

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique**

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



Mémoire de fin d'études  
En vue de l'obtention du diplôme  
D'Ingénieur d'Etat

*Thème :*

ETUDE DES PHÉNOMÈNES DE MIGRATION  
DANS LE CAS DE FORMULATIONS  
ALIMENTAIRES EN PVC : COMPARAISON  
DE DEUX HUILES ÉPOXYDÉES

***Proposé et dirigé par :***

M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ

M<sup>elle</sup> D. ATEK

***Étudié par :***

Moussaoui Okba

Soutenu le : 27/06/06

Devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> A. HELLAL

Professeur

Président

M<sup>me</sup> N. BELHANECHÉ

Professeur

Promotrice

M<sup>lle</sup> D. ATEK

Maître-assistante

Co-promotrice

M<sup>lle</sup> S. ZEBOU DJ

Chargée de cours

Examinatrice

M<sup>lle</sup> J. ARRAR

Chargée de cours

Examinatrice

*Promotion JUIN 2006*

# *REMERCIEMENTS*

*Louanges à ALLAH le tout puissant, de nous à avoir ouvert les portes du savoir.*

*Je remercie vivement mes deux promotrices, madame N.Belhaneche, professeur à l'ENP, et mademoiselle D.Atek, maître-assistante à l'université de Boumerdés et chercheur au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) pour m'avoir suivi et soutenu pour réaliser ce travail. Je leur exprime ma gratitude pour leur disponibilité, leurs précieux conseils et pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de la préparation de ce mémoire, et sans qui, ce travail n'aurait pu être mené à terme.*

*Mes vifs remerciements vont aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin, à l'élaboration de ce modeste travail. Que tous les enseignants ayant contribué à ma formation trouvent ici ma profonde reconnaissance.*

*Merci à tous.*

## DEDICACES

*Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon père, qui m'ont  
vraiment soutenu, à ma grande famille et à mes frères et sœurs, ainsi  
qu'à mes amis et camarades d'études*

*Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de loin dans  
l'élaboration  
de ce travail trouvent ici l'expression  
de ma reconnaissance : ils se reconnaîtront*

*Okba*

## La liste des principales abréviations et sigles

---

**CEE** : Commission des communautés européennes

**CVM** : Chlorure de vinyle monomère

**DOP** : Dioctylphthalate

**HCl** : Acide chlorhydrique

**HTE** : Huile de tournesol époxydée

**HSE** : Huile de soja époxydée

**I** : Intensité de la lumière transmise

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

**IRTF** : Infrarouge à transformée de Fourier

**mg** : Milligramme

**ml** : Millilitre

**ND** : Non détecté

**PE** : Polyéthylène

**PEBD** : Polyéthylène basse densité

**PET** : Polyéthylène de tétraphthalate

**PP** : Polypropylène

**PS** : Polystyrène

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique

**THF** : Tétrahydrofuranne

**UV** : Ultraviolet

---

## La liste des figures

---

Figure II.1 : Migration spécifique et migration globale.....	10
Figure III.1 : Polymérisation du chlorure de vinyle monomère (VCM).....	18
Figure III.2 : Réaction de désydrochloruration résultant de la thermodégradation du PVC.....	21
Figure III.3 : Utilisation du PVC en Europe.....	23
Figure IV.1 : Schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.....	27
Figure IV.2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.....	28
Figure V.1 : Moule utilisé pour la découpe des pastilles.....	31
Figure V.2: L'installation expérimentale des essais de migration spécifique.....	32
Figure V.3: Schéma représentatif de la cellule de migration spécifique.....	32
Figure VI.1 : Effet de la nature du stabilisant thermique sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C et l'huile d'olive brute comme milieu simulateur.....	36
Figure VI.2 : Effet de la nature du stabilisant thermique sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C et l'iso-octane comme milieu simulateur.....	36
Figure VI.3 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C et l'huile de soja époxydée comme stabilisant thermique.....	37
Figure VI.4 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C et l'huile de tournesol époxydée comme stabilisant thermique.....	38
Figure VII.1 : Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC ).....	40
Figure VII.2 : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn.....	41
Figure VII.3 : Spectre infrarouge de l'acide stéarique.....	42
Figure VII.4 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée.....	43
Figure VII.5 : Spectre infrarouge de l'huile de soja époxydée.....	44
Figure VII.6 : Spectre infrarouge du di-octyl-phthalate(DOP).....	45
Figure VII.7 : Spectre infrarouge l'huile d'olive brute.....	46
Figure VII.8 : Spectre infrarouge l'iso-octane.....	47
Figure VII.9 : La variation des rapports d'absorbances dans le cas des pastilles stabilisées à l'HSE ayant été en contact avec l'HOB et l'iso-octane.....	49
Figure VII.10 : La variation des rapports d'absorbances dans le cas des pastilles stabilisées à l'HTE ayant été en contact avec l'HOB et l'iso-octane.....	50

---

## La liste des figures

---

Figure VII.11 : Effet de l'huile époxydée sur les rapports d'absorbances après contact des éprouvettes avec l'HOB comme milieu simulateur.....	50
Figure VII.12 : Effet de l'huile époxydée sur les rapports d'absorbances après contact des éprouvettes avec l'iso-octane comme milieu simulateur.....	51

---

## La liste des tableaux

---

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des principaux matériaux d'emballage plastique.....	5
Tableau I.2 : Quelques stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires.....	8
Tableau I.3 : Principaux adjuvants et additifs.....	9
Tableau II.1 : Etudes toxicologiques conseillées pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE.....	12
Tableau II.2 : Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration.....	13
Tableau II.3 : schéma des essais de cession pour les matières plastiques.....	14
Tableau II.4 : Schéma de la réglementation européenne sur les matières plastiques.....	14
Tableau III.1 : Caractéristiques générales du PVC.....	20
Tableau V.1 : Produits utilisés .....	29
Tableau V.2 : Proportions des additifs pour 100g de PVC.....	31
Tableau VI.1 : les taux de migrations globales en mg/dm <sup>2</sup> .....	38
Tableau VII.1 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul.....	40
Tableau VII.2 : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe de zinc et de calcium.....	41
Tableau VII.3 : Groupements fonctionnels caractéristiques de la stéarine.....	42
Tableau VII.4 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée.....	43
Tableau VII.5 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de soja époxydée.....	44
Tableau VII.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du DOP.....	45
Tableau VII.7 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile d'olive brute.....	46
Tableau VII.8 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'iso-octane.....	47
Tableau VII.9 : Bandes des additifs présents distinctes dans le PVC stabilisé à l'HSE et à l'HTE.....	48
Tableau VIII.1 : les teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs.....	52
Tableau VIII.2 : Eléments détectés dans les pastilles en PVC en contact avec l'HOB, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C.....	53
Tableau VII.3 : Eléments détectés dans les pastilles en PVC ayant été en contact avec l'iso-octane, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C.....	54
Tableau VIII.4 : Eléments détectés dans les pastilles en PVC ayant été en contact avec l'HOB, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C.....	55
Tableau VIII.5 : Elément détectés dans les pastilles de PVC en contact avec l'iso-octane, avec agitation à 40 <sup>0</sup> C.....	55

---

## SOMMAIRE

---

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

### SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

#### **Chapitre I : LES PLASTIQUES DANS L'EMBALLAGE**

I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. LES DIFFERENTS TYPES D'EMBALLAGES PLASTIQUES.....	4
I.3. LES ADDITIFS DES MATIERES PLASTIQUES.....	6
I.3. 1. LES LUBRIFIANTS .....	6
I.3. 2. LES PLASTIFIANTS.....	6
I.3. 3. LES STABILISANTS.....	7

#### **Chapitre II : ECHANGES ENTRE LE PRODUIT ALIMENTAIRE ET SON EMBALLAGE : MIGRATION**

II.1. INTRODUCTION.....	10
II.2. PHENOMENE DE MIGRATION.....	10
II.3. PRINCIPES DES TESTS DE MIGRATIONS ET REGLEMENTATION.....	12
II.3.1. UTILISATION DE LIQUIDES SIMULATEURS DES PRODUITS ALIMENTAIRES.....	12
II.3.2. CONDITIONS D'ESSAIS.....	13
II.3.3. LIMITE DE MIGRATION.....	13
II.4. PROCESSUS DE MIGRATION.....	15
II.5. MODE DE TRANSFERT .....	15
II.5.1. DIFFUSION MOLECULAIRE .....	15
II.5.2. DIFFUSION TURBULENTE.....	15
II.6. PARAMETRES INFLUANÇANT LES MIGRATIONS D'ADDITIFS.....	15
II.6.1. NATURE DU MILIEU SIMULATEUR.....	16
II.6.2. MOBILITE DES ADDITIFS .....	16
II.6.3. CONCENTRATION INITIALE EN ADDITIFS .....	16
II.6.4.CONDITIONS OPERATOIRES.....	16



## SOMMAIRE

---

### **Chapitre III :      GENERALITES SUR LE POLYCHLORURE DE VINYLE**

III.1. HISTORIQUE .....	18
III.2. DONNEES TECHNIQUES.....	18
III.3. PROPRIETES DU POLYCHLORURE DE VINYLE .....	19
III.3.1. STRUCTURE MOLECULAIRE .....	19
III.3.2. PROPRIETES PHYSIQUES.....	19
III.3.3. PROPRIETES CHIMIQUES.....	20
III.3.4. PROPRIETES THERMIQUES .....	20
III.4. LES APPLICATIONS DU PVC.....	22
III.5. TOXICITE DU PVC.....	23
III.7. REGLEMENTATIONS.....	25

### **Chapitre IV :      DESCRIPTION DES METHODES ANALYSES QUALITATIVES DE LA MIGRATION**

IV.1. INTRODUCTION.....	26
IV.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	26
IV.3. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	27
IV.3. 1. PRINCIPES DE BASE.....	27
IV.3. 2. SCHEMA GENERAL D'UNE INSTALLATION.....	28

## METHODOLOGIE EXPERIMENTALE RESULTATS ET DISCUSSION

### **Chapitre V :      PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES**

V.1. PRODUITS UTILISES.....	29
V.2. FORMULATION REALISEE ET PREPARATION .....	30
V.3. MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION.....	31
V.4. APPAREILLAGES ET METHODE D'ANALYSE DU PHENOMENE DE MIGRATION.....	33
V.4.1. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	33
V.4.2. LA SPEMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA) .....	34

## SOMMAIRE

---

V.4.2. 1. MATERIEL UTILISE.....	34
V.4.2. 2. MODE OPERATOIRE.....	34

### **Chapitre VI : ETUDE DE LA MIGRATION GLOBALE BASEE SUR LA VRIATION DE MASSE**

VI.1. INTRODUCTION .....	35
VI.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU STABILISANT THERMIQUE.....	35
VI.3. INFLUENCE DE LA NATURE DU MILIEU SIMULATEUR.....	37
VI.4. ESTIMATION DES TAUX DE MIGRATIONS GLOBALES.....	38
VI.5. CONCLUSION.....	39

### **Chapitre VII : ETUE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**

VII.1.CARACTERISATION DES PRODUITS UTILISES.....	40
VII.1.1. SPECTRE INFRAROUGE DU POLYCHLORURE DE VINYLE.....	40
VII.1.2. SPECTRE INFRAROUGE DU COMPLEXE DE ZINC ET DE CALCIUM.....	41
VII.1. 3. SPECTRE INFRAROUGE DE LA STEARINE .....	42
VII.1.4. SPECTRE INFRAROUGE DE L’HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE.....	43
VII.1.5. SPECTRE INFRAROUGE DE L’HUILE DE SOJA EPOXYDEE.....	44
VII.1.6. SPECTRE INFRAROUGE DU PLASTIFIANT.....	45
VII.1.7. SPECTRE INFRAROUGE DE L’HUILE D’OLIVE BRUTE.....	46
VII.1.8. SPECTRE INFRAROUGE DE L’ISO-OCTANE.....	47
VII.2. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES FILMS DE PVC AVANT CONTACT AVEC LE MILIEU SIMULATEUR.....	47
VII.3. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION SPECIFIQUE A PARTIR DES PASTILLES AYANT ETE EN CONTACT AVEC LES MILIEUX SIMULATEURS LIQUIDES.....	48
VII.4. CONCLUSION.....	51

## SOMMAIRE

---

### **Chapitre VIII : ETUDE DES INTRACTIONS BASEE SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE**

VIII.1. INTRODUCTION.....	52
VIII.2. DETERMINATION DE LA TENEUR EN METAUX DES MILIEUX SIMULATEURS ET DES ADDITIFS.....	52
VIII.2. DETERMINATION DE LA TENEUR EN METAUX DANS LES PASTILLES DE PVC LORS DES ESSAIS DE MIGRATION A 40 <sup>0</sup> C PENDANT 12 JOURS.....	53
VIII.2.1. CAS DES ECHANTILLONS STABILISES À L'HTE.....	53
VIII.2.1.1. CAS DE L'HUILE D'OLIVE BRUTE (HOB).....	53
VIII.2.1.2. CAS DE L'ISO-OCTANE .....	53
VIII.2.2. CAS DES ECHANTILLONS STABILISES À L'HSE.....	54
VIII.2.2.1. CAS DE L'HUILE D'OLIVE BRUTE (HOB).....	54
VIII.2.2.2. CAS DE L'ISO-OCTANE.....	55
VIII.3. CONCLUSION.....	56

CONCLUSION GENERALE

REFERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXE

## INTRODUCTION GENERALE

---

Les matières plastiques présentent de nombreuses propriétés parfois inégalables. L'industrie de la construction et de l'automobile, l'industrie alimentaire et le monde médical sont parmi les plus grands consommateurs de ces nouveaux matériaux. Les matières plastiques ont remplacé avantageusement quantité de 'produits naturels' dans diverses applications, ce qui représente souvent un avantage pour l'environnement [1].

Plusieurs qualités des plastiques expliquent leur succès dans le domaine de l'emballage : facilité de mise en oeuvre à l'aide de technologies diverses (extrusion, injection, thermoformage, moulage...), conditionnements à haute cadence, aptitude à des usages variés, possibilité d'être coloré et imprimé, performances remarquables pour une faible consommation de matière, solidité et légèreté. Certains produits alimentaires, comme les pâtes boulangères crues, les plats cuits sous vide ou les salades prêtes à consommer n'existent que grâce au plastique [2].

Un des rôles essentiels d'un emballage alimentaire plastique est d'assurer une bonne protection au produit contenu. Devant la multiplicité des produits, les contraintes de conservation, les commodités d'utilisation et aujourd'hui les exigences liées à l'environnement, il existe une grande variété de matériaux, de systèmes d'emballage faisant partie de notre vie [3].

La mise en contact d'un aliment avec un emballage peut être source de contamination du contenu. En effet, le choix d'un matériau inadapté à l'emballage d'une denrée alimentaire peut entraîner une perte de saveur de l'aliment ou le contraire, l'apparition d'un arrière-goût. L'un des mécanismes les plus courants par lesquels un aliment emballé peut subir une contamination est le phénomène de migration [4].

La réglementation envisage deux notions:

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

Notre travail sera consacré à l'un des polymères de grande consommation, le plus utilisé en Algérie, le polychlorure de vinyle (PVC), et plus spécialement, l'étude

de la migration du stabilisant thermique qui est l'huile de tournesol époxydée (HTE). A titre de comparaison, l'huile de soja époxydée (HSE) qui est un produit commercial équivalent sera considérée.

L'objectif est d'évaluer au mieux les paramètres qui gouvernent la migration de ces stabilisants thermiques, ainsi que l'influence des additifs présents au sein des formulations considérées.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) est un nouvel additif mis au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie du programme national portant sur la valorisation des matières premières, qui vise à synthétiser un nouveau stabilisant thermique du PVC, efficace, non toxique, destiné aux industries des emballages entrant en contact avec les denrées alimentaires [5].

Bennaniba [6] a procédé à la réaction d'époxydation de l'huile de tournesol et à l'étude de ses performances en tant que stabilisant thermique du PVC. L'étude de son alimentarité a été abordée par Atek [7,8], dans le cas du PVC rigide, et par Boussoum [8] dans le cas plastifié. Quant au choix du milieu simulateur pour l'étude de la migration, il a été traité par Aydi [10].

Les avantages de l'HTE et l'HSE résident dans leur faible toxicité et dans leur encombrement stérique qui réduit fortement leur diffusion et donc leur migration dans l'aliment [10]. Il faut toutefois préciser que la toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec leur indice d'époxy (taux d'oxygène époxydique encore appelé taux d'oxygène oxirane). Dans la pratique, le taux d'oxygène oxirane généralement autorisé varie de 6 à 8 % [9] et nos produits sont conformes à cet intervalle.

Dans le cadre de ce travail, deux formulations souples (40% de di-octyle-phthalate) avec deux stabilisants thermiques différents (l'huile de soja époxydée et l'huile de tournesol époxydée) vont subir des essais de migration dans deux milieux liquides simulant des aliments gras (l'iso-octane et l'huile d'olive brute), avec agitation à 40°C.

La cinétique de migration sera suivie pendant 12 jours. L'analyse du phénomène de migration sera basée sur la variation de masse des pastilles ayant été en

## INTRODUCTION GENERALE

---

contact avec les deux milieux simulateurs comme étude préliminaire. Des techniques physiques d'analyses seront utilisées, à savoir :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
- La spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Le présent mémoire s'articulera autour de deux parties principales: La première consiste en une étude bibliographique qui se compose de quatre chapitres. Le premier chapitre traite les plastiques dans l'emballage, le deuxième chapitre la migration, le troisième chapitre présente le polychlorure de vinyle tandis que le quatrième chapitre décrit les techniques expérimentales utilisées pour l'étude de la migration.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, la méthodologie expérimentale est présentée, suivie par la présentation des résultats obtenus et leurs interprétations. Enfin, une conclusion générale est donnée.

### **I.1. INTRODUCTION**

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. On cite parmi eux, les emballages en matières plastiques qui sont en constante évolution et qui donnent lieu à une surprenante diversification [2]. Les emballages alimentaires représentent à eux seuls plus de 65% du marché de l'emballage ménager [12]. Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables, et entraînent parfois des défauts de qualité tant sur les plans organoleptiques que toxicologiques. Le plus connu de ces phénomènes est la migration des monomères (unités élémentaires du plastique) résiduels ou des adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [2].

### **I.2. LES DIFFERENTS TYPES D'EMBALLAGES PLASTIQUES**

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base susceptible d'être moulée ou qui a été moulée. La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organiques, résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de polymérisation (c'est-à-dire de l'union de plusieurs molécules d'un composé pour former une grosse molécule) [12].

La grande majorité des plastiques d'emballages est fabriquée à partir d'un nombre réduit de monomères. Cinq polymères représentent à eux seuls 90 % du marché : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène téréphtalate (PET). Par contre, les adjuvants technologiques se comptent par milliers. Ce sont eux qui permettent d'ajuster les propriétés et la forme du matériau. Le domaine des matériaux plastiques s'étend aussi aux boîtes de conserves, où des vernis très minces séparent les aliments acides du métal [2].

Le tableau I.1 regroupe les avantages et les inconvénients des principaux matériaux d'emballage plastique.

Tableau I.1 - Avantages et inconvénients des principaux matériaux d'emballage plastique [12].

Matériau d'emballage	Avantages	Inconvénients
Tous plastiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Large gamme de formes et de propriétés possibles</li> <li>- Soudure facile</li> <li>- Léger</li> <li>- Imprimable</li> <li>- Faible coût, Stockable dans un volume réduit</li> <li>- Recyclable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Inertie limitée : migration possible d'éléments nocifs</li> <li>- Résistance à la chaleur limitée</li> <li>- Non biodégradable</li> <li>- Certains sont perméables à l'eau et aux gaz</li> </ul>
PEBD	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le moins cher, le plus produit</li> <li>- Léger</li> <li>- Résiste aux températures de congélation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau</li> </ul>
PP	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Un des plus légers</li> <li>- Transparent</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Perméable aux gaz et à la vapeur d'eau</li> </ul>
PET	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très transparent</li> <li>- Bonne résistance mécanique</li> <li>- Peu perméable aux gaz (bouteille)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prix élevé</li> </ul>
PVC	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Transparent</li> <li>- Bonne résistance à l'humidité</li> <li>- Peu perméable aux gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Polluant (de plus en plus remplacé par le PET pour l'eau)</li> </ul>
EVOH (copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle hydrolysé)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonnes propriétés barrière à l'oxygène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Prix élevé</li> </ul>



Entre l'usine qui va fabriquer les granulés de matériau plastique et les consommateurs qui achèteront les produits finis, il y a toute une chaîne de transformation de l'emballage ou du couple emballage/produit. Il faut absolument connaître cette chaîne si l'on veut limiter les phénomènes de migration, préserver les qualités organoleptiques du produit et surtout éviter tout danger pour le consommateur [13].

L'agroalimentaire représente aujourd'hui en Europe plus de 50 % du marché du plastique [14].

Le plastique est, après le papier, le deuxième matériau utilisé par l'industrie française de l'emballage avec 25 % du marché [15].

### **I.3. LES ADDITIFS DES MATIERES PLASTIQUES**

Le mélange physique des polymères et d'adjuvants (additifs) est appelé prémix ou compound. Le choix des adjuvants et l'opération de mélangeage de ces derniers avec le composant polymère constituent la préparation du compound (ou compoundage). Les proportions des divers ingrédients d'un plastique constituent sa formulation [16].

Les principaux additifs des matières plastiques sont :

#### **I.3. 1. LES LUBRIFIANTS**

Les lubrifiants sont incorporés aux polymères afin d'assurer une lubrification externe et interne. D'une part, ils éliminent le frottement externe entre le polymère et la surface métallique de l'équipement de mise en forme ; d'autre part, ils améliorent les caractéristiques d'écoulement interne du polymère, tout en augmentant les propriétés de mouillage des composants. De nombreux lubrifiants utilisés dans les plastiques remplissent les deux fonctions (lubrification externe et interne) [17].

#### **I.3. 2. LES PLASTIFIANTS**

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé au polymère, détruit partiellement les interactions entre les chaînes qui sont responsables de la cohésion et transforme un matériau initialement rigide en un matériau souple, flexible [18].

**I.3. 3. LES STABILISANTS**

Les stabilisants assurent une protection contre les phénomènes de dégradation provoqués par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants ou stabilisants à la lumière UV [19].

Le rôle des stabilisants est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en œuvre à température élevée (de 150 à 300<sup>0</sup>C) et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent, susceptible de se produire aux températures de service [20,21].

Le tableau I.2 regroupe quelques exemples des stabilisants autorisés dans les emballages alimentaires [19]

Tableau I.2– Quelques stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires [19].

Type de stabilisant	Formule
Mercaptoétains	$  \begin{array}{ccc}  R_1 & & S-R_2 \\  & \diagdown & / \\  & Sn & \\  & / & \diagdown \\  R_1 & & S-R_2  \end{array}  \qquad  \begin{array}{ccc}  R_1 & & S-R_2 \\  & \diagdown & / \\  & Sn & \\  & / & \diagdown \\  R_2-S & & S-R_2  \end{array}  $ <p> <math>R_1 = CH_3</math>      <math>R_2 = CH_2 - CO - O - R_1</math>  <math>R_1 = C_4H_9</math>      <math>R_2 = CH_2 - CH_2 - CO - O - R_1</math>  <math>R_1 = C_8H</math>      <math>R_2 = CH_2 - CH_2 - O - CO - R_1</math> </p>
Dilaurate de dibutylétain	$  \begin{array}{ccc}  & & O \\  & &    \\  H_9C_4 & \diagdown & O - C - C_{11}H_{23} \\  & Sn & \\  H_9C_4 & / & O - C - C_{11}H_{23} \\  & &    \\  & & O  \end{array}  $
Maléate d'étain	$  \begin{array}{ccc}  R & & R \\  & \diagdown & / \\  & Sn & \\  & / & \diagdown \\  O & & O \\    & &   \\  O=C & & C=O \\  & \diagdown & / \\  & CH=CH &  \end{array}  $ <p> Avec <math>R = C_4H_9</math>  Ou bien <math>R = C_8H_{17}</math> </p>
Esters d'acides gras époxydés	$  H_3C - (CH_2)_7 - \underset{\begin{array}{c} \diagdown \\ O \\ / \end{array}}{CH} - CH - (CH_2)_7 - CO - OR  $

Le tableau I.3 regroupe les principaux adjuvants et additifs généralement utilisés, les matières plastiques les incorporant ainsi que les taux d'emploi usuels.

**Tableau I.3** – principaux adjuvants et additifs [16].

<b>Types d'additifs et adjuvants</b>	<b>Effet</b>	<b>Nature</b>	<b>Matière plastiques les incorporant</b>	<b>Taux d'emploi usuels</b>
<b>Plastifiants</b>	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phatalates, phosphates, adipates, stéarates.	PVC souples celluloses.	< 50% 10 à 20 %
<b>Stabilisants</b>	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des U.V.	Sels de Zn, Ba, Ca, Sn, huile de soja époxydée	Vinyliques	< 5%
<b>Anti-oxydants</b>	Lutter contre l'oxydation (UV, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ).	Amines aromatiques, dérivés phénoliques	Polyoléfines styréniques	< 5%
<b>Colorants</b>	Conférer un bel aspect.	Pigments minéraux (oxydes métalliques de Cd, Cr, Fe, Mb, Ti...) Pigments organiques (diazoniques, noir de carbone).	Toutes	< 1%

## II.1. INTRODUCTION

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 physico-chimiques. En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé : inversement, de nombreuses publications mentionnent l'adsorption et même l'absorption de certains composés des produits emballés à la surface ; parfois, une diffusion s'effectue à travers la paroi de certains emballages plastiques, d'où, par exemple, la perte de produits actifs observée dans des solutions pharmaceutiques : les médicaments à faibles doses peuvent ainsi se détériorer [21,22,23,29].

## II.2. PHENOMENE DE MIGRATION

La définition légale de l'aptitude d'un matériau à être utilisé au contact des denrées alimentaires repose en grande partie sur l'étude des migrations qui doivent être inférieures aux limites réglementaires [22]. On distingue deux types de migrations (figure II.2) [24]:

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 supérieur à la dose journalière tolérable.

La **migration globale** qui 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.

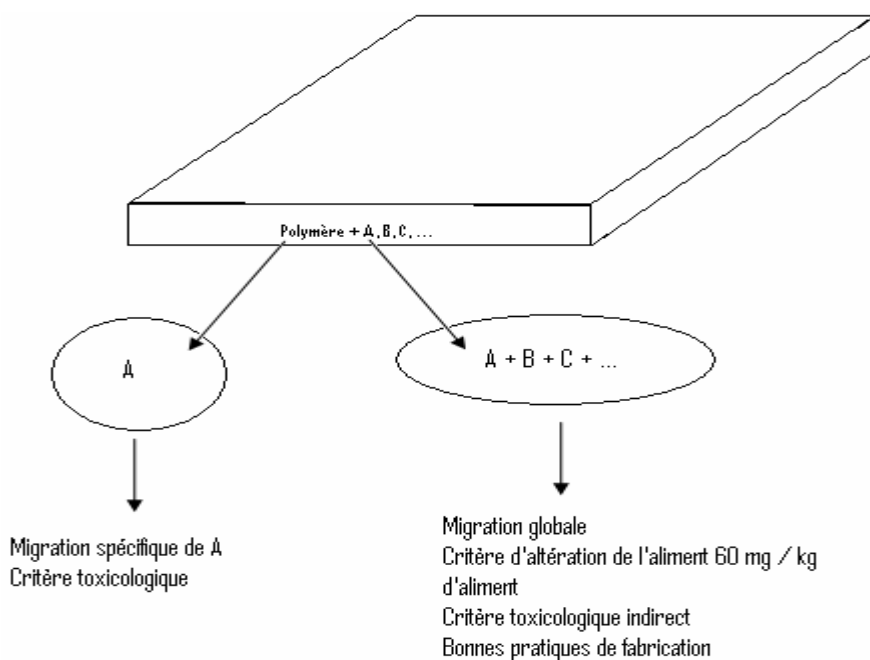


Figure II.1 – Migration spécifique et migration globale

### II.3. PRINCIPES DES TESTS DE MIGRATIONS ET REGLEMENTATION

Ces tests doivent permettre de juger si les matériaux utilisés sont inertes vis-à-vis des aliments avec lesquels ils sont destinés à être mis en contact, c'est-à-dire que les matériaux ne doivent pas céder aux aliments des composés en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine et entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celle-ci [21].

Une réglementation a été mise en place sous forme de directives dans le cadre de la communauté économique européenne (CEE) ; l'objectif est d'harmoniser les législations dans ce secteur pour, non seulement, protéger la santé du consommateur mais aussi éliminer les entraves techniques aux échanges.

Compte tenu de la poursuite des travaux d'élaboration des directives, il s'avère impossible de décrire un protocole général valable pour tous les matériaux au contact des aliments. En effet chaque grande classe de matériaux (plastiques, verre, céramiques, etc.) nécessite l'élaboration de méthodes parfaitement adaptées mettant en évidence son inertie [25]. Lorsque la réglementation n'existe pas, chaque laboratoire choisit la méthode la plus adaptée pour répondre au problème posé concernant notamment la migration spécifique. De plus, ces matériaux doivent être élaborés à partir de constituants autorisés (liste positive) [21].

En matière d'emballage, la réglementation se caractérise par la publication d'une **liste positive**, c'est-à-dire une **liste de produits de base autorisés par le gouvernement** [26].

Légalement, un matériau n'est désigné apte à être utilisé dans l'emballage alimentaire que si la migration mesurée reste inférieure aux limites réglementaires.

La législation européenne (directive 90/128/ CEE du 21 mars 1990) désigne les deux types de migrations (migration globale et spécifique). Cette directive limite la migration globale pour les emballages alimentaires usuels à  $10 \text{ mg/dm}^2$  ou  $60 \text{ mg/kg}$  de denrée. Au-delà de cette limite, la législation considère que l'emballage provoque une altération inacceptable de l'aliment, même si aucun effet toxicologique ou organoleptique n'est observé.

Quant aux limites des migrations spécifiques, la directives 89/109/ CEE du 11 février 1989 prévoit qu'elles seront fixées dans les listes positives des constituants autorisés.

En Algérie, des directives spécifiques relatives aux emballages alimentaires ont été également élaborées. Elles comportent notamment [27] :

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

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

En ce qui concerne les **essais toxicologiques**, ils doivent avoir été réalisés préalablement par le fabricant du matériau ou de la molécule, conformément à des procédures bien établies dans chaque pays [25,28].

La CEE a défini trois catégories d'essais toxicologiques, selon la migration spécifique maximale susceptible d'être rencontrée avec la substance : si la migration spécifique de la substance est inférieure à 0,05 mg/kg d'aliment ou de simulateur, son emploi pourra être autorisé s'il est démontré qu'elle n'est pas mutagène. Le dossier toxicologique demandé est beaucoup plus important pour des substances dont la migration atteint 5 mg/kg [28] (tableau II.1).

**Tableau II.1** – Etudes toxicologiques conseillées pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE [28].

Migration spécifique inférieure à 0,05 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"><li>• Etude de mutagenèse</li></ul>
Migration spécifique comprise entre 5 et 0,05 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"><li>• Etude de bioaccumulation</li><li>• Etude de mutagenèse</li><li>• Etude de toxicité à 90 jours</li></ul>
Migration spécifique supérieure à 5 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"><li>• Sont requises toutes les études mentionnées au préalable</li></ul>

Dans ce qui suit, les principes des tests de migration des matières plastiques sont décrits.

### **II.3.1. UTILISATION DE LIQUIDES SIMULATEURS DES PRODUITS ALIMENTAIRES**

Lorsqu'il y a impossibilité d'effectuer des essais sur le produit alimentaire lui-même, la détermination de la migration se fera sur les liquides simulateurs donnés dans le tableau II.2 [21].

**Tableau II.2** – Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration.

1. Eau distillée ou eau de qualité équivalente pour le contact avec les denrées aqueuses.
2. Acide acétique à 3% en solution aqueuse pour le contact avec les denrées acides.
3. Ethanol à 15% en solution aqueuse pour le contact avec les denrées alcoolisées.
4. Huile d'olive rectifiée, l'iso-octane ou l'huile de tournesol pour le contact avec les denrées grasses.

Le choix des simulants suppose une classification conventionnelle des aliments en précisant leur correspondance avec ceux-ci (cf. proposition de directive du conseil du 2 avril. 1984 parue au journal officiel de la communauté européenne (JOCE). n<sup>o</sup>c 102 pp 4 à 9) [27].

### **II.3.2. CONDITIONS D'ESSAIS**

Elles sont regroupées dans le tableau II.3. Les conditions retenues doivent être celles qui correspondent le mieux aux conditions de contact normales ou prévisibles dans l'emploi réel. Si le matériau ou l'objet peut être utilisé dans n'importe quelles conditions de durée et de température en contact, seuls les essais de 10 jours à 40 °C et de 2 heures à 70 °C seront effectués car ils sont considérés conventionnellement comme étant les plus sévères [21,29,30].

### **II.3.3. LIMITE DE MIGRATION**

Le contrôle de cette limite est effectué à l'aide d'essais de cession conventionnelle dont les règles de bases sont énoncées dans les directives précitées.

La valeur de cette limite est donnée en France dans la circulaire du 29/09/81. Il a été constaté que dans le cas des matières plastiques destinées au contact alimentaire, la réglementation est loin d'être complète. C'est pourquoi la commission des communautés européennes a proposé le schéma donné dans le tableau II.3.



**Tableau II.3** – schéma des essais de cession pour les matières plastiques [21].

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essais
Durée de contact : supérieur à 24 heures <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T &lt; 5^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <math>5^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 20^{\circ}\text{C}</math> (obligation d'étiquetage)</li> <li>• <math>5^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 40^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>	10 jours à $5^{\circ}\text{C}$ 10 jours à $20^{\circ}\text{C}$ 10 jours à $40^{\circ}\text{C}$
Durée de contact : inférieur à 24 heures <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T &lt; 5^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <math>5^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 40^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>	24 jours à $5^{\circ}\text{C}$ 24 jours à $40^{\circ}\text{C}$
Durée de contact : inférieure à 2 heures <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>T &lt; 5^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <math>5^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 40^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <math>40^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 70^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <math>70^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 100^{\circ}\text{C}</math></li> <li>• <math>100^{\circ}\text{C} &lt; T &lt; 121^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>	2 heures à $5^{\circ}\text{C}$ 2 heures à $40^{\circ}\text{C}$ 2 heures à $70^{\circ}\text{C}$ 1 heure à $100^{\circ}\text{C}$ 30 minutes à $121^{\circ}\text{C}$

**Tableau II.4** – Schéma de la réglementation européenne sur les matières plastiques [21].

<p>Liste (s) positive (s)</p> <p>Limites de migration globale et spécifique, critères de pureté (restriction d'emploi).</p> <p>Règles de base concernant la détermination d'une migration</p> <p>Liquide simulateur.</p> <p>Conditions d'essais (temps et température).</p> <p>Classification conventionnelle des aliments.</p> <p>Méthodes d'analyse</p> <p>Contrôle de la limite de la migration globale.</p> <p>Contrôle de la limite de la migration spécifique.</p> <p>Contrôle de la composition.</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

#### **II.4. PROCESSUS DE MIGRATION**

La migration est un phénomène de diffusion thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. Pour les solides, la diffusion correspond à des sauts effectués par les atomes sous l'effet de l'agitation thermique [37].

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

Les substances chimiques migrantes se déplacent du cœur du matériau d'emballage vers sa surface. Il se produit ensuite un transfert des molécules du matériau d'emballage vers l'aliment emballé. Enfin une dispersion ou une répartition sur l'ensemble de l'aliment.

#### **II.5. MODE DE TRANSFERT**

La migration peut avoir lieu soit sous l'influence du mouvement brownien, on parle dans ce cas d'une diffusion *moléculaire*, soit sous l'influence d'une turbulence à l'intérieur du fluide qui est la diffusion *turbulente* [39] :

##### **II.5.1. DIFFUSION MOLECULAIRE**

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

##### **II.5.2. DIFFUSION TURBULENTE**

On observe ce type de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase en mouvement turbulent, le déplacement de matière dans ce cas, peut être favorisé par un système extérieur tel qu'un système d'agitation [40].

#### **II.6. PARAMETRES INFLUANÇANT LES MIGRATIONS D'ADDITIFS**

L'emballage doit permettre une optimisation des phases intermédiaires entre la production et la mise sur le marché. La durée du transport, le mode d'acheminement, le mode et le lieu de stockage sont autant d'éléments à avoir quand on choisit son emballage [2].

### II.6.1. NATURE DU MILIEU SIMULATEUR

Les expériences montrent que la *nature du milieu simulateur* influe sur la migration spécifique du plastifiant et même des autres additifs. Ainsi, les taux de migration sont plus importants dans les simulants gras par rapport à l'eau distillée, l'acide acétique et l'éthanol pour une même durée de contact [2,32].

### II.6.2. MOBILITE DES ADDITIFS

La mobilité des additifs est influencée par la longueur des chaînes moléculaires qui diminue la vitesse de migration [33].

Il existe des liaisons chimiques qui présentent plus ou moins d'affinités pour certains milieux. Les substances à caractère lipophile par exemple vont migrer très facilement vers un milieu apolaire comme la graisse et les huiles et inversement, très difficilement vers un milieu polaire comme l'eau ou un acide [9,11,34].

### II.6.3. CONCENTRATION INITIALE EN ADDITIFS

De nombreux travaux montrent que la migration est très importante lorsque l'additif tel que le plastifiant, possède une bonne solubilité dans le liquide [33].

La nature du milieu simulateur et la concentration de l'additif dans le plastique influent sur la migration. Ainsi, il a été montré que la migration est importante pour les PVC plastifiés à 45% notamment dans les milieux gras tel que l'huile d'olive, l'heptane et l'hexane [35,36].

Enfin la **concentration initiale** en plastifiant influe sur la migration en favorisant le phénomène de solubilité [8].

### II.6.4. CONDITIONS OPERATOIRES

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

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

**L'agitation** permet une bonne solubilité ce qui permet le renouvellement de la couche du liquide en contact avec le matériau. Le facteur temps déterminera la quantité des substances migrant vers l'aliment, ce qui a conduit à plusieurs règles fixes pour effectuer des tests de migration en fonction des conditions de conservation et d'utilisation [37].

### III.1. HISTORIQUE

Le polychlorure de vinyle (PVC) est le polymère du chlorure de vinyle ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ), sa formule générale est  $(-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-)_n$ . Les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste allemand F.Klatt en 1912. De nombreux brevets ont été déposés de 1927 à 1933 par les sociétés « Carbide and Carbon corporation », « Du Pont » et « I.G.Farben ».

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps [40].

Grâce à la présence de chlore dans sa molécule, le PVC est compatible avec un large éventail de matériaux, ce qui le rend extrêmement polyvalent. Le chlore rend également le PVC difficilement inflammable et peut servir de « marqueur » pour distinguer le PVC dans des systèmes de tri automatique en vue du recyclage.

A ce jour, les recherches intensives sur l'environnement n'ont révélé aucun impact négatif important spécifique au PVC. Des directives strictes garantissant la sécurité dans la production et un environnement de travail sain ont été élaborées. Son utilisation est sûre et il est parfaitement recyclable [41].

L'industrie du PVC a confiance en son produit. Elle continue à investir dans l'optimisation des méthodes de production ainsi que des propriétés uniques de ce matériau qui est également la matière plastique la plus utilisée après le polypropylène et le polyéthylène [42].

### III.2. DONNEES TECHNIQUES

La polymérisation est la réaction par laquelle des molécules s'additionnent successivement les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur. Le schéma de polymérisation du PVC est le suivant :

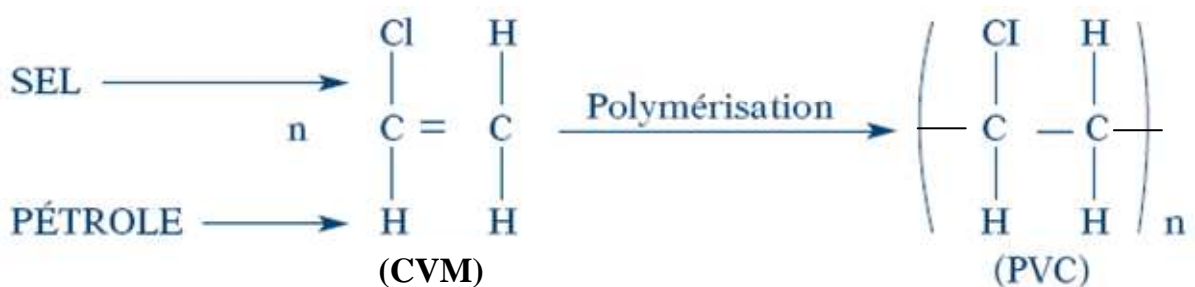


Figure III.1 Polymérisation du chlorure de vinyle monomère (VCM).

Ce matériau de synthèse est constitué de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %). Le PVC doit être additionné de produits (additifs) permettant sa transformation en objets finis (stabilisant, lubrifiant, plastifiant, pigment, charge, etc.). De par ces additifs, le PVC peut se modifier aisément en fonction des besoins. Il peut ainsi être [43]:

- rigide ou souple,
- transparent ou opaque,
- incolore ou teinté dans la masse,
- compact ou cellulaire.

### **III.3. PROPRIETES DU POLYCHLORURE DE VINYLE**

#### **III.3.1. STRUCTURE MOLECULAIRE**

Le polychlorure de vinyle se caractérise par sa grande inertie chimique [30] : il est insensible à la plupart des corps agressifs minéraux et un grand nombre de composés organiques [30]. Il est très stable et biologiquement inerte [44,45].

#### **III.3.2. PROPRIETES PHYSIQUES**

Le polychlorure de vinyle se présente sous forme de poudre blanche (résine), inodore, ininflammable [46]. C'est un polymère amorphe de masse moléculaire élevée [47].

Le PVC est un matériau thermoplastique, c'est-à-dire qu'il fond à la chaleur et peut alors être modelé par divers procédés. Après refroidissement, le matériau reprend ses propriétés initiales. Il est caractérisé par son degré de polymérisation. Sa densité est de 1,2 à 1,3 g/cm<sup>3</sup> pour le mélange plastifié, de 1,4 g/cm<sup>3</sup> pour le polymère rigide et elle peut atteindre la valeur de 2 g/cm<sup>3</sup> par l'addition de charges [49].

Le tableau III.1 donne les caractéristiques générales du PVC rigide et souple [49].

**Tableau III.1.** Caractéristiques générales du PVC [49].

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

### III.3.3. PROPRIETES CHIMIQUES

Un matériau macromoléculaire ou polymère, est constitué de longues chaînes. La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles, et confèrent à ces matériaux leurs propriétés physico-chimiques [50].

Le PVC non plastifié résiste aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et aux hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones [46,47].

Le PVC plastifié est sensible, pouvant poser des problèmes de migration des plastifiants [8,11,33,51].

### III.3.4. PROPRIETES THERMIQUES

Le PVC est fragile au choc à basses températures ( $< -10^0\text{C}$ ) ; le chauffage du PVC provoque la formation d'une double liaison et le départ du chlore sous forme d'acide chlorhydrique, laissant la place à une nouvelle double liaison, comme l'illustre la figure III.2 [17]

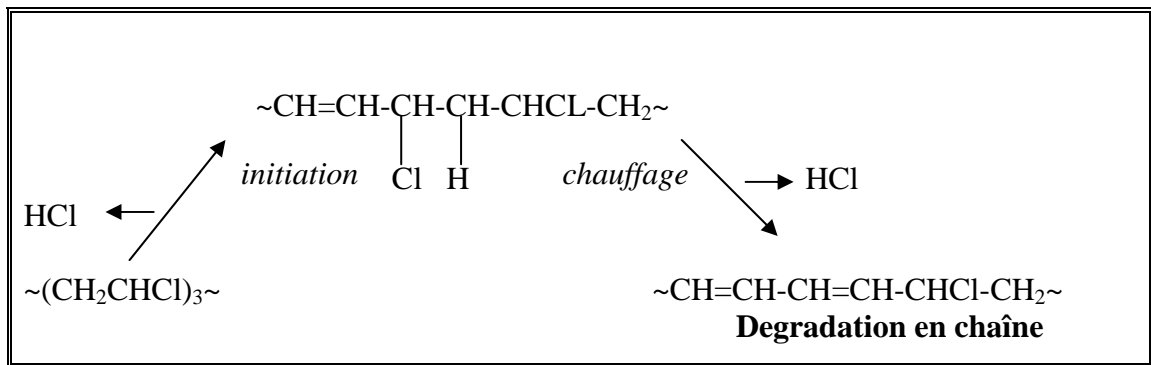


Figure III.2 : Réaction de désydrochloruration résultant de la thermodégradation du PVC.

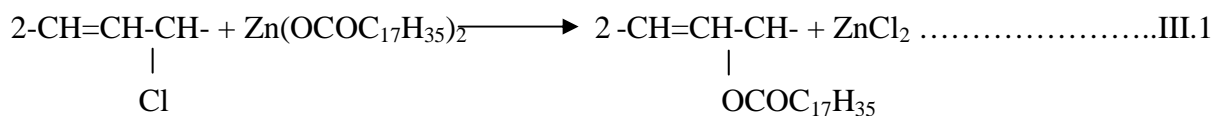
La désydrochloruration peut se propager pour donner naissance à des séquences de doubles liaisons conjuguées, responsables de la coloration, qui commence à devenir visible quand le nombre de double liaisons conjuguées formées devient égal ou supérieur à 5. Le PVC devient jaune, orange, marron, puis noir. Pour limiter ces phénomènes on doit recourir à la stabilisation [18].

La stabilisation du PVC consiste donc à :

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

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

Les stabilisants à base de stéarates de calcium et zinc sont agréés alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ d'HCl en chaîne [6,52]:

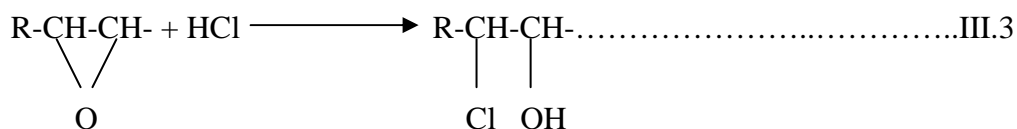


Le stéarate de calcium régénère le stéarate de zinc actif vis-à-vis de la substitution du PVC selon la réaction suivante :





Les stéarates de zinc et de calcium, en présence de l'huile de tournesol époxydée (HTE) ont présenté un excellent effet stabilisant. Cet effet de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy (réaction III.3), ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique [6,52].



#### III.4. LES APPLICATIONS DU PVC

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus divers ; la figure III.3 montre utilisation du PVC en Europe. Utilisé pour les poches à urine, les cathéters, les blisters pour médicaments, les sacs à liquides de perfusion, les gants chirurgicaux, etc, il est d'une valeur inestimable pour la santé publique. Les opérations à coeur ouvert seraient pratiquement impossibles sans le PVC: seuls les drains en PVC garantissent l'absence de flexures. Le PVC est la seule matière plastique autorisée par les pharmacopées européennes pour l'emballage du sang.

Plus de la moitié de la production européenne de PVC est destinée au secteur de la construction. Cela est dû à des qualités en matière de résistance aux intempéries. Il résiste aux agressions chimiques, à la corrosion et, par dessus tout, aux chocs et à l'usure ; généralement utilisé dans des applications durables comme les châssis de fenêtres, les canalisations d'eau, les gouttières, les tapis des pièces d'eau et des toits, les toiles de soubassements d'étangs, les membranes de toits, les revêtements de sols et comme matière isolante pour les câbles et fils électriques. Les châssis qui sont faits avec, ont une durée de vie supérieure à 40 ans et les canalisations peuvent atteindre 100 ans ; il 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 toiles de couverture étanches. Enfin, on le retrouve dans un tas d'articles de bureau, de sport et de loisir [1].

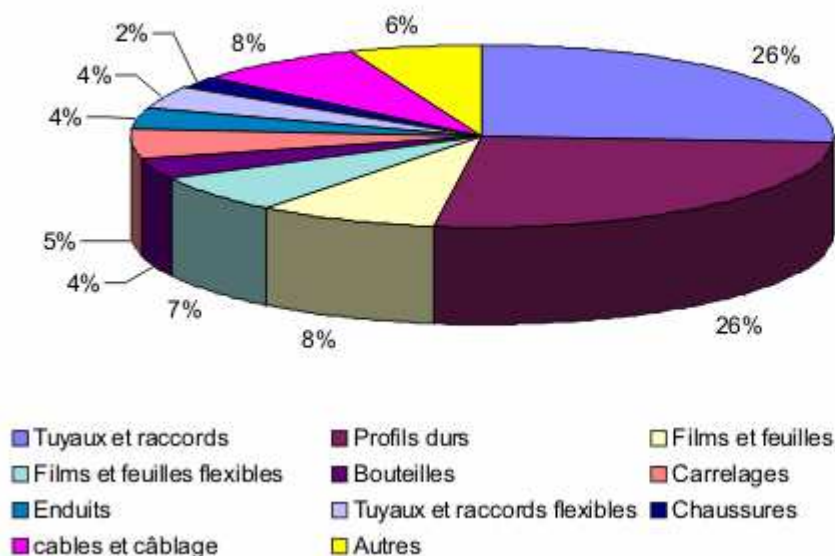


Figure III.3 -Utilisation du PVC en Europe [1].

### III.5. TOXICITE DU PVC

Parmi les produits reconnus comme cancérogènes, l'état de Californie (état à la pointe de la défense de la santé aux Etats-Unis) a établi une liste de produits connus comme causant des cancers, dans un document concernant l'eau de boisson.

On y trouve [1] :

- Le chlorure de vinyle [présent dans le PVC],

mais aussi :

- L'acétaldéhyde [présent dans les pommes et le PET],
- La Cyclosporine [médicament anti-rejet utilisé dans le cas de greffes d'organes],
- Et probablement beaucoup d'autres produits que chacun d'entre nous côtoie sans

le savoir.

L'important serait justement de savoir parmi ce que l'on côtoie, quels sont les produits dangereux et à quelles doses ils le sont.

En fait, pour le PVC, ce n'est pas le produit lui-même qui est cancérogène, mais son monomère de départ, le chlorure de vinyle (CVM).

Le chlorure de vinyle est un gaz à température ordinaire qui devient liquide à  $-14^{\circ}\text{C}$ . Ce produit a tout d'abord été utilisé comme anesthésique en chirurgie dentaire, puis il a été produit industriellement à partir de 1920. Ce n'est qu'à la fin des années 60 que l'on a soupçonné son pouvoir cancérigène, car l'on observait, chez le personnel chargé du nettoyage des autoclaves de polymérisation du PVC, des taux plus élevés d'un type de cancer très rare : l'angiosarcome du foie.

Cette découverte a entraîné tout d'abord la mise en place d'une législation concernant les conditions de travail dans les usines polymérisant le PVC, car c'est uniquement dans ces usines qu'ont été mis en évidence ces taux plus élevés de cancer du foie.

Avant les réglementations, les teneurs en chlorure de vinyle dans l'atmosphère pouvaient dépasser 300 ppm (1 ppm = 1 partie par million = 1 g par tonne).

Des études ont montré que des teneurs de 50 ppm pouvaient provoquer des cancers.

Les différentes réglementations imposent maintenant des teneurs inférieures à 1 ppm dans les atmosphères de travail.

Les réglementations se sont ensuite étendues à la teneur résiduelle en CVM dans le PVC, puis à la teneur en CVM dans les aliments.

Dans le PVC, la teneur maximale en Europe est de 1 ppm. Dans les compounds de PVC produits par DORLYL, cette teneur est inférieure à 0,05 ppm.

Dans les aliments, la teneur maximale autorisée est de 0,01 ppm en Europe, et de 0,002 ppm aux Etats-Unis. Les mesures faites sur des aliments conditionnés dans des emballages PVC faits avec des compounds DORLYL, en utilisant une méthode capable de détecter 0,0001 ppm, n'ont pas mis en évidence la présence de VCM dans les aliments en question. Les teneurs sont donc inférieures à 0,0001 ppm (0,0001 ppm représente 1 mg par 10 tonnes).

Il est difficile de taxer de laxisme les réglementations européennes et américaines, surtout dans le domaine touchant à la santé des personnes.

Quand ces législations limitent le taux de certains produits, les limites sont prises avec une marge de sécurité, malgré cela nous sommes très en dessous des limites imposées.

L'utilisation du PVC comme produit d'emballage des aliments par des groupes internationaux, universellement connus pour leur sérieux, est la meilleure preuve de leur confiance en ce matériau [1].

Ces groupes, s'ils avaient le moindre doute sur la qualité de leur emballage, ne prendraient pas le risque de continuer à l'utiliser et de ternir leur image de marque, alors que les documents concernant l'innocuité du PVC sont connus depuis plus de 20 ans [1].

### III.7. REGLEMENTATIONS

Selon la Directive **67/548/CEE**, le CVM est classé comme substance cancérigène de catégorie 1 et le HCl comme substance corrosive et irritante pour le système respiratoire [45,49].

Les directives **78/142/CEE**, **80/766/CEE** et **81/432/CEE** reprennent les limites maximales que l'on peut retrouver, ainsi que les méthodes pour les déterminer [34].

Concernant le PVC les réglementations existantes sont [53] :

- Directive **80/766/CEE** du 08/07/80 concernant la méthode pour le contrôle de la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle ;
- Directive **81/432/CEE** du 29/04/81 concernant la méthode pour le contrôle du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires ;
- La directive **84/360/CEE** relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles s'applique aux processus de production du PVC et du CVM.
- La directive **98/24/CEE** concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail.
- Directive **91/338** du 18/06/91 transposée en droit français dans le décret **94/647** du 02/07/94 limitant l'usage du cadmium à des teneurs inférieures à 0,01 % en particulier dans les plastiques pour la coloration et la stabilisation dans la plupart des applications.

### **IV.1. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales d'analyse utilisées afin de détecter la migration des additifs (la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), et la spectrométrie d'absorption atomique (SAA),) seront décrites.

### **IV.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF (ou FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure IV.1 décrit le schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [54].

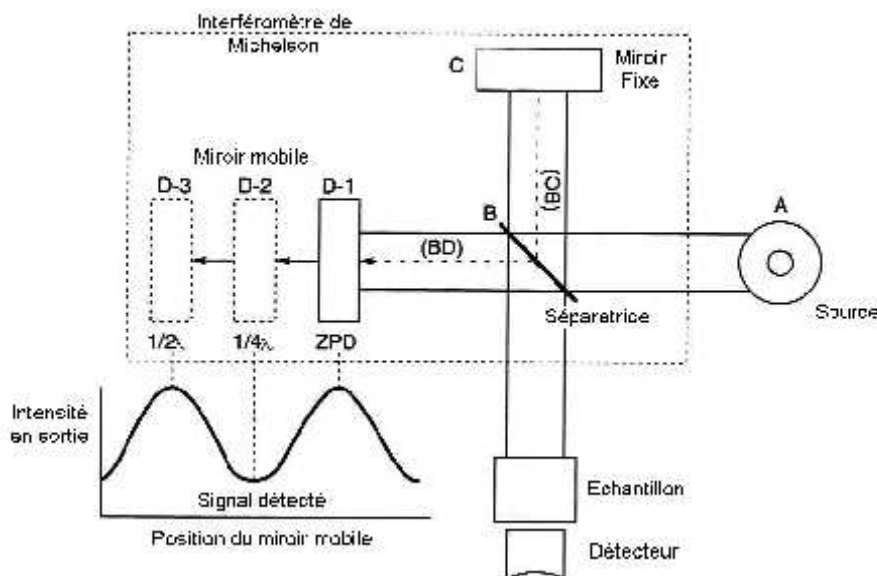


Figure IV.1 : Schéma d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier [54]

L'IRTF est une technique sensible, non destructive et nécessitant de très faibles quantités d'échantillons à analyser. Elle a été utilisée dans plusieurs travaux sur les interactions contenant – contenu [7,11,55,51].

### IV.3. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

#### IV.3. 1. PRINCIPES DE BASE

Si nous fournissons le quantum d'énergie pour passer de E<sub>0</sub>, état fondamental, à l'état excité E<sub>1</sub> au moyen d'un photon, celui-ci pourra être absorbé par l'atome si l'énergie du photon est égale à la différence entre les niveaux d'énergie E<sub>1</sub> et E<sub>0</sub> [57].

$$|E_1 - E_0| = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \dots\dots\dots(IV.1)$$

- Avec h : constante de Planck (6,626 0755.10<sup>-34</sup> J.s),
- ν : fréquence de l'onde lumineuse (s<sup>-1</sup>),
- c : vitesse de la lumière dans le vide (3.108 m.s<sup>-1</sup>),
- λ : longueur d'onde (m).

La spectroscopie d'absorption atomique est basée sur ce principe, et sur le fait que la majorité des atomes restent à l'état fondamental. Des atomes libres sous forme de vapeur

## Chapitre IV DESCRIPTION DES METHODES D'ANALYSES QUALITATIVES DE LA MIGRATION

monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser.

L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser [58] :

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = K.C.l \quad (\text{loi de Beer-Lambert}) \dots\dots\dots(\text{IV.2})$$

- Avec  $I_0$  : intensité de la lumière incidente,
- $I$  : intensité de la lumière transmise,
- $K$  : coefficient qui définit la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ),
- $C$  : concentration ( $\text{mol.l}^{-1}$ ),
- $l$  : épaisseur d'absorption (cm) .

### IV.3. 2. SCHEMA GENERAL D'UNE INSTALLATION

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (fig IV.2) [60].

Il comprend trois parties principales [57]:

- le brûleur-pulvérisateur, qui sert à porter l'élément à doser à l'état de vapeur monoatomique,
- la lampe à cathode creuse, de même nature que l'élément à doser, émet le spectre de raies de cet élément,
- le système optique et le détecteur.

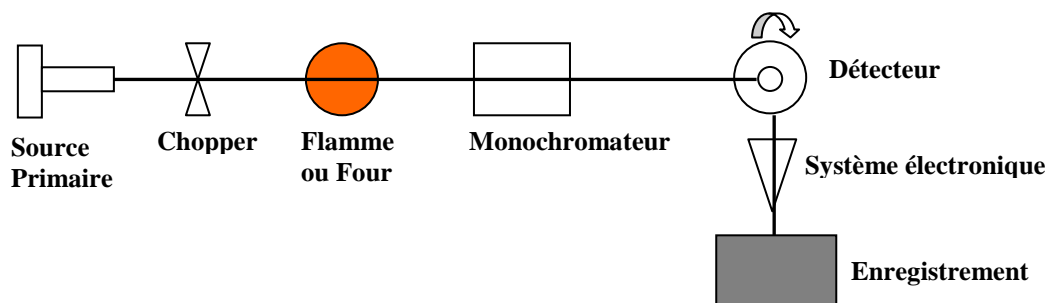


Figure IV.2 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique

## V.1. PRODUITS UTILISES

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

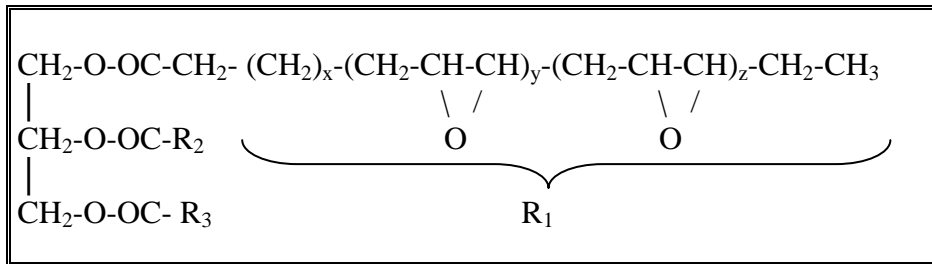
**Tableau V.1** – Produits utilisés

Produit	Nature	Nom commercial et Fournisseur	Aspect
PVC	Poly chlorure de vinyle	400 M → ENIP SKIKDA (ALGERIE)	Poudre blanche
Lubrifiant	Acide stéarique	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Ecailles blanches
Stabilisant thermique	Complexe de Calcium et Zinc	—	Ecailles blanches
Stabilisant thermique	Huile de tournesol époxydée	Université de Sétif (Algérie)	Liquide jaune clair
Stabilisant thermique	Huile de Soja époxydée	AKDINIZ KIMYA (TURQUIE)	Liquide jaune clair
Plastifiant	Di-octyle-Phatalate	SGP (Tunisie)	Liquide huileux limpide

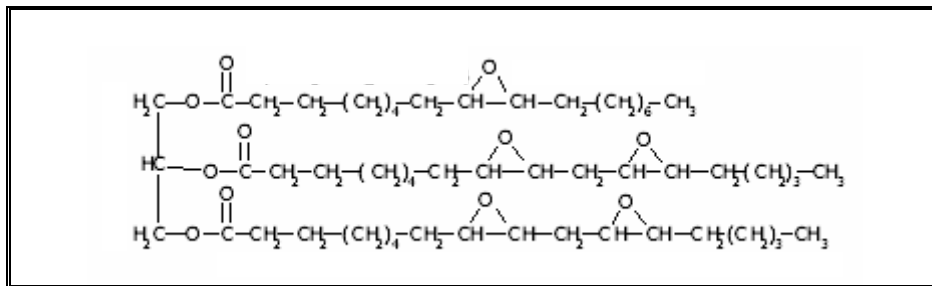
L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (0.0) est de 5,6% pour l'HTE [5,54], tandis que celui de l'HSE est de 6 %.



Les formules semi-développées de l'huile de tournesol époxydée et de l'huile de soja époxydée sont respectivement les suivantes :



Dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  sont des chaînes d'acides gras insaturées qui peuvent être identiques ou différentes de  $R_1$  du point de vue du nombre de groupements époxy présents.



**V.2. FORMULATIONS REALISEES ET PREPARATION**

Deux films souples ont été réalisés selon les proportions indiquées dans le tableau V.2. La résine et les additifs sont introduits dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à 180°C, tournant en sens inverse pendant 5 minutes. L'épaisseur du film obtenu est d'environ (0,40 ± 0,01) mm.

Tableau V.2 - Proportions des additifs pour 100g de PVC.

Produits	Composition
PVC	100
DOP	40
HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE OU HUILE DE SOJA EPOXYDEE	10
COMPLEXE DE ZINC ET DE CALCIUM	2
ACIDE STEARIQUE	1

### V.3. MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION

Une fois le film souple obtenu, il a été procédé à la découpe des pastilles destinées à subir les essais de migration.

Ces pastilles ont une épaisseur de  $(0,40 \pm 0,10)$  mm, un diamètre de  $(18 \pm 0,01)$  mm et leur masse moyenne est de  $(1,0000 \pm 0,3000)$  g. Elles ont été découpées à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure V.1.

Ce moule a été réalisé dans l'atelier de mécanique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

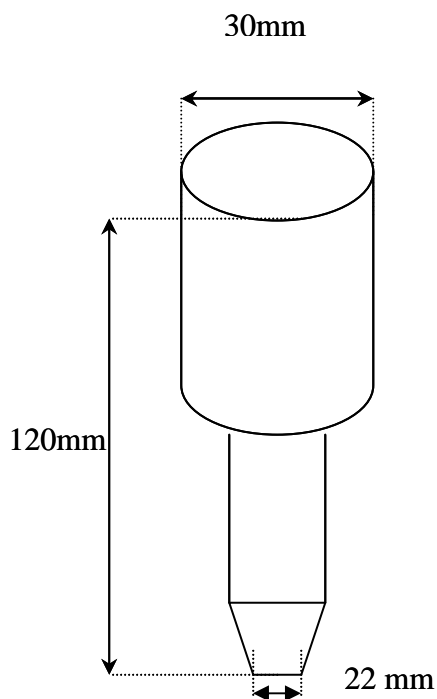
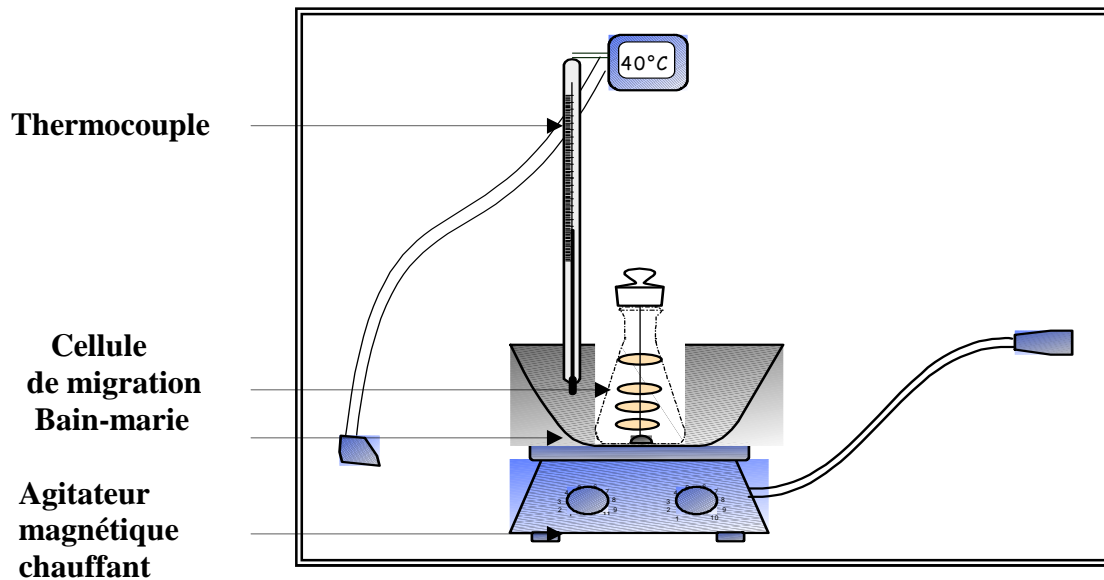


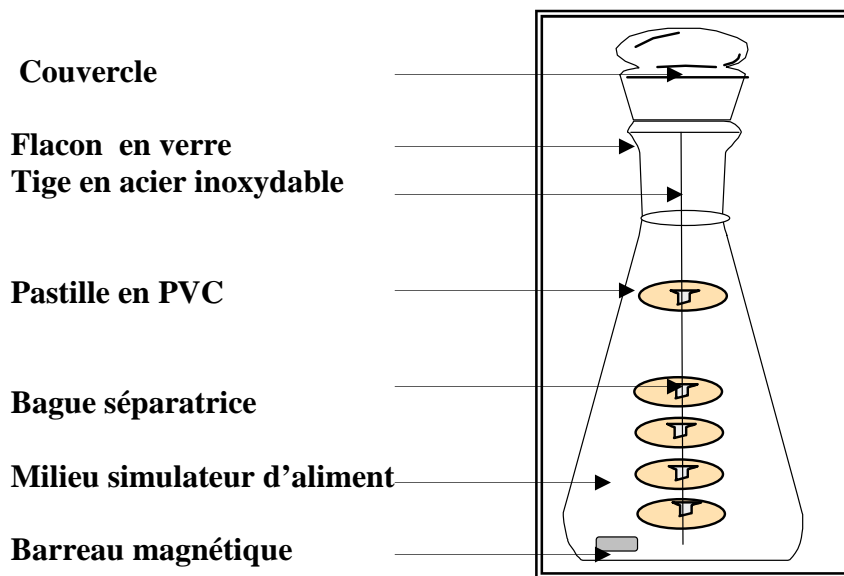
Figure V.1 – Moule utilisé pour la découpe des pastilles

Quatre essais de migration avec agitation ont été effectués. Pour cela, 12 pastilles de PVC stabilisées à l'HTE ou à l'HSE sont immergées dans 120 ml de milieu simulateur d'aliments : l'iso-octane, ou l'huile d'olive brute à la température de 40°C.

Les figures V.2 et V.3 représentent, respectivement, l'installation expérimentale et la cellule de migration.



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



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

La cellule de migration est un flacon de capacité 150 ml à fermeture hermétique, immergée dans le bain-marie. Les 12 pastilles immergées dans le liquide simulateur sont séparées les unes des autres par des bagues en verre, l'ensemble est inséré dans une tige

d'acier inoxydable. Un prélèvement d'une pastille de PVC et de 10 ml de milieu simulateur est effectué chaque jour. La pastille est pesée avant et après chaque prélèvement à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision 0,0001g.

#### **V.4. APPAREILLAGES ET METHODE D'ANALYSE DU PHENOMENE DE MIGRATION**

##### **V.4.1. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER**

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

###### **V.4.1.1. MATERIEL UTILISE**

Le spectromètre utilisé est de marque SCHIMADZU 8400-S relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution :  $10 \text{ cm}^{-1}$  ;
- Nombre de scans : 10 ;
- Domaine de fréquence :  $\left\{ \begin{array}{l} (4000 - 400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique du DRIFT.} \\ (4000 - 650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique HATR.} \end{array} \right.$

###### **V.4.1.2. MODE OPERATOIRE**

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 réfléchi d'une manière diffuse et collectée. Ainsi, l'énergie est focalisée sur l'échantillon où elle est réfléchi 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 supérieur d'un cristal transparent ZnSe (indice de réfraction relatif élevé), parallélépipédique dont l'épaisseur est soigneusement choisie par le constructeur et. 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 est dissoute dans 5ml de tétrahydrofuranne (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 afin d'obtenir spectre correspondant à cet échantillon.

#### **V.4.2. LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)**

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

##### **V.4.2. 1. MATERIEL UTILISE**

- Le spectromètre utilisé est de marque SHIMADZU.
- La préparation des solutions mères et filles a nécessité l'utilisation de fioles de 10,25 et 200 ml.

##### **V.4.2. 2. MODE OPERATOIRE**

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

- Peser 0,2 g de pastille de PVC ;
- Découper la pesée dans un creuset et la mettre dans le four à calcination à 900<sup>0</sup>C pendant 2 heures;
- Retirer l'échantillon du four et le laisser refroidir dans un bain de sable ;
- Ajouter 1 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 5N ;
- Mettre le contenu du creuset dans une fiole et ajuster avec de l'eau distillée 10 ml.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide de solutions diluées de sels chlorés (CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>). Pour chaque élément dosé, on a utilisé une lampe à cathode creuse appropriée. Les courbes d'étalonnage sont données en annexe.

### **VI.1. INTRODUCTION**

Dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact du PVC avec les milieux simulateurs d'aliments, l'évolution du taux de variation de masse des

pastilles  $\left( \frac{m_t - m_0}{m_0} \right)$  en fonction du temps de contact en heures a été suivie, avec :

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

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

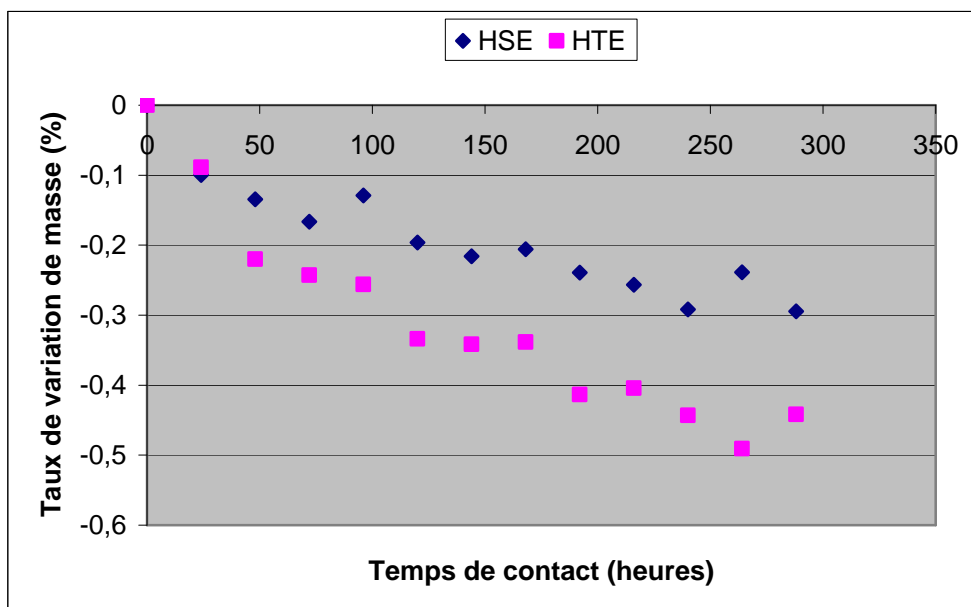
La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement, son augmentation signifie un gain de masse ou pénétration du milieu simulateur.

### **VI.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU STABILISANT THERMIQUE**

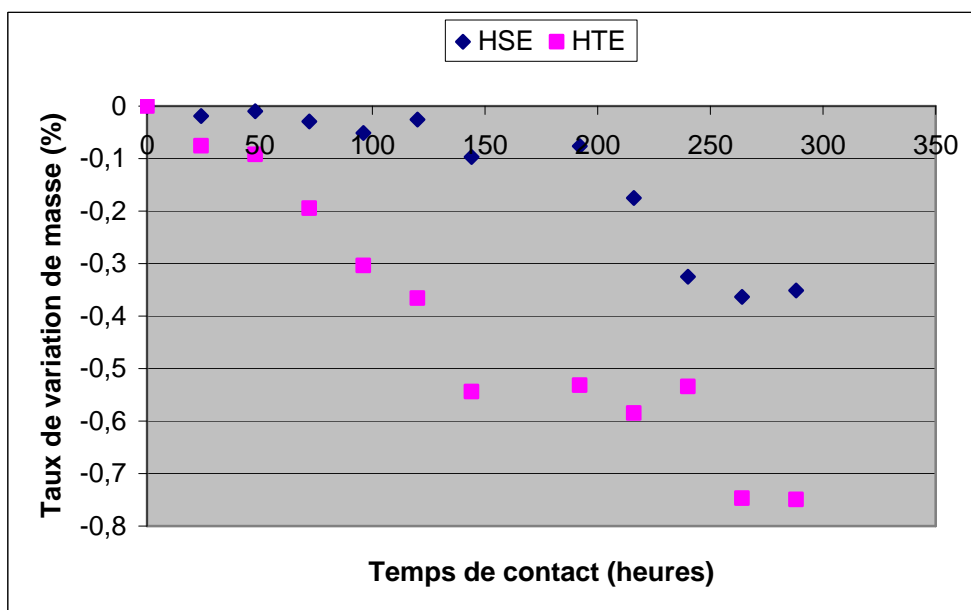
Dans les Figures VI.1. et VI.2. qui représentent l'influence de la nature du stabilisant thermique sur le taux de variation de masse des éprouvettes avec agitation pendant 12 jours, on peut observer que l'allure de toutes les courbes est décroissante, ce qui indique que le phénomène de migration a eu lieu. On notera que pour les deux milieux simulateurs : l'huile d'olive brute et l'iso-octane, la migration est plus importante pour les pastilles stabilisées à l'HTE que pour les pastilles stabilisées à l'HSE.

Cette différence pourrait s'expliquer par le taux d'époxydation de l'HSE (6%) qui est supérieur à celui de l'HTE (5,6%), ce qui induirait un encombrement stérique plus important qui aurait pour effet de réduire le phénomène de migration.

Par ailleurs, l'allure des courbes obtenues indique que le processus cinétique de migration se déroule en trois étapes : rapide, lente puis tend vers un palier.



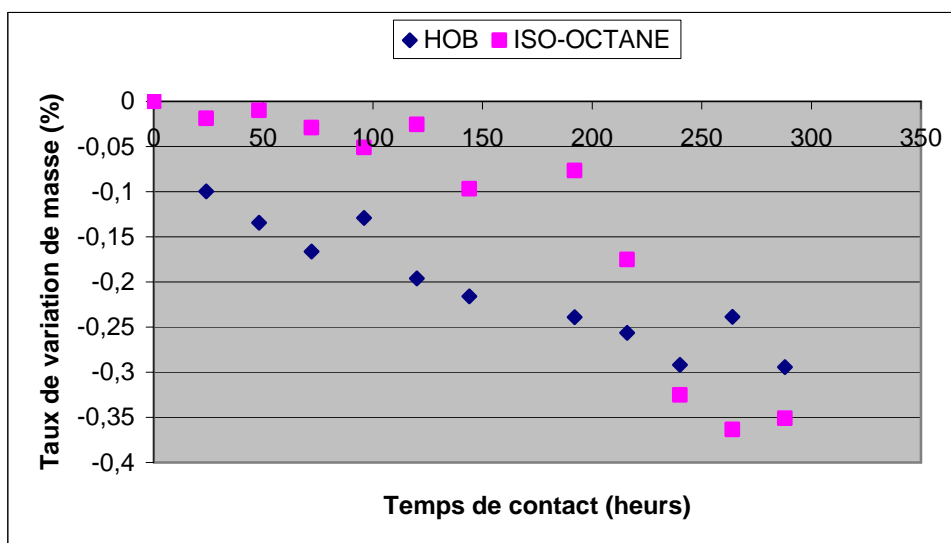
**Figure VI.1** – Effet de la nature du stabilisant thermique sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40<sup>0</sup>C et l’huile d’olive brute comme milieu simulateur.



**Figure VI.2** – Effet de la nature du stabilisant thermique sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40<sup>0</sup>C et l’iso-octane comme milieu simulateur.

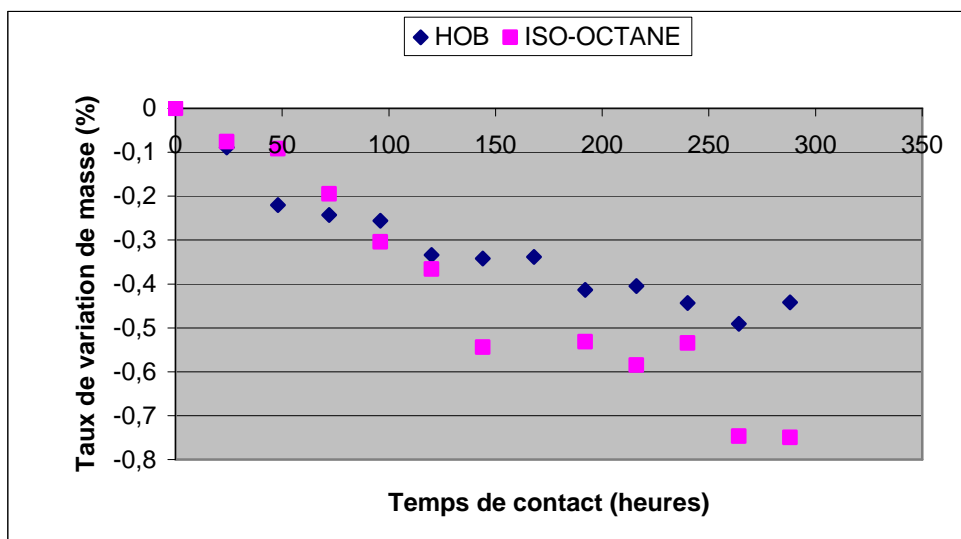
**VI.3. INFLUENCE DE LA NATURE DU MILIEU SIMULATEUR**

Les figures VI.3 et VI.4 illustrent l'influence du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes stabilisées, respectivement, à l'huile de soja époxydée et à l'huile de tournesol époxydée avec agitation pendant 12 jours. Nous remarquons, en premier lieu, qu'il y a eu diminution de la masse des pastilles, ce qui indique le phénomène de migration et confirme la sensibilité du PVC plastifié aux solvants [33,46,47,51]. En second lieu nous constatons que pour les deux formulations considérées le comportement est différent vis-à-vis du milieu simulateur. Ainsi, les pastilles stabilisées à l'HTE donnent plus de migration dans l'iso-octane que dans l'huile d'olive brute, alors que les pastilles stabilisées à l'HSE donnent plus de migration dans l'huile d'olive brute que dans l'iso-octane.



**Figure VI.3** – Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40<sup>0</sup>C et l'huile de soja époxydée comme stabilisant thermique.





**Figure VI.4** – Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées avec 40% de DOP, avec agitation à 40°C et l’huile de tournesol époxydée comme stabilisant thermique.

#### VI.4. ESTIMATION DES TAUX DE MIGRATIONS GLOBALES

Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation du taux de migration globale a été effectuée ; les résultats, sont présentés dans le tableau VI.1. Il en ressort que toutes les valeurs de migrations globales déterminées sont inférieures à 10 mg/dm<sup>2</sup>, ce qui veut dire que la migration n’a pas affecté la qualité des simulateurs (aliments) utilisés.

**Tableau VI.1** – les taux de migrations globales en mg/dm<sup>2</sup>.

Formulation stabilisée par HTE		Formulation stabilisée par HSE	
Iso-octane	Huile d’olive brute	Iso-octane	Huile d’olive brute
1,19	0,55	0,34	0,52

De plus, les migrations globales sont similaires dans l’huile d’olive brute alors que dans le cas de l’iso-octane, la formulation stabilisée à l’HTE a présenté une migration globale environ trois fois supérieure.

**VI.5. CONCLUSION**

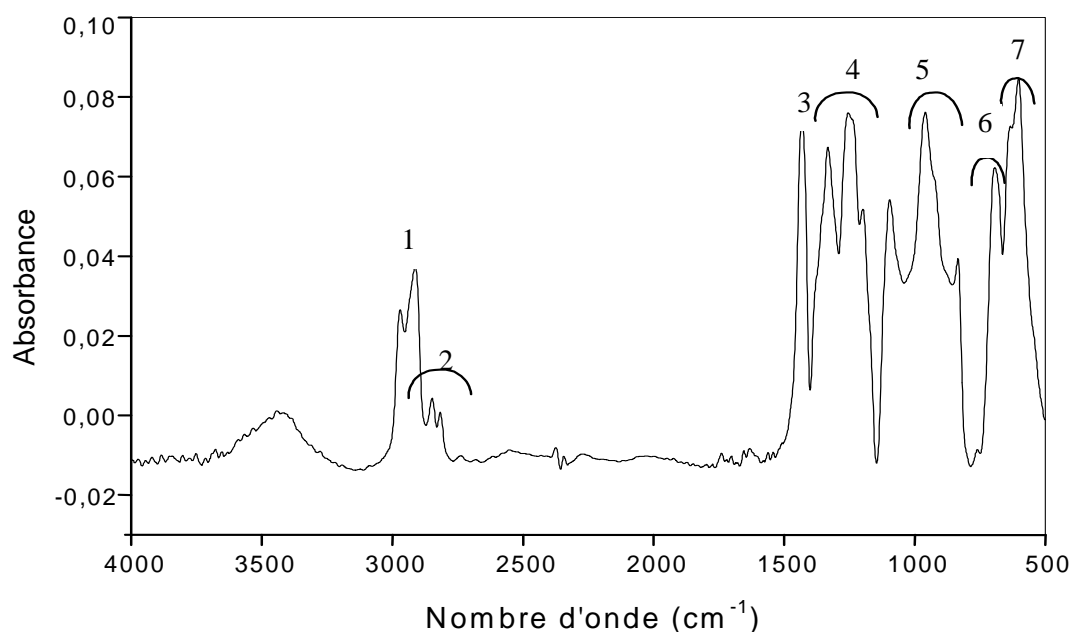
Pour cette étude préliminaire basée sur le taux de variation de masse, nous pouvons conclure ce qui suit:

- La perte de poids des pastilles en PVC veut dire que c'est le phénomène de migration qui s'est produit et non pas le phénomène de pénétration.
- La migration la plus importante est constatée pour le cas des pastilles stabilisées à l'huile de tournesol époxydée.
- Les taux de migrations globales estimés sont inférieurs à la limite exigée de  $10 \text{ mg/dm}^2$  de surface.

**VII.1.CARACTERISATION DES PRODUITS UTILISES**

**VII.1.1. SPECTRE INFRAROUGE DU POLYCHLORURE DE VINYLE**

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



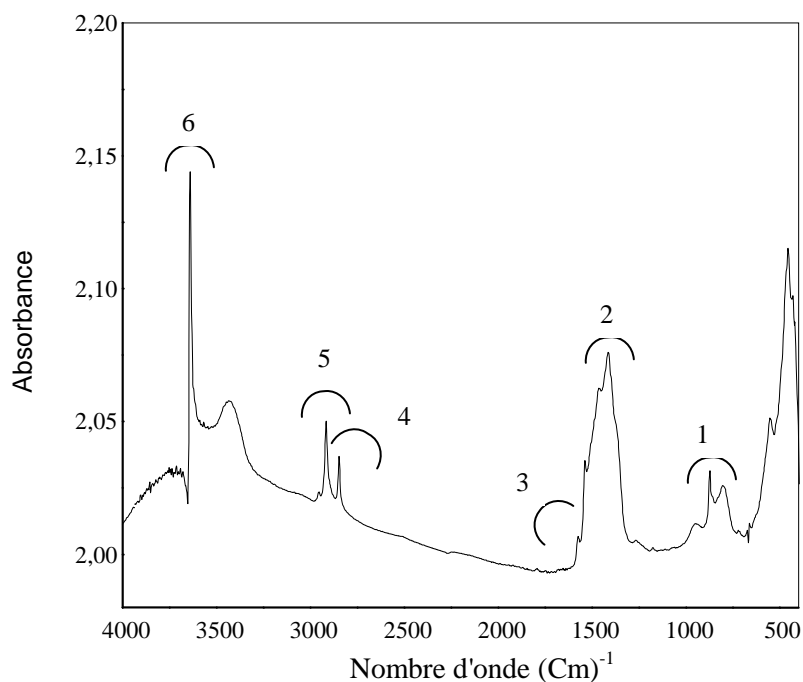
**Figure VII.1** – Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC ).

**Tableau VII.1** – Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Mode de vibration et attribution
1	2970	Elongation des – CH -
2	2935 - 2850	Elongation des CH2
3	1430	Déformation des CH2
4	1350 - 1297	Déformation des CH2
5	1260 - 1200	Déformation des C-H
6	970 - 830	Déformation des CH2
7	770 - 540	Elongation des C – Cl

**VII.1.2. SPECTRE INFRAROUGE DU COMPLEXE DE ZINC ET DE  
CALCIUM**

La figure VII.2 représente le spectre infrarouge du complexe zinc-calcium 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 VII.2 [61,63].



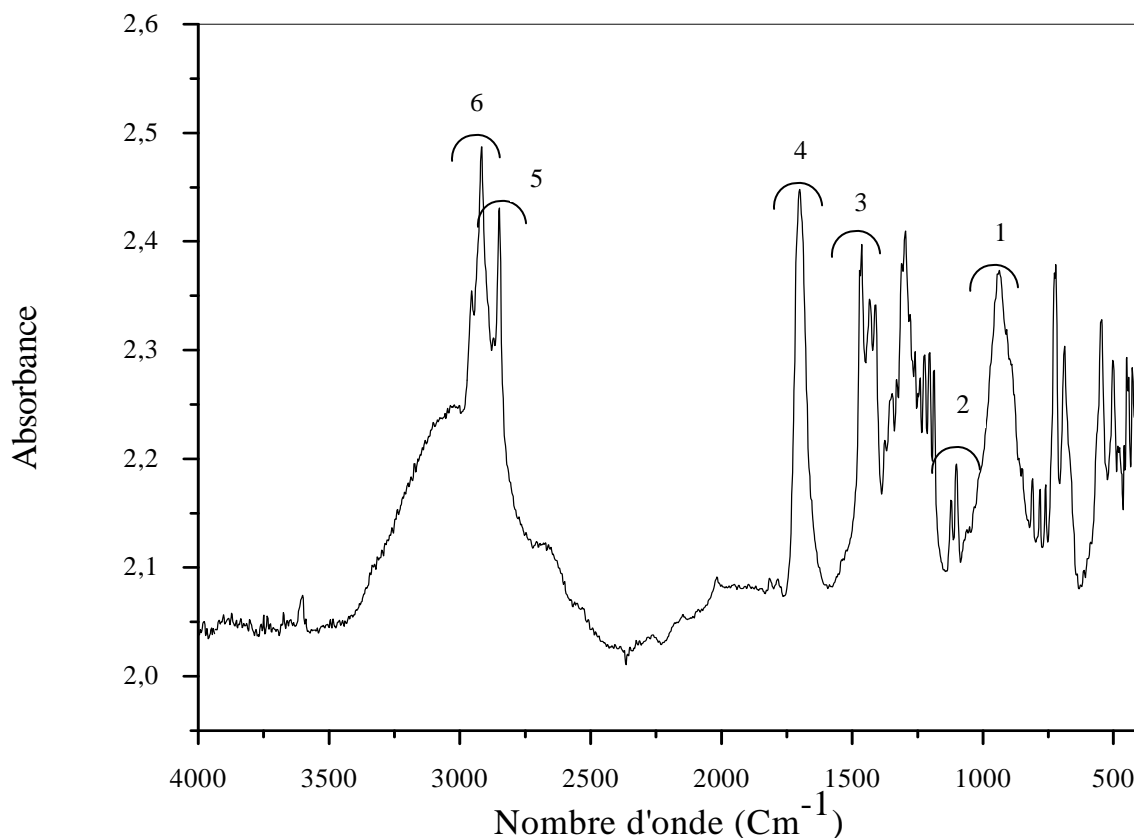
**Figure VII.2** – Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

**Tableau VII.2** – Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe de zinc et de calcium.

N <sup>o</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	874,06	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3
2	1414,87	-C-O saturé
3	1538,08	Vibration de déformation de COO (ester)
4	2847,93	O-CH <sub>2</sub>
5	2916,5	Vibration d'élongation de -C-H
6	3640,71	Vibration d'élongation de O-H

**VII.1.3. SPECTRE INFRAROUGE DE LA STEARINE**

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VII.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 résumées dans le tableau VII.3.



**Figure VII.3** – Spectre infrarouge de l'acide stéarique

**Tableau VII.3** – Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [61,62].

N <sup>0</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	937,02	Vibration de déformation de O-H
2	1291,2	-C-O ; -CH <sub>2</sub> -
3	1463,5	Vibration de déformation de (C-O ; O-H)
4	1701,7	Vibration d'élongation de C = O (dimères saturés)
5	2849,12	Vibration d'élongation de -C-H
6	2916,81	Vibration d'élongation de O-H (dimère)

VII.1.4. SPECTRE INFRAROUGE DE L'HUILE DE TOURNESOL  
EPOXYDEE

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VII.4 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du stabilisant thermique (HTE) utilisé dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau VII.4 [63].

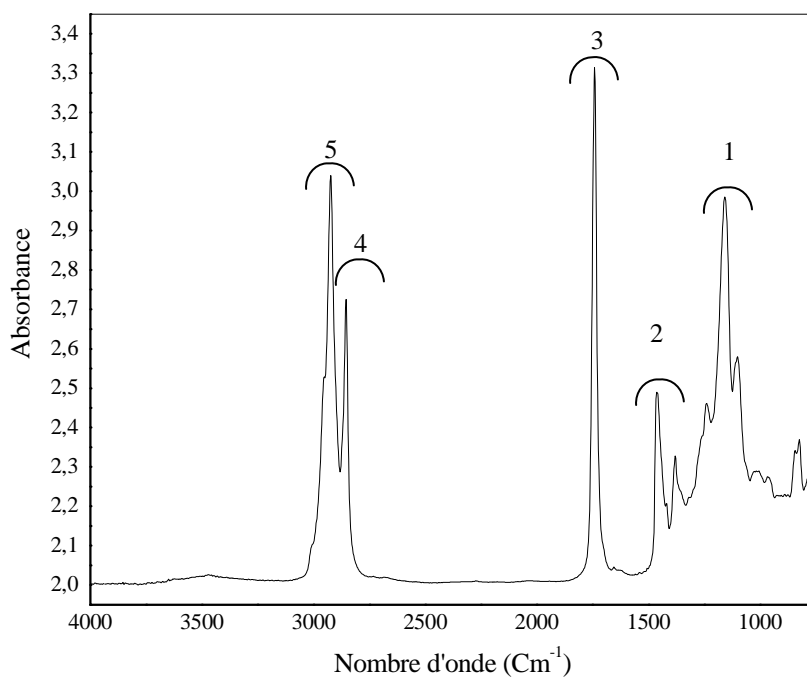


Figure VII.4 – Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée

Tableau VII.4 – Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol  
époxydée [63].

N <sup>0</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	1156,58	C-O (ester)
2	1462,48	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>
3	1741,49	C = O (ester insaturé)
4	2853,94	Vibration d'élongation de C-H
5	2923,04	Vibration d'élongation de C-H

VII.1.5. SPECTRE INFRAROUGE DE L’HUILE DE SOJA EPOXYDEE

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VII.5 permet d’identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du stabilisant thermique (HSE) utilisé dans cette étude et que nous avons résumées dans le tableau VII.5 [64].

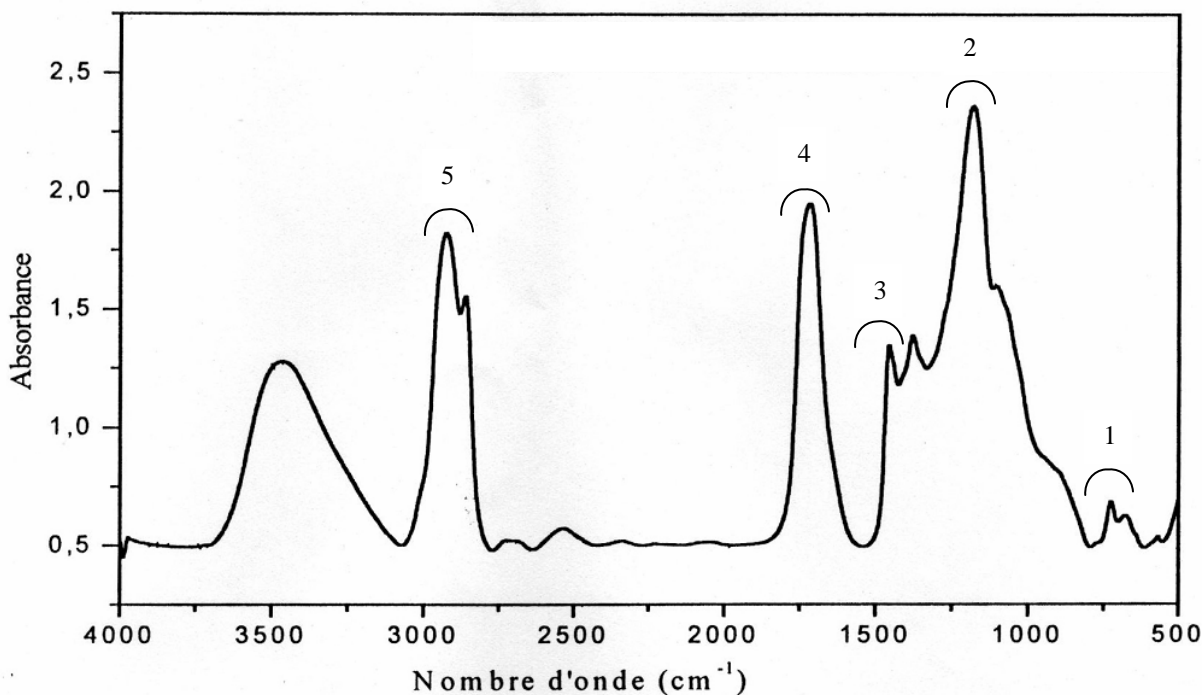


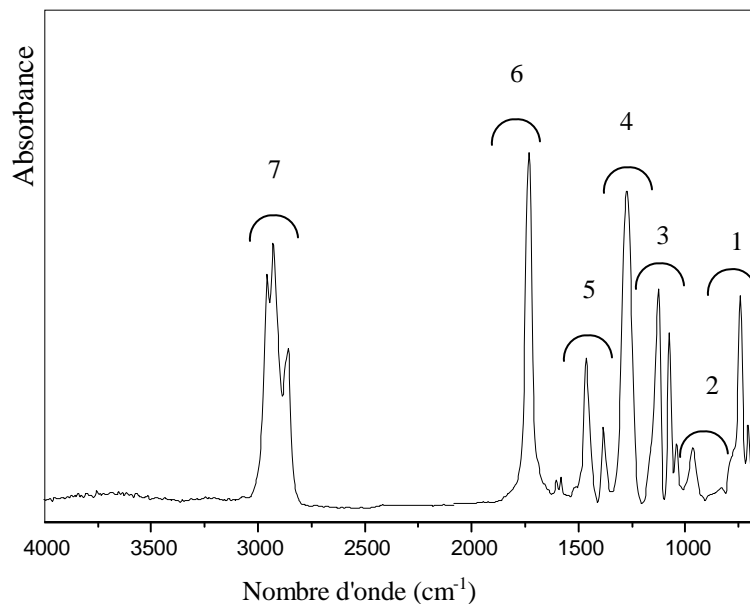
Figure VII.5 – Spectre infrarouge de l’huile de soja époxydée

Tableau VII.5 – Groupements fonctionnels caractéristiques de l’huile de soja époxydée[64].

N <sup>0</sup>	Nombre d’onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	724	Vibration de déformation CH <sub>2</sub>
2	1159	Vibration d’élargation C-O ester
3	1458	Vibration de déformation CH <sub>2</sub>
4	1743	Vibration d’élargation C = O
5	2926,2855	Vibration d’élargation CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH <sub>1</sub>

**VII.1.6. SPECTRE INFRAROUGE DU PLASTIFIANT**

La figure VII.6 représente le spectre infrarouge du plastifiant (di-octyl-phatalate:DOP) et le tableau VII.6 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [61,62].



**Figure VII.6** – Spectre infrarouge du di-octyl-phatalate(DOP).

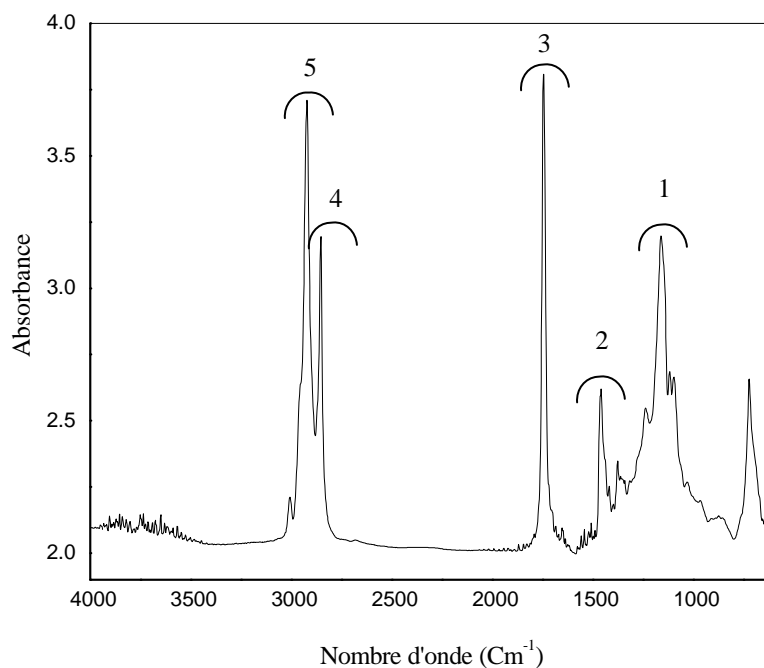
**Tableau VII.6** – Groupements fonctionnels caractéristiques du DOP [61,62].

N <sup>0</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	741	Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> n>4, -CH=CH-(cis)
2	962	Vibration de déformation CH=CH <sub>2</sub>
3	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
6	1729	Vibration C=O
7	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H



**VII.1.7. SPECTRE INFRAROUGE DE L’HUILE D’OLIVE BRUTE**

La figure VII.7 représente le spectre infrarouge de l’huile d’olive brute utilisée comme milieu simulateur et le tableau VII.7 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [63].



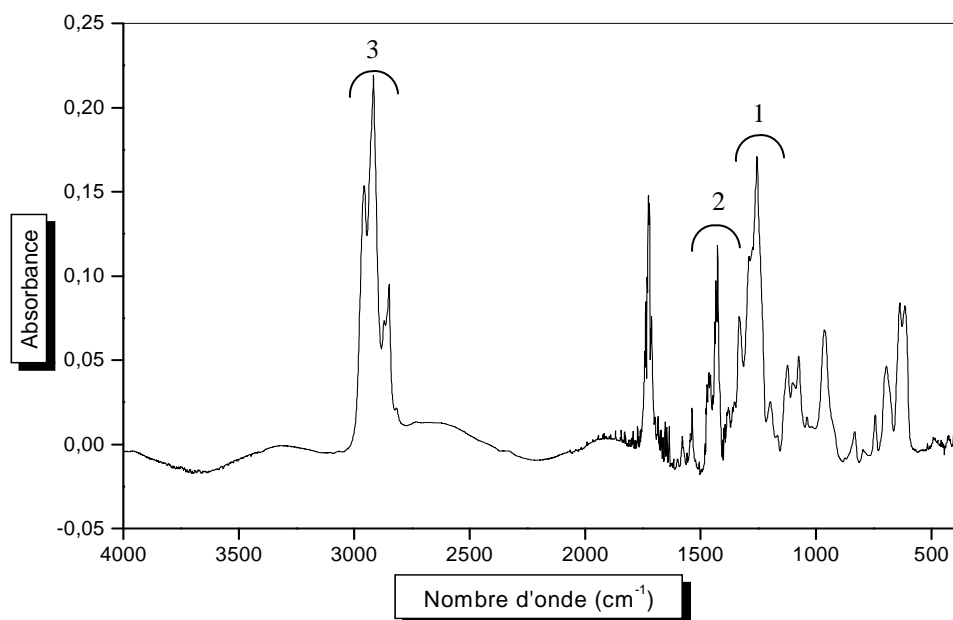
**Figure VII.7** – Spectre infrarouge l’huile d’olive brute.

**Tableau VII.7** – Groupements fonctionnels caractéristiques de l’huile d’olive brute.

N <sup>0</sup>	Nombre d’onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	1159,5	C-O (ester secondaire)
2	1456,2	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>
3	1744,3	C = O (ester insaturé)
4	2853,04	Vibration d’élongation de C-H
5	2921,07	Vibration d’élongation de C-H

**VII.1.8. SPECTRE INFRAROUGE DE L'ISO-OCTANE**

La figure VII.8 représente le spectre infrarouge de l'iso-octane utilisé comme milieu simulateur et le tableau VII.8 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier.



**Figure VII.8** – Spectre infrarouge l'iso-octane.

**Tableau VII.8** – Groupements fonctionnels caractéristiques de l'iso-octane.

N <sup>0</sup>	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment caractéristique
1	1299	-CH2 chaîne aliphatique
2	1460	Vibration de déformation de C-H(CH3)
3	2926-2860	Vibration d'élongation de C-H(CH3)

**VII.2. CARACTERISATION PRELIMINAIRE DES FILMS DE PVC AVANT CONTACT AVEC LE MILIEU SIMULATEUR**

Le tableau VII.9 donne les bandes dues aux additifs détectées dans les deux spectres (le spectre de la pastilles témoin stabilisée à l'HSE, et le spectre de la pastille témoin stabilisée à l'HTE), et absentes dans celui du PVC seul en les attribuant à chaque additif présent.

**Tableau VII.9** – Bandes des additifs présents distinctes dans le PVC stabilisé à l’HSE et à l’HTE.

N <sup>0</sup>	Nombre d’onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique	Additifs
1	1126	C = O (ester)	DOP
2	1159	C-O (ester)	HTE, HSE
3	1461	CH <sub>2</sub>	DOP, HTE, HSE, complexe Ca,Zn, l’acide stéarique
4	1738	C = O (ester)	HTE, HSE, DOP

### **VII.3. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION SPECIFIQUE A PARTIR DES PASTILLES AYANT ETE EN CONTACT AVEC LES MILIEUX SIMULATEURS LIQUIDES**

Sachant que la bande à 1432 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC [60], nous allons faire 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 1 jour, 5 jours, 9 jours, 12 jours :

A 1738/A 1432 : migration de l’HTE, HSE et du DOP

A 1461/A 1432 : migration du DOP, HTE, HSE, complexe Ca,Zn et l’acide stéarique

A 1159/ A 1432 : migration de l’HTE et l’HSE

A 1126/A 1432 : migration du plastifiant DOP

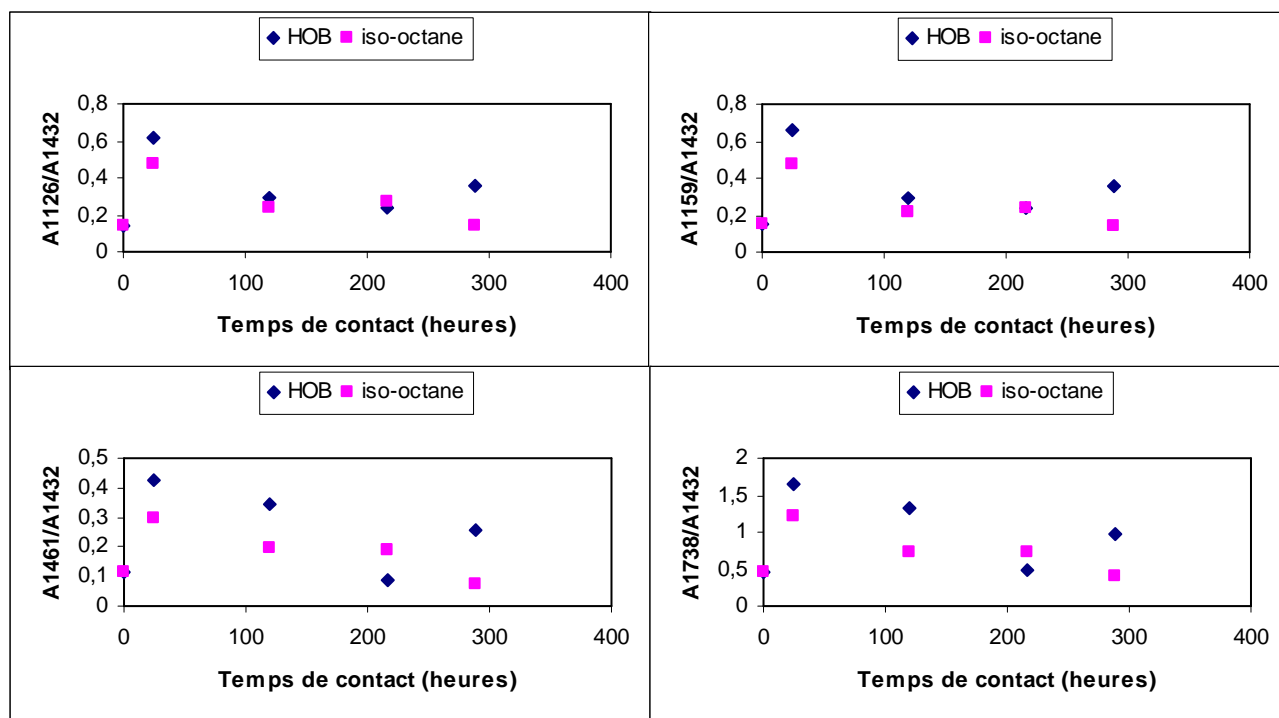
Les figures VII.9 et VII.10 illustrent les variations des rapports d’absorbances des formulations considérées en fonction du temps de contact lors des essais de migration dans les deux milieux simulateurs. En d’autres mots, elles illustrent l’influence du milieu simulateur sur le phénomène de migration.

Nous pouvons constater que toutes les courbes ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique la migration des additifs (le DOP, l’HTE, l’HSE, le complexe Ca,Zn et l’acide stéarique) dans les deux milieux simulateurs considérés et confirme les résultats obtenus lors de l’étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes.

## Chapitre VII ETUE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Les figures VII.11 et VII.12 illustrent, respectivement, les variations des rapports d'absorbances des formulations considérées dans l'HOB et l'iso-octane. En d'autres mots, elles illustrent l'influence de la nature de l'huile époxydée sur le phénomène de migration. Dans le cas de la figure VII.11, il peut être noté que les rapports d'absorbances sont très proches, mises à part quelques fluctuations, ce qui laisse supposer que l'HTE et l'HSE se comportent de la même façon dans l'HOB.

Par contre pour la figure VII.12, les rapports d'absorbances sont plus intenses pour l'HSE que pour l'HTE, ce qui montre l'influence du milieu simulateur.



**Figure VII.9** – La variation des rapports d'absorbances dans le cas des pastilles stabilisées à l'HSE ayant été en contact avec l'HOB et l'iso-octane.

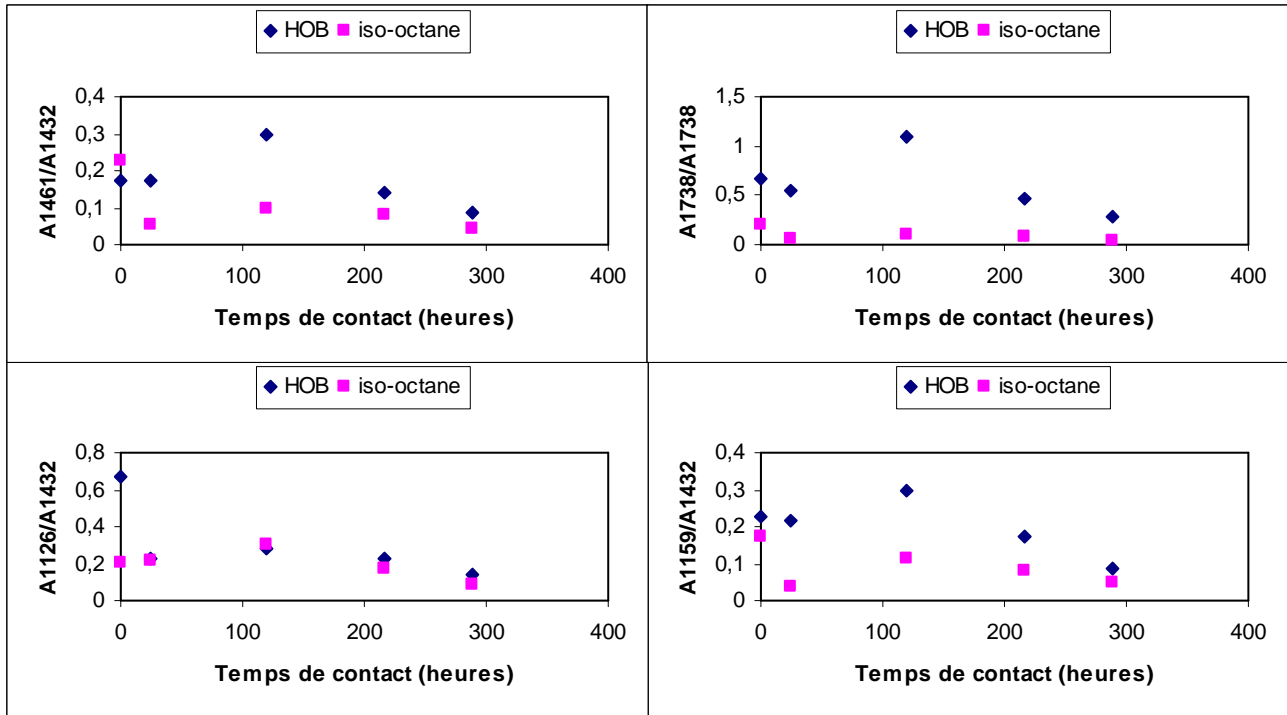


Figure VII.10 – La variation des rapports d’absorbances dans le cas des pastilles stabilisées à l’HTE ayant été en contact avec l’HOB et l’iso-octane.

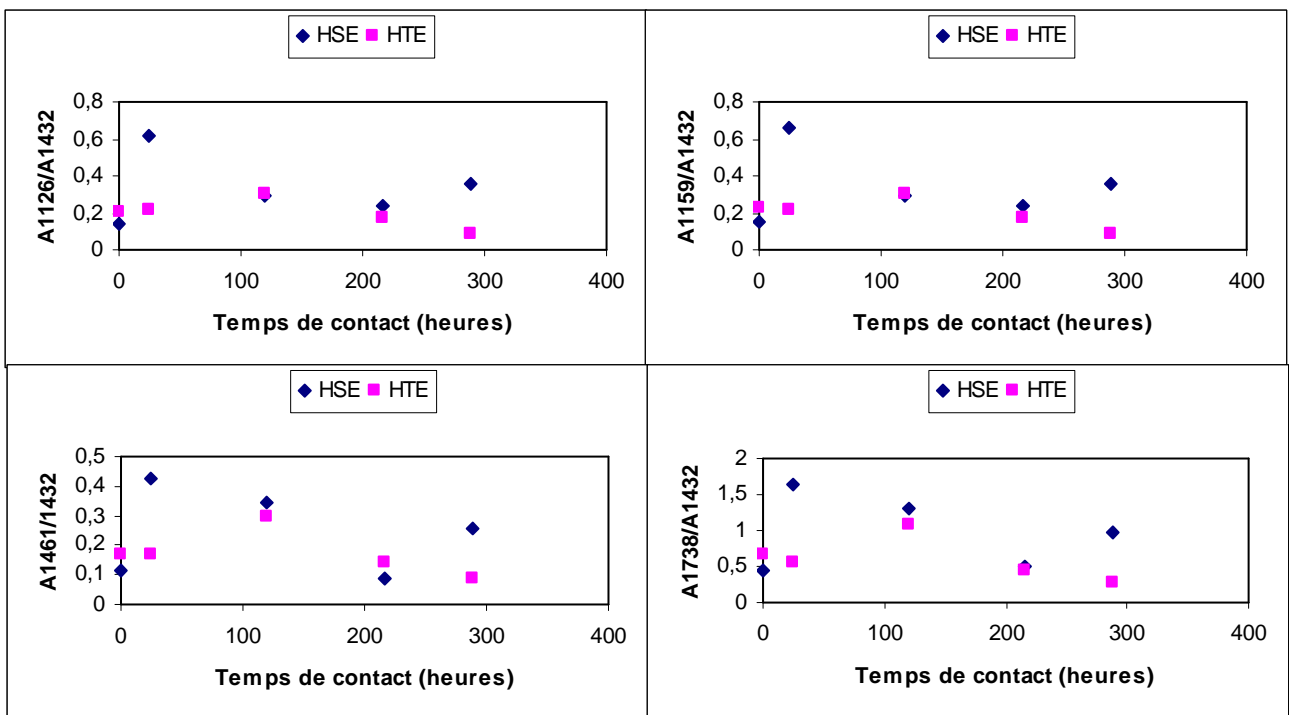
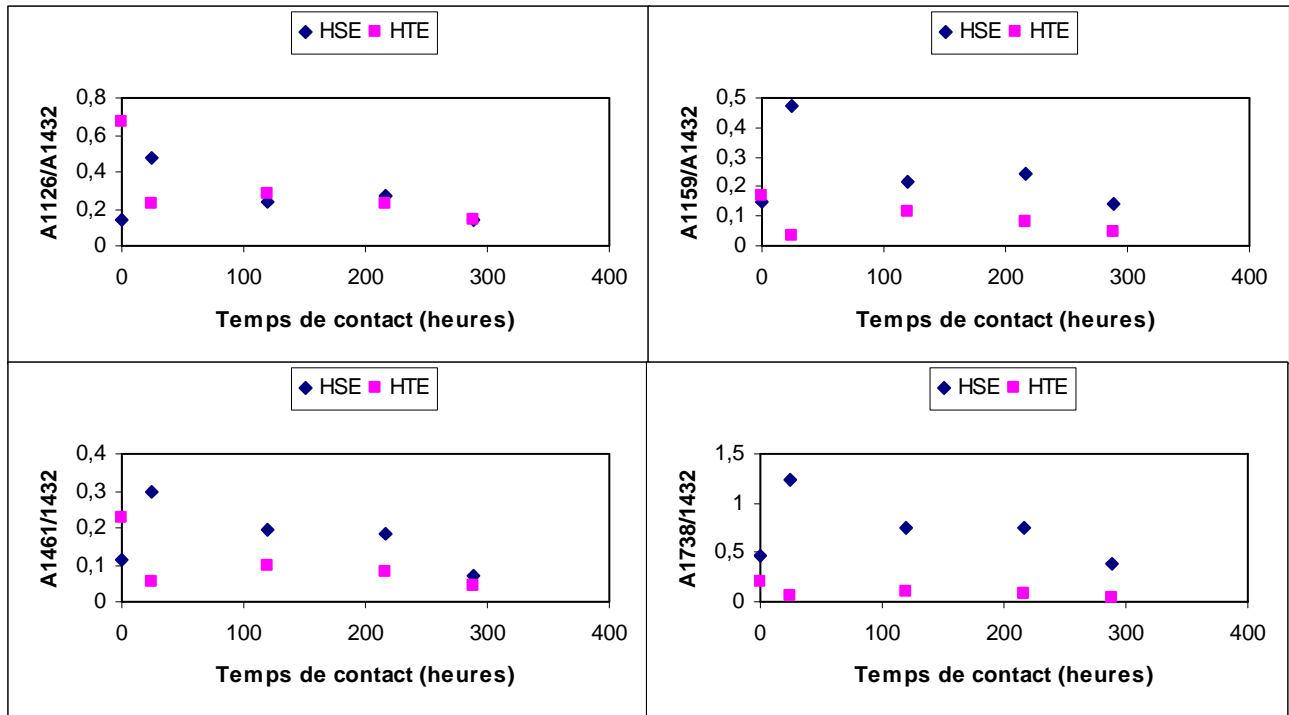


Figure VII.11 – Effet de l’huile époxydée sur les rapports d’absorbances après contact des éprouvettes avec l’HOB comme milieu simulateur.



**Figure VII.12** – Effet de l’huile époxydée sur les rapports d’absorbances après contact des éprouvettes avec l’iso-octane comme milieu simulateur.

#### VII.4. CONCLUSION

Globalement les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge, malgré les fluctuations liées au bruit de fond, ont montré la migration des additifs présents dans les pastilles étudiées, et cela, dans les deux milieux simulateurs considérés.

Ainsi, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l’étude de la variation de masse des éprouvettes en PVC.

### **VIII.1. INTRODUCTION**

Cette étude est effectuée afin de déterminer les teneurs en métaux dans les liquides simulateurs du 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup>, 9<sup>ème</sup>, 12<sup>ème</sup> jour.

Les éléments dosés sont : le calcium [Ca], le magnésium [Mg], et le zinc [Zn].

### **VIII.2. DETERMINATION DE LA TENEUR EN METAUX DES MILIEUX SIMULATEURS ET DES ADDITIFS**

Les teneurs des métaux détectés dans les milieux simulateurs, avec les essais de migration, et dans les additifs, sont regroupés sur la base d'anciens travaux [8,9,10], dans le tableau VIII.1.

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

<b>Les teneurs en [mg/l]</b>	<b>[Ca]</b>	<b>[Mg]</b>	<b>[Zn]</b>
<b>Huile d'olive brute (HTB)</b>	11,73	ND	ND
<b>Iso-octane</b>	ND	ND	ND
<b>Acide stéarique</b>	ND	1,52	4,00
<b>Di-Octyl-Phthalate (DOP)</b>	ND	ND	ND
<b>Huile de tournesol époxydée (HTE)</b>	7,88	30,00	5,17
<b>Complexe de calcium et de zinc</b>	7,67	ND	14,79

ND : non détecté

Dans ce tableau, il ressort que l'huile de tournesol époxydée contient du Ca, du Mg, et du Zn.

L'huile d'olive brute contient du Ca alors que l'iso-octane ne contient aucun métal.

On remarque l'absence de ces métaux dans le cas du plastifiant.

Quant aux autres additifs, on remarque l'absence du Mg dans le complexe de calcium et de zinc, et la présence de ce dernier et du Zn dans le lubrifiant (l'acide stéarique).

**VIII.3. DETERMINATION DE LA TENEUR EN METAUX DANS LES PASTILLES DE PVC LORS DES ESSAIS DE MIGRATION A 40°C PENDANT 12 JOURS**

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les différents échantillons de PVC, prélevés au bout du 1<sup>er</sup>, 5<sup>ème</sup>, 9<sup>ème</sup>, 12<sup>ème</sup> jour des essais de migration à 40°C avec agitation.

**VIII.3.1. CAS DES ECHANTILLONS STABILISES À L'HTE**

**VIII.3.1.1. CAS DE L'HUILE D'OLIVE BRUTE (HOB)**

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.2.

**Tableau VIII.2** – Eléments détectés dans les pastilles en PVC ayant été en contact avec l'HOB, avec agitation à 40°C.

	<b>Teneurs en mg/l</b>		
<b>Temps (jours)</b>	<b>[Ca]</b>	<b>[Mg]</b>	<b>[Zn]</b>
<b>0</b>	19,80	28,72	403,40
<b>1</b>	18,47	15,31	261,88
<b>5</b>	15,01	26,39	189,86
<b>9</b>	13,81	25,84	111,60
<b>12</b>	10,83	22,79	53,57

Les résultats du tableau VIII.2 permettent de faire les observations suivantes :

-Tous les éléments métalliques qui ont été détectés dans les échantillons témoins, ont été détectés aussi dans les échantillons qui ont subi les tests de migration ;

-Les concentrations en zinc sont les plus importantes, suivies des concentrations en magnésium, et enfin les teneurs en calcium qui sont les plus faibles.

-La concentration des éléments métalliques varie d'une façon décroissante au cours du temps ce qui confirme le phénomène de migration ;

**VIII.3.1.2. CAS DE L'ISO-OCTANE**

Le tableau VIII.3 regroupe les teneurs des métaux détectés dans les pastilles en PVC en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.



## Chapitre VIII ETUDE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

**Tableau VII.3** – Eléments détectés dans les pastilles en PVC ayant été en contact avec l'iso-octane, avec agitation à 40°C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l		
	[Ca]	[Mg]	[Zn]
0	19,80	28,72	403,40
1	15,75	26,23	344,60
5	12,18	23,71	320,02
9	9,37	21,08	202,98
12	7,72	20,11	196,43

D'après le tableau VIII.3, on peut constater que tous les éléments métalliques détectés dans les échantillons témoins ont aussi été retrouvés dans les échantillons qui ont subi les tests de migration. De plus, toutes les concentrations diminuent en fonction du temps de contact, ce qui confirme le phénomène de migration des additifs.

La comparaison des résultats des tableaux VIII.2 et VIII.3 permet de noter que, mis à part le zinc, les teneurs en métaux mesurées dans l'iso-octane sont plus petites que celles mesurées dans l'HOB, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur sur le phénomène de migration.

### VIII.3.2. CAS DES ECHANTILLONS STABILISES À L'HSE

#### VIII.3.2.1. CAS DE L'HUILE D'OLIVE BRUTE (HOB)

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII.4.

## Chapitre VIII ETUDE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

**Tableau VIII.4** – Eléments détectés dans les pastilles en PVC ayant été en contact avec l'HOB, avec agitation à 40°C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l		
	[Ca]	[Mg]	[Zn]
0	19,80	28,72	403,40
1	10,84	20,65	329,86
5	10,19	20,60	319,77
9	—	19,55	—
12	9,75	15,43	153,40

Les mêmes observations faites concernant la variation de teneurs au cours du temps dans le cas de l'HTE sont valables aussi dans le cas de l'HSE.

Une comparaison entre le tableau VIII.2 et VIII.4 nous mène à dire que, les teneurs en Zn résiduel sont plus élevées pour les pastilles stabilisées à l'HSE par rapport à celles stabilisées à l'HTE, ce qui correspond à une plus faible migration. En revanche, les teneurs résiduelles en Mg et Ca sont plus petites dans le cas des pastilles stabilisées à l'HSE par rapport à celles stabilisées l'HTE, ce qui correspond à une migration plus importante des additifs les contenant.

### VIII.3.2.2. CAS DE L'ISO-OCTANE

Le tableau VIII.5 regroupe les teneurs des métaux détectés dans l'iso-octane en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation.

**Tableau VIII.5** – Eléments détectés dans les pastilles de PVC ayant été en contact avec l'iso-octane, avec agitation à 40°C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l		
	[Ca]	[Mg]	[Zn]
0	19,80	28,72	403,40
1	10,33	24,59	366,82
5	9,11	23,82	365,23
9	7,59	23,61	337,37
12	6,37	15,56	217,22

Il en ressort une diminution des teneurs en Zn, Mg et Ca en fonction du temps de contact, ce qui confirme la migration des additifs . Par ailleurs, la comparaison des tableaux VIII.3 et VIII.5 fait ressortir les mêmes observations déjà relevées dans le cas de la comparaison des tableaux VIII.2 et VIII.4.

#### **VIII.4. CONCLUSION**

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la migration des additifs a eu bien lieu et cela dans le cas des deux formulations considérées et des deux milieux simulateurs utilisés. Ainsi, les résultats de la SAA viennent confirmer ceux obtenus par la variation de masse et l'IRTF.

## CONCLUSION GENERALE

---

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

Notre travail s'est fait en deux parties : l'étude de la migration par la mise en contact des éprouvettes de PVC avec les milieux simulateurs d'aliments, et la détection des additifs qui ont migré à l'aide de méthodes physiques d'analyse appropriées.

En ce qui concerne l'étude de la migration, nous avons réalisé des essais avec agitation pendant 12 jours, à 40°C, en utilisant comme stabilisant thermique l'HTE et l'HSE, et l'HOB et l'iso-octane comme milieux simulateurs gras.

Au cours de cette étude nous avons mis en évidence le phénomène qui a eu lieu et qui est la migration des additifs présents. Les taux de migrations ont été calculés. Ils sont au dessous de la limite réglementaire qui est de 10mg/dm<sup>2</sup>.

Les techniques physiques d'analyses utilisées sont les suivantes: la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), qui a détecté les espèces migrantes entrant dans les formulations considérées, ensuite la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) qui a permis de déterminer les teneurs en métaux dans les milieux simulateurs et qui a confirmé les additifs migrés.

Au bout de cette étude, nous pouvons conclure que les formulations à base d'HTE sont alimentaires et se comportent de la même façon que les formulations à base d'HSE :les migrations globales, les rapports d'absorbance et les teneurs en métaux (Ca,Zn, et Mg) sont du même ordre de grandeur, d'une façon globale.

Comme perspectives il serait intéressant de pouvoir étudier le phénomène de migration par l'utilisation d'autres méthodes plus sensibles pour l'étude quantitative telles que la chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

## REERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[1] : Les matières plastiques, Livre Blanc du Chlore, capture par mémo web à partir de : <http://www.belgochlor.be/fr/H306.htm>.

[2] : A.M.Riquet, « **Emballages alimentaires et sécurité du consommateur** », capture par mémo web à partir de : <http://www.caducée.net> / dossier spécialisés / INRA / emb – alim. ASP.

[3]: J.C.Lhuguenot, « **La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires** », Ind.Alim.Agr., numéro 4,PP 189 – 190, Avril (1996).

[4]: G.Bureau, « **La neutralité des emballages alimentaires: Les évolutions réglementaires** », Ind.Alim.Agr., N<sup>0</sup>4, p170, Avril (1996).

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

[6]: M.T.Benaniba, N.Belhaneche – Bensamra & G.Gelbard, « **Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of PVC** », Deg.& Stab., N<sup>0</sup> 74, pp 501 – 505, (2001).

[7]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, A.Hellal, « **Etude des interactions entre le PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée et des milieux simulateurs d'aliment** », AJOT, International Publication, A/15, N<sup>0</sup>1, p116, (2002).

[8]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, « **FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid PVC** », Eur.Polym.J., N<sup>0</sup>41, p707, (2005).

[9]: M.O.Boussoum, « **Etude d'interaction contenant-contenu dans le cas de PVC stabilisé par HTE** », mémoire de projet de fin d'études, ENP, (2003).

[10]: M.AYDI, « **Choix d'un milieu Simulateur Pour l'Etude de la Migration Spécifique** », mémoire de projet de fin d'études, ENP, (2005).

[11] : D.Atek, « **Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée** », mémoire de magister, ENP, (2002).

[12] : M.Reyne, « **Les plastiques : polymères, transformations et applications** », édition HERMES, Paris, (1991).

[13] :C.Bohatier & V.Vernat – Rossi, « **Caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile** », IND. ALIM. AGR., N<sup>0</sup>3, pp 849 – 852, Novembre (1995).

[14]: J.burke, « **Le polychlorure de vinyle** », capture par mémo web à partir de : <http://www.ulb.ac.be> / esp / istsm / cours cdb / plastique cdp.htm, New York, (1996).

[15] : P.Camus « **Contrôle qualité des emballages** », IND. ALIM. AGR., pp 203 – 205, Avril (1996).

## REERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [16] : M.Reyne, « **Polymères, transformation et application** », Edition Heres, Paris, (1991).
- [17] : L.Carette, « **Adjuvants des plastiques, antistatiques, lubrifiants, antichoc** », Techniques de l'ingénieur, A 3236, pp 1 – 8, (1992).
- [18] : M.Reyne, « **L'utilisation industrielle des plastiques** », Edition de l'usine nouvelle, Paris, (1982).
- [19] : L.Carette, « **Adjuvants des plastiques, stabilisants** », Techniques de l'ingénieur, A 3232, pp1 – 22, (1992).
- [20] : J.Bost, « **Les matières plastiques : chimie et application** », Tom 1, TECH & DOC., Paris, (1982).
- [21] : G.Bureau & J.L.Multon, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, (1989) .
- [22] : P.Camus, « **Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires** », IND. ALIM. AGR, N<sup>o</sup>4, pp 191 – 194, Avril, (1996).
- [23] : F.Lox, B.Pascal, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, pp 87 – 102, (1983).
- [24] : V.Ducruet, A – M.Riquet, A. Feigenbaum, « **Les liquides simulants les contact d'aliments gras avec des emballages alimentaires ; Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras** », Conférence Présentée aux Journées Chevreul AFECG, Etude & Recherche, (1992).
- [25] : R.Derrache, « **La sécurité alimentaire et la réglementation européenne** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, pp 577 – 589, (1986).
- [26] : Y.Delaunay, « **Sécurité des aliments et emballages** », Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, F 1320, (1999).
- [27] : Décret exécutif N<sup>o</sup> 91 – 04 du 19 janvier 1991 (RADP) relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux.
- [28] : J.C.Lhuguenot, « **La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires** », IND. ALIM. AGR, pp 189 – 190, Avril, (1996).
- [29] : F.Lox, « **Echange entre le produit alimentaire et son emballage : migration** », TECH & DOC., Paris, (1989).
- [30] : Norme internationale ISO 175 – 1981 (F), plastiques – détermination de l'action des agents chimiques liquides y compris l'eau.
- [31] : Projet de recherche N<sup>o</sup> AE 19705 intitulé « **Epoxydation de l'huile de tournesol et application** », Premiers Programmes Nationaux de Recherche ; (1998 – 2001).

## REERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

[33] : C.Oriol, « **Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle** », thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon, (1997).

[34]: D.Vloeberghs, M.Wittebolle, J.P.Clement, W.Baeyens, L.Goeyens, « **Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire** », Sci. & Emb., Pack News 155, Février (2004).

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

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

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

[38]: J.L.Audic, D.Reyx, J.C.Brosse, F.P.Epaillard, « **Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages alimentaires à base du PVC** », Ann. Fals.Exp.Chim, N°951, p201, France, juin (2000).

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

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

[41] : J.Bost, « **Les matières plastiques : chimie et application** », Tome 1, TECH & DOC., Paris (1982).

[42] : P.Carpentier, R.Dinition, « **Archives des maladies professionnelles du travail et de la sécurité sociale** », vol 46, N° 7 – 8, pp 256 – 264, (1992).

[43] : C.Dubosclard, F.Champs, M.Dernat, J.P.Leca, A.Rémy, C.Salin, « Le PVC Données techniques », capture par mémo web à partir de :[http://www.chlorochemicals.arkemagroup.com / content/b5/si5/B5\\_5\\_2.pdf](http://www.chlorochemicals.arkemagroup.com/content/b5/si5/B5_5_2.pdf)

[44]: M.Carrega, « **Les matériaux polymères: Matériaux industriels** », Edition DUNOD, Paris, (2000).

[45]: B.Rousseau, J.Cambou, C.Lloret, « **Infos Pôle Santé: Produits chimiques / PVC** », France Nature Environnement, N°8, Paris, décembre (2000).

[46]: J.Gossot, « **Les matières plastiques : Fabrication et technologie** », Edition DUNOD, N°4, Paris (1979).

[47]: J.P.Trotignon, M.Piperaud, J.Verdu, A.D.Zynski, « **Précis des matières plastiques** », AFNOR, Edition 2, p19, Paris (1984).

## REERNCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [48]: G.Chrétien, D.Hatat, « **Initiation aux plastiques et aux composites** », Info-plast. Tec.& Doc., Paris (1990).
- [49]: Problèmes environnementaux du PVC, commission des communautés européennes, livre vert, Bruxelles, (2000).
- [50]: S.Etienne, D.Laurent, « **Introduction à la physique des polymères** », Edition DUNOD, Science sup, Paris (2002).
- [51]: S.Ouahmed, « **Etude de l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de la migration spécifique** », mémoire de magister, EMP, Alger (2001).
- [52]: M.T.Benaniba, « **Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique de PVC** », thèse de doctorat d'état, université de Sétif, (2003).
- [53]: R.Guillet, C.Klein, L.Parrot, « **Le PVC en Questions** », Groupe de Travail PVC, Quest. PVC, Paris, Janvier (1998).
- [54]: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Biophy Research, capture par mémo web à partir de : <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>.
- [55]: C.Zeddami, « **Etude de la migration spécifique des constituants des emballages de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments** », Thèse de Magister, ENP, Alger, (2001).
- [57]: J. Vandegans, A-M. de Kersabiec, M. Hoenig, « **Traité Analyse et Caractérisation** », Techniques de l'ingénieur, Art. P2 825, Vol. PA, 2 825-1 – 2 825-27, Mars (1997).
- [58]: E. Metcalfe, « **Atomic Absorption and Emission Spectroscopy Analytical Chemistry by Open Learning** », Ed. John Wiley & Sons, England, (1991).
- [59]: R. D. Beaty, J. D. Kerber, « **Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry** », The Perkin Elmer Corporation, Norwalk, (1993).
- [60]: S.Krimm, V.L.Flot, J.J.Shipman & A.R.Barens, « **Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs** », J.Polym.Sci : Part A, Vol 1, PP 2621-2650 (1997).
- [61]: A.Feigenbaum, J.M.Vergnaud, « **Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire** », Ind.Alim.Agr, N°4, pp 195-197, Avril (1996).
- [62]: F.Gady, « **Les réglementations relatives à l'emballage** », capture par mémo web à partir de : [http://www.univ-reims.fr/URF/fr/doc/ch1\\_regle.htm](http://www.univ-reims.fr/URF/fr/doc/ch1_regle.htm), (2002).
- [63]: M.D.Guillén, N.Cabo, « **Infrared spectroscopy in study of edible oils and fats** », J.Sci. Food Agric. 0022-5142, (1997).
- [64]: Modification et photopolymérisation des huiles végétales, capture par mémo web à partir de : <http://tel.ccsd.cnrs.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5b%20Partie%20II.pdf>.



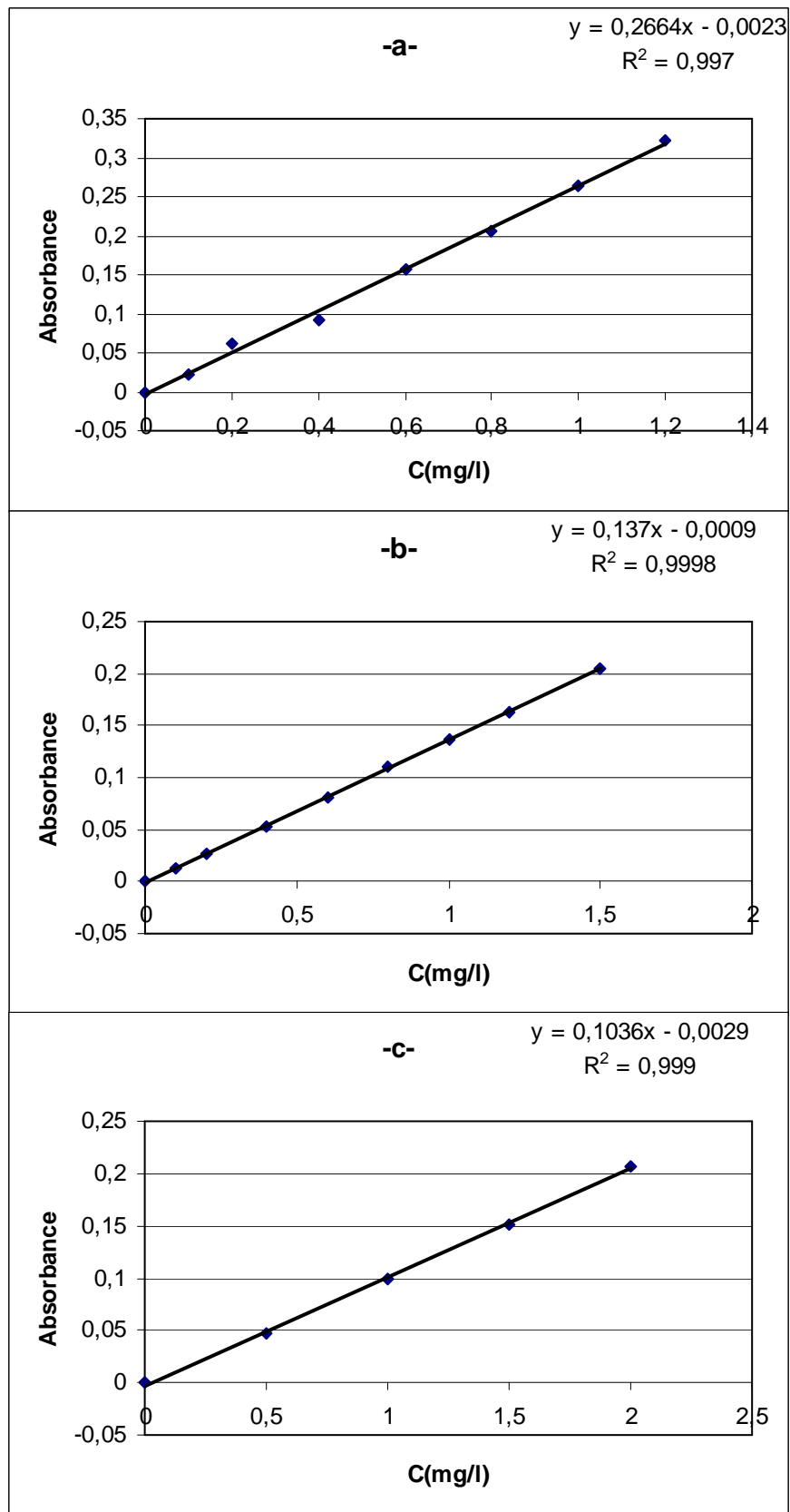


Figure A.1 – Courbes d'étalonnage du Mg(a), du Zn(b), du Ca(c).

## Annexe 2

---

**Tableau A.2** – Tableau du taux de variation de masse des éprouvettes en PVC souple, ayant été mis en contact avec l'huile d'olive brute et l'iso-octane, avec agitation, à 40<sup>0</sup> en fonction du temps en jours.

Temps de contact (jours)	Huile d'olive brute (HOB)		Iso-octane	
	Huile de soja époxydée	Huile de tournesol époxydée	Huile de soja époxydée	Huile de tournesol époxydée
1	-9,97	-8,89	-1,88	-7,59
2	-13,44	-22,02	-0,98	-9,19
3	-16,64	-24,28	-2,92	-19,45
4	-12,90	-25,60	-5,10	-30,39
5	-19,61	-33,37	-2,55	-36,60
6	-21,58	-34,18	-9,67	-54,38
7	-20,57	-33,83	-43,59	-11,53
8	-23,91	-41,36	-7,65	-53,15
9	-25,66	-40,44	-17,52	-58,50
10	-29,20	-44,33	-32,50	-53,42
11	-23,86	-49,06	-36,33	-74,71
12	-29,44	-44,19	-35,10	-74,94

## Résumé :

Dans ce travail, l'alimentarité d'une formulation à base de polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE), qui est un nouveau produit, est comparée à celle du même type de formulation contenant l'huile de soja époxydée (HSE) qui est un produit commercial équivalent.

Pour cela, des essais de migration ont été effectués dans deux milieux simulateurs gras (huile d'olive brute et iso-octane) à 40°C, avec agitation, pendant 12 jours.

Une étude préliminaire basé sur la variation de masse des éprouvettes de PVC a été réalisé en fonction du temps de contact. L'identification des espèces migrantes et leur estimation ont été effectués par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

Les résultats obtenus ont montré que les deux formulations étudiées ont un comportement similaire.

**Mots clés:** PVC, huile de tournesol époxydée, huile de soja époxydée, migration, IRTF, SAA.

## Abstract :

In this work we are comparing, the alimentary of formulation of polyvinyl chloride (PVC) stabilized with epoxidised sunflower oil (ESO) wich is a new product to that same type of the formulation containing epoxidised soyabean oil (ESBO) a commercial equivalent product.

For this, trials of migration have been performed into two food simulants (olive oil and iso-octane), at 40°C, with agitation during 12 days.

A preliminary study based on the variation of the mass of PVC samples has been realized according to the time of contact. The identification of the migrant species and their estimation has been done by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic absorption spectrometry (AAS).

The results obtained have shown that the two studied formulation have a similar behaviour.

**Key words:** PVC, epoxidised sunflower oil, epoxidised soyabean oil, migration, FTIR, AAS.

## المخلص :

مضمون هذا العمل يكمن في مقارنة البنية الكيميائية للحاويات البلاستيكية ذات القاعدة (PVC) الذي تم تثبيته بزيت جديد و هو دوار الشمس المؤكسد جسريا مع بنية أخرى مشابهة مثبتة بزيت الصوجا المؤكسد و الذي يعتبر كمادة تجارية بديلة.

لهذا الغرض قمنا بدراسة ظاهرة الهجرة في وسطين زيتيين متشابهين (زيت الزيتون الخام و زيت ايزوأكتان) في درجة حرارة تعادل 40 °م مع تخليط مستمر لمدة 12 يوما.

دراسة أولية معتمدة على تغير كتلة مخبرات من PVC , أنجزت بدلالة زمن التفاعل. من أجل تحديد العناصر المهاجرة و تعيينها قمنا بالتحليل الطيفي لأشعة ما تحت الحمراء (IRTF) و التحليل الطيفي الذري (SAA).

النتائج المحصل عليها أثبتت بأن التشكيلتين المدروستين لهما سلوك متشابه.

## الكلمات الدالة:

PVC , زيت دوار الشمس المؤكسد جسريا, زيت الصوجا المؤكسد جسريا, الهجرة, IRTF, SAA .