

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية**

**Ministère de l'Enseignement Supérieure**

**et de la Recherche Scientifique**

**Ecole Nationale Polytechnique**

**-ENP-**



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Département : Génie de l'Environnement**

**Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement**

**MEMOIRE**

**Présenté par : M.O. BOUSSOUM**

**Ingénieur en génie de l'environnement**

**En vue de l'obtention du diplôme de magister en génie de l'environnement**

**Option : génie de l'environnement**

**Thème**

**Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage  
pour diminuer la migration à partir  
du polychlorure de vinyle**

Soutenu le : / /2007 devant le jury suivant :

|                 |                               |  |
|-----------------|-------------------------------|--|
| Président :     | M <sup>r</sup> R.KERBACHI     | Professeur à l'ENP                     |
| Examineurs :    | M <sup>me</sup> B. ALAMIR     | Professeur au CNT                      |
|                 | M <sup>r</sup> D. ALIOUCHE    | Professeur à l'université de Boumerdes |
|                 | M <sup>r</sup> T. AHMED ZAID  | Maître de conférence à l'ENP           |
| Directrice:     | M <sup>me</sup> N. BELHANECHÉ | Professeur à l'ENP                     |
| Co-Directrice : | M <sup>me</sup> S. ZBOUDJ     | Maître de conférence à l'ENP           |
| Invités :       | M <sup>r</sup> R. RADI        | Ingénieur de service à Perkin Elmer    |
|                 | M <sup>r</sup> H.BEN AISSA    | Ingénieur à la police scientifique     |
|                 | M <sup>me</sup> R.LASSAS      | Ingénieur de service, Société CABEL    |

**ENP 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger**

**Année universitaire 2006/2007**

# *Dédicace*

*À ma femme S.A,*

*à ma mère,*

*à mes frères,*

*à ma sœur,*

*à tous mes ami(e)s,*

*à tous ceux qui me sont chers.*

*Je dédie ce travail*

*M.O. Boussoum.*

## *Remerciements*

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique. Durant cette période j'ai côtoyé plusieurs personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude au Professeur **N. Belhaneche** de l'Ecole Nationale Polytechnique, d'Alger qui m'a guidé tout le long de mon cursus universitaire depuis le projet de fin d'études jusqu'au mémoire de magister. Merci mon professeur pour la confiance et l'aide que j'ai trouvées auprès de vous. Puissiez-vous trouver ici le témoignage de mon respect et de ma grande affection.

Je remercie madame **S. Zeboudj**, Maître de conférences à l'ENP, qui a co-encadré ce travail, pour ses conseils qui m'ont guidé tout au long de ce travail

Je remercie monsieur **R. Kerbachi**, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : madame **B. Alamir**, Professeur et Directrice du Centre National de Toxicologie, monsieur **D. Aliouche**, Professeur à l'université de Boumerdes, ainsi que monsieur **T.Ahmed Zaid**, Maître de conférences à l'ENP.

Je remercie également, monsieur **H.Benaissa**, Responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier du laboratoire de chimie de la police scientifique à château neuf, monsieur **R. Radi**, ingénieur de service à Perkin Elmer, et madame **R.Lassas**, chef de service au laboratoire de chimie de la société CABEL, pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'invités, ainsi que pour toute l'aide qu'ils nous ont fournie pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier à nouveau madame **B. Alamir**, pour m'avoir autorisé à accéder au CNT et mis à ma disposition tous les moyens qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Je remercie aussi :

- Monsieur **Zakri**, chef de département de Chimie de la police scientifique, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par infrarouge à transformée de Fourier au sein de leur laboratoire et pour leurs conseils avisés.

- **K. Kemoum**, technicien de l'unité, pour sa disponibilité à préparer certaines manipulations ; ainsi que pour la bonne ambiance qu'il a apportée dans le laboratoire.

- **D. Ikermoud**, responsable de la spectrométrie d'absorption atomique au CNT, ainsi que **S. Sleyimi**, pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par cette technique.

J'adresse également mes remerciements à tous les amis et le personnel du CNT qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. En particulier :

- **Khadidja**, bibliothécaire du CNT, que je remercie profondément pour ses qualités, pour son aide, son amitié et surtout sa gentillesse que je n'oublierai jamais.

- **R. Radi**, ingénieur de service à Perkin Elmer, pour sa disponibilité, son aide et ses interventions aux moments difficiles.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, particulièrement, Amokran, Ali, Nassim, Aouane Nacira, Karima, D.Atek, Guallouze à mes camarades de l'ENP, à mes amis (es), pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés, me permettant de finir à temps mon travail.

## SOMMAIRE

---

|  |    |
|--|----|
| <i>Introduction générale</i> -----   | 1  |
| <b>Chapitre I : Généralités sur le polychlorure de vinyle</b>                  |    |
| <i>I.1. Introduction</i> -----   | 4  |
| <i>I.2. Fabrication du PVC</i> -----   | 4  |
| <i>I.3. Dégradation thermique du PVC</i> -----                                 | 5  |
| <i>I.4. Stabilisation thermique du PVC</i> -----                               | 6  |
| <i>I.5. Additifs de transformation</i> -----                                   | 6  |
| I.5.1. Lubrifiants -----   | 6  |
| I.5.2. Plastifiants -----  | 6  |
| <i>I.6. Applications du PVC</i> -----  | 7  |
| I.6.1. Soins de santé -----  | 7  |
| I.6.2. Bâtiment -----  | 7  |
| I.6.3. Autres applications-----  | 7  |
| <i>I.7. Les mesures de protection et de prévention</i> -----                   | 7  |
| <i>I.8. Toxicologie des additifs et du monomère</i> -----                      | 7  |
| I.8.1. Toxicité du PVC et de son monomère -----                                | 8  |
| I.8.2. Toxicité des additifs -----   | 8  |
| <b>Chapitre II : Notions sur les emballages plastiques</b>                     |    |
| <i>II.1. Introduction</i> -----  | 10 |
| <i>II.2. L'emballage et l'homme</i> -----                                      | 10 |
| <i>II.3. Problèmes potentiels posés par les emballages en plastiques</i> ----- | 12 |
| II.3.1. Sorption -----   | 12 |
| II.3.2. Désorption -----   | 12 |
| II.3.3. Perméation -----   | 13 |
| II.3.4. Photo dégradation -----  | 13 |
| II.3.5. Modification du polymère -----   | 14 |
| <i>II.4. Les sources de contamination de l'aliment</i> -----                   | 14 |
| <i>II.5. Paramètres influençant les migrations d'additifs</i> -----            | 14 |
| II.5.1. Les conditions de contact et de conservation -----                     | 14 |
| II.5.2. La nature de l'aliment emballé -----                                   | 14 |
| II.5.3. La nature du matériau d'emballage -----                                | 14 |
| <i>II.6. Principe d'inertie et migration</i> -----                             | 15 |
| II.6.1. Interaction contenant-contenu -----                                    | 15 |
| II.6.2. Compatibilité contenant/contenu -----                                  | 16 |
| <i>II.7. Surveillance et contrôle</i> -----                                    | 17 |

## SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| II.7.1 Essais de migration -----   | 18 |
| II.7.2. Chaîne des responsabilités -----   | 18 |
| <b>Chapitre III : Approches pour diminuer la migration des additifs,<br/>Optimisation et plans d'expérience.</b> |    |
| III.1. introduction -----  | 20 |
| III.2. Procédés de traitement -----  | 20 |
| III.3. Définition du séchage -----   | 21 |
| III.4. Caractérisation expérimentale du séchage -----  | 21 |
| III.4.1. Isothermes de sorption-----   | 21 |
| III.4.2. Masse volumique -----   | 22 |
| III.5. Paramètres influençant le séchage -----   | 22 |
| III.6. Optimisation et plans d'expériences -----   | 22 |
| III.6.1. Plan d'expériences -----  | 23 |
| III.6.2. Plan $2^k$ : principe et définitions -----  | 23 |
| III.6.3. Analyse de la variance et validation du modèle linéaire -----   | 25 |
| III.6.4. Plan composite -----  | 26 |
| <b>Chapitre IV : Techniques d'analyse utilisées</b>  |    |
| IV. 1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier -----   | 27 |
| IV.1.1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge -----   | 27 |
| IV.1.2. Vibration de valence et vibration de déformation -----   | 28 |
| IV.2. Spectrométrie d'absorption atomique -----  | 28 |
| IV.3. Chromatographie phase gazeuse -----  | 30 |
| IV.3.1. Gaz porteur -----  | 30 |
| IV.3.2. Système d'injection d'échantillon -----  | 31 |
| IV.4. Spectrométrie de masse -----   | 32 |
| IV.4.1. Principe -----   | 32 |
| IV.4.2. Composition d'un spectromètre de masse -----   | 32 |
| IV.5. Couplage CG-SM -----   | 32 |
| <b>Chapitre V : Produits utilisés et modes opératoires</b>   |    |
| V.1. Produits utilisés -----   | 34 |
| V.1.1. La résine de PVC -----  | 34 |
| V.1.2. Le plastifiant -----  | 34 |
| V.1.3. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant -----  | 35 |
| V.2. Formulations réalisées et mise en œuvre -----   | 35 |
| V.3. Mode opératoire des essais de migration -----   | 36 |
| V.3.1. Description de la cellule de migration -----  | 37 |
| V.3.2. Description du dispositif expérimental -----  | 37 |
| V.4. Détermination des propriétés physico-chimique de l'huile d'olive brute -----                                | 38 |
| V.4.1. Détermination de l'indice de peroxyde -----   | 38 |
| V.4.2. Détermination de l'indice d'acide -----   | 38 |
| V.4.3. Détermination de l'indice d'iode -----  | 38 |
| V.4.4. Détermination de l'indice de saponification -----   | 38 |
| V.4.5. La densité -----  | 38 |
| V.4.6. La couleur -----  | 38 |

## SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| <i>I.5. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration</i> -----   | 38 |
| <i>V.5.1. La spectrométrie de l'absorption atomique</i> -----   | 38 |
| <i>V.5.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i> -----  | 39 |
| <i>V.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse</i> ----   | 40 |
| <b>Chapitre VI : Optimisation du prétrempage et application à l'étude préliminaire des interactions basées sur la variation de masse et l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute</b> |    |
| <i>VI.1. Introduction</i> -----   | 42 |
| <i>VI.2. Résultats de l'optimisation des conditions de prétrempage</i> -----  | 42 |
| <i>VI.2.1. Choix des conditions d'optimisation</i> -----  | 42 |
| <i>VI.2.2. Plan factoriel</i> -----   | 43 |
| <i>VI.2.3. Plan composite centré</i> -----  | 44 |
| <i>VI.2.4. Validation de la méthode</i> -----   | 47 |
| <i>VI.3. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute</i> -----  | 47 |
| <i>VI.4. Evaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migration</i> -----   | 48 |
| <i>VI.4.1. traitement sur le phénomène de migration</i> -----   | 48 |
| <i>VI.4.2. Effet de la composition initiale de la formulation</i> -----   | 50 |
| <i>VI.5. Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse</i> -----   | 52 |
| <i>VI.5.1. Effet du prétrempage et de la nature du milieu simulateur d'aliment</i> -----  | 52 |
| <i>VI.5.2. Effet de la composition initiale des formulations</i> -----  | 54 |
| <i>VI.6. Conclusion</i> -----   | 56 |
| <b>Chapitre VII : Application de la spectroscopie IRTF et de la SAA à l'étude des interactions éprouvettes en PVC – milieux simulateurs</b>   |    |
| <i>VII.1. Introduction</i> -----  | 57 |
| <i>VII.2. Analyse des interactions par spectroscopie IRTF</i> -----   | 57 |
| <i>VII.2.1. Identification des additifs à partir des films de PVC</i> -----   | 57 |
| <i>VII.2.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides</i> -----  | 58 |
| <i>VII.2.3. Etude des interactions par déconvolution de la bande carbonyle</i> -----  | 69 |
| <i>VII.3. Analyse des interactions par la spectrométrie d'absorption atomique</i> -----   | 74 |
| <i>VII.3.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés</i> -----   | 74 |
| <i>VII.3.2. Détermination de la teneur en métaux dans les trois formulations utilisées lors des essais de migration à 40 °C</i> -----   | 75 |
| <i>VII.3.2.1. Cas de la formulation plastifiée F40</i> -----  | 75 |
| <i>VII.3.2.2. Cas de la formulation rigide F0</i> -----   | 75 |
| <i>VII.3.2.3. Cas de la formulation F</i> -----   | 76 |
| <i>VII.4. Conclusion</i> -----  | 77 |

## SOMMAIRE

---

|  |     |
|--|-----|
| <b>Chapitre VIII : Application de la CPG/SM à l'étude de la migration spécifique</b> |     |
| <i>VIII.1. Introduction</i> -----  | 78  |
| <i>VIII.2. Analyse du DOP</i> -----  | 78  |
| <i>VIII.2.1. Comparaison des modes d'injection</i> -----                             | 78  |
| <i>VIII.2.2. Choix du solvant d'extraction</i> -----                                 | 79  |
| <i>VIII.2.3. Comparaison des méthodes d'étalonnage interne et externe</i> -----      | 80  |
| <i>VIII.3. Analyse de l'HTE</i> -----  | 88  |
| <i>VIII.4. Conclusion</i> -----  | 97  |
| <i>Conclusion générale</i> -----   | 98  |
| <i>Références bibliographiques</i> -----   | 100 |
| <i>Annexes</i> -----   | 105 |



# ***Introduction générale***



## ***Introduction générale***

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification.

Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables, mais elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique.

Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [1].

En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème du contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment [2]. Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit [3].

Dans le cas de ces applications, la réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur. Pratiquement, cela suppose [4] :

- Des additifs agréés alimentaires ;
- L'inertie des matériaux de l'emballage vis-à-vis du contenu et la non altération de ses propriétés organoleptiques (goût, odeur et aspect visuel).

En outre, les autorités des différents pays de la communauté européenne ont fixé des seuils d'acceptation sur la base de deux types d'évaluation des phénomènes de migration qui vont permettre de définir « l'alimentarité » d'un plastique :

- La **migration spécifique** d'un constituant donné. Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

- La **migration globale** : Elle correspond à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants. Aujourd'hui, la norme acceptée par de nombreux pays pour les emballages alimentaires usuels est de 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau ou de 60 mg/kg d'aliment [4]. Au-delà, on considère que l'altération de l'aliment est inacceptable (adultération), même s'il n'y a pas d'effet toxicologique ou organoleptique [5].

De multiples travaux ont été consacrés à l'étude de la migration [6, 7, 8, 9] mais peu ont traité des méthodes de la réduire [10, 11]. Les principales méthodes qui ont été proposées afin de diminuer la migration des plastifiants sont [12] :

- 1- La modification de surface
  - a – Réticulation de surface ;
  - b – Modification de l'hydrophilie / lipophilie de la surface;
  - c – Revêtement de la surface ;
  - d – Extraction à partir de la surface.

- 2- L'utilisation de plastifiants polymériques permanents,
- 3- L'utilisation d'autres plastifiants,
- 4- L'utilisation d'autres polymères.

Dans le cadre de ce présent travail, la méthode d'extraction à partir de la surface est étudiée. Elle consiste à tremper le matériau dans un solvant du plastifiant, puis à le sécher. Grâce à ce traitement, la distribution du plastifiant devient non uniforme dans le matériau. Il en résulte une surface rigide qui va ralentir les phénomènes d'échanges entre le matériau et les milieux au contact. Fugit et coll. [11] ont testé plusieurs liquides de prétrempage : l'éthanol, l'acétone et l'heptane. Ils ont aussi fait varier le temps et la température de prétrempage et de séchage. Ils ont montré que tous ces paramètres influent sur l'efficacité du traitement.

En fait, l'efficacité du procédé de traitement dépend d'un certain nombre de facteurs qui nécessitent une optimisation tels que le temps et la température de prétrempage ainsi que le temps et la température de séchage. Cependant, comme les paramètres sont nombreux et pas forcément indépendants les uns des autres, nous nous proposons d'utiliser dans cette étude la méthodologie des plans d'expérience.

Notre travail s'inscrit dans l'optique d'étudier, d'optimiser un procédé de prétrempage dans le n-héptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée et d'identifier les substances migrantes.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (PNR) [13]. Son principal objectif est l'obtention d'un additif (stabilisant thermique) non toxique, à partir d'une matière première locale qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques, en général, et à celle des emballages plastiques, en particulier, ceux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques, etc.

En outre, l'HTE répond aux nouvelles orientations dans le domaine de la production des additifs où la tendance actuelle est de développer de nouveaux produits dits *verts*, c'est-à-dire non toxiques et ne provoquant pas de nuisances pour l'environnement lors du rejet des matériaux hors usage à l'état de déchets. Ainsi, on tend vers le remplacement des stabilisants à base de métaux lourds tels que le plomb ou le cadmium, largement utilisés jusqu'à présent [14], mais qui présentent l'inconvénient d'être toxiques et ecopersistants.

Des études préliminaires [15, 16] ont permis, tout d'abord, de mettre en évidence les propriétés de l'HTE en tant que stabilisant thermique du PVC. L'étude de son alimentarité a été abordée dans le cas du PVC rigide [17] et du PVC plastifié [18, 19]. Une étude de toxicité aiguë de l'HTE a été effectuée. Elle a permis d'avancer la non toxicité de la substance à court terme [20]. Dans toutes ces études, les migrations globales estimées sont inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm<sup>2</sup> de surface.

Dans le cadre de ce travail, trois formulations sont réalisées en absence et en présence de 40 % de plastifiant. Des essais de migration sont effectués avec agitation dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15 %, avec et sans prétrempage dans le n-héptane. Le phénomène de migration est analysé en se basant

---

sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC en contact avec les deux milieux simulateurs à la température de 40 °C ainsi qu'à l'aide de trois techniques d'analyse : infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Par ailleurs l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute est suivi en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PVC.

Le présent mémoire est constitué de deux grandes parties. La première partie porte sur une étude bibliographique sur le PVC, les emballages plastiques, les approches pour diminuer la migration des additifs, l'optimisation et les plans d'expérience ainsi que les techniques d'analyse utilisées et la seconde partie est consacrée aux produits utilisés, aux modes opératoires ainsi qu'aux résultats obtenus. Enfin, une conclusion générale est donnée.

# ***Chapitre I***

**Généralités sur le  
polychlorure de vinyle**

### ***1.1. Introduction***

Le **PVC** est un polymère synthétique, qui est constitué par l'addition répétitive de chlorure de vinyle monomère (**CVM**), dont la formule est  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$  [21].

Le **PVC** qui représente environ 10 % du marché de l'emballage alimentaire [22], est souvent mélangé, lors de sa production, à des additifs (plastifiants, stabilisants, etc.) qui améliorent ses propriétés intrinsèques ou permettent de mieux le travailler [23].

### ***1.2. Fabrication du PVC***

La production du CVM se déroule en deux étapes [24]:

1. L'éthylène et le chlore ou l'acide chlorhydrique sont liés sous forme de dichloroéthane;
2. Le dichloroéthane est ensuite décomposé par craquage en chlorure de vinyle et en acide chlorhydrique. Ce dernier est recyclé.

La polymérisation du CVM est aujourd'hui conduite suivant trois méthodes [25] :

- ❖ Polymérisation en **émulsion** : Le chlorure de vinyle est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des **amorces solubles dans l'eau**. Après séchage de l'émulsion, on obtient des «grains» de PVC de 15 à 200  $\mu\text{m}$  de diamètre ;
- ❖ Polymérisation en **suspension** : La polymérisation du chlorure de vinyle dispersé en fines gouttelettes dans l'eau est activée par des **amorces solubles dans le monomère**. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage ;
- ❖ Polymérisation en **masse** : Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants, la difficulté étant d'évacuer la chaleur de réaction. Le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre.

Les nombreuses applications du PVC se subdivisent en deux grands groupes: PVC **rigide** qui possède une excellente résistance à de nombreux produits chimiques, ce qui permet de l'utiliser dans une gamme étendue d'applications et PVC **souple** (plastifié) qui, à l'inverse, est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés) et est attaqué par le brome et le fluor [4]. Le tableau I-1 regroupe les avantages et les inconvénients du PVC souple et rigide [26, 27].

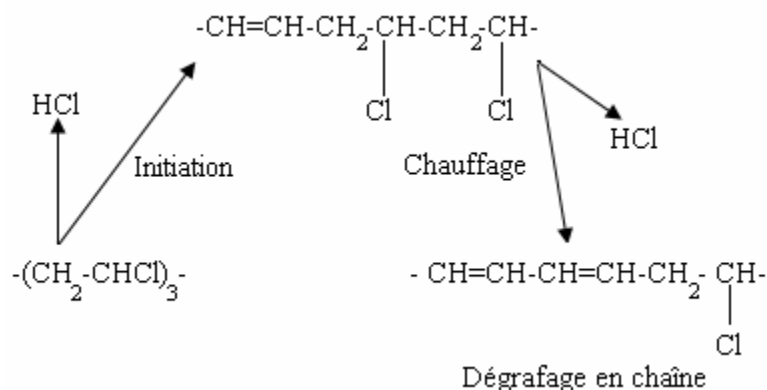
**Tableau I.1** : Propriétés distinctives – limites d'utilisation [26, 27].

|                   | <i>Points forts</i>  | <i>Points faibles</i>  |
|-------------------|--|--|
| <b>PVC rigide</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Excellente résistance à l'abrasion ;</li> <li>- Bonne stabilité dimensionnelle ;</li> <li>- Alimentarité ;</li> <li>- Auto-extinguibilité ;</li> <li>- Bonne résistance chimique aux acides, bases, huiles, graisses, alcools et hydrocarbures aliphatiques.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sensibilité au choc et au froid ;</li> <li>- Tenue à chaud limitée (70°C) ;</li> <li>- Dégagement de vapeurs chlorées en cas de décomposition ;</li> <li>- Brunissement aux UV ;</li> <li>- Densité relativement élevée (1,4).</li> </ul> |
| <b>PVC souple</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Souplesse comparable au caoutchouc ;</li> <li>- Soudure HF aisée.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiant ;</li> <li>- Nécessité d'antioxydants et d'agents de blocage ;</li> <li>- Non alimentaire ;</li> <li>- Collage difficile.</li> </ul>   |

### I.3. Dégradation thermique du PVC

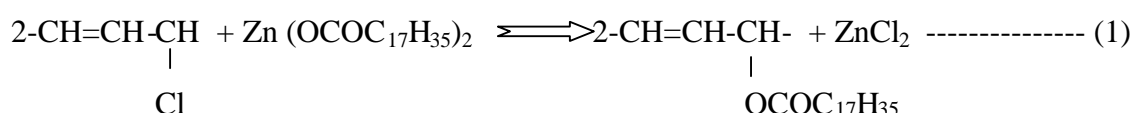
Le PVC est un important polymère technique. L'un des problèmes majeurs associés à sa transformation et son utilisation est sa faible stabilité thermique. Ainsi, un départ d'acide chlorhydrique (HCl) en chaîne peut être observé dès que le polymère est chauffé à 80°C alors que sa température de transformation est généralement comprise entre 180 et 200°C, comme l'illustre la figure I-1. Ce phénomène s'accompagne de la formation de doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de la coloration progressive du polymère allant du jaune jusqu'au noircissement.

Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1 %, il y a perte des propriétés mécaniques du matériau [28]. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation.

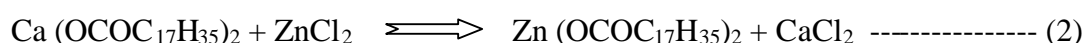
**Figure I.1** : Réaction de déhydrochloration du PVC [20].

### ***1.4. Stabilisation thermique du PVC***

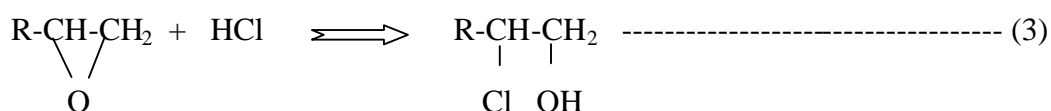
La faible stabilité thermique du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre. Les composés époxy sont connus comme stabilisants organiques du PVC. Ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le PVC et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible. Ils sont utilisés en combinaison avec les carboxylates métalliques avec lesquels ils présentent des effets de synergie. Les stabilisants à base de stéarates de Ca et de Zn sont agréés alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ d'HCl en chaîne [15, 16, 28] :



Le stéarate de Ca régénère le stéarate de Zn actif vis-à-vis de la substitution du PVC selon la réaction suivante :



Les stéarates de Zn et de Ca en présence de l'huile de tournesol époxydée (HTE) ont présenté un excellent effet stabilisant [29]. Cet effet de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy (réaction 3), ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique.



### ***1.5. Additifs de transformation***

#### ***1.5.1. Lubrifiants***

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

Le rôle du lubrifiant (paraffines, cires de polyéthylène, acides gras...) est donc de surmonter ces forces de frottement afin de faciliter l'écoulement de la matière [30, 31].

#### ***1.5.2. Plastifiants***

Ils se présentent généralement sous forme liquide plus au moins fluide, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis. Les principaux sont les phtalates organiques. Ils sont utilisés à un taux de 50 % en moyenne pour les produits souples [30, 31].

## ***1.6. Applications du PVC***

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus divers. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus strictes en matière de santé publique, d'emballage de produits alimentaires ou de transport d'eau potable [30, 31].

### ***1.6.1. Soins de santé***

Le PVC est d'une valeur inestimable pour la santé publique. Il est utilisé pour les poches à sang et à urine, les cathéters, les blisters pour médicaments, les tubulures de perfusion, les gants chirurgicaux, etc. Les opérations à cœur ouvert seraient pratiquement impossibles sans le PVC car seul le PVC permet de fabriquer des drains souples. Il est aussi la seule matière plastique autorisée par la pharmacopée européenne pour l'emballage du sang.

### ***1.6.2 Bâtiment***

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

### ***1.6.3. Autres applications***

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

## ***1.7. Mesures de protection et de prévention***

Le PVC est un polymère stable, non toxique et biologiquement inerte. Néanmoins trois aspects doivent être surveillés au stade de la transformation dans les entreprises de plasturgie [30] :

- La présence de poussières même inertes lorsque les résines et additifs sont manipulés à l'état pulvérulent (la valeur limite moyenne d'exposition aux poussières totales est de 10 mg/m<sup>3</sup> pour les poussières alvéolaires) ;
- Les risques liés à une élévation de la température qui décomposerait le polymère;
- L'éventuelle présence de monomère CVM.

## ***1.8. Toxicologie des additifs et du monomère***

La toxicologie alimentaire est bien différente de la toxicologie d'urgence car il ne s'agit pas de l'ingestion de substances ponctuelles ou de courte durée, de type accidentel ou non ; mais il s'agit de consommations répétées, une vie entière durant de quantités minimales de nombreuses substances qui ont été autorisées par le législateur [32].



On distingue généralement [33] :

*a) La toxicité aiguë* : une substance développera ce type de toxicité si ses effets se font sentir à la suite d'une exposition très courte (secondes, minutes ou heures) ou s'ils apparaissent après l'exposition à une seule forte dose.

*b) La toxicité chronique* : cette toxicité est induite lorsque les effets de la substance toxique se font sentir au bout d'une longue période (mois, années).

*c) La toxicité locale* : elle concerne les substances qui ont une action locale, par exemple sur la peau ou les muqueuses.

### ***1.8.1. Toxicité du PVC et de son monomère***

Le choix du matériau pour une application dans le domaine de l'emballage alimentaire est très important vu les risques toxicologiques qu'il peut engendrer. Les polymères, du fait de la longueur des chaînes ne subissent aucune modification lorsqu'ils sont attaqués par les enzymes digestives ; le danger toxicologique n'est donc pas très important [34, 35].

En revanche, les monomères sont des substances généralement toxiques à l'image du *CVM* qui, à température ambiante est à l'état gazeux. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses [34].

Ce monomère peut être à l'origine d'irritations des muqueuses et de graves altérations du système nerveux dont les symptômes se traduisent par des vertiges persistants et des pertes de connaissance. Il est également souvent à l'origine de l'apparition de graves lésions cutanées dans les cas de contacts directs [36].

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 [37, 38]. La directive 78-142 [39] fixe la teneur maximale de *CVM* résiduel dans le matériau à 1 mg/Kg et la migration spécifique doit être inférieure à 0,01 mg/Kg de denrée alimentaire.

### ***1.8.2. Toxicité des additifs***

#### ***1.8.2.1. Action des stabilisants***

La toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec le taux d'oxygène oxirane. Dans la pratique, le taux généralement varie de 6 à 8 % [40]. Les antioxydants phénoliques peuvent engendrer, à certaines doses, une hypertrophie hépatique ainsi qu'une augmentation des dépenses énergétiques par un accroissement des oxydants dans la mitochondrie [35].

Les dérivés organiques d'étain sont des stabilisants renfermant une ou plusieurs liaisons étain-soufre qui présentent une toxicité liée à l'effet néfaste des dérivés trialkylés et tétra alkylés présents à l'état de traces sur le système nerveux [41].

#### ***1.8.2.2. Action des plastifiants***

Il existe une multitude de plastifiants sur le marché. Ce sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivées aromatiques chlorés. A titre d'exemple, le di-octyl-phtalate (*DOP*) présente une faible toxicité par voie orale, mais il semble pourtant provoquer des troubles de la croissance et des tumeurs cancéreuses par

---

l'intermédiaire de son principal métabolite [42]. 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 [43]. Des travaux ont également montré qu'il peut provoquer la décomposition des plaquettes sanguines provenant de poches en PVC plastifié. Ce problème concerne bien entendu les personnes hémophiles ou celles ayant recours à la dialyse [44].

D'autres études ont rapporté que ce même plastifiant peut provoquer de fortes pertes de poids ainsi que des anomalies neuromusculaires et squelettiques [44].

# ***Chapitre II***

**Notions sur les  
emballages plastiques**

### ***II.1. Introduction***

L'emballage doit avant tout conserver et protéger le produit alimentaire qu'il contient jusqu'à sa consommation. Mais actuellement, cette fonction n'est plus la seule : l'emballage doit aussi attirer et informer le consommateur, l'aider à utiliser le produit et, après sa consommation, pouvoir éventuellement lui être utile ou, du moins, ne pas lui devenir nuisible en dégradant son environnement. Il représente également la plupart du temps la seule voie de communication entre le fabricant et le consommateur. Il est en quelque sorte le dernier «maillon» de la chaîne de fabrication d'un produit alimentaire [45].

L'emballage est devenu un sujet de réflexion, de travail à part entière : il forme avec le produit alimentaire, un ensemble fusionné ; on n'imaginerait pas actuellement de lancer un nouveau produit sans élaborer- dans la même démarche- un nouvel emballage qui va contribuer à donner à ce produit une identité, une personnalité, mais également une qualité, une durée de vie, et une sécurité pour le consommateur. Avant de devenir un déchet dont il faut se préoccuper, cet emballage aura rempli plusieurs fonctions dont le consommateur final n'a pas toujours conscience [46].

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces polymère-polymère et emballage-aliment contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité sanitaire des aliments emballés. Dans le cadre réglementaire européen, la sécurité sanitaire des aliments emballés repose sur un principe d'inertie des emballages, c'est-à-dire sur l'absence de migration ou le faible niveau de migration vers l'aliment des substances contenues dans l'emballage [47].

Dans le domaine de l'emballage en général et celui des produits alimentaires en particulier, 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-chimiques.

En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé : inversement, l'adsorption et même l'absorption de certains composés des produits emballés à la surface ont été mentionnés ; parfois une diffusion s'effectue à travers la paroi de certains emballages [48].

### ***II.2. L'emballage et l'homme***

L'emballage est un «assemblage de matériaux destinés à protéger le produit, le transporter, le stocker, le vendre et le consommer» ainsi qu'un «moyen de garantir la sécurité de la distribution du produit jusqu'au consommateur final dans de bonnes conditions et à un coût minimum».


L'emballage doit contribuer à la **conservation du produit** ; c'est-à-dire maintenir le plus longtemps possible son plus haut degré de qualité, en agissant pour ralentir ou supprimer les effets des mécanismes physico-chimiques ou microbiologiques d'altération.

Pour cela, il doit préserver les différentes qualités du produit jusqu'à sa consommation, qualités hygiéniques (non-toxicité), nutritionnelles (valeur énergétique, teneur en vitamines,

acides gras insaturés, etc.), organoleptiques (goût, odeur, couleur, texture) et technologiques (aptitude à la transformation).

L'emballage a une fonction «marketing», il a aussi une fonction économique et commerciale. C'est la *carte de visite* du produit. L'emballage informe le consommateur sur la composition du produit, les précautions d'emploi, la marque et sa conformité à la réglementation [49]. Le tableau II-1 donne une idée sur quelques matières utilisées dans le domaine de l'emballage [34].

**Tableau II.1** : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [34].

| <i>Polymères</i>       | <i>Symboles</i>  | <i>Applications</i>   | <i>Formules</i>  |
|------------------------|--|---|--|
| Polyéthylène           | PEBD<br>(basse densité)<br><br>PEHD<br>(haute densité) | - Sacs de grande contenance : farine, sucre...<br>- Corps creux : bouteilles de lait pasteurisé, flacons souples pour pharmacie.<br>- Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelés... | $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$   |
| Polypropylène          | PP   | - Film d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscuits, purée, chips...<br>- Enveloppement des fleurs.   | $-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$<br><br>CH <sub>3</sub>   |
| Polychlorure de vinyle | PVC  | - Corps creux : bouteilles alimentaires (eaux minérales, huiles...)<br>- Films étirables domestiques pour viande, légumes, fromages.  | $-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$<br><br>Cl  |
| Polyvinylidène chloré  | PVDC   | - Complexe papier pour produits sensibles à l'humidité (biscuit).<br>- Complexe pour viande, fromage.   | Cl<br><br>$-\text{[CH}_2\text{-C]}_n-$<br><br>Cl   |
| Polystyrène            | PS   | - Pots pour produits laitiers<br>- Bi-orienté (OPS) pour les barquettes transparentes.  | $-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$<br> |
| Pellicule cellulosique |  | Applications essentielles : substituée au PP bi-orienté pour film (biscuit, confiseries, pâtes alimentaires)  |  |

D'une façon générale, des additifs sont incorporés aux polymères afin de faciliter leur mise en œuvre ou de leur conférer des propriétés spécifiques. Le tableau II.2 regroupe les additifs les plus usuels [26].

Tableau II.2 : Les additifs les plus usuels [26]

| Type d'additif | Rôle   |
|----------------|--|
| Réticulants    | Donner une structure tridimensionnelle par réticulation            |
| Gonflants      | Apporter une structure cellulaire                                  |
| Solvants       | Faciliter l'enduction ou l'imprégnation                            |
| Anti-UV        | Empêcher ou retarder la dégradation photochimique                  |
| Désodorisants  | Détruire ou changer l'odeur résiduelle                             |
| Tensioactifs   | Emulsionnant, dispersant, antistatique...                          |
| Démoulants     | Faciliter la séparation du moule                                   |
| Plastifiants   | Donner de la souplesse et réduire la fragilité                     |
| Stabilisants   | S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des U.V. |
| Anti-oxydants  | Lutter contre l'oxydation (UV, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ).  |
| Colorants      | Conférer un bel aspect.  |

### ***II.3. Problèmes potentiels posés par les emballages en plastiques***

A première vue, la multiplicité des polymères et des additifs utilisables pour l'emballage semble rendre les interactions inévitables. En réalité, la situation n'est pas si grave, à condition d'être suffisamment renseigné sur le comportement général des plastiques et d'élaborer un programme d'expérience approprié pour la sélection initiale et le contrôle de la qualité des lots d'un récipient déterminé.

L'essentiel est que l'aliment soit protégé contre l'environnement auquel il sera normalement exposé avant et pendant l'emploi, c'est à dire contre les effets de la vapeur d'eau, des gaz ou de la lumière, et que toute réaction éventuelle avec les constituants du récipient soit suffisamment atténuée pour ne pas compromettre l'innocuité, l'efficacité ou la stabilité du contenu [50].

#### ***II.3.1. Sorption***

La liaison qui s'établit entre un soluté et un plastique est un phénomène physico-chimique qui dépend des propriétés du plastique et de la nature chimique de l'aliment ou des autres composants solubles de la préparation. On peut déceler les interactions de ce type en mesurant la déperdition de soluté au profit du plastique, à l'équilibre et à température constante.

#### ***II.3.2. Désorption***

On s'est beaucoup préoccupé de la désorption, ou fuite de composants du plastique vers le contenu du récipient. Tout naturellement, c'est la toxicité potentielle des substances extraites qui a suscité l'inquiétude des chercheurs et conduit les autorités à imposer certains essais et

normes. La désorption a lieu surtout avec des formes liquides et semi solides.

Elle se produit à un rythme et dans une proportion qui dépendent du système solvant de la préparation, de son pH et des conditions de températures auxquelles elle a été soumise pendant la fabrication et le stockage. Il y a lieu de penser que les substances extraites peuvent entraîner des variations de pH ou avoir une action oxydante ou réductrice. Il est difficile de définir la fréquence et l'ampleur des réactions chimiques qui se produisent entre un additif extrait et un aliment, mais de telles réactions pourraient être décelées par des essais approfondis de stabilité.

### ***II.3.3. Perméation***

Dés lors que l'on considère la stabilité des aliments dans les récipients en plastique, on évoque immédiatement la perméabilité de ces derniers à l'humidité, aux gaz et à la lumière. Une déperdition ou une acquisition excessive d'eau, d'oxygène ou de composés organiques volatils peut entraîner une détérioration physique ou chimique du produit.

Lorsqu'on évalue la qualité d'un récipient, il est indispensable de réunir des données sur sa perméabilité à un contenu déterminé, même si des renseignements utiles peuvent être trouvés dans la littérature ou fournis par les fabricants. D'autres essais peuvent aussi renseigner sur le potentiel d'oxydation ou sur la volatilité.

Alors que des matériaux poreux autorisent un passage massif, la diffusion activée a un effet régulateur sur le transport à travers les polymères. La substance se dissout dans le polymère perméable du côté de la plus forte concentration, puis diffuse à travers le polymère vers la face de moindre concentration, processus qui est théoriquement conditionné par les espaces libres dans le réseau de chaînes moléculaires. Enfin, la désorption se produit sur la face de moindre concentration. La vitesse de diffusion augmente avec la température, mais reste indépendante de la pression hydrostatique. La composition chimique du polymère et celle de la substance pénétrante jouent également un rôle et peuvent être considérées comme sélectives, puisque les substances pénétrantes dont la structure chimique est analogue à celle du polymère diffusent plus rapidement que les autres. Le volume moléculaire de la substance pénétrante est encore un autre facteur important, de même que la densité et la cristallinité du polymère.

Chaque formulation doit être considérée comme un cas d'espèce. Mais, pour les formes solides, la relation entre la concentration aqueuse et la concentration gazeuse est telle que les substances qui pénètrent tendent à se déplacer vers le contenu, risquant de provoquer une dégradation par oxydation ou des modifications physiques, ou encore de favoriser la croissance microbienne.

### ***II.3.4. Photo dégradation***

Les groupements fonctionnels de la plupart des polymères, comme les carbonyles (C = O) et les noyaux aromatiques absorbent les rayons UV et il s'ensuit un état d'excitation instable, il se forme des produits de dégradation à fonctions carbonyle, hydroxyle et peroxyde qui tendent à accroître l'absorption UV et à accélérer les réactions. Outre l'effet direct de cette absorption, les modifications chimiques et physiques du polymère lui-même peuvent influencer sur la stabilité de l'aliment.

### ***II.3.5. Modification du polymère***

Dans une large mesure, les capacités protectrices ou fonctionnelles du récipient sont directement liées à ses propriétés mécaniques. Il arrive que celles - ci soient satisfaisantes au départ, mais que des changements résultant d'interactions surviennent progressivement et obligent à pratiquer des essais de stabilité [50].

### ***II.4. Les sources de contamination de l'aliment***

Elles sont au nombre de trois [1, 19] :

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

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

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

### ***II.5. Paramètres influençant les migrations d'additifs***

Ils sont regroupés comme suit [17-20] :

***II.5.1. Les conditions de contact et de conservation :*** La migration augmente avec la durée, l'agitation et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs.

***II.5.2. La nature de l'aliment emballé :*** Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé ; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux.

***II.5.3. La nature du matériau d'emballage :*** Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu au contact. Prenons l'exemple du PVC rigide : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante.



## II.6. Principe d'inertie et migration

Le matériau au contact de l'aliment doit assurer sa protection et sa conservation, sans modifier ses caractéristiques organoleptiques ou physico-chimiques : c'est le principe d'inertie qui dépend en particulier des interactions contenant/contenu.

### II.6.1. Interaction contenant-contenu

La mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et d'un contenant (emballage), dans des conditions définies de temps, de température, de surface relative, entraîne presque inéluctablement une éventualité de *migration réciproque*, aussi faible soit-elle, des produits en présence, c'est-à-dire passage de substances d'un milieu à l'autre.

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré (figure II-1), et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux [51].

Aussi doit-on procéder, au stade du conditionnement, à une simulation ou reproduction aussi fidèle que possible des conditions habituelles d'emploi.

Cette simulation est importante car elle [52] :

- Constitue un essai de *constance de la qualité* du matériau ;
- Donne des orientations sur la *compatibilité contenant/contenu*.

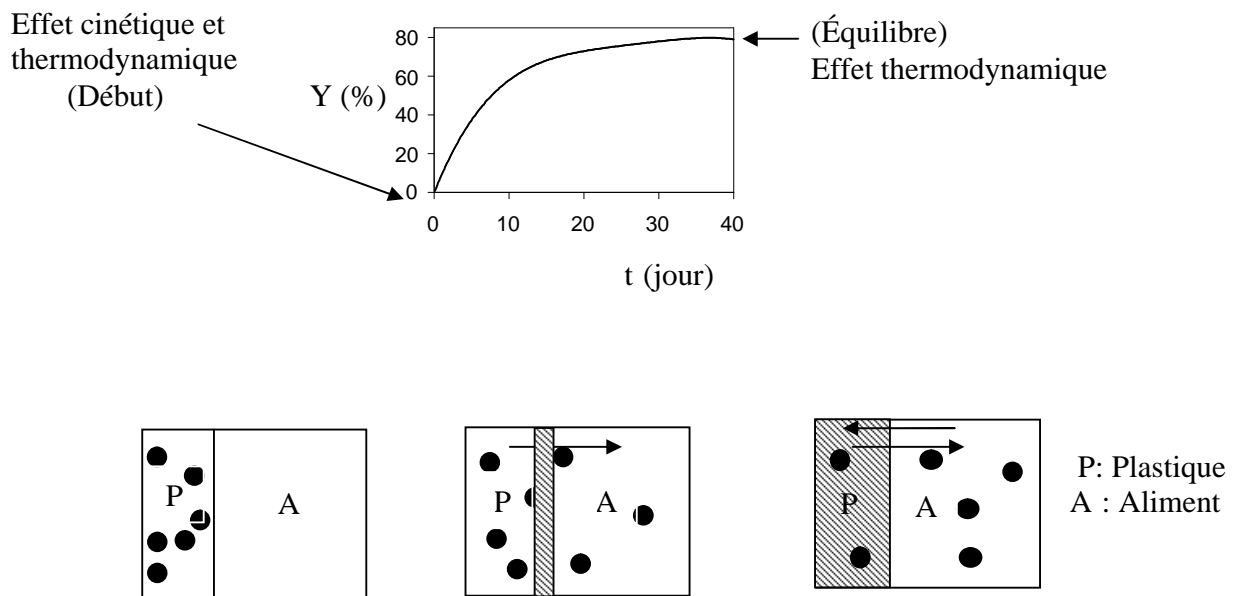


Figure II.1: Interaction simulateur / polymère; pénétration à l'équilibre [51]

### II.6.2. *Compatibilité contenant/contenu*

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du haut polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il est doué doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique [53].

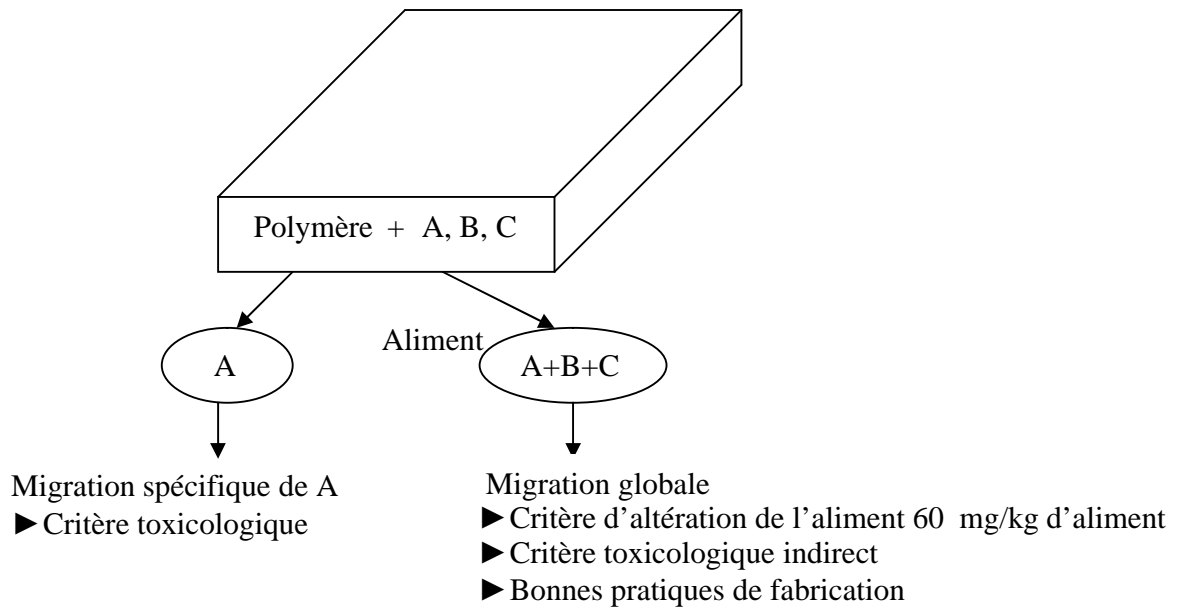
La matière plastique est un mélange (polymère + adjuvants) et non une combinaison et si certains d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes ...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu; comme ce sont des substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact ou s'y solubiliser d'où la contamination éventuelle par la matière plastique. L'aspect toxicologique sera donc fonction de deux facteurs conjugués:

- Toxicité éventuelle des constituants de la matière plastique,
- Cession éventuelle d'une quelconque partie de ces constituants au milieu au contact.

Le terme *migration* désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en **mg/kg** d'aliment ou en **mg/dm<sup>2</sup>** de surface en contact avec l'emballage. On distingue deux types de migrations (figure II-2) [54] :

- 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.

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé. La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [55].



**Figure II.2 :** Migration spécifique et migration globale [54].

Il est impossible de réduire tous les phénomènes possibles en matière de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale [56]. Le phénomène de migration se présente sous divers aspects:

- Il peut s'agir uniquement d'une action de surface
  - C'est le cas d'un solide au contact d'une matière plastique ou, encore, d'un liquide qui ne pénètre pas dans la matière plastique ; les faibles quantités d'adjuvants situés en surface migrent éventuellement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
  - S'il y a agitation du liquide, la migration peut être plus marquée puisqu'il y a renouvellement de la couche de liquide au contact des parois, mais il s'agit toujours d'une action de surface.
  
- Mais il peut y avoir pénétration du liquide dans la matière plastique, à la faveur d'une certaine solubilité par exemple; il y a alors un phénomène de double diffusion, l'un vers l'intérieur de la matière plastique, l'autre vers l'extérieur.
  - Si ces phénomènes sont de faible intensité, la migration restera limitée,
  - Si la pénétration du liquide se poursuit dans le temps, il peut y avoir gonflement de la matière plastique; nous sommes à la limite de la compatibilité contenu - contenant.

### **II.7. Surveillance et contrôle**

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [57] :

- Réaliser l'aptitude à l'emploi ;
- Ne pas nuire à la santé du consommateur.

Les dispositions de la réglementation entraînent le contrôle de son application pratique, dans l'intérêt même des producteurs, des transformateurs, des utilisateurs et des consommateurs. Elles résultent pratiquement :

- De l'autocertification industrielle ;
- De l'intervention d'organismes spécialisés pouvant procéder à des contrôles systématiques ou inopinés.

### **II.7.1 Essais de migration**

La migration de composés de l'emballage vers l'aliment constitue un risque important du point de vue de la sécurité alimentaire. Consciente de ce risque toxicologique, l'Europe communautaire a établi des directives générales, parues dans le Journal Officiel de la Communauté Européenne et applicables à tous les matériaux, comme les directives 89/109 et 85/572 concernant la neutralité emballage/aliment et la migration globale. Une limite de migration globale (LMG) de l'emballage vers l'aliment est ainsi fixée à 10 mg/dm<sup>2</sup> ou 60 mg par kg (50 mg par kg d'aliment aux Etats-Unis). En plus de ces directives générales, des dispositions spécifiques ont été prises par matériau ou par migrant. Des limites de migration spécifique (LMS) sont définies pour chaque molécule toxique susceptible de migrer. A titre d'exemple, les directives 83/221 et 83/338 donnent la liste des substances autorisées dans la fabrication des pellicules cellulosiques et imposent une LMS pour deux composants. Pour les plastiques, la liste positive et la LMG des migrants possibles sont données par la directive 90/128 [42, 44]. Par ailleurs, la directive 93/8 définit les conditions opératoires pour la mesure des migrations et les liquides simulateurs d'aliment [57] :

- Eau distillée,
- Acide acétique à 3 %,
- Alcool éthylique à 15 %,
- Huile d'olive ou huile de tournesol.

Des propositions tendent aujourd'hui à remplacer l'huile d'olive par un simulant synthétique. Les conditions expérimentales des tests de migration sont présentées dans le tableau II.3 [58].

### **II.7.2. Chaîne des responsabilités**

Pour qu'un matériau ou un objet mis à la vente soit apte au contact des denrées alimentaires, il faut qu'à tous les stades des transactions commerciales soit assurée la conformité du produit à la réglementation en vigueur.

Le *fabricant de résines* (polymères, copolymères, etc.) et le *fabricant d'additifs* garantiront qu'il n'entre dans leurs produits respectifs que des substances autorisées par la réglementation. Ceci constitue la *garantie de conformité* donnée par le fabricant des matières de base et des adjuvants utilisés dans les matériaux en plastique pour l'emballage des aliments [20].

**Tableau II.3** : Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé [58].

| <b>Conditions d'emploi</b>   | <b>Conditions d'essai de migration</b>  |
|--|---|
| <u>Durée de contact</u><br>$t < 30 \text{ mn}$<br>$30 \text{ mn} < t < 1 \text{ h}$<br>$1 \text{ h} < t < 2 \text{ h}$<br>$2 \text{ h} < t < 24 \text{ h}$<br>$t > 24 \text{ h}$   | <u>Durée du test</u><br>30 minutes<br>1h<br>2h<br>24h<br>10 jours   |
| <u>Température de contact</u><br>$T < 5^{\circ}\text{C}$<br>$5^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$<br>$20^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$<br>$40^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$<br>$70^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$<br>$100^{\circ}\text{C} < T < 121^{\circ}\text{C}$<br>$121^{\circ}\text{C} < T < 130^{\circ}\text{C}$<br>$130^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$<br>$T > 150^{\circ}\text{C}$ | <u>Température du test de migration</u><br>$5^{\circ}\text{C}$<br>$20^{\circ}\text{C}$<br>$40^{\circ}\text{C}$<br>$70^{\circ}\text{C}$<br>$100^{\circ}\text{C}$<br>$121^{\circ}\text{C}$<br>$130^{\circ}\text{C}$<br>$150^{\circ}\text{C}$<br>$175^{\circ}\text{C}$ |

# Chapitre III

**Approches pour diminuer  
la migration des additifs,  
optimisation  
et plans d'expérience.**

### ***III.1. introduction***

La migration des additifs, liée au contact des emballages en plastiques, donne lieu à des fractions très diverses qui peuvent affecter les propriétés mécaniques du polymère ainsi que la nature du milieu ambiant. Afin de limiter ce phénomène de migration, des procédés variés ont été mis en œuvre.

### ***III.2. Procédés de traitement***

Plusieurs approches ont été développées pour réduire la migration des plastifiants dans les milieux liquides au contact (solvants organiques et inorganiques) et réduire également la migration des plastifiants dans les milieux solides et gazeux. A titre d'exemple on peut citer [59] :

#### ***III.2.1 Modification de la surface***

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

##### ***III.2.1.1 La réticulation extérieure***

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

Les films de PVC traités par plasma argon ont montré une bonne résistance à la migration ce qui peut être attribué au degré élevé de réticulation pendant le traitement. En outre, le traitement par plasma froid de films de PVC plastifiés permet de contrôler efficacement la migration des différents additifs présents dans les films. Il permet ainsi de modifier spécifiquement les propriétés de surface du PVC, induisant la formation d'un réseau tridimensionnel suffisamment dense pour gêner stériquement l'extraction et l'exsudation des additifs qui constituent les films [10].

##### ***III.2.1.2 La modification de la surface hydrophile/ lipophile***

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

##### ***III.2.1.3 Le revêtement extérieur***

La migration du plastifiant de la surface du polymère peut être réduite en enduisant la surface du polymère par un matériau non migrant. Mais ces enduits sont habituellement épais et

peuvent souvent causer une réduction de la flexibilité des matériaux polymères. Comme technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition) ou CVD qui est généralement employée pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes. Cependant, cette technique nécessite d'opérer à haute température, ce qui la rend impossible à pratiquer sur les substrats thermosensibles.

#### ***III.2.1.4. L'extraction à partir de la surface***

C'est un procédé simple et efficace qui permet de réduire et de diminuer considérablement les transferts de matière. Il se déroule en deux étapes dont la première consiste à tremper le matériau dans un liquide comme le n-heptane dans des conditions bien déterminées de temps et de température et la deuxième est de le sécher. Ce traitement donne un polymère avec une distribution de plastifiant non uniforme et une surface rigide qui va bloquer le phénomène de migration à l'interface. Les liquides de prétrempage doivent solubiliser le plastifiant sans dissoudre le polymère et doivent également s'évaporer facilement [11].

#### ***III.2.2. L'utilisation de plastifiants polymériques permanents***

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

#### ***III.2.3. L'utilisation d'autres plastifiants et d'autres polymères***

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

### ***III.3. Définition du séchage***

Sur le plan scientifique, le séchage est une opération caractérisée par des transferts couplés de chaleur, de masse et de quantité de mouvement. L'évacuation du liquide introduit généralement une variation des dimensions des pièces à sécher (*retrait, déformation, gonflement,...*) [29].

### ***III.4. Caractérisation expérimentale du séchage***

La modélisation du séchage d'un matériau quelconque nécessite, pour la description des différents modes de transferts, la détermination de l'évolution des propriétés caractéristiques du matériau en fonction de la quantité de liquide contenue dans celui-ci [60].

#### ***III.4.1. Isothermes de sorption***

Le transport de la vapeur est un phénomène qui se produit lors de tout procédé de séchage. Le mouvement de la vapeur se fait soit par diffusion au sein du matériau même soit par échange au niveau de la surface entre le matériau et son environnement. Si un produit peu humide de



nature hygroscopique se trouve en contact avec de la vapeur d'eau, il fixe celle-ci jusqu'à atteindre un état d'équilibre ; ce phénomène est connu sous le nom d'*adsorption*. Par contre lorsque le même produit est placé dans une atmosphère plus sèche, l'état d'équilibre s'établit par transfert d'humidité du produit vers l'extérieur ; ce phénomène est couramment appelé *désorption*. Les isothermes de sorption représentent la relation entre la teneur en liquide du produit et celle de la vapeur à la pression d'équilibre pour des températures données [60].

### **III.4.2. Masse volumique**

La masse volumique intervient dans le calcul de différentes caractéristiques du produit, ainsi la connaissance de son évolution en fonction de la teneur en liquide peut aider à caractériser le comportement du milieu étudié lors du séchage [60].

### **III.5. Paramètres influençant le séchage**

1) **Structure du produit** : Les solides à sécher peuvent être classés en deux catégories:

♣ **Solides cristallins ou granuleux** : Dans ce cas le liquide est contenu dans les pores superficiels et dans les interstices inter particulaires. Les forces qui s'opposent à l'évaporation sont uniquement des forces capillaires.

♣ **Produits amorphes** : Dans ce cas, le liquide fait partie plus ou moins intégrante de la structure moléculaire. Les mouvements internes du liquide sont lents car il y a diffusion à travers les obstacles liés à la structure moléculaire.

2) **Différents types de liquides** : Dans un produit solide à sécher, le liquide peut d'une part se trouver sous différents états et, d'autre part, il peut se répartir de diverses manières dans le corps à sécher.

3) **Teneur initiale en liquide** : Une teneur élevée en liquide augmente la période de séchage à vitesse constante. En revanche, une faible teneur en liquide augmente la période de séchage à vitesse décroissante.

4) **Surface du produit à sécher** : L'augmentation de la ténuité du produit, si elle ne s'accompagne pas de réagglomération, en accroissant la surface d'échange calorifique entraîne une accélération du séchage. De plus, dans certains cas, la diminution de l'épaisseur de la couche du produit à sécher, ou le renouvellement de cette surface, accélère également le séchage.

5) **Sensibilité du produit à la chaleur** : Dans certains cas, ce paramètre est le plus restrictif. Il limite l'augmentation de la vitesse de séchage. En effet, sous l'effet de la chaleur, le produit peut subir diverses dégradations d'ordre chimique [61].

### **III.6. Optimisation et plans d'expériences**

Les plans d'expériences permettent d'apporter des éléments de réponse à deux grandes familles d'objectifs, d'une part, pouvoir comparer les effets des facteurs agissant sur une réponse et, d'autre part, pouvoir modéliser la variation d'une réponse dans un domaine expérimental afin

d'atteindre des conditions optimales. Il convient de bien distinguer ces deux familles d'objectifs car de là découlent le type de modèle, la construction du plan et le choix d'une méthode d'analyse des résultats d'essais [62].

**III.6.1. Plan d'expériences**

**III.6.1.1. Plans factoriels complets à deux niveaux**

L'étude d'un phénomène peut, le plus souvent, être schématisée de la manière suivante : on s'intéresse à une grandeur, Y (*réponse*) qui dépend d'un grand nombre de variables, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..., X<sub>n</sub>, (*facteurs*). La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que Y = f(X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ..., X<sub>n</sub>). Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple et l'analyse de variance [63].

**III.6.1.2. Notion de modèle et de régression linéaire multiple**

La régression linéaire multiple est une méthode d'analyse de données quantitatives. Elle a pour but de mettre en évidence la liaison pouvant exister entre une variable dite *expliquée*, que l'on notera y et plusieurs autres variables dites *explicatives* que l'on notera x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, ..., x<sub>k</sub> [64, 65].

On appelle *ajustement* du modèle toute solution du système des n équations :

$$y_i = a_0 + a_1x_{i1} + \dots + a_kx_{ik} + e_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \text{ ----- (III-1)}$$

dans laquelle :

- a) y<sub>i</sub>, x<sub>i1</sub>, ..., x<sub>ik</sub> sont les valeurs observées lors de la réalisation des expériences.
- b) e<sub>i</sub> sont les résidus d'ordre i observés lors de la réalisation des expériences. Ils sont définis par :

$$e_i = y_i - \sum a_k x_{ik} \text{ ----- (III-2)}$$

- c) a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, ..., a<sub>k</sub> sont les *estimateurs* des variables aléatoires a<sub>0</sub>, a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, ..., a<sub>k</sub>.

**III.6.2. Plan 2<sup>k</sup> : principe et définitions**

La matrice des données est du type suivant :

|                 |                 |     |                 |                |
|-----------------|-----------------|-----|-----------------|----------------|
| X <sub>1</sub>  | X <sub>2</sub>  | ... | X <sub>n</sub>  | Réponse : Y    |
| x <sub>11</sub> | x <sub>12</sub> | ... | x <sub>1n</sub> | Y <sub>1</sub> |
| *               | *               | *   | *               | *              |
| *               | *               | *   | *               | *              |
| x <sub>n1</sub> | x <sub>n2</sub> | ... | x <sub>nn</sub> | Y <sub>n</sub> |

Cette matrice permet de définir un modèle linéaire de régression multiple et l'analyse de variance permet de déterminer quels sont les facteurs dont l'influence est significative à un risque donné.

On appelle *facteurs*,  $X_i$  les paramètres supposés influencer la *réponse*  $Y$  qui caractérise le comportement du phénomène étudié. Il est important de pouvoir attribuer à chacun des facteurs deux *niveaux*, l'un sera qualifié de *niveau bas* l'autre de *niveau haut*. Dans la pratique, le niveau bas sera codé à l'aide du nombre -1 et le niveau haut à l'aide du nombre +1 [66].

La *matrice d'expériences* est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans lequel il faut réaliser les expériences. Soit, par exemple, la matrice d'expériences suivante :

| Exp | $X_1$ | $X_2$ |
|-----|-------|-------|
| 1   | -1    | -1    |
| 2   | +1    | -1    |
| 3   | -1    | +1    |
| 4   | +1    | +1    |

On appelle *effet global* d'un facteur la variation de la réponse quand le facteur passe du niveau -1 au niveau +1. On appelle *effet moyen* d'un facteur la demi-variation de la réponse quand le facteur passe du niveau -1 au niveau +1. Ainsi, l'effet moyen est défini comme étant la moitié de l'effet global.

$$a_1 = \frac{y_2 - y_1}{2} \text{ ----- (III-3)}$$

La réponse théorique au *centre* du domaine d'expérience qui représente la moyenne des réponses est :

$$a_0 = \frac{y_2 + y_1}{2} \text{ ----- (III-4)}$$

On dit qu'il y a *interaction* entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'effet moyen de l'interaction  $X_1X_2$  est :

$$a_{12} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{4} \text{ ----- (III-5)}$$

**III.6.3. Analyse de la variance et validation du modèle linéaire**

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression, avec la somme des carrés des résidus [66].

On définit alors trois types de *variations* [67] :

1- *La variation due au modèle linéaire* :

$$SCEL = \sum ( Y_i^{est} - Y_{moy} )^2 \text{ ----- (III-6)}$$

SCEL : "somme des carrés des écarts dus au modèle".  
 $Y_i^{est}$ : réponse estimée lors de la réalisation des expériences.  
 $Y_{moy}$ : réponse moyenne lors de la réalisation des expériences.

2- *La variation résiduelle* :

$$SCER = \sum ( Y_i - Y_i^{est} )^2 \text{ ----- (III-7)}$$

SCER : "somme des carrés des écarts des résidus".

3- *La variation totale* :  $STCE = SCEL + SCER$  ----- (III-8)

STCE: " somme totale des carrés des écarts".

En outre, on note CML le carré moyen associé à SCEL, et CMR le carré moyen associé à SCER. Le tableau de l'analyse de variance se présente alors de la façon suivante [66, 67] :

**Tableau III.1** : Analyse de variance [59, 60].

| Variation due à | Somme des carrés | DDL   | Carré moyen                | F                           |
|-----------------|------------------|-------|----------------------------|-----------------------------|
| Liaison         | SCEL             | p - 1 | $\frac{SCEL}{p - 1} = CML$ | $F_{obs} = \frac{CML}{s^2}$ |
| Résidus         | SCER             | n - p | $\frac{SCER}{n - p} = s^2$ |                             |
| Totale          | STCE             | n - 1 |                            |                             |

DDL : le degré de liberté

### ***III.6.4. Plan composite***

L'intérêt des plans composites réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré, ils sont parfaitement adaptés à l'acquisition progressive des résultats.

Un plan composite est constitué de trois parties [68, 69] :

- Un plan factoriel à deux niveaux ;
- Une matrice en étoile (points sur les axes) ;
- Au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental.

# Chapitre IV

**Techniques  
d'analyse utilisées**

### IV.1. Introduction

Dans ce chapitre les méthodes expérimentales utilisées afin de détecter la migration des additifs présents dans les formulations étudiées sont décrites.

### IV.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge (IR) s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques :

- Vibrations de valence ou d'élongation ;
- Vibrations de déformation angulaire.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donnés. A chacun correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui entraînent une variation du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR [70].

La spectroscopie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [71].

#### IV.2.1. Éléments constituant un spectrophotomètre infrarouge

**IV.2.1.1- Source** : Elle est constituée par un Globar (baguette de carbure de silicium chauffée vers 1300°C, énergie maximale vers 5300cm<sup>-1</sup>), ou par un filament de Nernst (mélange d'oxydes de zirconium, d'yttrium et de thorium dans un tube fin chauffé à 1900°C, énergie maximale vers 7100cm<sup>-1</sup>) [72].

**IV.2.1.2- Détecteur** : De type thermique, le détecteur le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique [64].

**IV.2.1.3- Interféromètre** : La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur de faisceau. La première moitié du faisceau passe à travers le diviseur en direction du miroir mobile, l'autre moitié est réfléchiée sur le diviseur en direction du miroir fixe situé à une distance fixe du diviseur [72, 73].

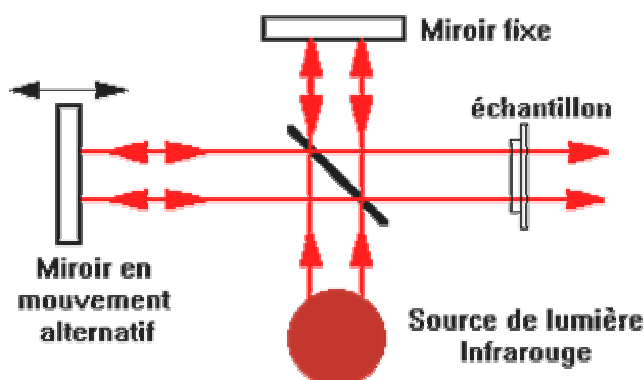


Figure IV.1 : Interféromètre de MICHELSON [73].

Les deux faisceaux sont réfléchis à la surface des deux miroirs et se recombinent sur le diviseur créant alors des interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon où il se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme d'énergie des deux faisceaux. Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme. Cet interférogramme est ensuite traité par *transformée de FOURIER* [72].

#### IV.2.2. Vibration de valence et vibration de déformation

On appelle vibration de *valence* ou *élongation*, les vibrations dans l'axe du dipôle. Ces vibrations, dès qu'elles intéressent trois atomes peuvent être symétriques ou asymétriques : c'est le cas de  $>CH_2$ ,  $-CO_2$ . Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'onde et donc qui nécessite *l'absorption de l'énergie la plus forte est toujours la vibration asymétrique*. Elle se trouve dans la zone du spectre IR de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrations de *déformations* plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "*empreinte digitale*" ( $1600$  à  $600\text{ cm}^{-1}$ ). Elles sont souvent difficiles à attribuer mais permettent par exemple de déterminer la présence d'un substituant en position ortho, méta ou para d'un aromatique [72].

#### IV.3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes (figure IV.2) [72]. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La SAA couvre un large éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments [73, 74].

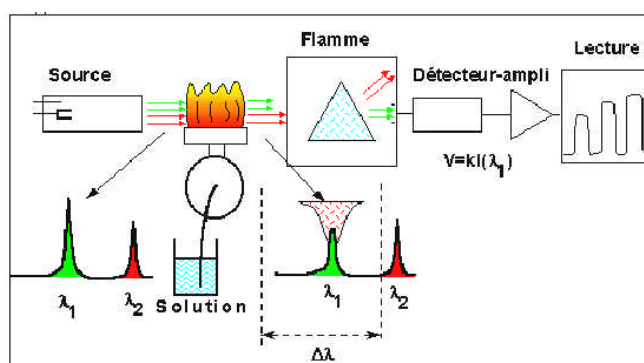


Figure IV.2 : Schéma de principe du spectrophotomètre d'absorption atomique [75].



### ***IV.3.1. Eléments constituant le spectromètre***

***IV.3.1.1. Sources*** : On utilise en spectrométrie deux types de sources [75, 76] :

. ***La lampe à cathode creuse*** : La lampe à cathode creuse est une source discontinue émettant des raies fines caractéristiques des atomes constituant la cathode.

. ***La lampe EDL*** : La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp) est utilisée pour des éléments comme l'aluminium, l'arsenic, le bismuth, le cadmium, le césium, le mercure, le phosphore ou le zinc. Une petite quantité d'un de ces éléments, sous forme de sel, voire de combinaison avec un ou plusieurs autres éléments, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe est placé dans un cylindre en céramique entouré par une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe, atomes qui émettent alors leur spectre caractéristique.

### ***IV.3.1.2. Cellules de mesure***

Les cellules d'absorption les plus utilisées en spectrométrie sont la flamme et le four graphite qui sont capables, à partir d'éléments présents en solution, de fournir des atomes libres en proportion suffisante pour utiliser la technique d'absorption.

#### ***IV.3.1.2.1. La flamme***

Quand on utilise la flamme, on nébulise la solution grâce à un capillaire et un venturi qui fournit un fin aérosol de la solution (gouttelettes de quelques microns de diamètre), entraîné dans la flamme par les gaz qui l'alimentent. Il faut noter que seulement quelques pour-cent de la solution se retrouvent dans la flamme et qu'après des phénomènes complexes de vaporisation, recombinaison, on obtient une proportion plus ou moins forte d'atomes libres susceptibles d'absorber le rayonnement.

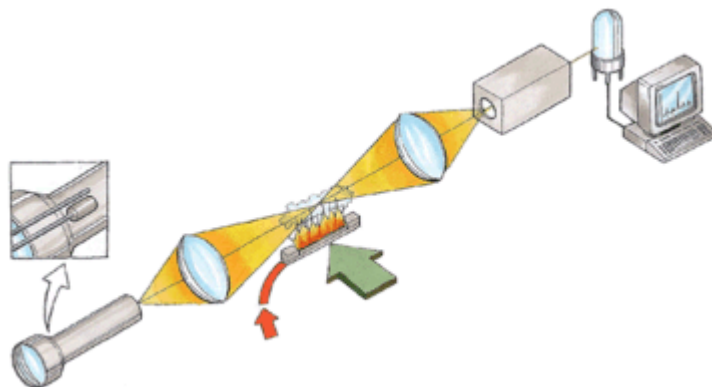
#### ***IV.3.1.2.2. Le four graphite***

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

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons (figure IV.3). Deux courants de gaz inertes sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Le gaz le plus communément utilisé est l'argon. La température du tube est programmée. Le tube est chauffé par effet Joule. Le procédé d'atomisation se déroule en plusieurs étapes [77]:

- On introduit une goutte de l'échantillon dans le tube.
- Le chauffage à 110°C permet l'évaporation du solvant (en général de l'eau).
- Le chauffage jusqu'à 500-600°C permet la minéralisation (élimination de la matière organique).

- Chauffage rapide jusqu'à 1727-2727 °C : l'atomisation est rapide (1 à 2 secondes) et le signal d'absorption se présente sous la forme d'un pic qu'il faut intégrer.
- Cette méthode a un avantage particulier: elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.
- Les éléments les plus nobles comme le cuivre, l'argent ou l'or ont des rendements d'atomisation élevés et se retrouvent pratiquement tous à l'état d'atomes libres.



*Figure IV.3* : Schéma de principe d'un four graphite [75].

#### ***IV.4. Chromatographie en phase gazeuse***

La chromatographie est une technique de séparation des constituants d'un mélange qui repose sur des différences de comportement entre une phase mobile courante et une phase stationnaire. Elle est basée sur la phase stationnaire solide pour laquelle la rétention des substances à analyser est la conséquence de l'adsorption physique.

La méthode consiste, tout d'abord, à présenter le mélange ou l'échantillon test au courant d'un gaz inerte, en général l'hélium ou l'argon, qui agit comme gaz porteur. Les échantillons liquides sont vaporisés dans le gaz porteur avant injection. Le flux gazeux passe dans la colonne remplie à travers laquelle les composants de l'échantillon se déplacent à des vitesses influencées par le degré d'interaction de chaque constituant avec la phase non-volatile stationnaire. Les substances présentant la plus grande interaction avec la phase stationnaire sont plus fortement retardées.

La CPG est largement utilisée pour l'analyse quantitative et qualitative de mélanges, pour la purification de corps composés, et pour la détermination de constantes thermochimiques comme les chaleurs de solution et de vaporisation, la pression de vapeur et les coefficients d'activité [77, 78].

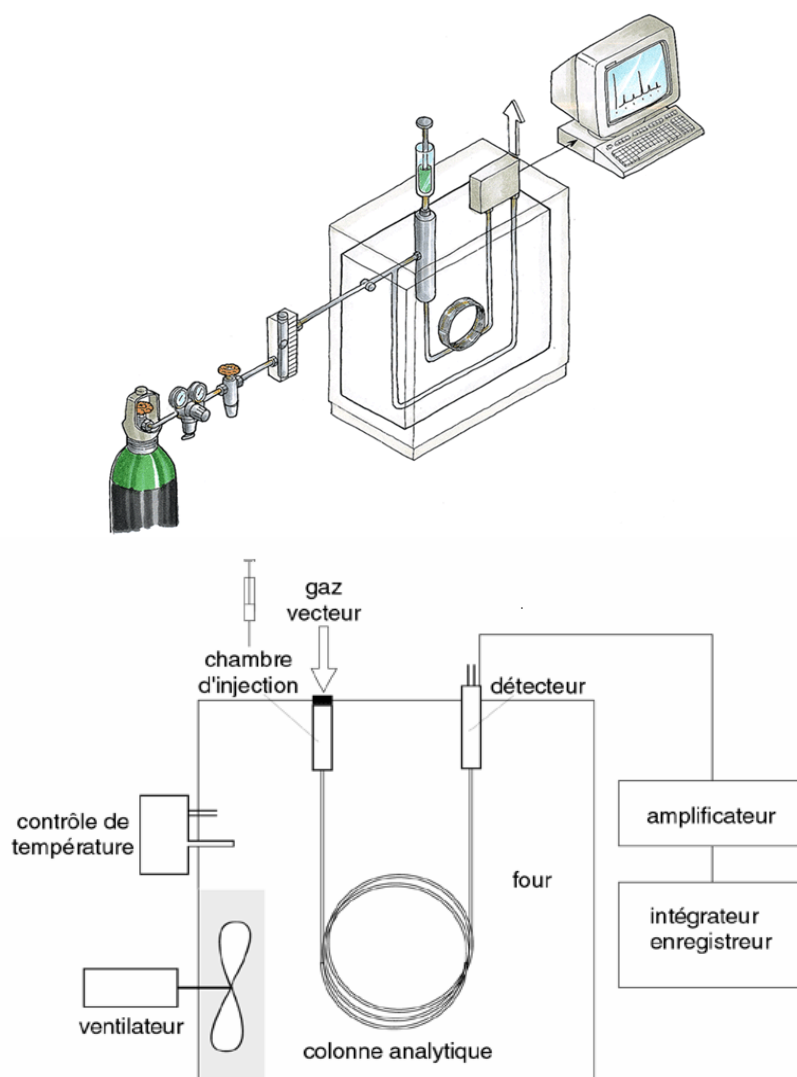
Par sa simplicité et sa rapidité, elle constitue la méthode de choix pour les études de migration des constituants des emballages plastiques [78].

***IV.4.1. Gaz porteur*** : Le choix d'un gaz porteur dépend du type de détecteur qui est utilisé et des composants qui doivent être déterminés. Les gaz porteurs utilisés sur les chromatographes doivent être de haute pureté et chimiquement inertes par rapport à

l'échantillon, comme le sont l'hélium (He), l'argon (Ar), l'azote (N<sub>2</sub>), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et l'hydrogène (H<sub>2</sub>) [77].

**IV.4.2. Système d'injection d'échantillon :** Les systèmes d'injection d'échantillon les plus courants pour l'introduction des échantillons de gaz sont la boucle d'introduction de gaz et l'injection par seringue.

Les échantillons gazeux et liquides peuvent être injectés avec une seringue. Sous la forme la plus simple, l'échantillon est d'abord injecté dans une chambre chauffée où il est vaporisé avant d'être transféré vers la colonne. Lorsque des colonnes remplies sont utilisées, la première partie de la colonne sert souvent de chambre d'injection, chauffée séparément à la bonne température. Dans le cas des colonnes capillaires, une chambre d'injection séparée est utilisée. Seule une petite partie de l'échantillon vaporisé/gazeux est transférée en direction de la colonne. C'est ce que l'on appelle l'injection à débit divisé. Ceci est nécessaire afin de ne pas surcharger la colonne par rapport au volume de l'échantillon. Les composants de l'échantillon sont concentrés et séparés de la matrice par condensation dans un piège à froid avant la séparation chromatographique [78, 79].



**Figure IV.4 :** Schéma de principe d'une chromatographie en phase gazeuse [75].

## ***IV.5. Spectrométrie de masse***

### ***IV.5.1. Principe***

Lorsqu'une molécule est introduite dans le spectromètre de masse (SM), son ionisation produit plusieurs types d'ions. Le spectromètre de masse réalise un balayage de masse de 10 u jusqu'à 1000 u en 2 à 3s. Deux modes sont disponibles [77, 78] :

- Le mode **SCAN** : on réalise un balayage sur une gamme de masse prédéterminée,
- Le mode **SIM** (Single Ion Monitoring) : on choisit d'analyser de 2 à 3 masses jusqu'à 20 masses. Dans ces conditions, on aura plus de chances de détecter le sommet d'un pic.

Le signal obtenu est en 3 dimensions :

- Intensité (I)
- Temps de rétention (tr)
- Masse (m) sur charge (z).

### ***IV.5.2. Composition d'un spectromètre de masse***

Les éléments constitutifs d'un spectromètre de masse sont (figure IV.5) [77, 78] :

- Un système d'introduction qui permet de faire entrer la substance à analyser dans le SM. ;
- Une source d'ions qui réalise l'ionisation de l'échantillon (vaporisé ou déposé pur ou en mélange dans une matrice) ou encore la nébulisation et la désolvation d'ions préformés. Elle assure, en plus, l'extraction et la transmission des ions dans la partie analyseur ;
- Un analyseur qui sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge, par l'application et le balayage d'un champ magnétique ou électrique ;
- Un détecteur qui est constitué d'un collecteur d'ions et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification des signaux associés aux ions de différentes masses ;
- Un système informatique qui assure le traitement des données et le pilotage de l'appareil ;
- Un système de pompage qui maintient un vide poussé de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  Pa dans les parties source, analyseur et détecteur. Les ions produits dans la source doivent être extraits, puis parcourir l'analyseur et être collectés, sans subir de collisions avec les molécules résiduelles, ce qui aurait pour effet de dévier leur trajectoire ou de changer leur masse.

## ***IV.6. Couplage CG-SM***

Le problème du couplage dépend du type de colonne employée et de la capacité de pompage du spectromètre. Pour réaliser un interphasage correct, il faut pouvoir transmettre intégralement les constituants à analyser, sans les dégrader et sans modifier la séparation chromatographique [79].

Plusieurs éléments sont à prendre en compte pour le choix d'une colonne chromatographique dans un couplage avec un spectromètre de masse :

- La phase stationnaire, qui doit être adaptée au type de produit à analyser ;
- L'épaisseur de la phase dont dépend la capacité de la colonne à séparer des quantités plus ou moins importantes d'analytes. Plus l'épaisseur de la phase est importante, plus on peut injecter des produits [80]

Le couplage CG/SM en mode impact électronique (SM-IE) permet de connaître, dans la grande majorité des cas, la masse moléculaire d'un composé et d'obtenir des informations structurales relatives à une molécule à partir de sa fragmentation [81, 82].

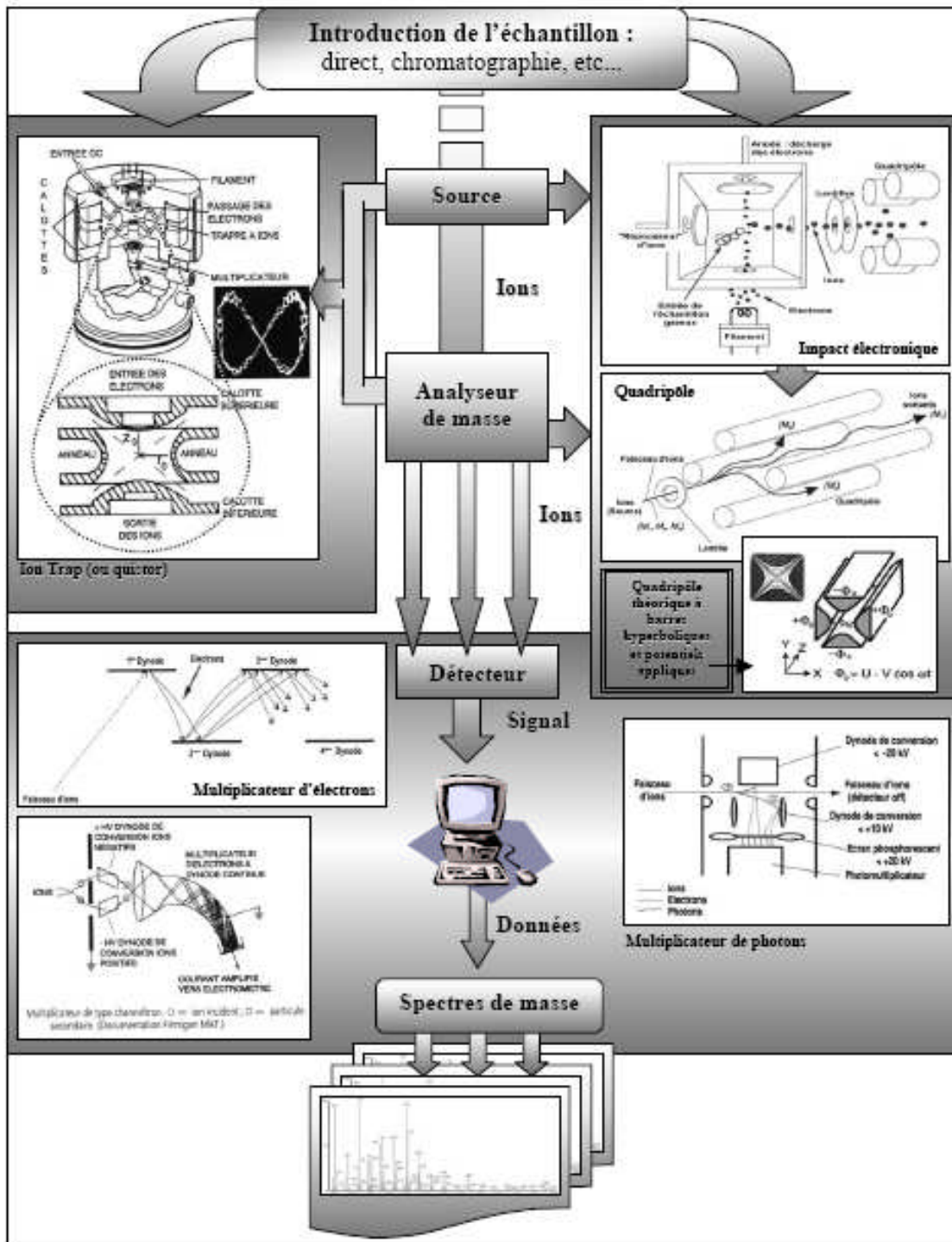


Figure IV.5 : Schéma de principe d'une spectrométrie de masse

# Chapitre V

*Produits utilisés et  
modes opératoires*

### V.1. Produits utilisés

#### V.1.1. La résine de PVC

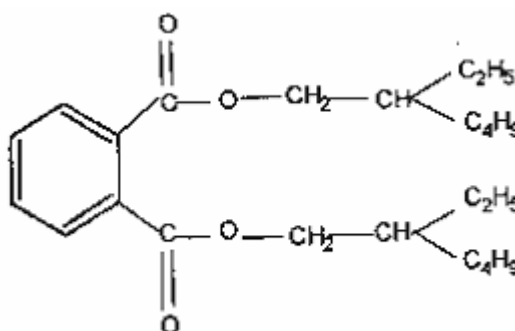
VICIR S1200 est une résine de PVC produite par la société CIRES du Portugal, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Ses caractéristiques données dans la fiche technique du fournisseur sont regroupées dans le tableau V.1 [83].

**Tableau V.1** : Caractéristiques de la résine de PVC [83].

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

#### V.1.2. Le plastifiant

Le di-octyl-phtalate (DOP) est une substance de faible volatilité produite par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP). Les principales caractéristiques du DOP données dans la fiche technique du fournisseur sont résumées dans le tableau V.2 [84] et sa formule chimique est la suivante :



**Tableau V.2** : Caractéristiques du plastifiant (DOP) [84].

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





**Tableau V.4** : Les formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PVC).

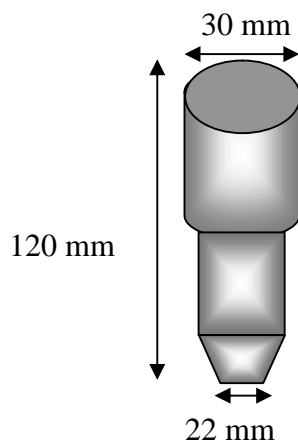
| <i>Formulations</i> |                               | <i>Teneur en grammes</i> |
|---------------------|-------------------------------|--------------------------|
| <b>F</b>            | - PVC                         | 100                      |
|                     | - Huile de tournesol époxydée | 10                       |
| <b>F 0</b>          | - PVC                         | 100                      |
|                     | - Complexe Ca, Zn             | 2                        |
|                     | - Acide stéarique             | 1                        |
|                     | - Huile de tournesol époxydée | 10                       |
|                     | - Di-octyl-phtalate (DOP)     | 0                        |
| <b>F 40</b>         | - PVC                         | 100                      |
|                     | - Complexe Ca, Zn             | 2                        |
|                     | - Acide stéarique             | 1                        |
|                     | - Huile de tournesol époxydée | 10                       |
|                     | - Di-octyl-phtalate (DOP)     | 40                       |

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

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

Les essais ont porté sur une durée de 12 jours avec agitation à la température de 40 °C avec et sans prétrempage dans le n-heptane. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur a été réalisé quotidiennement. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque prélèvement ; pour ce faire, une balance analytique de marque SARTORIUS de précision 0,0001 a été utilisée. Ainsi, il a été possible d'étudier l'effet du prétrempage et celui de la nature du milieu simulateur sur le phénomène migratoire. Les variations de masse des éprouvettes ont été suivies en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs d'aliment considérés à savoir :

- L'éthanol aqueux à 15 % ;
- L'huile d'olive brute (HOB).



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

### V.3.1. Description de la cellule de migration

Elle est constituée d'un flacon en verre de 130 ml de capacité à fermeture hermétique, dans lequel 12 pastilles en PVC sont immergées dans 120 ml de milieu simulateur. Ces dernières sont séparées les unes des autres par une bague en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable (figure V.2).

### V.3.2. Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental représenté dans la figure V.3 est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact. La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.

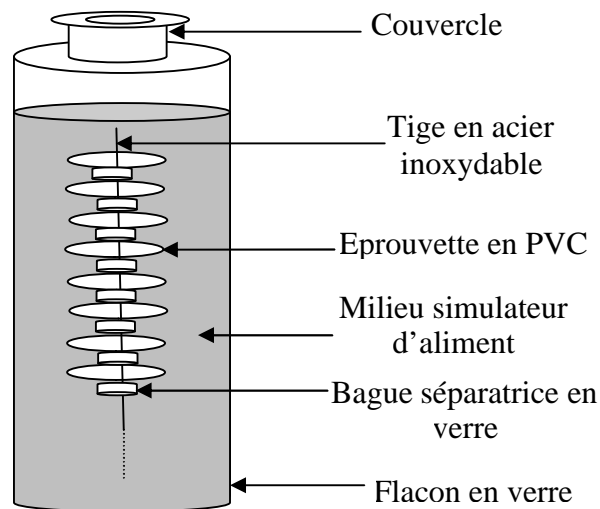


Figure V.2 : Schéma représentatif de la cellule de migration

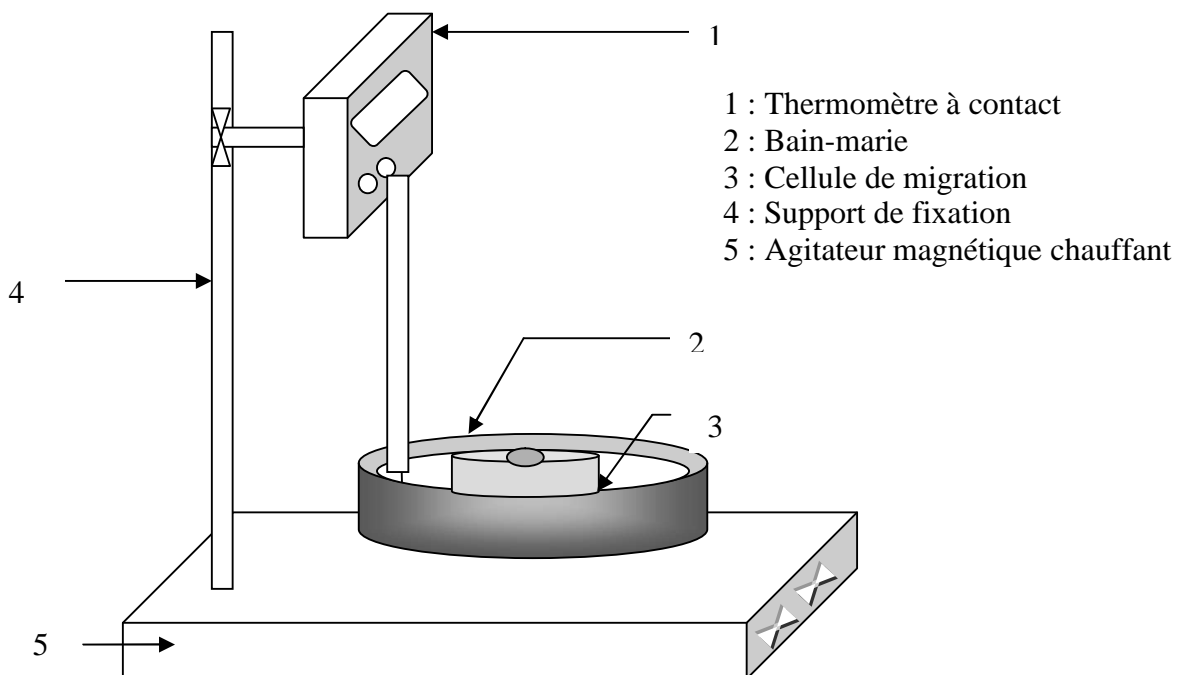


Figure V.3: Installation expérimentale des essais de migration.

#### ***V.4. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile d'olive brute***

##### ***V.4.1. Détermination de l'indice de peroxyde***

C'est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon exprimée en milli-équivalent d'oxygène actif par kg de corps gras. La détermination de l'indice de peroxyde ( $I_p$ ), selon la norme ISO 3960 [85], est décrite en annexe A1.

##### ***V.4.2. Détermination de l'indice d'acide***

On entend par « indice d'acide » d'un corps gras le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras. La détermination de l'indice d'acide ( $I_A$ ), selon la norme ISO-660 [86], est décrite en annexe A2.

##### ***V.4.3. Détermination de l'indice d'iode***

C'est la quantité de monobromure d'iode, exprimée en gramme d'iode, absorbée par 10 g de corps gras. La détermination de l'indice d'iode ( $I_I$ ), selon la norme ISO-3961 [87], est décrite en annexe A3.

##### ***V.4.4. Détermination de l'indice de saponification***

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier un gramme de corps gras. La détermination de l'indice de saponification ( $I_S$ ), selon la norme NFT 60-206 [88], est décrite en annexe A4.

##### ***V.4.5. La densité***

Peut être définie par la formule suivante :

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

##### ***V.4.6. La couleur***

La mesure de la couleur est basée sur la comparaison de la couleur de la lumière transmise à travers les lames colorées standardisées. Cette mesure est réalisée à l'aide d'un colorimètre LOVIBOND qui comporte une cellule dans laquelle l'huile à analyser est versée. Cette cellule est placée dans le colorimètre pour procéder à la comparaison des lumières transmises et déterminer la couleur de l'échantillon d'huile.

#### ***V.5. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration***

##### ***V.5.1. La spectrométrie d'absorption atomique***

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons d'huile d'olive brute, d'éthanol aqueux à 15 % ainsi que dans les simulateurs prélevés lors des essais de migration.

##### ***a) Matériels utilisés :***

- Le spectromètre utilisé pour l'analyse du Zn et du Cu est de type AAnalyst 300 - Perkin Elmer (SAA par flamme).

- Le spectromètre utilisé pour l'analyse du Pb et du Cd est de type AAnalyst 800 - Perkin Elmer (SAA four).
- La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 5 ml ;
- Four à moufle réglé à 900 °C.

**b) Mode opératoire :**

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [89] :

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

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ ). Pour les éléments du Pb et du Cd dosés, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

**V.5.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

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

**a) Matériel utilisé :**

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

- Résolution :  $8 \text{ cm}^{-1}$  ;
- Nombre de scans : 120 ;
- Domaine de fréquence :  $\left\{ \begin{array}{l} (4000 - 400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique DRIFT.} \\ (4000 - 650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique HATR.} \end{array} \right.$

**b) Mode opératoire :**

La technique DRIFT (diffuse reflectance infrared Fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres, et également pour l'analyse des fibres. L'échantillon est mélangé avec du KBr (1 à 5 % en poids). Les rayons IR pénètrent dans l'échantillon et y sont diffusés, après ils se retrouvent à la surface pour être collectés. Leur énergie est réfléchie d'une manière diffuse et collectée. Ainsi, l'énergie est focalisée sur l'échantillon où elle est réfléchie d'une manière diffuse par l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui mesure l'intensité lumineuse globalement reçue.

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

critique de chaque matériau. La lumière subit plusieurs réflexions/absorptions à l'intérieur du cristal avant d'être recueillie.

Pour l'obtention et l'analyse des films, nous avons opéré de la manière suivante :

0,22 à 0,24 mg de la pastille plastifiée (40 % de DOP), 0,06 à 0,08 mg de la pastille rigide (0 % de DOP) ou de celle qui ne contient que de la résine et l'HTE (F) sont dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane (THF). Après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur un support en verre et on laisse le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure. Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé et mis entre deux disques de KBr (méthode sandwich) afin d'obtenir le spectre correspondant à cet échantillon.

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

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier la nature des substances présentes dans le milieu simulateur et quantifier les additifs présents dans les éprouvettes de PVC. L'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée dans le cas des additifs suivants :

- Le plastifiant DOP,
- Le stabilisant thermique HTE.

#### ***V.5.3.1. Matériel utilisé***

- ♣ Chromatographe de marque Perkin Elmer PE-5MS ;
- ♣ Spectromètre de masse de marque Perkin Elmer ;
- ♣ Colonne capillaire de diamètre intérieur de 0,25 mm, de longueur de 30 m et d'un film de 0,25  $\mu\text{m}$  (phase polaire : 5% diphényle, 95% diméthyl polysiloxane,);
- ♣ Injecteur automatique.

#### ***V.5.3.2. Conditions d'analyse par CG/SM***

##### ***V.5.3.2.1. Le plastifiant DOP***

- ▶ Mode : impact électronique ;
- ▶ Pression : 31 kPa ;
- ▶ Potentiel d'ionisation : 70 eV ;
- ▶ Gaz vecteur : Hélium ;
- ▶ Intervalle de scan : 50 – 450 uma ;
- ▶ Volume d'injection : 1,0  $\mu\text{l}$  (injection automatique) ;
- ▶ Température d'interface : 280 °C ;
- ▶ Température de programmation : Au début, 3 min à 90 °C, puis montée de 6 °C jusqu'à 250 °C et maintenue à 250 °C pendant 13 min.
- ▶ Etalon interne : Dibutyl phtalate (DBP), de densité 1,04 et de poids moléculaire de 278,35 g/mol provenant de chez ALDRICH.

##### ***V.5.3.2.2. Le stabilisant thermique HTE***

- ▶ Mode : impact électronique ;
- ▶ Pression : 31 kPa ;
- ▶ Potentiel d'ionisation : 70 eV ;
- ▶ Gaz vecteur : Hélium ;
- ▶ Intervalle de scan : 50 – 450 uma ;

- ▶ Volume d'injection : 1,0 µl (injection automatique) ;
- ▶ Température d'interface : 300 °C ;
- ▶ Température de programmation : Au début, 1 min à 90 °C, puis montée de 10 °C jusqu'à 300 °C et maintenue à 300 °C pendant 20 min.
- ▶ Etalon interne : Méthylnonadecanoate (C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>) (ALDRICH).

### ***V.5.3.3. Mode opératoire d'identification et quantification par CG/SM***

#### ***V.5.3.3.1. Le plastifiant DOP***

La préparation de l'échantillon en vue de son analyse a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [90] :

Prélever environ 0,2 g de la pastille de PVC et mettre dans un appareil de soxhlet pendant 8 heures en utilisant 3/4 de volume de soxhlet de solvant d'extraction (hexane ou chloroforme), transférer ensuite l'extrait dans une fiole de mesure, compléter avec du solvant d'extraction et prélever une partie aliquote pour l'analyse.

#### ***V.5.3.3.2. L'huile de tournesol époxydée HTE***

La préparation de l'échantillon en vue de son analyse a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [90] et Fautoni et Simoneau [91] qui comporte les étapes suivantes :

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

# *chapitre VI*

**Optimisation du prétrempage et application  
à l'étude préliminaire des interactions  
basées sur la variation de masse et l'indice  
de peroxyde de l'huile d'olive brute**

### ***VI.1. Introduction***

L'importance de l'étude de tous les facteurs susceptibles d'agir sur le processus migratoire dans le cas des polymères au contact de milieux liquides a souvent été signalée [11]. Cependant, l'interaction emballage-aliment étant une opération de transfert de matière, il est souhaitable de pouvoir estimer l'ampleur, tout au moins relative, des résistances qui peuvent contrôler les vitesses des transferts. Ceci nécessite la connaissance, dans la matrice du polymère, des profils de concentration réels des composés échangés, et leur évolution avec le temps [92].

Dans le présent chapitre, un procédé simple permettant de réduire la contamination des emballages alimentaires en PVC est testé. Il consiste à tremper les éprouvettes de PVC dans le n-heptane puis à les sécher. Le procédé a d'abord été optimisé, puis appliqué à l'étude des interactions entre les éprouvettes de PVC et les milieux simulateurs considérés (huile d'olive brute et éthanol aqueux à 15 %) en se basant sur le suivi de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive et la variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact.

### ***VI.2. Résultats de l'optimisation des conditions de prétrempage***

#### ***VI.2.1. Choix des conditions d'optimisation***

Afin de connaître l'influence de chaque paramètre sur le phénomène de migration, nous avons choisi de modéliser et d'optimiser la variation relative de la masse ( $\Delta m$  (%)) en fonction des facteurs suivants :

1. Temps de prétrempage ( $t_p$ ) ;
2. Temps de séchage ( $t_s$ ) ;
3. Température de prétrempage ( $T_p$ ) ;
4. Température de séchage ( $T_s$ ).

$\Delta m$  (%) =  $[(m_t - m_0) * 100] / m_0$ , où  $m_0$  représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse de la pastille prélevée au temps  $t$  dans le n-heptane avec et sans prétrempage.

Des disques de PVC découpés dans une plaque de la formulation F40 sont prétrempés dans du n-heptane. A des intervalles de temps et de température déterminés, le disque est sorti du liquide, pesé avant et après prétrempage puis séché pendant un temps bien déterminé. Parmi les quatre facteurs étudiés, trois seulement ont été retenus pour l'optimisation. En effet, l'effet de la température de prétrempage peut être négligé vu que son évolution est très faible. Les résultats de ces essais préliminaires sont donnés en annexe B.

Les résultats expérimentaux (annexe B) permettent de constater que l'étude de l'effet de chacun des paramètres sélectionnés en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PVC ne permet pas d'avoir un optimum et nécessite beaucoup d'expériences et de réactifs. Elle nous a conduit également à écarter un paramètre non significatif qui est la température de prétrempage à cause de la faible variation de masse qui lui est associée. Pour cela, la sélection préalable des facteurs influents a été réalisée au moyen d'un plan factoriel à deux niveaux basé sur la mesure du taux de variation de masse ( $\Delta m$  (%)) d'un échantillon de PVC prétrempé dans le n-héptane.



Trois paramètres significatifs sont retenus dans le plan d'optimisation : la durée de prétrempage et de séchage (min) ainsi que la température de séchage (°C).

### VI.2.2. Plan factoriel

Les expériences préliminaires ainsi que les connaissances déjà acquises sur le suivi de la cinétique nous ont conduit à choisir trois facteurs :

- Temps de séchage dont les niveaux extrêmes sont: [4, 8] (min) ;
- Temps de prétrempage dont les niveaux extrêmes sont : [5, 15] (min) ;
- Température de séchage dont les niveaux extrêmes sont : [45, 65] (°C).

Nous avons opté pour les valeurs limites des paramètres cités ci-dessus en nous basant sur les faits suivants :

- La dégradation thermique du PVC débute à partir de 80 °C [93];
- Le temps de séchage préconisé pour des raisons de rentabilité est d'environ 10 minutes ;
- Pour des raisons économiques, la durée de prétrempage est inférieure à 30 minutes.

Le plan d'expériences choisi est un plan complet 2<sup>3</sup>. Les résultats de ce plan sont représentés dans le tableau VI.1 :

**Tableau VI.1** : Résultats du plan d'expériences

| Essais | T <sub>s</sub> (°C) | t <sub>p</sub> (min) | t <sub>s</sub> (min) | Δm (%) |
|--------|---------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 1      | 45,00               | 5,00                 | 4,00                 | 0,36   |
| 2      | 45,00               | 5,00                 | 8,00                 | 0,42   |
| 3      | 45,00               | 15,00                | 4,00                 | 0,48   |
| 4      | 45,00               | 15,00                | 8,00                 | 0,53   |
| 5      | 65,00               | 5,00                 | 4,00                 | 0,43   |
| 6      | 65,00               | 5,00                 | 8,00                 | 0,49   |
| 7      | 65,00               | 15,00                | 4,00                 | 0,45   |
| 8      | 65,00               | 15,00                | 8,00                 | 0,47   |

Les résultats obtenus à l'aide du logiciel *Statistica* sont présentés sur le tableau VI.2. L'examen des résultats expérimentaux montre que les valeurs du coefficient de corrélation ajusté (R<sup>2</sup><sub>Aj</sub>) et du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) sont proches de 1. Ces deux paramètres sont importants à observer car ils indiquent la qualité d'ajustement du modèle qui est la première demande de l'expérimentateur [68, 69]. Cependant, cet indice ne suffit pas pour juger si le modèle est adéquat ou non.

**Tableau VI.2** : Effets estimés à partir du plan factoriel complet 2<sup>3</sup>.

| Var : (y=Δm (%)); R <sup>2</sup> =0,870; R <sub>Aj</sub> =0,800; MC Résidus=0,0008885 |              |                 |          |                       |                      |
|---|--------------|-----------------|----------|-----------------------|----------------------|
|   | <i>Effet</i> | <i>Err-type</i> | <i>P</i> | <i>-95 % lim. cof</i> | <i>+95 % lim.cof</i> |
| Moy/Ord.Orig  | 0,454        | 0,003           | 0,005    | 0,406                 | 0,501                |
| (1) T <sub>s</sub> (°C)   | 0,013        | 0,007           | 0,344    | -0,083                | 0,108                |
| (2) t <sub>p</sub> (min)  | 0,058        | 0,007           | 0,082    | -0,038                | 0,153                |
| (3) t <sub>s</sub> (min)  | 0,048        | 0,007           | 0,099    | -0,049                | 0,144                |
| 1 * 2   | -0,058       | 0,007           | 0,082    | -0,153                | 0,038                |
| 1 * 3   | -0,008       | 0,007           | 0,500    | -0,103                | 0,088                |
| 2 * 3   | -0,013       | 0,007           | 0,344    | -0,108                | 0,083                |

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation ; R<sup>2</sup><sub>Aj</sub> : Coefficient de corrélation ajusté.

Err-type : Erreur type ; P : P-value ; Lim.cof : Limite du coefficient ;

MC Résidus : Moyenne carré des résidus.

La résolution mathématique de ce modèle (plan factoriel) conduit à l'équation suivante calculée à l'aide du logiciel *Statistica* :

$$Y = \Delta m (\%) = 0,454 + 0,013 T_s + 0,058 t_p + 0,048 t_s - 0,058 T_s t_p - 0,008 T_s t_s - 0,013. t_p t_s.$$

Du tableau VI.2, il ressort que les valeurs de la P- value sont supérieures à 0,05 ce qui signifie que l'effet de chacun des facteurs est jugé non significatif [94]. Ainsi il s'avère que le choix du plan factoriel n'est pas adapté à l'étude du phénomène de migration, donc notre étude nécessite le choix d'un autre plan.

### VI.2.3. Plan composite centré

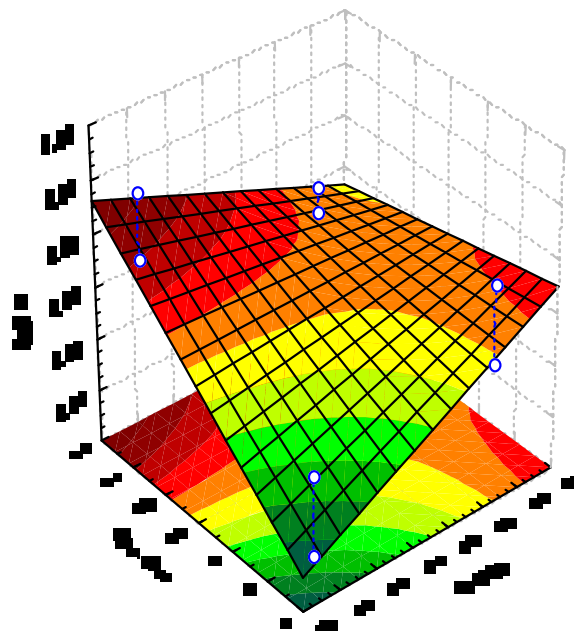
L'optimisation consiste à déterminer les valeurs optimales de chaque facteur. Le taux de variation de masse des éprouvettes (Δm (%)) ne variant pas de façon linéaire en fonction de ces trois facteurs, il s'agit de déterminer l'optimum des courbes en recherchant le modèle quadratique correspondant.

Nous avons donc réalisé un plan composite centré composé de 20 essais (Tableau VI.3) : 6 au centre du domaine (expériences 15 à 20), 8 correspondant au plan factoriel 2<sup>3</sup> (expériences 1 à 8), et 6 en étoile (expériences 9 à 14) (les calculs des points en étoile sont donnés en annexe C). En gardant les conditions analytiques décrites précédemment et répertoriées dans le tableau VI.1, nous avons déterminé les courbes de la surface de réponse associée au modèle quadratique représentées dans la figure VI.1.

**Tableau VI.3** : Résultats du plan composite centré.

| Essais | T <sub>s</sub> (°C) | t <sub>p</sub> (min) | t <sub>s</sub> (min) | Δm (%)      |
|--------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------|
| 1      | 45,00               | 5,00                 | 4,00                 | 0,36        |
| 2      | 45,00               | 5,00                 | 8,00                 | 0,42        |
| 3      | 45,00               | 15,00                | 4,00                 | 0,48        |
| 4      | 45,00               | 15,00                | 8,00                 | 0,53        |
| 5      | 65,00               | 5,00                 | 4,00                 | 0,43        |
| 6      | 65,00               | 5,00                 | 8,00                 | 0,49        |
| 7      | 65,00               | 15,00                | 4,00                 | 0,45        |
| 8      | 65,00               | 15,00                | 8,00                 | 0,47        |
| 9      | 38,20               | 10,00                | 6,00                 | 0,43        |
| 10     | <b>71,80</b>        | <b>10,00</b>         | <b>6,00</b>          | <b>0,56</b> |
| 11     | 55,00               | 1,60                 | 6,00                 | 0,32        |
| 12     | 55,00               | 18,40                | 6,00                 | 0,44        |
| 13     | 55,00               | 10,00                | 2,64                 | 0,36        |
| 14     | 55,00               | 10,00                | 9,36                 | 0,43        |
| 15 (C) | 55,00               | 10,00                | 6,00                 | 0,39        |
| 16 (C) | 55,00               | 10,00                | 6,00                 | 0,38        |
| 17 (C) | 55,00               | 10,00                | 6,00                 | 0,34        |
| 18 (C) | 55,00               | 10,00                | 6,00                 | 0,36        |
| 19 (C) | 55,00               | 10,00                | 6,00                 | 0,41        |
| 20 (C) | 55,00               | 10,00                | 6,00                 | 0,39        |

Les résultats donnant les différents coefficients sont représentés dans le tableau VI.4 en se basant toujours sur l'analyse à l'aide du logiciel *Statistica*.



**Figure VI.1** : Surface de réponse associée au modèle quadratique

**Tableau VI.4** : Effets estimés à partir du plan composite centré.

| Var : ( $\Delta m$ (%)); $R^2= 0,870$ ; $R_{Aj}= 0,800$ ; MC Résidus= 0,0001125 |              |                 |          |                       |                      |
|---|--------------|-----------------|----------|-----------------------|----------------------|
|   | <i>Effet</i> | <i>Err-type</i> | <i>P</i> | <i>-95 % lim. cof</i> | <i>+95 % lim.cof</i> |
| Moy/Ord.Orig  | 0,383        | 0,009           | 0,000    | 0,361                 | 0,403                |
| (1) $T_s$ (°C) (L)  | 0,039        | 0,015           | 0,022    | 0,006                 | 0,072                |
| $T_s$ (°C) (Q)  | 0,093        | 0,014           | 0,000    | 0,061                 | 0,125                |
| (2) $t_p$ (min)   | 0,063        | 0,015           | 0,001    | 0,030                 | 0,096                |
| (3) $t_s$ (min) (L)   | 0,045        | 0,015           | 0,011    | 0,012                 | 0,078                |
| $t_s$ (min) (Q)   | 0,022        | 0,014           | 0,156    | -0,009                | 0,054                |
| 1L * 2L   | -0,058       | 0,019           | 0,012    | -0,101                | -0,014               |

L : Linéaire ; Q : Quadratique

Nous constatons que le coefficient de corrélation  $R^2$  est pratiquement du même ordre de grandeur que celui de  $R^2_{Aj}$ , ce qui nous permet de dire que la valeur de  $R^2$  est satisfaisante, car le seuil des valeurs de la P-value est inférieur à 5 %. La seule valeur de la P-value qui dépasse 0,05 est celle déterminée sur le facteur de temps de séchage. Ce résultat peut s'expliquer par la non élimination complète de la phase liquide de l'éprouvette.

Pour les 20 expériences effectuées, l'estimation des coefficients du modèle postulé conduit à :

$$Y = \Delta m (\%) = 0,383 + 0,039 T_s + 0,093 T_s^2 + 0,063 t_p + 0,045 t_s + 0,022 t_s^2 - 0,058 T_s t_p.$$

L'expression du modèle permet d'évaluer les effets des facteurs étudiés. L'augmentation de la température de séchage et du temps de prétrempage favorisent le taux de variation de masse. De même, l'effet du temps de séchage n'est pas significatif vu que la valeur de la P-value est supérieure à 0,05. Par contre, l'effet d'interaction température de séchage/temps de prétrempage est significatif.

La résolution de ce modèle se ramène à la recherche de l'extremum d'une fonction à trois variables définie et différentiable dans le domaine d'étude. Si la fonction admet en un point du domaine un extremum relatif, la différentielle de  $\Delta m$  s'annule en ce point. Ce qui revient à calculer le point correspondant à :  $\partial \Delta m / \partial T_s = \partial \Delta m / \partial t_p = \partial \Delta m / \partial t_s = 0$ .

La résolution du système d'équations ainsi obtenu est délicate. C'est pour cela que nous avons opté pour l'évaluation de l'optimum à partir des résultats expérimentaux représentés sur la figure VI.1. Ces derniers permettent de déduire les coordonnées de l'optimum correspondant à la valeur maximale de ( $\Delta m$ ) à l'intérieur du domaine étudié. Il en ressort que les conditions optimales sont :

- La température de séchage est d'environ 72 °C ;
- Le temps de séchage est de 6 minutes ;
- Le temps de prétrempage est de 10 minutes ;
- Le taux de migration est de 0,56 %.

#### VI.2.4. Validation de la méthode

Pour les conditions optimales ainsi évaluées, comparons les taux de variation de masse expérimentaux  $\Delta m$  (%) à ceux calculés grâce au modèle du plan composite centré. Les résultats donnés dans le tableau VI.5 sont les moyennes de trois répétitions pour chaque éprouvette de la formulation F40. Les différences sont appelées résidus, ils ne dépassent pas 9 % de l'ordre de grandeur de la variabilité des résultats expérimentaux due au procédé. Le modèle peut donc être considéré comme valide.

**Tableau VI.5** : Résultats de validation du modèle.

|     | $\Delta m$ (%)<br>expérimentaux | $\Delta m$ (%)<br>calculés | Résidus (%) |
|-----|---------------------------------|----------------------------|-------------|
| F40 | 0,56                            | 0,54                       | 3,57        |
|     | 0,56                            | 0,51                       | 8,93        |
|     | 0,56                            | 0,53                       | 5,36        |

Afin d'améliorer le Coefficient de corrélation  $R^2$ , il est nécessaire de ne pas omettre de prendre en considération les autres paramètres entrant en jeu à savoir : la viscosité, la tension superficielle des liquides et les paramètres de solubilité du PVC, du DOP et du solvant, si l'on veut modéliser le phénomène de migration tout en se rapprochant le plus possible de la réalité [34].

#### VI.3. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute

L'huile d'olive brute utilisée comme milieu simulateur gras a d'abord été caractérisée. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau VI.6 où figurent également les valeurs correspondantes requises par la norme algérienne NA 1166 [95]. Il en ressort que l'huile d'olive utilisée présente des caractéristiques conformes à la norme citée.

**Tableau VI.6** : Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.

| <i>Propriétés physico-chimiques</i>                          | <i>valeurs requises [95]</i>           | <i>Valeurs déterminées</i>            |
|--|--|---------------------------------------|
| Densité relative (20°C/eau à 20°C)                           | 0,910 – 0,916                          | 0,906                                 |
| Indice d'acide (% acide oléique)                             | -----                                  | 0,6                                   |
| Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)                            | Max 6                                  | 1,38                                  |
| Indice d'iode (méq d'O <sub>2</sub> / kg d'huile)            | 75 – 94                                | 83,07                                 |
| Indice de saponification (mg KOH / g d'huile)                | 184 – 196                              | 182,9                                 |
| Indice de peroxyde (méq d'O <sub>2</sub> actif / kg d'huile) | Max. 20                                | 7,5                                   |
| Humidité   | -----                                  | Néant                                 |
| Couleur LOVIBOND, cellule 1 inch (2,54 cm)                   | Huile claire, de couleur jaune à vert. | Jaune : 11<br>Rouge : 1,1<br>Bleu : 0 |

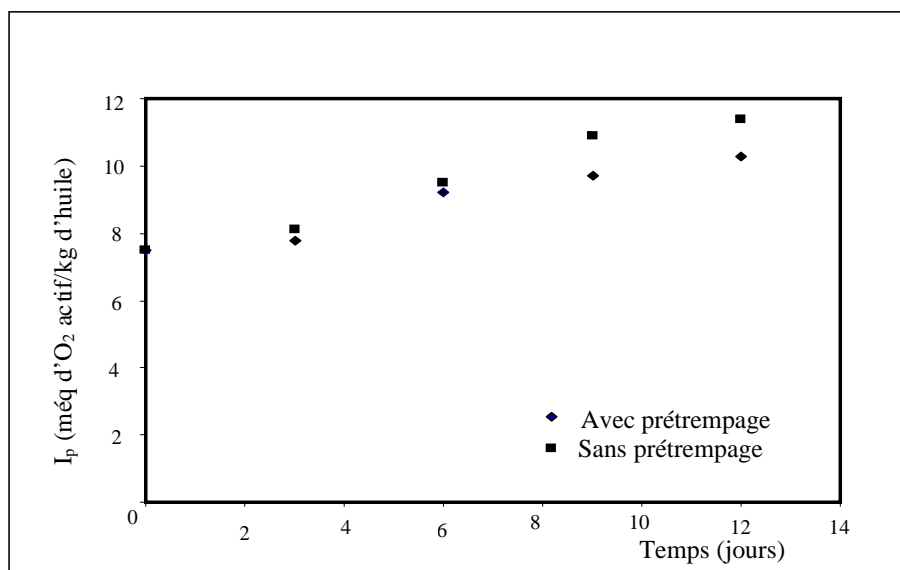
#### **VI.4. Evaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migration**

L'objectif de cette étude est de voir l'état d'oxydation de l'huile d'olive pendant les essais de migration, Pour cela, nous avons suivi l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec les pastilles de PVC. Comme les essais de migration sont réalisés à une température constante de 40 °C, une augmentation de l'indice de peroxyde pourrait être liée à une éventuelle migration de l'huile de tournesol époxydée.

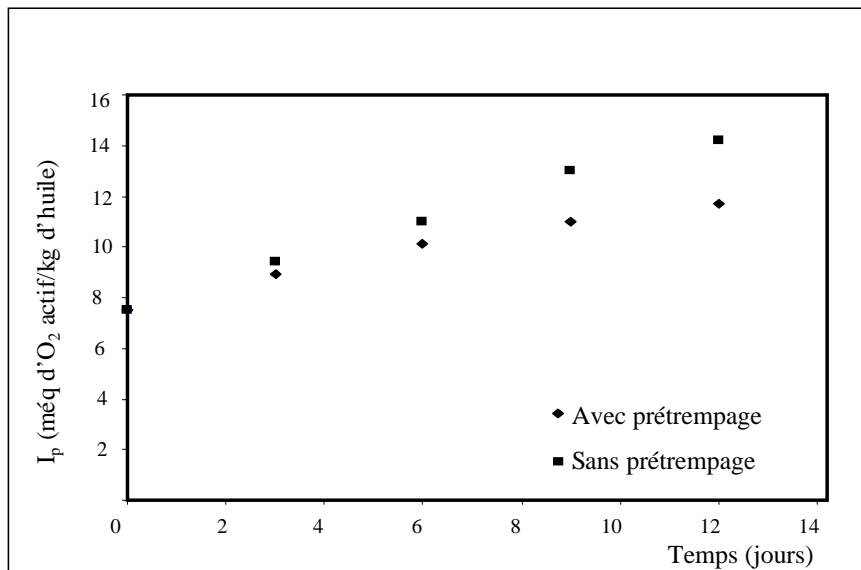
##### **VI.4.1. Effet du traitement sur le phénomène de migration**

Les figures VI.2, VI.3 et VI.4 illustrent respectivement l'influence du prétrempage sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas des trois formulations étudiées : F, F0 (rigide) et F40 (souple).

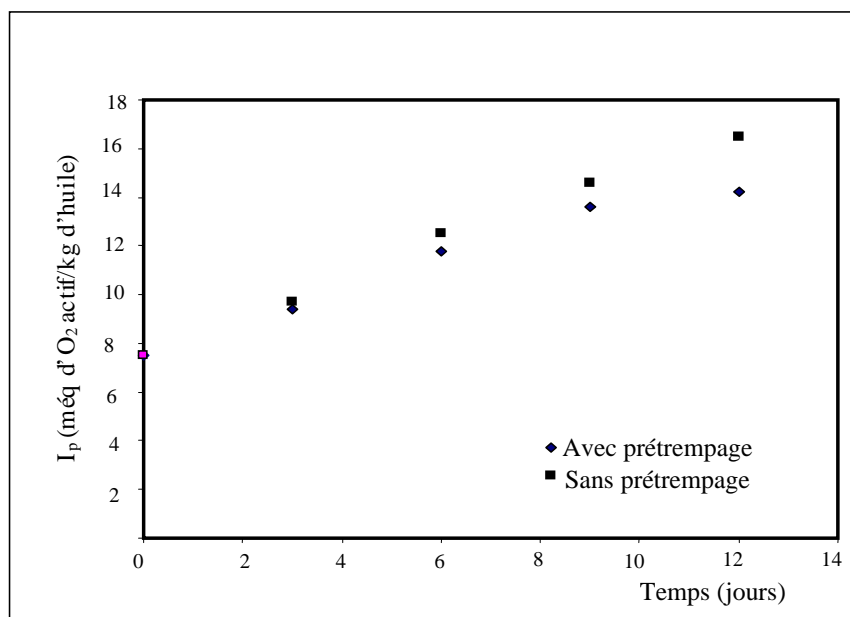
En observant ces trois figures, on remarque que l'allure de toutes les courbes est croissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'HTE a migré. De plus, les valeurs de l'indice de peroxyde obtenues dans le cas des échantillons d'huile ayant été en contact avec la formulation F40 sont relativement plus élevées que celles obtenues dans le cas des formulations F0 et F, ce qui veut dire que la quantité d'HTE qui a migré est relativement plus importante et confirme l'influence du plastifiant sur le phénomène de migration comme cela a déjà été observé dans d'autres travaux [96, 97]. Par ailleurs, ces figures montrent clairement que les valeurs de l'indice de peroxyde mesurées lors des essais avec prétrempage sont toutes inférieures à celles mesurées lors des essais sans prétrempage.



**Figure VI.2.** Influence du prétrempage sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas de la formulation F.



**Figure VI.3.** Influence du prétrempage sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas de la formulation F0.



**Figure VI.4.** Influence du prétrempage sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas de la formulation F40.

#### VI.4.2. Effet de la composition initiale de la formulation

Les figures VI.5 et VI.6 représentent, respectivement, l'effet de la composition initiale de la formulation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40 °C sans et avec prétrempage.

L'analyse de ces figures permet de noter que l'augmentation du nombre d'additifs dans la formulation diminue la résistance au transfert à l'interface liquide-solide ainsi que la résistance à la diffusion interne des additifs dans la matrice polymère d'où l'augmentation de l'indice de peroxyde observée.

L'altération oxydative de l'huile fréquemment accélérée par certains facteurs tels que l'air, la lumière, la température et la présence de certains additifs de la matière plastique conduit à la formation de peroxydes souvent instables qui subissent une dégradation donnant lieu à une série de produits d'oxydation secondaires tels que les cétones et les aldéhydes [98].



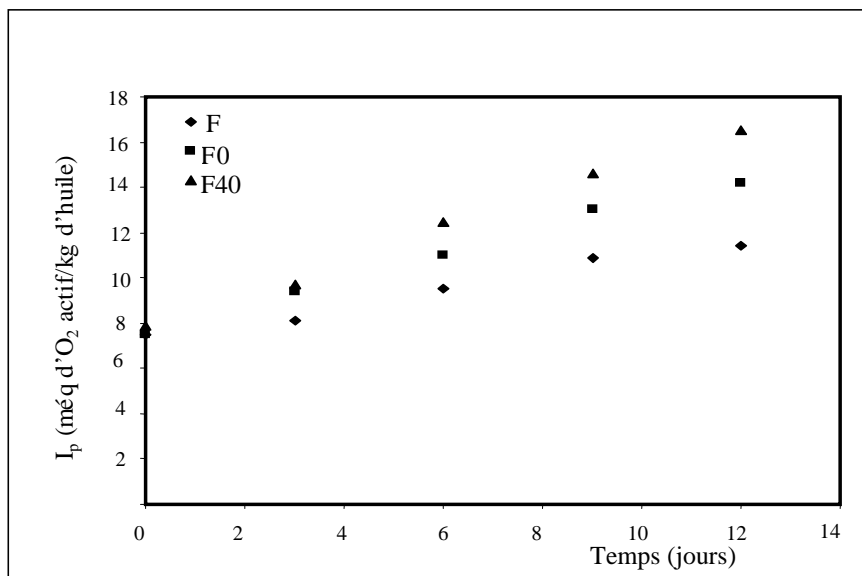


Figure VI.5. Effet de la composition initiale de la formulation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40 °C sans prétrempage.

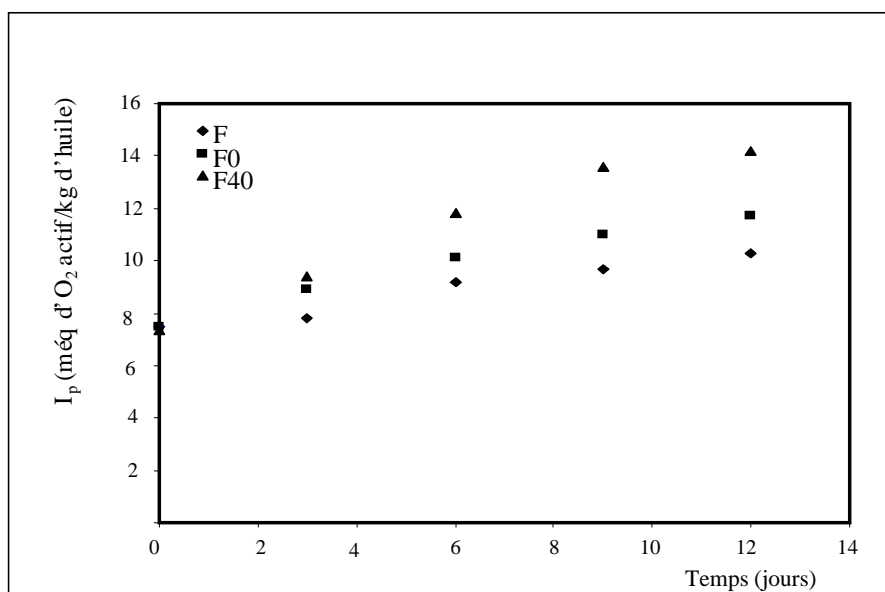


Figure VI.6. Effet de la composition initiale de la formulation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40 °C avec prétrempage.

**VI.5. Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse**

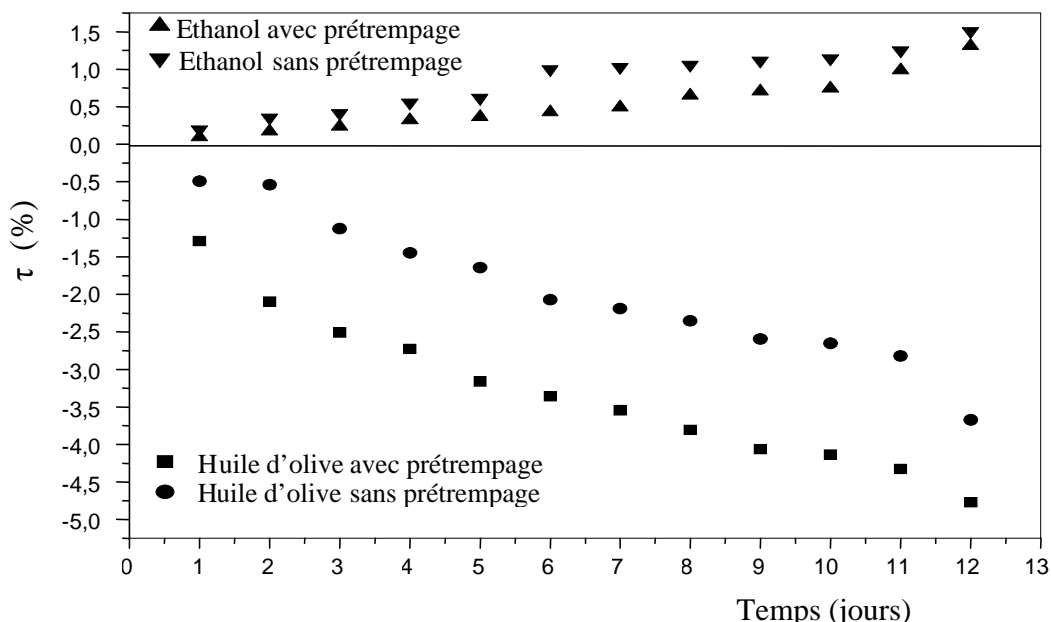
Après chaque prélèvement effectué sur les trois formulations, les pastilles de PVC sont essuyées puis pesées. L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes  $\tau$  (%) =  $[(m_t - m_0) / m_0] * 100$  en fonction du temps de contact (en heures) a été suivie, où  $m_0$  représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse après essuyage de la pastille prélevée au temps  $t$  avec et sans prétrempage dans le n-heptane.

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents milieux simulateurs et les éprouvettes. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et s'il y a une augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PVC.

En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide-liquide).

**VI.5.1. Effet du prétrempage et de la nature du milieu simulateur d'aliment**

Les figures VI.7, VI.8 et VI.9 illustrent, respectivement, l'influence du prétrempage et de la nature du milieu simulateur d'aliment sur le taux de variation de la masse des éprouvettes à 40°C pendant 12 jours dans le cas des deux milieux simulateurs, à savoir : l'éthanol aqueux à 15 % et l'huile d'olive brute.



**Figure VI.7 :** Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation F40 dans les deux milieux simulateurs.

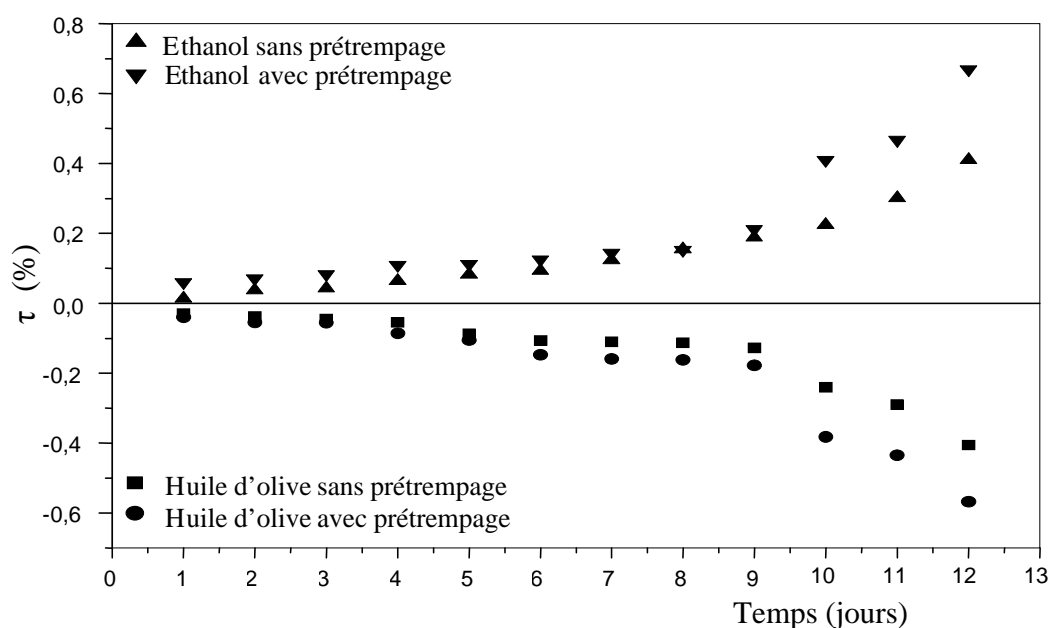


Figure VI.8 : Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation F0 dans les deux milieux simulateurs.

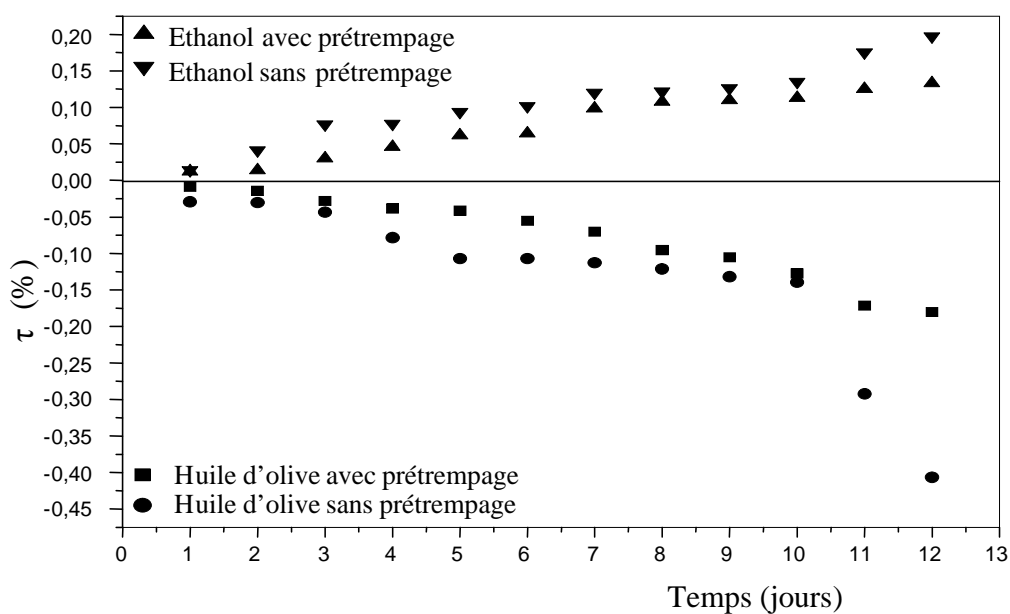


Figure VI.9 : Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation F dans les deux milieux simulateurs.

Les résultats obtenus montrent que le prétrempage influe sur la variation de masse dans les deux milieux simulateurs considérés. En effet, lorsque les échantillons de PVC sont prétrempés dans le n-heptane, ce traitement modifie le profil de concentration des additifs dans l'éprouvette en PVC, ce qui influe sur la quantité migrante

Par ailleurs, en observant les courbes de ces trois figures, et bien que les taux de variation de masse soient faibles dans le cas de l'éthanol, on remarque que l'allure de toutes les courbes est croissante, ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit. Ce dernier est facilité par la faible viscosité de l'éthanol. De plus l'écart entre les courbes (avec et sans prétrempage) pour les trois formulations est relativement faible.

Dans le cas du milieu simulateur gras (HOB), les courbes des trois figures présentent une allure décroissante, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le milieu simulateur. Il est à noter que la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée dans le cas de la formulation F40 comparativement à celles observées avec les formulations F0 et F. De plus, un écart notable est observé entre les essais avec et sans prétrempage dans le cas de la formulation F40 contrairement aux formulations F0 et F pour lesquelles l'écart ne devient visible qu'au bout du dixième jour.

Ainsi, il ressort que la migration est relativement élevée dans l'huile d'olive brute, contrairement au simulateur aqueux. Ceci peut s'expliquer par la bonne solubilité du plastifiant dans l'huile d'olive brute, alors que sa solubilité dans l'éthanol aqueux est très faible.

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

#### ***VI.5.2. Effet de la composition initiale des formulations***

Les figures VI.10 et VI.11 illustrent, respectivement, l'influence de la composition initiale des formulations sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs (éthanol et l'huile d'olive brute) sans et avec prétrempage à 40°C.

Lorsque les plastifiants sont incorporés en quantité importante, leur transfert est important dans le milieu simulateur d'aliment [18, 19]. Ceci est vérifié dans le cas des deux figures VI.10 et VI.11.

Les taux de variation de masse des éprouvettes les plus faibles sont obtenus dans le cas des deux formulations qui ne comportent pas du tout de plastifiant (F0 et F). Ils sont par contre plus importants et augmentent pour celle qui comporte le plastifiant (F40) ce qui confirme l'effet de ce dernier sur le phénomène migratoire.

Ainsi, la migration est amplifiée, d'une part, parce que le gradient de concentration (force motrice de transfert) du DOP entre le solide et le liquide est devenu plus grand, et à cause du fait que la résistance globale au transfert est devenue plus faible, d'autre part. Par ailleurs, l'élévation du taux de plastifiant, provoque un ramollissement du polymère, d'où une mobilité accrue des chaînes ou des segments de chaînes capables de mouvement browniens autour des liaisons charnières, et créant ainsi des trous momentanés dans lesquels transitent les molécules de n-heptane dans la direction du gradient de la concentration, provoquant ainsi un gonflement du polymère [96, 99].

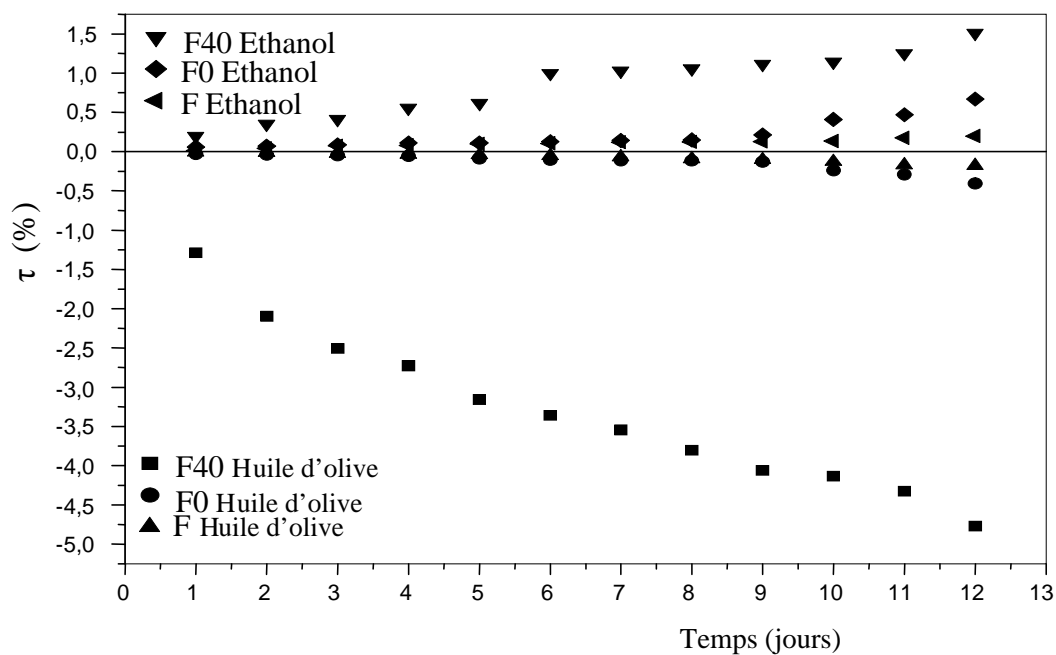


Figure VI.10 : Effet de la composition initiale sur le taux de variation de masse sans prétrempage.

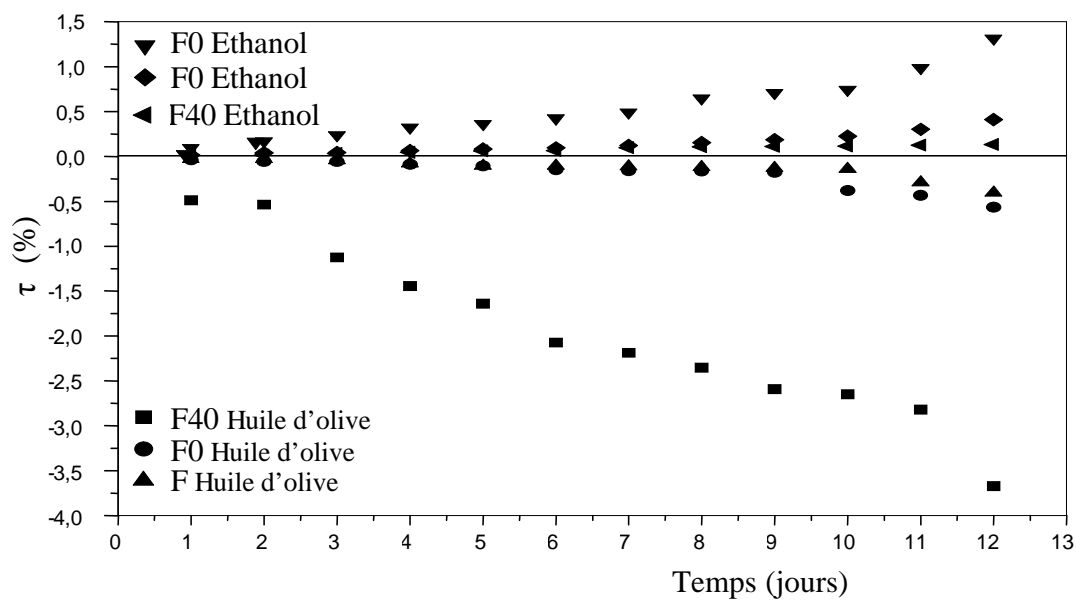


Figure VI.11 : Effet de la composition initiale sur le taux de variation de masse avec prétrempage.

Le calcul des valeurs de migration globale dans le milieu simulateur gras est représenté dans le tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Valeurs de migration globale en mg/dm<sup>2</sup>.

| Formulations | Valeurs de migration globale [mg/dm <sup>2</sup> ] |                  |
|--------------|--|------------------|
|              | Sans prétrempage                                   | Avec prétrempage |
| F40          | 1,164  | 0,887            |
| F0           | 0,107  | 0,078            |
| F            | 0,034  | 0,023            |

Les valeurs de la migration se situent en dessous de la limite recommandée (10 mg/dm<sup>2</sup>) dans le cas des deux types d'essais réalisés et donc on considère que l'emballage ne provoque pas une altération de l'aliment (adultération). De plus, il peut être noté que les valeurs de migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des essais avec prétrempage et cela pour les trois formulations considérées.

### VI.6. Conclusion

Le présent travail a montré que la méthodologie des plans d'expériences peut être utilisée avec succès pour l'optimisation d'un procédé de traitement visant à diminuer les interactions entre les éprouvettes de PVC et les milieux simulateurs d'aliments.

De plus, cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi de l'évolution de l'indice de peroxyde ainsi que le taux de variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence la présence ou non d'interactions entre les éprouvettes et les milieux simulateurs, d'une part, et s'il y a migration des additifs vers le liquide ou pénétration de ce dernier dans le matériau, d'autre part.

Dans le premier cas, l'augmentation progressive des indices de peroxyde des échantillons d'huile d'olive brute mis en contact avec les éprouvettes plastifiées, donne une preuve indirecte sur la migration de l'huile de tournesol époxydée.

Dans le second cas, les taux de variation de masse les plus importants ont été observés dans l'huile d'olive brute lors des essais sans prétrempage. Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les taux de variation de masse les plus élevés.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons conclure que le procédé de prétrempage testé est efficace en ce qui concerne la diminution de la contamination par les emballages en PVC.

Ainsi, la diminution du taux de migration est favorisée par un temps de prétrempage moyen de l'ordre de 10 minutes, les transferts sont réduits lorsque la température de séchage est élevée (72 °C) et le temps de séchage de l'ordre de 6 minutes.

# ***Chapitre VII***

**Application de la spectroscopie IRTF et  
de la SAA à l'étude des interactions  
échantillons en PVC – milieux simulateurs**

### VII.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'étude des interactions entre les éprouvettes en PVC et les milieux simulateurs est abordée en utilisant deux méthodes d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectrométrie d'absorption atomique.

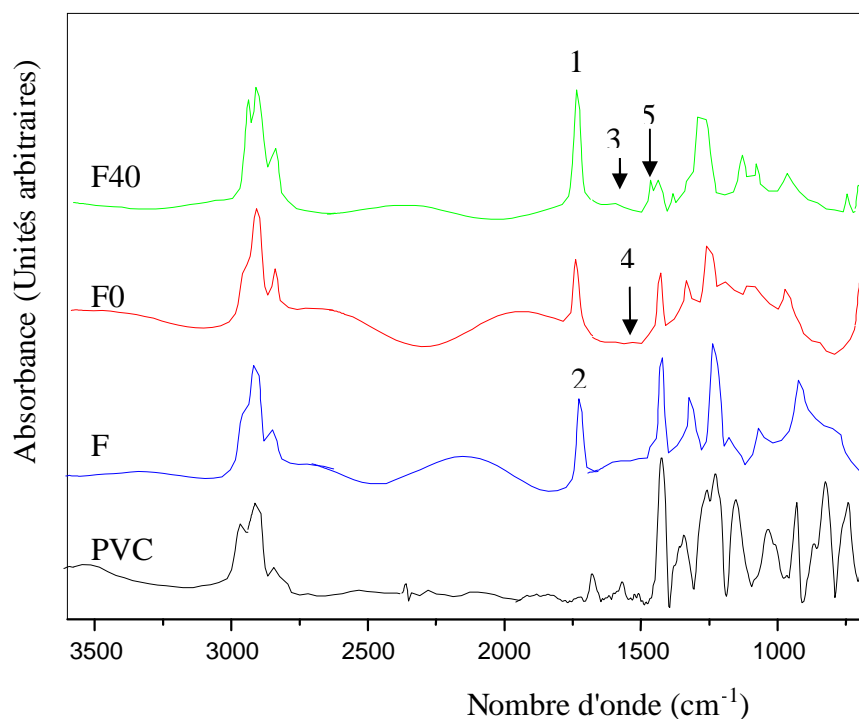
L'IRTF a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des éprouvettes en PVC ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans les additifs, à savoir, le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd).

### VII.2. Analyse des interactions par spectroscopie IRTF

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

La figure VII.1 représente la superposition des spectres infrarouges de la résine de PVC seule et des formulations étudiées (F, F0 et F40).



**Figure VII.1** : Spectres infrarouges de la résine de PVC et des formulations F, F0 et F40.

En comparant le spectre du PVC seul avec ceux des trois formulations F, F et F40, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau VII.1 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans les trois spectres des formulations F, F0 et F40 et absentes dans celui du PVC seul en les attribuant à chaque additif présent. Il est à noter que les spectres de tous les additifs utilisés sont donnés dans l'annexe D.



**Tableau VII.1** : Bandes des additifs présents distinctes dans les spectres des formulations F, F0 et F40.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Groupement caractéristique                              | Additif              |
|----|-----------------------------------|---|----------------------|
| 1  | 1738                              | C = O (ester)   | DOP, HTE             |
| 2  | 1724                              | C = O (ester)   | HTE                  |
| 3  | 1579                              | CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (sel d'acide carboxylique) | Complexe Zn, Ca      |
| 4  | 1541                              | CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (sel d'acide carboxylique) | Complexe Zn, Ca      |
| 5  | 1463                              | CH <sub>2</sub> (méthyl, méthylène)                     | HTE, complexe Zn, Ca |

**VII.2.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides**

Les figures VII.2 à VII.7 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouges des pastilles ayant été en contact avec l'éthanol aqueux et l'huile d'olive brute avec et sans prétrempage à 40°C pendant 12 jours, 9 jours, 6 jours et 3 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Sachant que la bande à 1426 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC [87], nous avons effectuée une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents en calculant les rapports d'absorbances suivants à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 0 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours :

A 1738/A 1426 : migration du DOP et de l'HTE.

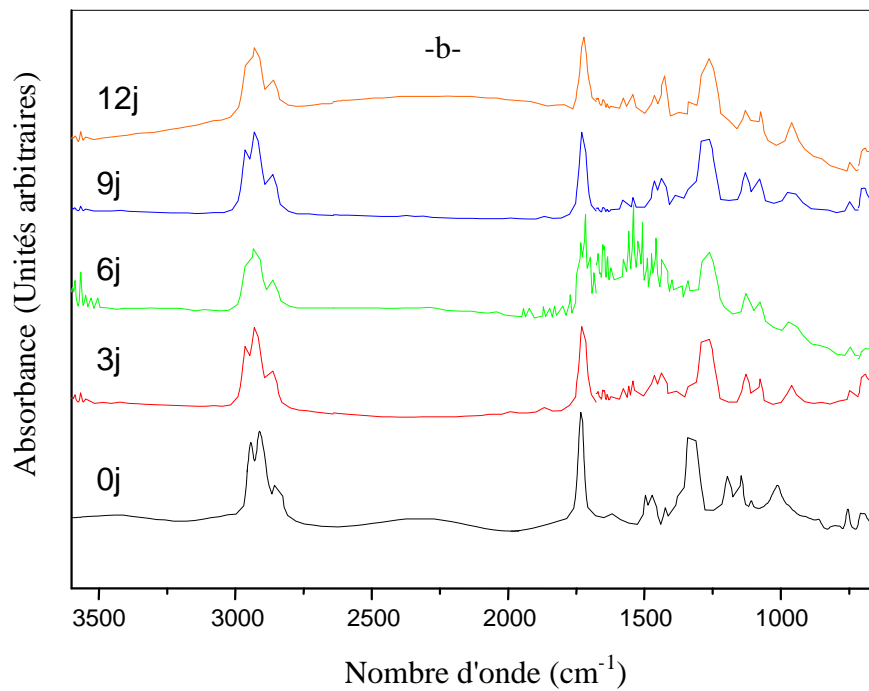
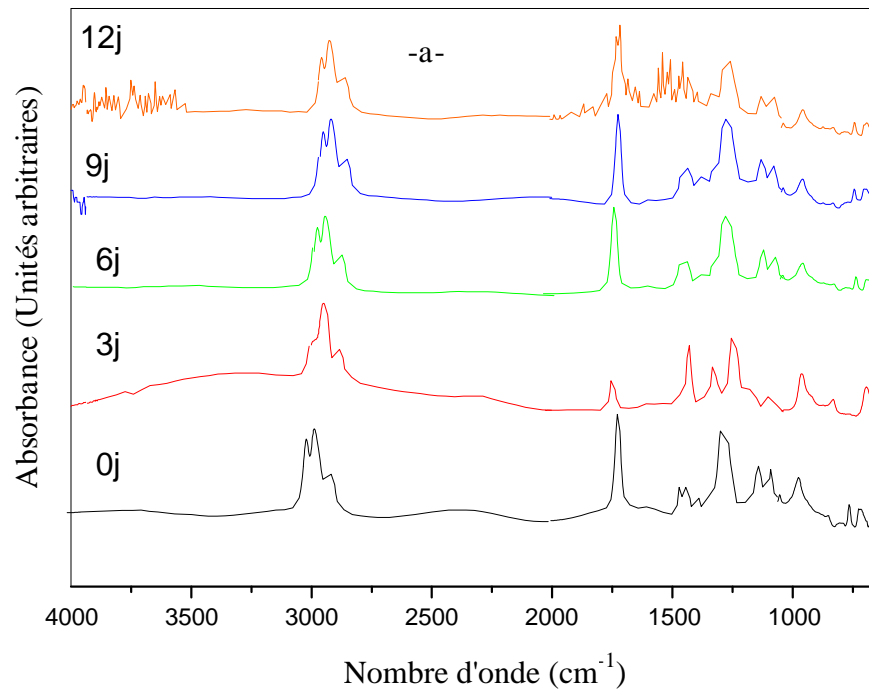
A 1724/A 1426 : migration de l'HTE.

A 1579/A 1426 : migration du complexe Ca, Zn.

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

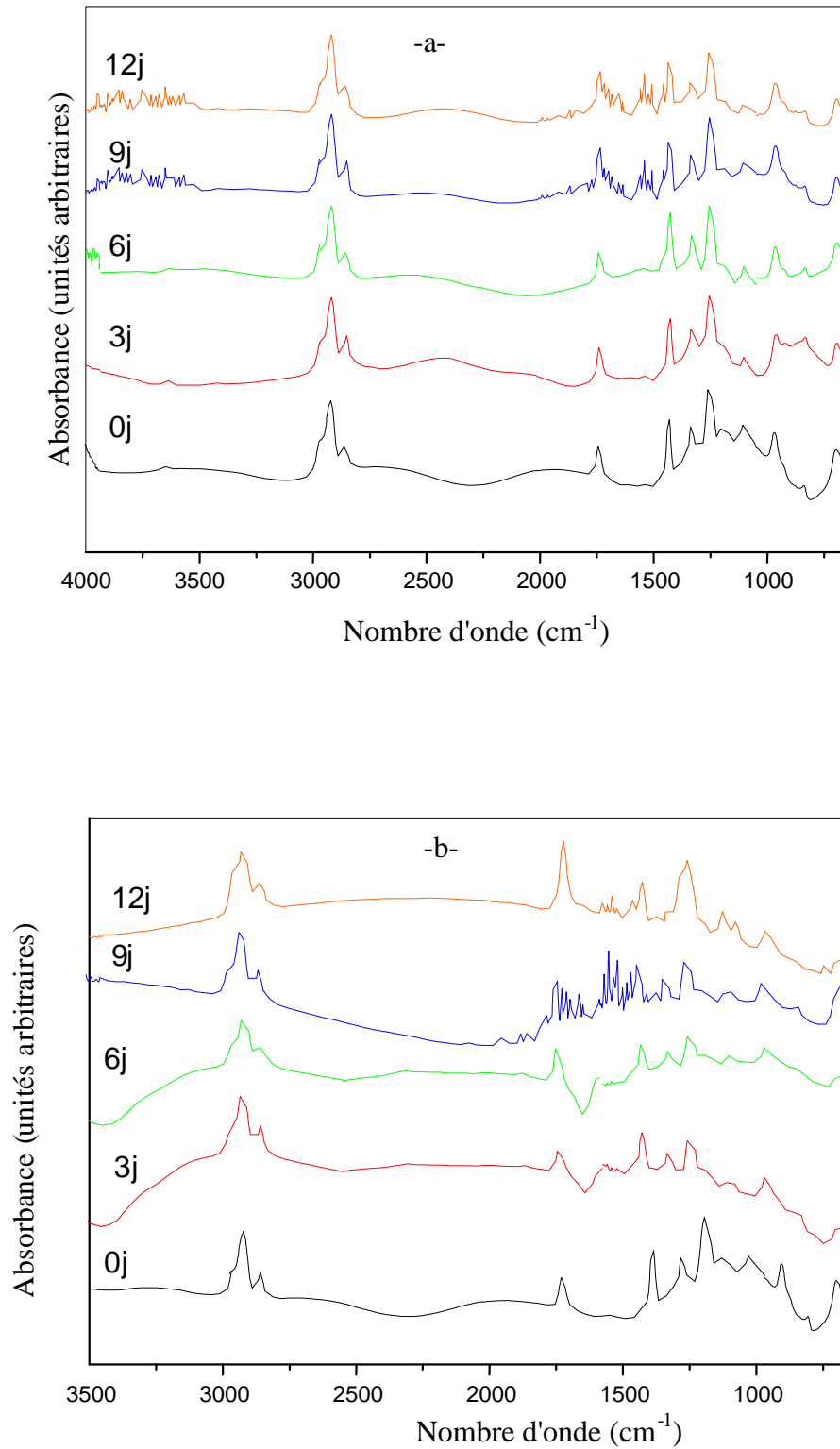
A 1463/A 1426 : migration de l'HTE et du complexe Ca, Zn.

Les figures VII.8 à VII.12, illustrent, les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en jours) avec les deux milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C avec et sans prétrempage dans l'heptane.



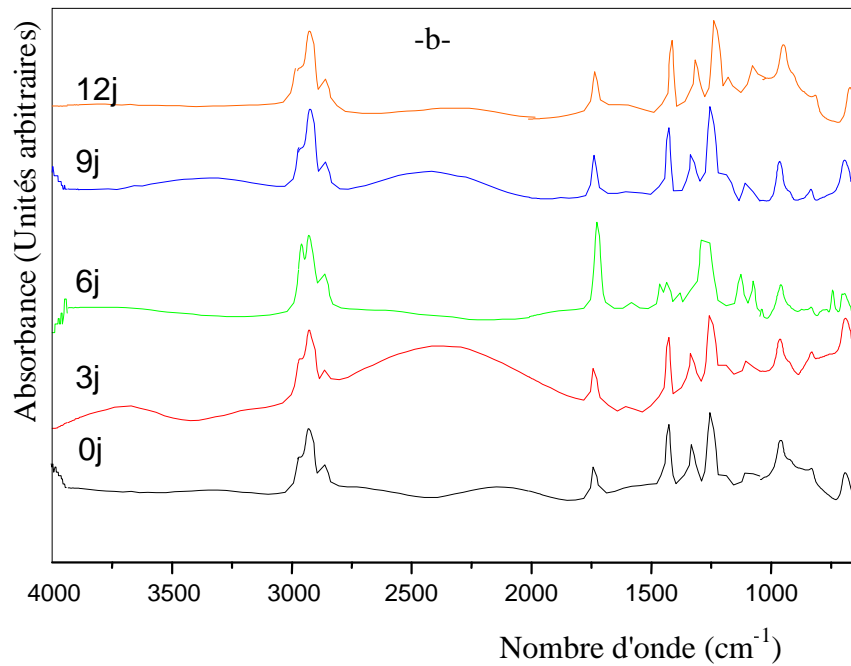
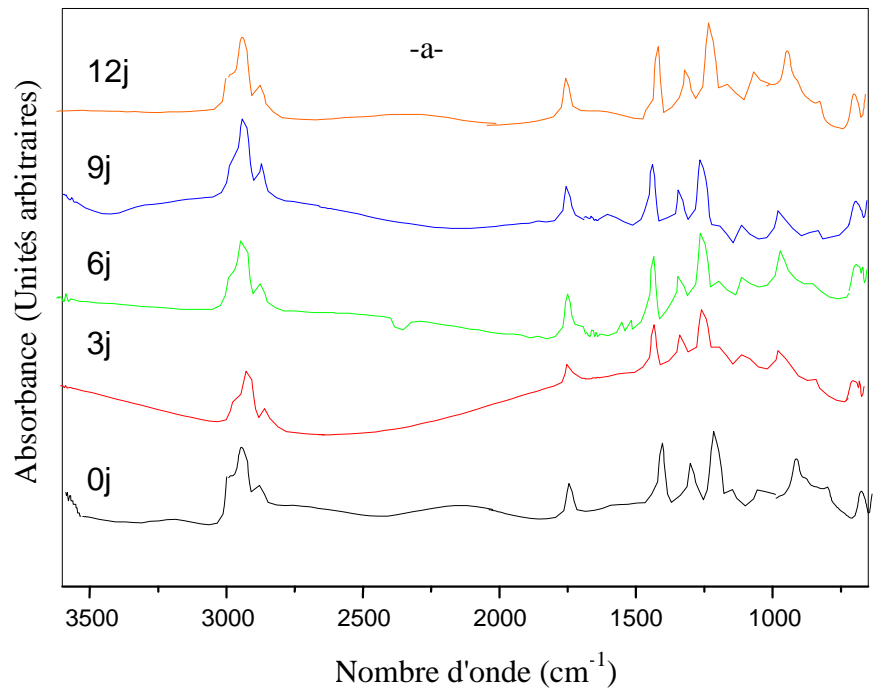
**Figure VII.2 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F40 ayant été en contact avec l'éthanol aqueux pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage



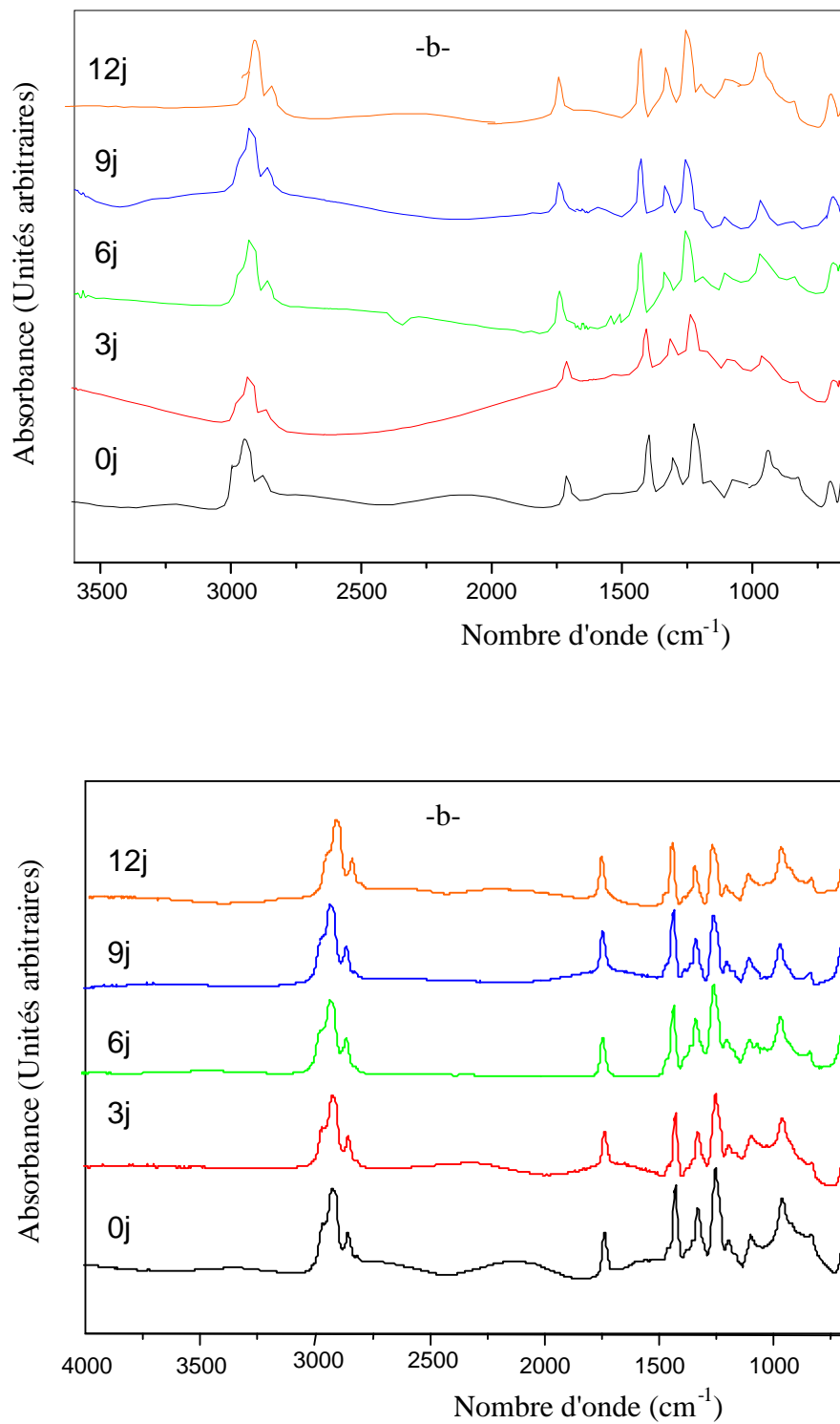
**Figure VII.3 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F0 ayant été en contact avec l'éthanol aqueux pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage

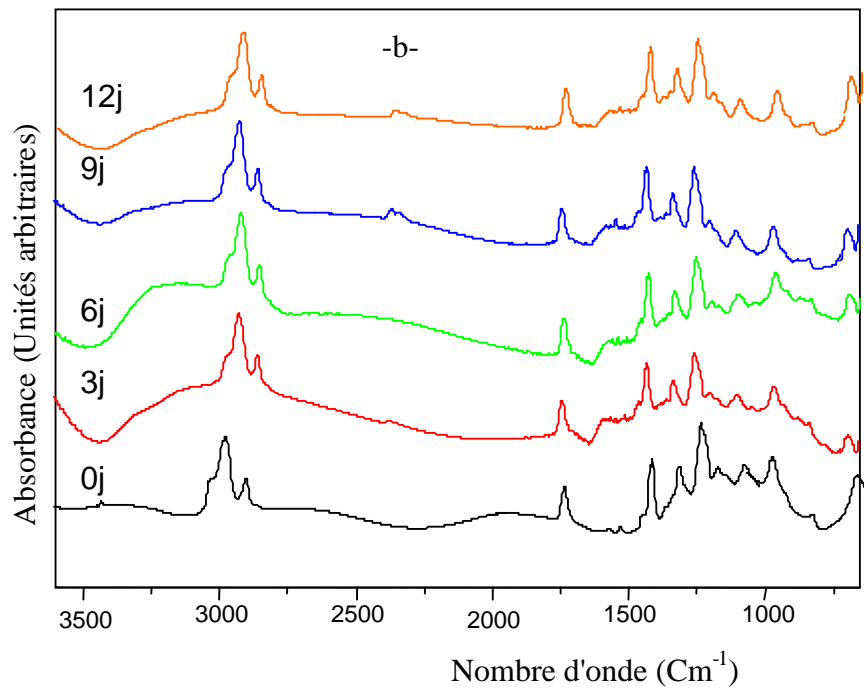
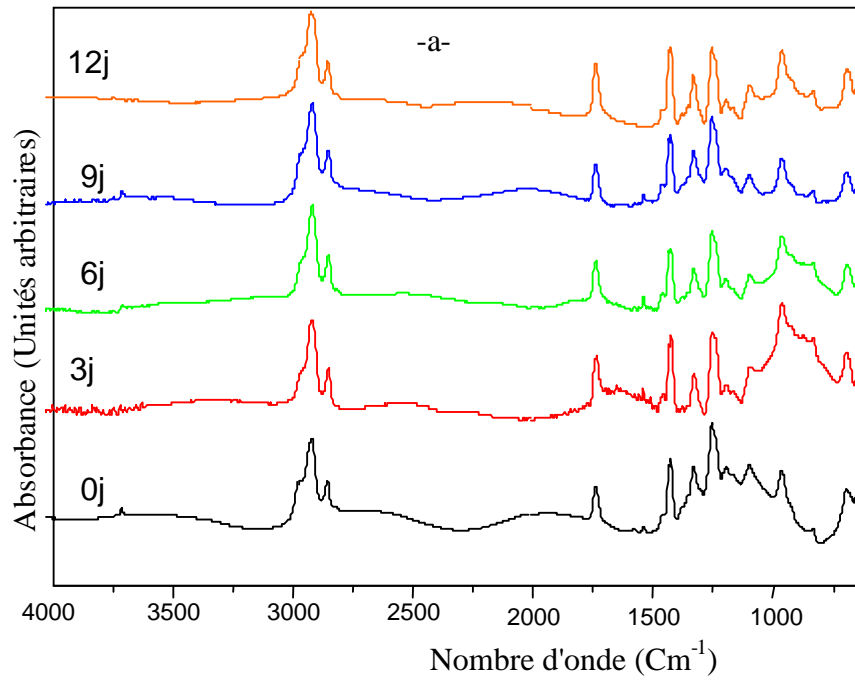


**Figure VII.4** : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F ayant été en contact avec l'éthanol aqueux pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage

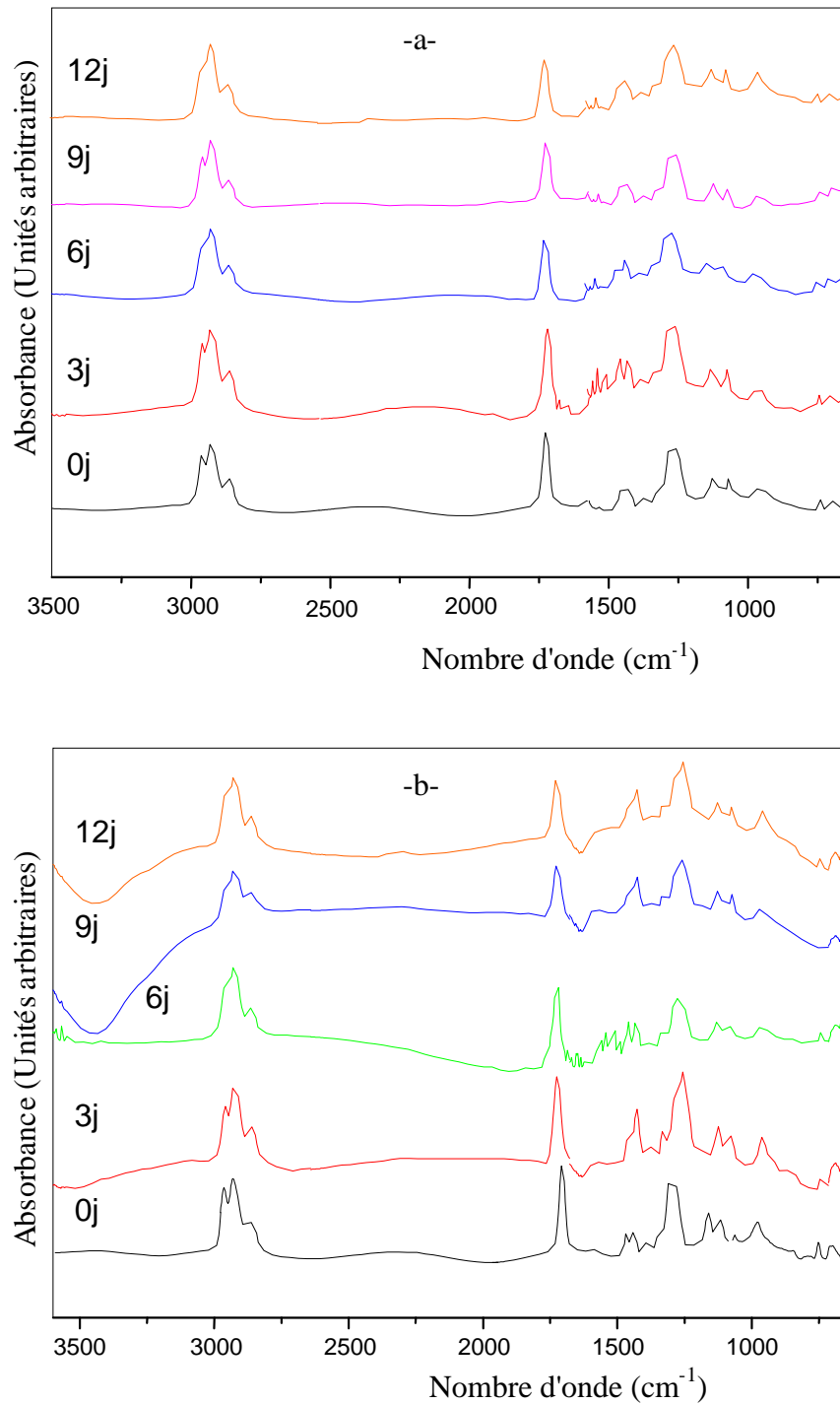


**Figure VII.5 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F40 ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (j) :  
-a- sans prétrempage  
-b- avec prétrempage



**Figure VII.6 :** Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F0 ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage



**Figure VII.7** : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de la formulation F ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage

Il est à noter que dans le cas de la formulation F, seuls les rapports d'absorbances A1724/A1426, liés à la migration de l'HTE, seront calculés.

On remarque que pratiquement dans le cas de toutes les courbes des figures VII.8 à VII.12, les rapports d'absorbances ont augmenté jusqu'au deuxième jour, puis progressivement diminué.

Ces résultats ont déjà été observés dans d'autres travaux [12, 13]. Il indique une pénétration initiale des simulateurs liquides dans les éprouvettes en PVC, ce qui a pour effet d'entraîner la migration des additifs présents.

En observant la figure VII.8, on remarque que l'allure de toutes les courbes est décroissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité de l'HTE a migré. De plus, les valeurs des rapports d'absorbances calculés dans le cas des spectres des films obtenus après mise en contact avec l'huile d'olive brute sont relativement plus élevées que celles obtenues dans le cas de l'éthanol aqueux, ce qui signifie que la migration de l'HTE est plus importante.

Par ailleurs, cette figure montre clairement que les valeurs des rapports d'absorbances calculés lors des essais avec prétrempage sont toutes inférieures à celles mesurées lors des essais sans prétrempage, ce qui confirme l'effet du prétrempage sur le phénomène d'interaction entre les éprouvettes en PVC et les milieux simulateurs.

Les figures VII.9 à VII.12 indiquent clairement que la migration de tous les additifs a eu lieu. La présence du plastifiant diminue les interactions entre les chaînes de PVC et favorise les phénomènes de diffusion des additifs à partir du matériau. Ainsi, la concentration en DOP diminue au sein du matériau, entraînant une augmentation de la rigidité du PVC.

À l'échelle moléculaire, la cohésion entre les chaînes de PVC augmente et le volume libre diminue. Ce processus étant défavorable à la diffusion, il conduit à une diminution de la migration spécifique de l'HTE stériquement plus encombrée et du DOP.

De plus, le trempage du PVC dans le n-heptane qui possède une énergie d'activation nulle défavorise le transfert des additifs, ce qui explique que le prétrempage joue un rôle très important pour diminuer la contamination des aliments par les emballages en PVC [6]. Il est à noter que la migration est relativement élevée dans l'huile d'olive brute, contrairement au simulateur aqueux. Ceci peut s'expliquer pour le fait que lorsque le PVC plastifié est en contact avec un liquide, l'affinité de celui-ci pour le plastifiant est à l'origine de la force motrice responsable du transfert, la matrice du polymère opposant une résistance à la migration. L'ampleur de cette résistance est liée aux forces existant entre le polymère et le plastifiant qui font intervenir la polarité des deux structures [71].



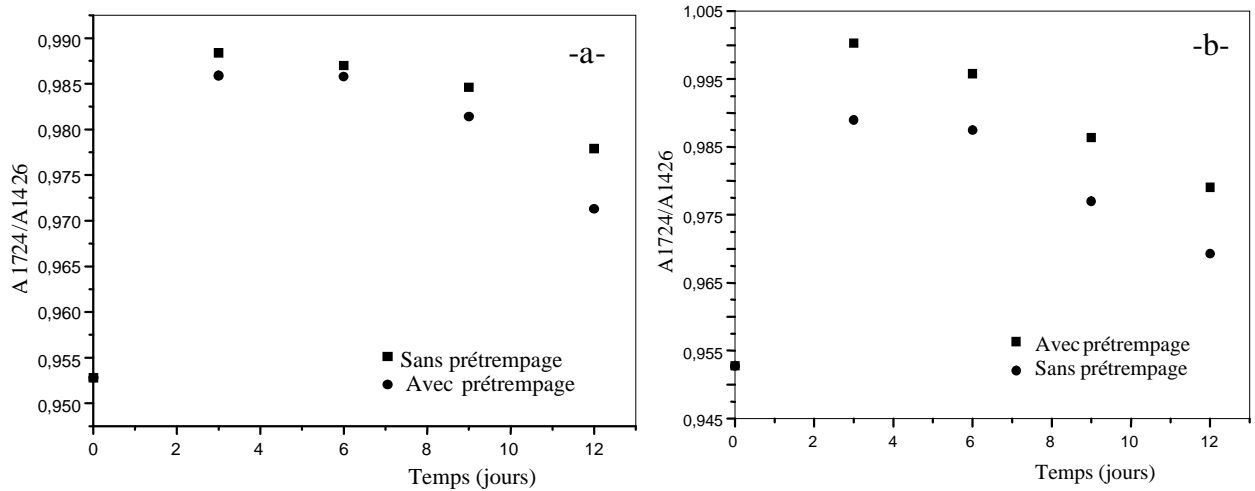


Figure VII.8 : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans le cas de la formulation F à 40 °C avec : -a- Ethanol aqueux à 15 % -b- Huile d'olive brute

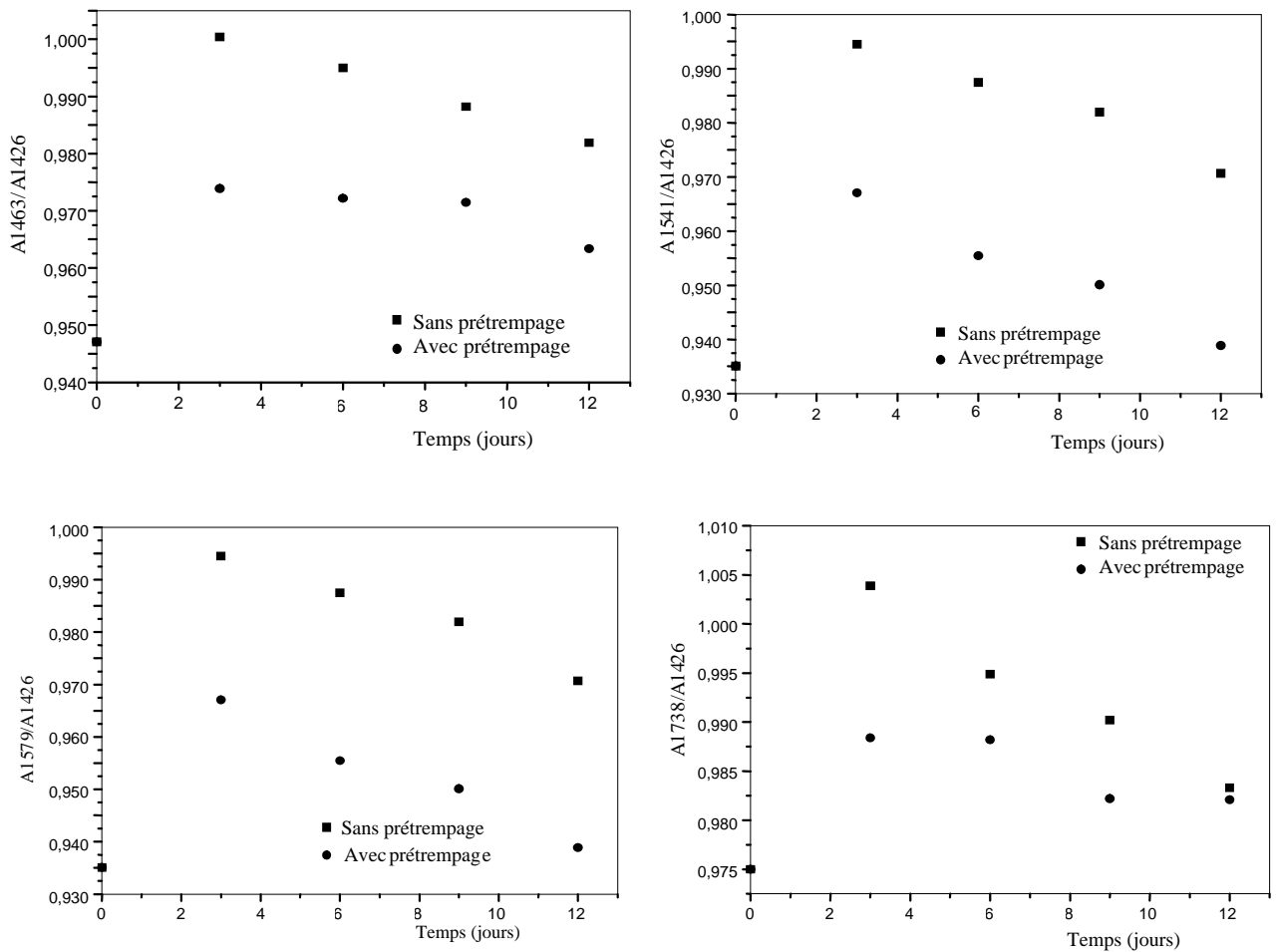
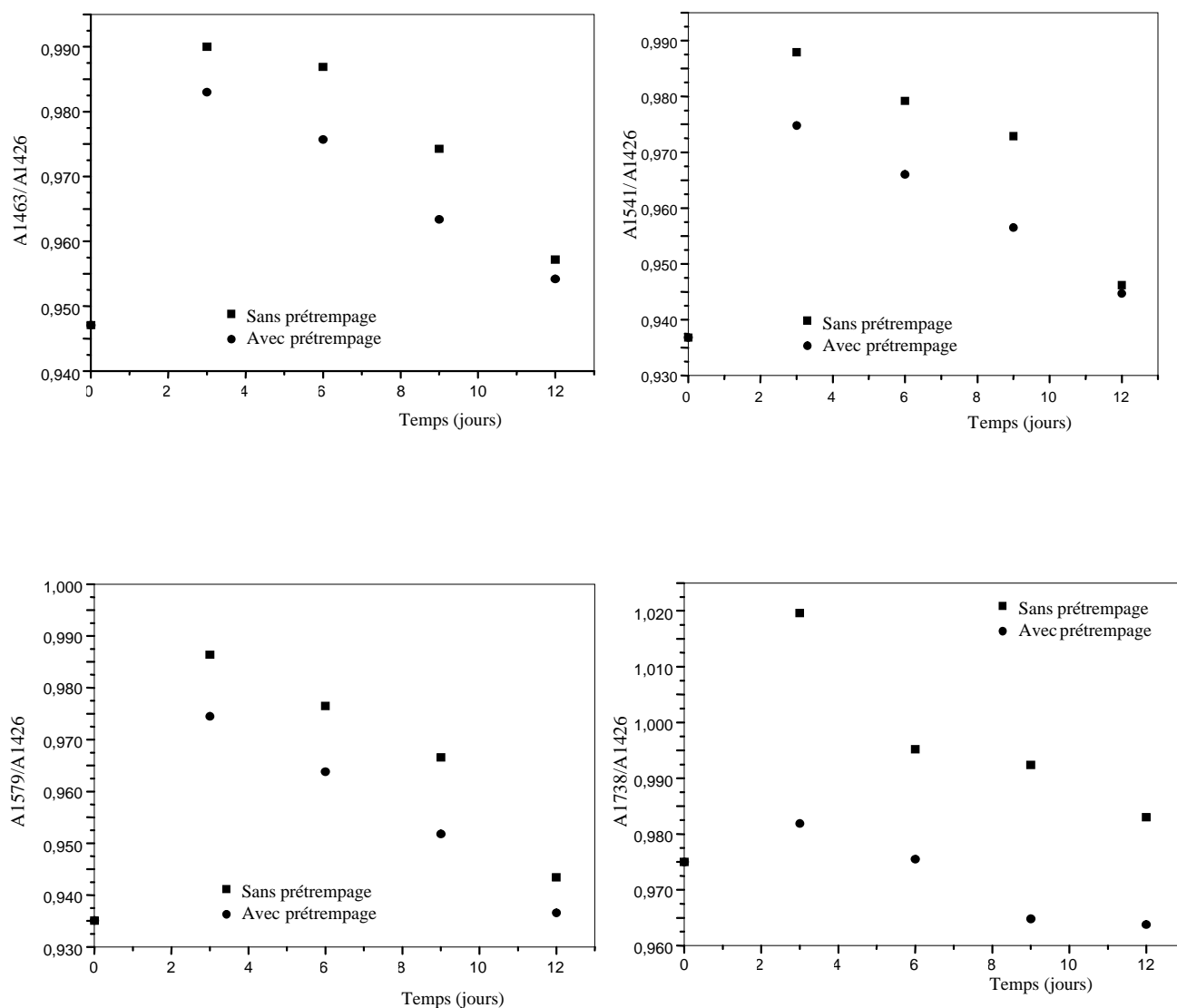
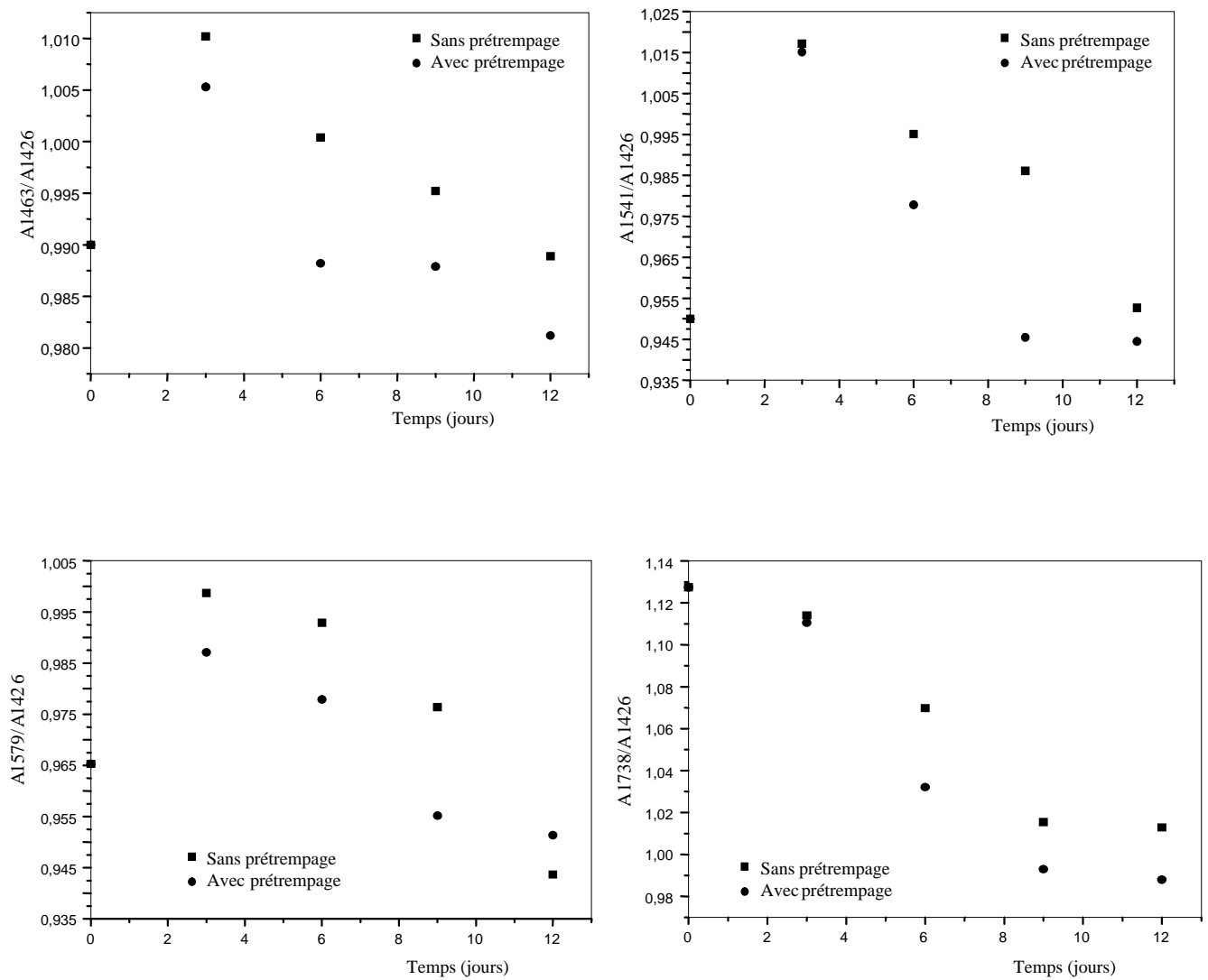


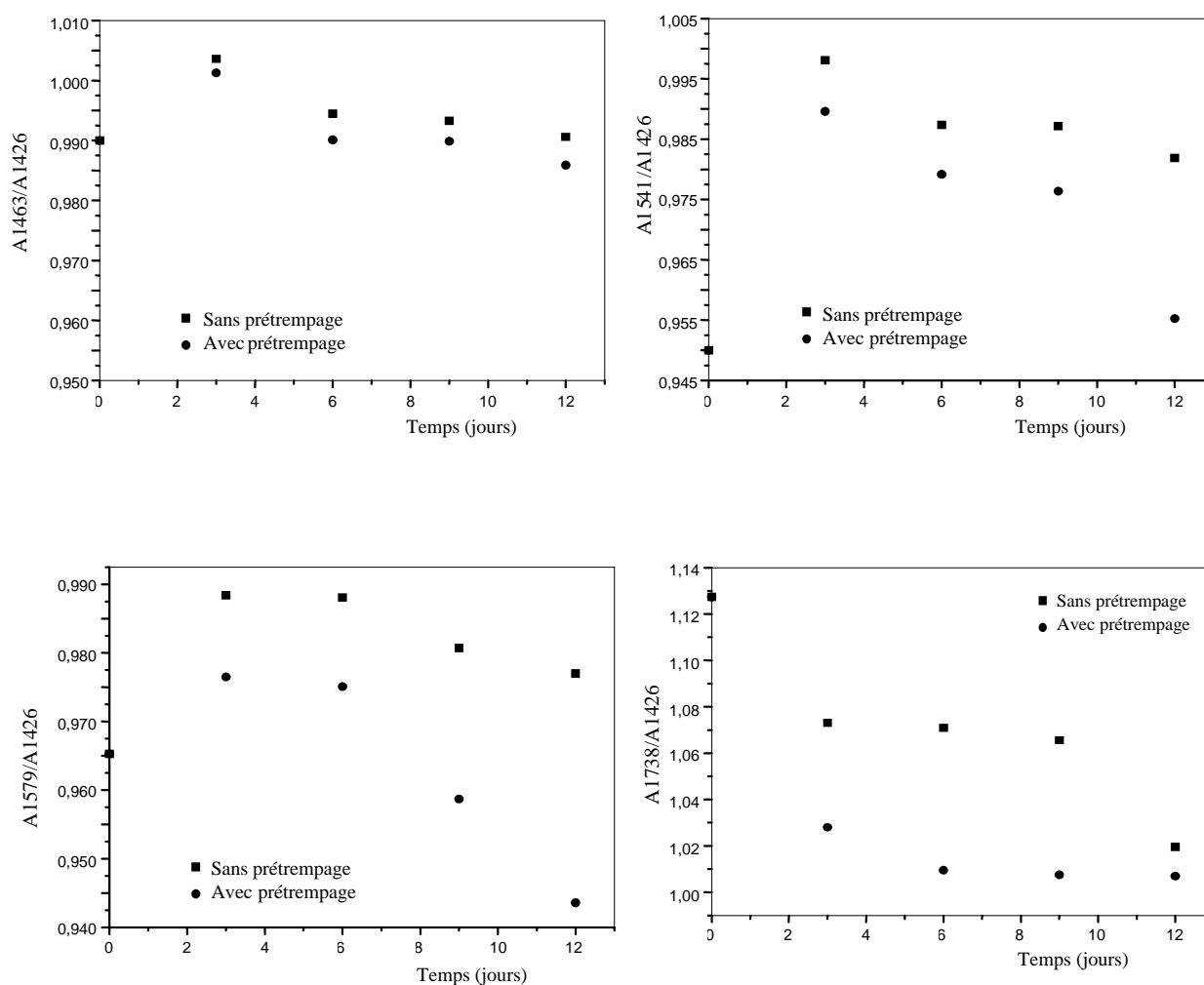
Figure VII.9 : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'éthanol aqueux à 15 % dans le cas de la formulation F0 à 40 °C.



**Figure VII.10** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F0 à 40 °C.



**Figure VII.11** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'éthanol aqueux à 15 % dans le cas de la formulation F40 à 40 °C.

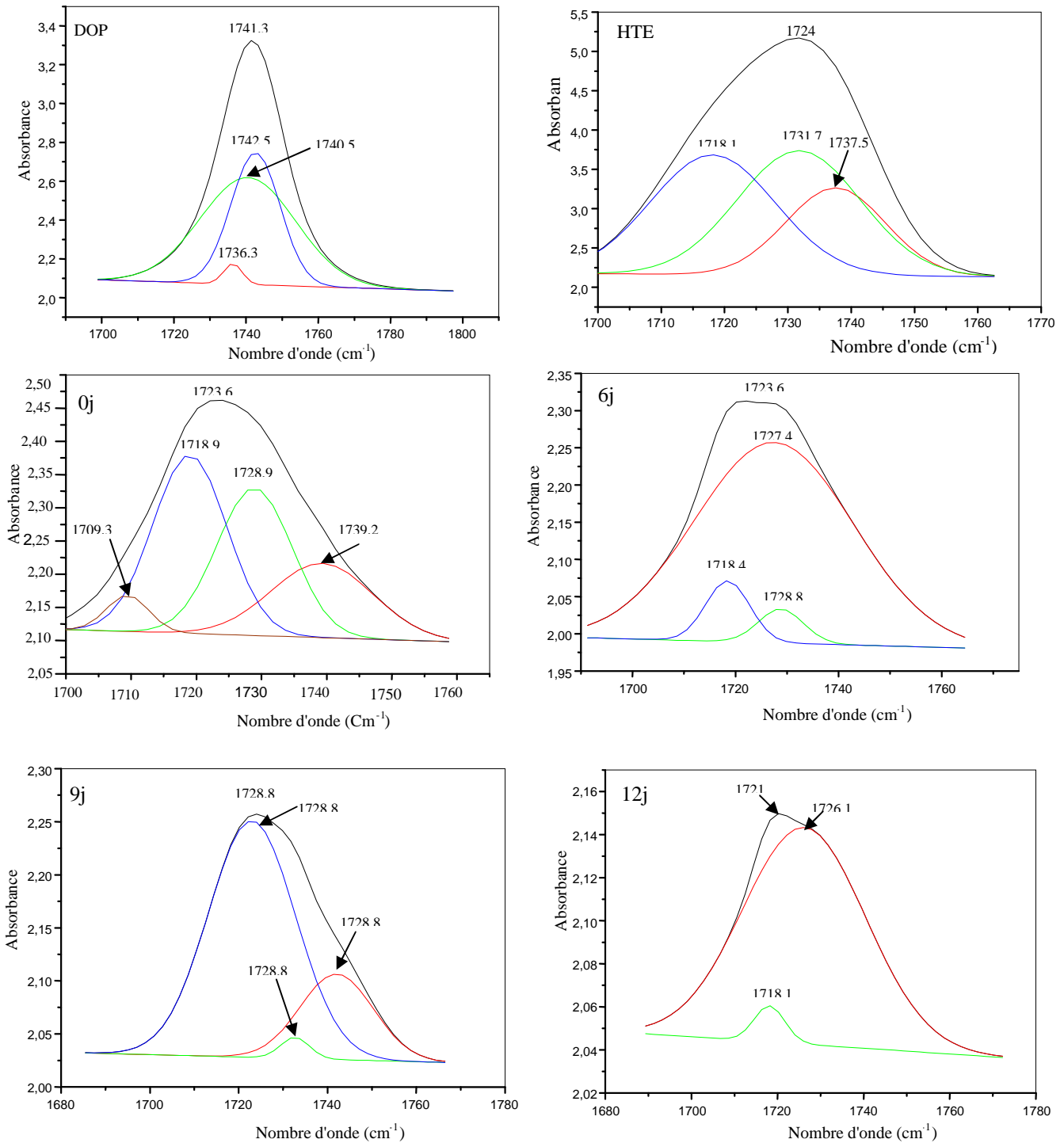


**Figure VII.12** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F40 à 40 °C.

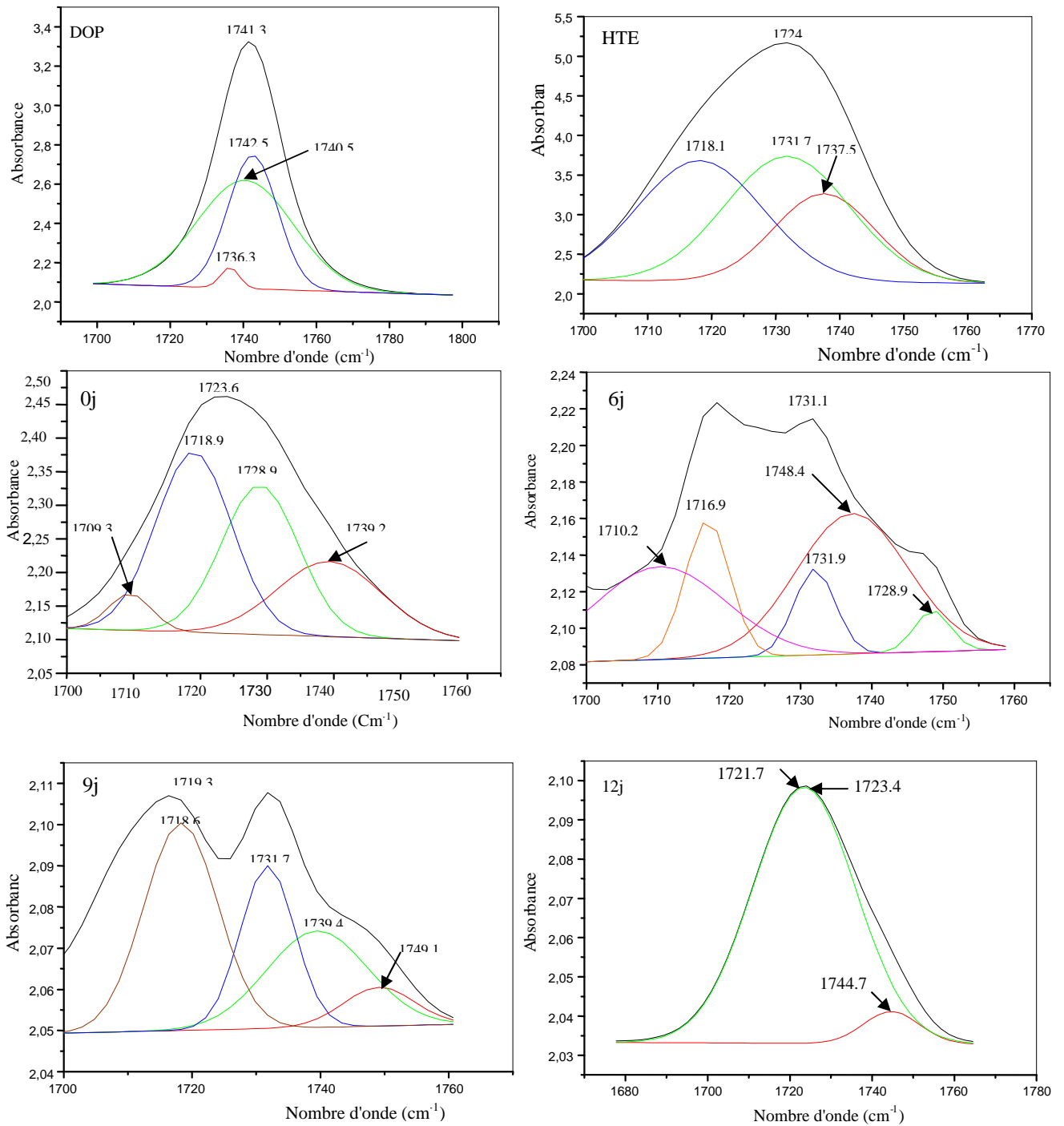
### VII.2.3. Etude des interactions par déconvolution de la bande carbonyle

Une tentative d'approfondir l'analyse du phénomène de migration a été effectuée à l'aide du logiciel Grams 386 décrit en annexe E en se basant sur la bande d'absorption du groupement carbonyle qui est la plus intense.

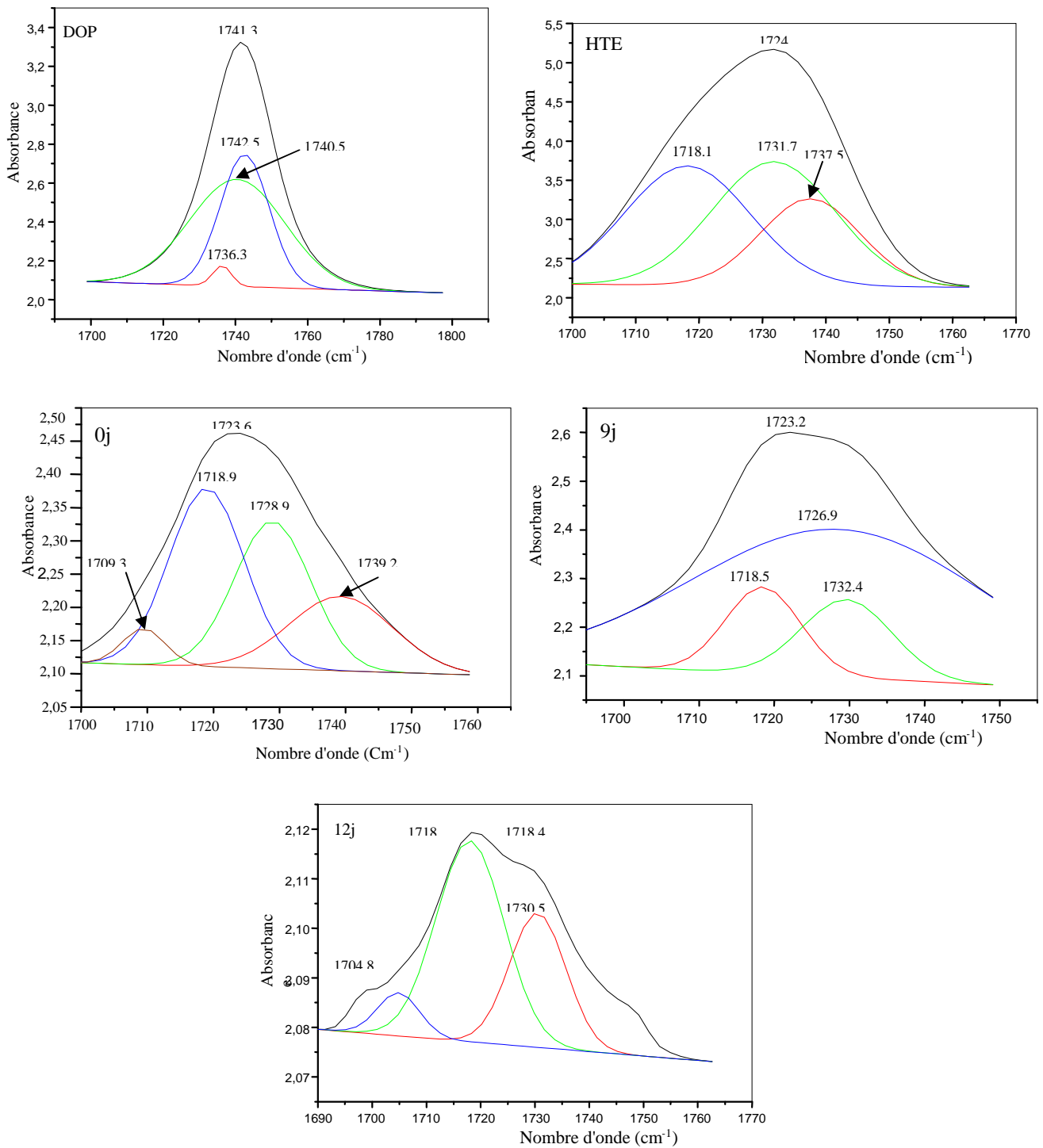
Les figures VII.13 à VII.16, illustrent, le traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40 en fonction du temps de contact (en jours) avec les deux milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés avec et sans prétrempage à 40 °C.



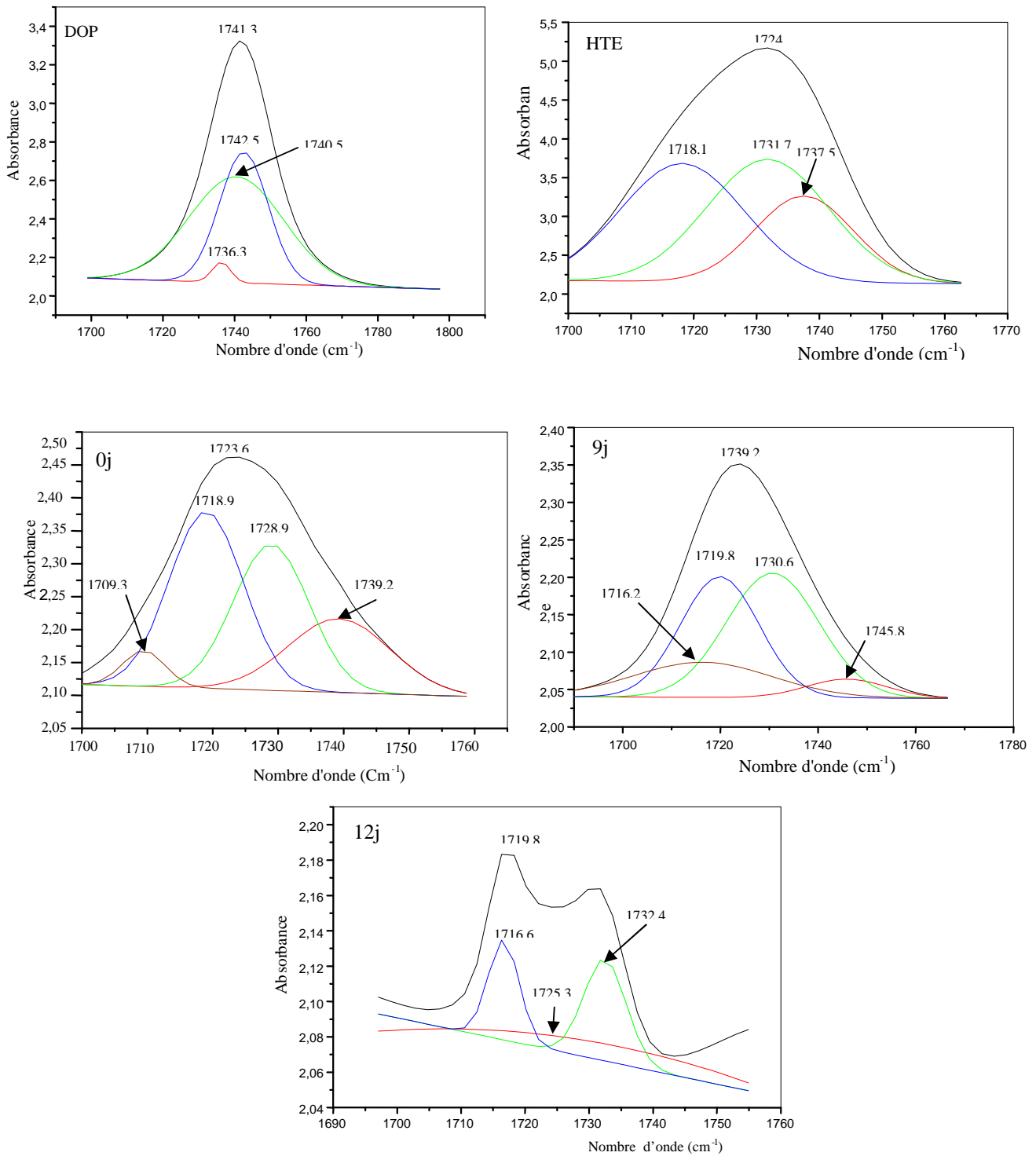
**Figure VII.13 :** Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700 cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40, sans prétrempage, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute en fonction du temps en jours (j).



**Figure VII.14 :** Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700 cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40, avec prétrempage, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute en fonction du temps en jours (j).



**Figure VII.15 :** Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40, avec prétrempage, ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 15 % en fonction du temps en jours (j).



**Figure VII.16 :** Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40, sans prétrempage, ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 15 % en fonction du temps en jours (j).



La déconvolution des bandes localisées à  $1741,3 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1724 \text{ cm}^{-1}$  montre que :

- La bande du DOP à  $1741 \text{ cm}^{-1}$  comporte 3 bandes localisées à  $1736,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1740,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $1742,5 \text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1742,5 \text{ cm}^{-1}$  est la plus intense.
- La bande de l'HTE à  $1724 \text{ cm}^{-1}$  comporte 3 bandes localisées à  $1718,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1731,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $1737,5 \text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1731,7 \text{ cm}^{-1}$  est la plus intense.
- La déconvolution de la bande du témoin (0jour) à  $1723,6 \text{ cm}^{-1}$  montre la présence de 4 bandes localisées à  $1709,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1718,9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1728,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $1739,2 \text{ cm}^{-1}$ . La bande la plus intense est localisée à  $1718,9 \text{ cm}^{-1}$ .

La déconvolution de la bande carbonyle à différents temps de contact (6<sup>ème</sup> jour, 9<sup>ème</sup> jour et 12<sup>ème</sup> jour), dans le cas des figures VII.13 à VII.16, a donné entre deux à cinq bandes avec des positions et des intensités variables. Une interprétation est délicate à avancer. Des interactions du type liaison hydrogène pourraient avoir lieu et provoqueraient le déplacement des maximums d'absorption vers les plus faibles nombres d'ondes [70,71].

Toutefois, comme les spectres n'ont pas été enregistrés avec un même bruit de fond, les fluctuations observées ne peuvent être interprétées et corrélées aux migrations spécifiques de l'HTE et du DOP.

### VII.3. Analyse des interactions par la spectrométrie d'absorption atomique

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

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux des différents additifs entrant dans les trois formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.2.

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

| Teneurs (mg/l)                      | [Zn]    | [Pb]    | [Cu]    | [Cd]    |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Huile d'olive brute (HOB)           | 1,736   | 0,005   | 0,202   | 0,005   |
| PVC brut                            | 0,766   | 0,017   | 0,183   | 0,017   |
| Huile de tournesol époxydée (HTE)   | 0,122   | 0,004   | 0,170   | 0,004   |
| Complexe de stéarate du Zn et du Ca | 15,460  | 0,120   | 0,260   | 0,120   |
| Acide stéarique                     | 0,978   | 0,015   | 1,958   | 0,015   |
| Di-octyl-phtalate (DOP)             | 0,186   | 0,004   | 0,231   | 0,120   |
| Ethanol aqueux à 15 %               | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 | < 0,001 |

De ce tableau, il ressort que l'huile d'olive contient les quatre métaux analysés en faible quantité qui peuvent être d'origine naturelle ou liés à son processus d'extraction, alors que dans l'éthanol aqueux aucun métal n'est détecté. Quant aux additifs, on remarque la

présence des quatre métaux, en faibles quantités, qui sont liés soit au processus de fabrication soit qui entrent dans leur formule chimique (cas du complexe de stéarates de Zn et de Ca).

**VII.3.2. Détermination de la teneur en métaux dans les trois formulations utilisées lors des essais de migration à 40 °C**

La SAA a permis de détecter et de doser les quatre éléments présents dans les différentes formulations prélevées dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux au bout du 0 jour (le témoin), 2<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jour des essais de migration à 40 °C avec et sans prétrempage. Les courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés sont représentées dans l'annexe F. Les résultats sont illustrés dans les tableaux VII.3, VII.4 et VII.5.

**VII.3.2.1. Cas de la formulation plastifiée F40**

Le tableau VII.3 représente la variation de la concentration des métaux lourds avec et sans prétrempage dans les deux milieux simulateurs utilisés.

**Tableau VII.3 :** Teneurs des métaux lourds dans le cas de la formulation plastifiée F40.

| Teneurs<br>(mg/l) | Sans prétrempage |                       |       |                      |         |                       |       |                       |
|-------------------|------------------|-----------------------|-------|----------------------|---------|-----------------------|-------|-----------------------|
|                   | HOB              |                       |       |                      | Ethanol |                       |       |                       |
|                   | [Zn]             | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd].10 <sup>3</sup> | [Zn]    | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd] .10 <sup>3</sup> |
| <b>0</b>          | 12,89            | 77,125                | 0,559 | 2,535                | 12,89   | 77,125                | 0,559 | 2,535                 |
| <b>2</b>          | 12,30            | 24,415                | 0,335 | 2,246                | 1,560   | 17,250                | 0,349 | 1,209                 |
| <b>4</b>          | 10,92            | 14,273                | 0,234 | 1,281                | 0,784   | 14,018                | 0,181 | 0,710                 |
| <b>8</b>          | 6,596            | 13,153                | 0,176 | 1,192                | 0,374   | 7,175                 | 0,173 | 0,658                 |
| <b>10</b>         | 3,107            | 11,300                | 0,171 | 0,500                | 0,349   | 5,358                 | 0,149 | 0,255                 |
| <b>11</b>         | 0,238            | 7,868                 | 0,165 | 0,335                | 0,234   | 3,828                 | 0,142 | 0,207                 |
| Teneurs<br>(mg/l) | Avec prétrempage |                       |       |                      |         |                       |       |                       |
|                   | HOB              |                       |       |                      | Ethanol |                       |       |                       |
|                   | [Zn]             | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd].10 <sup>3</sup> | [Zn]    | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd] .10 <sup>3</sup> |
| <b>0</b>          | 12,89            | 77,125                | 0,559 | 2,535                | 12,89   | 77,125                | 0,559 | 2,535                 |
| <b>2</b>          | 4,522            | 18,770                | 0,298 | 1,271                | 0,362   | 14,273                | 0,167 | 0,430                 |
| <b>4</b>          | 2,325            | 7,500                 | 0,173 | 0,476                | 0,354   | 13,038                | 0,162 | 0,384                 |
| <b>8</b>          | 1,558            | 6,950                 | 0,172 | 0,425                | 0,239   | 6,138                 | 0,151 | 0,316                 |
| <b>10</b>         | 1,084            | 3,220                 | 0,170 | 0,268                | 0,208   | 5,045                 | 0,146 | 0,244                 |
| <b>11</b>         | 0,476            | 3,183                 | 0,163 | 0,252                | 0,179   | 3,183                 | 0,141 | 0,115                 |

**VII.3.2.2. Cas de la formulation rigide F0**

Le tableau VII.4 représente la variation de la concentration des métaux lourds avec et sans prétrempage dans les deux milieux simulateurs utilisés.

**Tableau VII.4 :** Teneurs des métaux lourds dans le cas de la formulation F0.

| Teneurs<br>(mg/l) | Sans prétrempage |                       |       |                      |         |                       |       |                       |
|-------------------|------------------|-----------------------|-------|----------------------|---------|-----------------------|-------|-----------------------|
|                   | HOB              |                       |       |                      | Ethanol |                       |       |                       |
| Temps<br>(jours)  | [Zn]             | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd].10 <sup>3</sup> | [Zn]    | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd] .10 <sup>3</sup> |
| <b>0</b>          | 9,518            | 34,975                | 0,334 | 2,783                | 9,518   | 34,975                | 0,334 | 2,783                 |
| <b>2</b>          | 8,632            | 23,583                | 0,305 | 1,848                | 1,446   | 21,335                | 0,280 | 0,703                 |
| <b>4</b>          | 4,813            | 14,293                | 0,282 | 1,684                | 0,674   | 20,510                | 0,175 | 0,684                 |
| <b>8</b>          | 2,151            | 12,303                | 0,206 | 1,264                | 0,458   | 11,723                | 0,194 | 0,551                 |
| <b>10</b>         | 0,754            | 10,625                | 0,181 | 0,842                | 0,428   | 9,670                 | 0,171 | 0,462                 |
| <b>11</b>         | 0,641            | 6,248                 | 0,175 | 0,471                | 0,407   | 5,243                 | 0,157 | 0,187                 |
| Teneurs<br>(mg/l) | Avec prétrempage |                       |       |                      |         |                       |       |                       |
|                   | HOB              |                       |       |                      | Ethanol |                       |       |                       |
| Temps<br>(jours)  | [Zn]             | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd].10 <sup>3</sup> | [Zn]    | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd] .10 <sup>3</sup> |
| <b>0</b>          | 9,518            | 34,975                | 0,334 | 2,783                | 9,518   | 34,975                | 0,334 | 2,783                 |
| <b>2</b>          | 0,471            | 10,065                | 0,245 | 0,801                | 1,332   | 17,923                | 0,249 | 0,540                 |
| <b>4</b>          | 0,456            | 9,558                 | 0,243 | 0,693                | 0,660   | 15,480                | 0,166 | 0,463                 |
| <b>8</b>          | 0,423            | 7,115                 | 0,160 | 0,675                | 0,266   | 11,333                | 0,161 | 0,355                 |
| <b>10</b>         | 0,330            | 7,065                 | 0,153 | 0,649                | 0,241   | 8,030                 | 0,154 | 0,240                 |
| <b>11</b>         | 0,241            | 6,123                 | 0,150 | 0,412                | 0,231   | 3,190                 | 0,142 | 0,100                 |

**VII.3.2.3. Cas de la formulation F**

Le tableau VII.5 montre la variation de la concentration des métaux lourds avec et sans prétrempage dans les deux milieux simulateurs utilisés en fonction du temps.

**Tableau VII.5 :** Teneurs des métaux lourds dans le cas de la formulation F.

| Teneurs<br>(mg/l) | Sans prétrempage |                       |       |                      |         |                       |       |                       |
|-------------------|------------------|-----------------------|-------|----------------------|---------|-----------------------|-------|-----------------------|
|                   | HOB              |                       |       |                      | Ethanol |                       |       |                       |
| Temps<br>(jours)  | [Zn]             | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd].10 <sup>3</sup> | [Zn]    | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd] .10 <sup>3</sup> |
| <b>0</b>          | 12,55            | 28,575                | 0,201 | 0,842                | 12,55   | 28,575                | 0,201 | 0,842                 |
| <b>2</b>          | 11,03            | 27,275                | 0,167 | 0,710                | 4,431   | 22,273                | 0,167 | 0,630                 |
| <b>4</b>          | 10,96            | 14,703                | 0,156 | 0,503                | 1,255   | 10,635                | 0,161 | 0,396                 |
| <b>8</b>          | 1,255            | 9,143                 | 0,156 | 0,469                | 0,662   | 6,248                 | 0,160 | 0,360                 |
| <b>10</b>         | 0,400            | 6,348                 | 0,155 | 0,350                | 0,304   | 5,173                 | 0,156 | 0,245                 |
| <b>11</b>         | 0,249            | 6,293                 | 0,149 | 0,343                | 0,183   | 2,815                 | 0,155 | 0,228                 |
| Teneurs<br>(mg/l) | Avec prétrempage |                       |       |                      |         |                       |       |                       |
|                   | HOB              |                       |       |                      | Ethanol |                       |       |                       |
| Temps<br>(jours)  | [Zn]             | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd].10 <sup>3</sup> | [Zn]    | [Pb] .10 <sup>3</sup> | [Cu]  | [Cd] .10 <sup>3</sup> |
| <b>0</b>          | 12,55            | 28,575                | 0,201 | 0,842                | 12,55   | 28,575                | 0,201 | 0,842                 |
| <b>2</b>          | 2,653            | 15,145                | 0,137 | 0,499                | 3,589   | 16,755                | 1,759 | 0,622                 |
| <b>4</b>          | 0,290            | 10,245                | 0,142 | 0,451                | 0,964   | 7,823                 | 0,667 | 0,827                 |
| <b>8</b>          | 0,288            | 6,303                 | 0,172 | 0,397                | 0,302   | 5,690                 | 0,612 | 0,740                 |
| <b>10</b>         | 0,190            | 5,580                 | 0,142 | 0,310                | 0,136   | 5,153                 | 2,892 | 0,227                 |
| <b>11</b>         | 0,117            | 4,404                 | 0,145 | 0,265                | 0,129   | 2,086                 | 1,720 | 0,047                 |

Les résultats des tableaux VII.3 à VII.5 permettent d'observer que toutes les teneurs en métaux ont diminué en fonction du temps de contact, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'additifs les contenant a migré dans les deux milieux simulateurs utilisés. D'une façon globale :

- Les teneurs en métaux mesurées pour les essais avec prétrempage sont inférieures à celles correspondant aux essais sans prétrempage.

- Le Cd et le Pb sont présents dans les éprouvettes prélevées lors des essais de migration en plus faibles quantités par rapport au PVC témoin des trois formulations.

- Le Zn et le Cu sont présents dans les éprouvettes prélevées lors des essais de migration, mais les teneurs correspondantes détectées sont inférieures à celles trouvées dans le PVC témoin des trois formulations; ceci serait dû à une éventuelle migration des additifs les contenant présents dans les trois formulations étudiées.

La présence de métaux, même à l'état de traces, peut avoir des conséquences importantes au niveau de la stabilité des produits par accélération de l'auto-oxydation avec des métaux prooxydants tels que le cuivre et le zinc et au niveau de leur toxicité dans le cas du plomb et du cadmium en particulier.

Le dosage des métaux dans les deux milieux simulateurs et dans les éprouvettes de PVC prélevées lors des essais de migration a permis de confirmer la migration des additifs.

La comparaison des résultats des tableaux VII.3, VII.4 et VII.5 permet de noter que globalement les teneurs en métaux mesurées dans les éprouvettes prélevées dans l'huile d'olive sont plus élevées que celles mesurées dans l'éthanol, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur ainsi que le prétrempage sur le phénomène de migration comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variations des masses des éprouvettes ainsi que lors des calculs des rapports d'absorbances.

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

Les résultats de l'IRTF viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de variation de masse ainsi que ceux obtenus par évaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde.

L'analyse IRTF nous a permis de mettre en évidence la migration de l'HTE, du DOP et du complexe de stéarate du Ca et du Zn grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact.

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées dans le simulateur gras (HOB) et lors des essais sans prétrempage. Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les teneurs en métaux les plus élevées, ce qui montre l'influence de la teneur en plastifiant sur la migration spécifique dans les milieux simulateurs considérés comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variations des masses des éprouvettes ainsi que lors de l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction de temps de contact.

# **Chapitre VIII**

*Application de la CG/SM à  
l'étude de la migration  
spécifique*

### **VIII.1. Introduction**

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

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

L'utilisation des colonnes capillaires entraîne certaines contraintes au niveau des systèmes d'injection et de détection. En effet, les volumes d'échantillons doivent être faibles pour éviter de saturer la phase stationnaire. Pour cela, une comparaison entre une injection *Split* (injecteur diviseur) et une injection *Splitless* (injecteur sans diviseur) a été faite.

Les techniques de l'étalon interne et externe ont été comparées dans le cas de l'analyse du DOP. Enfin, deux solvants d'extraction de polarités différentes sont utilisés : l'hexane et le chloroforme afin de déterminer le meilleur solvant d'extraction.

Les éprouvettes ayant subi les extractions sont :

1- Cas de l'analyse du DOP :

- Les éprouvettes de PVC témoins de la formulation F40 ;
- Les éprouvettes de PVC mises en contact avec les deux milieux simulateurs pendant 11 jours avec et sans prétrempage à 40 °C de la formulation F40.

2- Cas de l'analyse de l'HTE :

- Les éprouvettes de PVC témoins des trois formulations utilisées : F, F0 et F40 ;
- Les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours avec et sans prétrempage à 40 °C pour les trois formulations.

### **VIII.2. Analyse du DOP**

#### **VIII.2.1. Comparaison des modes d'injection**

Les échantillons doivent avoir une concentration suffisante pour qu'ils puissent être analysés avec une reproductibilité suffisante. Deux modes d'injection ont été comparés :

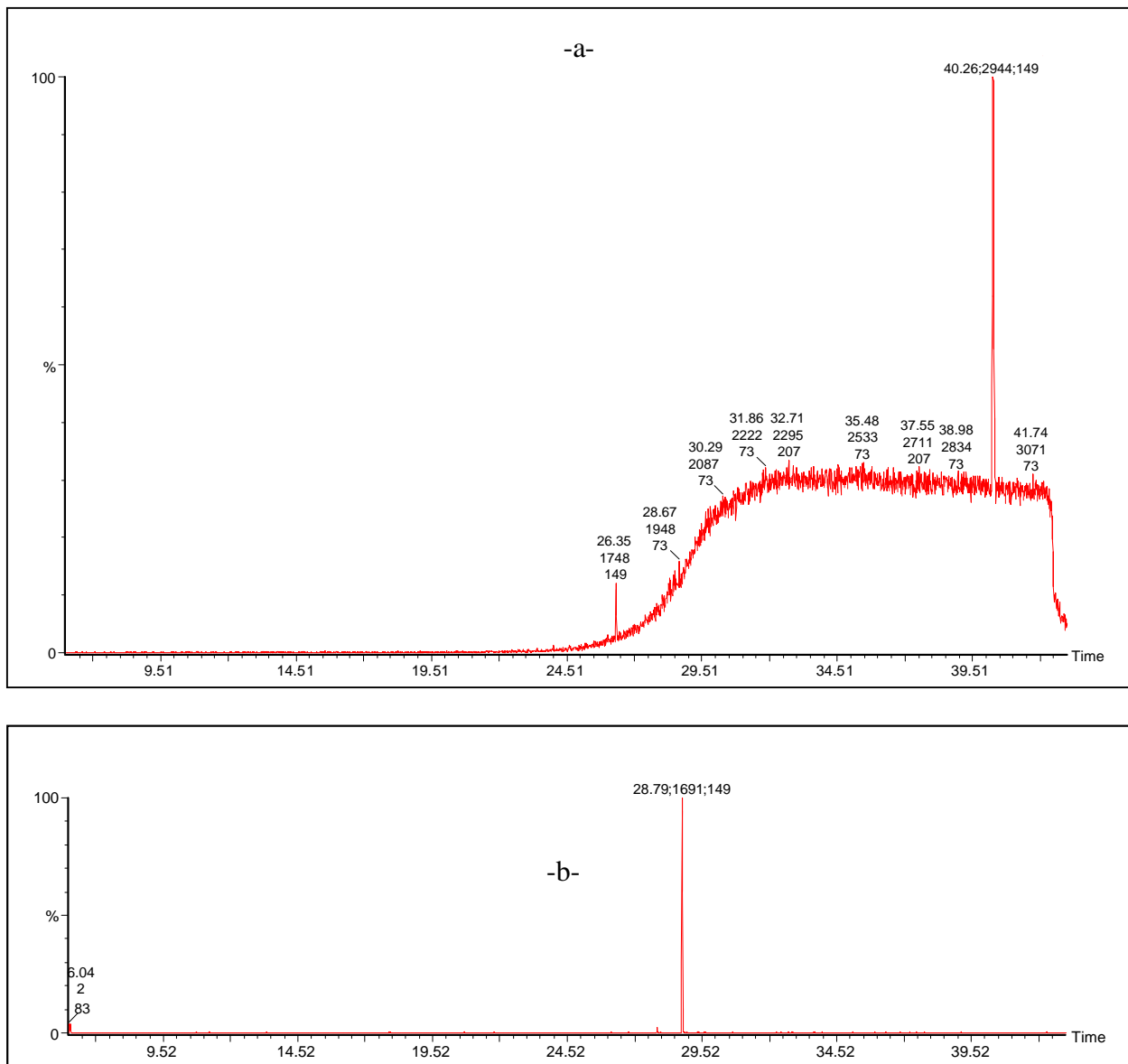
- **Injection split** : l'échantillon est divisé en deux flux dont l'un pénètre seul dans la colonne et l'autre partie s'échappe par un système de fuite.
- **Injection splitless** : la solution injectée est volatilisée puis entraînée dans la colonne capillaire où elle se condense.

Les résultats obtenus sont donnés dans l'annexe G. En comparant les chromatogrammes des échantillons analysés par les deux modes, on constate que le mode d'injection splitless ( $t_r = 40$  min) donne des temps de rétention plus courts que ceux obtenus par injection split ( $t_r = 71$  min), ce qui nous permet de choisir les conditions opératoires à appliquer.

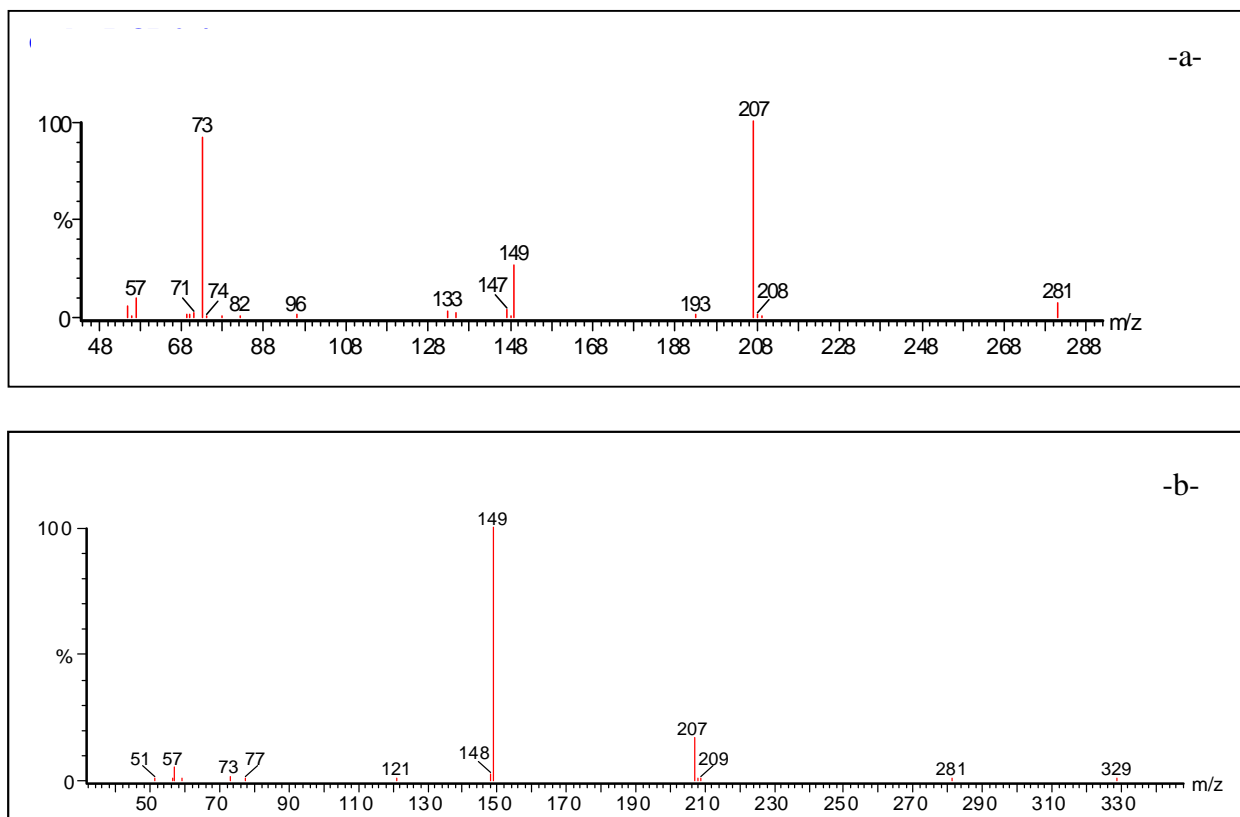
### VIII.2.2. Choix du solvant d'extraction

Le choix du solvant répond à deux critères principaux : il doit avoir un grand pouvoir dissolvant afin non seulement d'extraire quasi totalement la substance, mais aussi d'opérer ce transfert dans un volume réduit afin de faciliter sa concentration. La seconde qualité est la volatilité du solvant extractif qui est intéressante lors de l'évaporation partielle de celui-ci.

Les figures VIII.1 et VIII.2 représentent, respectivement, le chromatogramme de l'étalon interne du DOP qui est le dibutyl de phtalate (DBP) dont la concentration initiale est de 2,4 ppm et la fragmentation du pic standard du DBP ( $m/z = 149$ ).



**Figure VIII.1 :** Chromatogramme du DBP : -a- extrait par l'hexane.  
-b- extrait par le chloroforme.



**Figure VIII.2 :** Fragmentation du pic standard du DBP :

-a- extrait par l'hexane ( $t_r = 40,26$  min).

-b- extrait par le chloroforme ( $t_r = 28,79$  min).

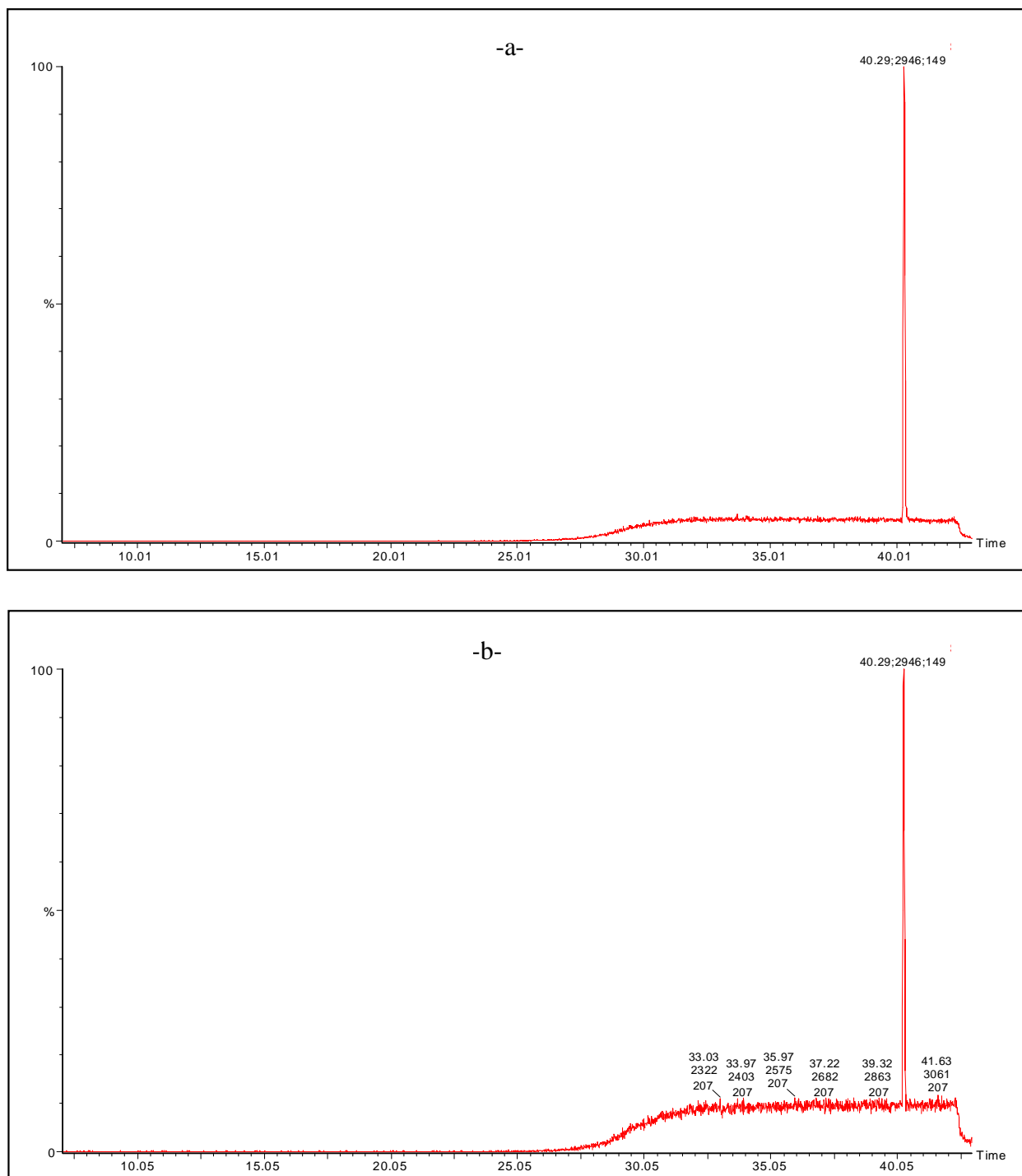
En observant les deux figures VIII.1 et VIII.2, on remarque que l'extrait de chloroforme présente un temps de rétention du DBP inférieur à celui de l'hexane. De plus, la surface de l'extrait de chloroforme du pic standard du DBP ( $S = 87193 \mu\text{m}^2$ ) est supérieure à celle de l'extrait de l'hexane ( $S = 12219 \mu\text{m}^2$ ), d'où le chloroforme peut être considéré comme solvant de choix pour l'extraction des additifs considérés. Les différences obtenues sont dues au fait que ce dernier est polaire contrairement à l'hexane.

### VIII.2.3. Comparaison des méthodes d'étalonnage interne et externe

Afin d'évaluer la quantité de plastifiant (DOP) dans les éprouvettes de PVC témoins et celles ayant subi les essais de migration à 40 °C avec et sans prétrempage dans le n-heptane à 40 °C, deux techniques d'étalonnage interne et externe ont été comparées. A noter qu'une courbe d'étalonnage a été préalablement établie pour chacune des techniques utilisées. La technique de l'étalonnage externe est basée sur la préparation de solutions de différentes concentrations du DOP seul, tandis que la technique d'étalonnage interne est basée sur l'introduction initiale d'un mélange de l'étalon interne (DBP) et du DOP avec différentes concentrations. Les figures VIII.3 à VIII.8 représentent, respectivement, les chromatogrammes de différents échantillons analysés et leurs fragmentations correspondantes.

La méthode de l'étalonnage interne a donné de meilleurs résultats car elle facilite le positionnement du pic des échantillons analysés.

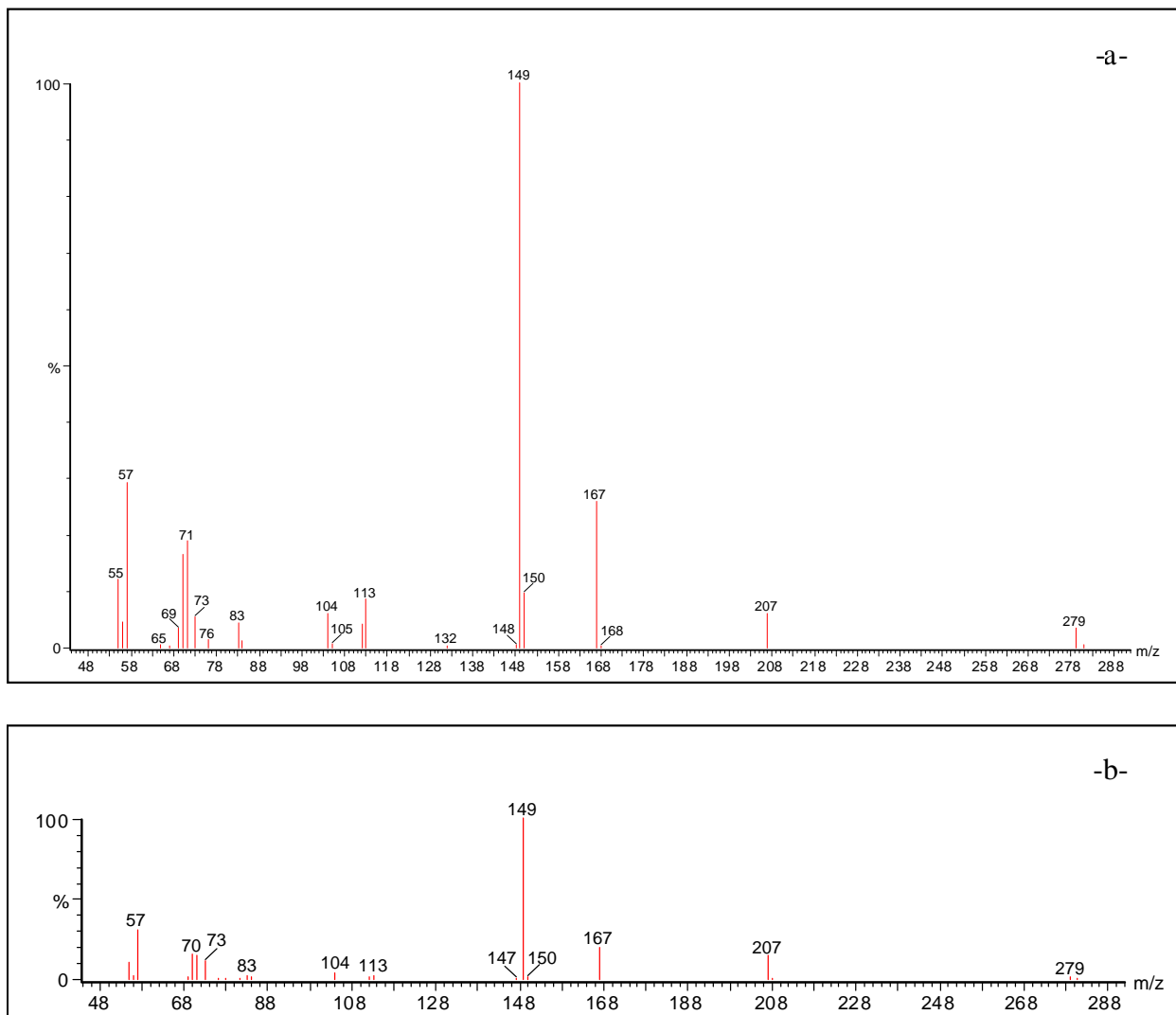




**Figure VIII.3** : Chromatogramme du produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40 :

-a- témoin.

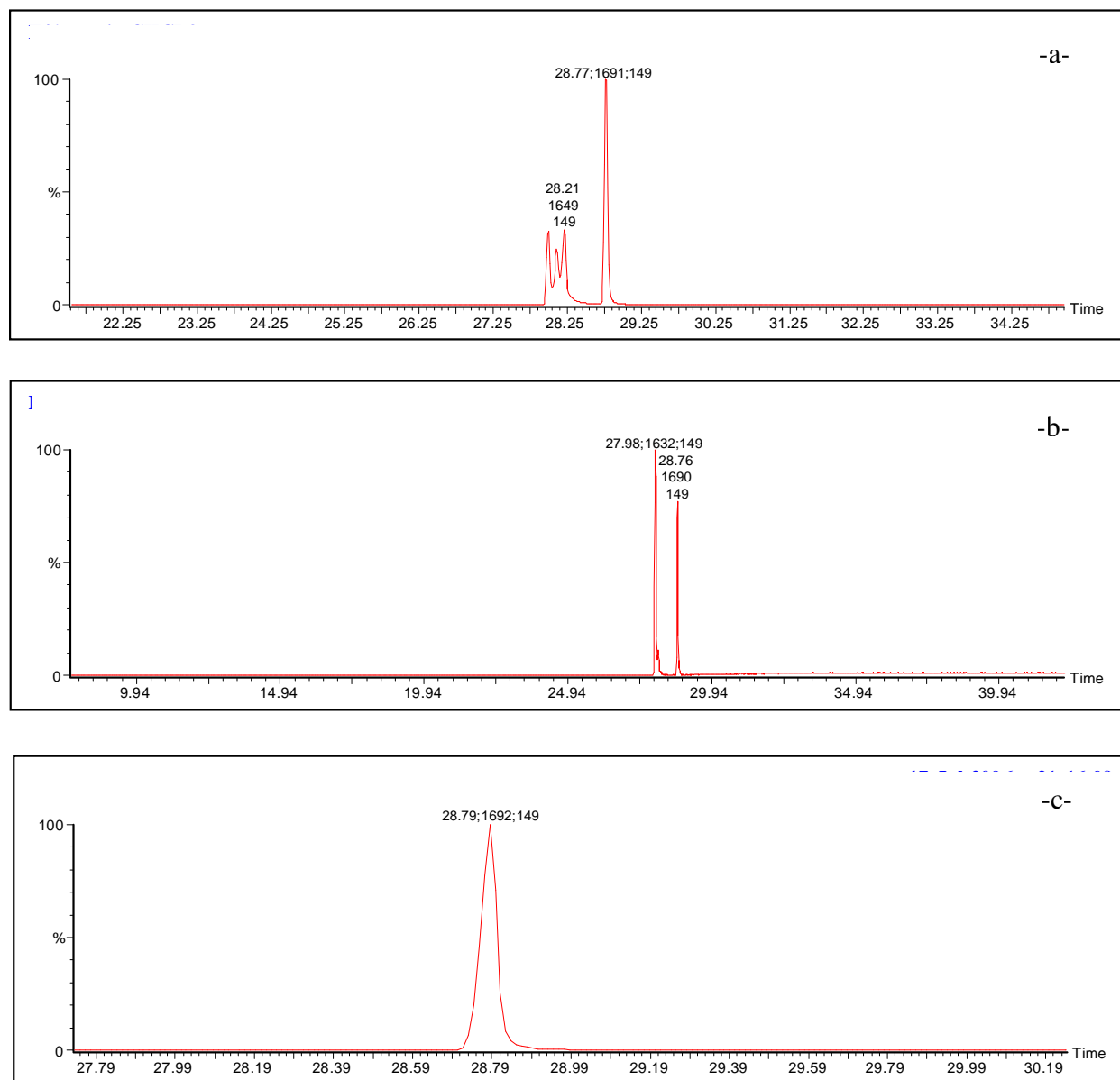
-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours.



**Figure VIII.4 :** Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40 :

-a- témoin.

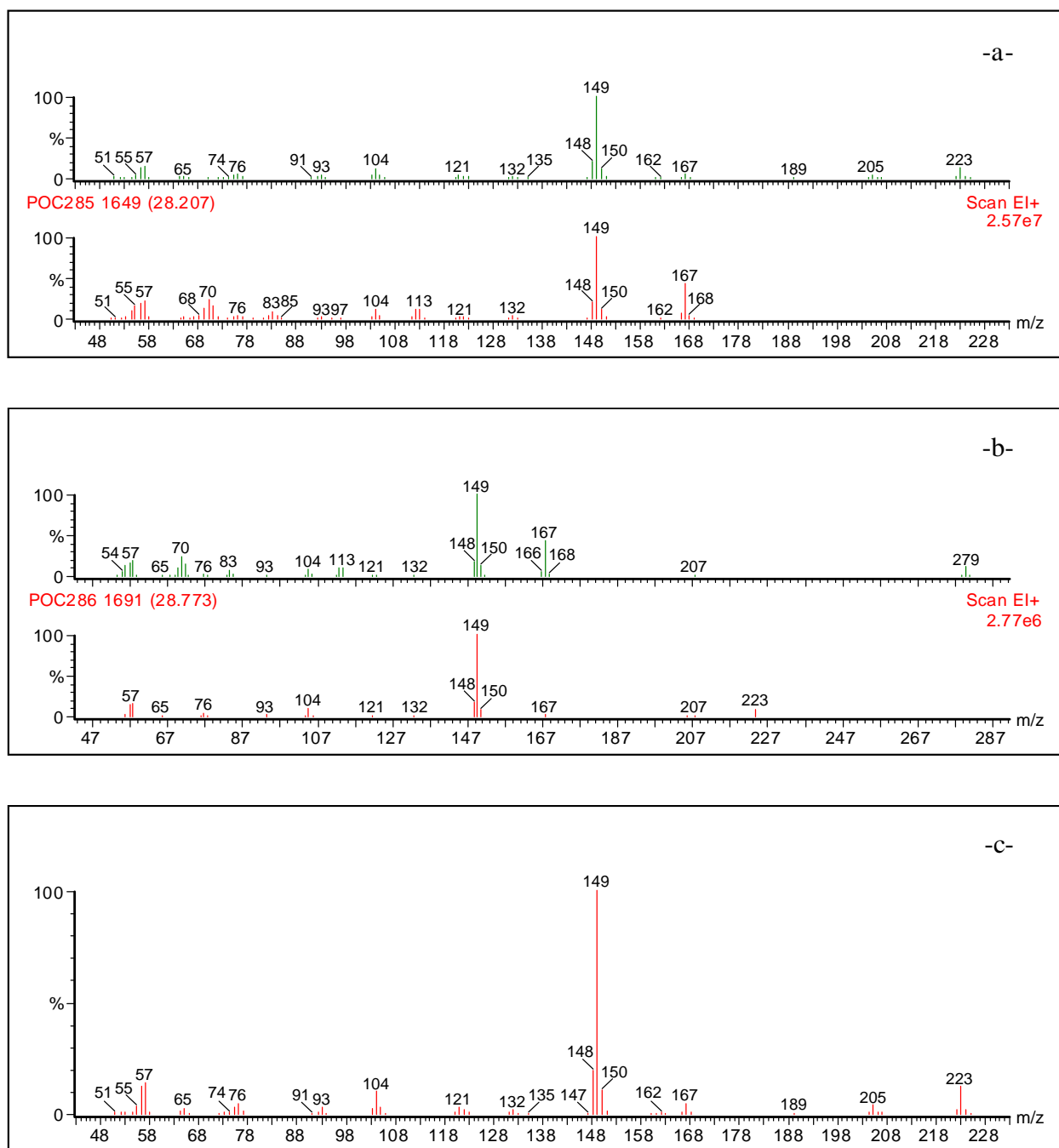
-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours.



**Figure VIII.5** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40 :

- a- témoin.
- b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage.
- c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours avec prétrempage.

En observant les figures VIII.5 et VIII.7, on remarque la présence d'autres pics qui sont des isomères (structures différentes avec la même masse :  $m/z = 149$ ). Cela peut s'expliquer par la mauvaise séparation du produit d'extraction vis-à-vis de la colonne et/ou la présence des impuretés. Par ailleurs, la séparation du DOP à partir des éprouvettes de PVC a été effectuée selon deux approches : la précipitation/dissolution (méthode la plus efficace) et l'extraction au soxhlet.

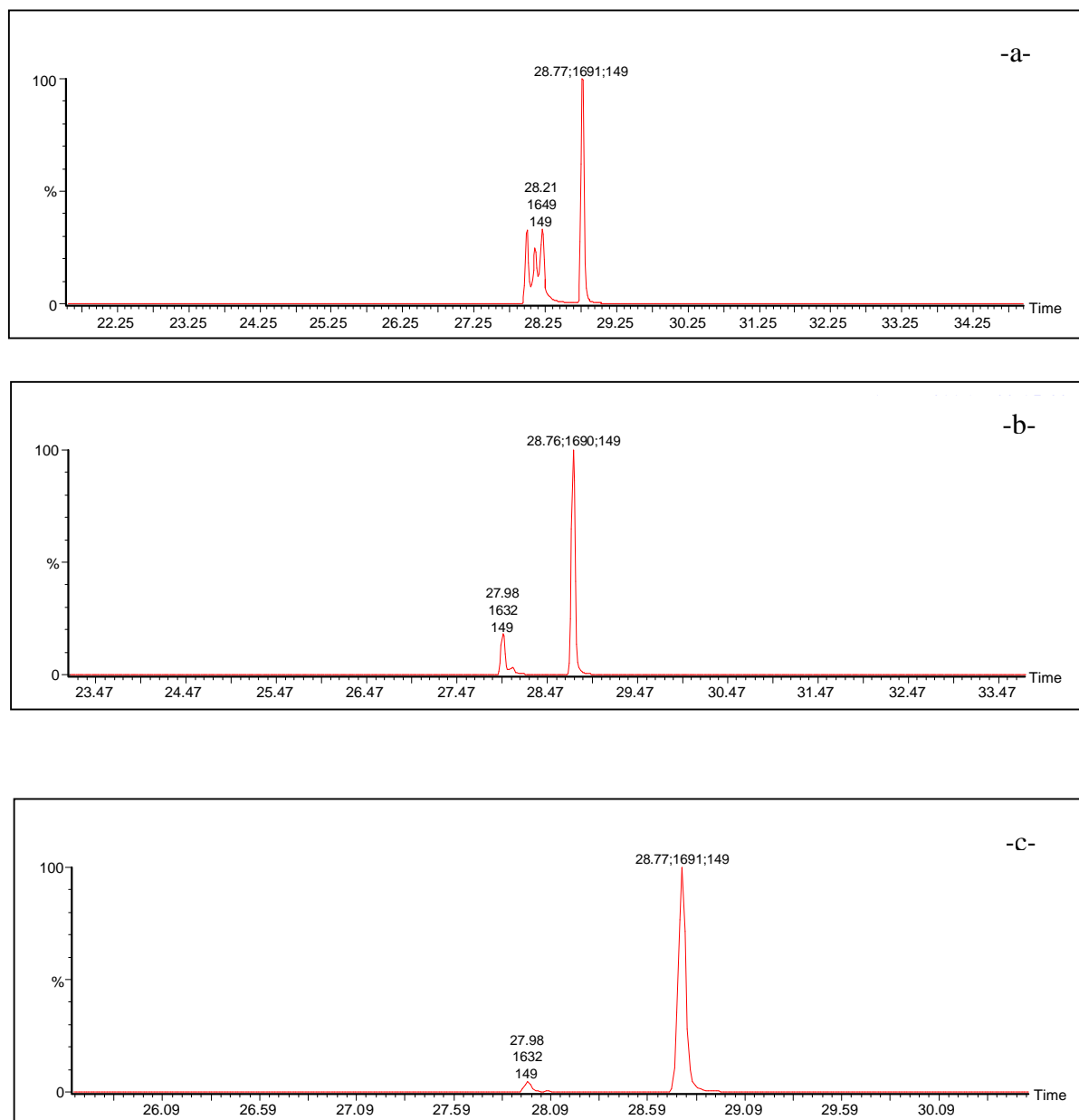


**Figure VIII.6** : Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40 :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétraitement.

-c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours avec prétraitement.



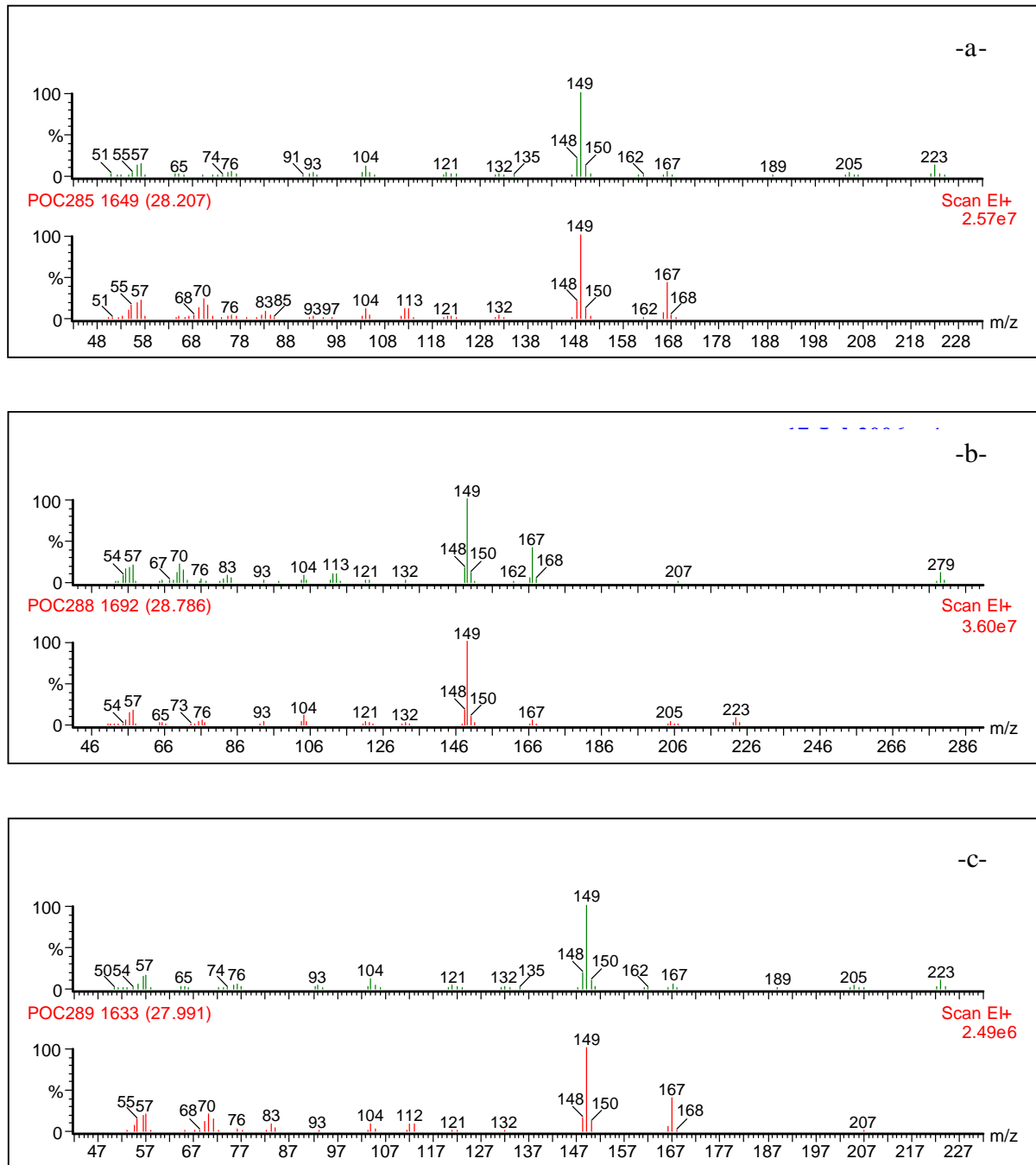
**Figure VIII.7 :** Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40 :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours avec prétrempage.

En comparant les figures VIII.5 et VIII.7, on constate que les aires (surfaces) des pics standards du DOP dosé dans l'huile d'olive sont plus importantes que celles dans l'éthanol aqueux, ce qui signifie que les concentrations de ce dernier sont plus importantes dans le cas de milieu simulateur gras.



**Figure VIII.8:** Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40 :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours avec prétrempage.

L'exploitation des pics SM de la figure VIII.4. (a), nous permet de proposer les différentes étapes de la décomposition du DOP qui sont représentées par la figure VIII.9 [7].

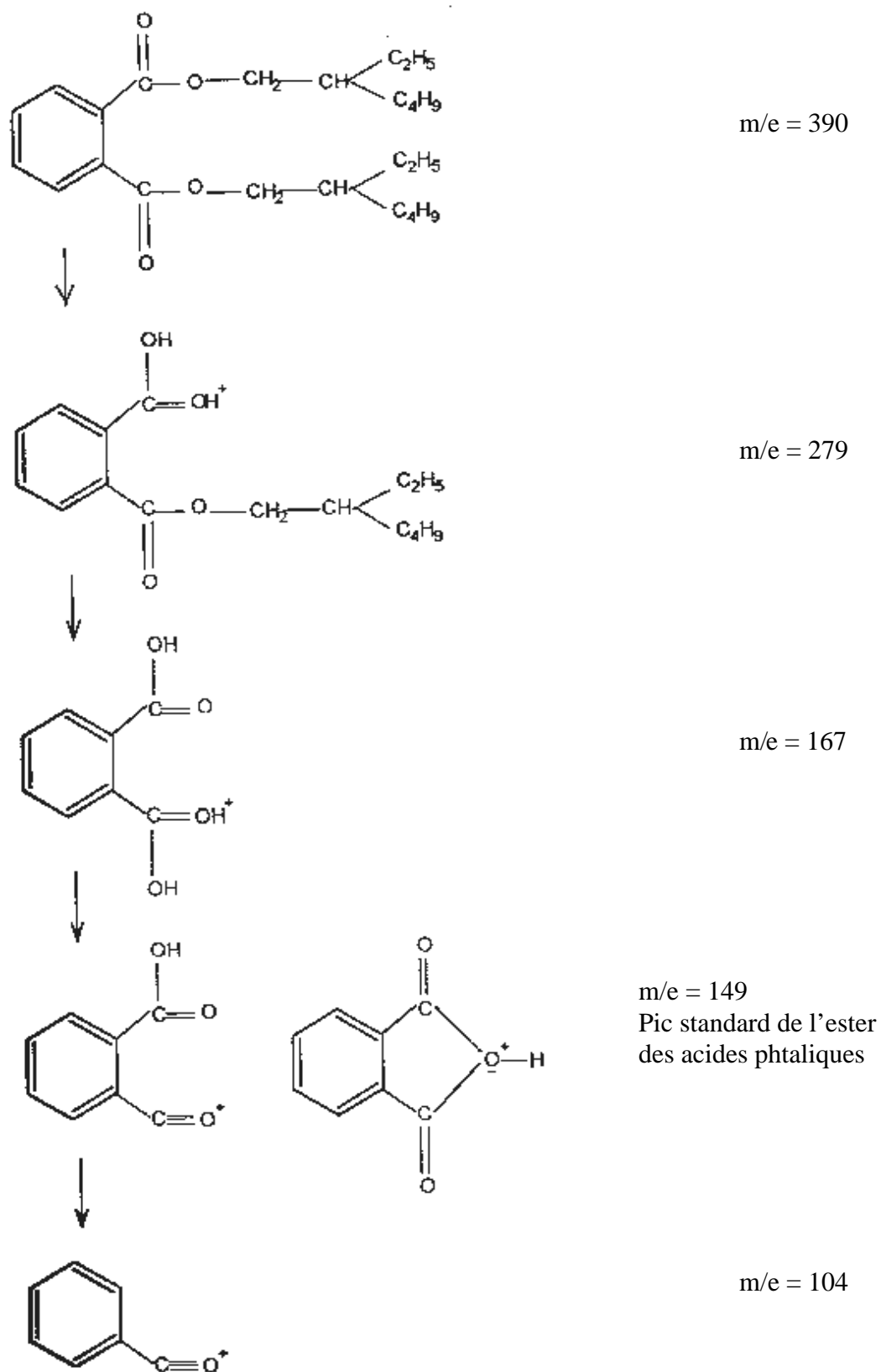


Figure VIII.9 : Décomposition du DOP [7].

Le dosage du DOP dans les deux milieux simulateurs est réalisé par CG/MS en mesurant sur chacun des chromatogrammes obtenus la surface du pic standard du DOP. Une courbe d'étalonnage a été établie, en portant sur l'axe des Y les surfaces du pic standard du DOP ( $m/z = 149$  et  $t_r = 28,77$ ) et sur l'axe des X les différentes concentrations du DOP (annexe H). Les valeurs des concentrations du DOP sont données dans le tableau VIII.1. A noter que dans le cas de l'éthanol aqueux, l'extraction n'a été effectuée que par le chloroforme contrairement à l'huile d'olive.

**Tableau VIII.1** : Quantité du DOP migrée à partir de la formulation plastifiée F40.

| <i>Milieux simulateurs</i> |                           | <i>Ethanol aqueux</i>      |         | <i>Huile d'olive brute</i> |         |                      |        |
|----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------|----------------------------|---------|----------------------|--------|
|                            |                           | Extrait par le chloroforme |         | Extrait par le chloroforme |         | Extrait par l'hexane |        |
|                            |                           | ppm                        | %       | ppm                        | %       | ppm                  | %      |
| <i>Concentration [DOP]</i> | 0 jours                   | 2,2300                     | 34,1000 | 2,2300                     | 34,1000 | 0,0160               | 0,2450 |
|                            | 11 jours sans prétrempage | 1,2400                     | 18,9602 | 0,8300                     | 12,6900 | 0,0042               | 0,0660 |
|                            | 11 jours avec prétrempage | 0,7200                     | 11,0100 | 0,0300                     | 0,4600  | 0,0027               | 0,0413 |

D'après ce tableau, il ressort que :

- Le chloroforme est meilleur solvant que l'hexane pour l'extraction des additifs considérés.
- La quantité du DOP migrée dans le cas des éprouvettes ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux, ce qui signifie que la nature du milieu simulateur joue un rôle très important quant au transfert du DOP, vu que chaque simulateur a un comportement différent par ses propriétés physico-chimiques (degré d'affinité présenté vis-à-vis du DOP).
- Le prétrempage a diminué la migration du DOP.

### VIII.3. Analyse de l'HTE

La quantification de l'HTE a été exécutée par la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (mode Impact Electronique : IE), en utilisant  $m/z = 74$  qui correspond au pic standard de l'HTE [98, 100] et  $m/z = 281$  qui caractérise le pic des esters méthyliques de l'HTE en C18:2 [101]. L'analyse a été effectuée sur les échantillons témoins des trois formulations étudiées ainsi que sur les échantillons ayant subi les essais de migration. L'HTE a été trouvée dans les trois formulations. Les figures VIII.10 à VIII.17 représentent, respectivement, les chromatogrammes de différents échantillons analysés et les fragmentations correspondantes. Pour chaque chromatogramme, on détermine la concentration de l'HTE en établissant une courbe d'étalonnage (surface d'un pic en fonction des différentes concentrations). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VIII.2.

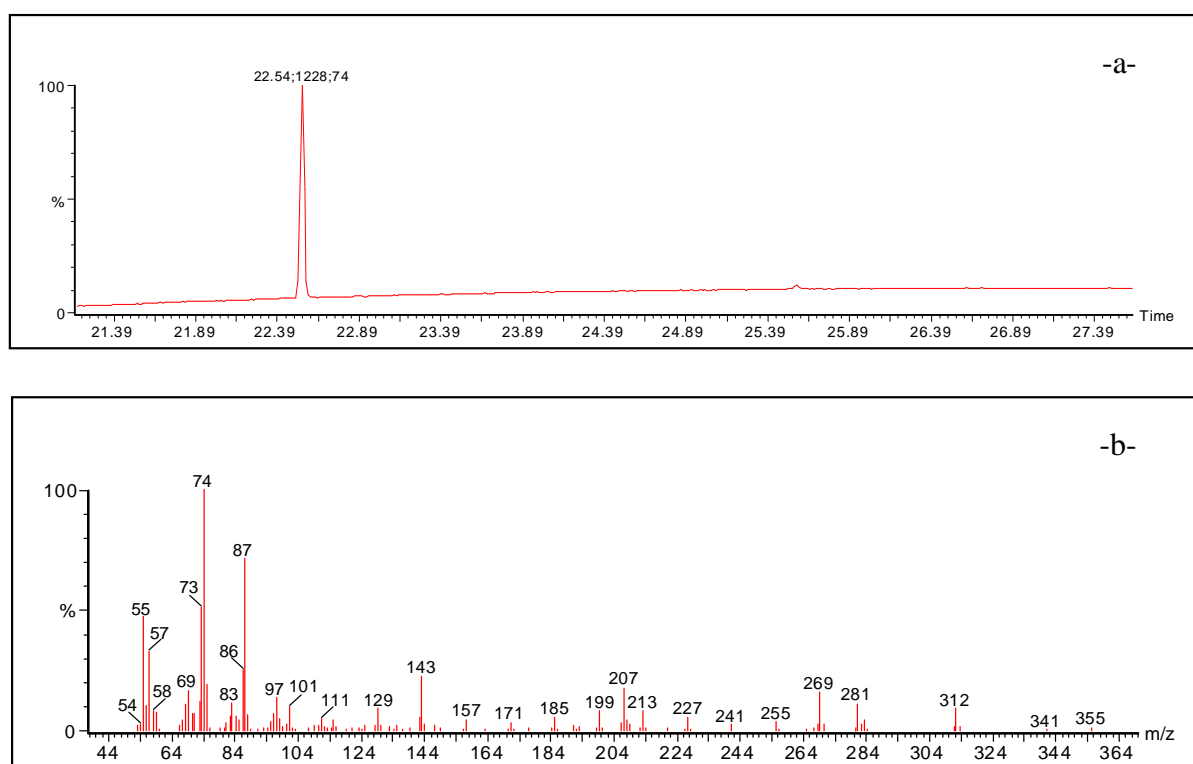


**Tableau VIII.2** : Quantité de l'HTE migrée dans l'huile d'olive (extrait par le chloroforme)

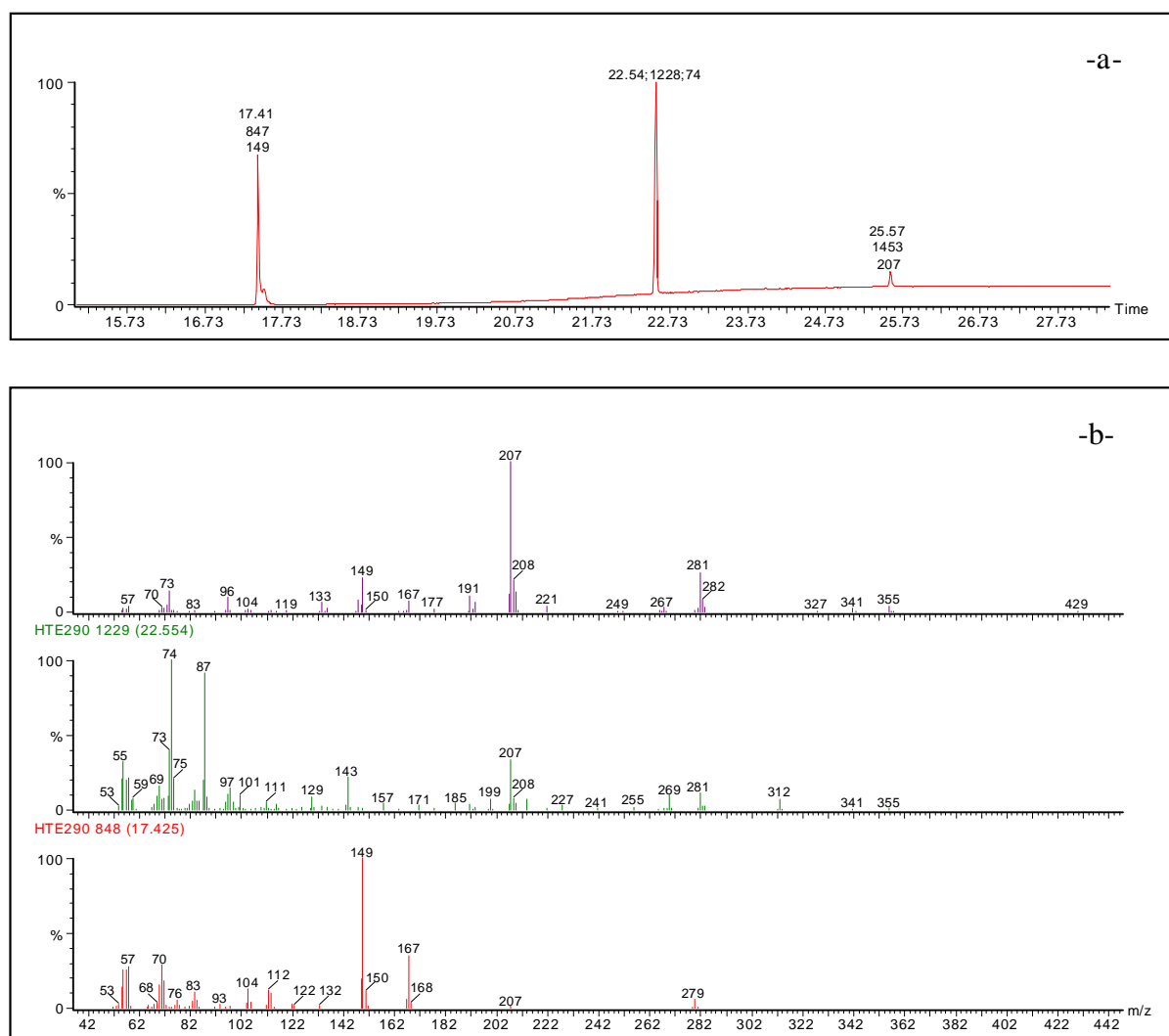
| <i>Formulations</i>          | <i>F</i>                   |         | <i>F0</i> |         | <i>F40</i> |         |
|------------------------------|----------------------------|---------|-----------|---------|------------|---------|
|                              | <i>[HTE] migrée</i><br>ppm | %       | ppm       | %       | ppm        | %       |
| 0 jours                      | 1,6238                     | 99,2700 | 1,6025    | 97,7134 | 1,3030     | 96,4185 |
| 12 jours sans<br>prétrempage | 0,7125                     | 43,4450 | 0,4800    | 29,2683 | 0,3550     | 21,6463 |
| 12 jours avec<br>prétrempage | 0,3138                     | 19,1340 | 0,1575    | 9,6037  | 0,1500     | 9,1643  |

D'après ce tableau, il ressort que :

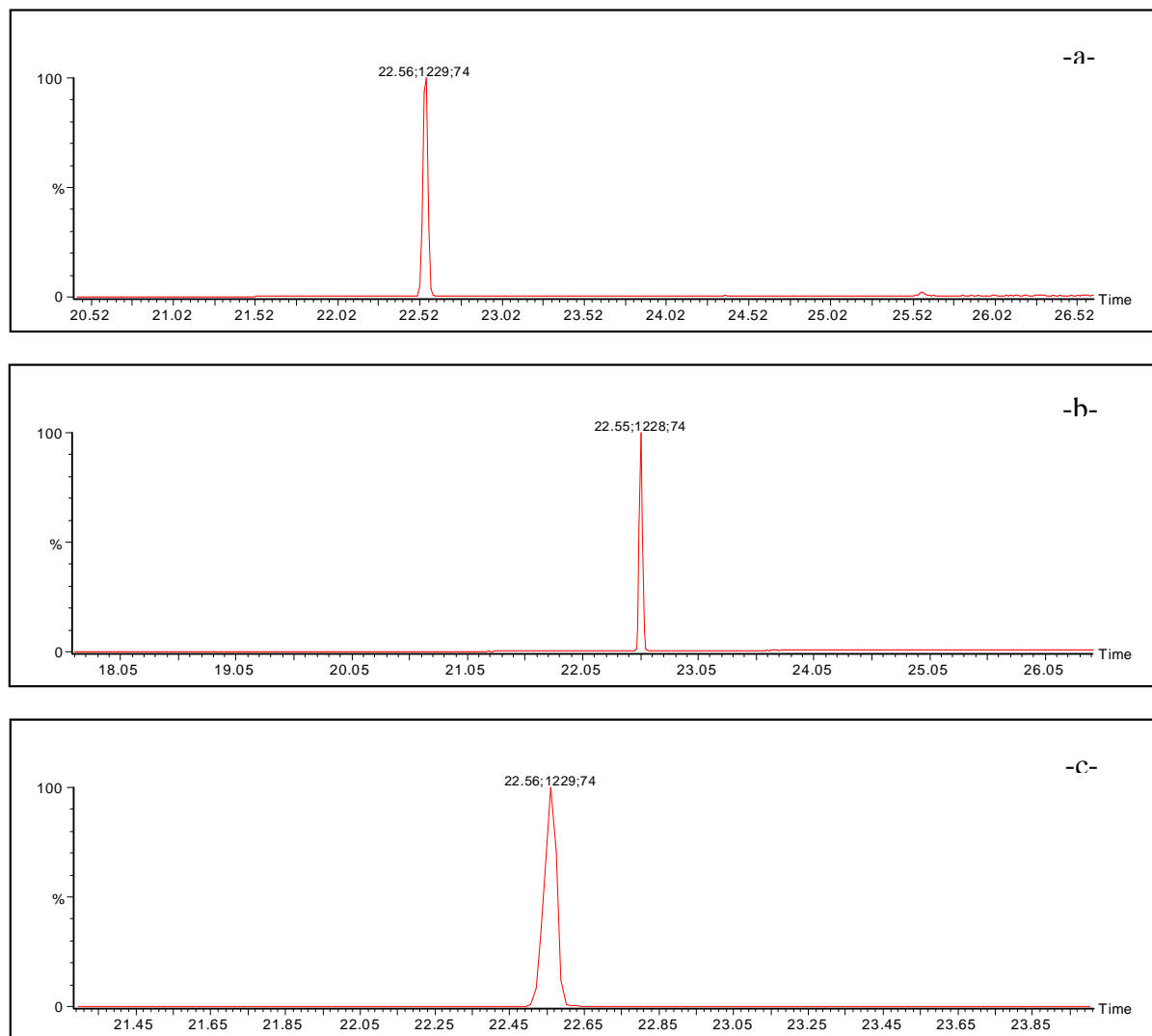
- La quantité de l'HTE migrée dans le cas de la formulation F est plus importante que celles des autres formulations (F0 et F40) et cela peut s'expliquer par la présence des autres additifs contenus dans les éprouvettes de PVC des formulations F0 et F40 qui ralentissent la migration de l'HTE.
- Le prétrempage a diminué la migration de l'HTE.



**Figure VIII.10** : -a- Chromatogramme du l'étalon interne de l'HTE (Méthylnonadecanoate).  
 -b- Fragmentation du pic standard du l'étalon interne de l'HTE.

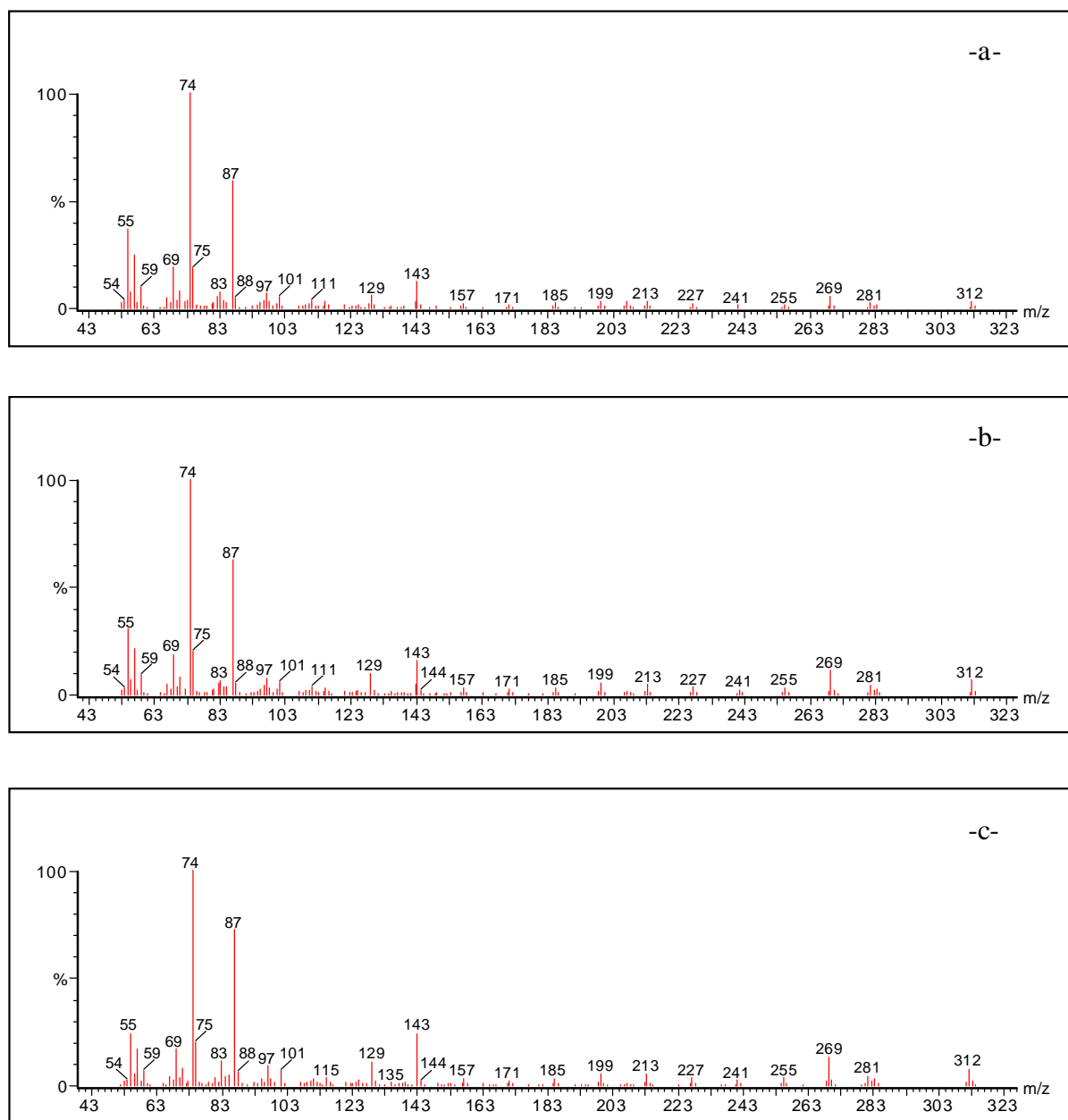


**Figure VIII.11** : -a- Chromatogramme de l'huile de tournesol époxydée (HTE).  
-b- Fragmentation du pic standard de l'HTE.



**Figure VIII.12** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F : - témoin.

- sans prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.
- avec prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

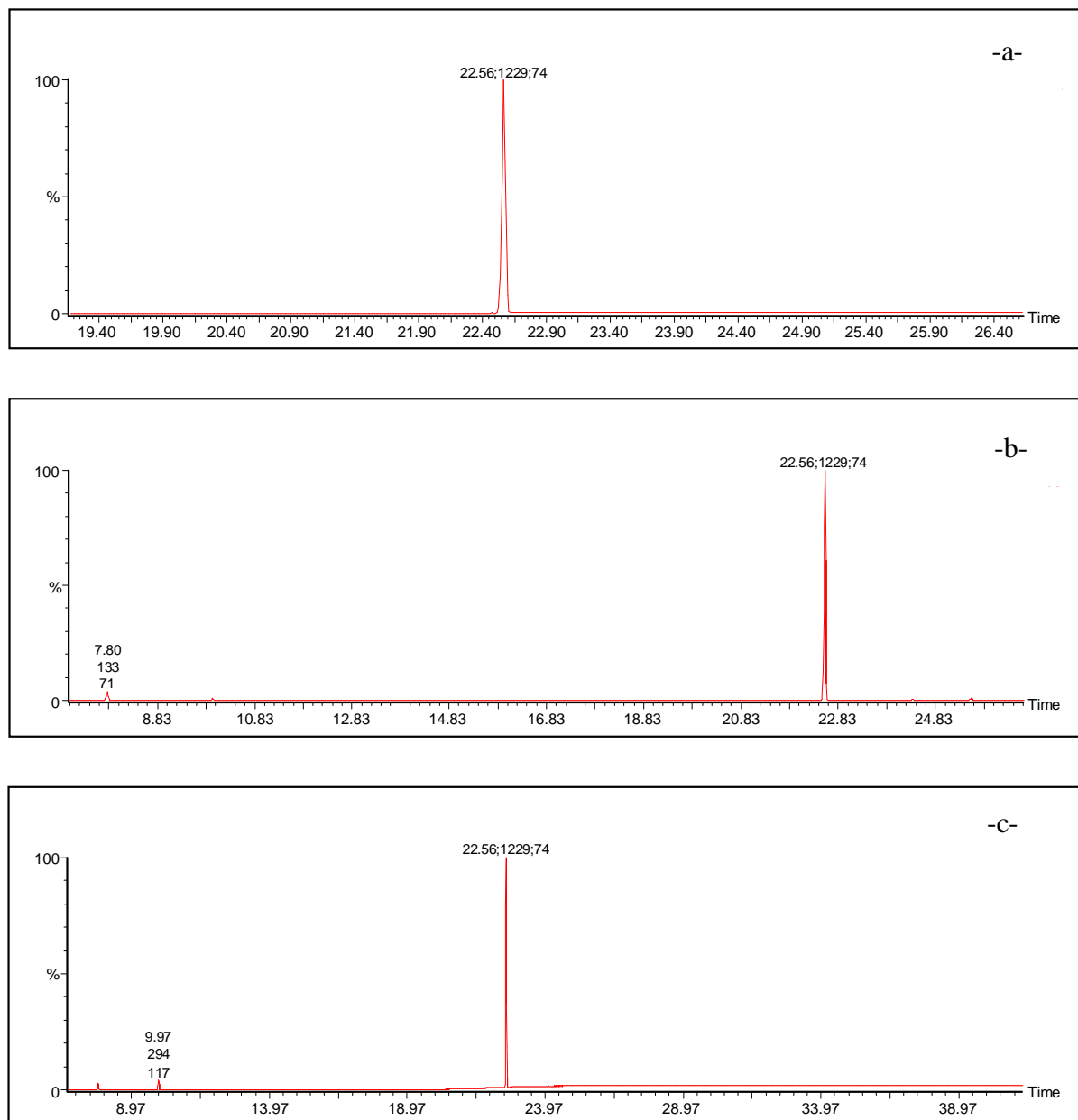


**Figure VIII.13:** Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F :

-a- témoin.

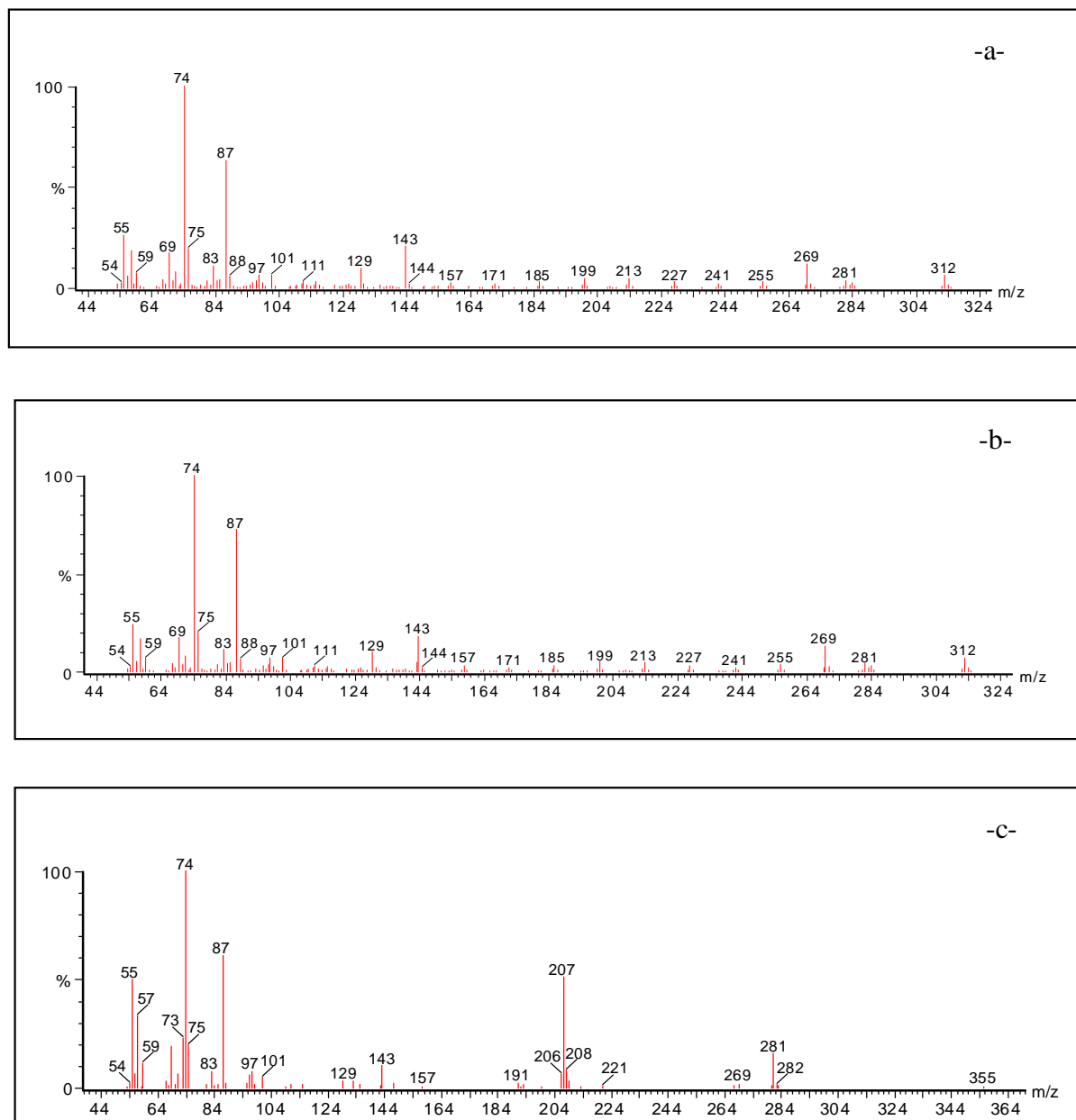
-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours avec prétrempage.



**Figure VIII.14** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F0 : - témoin.

- sans prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.
- avec prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

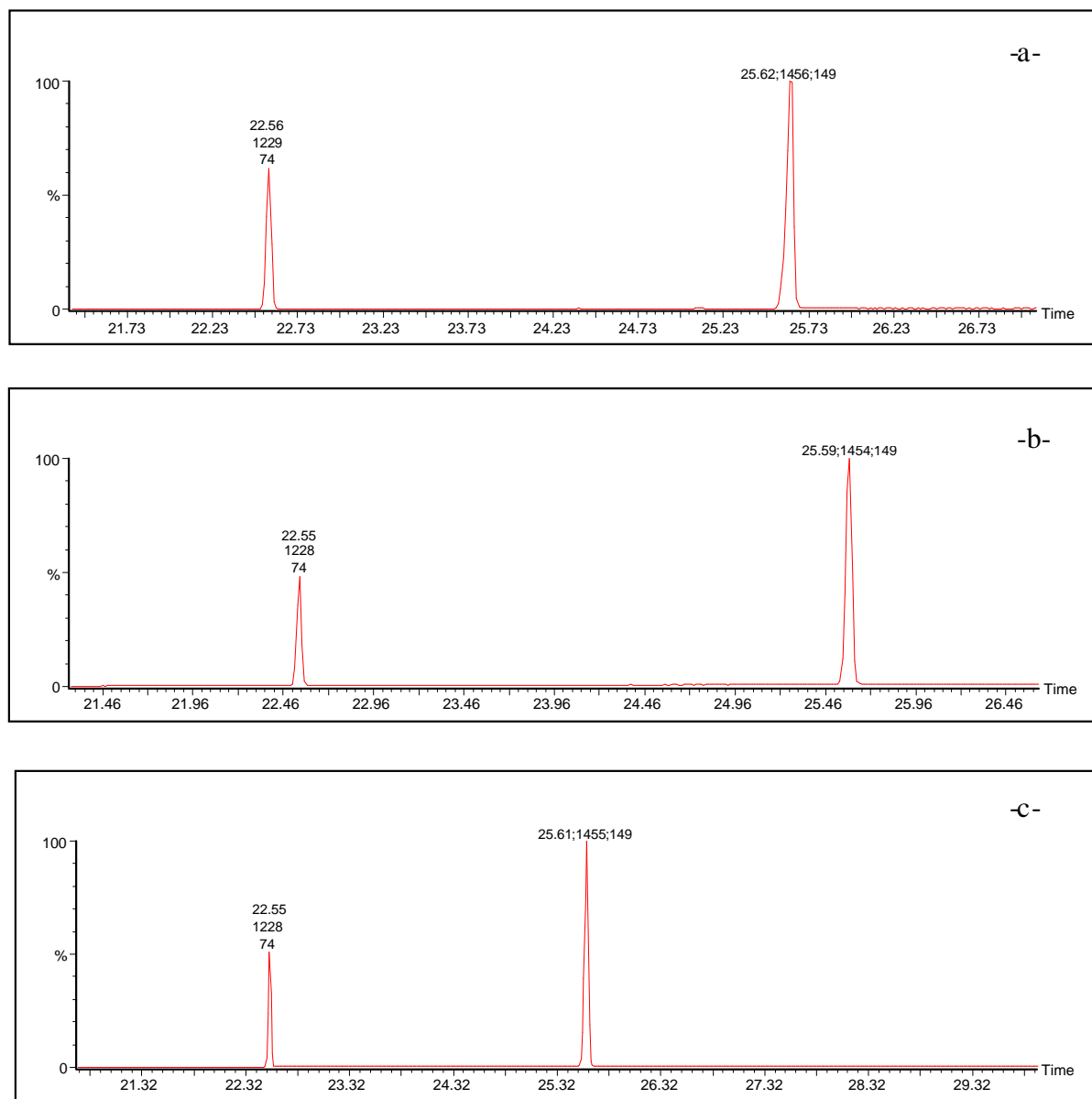


**Figure VIII.15:** Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F0 :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours sans prétrempage.

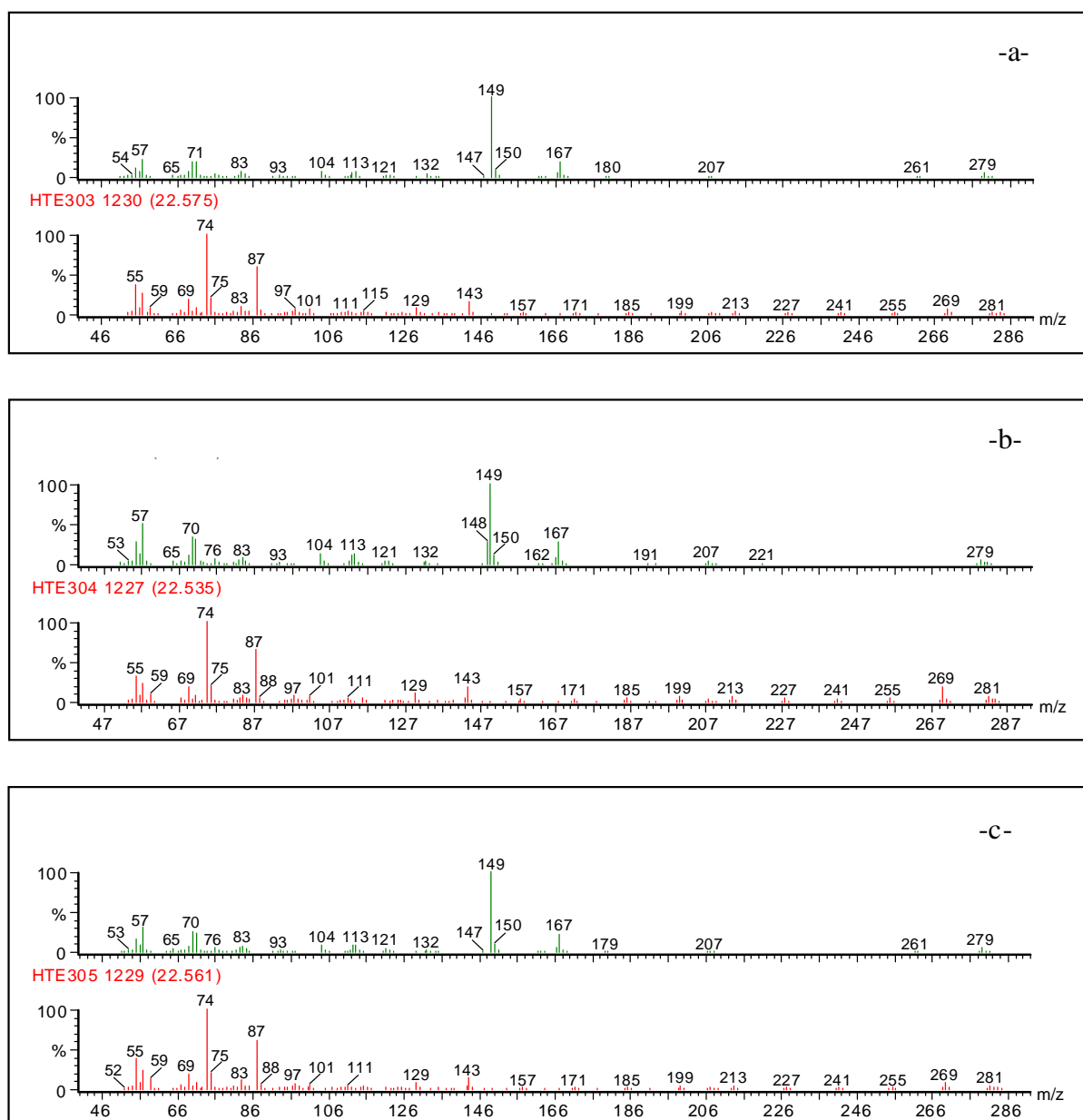
-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours avec prétrempage.



**Figure VIII.16** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40 : - témoin.

- sans prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.
- avec prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

D'après la figure VIII.16, on remarque la présence d'un second pic qui correspond à celui du DOP vu que la formulation F40 contient ce dernier.



**Figure VIII.17:** Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40 :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours avec prétrempage.



### *Conclusion*

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires et le mode d'injection (injection splitless) à appliquer pour l'analyse du DOP et de l'HTE.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, de l'HTE, du témoin et des éprouvettes ayant subi des essais de migration.
- De considérer le chloroforme comme meilleur solvant que l'hexane pour l'extraction des additifs considérés.
- De considérer la méthode d'étalonnage interne comme meilleure méthode d'analyse des esters méthyliques.
- La quantité du DOP migrée dans le cas des éprouvettes (F40) ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux.
- La quantité de l'HTE migrée dans le cas de la formulation F est plus importante que celles des autres formulations (F0 et F40)

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu et que le prétrempage permet de réduire la migration des additifs contenus dans les éprouvettes de PVC.

# *Conclusion générale*

### *Conclusion générale*

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces emballage-aliment contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité des aliments emballés. La migration des additifs, liée au contact des emballages en plastiques, donne lieu à des fractions très diverses qui peuvent affecter les propriétés mécaniques du polymère ainsi que la nature du milieu au contact. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail. Pour cela, nous avons étudié, optimisé un procédé de prétrempage dans le n-heptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée et d'identifier les substances migrantes.

Deux milieux simulateurs d'aliments ont été considérés, à savoir, l'éthanol aqueux à 15 % et l'huile d'olive brute. Les essais ont porté sur 12 jours à 40°C avec et sans prétrempage.

L'étude de la migration des additifs sus cités a montré l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact, la nature des milieux simulateurs d'aliments et la teneur initiale en plastifiant (DOP).

L'application de différentes techniques d'analyse telles que l'IRTF, la SAA et la CG/SM a permis de suivre les cinétiques de migration.

A la lumière de tous les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

Le présent travail a montré que la méthodologie des plans d'expériences peut être utilisée avec succès pour l'optimisation d'un procédé de traitement visant à diminuer les interactions entre les éprouvettes de PVC et les milieux simulateurs d'aliments.

Le procédé de prétrempage testé est efficace en ce qui concerne la diminution de la contamination par les emballages en PVC. Ainsi, la diminution du taux de migration est favorisée par un temps de prétrempage moyen de l'ordre de 10 minutes, les transferts sont réduits lorsque la température de séchage est élevée (72 °C) et le temps de séchage de l'ordre de 6 minutes.

De plus, cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi de l'évolution de l'indice de peroxyde ainsi que le taux de variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence la présence ou non d'interactions entre les éprouvettes et les milieux simulateurs, d'une part, et s'il y a migration des additifs vers le liquide ou pénétration de ce dernier dans le matériau, d'autre part.

Les indices de peroxyde les plus importants ont été trouvés dans les échantillons d'huile d'olive brute mis en contact avec les éprouvettes plastifiées, ce qui nous donne une preuve indirecte sur le phénomène de migration.

Les taux de variation de masse les plus importants ont été observés dans l'huile d'olive brute lors des essais sans prétrempage. Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les taux de variation de masse les plus élevés, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur et le prétrempage ainsi que la teneur initiale du plastifiant (DOP) sur le phénomène de migration.

L'analyse IRTF nous a permis de mettre en évidence la migration de l'HTE, du DOP et du complexe de stéarates de Ca et de Zn grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact.

Les résultats de l'IRTF viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de variation de masse ainsi que ceux obtenus par évaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde.

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées dans le simulateur gras (HOB) et lors des essais sans prétrempage. Par ailleurs, c'est la formulation plastifiée qui a donné les teneurs en métaux les plus élevées, ce qui montre l'influence de la teneur en plastifiant sur la migration spécifique dans les milieux simulateurs considérés comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variations des masses des éprouvettes ainsi que lors de l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction de temps de contact.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires et le mode d'injection à appliquer pour l'analyse du DOP et de l'HTE.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, de l'HTE, du témoin et des éprouvettes ayant subi des essais de migration.
- De considérer le chloroforme comme meilleur solvant que l'hexane pour l'extraction des additifs considérés.
- De considérer la méthode d'étalonnage interne comme meilleure méthode d'analyse des esters méthyliques.

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu et que le prétrempage permet de réduire la migration des additifs contenus dans les éprouvettes de PVC.

La méthodologie des plans d'expériences peut être utilisée avec succès pour l'optimisation d'un procédé de prétrempage. Elle nous a permis, à partir d'une estimation globale de la migration, d'établir un protocole de base permettant de réduire la migration des additifs du PVC.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les simulateurs gras et aqueux utilisés, et que des facteurs tels que le temps de contact, le prétrempage, la teneur en plastifiant ainsi que la nature du simulateur ont une réelle influence. Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de tester d'autres procédés tels que l'utilisation de plastifiants polymériques permanents et la réticulation de surface (plasma argon).

**References**

**bibliographies**

**Références bibliographiques**

- [1] : A-M.Riquet, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris (1998).
- [2] : C.Bohatier, V.vernat- Rossi, C.bryesse, «caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile », Ind.Alim.Arg, PP849-852, novembre (1995).
- [3] : C.Durand, «Généralités sur la perméabilité aux arômes », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 211-215, Avril (1996).
- [4] : S.Brun, «les matériaux en contact avec les aliments », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1983).
- [5] : Paule, « *Huile d'olive*, à la recherche du meilleur couple : emballage/produit », La Revue de l'emballage n°11-Octobre (2005).
- [6] : J.H.Petersen, T.Breindal, « Specific migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign », Food Additives and Contaminants, Vol. 15, N° 5, PP 600-608, (1998).
- [7]: A.O.Earls, I.P.xford, "Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticizers from polyvinyl chloride toys and childcare articles", Journal of Chromatography A, 983, PP 237-246, (2003).
- [8]: A.Mrcilla, S.Grcia-Quesada, "Stady of the migration of PVC plasticizers", J.nal.Appl.Pyrolysis 71, PP 457-463, (2004).
- [9]: J.H.Petersen, L.Lillemark, "Migration from PVC cling films compared with their field of application", Food Additives and Contaminants, Vol. 14, N° 4, PP 354-353, (1997).
- [10] : J.L.Audic et al, « Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages à base de PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 951, PP 201-214, (2000).
- [11] : J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, (2000).
- [12]: C.S.Brazel, M.Rhman, "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges", Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).
- [13] : Projet de recherche N° AE 197/05 intitulé «Epoxydation de l'huile de tournesol et applications », Premiers Programmes Nationaux de Recherche (PNR1), (1998-2001).
- [14] : Livre vert de la communauté européenne COM (2000) 469, 26/07/2000.
- [15] : 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).
- [16]: M.T.Benaniba, N.Belhaneche-Bensemra, G.Gelbard, «Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », Polym.Degr & Stab, N° 74, PP 501-505 (2001).
- [17]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », Eur. Polym. J. 41, PP 707-714, (2005).
- [18] : M.O.Boussoum, D.Atek, N.Belhanache-Bensemra, « Etude des interactions contenant - contenu dans le cas polychlorure de vinyle stabilisé à l'huile de tournesol époxydée », Projet de Fin d'Etude, Ecole Nationale Polytechnique, (2003).
- [19] : M.O.Boussoum, D.Atek, N.Belhanache-Bensemra, «Interactions between Poly (vinyl chloride) stabilised with expoxidized sunflower oil and food simulants », J. Polym. Degrad. and Stab., N° 91, PP 579-584, (2006).
- [20] : D.Atek, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2002).
- [21] : Progrès, "Mechanical recycling of PVC wastes", étude réalisée pour la DG XI, (2000).

- [22]: J.P. Donnelly, «Risk Assessment of PVC Stabilisers during Production and the Product Life Cycle», OSPARCOM, (1999).
- [23]: Swedish National Chemicals Inspectorate, "Additives in PVC, Marking of PVC", rapport d'une commission gouvernementale, (1997).
- [24]: Mersiowski et al., "Behaviour of PVC in landfills", ECVI, Université Technique Hamburg, (1999).
- [25]: A.Feigenbaum, J.M.Vergnaud, «Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 195-197, Avril (1996).
- [26]: M.Reyne, « Les plastiques : polymères, transformations et applications », édition HERMES, Paris (1991).
- [27]: G.Chrétien, « Initiation aux plastiques et aux composites », TEC & DOC, Paris (1991).
- [28]: J.Bost, « Matières plastiques », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1985).
- [29]: J.M.Vergnaud, "Liquid transport process in polymeric materials. Modelling and industrial applications", Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, (1991).
- [30]: D.Guillot, « Le PVC en questions », capture par mémo Web à partir de : [http://www.arbez.com/pdf/pvc\\_quest.pdf](http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf), Paris, (1998).
- [31]: D. Ausseur, « Poly (chlorure de vinyle) », techniques de l'ingénieur, AM 3325, PP 1-14, Avril (2002).
- [32]: P. Fritsch, « Risques toxicologiques », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1989).
- [33]: J.I.PY, « Sûreté des produits chimiques 'Toxicité' », Ecole Nationale Supérieure des industries chimiques de Nancy, (1988).
- [34]: M.Reyne, « Les plastique dans l'emballage », édition HERMES, Paris (1991).
- [35]: R.Derrache, « Toxicologie et sécurité des aliments », Edition Tec & Doc, Paris, Paris, (1986).
- [36]: R.Lawrys, « Toxicologie industrielle des plastiques », Edition Tec & Doc, Paris, (1991).
- [37]: C.Morel & M.Reynier, « Chlorure de vinyle », Fiche toxicologique N° 184, Cahier des notes documentaires N° 104, INRSS, (1981).
- [38]: A.F.M.Ehtesham-Ud Din, « The content of vinylchlorid monomere in food packed in poly vinylchloride », Lebensm-Wiss Technol., 10, 1, PP 33-35, (1977).
- [39]: Directive du conseil 78/142/CEE, journal officiel de la communauté européenne, (1992).
- [40]: J.V.Crivello, R.Narayan, « Epoxydized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization », Chem. Mater., Vol.4, N°3, (1992).
- [41]: L.Carette, « Adjuvants des plastiques, stabilisants », techniques de l'ingénieur, A 3232, PP 1-20, (1992).
- [42]: M.G.Kontominas, « Migration of vinylchloride from rigid polyvinylchloride bottles into various food simulating solvents », Food Chemisty, 36, PP 1-10, (1990).
- [43]: R.Lefaux, " Les matières plastiques dans l'industrie alimentaires", Compagnie Française d'édition, Paris, (1972).
- [44]: E.Kondily, G.P.demertzis, « Migration of dioctylphtalate & dioctyladipate plasticizers from food-grad PVC films into ground-meat products », Food Chemisty, N° 4, PP 163-167, (1997).
- [45]: N.Gontard, « L'emballage des denrées alimentaires », document de cours, ENSIA-SIARC, Paris (1998).

- [46] : G. Bureau, « L'emballage alimentaire : une évolution sous contrôle » *Ind.Alim.Agr*, N° 4, PP 117-184, avril (1996).
- [47]: P.P.Klemchuk, P-L.Horng, «Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins », *Polym.Deg.Stab.*34, PP 333-346, (1991).
- [48] :G.Bureau, J.L.Multon, «L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation », Edition Lavoisier, TEC & DOC, Paris, (1989).
- [49] : J.P. Pothet, « L'emballage des produits alimentaires », capture par mémo Web à partir de : <http://www.great.org/tpa/bulletins/8K>, Paris (1999).
- [50] : J.Cooper, « Récipient en matières plastiques pour les préparations pharmaceutiques : essais et contrôles », Organisation Mondiale de la Santé, Genève, (1974).
- [51] : M.Hamdani, A.Feigenbaum, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, N° 936, PP 189-196, Paris, (1996).
- [52] : F.Dechamps, « plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », techniques de l'ingénieur, AM 3840, PP 1-9, Avril (2002).
- [53]: A.Wilmer, R.Kenton, « Packaging drugs and pharmaceuticals », Technomic Publication Company, (1993).
- [54] : V.Ducruet, A.M.Riquet, A.Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, N° 936, Paris, (1992).
- [55] : O.Vitrac, «Modification des propriétés de surface des matériaux d'emballages par des traitements plasma : Application à l'étude des transferts aux interfaces Emballage-Aliment », *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* 89, PP 327-338 (1998).
- [56]: A.L.Dostal, R.P.Weaver, « Transfert of Di (2-Ethylhexyl) phthalate through Rat Milk composition and the mammary Gland », *Toxicol.Appl.Pharmacol*, 91, 3, PP 315-325, (1987).
- [57] : P.Camus, « Inertie des matériaux aux contacts des produits alimentaires », *Ind.Alim.Agr*, N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [58] : Journal Officiel des Communautés Européennes, Commission Martin BANGEMANN, Paris, juillet (1997).
- [59]: A.Léonard, « Etude du séchage convectif de boues de station d'épuration. Suivi de la texture par microtomographie à rayons X », Thèse de doctorat, Université de Liège, (2003).
- [60]: J.C. Geankoplis, "Transport process and unit operations", 3<sup>rd</sup> Edition, PTR Prentice-Hall, Inc, New Jersey, (1993).
- [61]: C. Bishop, "Neural Networks for Pattern Recognition"; Clarendon Press; Oxford, (1995).
- [62]: D. Cohn, "Neural Networks Exploration Using Optimal Experiment Design"; *Advances in Neural Information Processing Systems* 6, (1994).
- [63] : J.P. Gauchi, « Plans d'expériences optimaux pour modules de régression non linéaire », Fine et Sa-porta éditeurs, Paris, (1997).
- [64]: A. Krogh, J. Vedelsby, "Neural Networks Ensembles, Cross Validation and Active Learning", *Advances in Neural Information Processing Systems* 7, Cambridge MA, (1995).
- [65]: D. MacKay, "Information-based objective functions for active data selection", *Neural Computation* 4, (1992).
- [66]: H. Seung, M. Opper, H. Sompolinsky, "Query by committee; in proceedings of the fifth workshop on computational learning theory", San Mateo CA, (1992).
- [67]: R.Perrin, J.P.Scharff, "L'optimisation des réacteurs", Edition Masson, Paris, (1993).



- [68] : J.Goupy, « plans d'expériences », Techniques de l'ingénieur, P230, PP 1-24, (2002).
- [70]: S.H.Gordon, C .James, « A method for measuring degradation of individual components in multicomponent biodegradable plastics by Fourier Transform Infrared Spectrometry”, Journal of Polymers and the Environment 8(3), PP 125-134, (2000).
- [71]: S.Krimm, V.L.Flot, J.J.Shipman & A.R.Berens, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », J.Polym.Sci: Part A, Vol 1, PP 2621-2650, (1997).
- [72] : R.M-Silverstein, Fx.Webster, « Spectrometric identification of organic compounds », 6<sup>ème</sup> édition/P.Cm, New York (1998).
- [73]: J.Vandegans, A.M.DeKersabiec, “Spectrométrie d'absorption atomique, Techniques de l'ingénieur, P2825, PP1-20, (1999).
- [74] : P.Hocquellet, « Application de la spectrométrie d'absorption atomique », Revue Française de corps gras, N° 31, (1984).
- [75] : D.Claudine, « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », capture par mémo Web à partir de: <http://www.hiq.linde-gaz.fr>, (2006).
- [76] : M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », édition Masson, Paris (1997).
- [77] : F.Rouessac, «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », 4<sup>ème</sup> édition, DUNOD, Paris (1998).
- [78] : J.D.Gaeve, F.Bertou, « Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse », Edition Masson, PP 97-126, Paris, (1986).
- [79] : B.Mortaigne, « Analyse structurale des polymères par couplage CG/SM », Techniques de l'ingénieur, A3273, PP 2-13, (1997).
- [80] : F.Maak, M.ablier, «Couplage CG/SM », Techniques d'ingénieur, P2614, PP 2-10, (1994).
- [81]: M.Bruno, “Analysis of phthalates in PVC consumer products used by children - Market survey”, Projet 0523, (2000).
- [82]: N.RITCHOT, “Method development for phthalates in polyvinyl chloride consumer products used by children”, Projet 0752, (2003).
- [83] : Fiche technique, «Processing & properties : suspension PVC polymers», Portugal, (2001).
- [84] : Fiche technique, « Plastimed 2001-DOP », Tunisie (2001).
- [85] : Norme internationale ISO 3960-1977, «Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras ».
- [86] : Norme internationale ISO 66-1999, «Détermination de l'indice d'acide des corps gras ».
- [87] : Norme internationale ISO 3961-1979, «Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».
- [88] : Norme NFT 60-206, «Détermination de l'indice de saponification des corps gras », 1995.
- [89]: H.J.Vandenburg, A.Clifford, “Analytical Extraction of Additives from polymers”, Analyst, 122: PP 101R-115R, (1997).
- [90]: Qian Wang, B.K.Storm, “Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chloride) tubes”, Polymer Testing N° 24, PP 290-300, (2005).
- [91]: L.Fantoni, C.Simoneau, “European survey of contamination of homogenized baby food by expoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets”, Food Additives & Contaminants, Vol.20, N° 11, PP 1087-1096, (2003).

- [92] : D. MESSADI, N. FERTIKH et A. E. H. GHEID, « Etude des échanges entre un non solvant et un plastifiant dispersé dans un disque plastique », Eur. Polym. J. Vol. 27, No. 11, PP. 1187-1193, (1991).
- [93]: B.Sanschagrin, “Matériaux plastiques”, Cours 2.338, 2<sup>ème</sup> Edition, Ecole Polytechnique Montréal, (1994).
- [94]: D.Benoist, Y.Tourbier, « Plans d’expériences, construction et analyse », Edition Tec & Doc, Paris, (1994).
- [95]: Norme Algérienne NA 1166, “Spécifications huile d’olive”, (1992).
- [96]: L.Monney, M.Jamois-Tasserie, “Plasticizer migration and structural changes in an aged poly (vinyl chloride) coating”, Polym.Degrad.Stab. N° 72, PP 459-468, (2001).
- [97]: W.H.Tarnes, « Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (vinyl chloride), Prog.Polym.Sci.27, PP 2133-2170, (2002).
- [98]: M.V.Gonzalez-Rodriguez, « Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants », Journal of Chromatography A, N° 1018, PP 53-62, (2003).
- [99] : J.Verdu, « Plastiques, vieillissement physique », Techniques de l’ingénieur, A3150, PP 1-8, (1990).
- [100]: G.CAMERON, “A new approach to the analysis of phthalate esters by GC/MS”, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, Californie, États-Unis, (2001).
- [101] : Norme ENV 1186-4, «Détermination des esters méthyliques d’acides gras », (1994).

**ANNEXES**

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

### Annexe A1- Détermination de l'indice de peroxyde

La détermination de l'indice de peroxyde ( $I_P$ ) est effectuée selon la norme ISO 3960 [85].

#### a) Réactifs utilisés :

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

#### b) Mode opératoire :

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

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

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

$I_P$  : indice de peroxyde.

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

$V_0$  : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai à blanc.

P : prise d'essai en gramme.

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

### Annexe A2- Détermination de l'indice d'acide

La détermination de l'indice d'acide ( $I_A$ ) est effectuée selon la norme ISO-660 [86].

#### a) Réactifs utilisés :

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

#### b) Mode opératoire :

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

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

L'indice d'acidité  $I_A$  est calculé selon la relation suivante :

$$I_A = (56,1.V.C)/P \text{ -----(A-2)}$$

$I_A$  : indice d'acidité.

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

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

P : prise d'essai en gramme.

**Annexe A3- Détermination de l'indice d'iode**

La détermination de l'indice d'iode ( $I_I$ ) est effectuée selon la norme ISO-3961 [87].

**a) Réactifs utilisés :**

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

**b) Mode opératoire :**

- 1- Peser une prise d'essai de 1,8g de corps gras ;
  - 2- Ajouter 15 ml de  $CCl_4$  pour dissoudre la matière grasse ;
  - 3- Ajouter 25 ml de KI, boucher le ballon, agiter doucement et placer le flacon à l'abri de la lumière durant une heure.
  - 4- Ajouter 20 ml de la solution de KI à 10 % et 150 ml d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon, titrer avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'au moment où la couleur brune disparaît après avoir agité vigoureusement.
  - 5- Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.
- L'indice d'iode est calculé selon la relation suivante :

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

$I_I$ : indice d'iode

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

$V_0$  : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai à blanc.

T : normalité du thiosulfate de sodium.

P : prise d'essai en grammes.

**Annexe A4- Détermination de l'indice de saponification**

La détermination de l'indice de saponification ( $I_S$ ) est effectuée selon la norme NFT 60-206 [88].

**a) Réactifs utilisés :**

- Solution éthanique titrée d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/l ;
- Acide sulfurique à 0,5N ;
- Phénolphtaléine.

**b) Mode opératoire :**

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

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

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

$I_S$ : indice de saponification

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

$V_0$ : volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à 0,5N de l'essai à blanc.

T : normalité de l'acide sulfurique.

P : prise d'essai en gramme.

## ANNEXE B : Résultats expérimentaux des essais préliminaires

### 1. Optimisation du temps de prétrempage

- ▶ Température de séchage :  $T_s = 90^\circ\text{C}$ ,
- ▶ Température de prétrempage :  $T_p = 22^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Temps de séchage :  $t_s = 1$  minute.

|                                    |        |        |        |        |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temps de prétrempage (min)         | 1      | 2,5    | 4      | 5      |
| $\Delta m$ (%) (après prétrempage) | 0,0120 | 0,0000 | 0,0011 | 0,0102 |
| $\Delta m$ (%) (après séchage)     | 0,1208 | 0,1297 | 0,1302 | 0,1338 |

### 2. Optimisation du temps de séchage

- ▶ Température de prétrempage :  $T_p = 22^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Température de séchage :  $T_s = 90^\circ\text{C}$ ,
- ▶ Temps de prétrempage :  $t_p = 4$  minute.

|                        |        |        |        |        |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Temps de séchage (min) | 2      | 3      | 4      | 6      |
| $\Delta m$ (%)         | 0,1227 | 0,1430 | 0,2838 | 0,4030 |

### 3. Optimisation de la température de séchage

- ▶ Température de prétrempage :  $T_p = 22^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Temps de séchage :  $t_s = 1$  minute,
- ▶ Temps de prétrempage :  $t_p = 4$  minute.

|   |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Température de séchage ( $^\circ\text{C}$ ) | 77     | 87     | 90     | 100    |
| $\Delta m$ (%)                              | 0,1149 | 0,1302 | 0,1793 | 0,2119 |

### 4. Optimisation de la température de prétrempage

- ▶ Température de séchage :  $T_p = 90^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Temps de séchage :  $t_s = 1$  minute,
- ▶ Temps de prétrempage :  $t_p = 1$  minute.

|   |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Température de séchage ( $^\circ\text{C}$ ) | 22     | 30     | 40     | 50     |
| $\Delta m$ (%)                              | 0,0121 | 0,0231 | 0,0331 | 0,0921 |

## ANNEXE C : Calculs des points en étoile (plan composite centré)

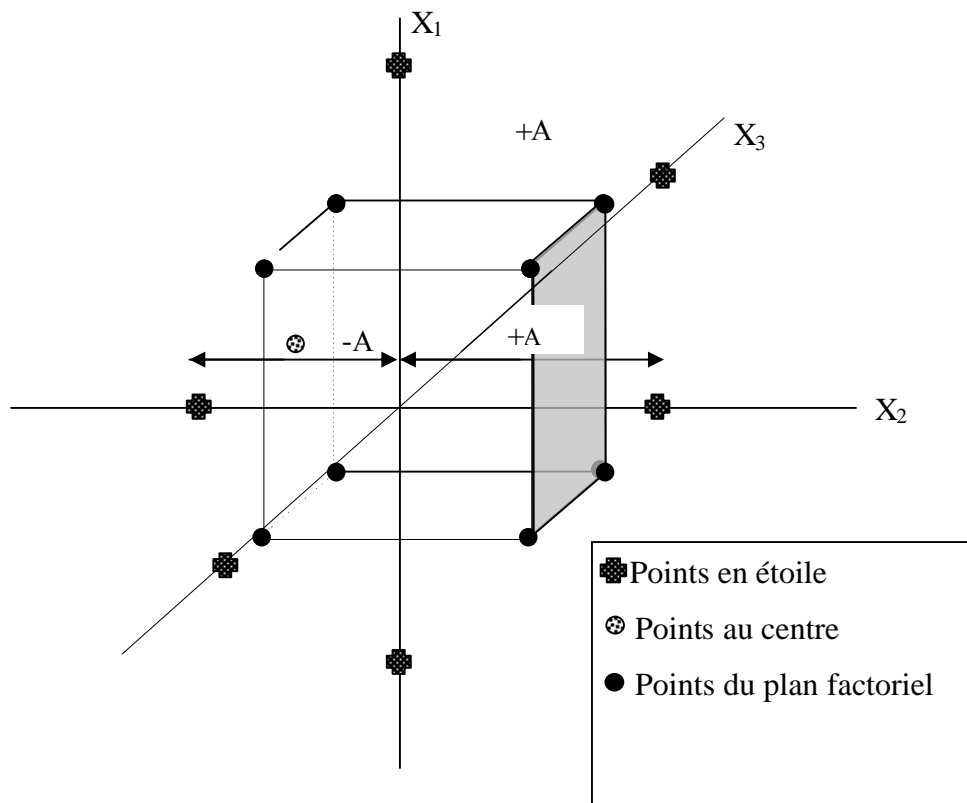


Figure C : Représentation du plan composite centré.

$$X_{\max} = X_{+1} + (\alpha - 1) \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}$$

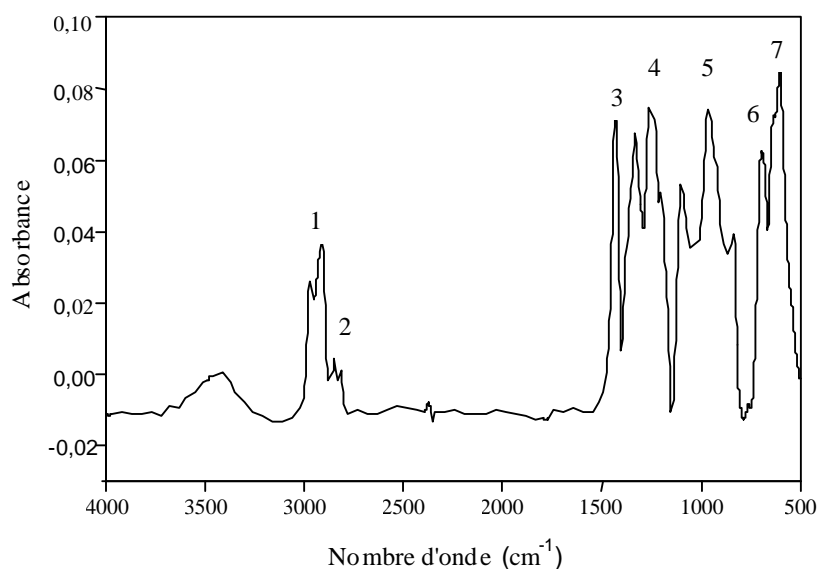
$$X_{\min} = X_{-1} - (\alpha - 1) \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}$$

## ANNEXE D : Spectres des additifs utilisés

### D.1. Caractérisation des produits utilisés

#### D.1.1. Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure D.1 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau D.1 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [60].



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

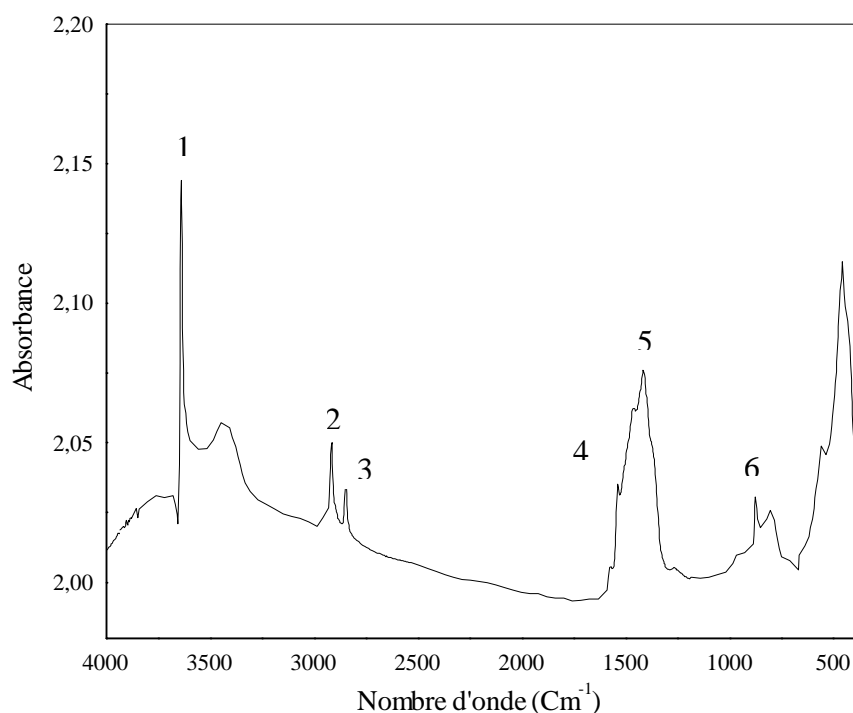
**Tableau D.1 :** Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC brute [60].

| <i>N°</i> | <i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Mode de vibration et attribution</i>                                     |
|-----------|--|---|
| 1         | 3641,1 - 3141,5                        | Elongation de (O-H)   |
| 2         | 2968,1 - 2911,7                        | Elongation de (C-H) dans les groupements CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> |
| 3         | 2843,2 - 2819                          | Elongation de (CH <sub>2</sub> )  |
| 4         | 1432,5                                 | Déformation de (CH <sub>2</sub> )   |
| 5         | 1399,9 - 1287                          | Déformation symétrique de (C-H) dans CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub>     |
| 6         | 1284 - 1146                            | Déformation de (C-H)  |
| 7         | 807,22 - 662,09                        | Rotation de (CH <sub>2</sub> )  |



### D.2. Le complexe du zinc et du calcium

La figure D.2 représente le spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn entrant dans la composition des formulations utilisées 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 D.2 [48, 49].



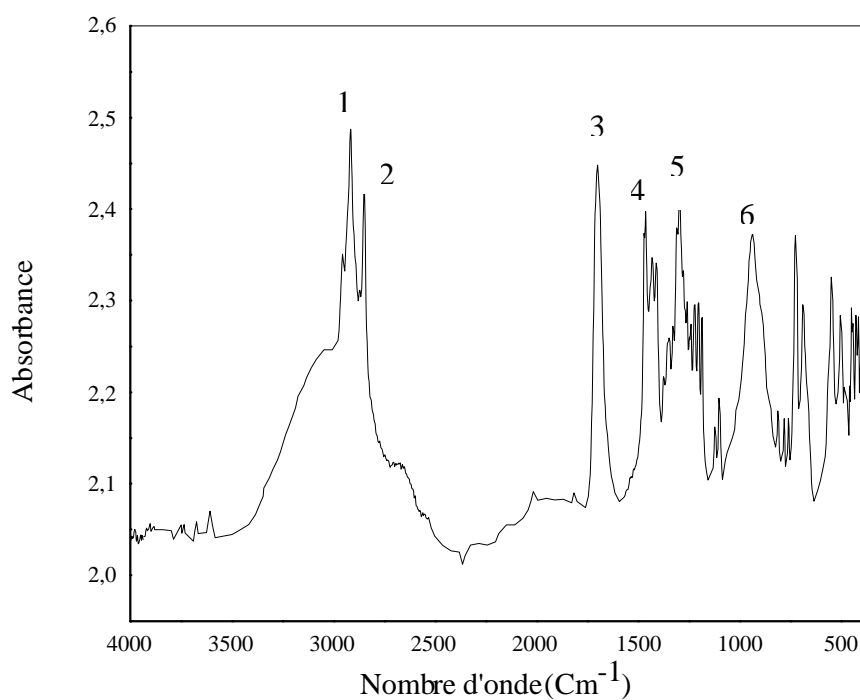
**Figure D.2** : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

**Tableau D.2** : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn [48, 49].

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

### D.3. La stéarine

Le spectre infrarouge représenté sur la figure D.3 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (la stéarine) utilisé dans notre étude et que nous avons résumé dans le tableau D.3 [48, 49].



**Figure D.3 :** Spectre infrarouge de la Stéarine

**Tableau D.3 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de la stéarine [48, 49].

| <i>N°</i> | <i>Nombre d'onde (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i> | <i>Groupe ment caractéristique</i>                |
|-----------|--|---|
| 1         | 2916,81  | Vibration d'élargation de O-H (dimères)           |
| 2         | 2849,12  | Vibration d'élargation de -C-H                    |
| 3         | 1701,64  | Vibration d'élargation de C = O (dimères saturés) |
| 4         | 1463,5   | Vibration de déformation de (C - O ; O-H)         |
| 5         | 1291,2   | -C-O ; -CH <sub>2</sub> -                         |
| 6         | 937,02   | Vibration de déformation de (O-H)                 |

### D.1.4. L'huile de tournesol époxydée (HTE)

Le spectre infrarouge représenté sur la figure D.4 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du stabilisant thermique (HTE) utilisées dans cette étude et que nous avons résumé dans le tableau D.4 [61].

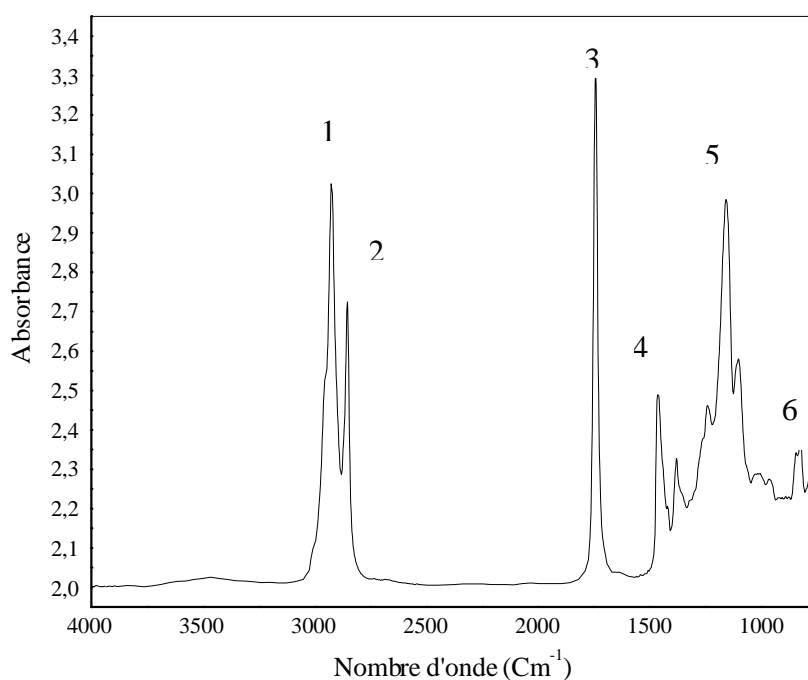
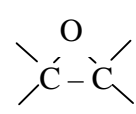


Figure D.4: Spectre infrarouge de l'huile de tournesol

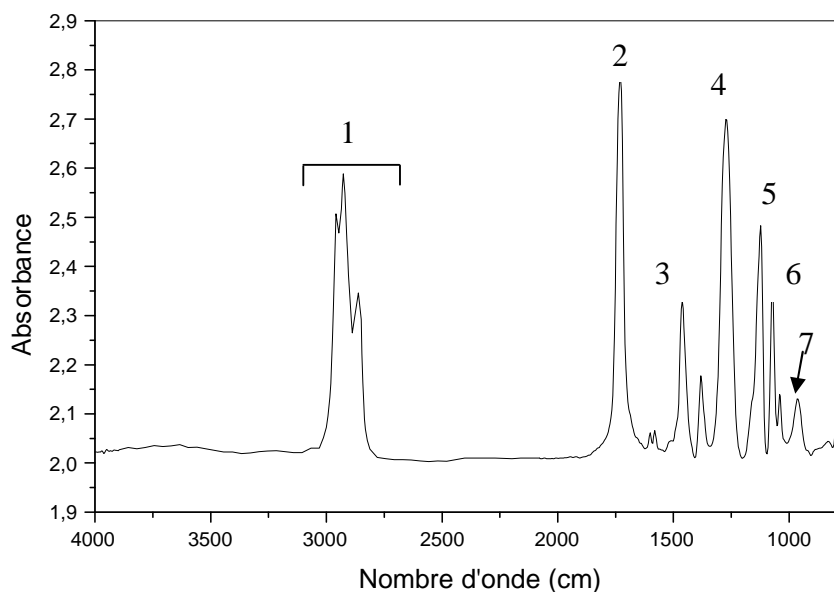
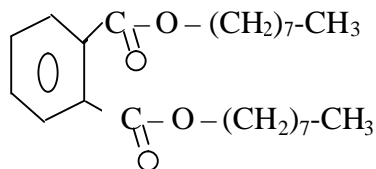
Tableau D.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée [61].

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Groupement caractéristique  |
|----|-----------------------------------|---|
| 1  | 2923,04                           | Vibration d'élongation de C-H   |
| 2  | 2853,94                           | Vibration d'élongation de C-H   |
| 3  | 1741,49                           | C = O (ester insaturé)  |
| 4  | 1462,48                           | Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>   |
| 5  | 1156,58                           | C-O (ester)   |
| 6  | 729,68                            | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;4</sub> ; -CH = CH- (cis);  |

### D.1.5. Le plastifiant

La figure D.5 représente le spectre infrarouge du plastifiant (di-octyl-phtalate : DOP) et le tableau D.5 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [48, 49].

La formule semi-développée du DOP est la suivante :



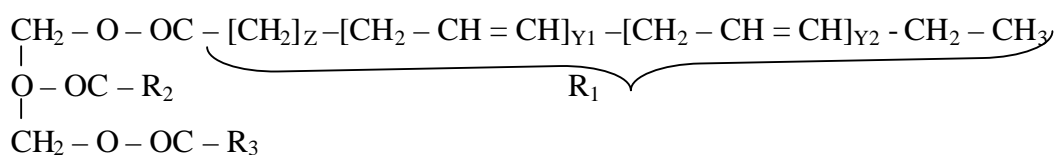
**Figure D.5 :** Spectre infrarouge de di-octyl-phtalate (DOP)

**Tableau D.5 :** Groupements fonctionnels caractéristiques du plastifiant [48,49].

| <i>N°</i> | <i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Groupe ment caractéristique</i>  |
|-----------|--|---|
| 1         | 2925,8-2859,6                          | Vibration d'élongation de (-C-H (CH <sub>3</sub> ) ; O-H (dimères))                           |
| 2         | 1729,8                                 | C = O (ester insaturé)  |
| 3         | 1461,2-1380                            | Vibration de déformation -C - H (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ) ; O-H                    |
| 4         | 1271,2                                 | Vibration d'élongation -C-O (acides)  |
| 5         | 1124                                   | Vibration d'élongation -C - O (alcool secondaire, alkyl)                                      |
| 6         | 962,55                                 | Vibration de déformation -CH = CH <sub>2</sub> ; O-H  |
| 7         | 741,38                                 | Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;4</sub> , -CH=CH-(cis),<br>5H adjacents |

### D.1.6 L'huile d'olive brute

Avant de donner le spectre infrarouge de l'huile d'olive brute (HOB) et son interprétation, il est utile de donner sa formule semi-développée qui est la suivante :



Dans laquelle  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents du point de vue du nombre de doubles liaisons avec  $\text{R}_1$ .

La figure D.6 représente le spectre infrarouge de l'huile d'olive brute utilisée comme milieu simulateur et le tableau D.6 regroupe les principales bandes caractéristiques de cette dernière [61].

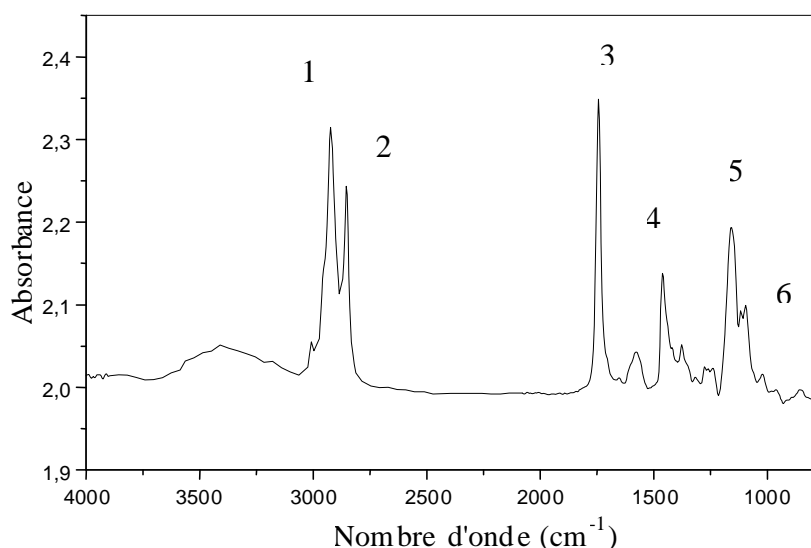


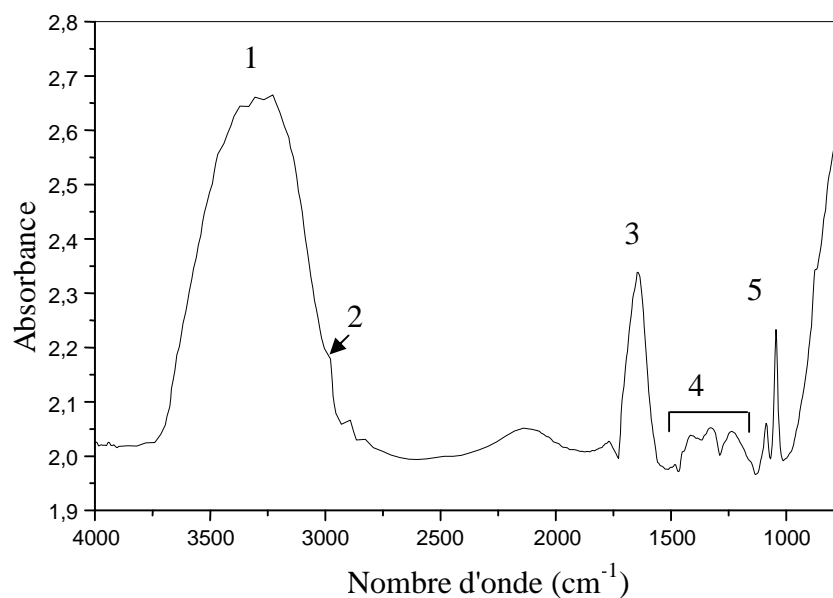
Figure D.6 : Spectre infrarouge de l'huile d'olive brute

Tableau D.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile d'olive brute.

| N° | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) | Groupement caractéristique                             |
|----|-----------------------------------|--|
| 1  | 2922,1                            | Vibration d'élongation de C-H                          |
| 2  | 2853,3                            | Vibration d'élongation de C-H                          |
| 3  | 1743,3                            | C = O (ester insaturé)                                 |
| 4  | 1460,2                            | Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>            |
| 5  | 1158,5                            | C-O (ester secondaire)                                 |
| 6  | 720                               | (CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;3</sub> ; -CH = CH- (cis) |

### D.1.7 L'éthanol

Le spectre infrarouge représenté sur la figure D.7 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du l'éthanol aqueux à 15 % utilisé comme milieu simulateur et que nous avons résumé dans le tableau D.7 [48, 49].



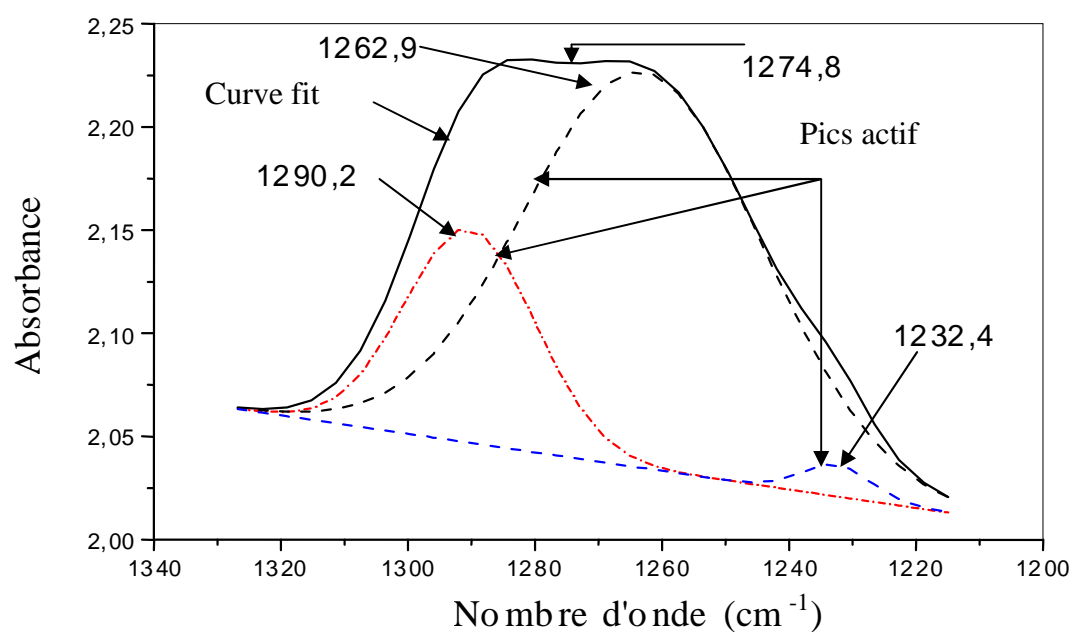
**Figure D.7 :** Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %

**Tableau D.7 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol aqueux [48, 49].

| <i>N°</i> | <i>Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</i> | <i>Groupement caractéristique</i>              |
|-----------|--|--|
| 1         | 3281,1                                 | O-H  |
| 2         | 2977,4                                 | Vibration d'élongation - C-H                   |
| 3         | 1642,8                                 | Vibration d'élongation - C = C (cis)           |
| 4         | 1462,8-1132,9                          | Vibration de déformation CH <sub>2</sub> , O-H |
| 5         | 1044,1                                 | Vibration d'élongation - C- OH                 |

**ANNEXE E : Présentation du logiciel GRAMS 386 tm version 3.01B**

Après itération, la fonction permet de définir le nombre de pics, constituant la bande principale. La déconvolution de la bande localisée entre 1340 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  est composée de 3 bandes. Ces dernières sont choisies de sorte que le coefficient de corrélation  $R^2$  après itération soit voisin de 1. A titre d'exemple la figure A3 illustre le traitement d'un spectre par la fonction **Curve fit**.



**Figure E:** Traitement par **Curve fit** d'une bande localisée entre 1340-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

## ANNEXE F : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés

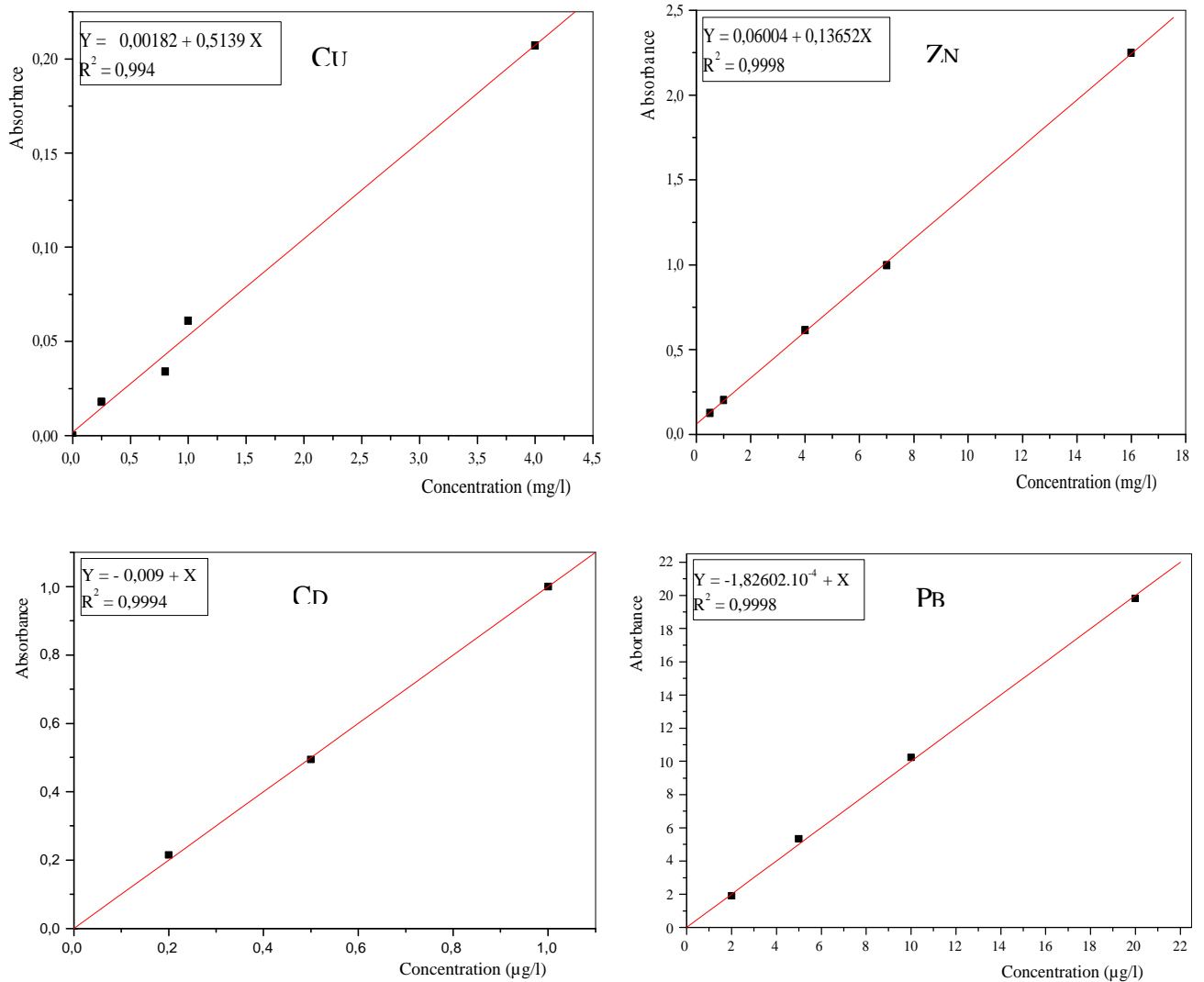


Figure F : Courbes d'étalonnage des métaux lourds analysés



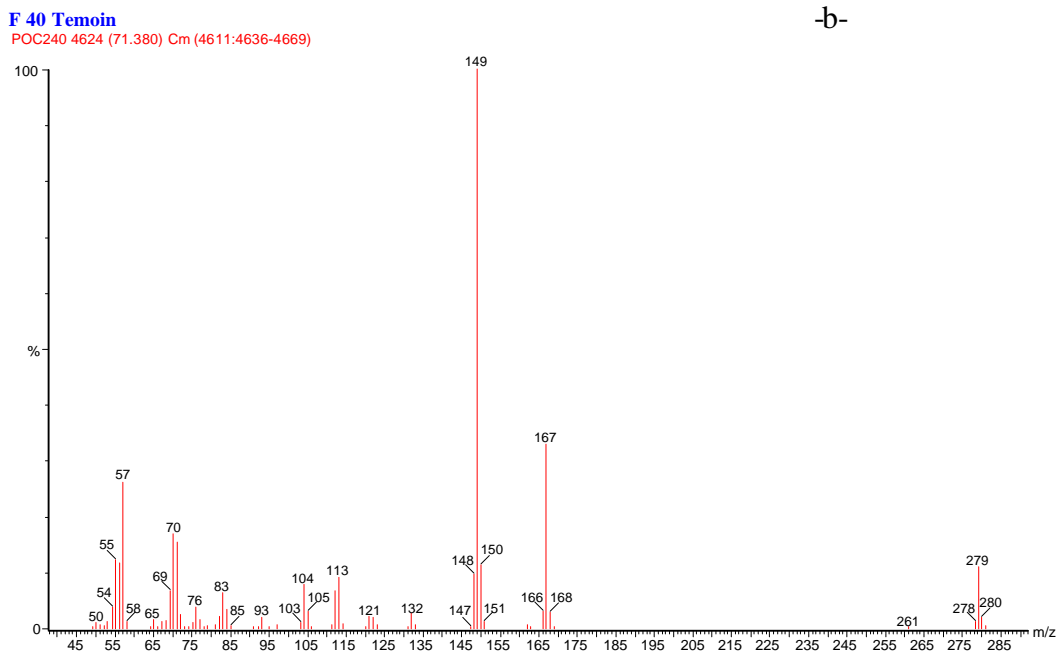
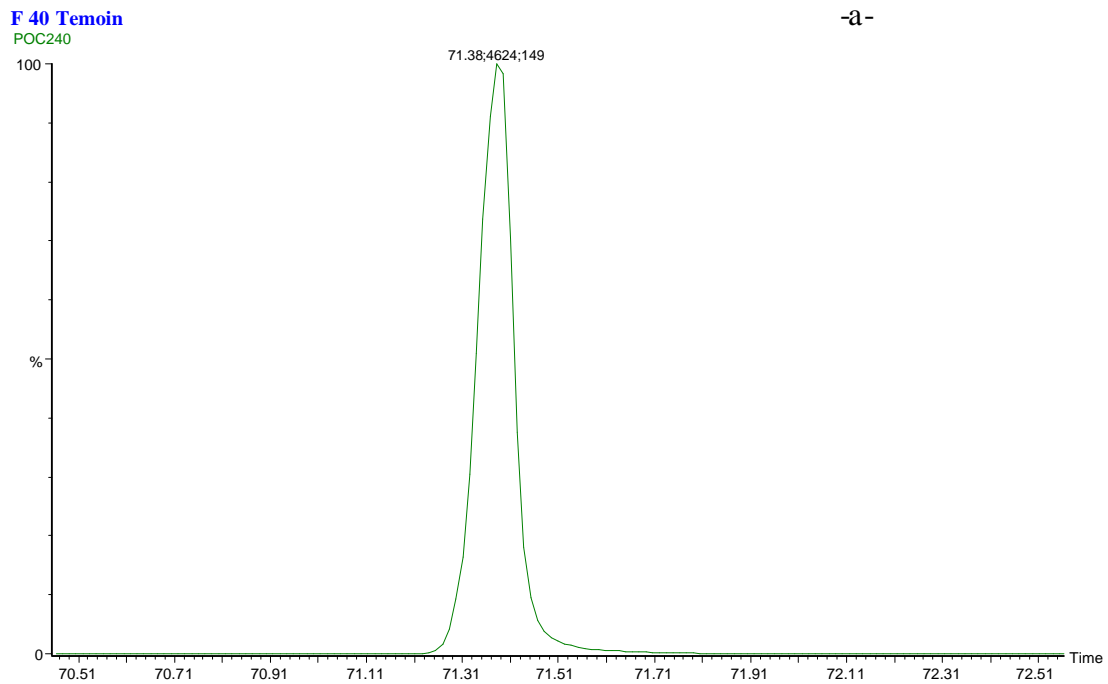
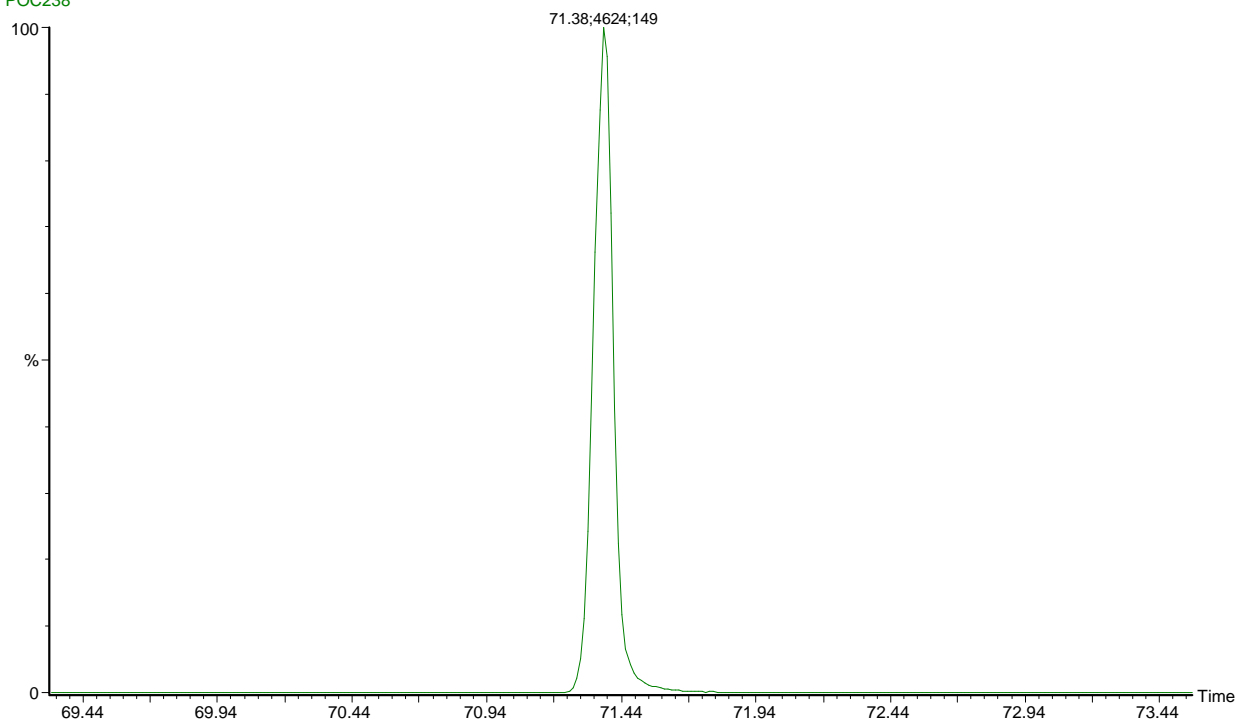
**ANNEXE G : Comparaison des modes d'injection et le choix des conditions d'analyse par la CG/MS**

Figure G1: -a- Chromatogramme de la formulation F40 témoin  
-b- Fragmentation du pic standard ( $m/z = 149$ )

**F 40 HOB 12**

POC238

-a-

**F 40 HOB 12**

POC238 4624 (71.375) Cm (4607:4642-4706:4712)

-b-

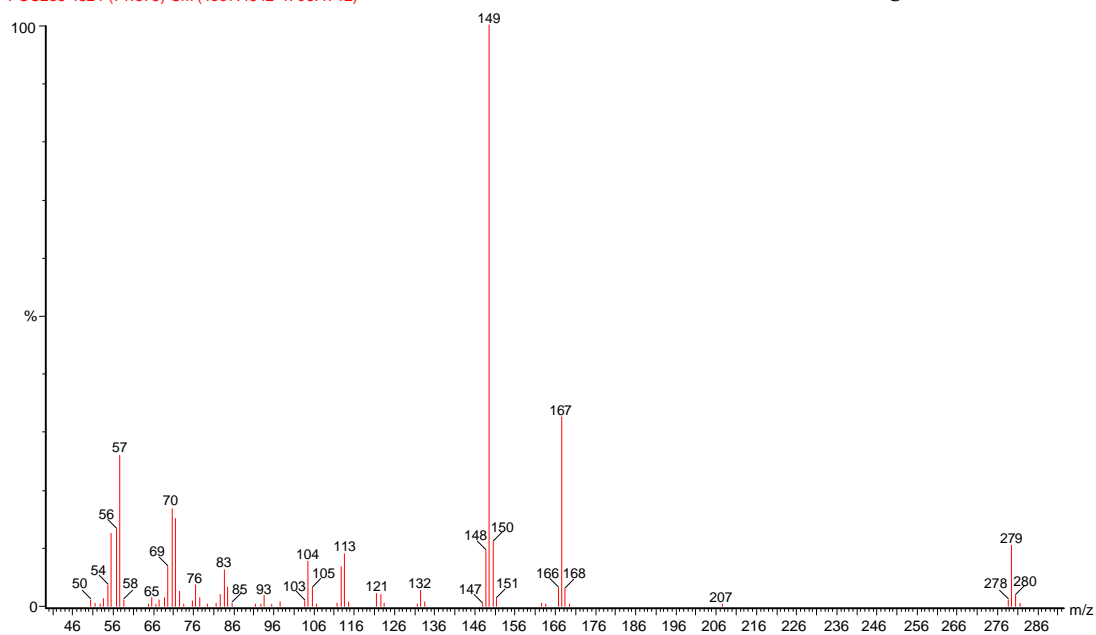


Figure G2: -a- Chromatogramme de la formulation F40 de 12<sup>ème</sup> jour  
-b- Fragmentation du pic standard (m/z = 149)

## ANNEXE H: Courbes d'étalonnages CG/MS

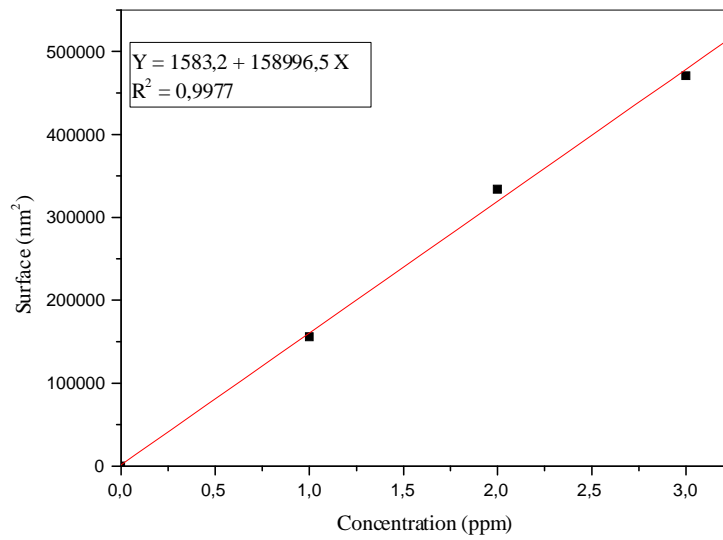


Figure H1 : courbe d'étalonnage du DOP

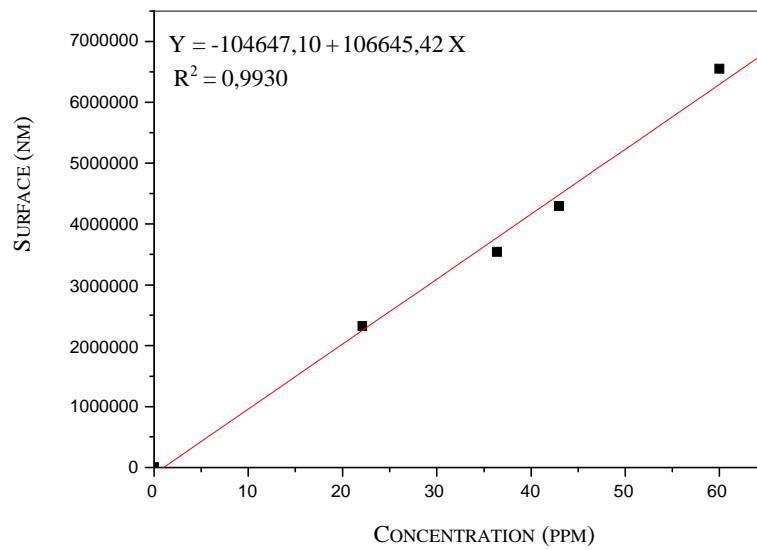


Figure H2 : courbe d'étalonnage de l'HTE

## **RESUME**

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier et d'optimiser un procédé de prétrempage dans le n-heptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée ainsi que d'identifier les substances migrantes.

Trois formulations sont réalisées en absence et en présence de 40 % de plastifiant. Des essais de migration sont effectués à 40 °C avec agitation dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15 %. Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC ainsi qu'à l'aide de trois techniques d'analyse : infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Par ailleurs l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute est suivie en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PVC.

**Mots clés :** PVC, migration, procédé de prétrempage, huile de tournesol époxydée, CG/SM, SAA, IRTF.

## **ABSTRACT**

The aim of this work is to study and to optimize a process of steeping in the n-heptane, used for reducing the migration of additives contained initially in the polyvinyl chloride (PVC) stabilized with expoxidised sunflower oil (ESO), also to identify the migrant substances, too.

Three formulations were considered, one in the presence of 40 % of plasticizer and two in its absence. Tests of migration were carried out at 40 °C with agitation in two simulators mediums of food, namely, the raw olive oil and the aqueous ethanol to 15 %.

The analysis of the migration phenomenon was based on the preliminary study of PVCs samples mass variations and with the use of three analysis techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (IRTF), atomic absorption spectrometry (AAS) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (CG/MS).

In addition, the evolution of the peroxide index of the raw olive oil as a function of time of contact with the PVC samples was followed.

**Key words** PVC, migration, process of steeping, expoxidised sunflower oil, AAS, CG/SM, FTIR.

## **ملخص:**

يدخل عملنا هذا في دراسة وإيجاد الطريقة المثلى للغمس الأولي في سائل n-heptane وهذا من أجل تقليص نزوح الإضافات الموجودة بداية في PVC المثبت بزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، وكذا تعريف المكونات النازحة. ثلاث مركبات صنعت، اثنان منها بدون إضافة الملين (DOP)، وأما الثالثة بإضافة 40 % من تلك المادة. أجريت تجارب نزوح مع الرجّ عند حرارة 40°C في وسطين محاكيين للاغذية هما: زيت الزيتون والايثانول المميّه بنسبة 15%.

تحليل ظاهرة النزوح تم على أسس دراسة أولية، معتمدة على تغير كتلة قريصات الPVC، باستعمال ثلاث تقنيات للتحليل: التحليل الطيفي الذري (SAA)، التحليل الطيفي لأشعة ماتحت الحمراء (IRTF)، وكروماتوغرافيا بالتزاوج مع التحليل الطيفي الكتلي (CG/SM)، هذا من جهة ومن جهة أخرى تم التطرق لدراسة تطور مؤشر البيروكسيد لزيت الزيتون بدلالة زمن ملامسة قريصات الPVC.

## **الكلمات المفتاحية:**

PVC، النزوح، الغمس، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، زيت الزيتون، CG/SM، IRTF، SAA