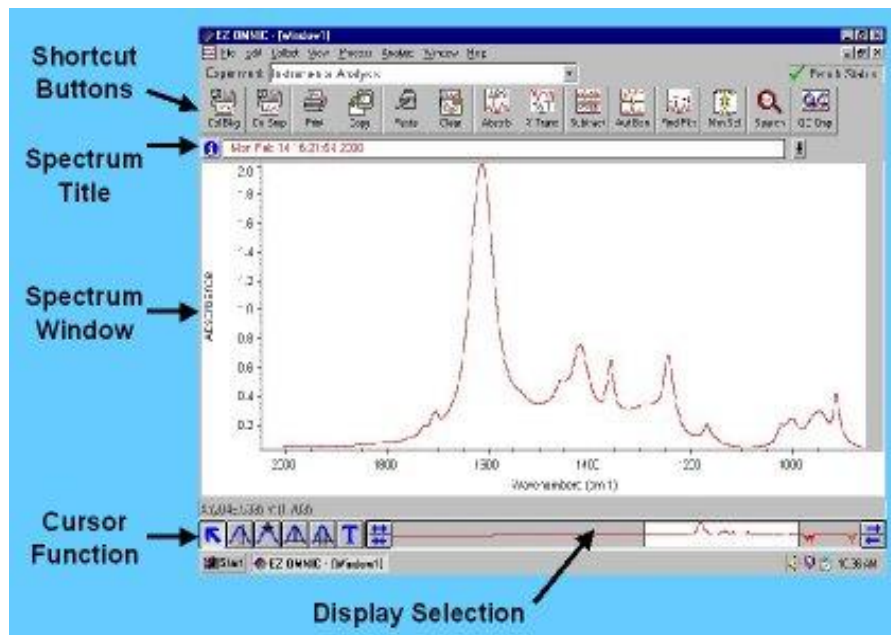


Tableau B.6 - Valeurs des paramètres après traitement du spectre IRTF par *curve fit*

Pic #1	Type : gaussienne		Aire = 32,755 cm ²
Valeur	Centre (fréquence en cm ⁻¹)	Hauteur (absorbance)	
	1746	1,2463	
Erreur standard	0,00311	0,00053	
		Largeur (mm)	
		24,6900	
		0,00964	

Annexes C

La figure C.1 représente les courbes d'étalonnages en DOP analysés déterminées par CPG.

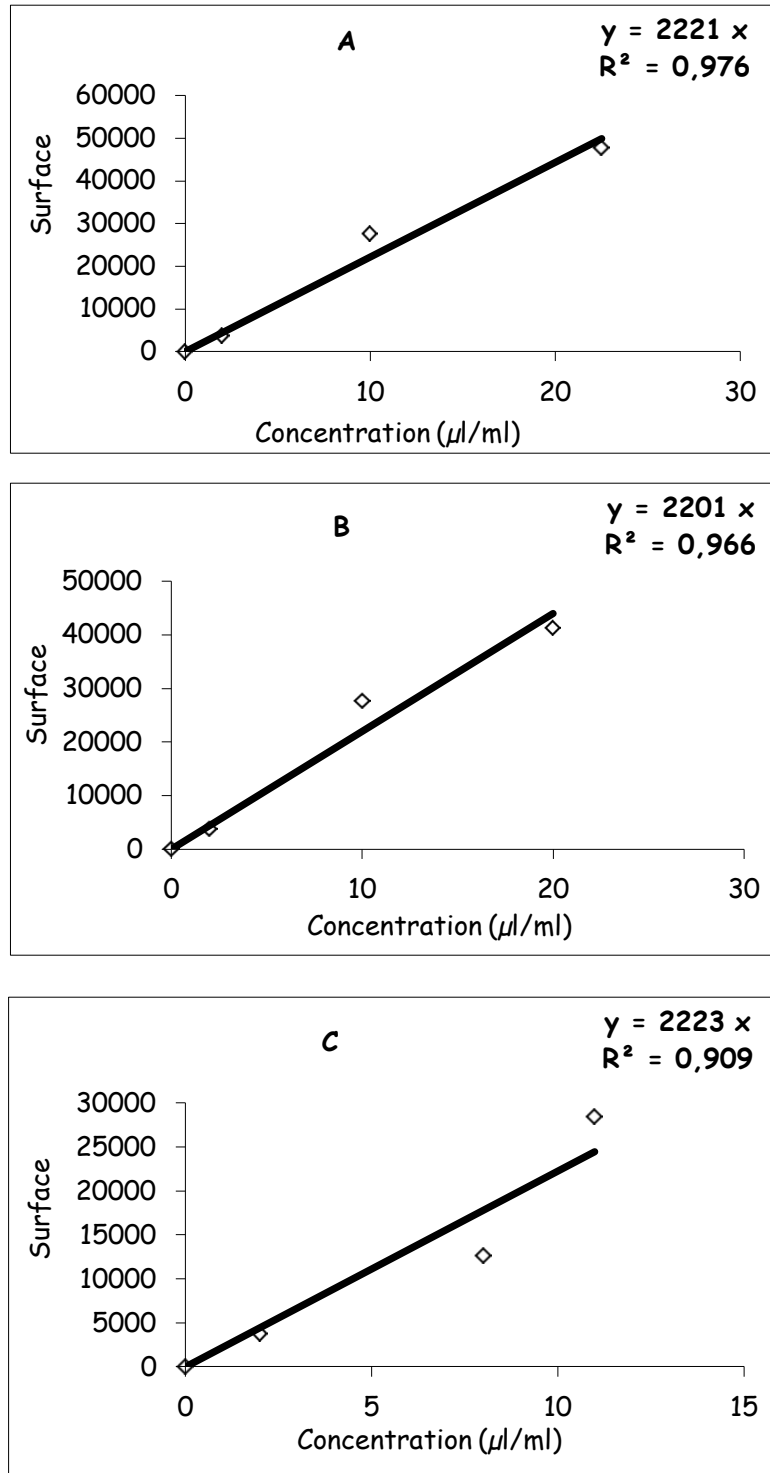


Figure C.1- Courbes d'étalonnages pour les différentes concentrations initiales en DOP :
-A- DOP 45% , -B- DOP 30% et -C- DOP 15%

Annexes D

Les figures D.1 et D.2 représentent respectivement les courbes d'étalonnages du DOP et de l'HTE déterminées par CG / SM.

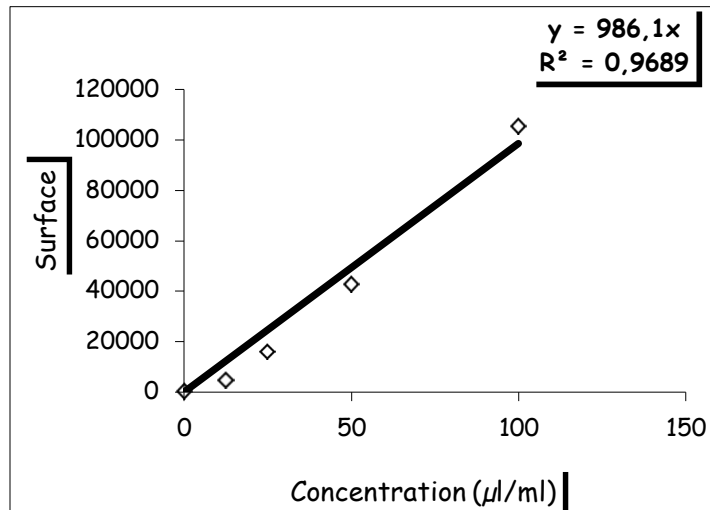


Figure D.1- Courbe d'étalonnage du DOP déterminée par CG / SM

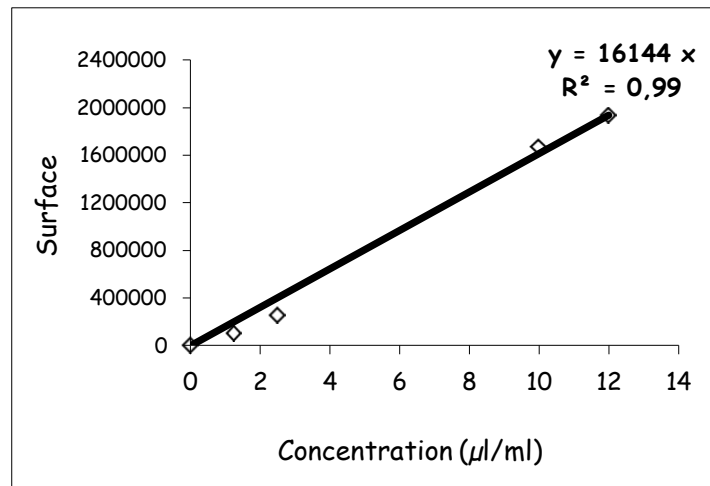


Figure D.2- Courbe d'étalonnage de l'HTE déterminée par CG / SM

Détermination du coefficient de diffusion D_L (cas des deux méthodes utilisées : CPG & CG/SM)

La droite $\ln [(M_\infty - M_T) / M_\infty]$ en fonction de la durée de migration possède une pente proportionnelle au coefficient de diffusion D_L :

$$\text{Pente} \Rightarrow P = \pi^2 D_L / L^2$$

Connaissant l'épaisseur des films, on en déduit D_L aisément.