

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Magister en génie de l'environnement

Option : Génie de l'Environnement

**Présentée par
ZEDDAM CHAFIA
Ingénieur en génie sanitaire**

Thème:

المركز الوطني المتعدد التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**Etude de la migration spécifique des constituants
des emballages plastiques à base de PVC
dans différents milieux simulateurs d'aliments**

Soutenue le: Février 2001, devant le jury composé de :

M^{me} K. MOUSSAOUI	Maître de Conférences	(E N P)	Présidente
M^{me} N. BELHANECHÉ	Maître de Conférences	(E N P)	Rapporteur
M^{me} D. DEMRI	Maître de Conférences	(E N P)	Examinatrice
M^R A. NAMANE	Chargé de Cours	(E N P)	Examinateur
M^R A. BOUSNADJI	Directeur	CACQUE	Invité
M^{elle} N. MAZARI	Chef de laboratoire	E N C G U P 6	Invitée

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DU GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Magister en génie de l'environnement

Option : Génie de l'Environnement

**Présentée par
ZEDDAM CHAFIA
Ingénieur en génie sanitaire**

Thème:

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

**Etude de la migration spécifique des constituants
des emballages plastiques à base de PVC
dans différents milieux simulateurs d'aliments**

Soutenue le: Février 2001, devant le jury composé de :

M^{me} K. MOUSSAOUI	Maître de Conférences	(E N P)	Présidente
M^{me} N. BELHANECHÉ	Maître de Conférences	(E N P)	Rapporteur
M^{me} D. DEMRI.	Maître de Conférences	(E N P)	Examinatrice
M^R A. NAMANE	Chargé de Cours	(E N P)	Examinateur
M^R A. BOUSNADJI	Directeur	CACQUE	Invité
M^{elle} N. MAZARI	Chef de laboratoire	E N CG U P6	Invitée

DEDICACES

A mes très chers parents;

A mes frères REDHA, SID-ALI, NABIL et CHERIF;

A mes sœurs HABIBA, ZOULIKHA et HIND;

A MAMMASSU;

A MOHAMED -AMINE.

CHAFIA

Remerciements .

Mes remerciements et ma reconnaissance sont adressés à Madame NAIMA BELHANECHÉ Maître de Conférence à l' Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour avoir dirigé ce travail avec compétence, pour ses conseils, pour sa gentillesse et pour la patience dont elle a fait preuve à mon égard.

Je présente l'expression de ma reconnaissance et mes remerciements à :

Madame K. MOUSSAOUI maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Madame D. DEMRI. Maître de Conférences et Monsieur A.NAMANE Chargé de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Monsieur A. BOUSNADJI Directeur du Centre Algérien de Contrôle de la qualité et de l'emballage CACQUE et Mademoiselle N. MAZARI Chef de laboratoire de l'ENCG UP6 qui ont accepté notre invitation à participer au jury.

J'exprime ma gratitude à Madame S.BEGAG, Monsieur H.DJENNET, Monsieur Z.SAFEDDINE et S.LAAMOURI de l'Ecole Militaire Polytechnique pour leur aide et conseils ainsi que pour les moyens mis à notre disposition.

Je remercie également NAWEL, RACHIDA, HICHEM et AMMAR de l'Ecole Militaire Polytechnique.

Que soient particulièrement remerciés:

Les techniciens de l'Institut de Chimie Industrielle de Blida, RACHID, RAOUF, BELKECEM, MOURAD, MOULOU, NABIL, MHAMED, ZOUBIR pour leur aide.

Le personnel du laboratoire de l'entreprise CABEL(Ex .ENICA) de Gue de Constantine.

Le personnel du Centre Algérien de Contrôle de la qualité et de l'emballage CACQUE en particulier Madame BRAHIMI et FARIDA ainsi que Monsieur AINOUCHE.

Que tous mes amis(ies) trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude et le témoignage de ma reconnaissance pour leur soutien moral.

ملخص

موضوع هذا البحث هو دراسة التفاعل بين مادة البلاتستيك من نوع PVC مهيئة للتعبئة والسوائل متناضرة غذائية. لهذا شرعنا في بداية الأمر بتقويم نوعى لعدة ملحقات لـ PVC و متابعة تطور نزوح نوعى لهذه الملحقات من PVC إلى السوائل المعتبرة. المشتمل في زيت عباد الشمس حمض الخل و الإيتانول ذلك تحت عدة عوامل منها: التحريك الحرارة التركيز وإخيرا نوعية السائل الغذائى. وطبقت دراسة ظاهرة التحويل هذه لمراقبة تلوث الزيت عباد الشمس من طرف ملحقات PVC المخصص للتعبئة

كلمات مفتاحية: نزوح نوعى زيت عباد الشمس حمض الخل و الإيتانول

Résumé :

Ce travail a pour but l'étude de l'interactions contenant-contenu dans le cas des emballages plastiques à base de P.V.C. Pour cela, il a été procédé à l'identification des espèces susceptibles de migrer et au suivi des cinétiques de migration spécifique de ces espèces dans différents milieux liquides simulateurs d'aliments (huile de tournesol, éthanol, acide acétique) en considérant l'influence de différents paramètres tels que la température, l'agitation, la concentration et la nature du milieu simulateur.

Cette étude du phénomène de la migration spécifique a été appliquée au contrôle de la contamination de l'huile de tournesol par les constituants de son emballage.

Mots clés : PVC, migration spécifique, huile de tournesol, éthanol, acide acétique.

Abstract :

The aim of this work is a study the interactions between PVC packaging and food. After identification of additives which can migrate, kinetics studies of specific migration of these additives in various liquids simulators of food (as sunflower oil, acetic acid and ethanol) have been carried out by considering influence of various parameters like temperature, agitation, concentration and nature of liquid simulator.

The study of the specific migration phenomenon has been applied to control the contamination of sunflower oil by its packaging constituents.

Keywords : PVC, specific migration, sunflower oil, ethanol, acetic acid

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les emballages plastiques.....	3
I-1- Fonction de l'emballage.....	3
I-2- Concurrence entre les matériaux.....	3
I-3-Economie et Ecologie.....	4
I-3-1-Economie.....	4
I-3-1-1-Prix.....	4
I-3-1-2- Contenu énergétique.....	5
I-3-2- Ecologie.....	5
I-3-2-1-Facteurs de pollution.....	5
I-3-2-2 Ecologie : Enjeux de la protection de l'environnement.....	5
I-4-Matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage.....	6
I-4-1- Caractéristiques générales des matières plastiques.....	6
I-4-1-1-Les avantages.....	6
I-4-1-2- Les inconvénients.....	8
I-4-2-Additifs des matières plastiques.....	9
I-4-2-1-les plastifiants.....	9
I-4-2-2-Les antioxydants.....	12
I-4-2-3-Les stabilisants thermiques.....	13
I-4-2-4-Les lubrifiants.....	16
I-4-2-5-Les colorants et les pigments.....	17
Chapitre II : Interactions entre les emballages plastiques et les produits alimentaires.....	20
II-1- Introduction.....	21
II-2- Définition de la migration.....	21
II-2-1- Migration globale.....	21
II-2-2- Migration spécifique.....	21
II-3- Aspects réglementaires.....	22
II-3-1- Cas des matières plastiques.....	23
II-3-2- Utilisation des liquides simulateurs des produits alimentaires.....	24
II-3-3- Conditions d'essais: températures et durées.....	26
II-4- Facteurs déterminant le processus de migration.....	27
II-4-1-Compatibilité des systèmes polymère - additifs- aliment /simulant.....	28
II-4-2-Influence de la présence de certaines molécules dans le liquide en contact.....	31
II-4-2-1- Cas de l'eau savonneuse.....	31
II-4-2-2 - Cas du sang.....	31
II-4-3-Encombrement stérique et polarité des molécules présentes.....	32
II-4-4-Concentration initiale en plastifiant du polymère.....	32
II-4-5-Influence des conditions opératoires.....	32

II-5- Risques organoléptiques pour l'aliment liés aux migrations	34
II-5-1-Origine des risques organoléptiques.....	34
II-5-2 Méthodologie de l'examen des propriétés organoléptiques.....	35
II-5-3- Examen olfacto-gustatif.....	35
II-5-3-1- Epreuve sur l'emballage.....	35
II-5-3-2- Examen sur le produit emballé.....	35
II-6-Conclusion	36
Chapitre III : Généralités sur le PVC.....	37
III-1- Historique.....	37
III-2- Différents modes de polymérisation du PVC	37
III-2-1- Polymérisation en suspension.....	37
III-2-2- Polymérisation en émulsion.....	37
III-2-3- Polymérisation en masse.....	37
III-2-4- polymérisation en solution.....	38
III-3- Mise en œuvre du PVC.....	38
III-4- Propriétés du PVC.....	40
III-4-1- Propriétés spécifiques du PVC en poudre.....	40
III-4-2-Propriétés spécifiques du PVC après transformation.....	40
III-5 – Applications.....	40
III-6- PVC et environnement.....	42
Chapitre IV:Aspects toxicologiques du PVC, du monomère et des additifs.....	43
IV-1- Introduction.....	43
IV -2- Toxicité du polymère.....	43
IV-3- Toxicité du monomère.....	43
IV-3-1- Toxicité aiguë.....	43
IV-3-2-Toxicité chronique.....	44
IV-3-3 - Cancérogenèse.....	44
IV-3-4 - Réglementation.....	44
IV -4-Toxicité des additifs.....	45
IV -4-1- plastifiant.....	45
IV-4-1-1-Toxicité du phtalate de di-(éthyl-2-hexyle) ou DEHP.....	46
IV-4-1-2- Réglementation.....	47
IV -4-2-Antioxydants.....	47
IV -4 -3- Stabilisants thermiques.....	48
IV -4-4-Colorants.....	48
IV -4-5-Lubrifiants	50
Chapitre V : Etude bibliographique des transferts de matière entre les emballages plastiques et les aliments / simulants.....	51
V-1-Définitions	51
V-2-Modes de transfert de matière	51
V-2-1-Diffusion moléculaire	51
V-2-2-Diffusion turbulente	52

V-3- Les lois de la diffusion	52
V-3-1- Première loi de Fick	52
V-3-2- la deuxième loi de Fick	52
V-4- Processus de transfert de matière	53
V-4-1- la traversée de l'interface	53
V-4-2- Transport au sein des phases	54
V-5- Mise en évidence des types de transfert	55
V-6- Diffusion dans une plaque plane	56
V-6-1- Hypothèses	56
V-6-2- Etat non stationnaire avec une diffusivité constante	56
V-6-2-1- La distribution initiale dans la plaque est $f(x)$ et la concentration sur les faces est constante	56
V-6-2-2- La distribution initiale est uniforme dans le matériau (C_i)	56
V-7- Conclusion	59
Chapitre VI : Méthodologie expérimentale	61
VI-1- Produits utilisés	61
VI-2- Formulations réalisées et mise en œuvre	61
VI-3- Mode opératoire des essais de migration spécifique	64
VI-3-1- Choix des liquides simulateurs utilisés	64
VI-3-2- Description de la cellule de migration	64
VI-3-3- Description du dispositif expérimental	65
VI-4- Techniques utilisées pour la caractérisation des additifs	65
VI-4-1- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	65
VI-4-2- Spectroscopie UV-Visible	66
VI-4-3- Spectrométrie d'absorption atomique	66
VI-4-3-1- La minéralisation par voie sèche	66
VI-4-3-2- La minéralisation par voie humide	67
VI-4-3-3- Conditions opératoires	67
VI-4-4- La chromatographie en phase gazeuse	68
VI-4-5- La colorimétrie	69
VI-4-6- La résonance magnétique nucléaire (RMN)	71
VI-4-7- La chromatographie par perméation de gel	71
VI-5- Techniques utilisées pour l'étude de la migration spécifique	72
VI-5-1- La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	72
VI-5-2- La spectroscopie UV- Visible	73
VI-5-3- La spectrométrie d'absorption atomique	73
VI-5-4- La chromatographie en phase gazeuse	74
VI-5-5- La colorimétrie	75
VI-5-5-1- Simulant gras ou l'huile de tournesol	75
VI-5-5-2- Simulants aqueux	75
VI-6- Principe de détermination du coefficient de diffusion	76
VI-7- Contrôle de l'huile de tournesol stockée	77
VI-7-1- Description de l'emballage	77
VI-7-2- Modes de stockage, conditionnement et prélèvement des échantillons	77
VI-7-3- Procédés de détermination des paramètres physico-chimiques de l'huile de Tournesol	77

VI-7-3-1-Détermination de l'indice de peroxyde.....	77
VI-7-3-2-Détermination de l'indice d'acide.....	77
VI-7-3-3-Détermination de l'indice d'iode.....	78
VI-7-3-4-Détermination de l'indice de saponification.....	78
Chapitre VII : Caractérisation des additifs et choix des techniques expérimentales pour l'étude de la migration.....	79
VII-1-Introduction.....	79
VII-2-Caractérisation des additifs.....	79
VII- 2-1-Caractérisation des additifs par la spectroscopie UV –Visible.....	79
VII-2-2-Identification des groupements fonctionnels par l'IRTF	81
VII-2-3- Identification des métaux.....	86
VII-2-3-1- Par la S.a.a.....	86
VII-2-3-2- Par colorimétrie dans le cas du stabilisant thermique.....	87
VII-2-4-Caractérisation du stabilisant thermique par chromatographie en phase gazeuse	88
VII-2-5-Identification de la nature du stabilisant thermique.....	89
VII-2-6- Identification de la nature du colorant.....	89
VII-2-7- Identification de la nature des deux lubrifiants.....	94
VII-3- Etude préliminaire sur le choix des techniques expérimentales.....	95
VII-3-1- Etude par IRTF des mélanges (simulants et additifs).....	95
VII-3-1-1-Etude du mélange: huile de tournesol et lubrifiant externe Loxiol G78 ...	99
VII-3-1-2-Etude du mélange: huile de tournesol et lubrifiant interne Loxiol GH4...	
VII-3-1-3-Etude du mélange : huile de tournesol et stabilisant thermique le Newstab 1830.....	101
VII-3-1- 4- Etude du mélange : huile de tournesol et colorant jaune.....	103
VII-3-1-5- Etude du mélange : huile de tournesol et plastifiant.....	103
VII-3-1-6- Etude du mélange : huile de tournesol et l'ensemble des additifs.....	106
VII-3-1-7- Etude du mélange : éthanol (15%) et additifs... ..	108
VII-3-1-8- Etude du mélange : acide acétique (3%) et additifs.....	109
VII-3-2- Etude par UV-Visible des mélanges (simulants gras et additifs)	109
VII-3-3- Etude par chromatographie en phase gazeuse du mélange (simulant gras et additif : plastifiant).....	110
VII-4- Conclusion	111
Chapitre VIII : Etude expérimentale du phénomène de la migration spécifique.....	113
VIII-1- Détermination de la migration spécifique des additifs par IRTF	113
VIII- 1-1-Migration spécifique dans l'éthanol à 15% et l'acide acétique à 3%	113
VIII-1-2- Migration spécifique dans l'huile de tournesol.....	115
VIII-1-2-1- Application de l'IRTF à la phase liquide.....	115
VIII-1-2-2- Application de l'IRTF à la phase solide.....	125
VIII- 2-Déterminations quantitatives de la migration spécifique par la S.a.a.....	127
VIII-3-Détermination de la migration spécifique du plastifiant par la GPG	132
VIII-3-1-Influence de la température et de la concentration initiale du plastifiant sur sa migration spécifique.....	132

VIII-3-2-Influence de l'agitation sur la migration spécifique du plastifiant dans l'acide acétique à 3% et l'éthanol à 15%	135
VIII-3-3-Influence du milieu simulateur sur la migration du plastifiant.....	136
VIII-4-Etude de la migration spécifique du stabilisant thermique par colorimétrie.....	137
VIII-4-1-Influence de la température.....	137
VIII-4-2-Influence de l'agitation	138
VIII-4-3- Influence de la concentration initiale du plastifiant.....	139
VIII-4-4- Influence de la nature du liquide simulateur.....	141
VIII-4-5-Détermination du coefficient de diffusion du stabilisant thermique.....	142
Chapitre XI : Application de la migration spécifique au contrôle de la contamination de l'huile de tournesol par son emballage.....	148
IX-1- Introduction.....	148
IX-2- Evolutions des caractéristiques de l'huile au cours du stockage.....	148
IX-2-1- Evolution de l'indice de peroxyde.....	148
IX-2-2- Evolution de l'indice d'acide.....	149
IX-2-3- Evolution de l'indice d'iode.....	149
IX-2-4- Evolution de l'indice de saponification.....	151
IX-2-5-Evolution de l'absorbance et du coefficient d'extinction de l'huile à 268 nm.....	151
IX-3- Dosage des métaux lourds par la Saa.....	153
IX-3-1 Dosage du fer.....	153
IX-3-2- Dosage de l'étain.....	154
IX-3-3- Dosage du calcium.....	153
IX-4-Application de l'IRTF à l'étude de la contamination de l'huile de tournesol par son emballage.....	154
XI-5-Comparaison des taux de migration spécifique du stabilisant thermique obtenus par différentes techniques.....	160
IX-6- Analyse de la nature du dépôt solide.....	162
Conclusion Générale.....	165
Références Bibliographiques.....	168
Annexes.....	175
Annexe A1: Courbe d'étalonnage de l'étain par colorimétrie.....	175
AnnexeA2: Détermination de l'absorbance des corps gras dans l'UV-Visible.....	176
AnnexeA3: Détermination de l'indice de peroxyde.....	177
AnnexeA4 : Détermination de l'indice d'acide.....	178
AnnexeA5 : Détermination de l'indice d'iode.....	179
AnnexeA6 : Détermination de l'indice de saponification.....	180
AnnexeA7 : Spectres IRTF traités par Deconvolution FSD et Curve Fit des mélanges Etalons synthétiques huile de tournesol/ Newstab 1830 et courbe d'étalonnage.....	181
AnnexeA8: Courbes d'étalonnage des éléments pour la S a a	183
Annexe A9: Courbes d'étalonnage du stabilisant thermique dans l'éthanol et le chloroforme et de l'étain pour la colorimétrie.....	187

Annexe A10: Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'acide acétique à 3%...	188
Annexe A11: Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'éthanol à 15 %.....	192
Annexe A12: Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'huile de tournesol.....	196
Annexe A13: Description du logiciel Grams 386.....	201

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale.

L'industrie des emballages a pour préoccupation les problèmes de conditionnement et de conservation des produits qui deviennent cruciaux lorsqu'il s'agit de denrées alimentaires.

Un des rôles essentiels de l'emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection du produit contenu. Cependant, si l'emballage évite les pollutions et les contaminations que peuvent subir les aliments, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau lui-même soit inerte vis à vis du contenu [1]. Le développement des matières plastiques et leur utilisation de plus en plus répandue pour l'emballage des produits alimentaires contraignent les industriels agro-alimentaires à choisir scrupuleusement leurs emballages. En effet la grande diversité de formulation des polymères pose le problème de contact alimentaire et nécessite de faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment [2].

Le polychlorure de vinyle $\left\{ \text{CH}_2\text{-CHCl} \right\}_n$, plus connu sous l'abréviation, PVC est un polymère de grande diffusion qui présente de nombreuses applications dans le domaine des emballages alimentaires [3] :

- bouteilles pour eau minérale, huile, vinaigre, shampoing, cosmétiques...
- barquettes pour beurre, biscuit, chocolat, cachets pharmaceutiques...
- Films étirables pour viandes, légumes, fromages, surgelés.
- poches à sang, sondes, tubulures, ...

Dans le cas de ces applications, la réglementation impose la protection du consommateur.

Pratiquement cela suppose :

- Des adjuvants agréés alimentaires.

- L'inertie des matériaux de l'emballage vis à vis du contenu et la non-altération de ses propriétés organoléptiques (goût, odeur, aspect visuel).

Par ailleurs, la réglementation envisage deux notions [1] :

- La migration globale, qui évalue la masse de migrants perdus par l'emballage sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants.
- Les migrations spécifiques qui, au contraire, s'efforcent de qualifier et d'identifier chaque élément migrant.

Au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques apportent les informations importantes.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse consiste à identifier les espèces susceptibles de migrer et à suivre les cinétiques de migration spécifique dans différents milieux simulateurs d'aliments en considérant l'influence de certains paramètres tels que la température, l'agitation, la concentration et la nature du milieu simulateur.

A part le plastifiant, les additifs et le P.V.C sur lesquels a porté l'étude sont ceux utilisés par l'Entreprise Nationale des Corps Gras (E.N.C.G.) d'Alger pour la fabrication des bouteilles et bidons servant au conditionnement des huiles alimentaires.

Au préalable, il a fallu caractériser ces additifs par différentes techniques analytiques telles que l'infrarouge à transformée de Fourier, la colorimétrie, la résonance magnétique nucléaire, la spectrophotométrie d'absorption atomique, la chromatographie en phase gazeuse et liquide.

Enfin cette étude préliminaire du phénomène de migration spécifique est appliquée au contrôle de la contamination de l'huile de tournesol par les constituants de son emballage.

Chapitre I : Généralités sur les emballages plastiques

I-1- Fonction de l'emballage

La conception d'un emballage doit satisfaire à une pluralité de fonctions[4]:

- Un conditionnement garantissant la conservation et le bon état du produit contenu. Cette protection est liée aux propriétés physiques et chimiques du contenant, voire son imperméabilité à l'eau, aux gaz, son aptitude à la stérilisation, à la commodité d'ouverture et compatibilité contenant- contenu.
- Une adaptation aux machines de conditionnement.
- Un poids et volume optimisés.
- La possibilité de marquage(mode d'emploi, impression, code barre).
- La conformité à la législation.
- La satisfaction des impératifs écologiques (recyclage ou élimination non polluante).
- Le prix de revient admissible.

I-2- Concurrence entre les matériaux.

Une concurrence et une complémentarité existent en permanence entre les matériaux d'emballage. Ainsi :

- Le bois exigeant une main d'œuvre importante a perdu une partie du marché de la caisserie au profit de la caisse en carton et du plastique.
- Le carton, plus léger, s'imprime plus facilement et offre des possibilités de stockage à plat. Cependant les plastiques l'ont évincé pour les petits contenants.
- Le verre, bien qu'il soit inerte chimiquement, totalement imperméable longtemps convoité, mais lourd et fragile, se trouve concurrencé par le flaconnage et bouteillerie plastique.
- Dans le domaine de la conserverie alimentaire, le fer-blanc assez résistant, étanche,

est concurrencé par l'aluminium qui est inoxydable et emboutissable, mais son prix élevé en limite le développement à certaines boîtes, tubes et complexes.

- Le jute est aéré et résistant, mais son impression est difficile et les fluctuations de son prix sont importantes, D'où sa régression sur le marché au profit des plastiques qui ont de plus l'avantage d'imputrescibilité.

Ainsi, les matériaux plastiques complètent ou concurrencent les matériaux classiques [4].

I-3-Economie et Ecologie

I-3-1- Economie

I-3-1-1-Prix

Le prix de tout produit envahissant le marché, dépend de la matière de base, de la transformation, de la main d'œuvre et des honoraires. Il peut paraître élevé dans certains cas. Pour l'acheteur et l'utilisateur, l'approche parlante est différente, elle est surtout pondérale pour le premier et volumique pour le second car s'il opère par substitution, il doit considérer les coûts volumiques[4,5]. Sur le plan financier, le tableau I-1 donne une idée sur ce que coûte l'emballage aux clients[5].

Tableau I- 1. Coût de l'emballage à payer par le consommateur[5].

Etats-Unis	% Prix de vente détail	France	% Prix de vente détail
Parfumerie bon marché	35	Aliment pour bébé	25
Tomates en conserve	23	Lait	10
Lait concentré	21	Chocolat(boîte de luxe)	75
Détergent	8	Ensemble produit/aliment	15-20

I-3-1-2- Contenu énergétique

La transformation des plastiques s'opère à basse température si on la compare à celle des métaux ou du verre comme le montre le tableau I-2.

Tableau I-2. Ordre de grandeur des températures de transformation [4].

Matériau	Température(°C)
Acier, fer-blanc	1500 à 1600
Aluminium	700 à 800
Verre	700 à 800
Plastiques	150 à 200

I-3-2- Ecologie**1-3-2-1-Facteurs de pollution.**

Dans le cas des emballages plastiques, la pollution est liée aux déchets solides et aux gaz qu'ils peuvent émettre au cours de leur incinération, comme c'est le cas du PVC qui libère de l'acide chlorhydrique et le polystyrène(PS) qui donne des résidus carboniques salissants. Rappelons que les plastiques constituent une source de chaleur considérable qui enrichit celle des ordures ménagères. En effet, alors qu'ils n'en représentent que 4 à 5 %, ils restituent lors de l'incinération plus de 50 % de leur contenu énergétique. La récupération de l'énergie produite peut être utilisée directement pour le chauffage ou sous forme d'énergie électrique[4].

I-3-2-2 Ecologie : Enjeux de la protection de l'environnement.

La pression exercée par les groupes écologiques a altéré les débats en privilégiant une approche dogmatique, qui réduit la perception de l'utilité d'une industrie à sa seule contribution à la préservation de l'environnement en occultant l'évaluation économique et

financière. Cette pression a obligé les entreprises à se lancer dans l'élaboration et la diffusion de leur éco-bilan et à en faire un des outils concurrentiels de l'entreprise. Cette bataille écologique a imposé la gestion des déchets qui se résume en une action de réduction, de récupération ou de recyclage[5].

I-4-Matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage.

L'activité de l'emballage représente environ le quart de la consommation des matières plastiques en volume[6,7]. Parmi la multitude de matières plastiques commercialisées, une douzaine seulement est utilisée pour les besoins du conditionnement dont quelques exemples sont donnés dans le tableau I-3 [4]. En France, les matériaux utilisés dans l'emballage alimentaire sont regroupés dans le tableau I-4[8].

I-4-1- Caractéristiques générales des matières plastiques

I-4-1-1-Les avantages.

Aussi bien l'utilisateur industriel que l'utilisateur connaissent les avantages réels des plastiques. Aujourd'hui, leur utilité est difficilement contestable malgré les efforts à fournir du point de vue écologique [4]. De la série d'atouts que présentent les plastiques, nous citerons :

- La rigidité.
- La légèreté.
- La tenue au choc et à la déchirure et l'amortissement sous formes alvéolaires.
- L'allongement.
- La transparence.
- L'aspect agréable grâce à la variété de formes, de couleurs et de toucher possible.
- L'absence de traitements de surface.
- L'asepticité vu que la transformation s'opère à plus de 100 °C.
- Le comportement vis à vis des agents chimiques qui est généralement satisfaisant.
- Le prix réduit : coût réduit de la logistique, une grande productivité de fabrication en une seule opération.

Tableau I- 3. Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [4].

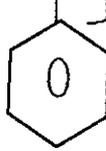
Polymères	Symboles	Applications	Formules
Polyéthylène	PEBD (basse densité)	- Sacs de grande contenance : farine sucre. - Corps creux : bouteilles de lait pasteurisé, flaconnages souples pour pharmacie	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
	PEHD (haute densité)	- Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelées, doublures de papier de boucherie.	
Polypropylène	PP	-Film d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscottes, biscuits, purée, chips... -Enveloppement des fleurs.	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polychlorure de vinyle	PVC	- Corps creux : bouteilles alimentaires (eaux minérales, huile, vinaigre) - Barquettes : beurre, biscuit, chocolat - Films étirables domestiques pour viande, légumes, fromages, fruits.	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Polyvinylidène	PVDC	- Complexe papier pour produits sensibles à l'humidité(biscuit). - Complexe pour viande, fromage.	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$
Polystyrène	PS	- Pots produits laitiers - Bi-orienté (OPS) pour les barquettes transparentes	$\left[-\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ 
Pellicule cellulosique		Applications essentielles : substituée au PP biorienté pour film(biscuit, confiseries, pâtes alimentaires)	

Tableau I-4. Matériaux utilisés dans l'emballage alimentaire en France[8]

Matériaux	% du marché de l'emballage alimentaire ($\pm 5\%$)
PEBD	31
PEHD	18
PP	12
PVC	10
PS	6
PET	11
Vernis/ métal	12
Autres(ABC ,PC, PVDC)	5

Notes : PEBD : Polyéthylène basse densité ; PEHD : Polyéthylène haute densité.

PP : Polypropylène; PET : Polytéraphthalate d'éthylène ; PS : Polystyrène;

ABS : Acrylonitrile- butadienne- styrène; PC : Polycarbonate;

PVC : Polychlorure de vinyle ; PVDC : Polychlorure de vinylidène.

I-4-1-2- Les inconvénients.

Les plastiques ont aussi certains défauts inhérents à leur constitution qui sont résumés ci-dessous[4] :

- Inflammabilité : les polymères apportent à la combustion et le carburant et le combustible.
- Tenue thermique : aux fortes températures, certains plastiques peuvent se dégrader

comme il peut apparaître des cassures à basse température. En pratique, la fourchette de tenue thermique des plastiques va de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, ce qui satisfait cependant à la majorité des utilisations.

- Stabilité dimensionnelle : sous l'effet possible de la chaleur, de l'absorption d'eau ou de contraintes de stockage, certains polymères peuvent fluer ou gonfler provoquant ainsi des déformations d'aspect visible.
- Electricité statique : après frottement, les poussières peuvent s'accumuler sur les plastiques favorisant ainsi un développement microbien.
- Vulnérabilité aux rayures.
- Vieillessement : dégradations dans le temps dues à des contraintes mécaniques et atmosphériques dont les mécanismes ne sont pas connus.

I-4-2-Additifs des matières plastiques.

Afin de limiter les effets des défauts inhérents aux matières plastiques, des palliatifs sont envisagés par incorporation d'adjuvants (faibles doses n'influençant pas les propriétés finales) et d'additifs (doses plus fortes pouvant modifier les caractéristiques) [4,6]. Les tableaux I-5 et I-6 regroupent l'ensemble des additifs généralement utilisés et leurs fonctions[4].

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous décrirons particulièrement, les additifs intervenant dans les emballages alimentaires dont certains sont présents dans nos formulations tels que les lubrifiants, les stabilisants thermiques, les plastifiants et les colorants

I-4-2-1-les plastifiants :

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre les chaînes qui sont responsables de la cohésion et transforme un matériau initialement rigide en un matériau souple, flexible[9].

Nous rappelons que les plastifiants doivent avoir [4,10,11] :

- Une bonne compatibilité avec la résine.
- Une bonne stabilité afin d'éviter la perte de souplesse du plastique.
- Extractibilité par le liquide qui sera en contact avec le matériau plastifié aussi faible que possible.

De ce fait, un grand nombre de plastifiants est interdit dans le domaine des emballages alimentaires destinés aux corps gras. Cependant leur usage est autorisé dans les films. Le tableau I-7 donne quelques plastifiants utilisés dans le domaine des emballages alimentaires.

Tableau I-5. Principaux adjuvants et additifs [4].

Types D'additifs et adjuvants	Effets	Nature	Matières Plastiques les incorporant	Taux d'emploi usuels
Plastifiants	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, stéarates.	PVC souple Cellulosiques	< 50 % 10 à 20%
Stabilisants	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des U.V.	Sels de Zn , Ba,Ca, Sn, stéarates. Huile de soja époxydée	Vinyliques	< 5%
Anti-Oxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	Polyoléfines Styréniques	<5%
Colorants	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydes métalliques de Cd, Cr, Fe, Mb , Ti...) Pigments organiques (diazotiques, noir de carbone, ...).	Toutes	<1%

Tableau I-6. Listes des autres additifs et adjuvants [4].

Types d'additifs et d'adjuvants	Effets	Nature	Matières Plastiques les incorporant
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones Benzotriazoles Salicylates organiques	Polyvinyliques, Polyoléfines
Antistatiques	Dissiper l'énergie électrostatique en accélérant la décharge	Alkylphénols Alkylsulfonates Ammoniums quaternaires Dérivés aminés et amides	Styréniques, PS, ABS, PVC, Polyoléfines
Fongicides	Accroître la résistance aux micro-organismes	Acides organiques Dérivés halogénés du phénol Dérivés organiques de l'étain.	Polyesters, PVC
Tensioactifs	Emulsionnant, dispersant, mouillant, anti-buée, antistatique	Anioniques alkylsulfates, ...	
Gonflants	Apporter une structure cellulaire	Pentanes Bicarbonates de sodium	Mousses
Lubrifiants	Faciliter le moulage, rendre les surfaces lisses et brillantes	Stéarates de butyles Acides palmitiques et stéariques Oléamines Erucylamines	PS, PVC, PE PP
Démoulants	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffines, stéarates aérosols siliconés et fluorés.	Toutes (en pratique)
Anti-chocs	Améliorer la résistance au choc	Caoutchoucs	PVC, PE, PP...

PE : Polyéthylène; PP : Polypropylène; PS : Polystyrène;

ABS : Acrylonitrile- butadiène- styrène; PVC : Polychlorure de vinyle

Tableau I-7. Exemples de plastifiants utilisés dans le domaine des emballages alimentaires[6]

Type de plastifiant	Formule
Phtalate d'heptyle	$\begin{array}{c} \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ / \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \backslash \\ \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$
Phtalate mixte d'heptyle et de nonyle	$\begin{array}{c} \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ / \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \backslash \\ \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$
Phtalate de di-(éthyl-2-hexyle)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ / \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \backslash \\ \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

I-4-2-2-Les antioxydants.

Les antioxydants sont utilisés pour protéger les molécules organiques de l'oxydation. Cette dernière est l'une des causes de la dégradation de la plupart des polymères[12]. Le mécanisme réactionnel représenté par les équations 1 à 10 met en jeu des radicaux libres qui se forment sous l'action de certains facteurs physico-chimiques[13].

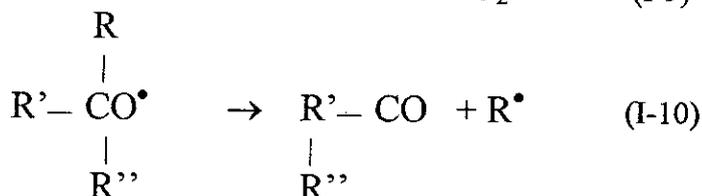
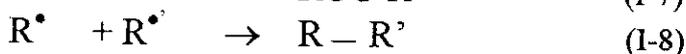


Ces radicaux libres fixent l'oxygène de l'air et une série de réactions est alors déclenchée :





Il peut y avoir également des réactions d'arrêt de la forme suivante :



Ces réactions peuvent conduire à des ruptures de chaînes macromoléculaires (réaction 10), avec, pour conséquence, une baisse de la viscosité du polymère à l'état fondu, ou au contraire à des réticulations avec une augmentation de la viscosité du polymère fondu et fragilisation des produits finis (réactions 7, 8, 9). Le rôle des antioxydants, en fonction de leur structure, est d'agir sur l'une ou l'autre des dix réactions citées. Les inhibiteurs radicalaires sont généralement des phénols incolores qui sont souvent agréés dans les emballages alimentaires [6].

Les antioxydants sont employés dans des industries très diverses (caoutchouc, matières plastiques, produits pharmaceutiques). Ils sont même parfois incorporés aux corps gras afin de retarder leur dégradation oxydante et l'apparition des peroxydes. Cependant si leurs teneurs sont très élevées, tous les antioxygènes peuvent catalyser la formation des peroxydes dans les corps gras [12,13]. Nous citons dans le tableau I-8 certains antioxydants autorisés dans le domaine des emballages alimentaires.

I-4-2-3-Les stabilisants thermiques :

L'instabilité des polymères se manifeste sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machine de transformation ou dans les conditions d'utilisation. Comme il est impossible de prévoir les actes initiateurs de la dégradation, des stabilisants thermiques sont incorporés à la résine de base. Ce sont des produits destinés à retarder, ralentir ou inhiber les processus responsables d'altération de la structure pendant la mise en œuvre ou

l'utilisation des matériaux[9]. Quelques exemples de stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires sont donnés dans le tableau I-9.

Tableau I-8 . Exemples d'antioxydants autorisés dans les emballages alimentaires[13].

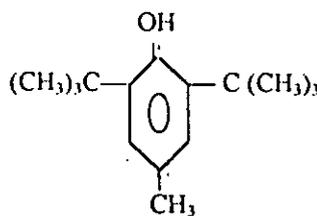
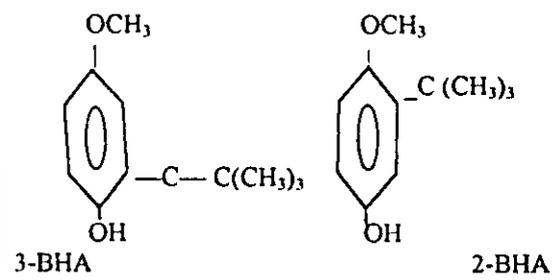
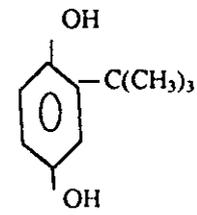
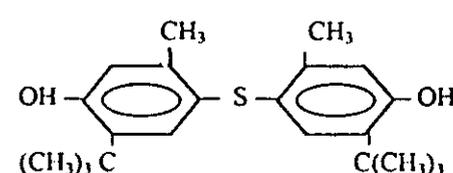
Type d'antioxydant	Formule
Butylhydroxyde anesol (BHT) Dibutytertiaireparacrénisol	
Butylhydroxyanisol(BHA)	
Tert-butyl hydroquinone (TBHQ)	
Thio-bis(6-tertiaire butylmétacrésol)	

Tableau I-9. Certains stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires [13].

Type de stabilisants	Formules
Mercaptoétains	$ \begin{array}{ccc} R_1 & & S - R_2 \\ & \backslash & / \\ & Sn & \\ & / & \backslash \\ R_1 & & S - R_2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} R_1 & & S - R_2 \\ & \backslash & / \\ & Sn & \\ R_2 - S & & S - R_2 \end{array} $ <p> $R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_2 - CO - O - R_1$ $R_1 = C_4H_9$ $R_2 = CH_2 - CH_2 - CO - O - R_1$ $R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = CH_2 - CH_2 - O - CO - R_1$ </p>
Dilaurate de dibutyétain	$ \begin{array}{ccc} & & O \\ & & \\ H_9C_4 & & O - C - C_{11}H_{23} \\ & \backslash & / \\ & Sn & \\ & / & \backslash \\ H_9C_4 & & O - C - C_{11}H_{23} \\ & & \\ & & O \end{array} $
Maléate d'étain	$ \begin{array}{ccc} R & & R \\ & \backslash & / \\ & Sn & \\ & / & \backslash \\ O & & O \\ & & \\ O = C & & C = O \\ & \backslash & / \\ & CH = CH & \end{array} $ <p>avec $R = C_4H_9$ ou bien $R = C_8H_{17}$</p>
Huile de soja époxydée	$ \begin{array}{c} CH_2 - OCOR_1 \\ \\ CH - OCOR_2 \\ \\ CH_2 - OCOR_3 \end{array} $

I-4-2-4- Les lubrifiants :

On distingue deux types de lubrifiants :

- a- Les lubrifiants externes, utilisés aux taux de 0,2 à 0,5 %, ont pour but de diminuer les frictions interfaciales et d'éviter le collage, la stagnation et la décomposition.
- b- Les lubrifiants internes, employés au taux de 1%, diminuent la viscosité du haut polymère à l'état fondu et réduisent les forces de cisaillement.

Le comportement des lubrifiants vis-à-vis du polymère dépend de la polarité de l'additif et de la résine de base [6,14,15]. Leur mode d'action est schématisé par les figures I-1 et I-2[15].

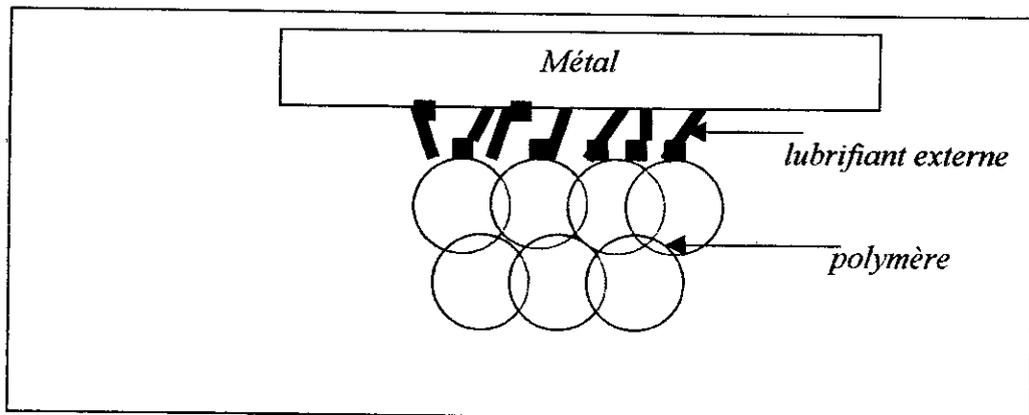


Figure I-1. Schéma de principe de la lubrification externe d'un polymère[15].

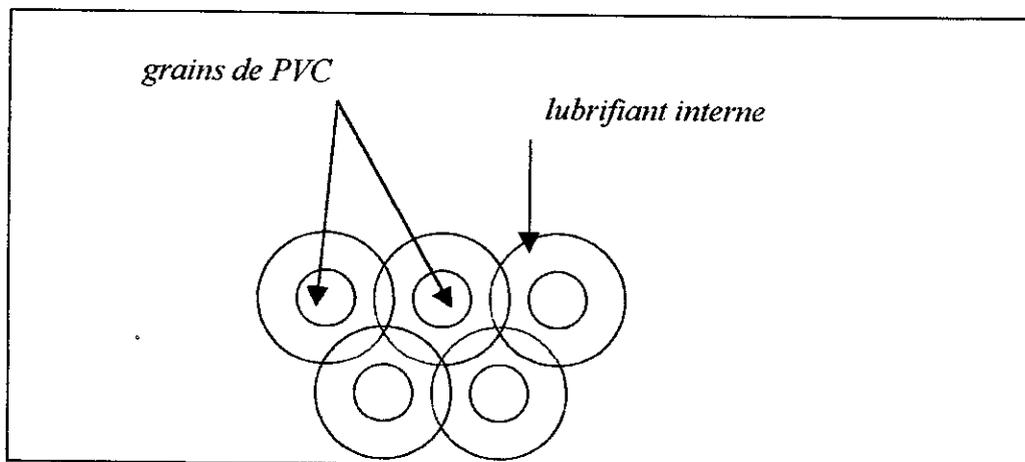


Figure I-2. Schéma de principe de la lubrification interne d'un polymère[15].

Le tableau I-10 donne une idée sur certains lubrifiants utilisés ainsi que leur nature chimique[15].

Tableau I-10 Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires[15].

Type d'effet lubrifiant	Nature chimique
Interne	Copolymère éthylène Vinylacétate
Externe	Polyéthylène
Interne	Monostéarate de glycerol
Interne	Alcool gras
Externe Interne./ Externe	Acide stéarique Ester d'acide gras.
Externe Interne./ Externe Interne./ Externe	Acide stéarique Ester d'acide gras Esters gras de polyols à masses moléculaires élevées.

I-4-2-5-Les colorants et les pigments :

Les polymères sont, par nature, dans la grande majorité, peu ou pas colorés.

Leur coloration doit satisfaire à des exigences très diverses, telles que[16] :

- L'esthétique.
- La sécurité.
- La stabilité chimique(inertes vis à vis des agents atmosphériques).
- La non-toxicité.

Les colorants et les pigments doivent nécessairement répondre aux conditions de pureté requise en ce qui concerne les métaux lourds et les amines aromatiques[17,18]. Les matières colorantes se divisent en deux groupes :

- Colorant : se présentant sous forme de poudre, de couleur ou noir ; il est soluble dans les substrats et les solvants.
- Pigment : se présentant sous forme de poudre, de couleur ou noir ; il est insoluble dans les substrats et les solvants.

De ces définitions, il résulte que les colorants étant par définition solubles, ils seront donc susceptibles de migrer dans les solvants. On peut distinguer les colorants par une dénomination internationale composée de lettres suivies de chiffre(s), appelée Numéro de couleur index (CI)[17]. Ainsi la première lettre du numéro de CI est :

P(pigment) pour les pigments,

S(solvant) pour les colorants.

La seconde lettre est l'indicateur de couleur :

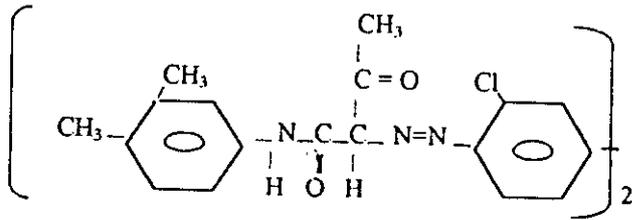
B : bleu Bk : noir G : vert O : orange
R : rouge Y : jaune V : violet W : blanc

Le tableau I-11 résume certains pigments et colorants jaunes autorisés dans les emballages placés au contact de denrées alimentaires[17].

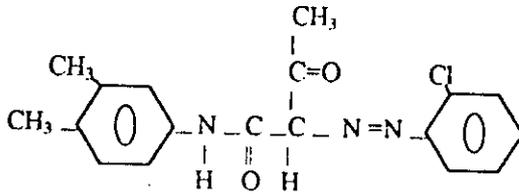
Tableau I-11. Liste de certains colorants et pigments admis dans les emballages plastiques[17].

Produits organiques		Pigments minéraux.	
N ° Couleur Index	Composition	N° de Couleur Index	Composition
PY 13*	azoïque	PY 35 et PY 37	CdS, CdS.CdSe
PY X**	azoïque	-	Oxydes de fer : xFeO ₃ , yFeH ₂ O Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄
PR 48-1	azoïque (sel de barium)	-	Sulfure d'étain : Sn S ₂

*formule de PY 13 :



**formule de PY X :



Chapitre II : Interactions entre les emballages plastiques et les produits alimentaires

II-1- Introduction.

Les matières plastiques peuvent contenir deux groupes de produits de nature non-polymère[10] :

- a- additifs intentionnels ou adjuvants qui servent à changer ou à améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du plastique afin d'obtenir une optimisation pendant la fabrication, l'usage et le recyclage tels que les plastifiants, les stabilisants, les antioxydants, ...
- b- additifs non intentionnels tels que :
 - Les résidus de polymérisation(monomères, catalyseurs, solvants).
 - Les impuretés des produits de base.
 - Toute substance dérivée des polymères et additifs formée lors de la fabrication des emballages, de leur utilisation ou par les traitements de stérilisation, par le contact avec l'oxygène de l'air lors du stockage ou par des effets d'irradiation.

La migration de ces substances est possible en l'absence des aliments, mais négligeable dans ces conditions. Cependant, elle peut être accélérée par la nature des aliments liquides(eau, acides, huile) qui peuvent pénétrer dans les matériaux plastiques, entraînant une dilatation de ceux-ci. Les additifs vont se répartir entre les deux phases : le milieu liquide pénétrant dans la paroi et celui au contact de la paroi de l'emballage.

Le contact des denrées alimentaires avec les matières plastiques ne se limite pas à l'emballage conditionné tel qu'il est offert sur le marché. Il faut considérer également les différents stades précédant la commercialisation tels que : la production, la préparation, le stockage, le transport et la distribution. De ce fait beaucoup d'interactions peuvent surgir

affectant les propriétés organoléptiques de l'aliment(modification de l'odeur, du goût ou de l'aspect). Ces interactions sont classées en 4 types [1,19, 20]:

- a- La migration ou transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment au cours du stockage
- b- Des interactions dues à la perméabilité de l'emballage aux gaz et à la vapeur d'eau.
- c- Des interactions dues à la sorption et à la perméabilité aux vapeurs organiques.
- d - Des interactions dues à la transparence de l'emballage aux radiations de faibles longueurs d'onde.

II-2- Définition de la migration

L'inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de migration signifiant conventionnellement : un passage de composants migrant depuis le matériau vers le produit[1].

II-2-1- Migration globale.

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques[1].

II-2-2- Migration spécifique.

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances très majoritaires vers l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés, est effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet. Elle s'efforce de qualifier et d'identifier chaque élément migrant [1]. Au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques apportent des informations importantes. La migration spécifique doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable[19,21].

II-3- Aspects réglementaires.

Un des rôles essentiels d'un emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection au produit contenu. Cependant, si l'emballage évite la pollution, la contamination extérieure que pourraient subir les aliments, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte et qu'il réponde aux critères suivants[1] :

- Ne pas céder aux aliments des composés en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine.
- Ne pas entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires.
- Ne pas altérer les propriétés organoléptiques de l'aliment.

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

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

Pour que ces deux objectifs soient atteints, des règles ont été fixées sous forme de directives, notamment, dans le cadre de la communauté économique européenne(CEE). La réglementation suivie, actuellement, consiste à harmoniser les législations dans ce secteur pour, non seulement, protéger la santé du consommateur, mais aussi pour éliminer les entraves techniques aux échanges commerciaux internationaux. Le principe fondamental concerne l'inertie des matériaux entrant en contact avec les denrées alimentaires. Des directives spécifiques relatives aux emballages alimentaires ont été élaborées. Elles comportent notamment [6,22] :

- La liste des substances et matières dont l'emploi est autorisé dite liste positive.
- Les critères de pureté.
- Des limites de migration spécifique
- Une limite de migration globale.

La description d'un protocole général valable pour tous les matériaux entrant en contact avec des aliments s'avère impossible. En effet, chaque grande classe de

matériaux(plastiques, verre, céramique, métal,...) nécessite l'élaboration de méthodes parfaitement adaptées mettant en évidence son inertie.

II-3-1- Cas des matières plastiques.

Plusieurs directives ont déjà été adoptées :

- Trois directives concernent le polychlorure de vinyle :
 - La directive 78 / 142 du 30 Janvier 1978 qui fixe les limites de chlorure de vinyle résiduel dans le polymère (1 mg /Kg) et de migration dans l'aliment (0,01 mg / Kg) [21].
 - La directive 80 /766 du 8 Juillet 1980 qui fixe la méthode d'analyse pour le contrôle de la teneur en chlorure de vinyle dans le polymère [21].
 - La directive 81 / 432 du 29 Avril 1981 qui fixe la méthode pour le contrôle du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires [21].
- La directive 82/711 du 18 octobre 1982, remplacée par la directive 93/8, qui établit les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des objets et matériaux en matière plastique[21] .Cette directive fixe :
 - D'une part, les liquides simulateurs à utiliser pour vérifier la migration et qui sont au nombre de 4 :
 - * Eau distillée.
 - * Acide acétique à 3%.
 - * Alcool éthylique à 15 %.
 - * Huile d'olive.
 - D'autre part, les conditions d'essais(température et temps de contact choisis en fonction des conditions réelles d'emploi).
- La directive 90 / 128 du 23 Janvier 1990 qui donne un certain nombre de dispositions générales et spéciales concernant la migration

globale et complète la directive 93 / 8 en fixant les limites de migration globale à 10 mg /dm² de matériau en contact ou 60 mg / Kg de produit alimentaire [22]. Au-delà de cette limite, on considère que l'emballage provoque une altération inacceptable de l'aliment (adultération), même s'il n'y a pas d'effet toxicologique ou organoléptique. C'est donc à la fois une limite toxicologique indirecte et un critère de qualité du matériau [21].

- La directive 90 /128 donne également une liste de monomères et substances de départ autorisés dans l'élaboration des matières plastiques, avec des limites de migration spécifique pour certaines de ces substances ou des quantités maximales résiduelles dans le matériau fini. La migration spécifique est décrite par la DJA (dose journalière admise) qui varie d'une substance à une autre. Sa limite est liée au seuil de toxicité, déduit des tests toxicologiques effectués à court ou à long terme[6,22].

La mise sur le marché d'un nouveau matériau impliquant de nouveaux monomères ou additifs doit être précédée d'une étude toxicologique dont l'ampleur dépend des migrations spécifiques de ces substances comme l'illustre le tableau II-1.

La CEE a défini trois catégories d'essais toxicologiques, selon la migration spécifique maximale susceptible d'être rencontrée :

- 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.

II-3-2- Utilisation des liquides simulateurs des produits alimentaires.

Lorsqu'il y a impossibilité d'effectuer des essais sur le produit alimentaire lui-même, la détermination des taux de migration se fera sur les quatre liquides simulateurs donnés par les tableaux II -2 et II-3 . Ces derniers donnent, respectivement, les liquides simulateurs et un exemple de correspondance entre milieu simulateur et aliment réel.

Tableau II-1. Etudes toxicologiques conseillées pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE[23].

Migration spécifique mg/Kg simulant	Etudes toxicologiques conseillées
0-0,05	Mutagenèse
0,05 - 5	Mutagenèse + bioaccumulation + toxicité orale sur 90jours
5- 60	Mutagenèse + bioaccumulation + toxicité orale sur 90jours + absorption, distribution, métabolisme + excrétion + Reproduction + propriétés tératogènes + toxicité à long terme et cancerogenicité.

Tableau II-2. Liquides simulateurs à utiliser pour les essais de migration [1].

Liquides simulateurs	Dénomination
Eau distillée	A
Acide acétique à 3% en solution aqueuse	B
Ethanol à 15% en solution aqueuse	C
Huile d'olive rectifiée	D

Lorsque pour des raisons techniques (liées à la méthode d'analyse) à justifier, il est préférable d'utiliser un autre liquide simulateur, celui-ci sera constitué d'un mélange standard de triglycérides synthétiques ou d'huile de tournesol

Tableau II-3. Exemples de correspondance entre milieux simulateurs et aliments réels tirés de la classification conventionnelle des aliments (*) [7].

Exemples de produits alimentaires	Liquides simulateurs			
	A	B	C	D
Lait fermenté tel que le yaourt, le lait battu et leurs associations avec des fruits et dérivés de fruits	X X	- -	- -	- -
Fromages fondus, crèmes acides	X(a)	X(a)	-	-
Jus de fruits, marinades, vinaigre	-	X	-	-
Boissons alcoolisées et liqueurs	-	-	X	-
Légumes frais	X	-	-	-
Corps gras et graisses	-	-	-	X
Poissons	X	-	-	X/3
Pommes de terre frites	-	-	-	X/5

(*) : seul le liquide simulateur indiqué par le signe X doit être utilisé. Lorsque le signe X est suivi d'un chiffre dont il est séparé par une barre oblique, le résultat des essais de migration doit être divisé par ce chiffre. Celui-ci, appelé " coefficient de réduction" tient compte, de façon conventionnelle, du pouvoir d'extraction le plus grand du simulant gras par rapport à certains types d'aliments gras.

(a) n'utiliser qu'un seul des deux liquides simulateurs indiqués :

- Si le pH de la denrée alimentaire est supérieur à 4,5 utiliser le simulateur A
- Si le pH de la denrée alimentaire est inférieur à 4,5 utiliser le simulateur B.

II-3-3- Conditions d'essais: températures et durées

Les expérimentations doivent être faites sur l'emballage ou à défaut l'objet et dans les conditions d'emploi réel de cet emballage. Les conditions sont regroupées dans le

tableau II-4. Si le matériau ou l'objet peut être utilisé dans n'importe quelles conditions de durée et de température en contact de l'aliment, seuls les essais de 10 jours à 40°C et de 2 heures à 70°C seront effectués car ils sont considérés comme étant les plus sévères[24,25]. Mais, si l'application de ces essais provoque des modifications physiques(ou autres), des conditions plus appropriées à ces cas spécifiques doivent être recherchées.

Tableau II-4. Equivalences entre les conditions d'essais de migration et les conditions d'emploi réelles[24].

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essais
1- Durée de contact : supérieure à 24 heures.	
1.1. $T < 5^{\circ}\text{C}$	10 jours à 5°C
1.2. $5^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$ (obligation d'étiquetage)	10 jours à 20°C
1.3. $5^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$	10 jours à 40°C
2-Durée de contact : inférieure à 24 heures	
2.1. $T < 5^{\circ}\text{C}$	24 heures à 5°C
2.2. $5^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$	24 heures à 40°C
3-Durée de contact : inférieure à 2 heures	
3.1. $T < 5^{\circ}\text{C}$	2 heures à 5°C
3.2. $5^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$	2 heures à 40°C
3.3. $40^{\circ}\text{C} < T < 70^{\circ}\text{C}$	2 heures à 70°C
3.4. $70^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$	1 heure à 100°C
3.5. $100^{\circ}\text{C} < T < 121^{\circ}\text{C}$	30 minutes à 121°C

II-4- Facteurs déterminant le processus de migration :

Les facteurs pouvant influencer la migration sont résumés comme suit[26] :

- Le polymère qui intervient par sa nature, sa masse moléculaire et ses propriétés physiques.

- La nature de l'additif en question, ses interactions possibles avec les autres additifs (stabilisant, plastifiant, colorant, lubrifiants, antioxydant) et / ou le milieu en contact.
- L'homogénéité du système (compatibilité polymère- additifs) qui dépend des formulations choisies et des conditions de préparation de la matière plastique.
- La compatibilité de la matière plastique(polymère et additifs) avec l'aliment/ simulant.
- Les conditions opératoires.

II-4-1-Compatibilité des systèmes polymère - additifs- aliment /simulant.

Les nombreux travaux publiés montrent que la migration est très importante lorsque l'additif possède une bonne solubilité dans le liquide(aliment/simulant)[26].

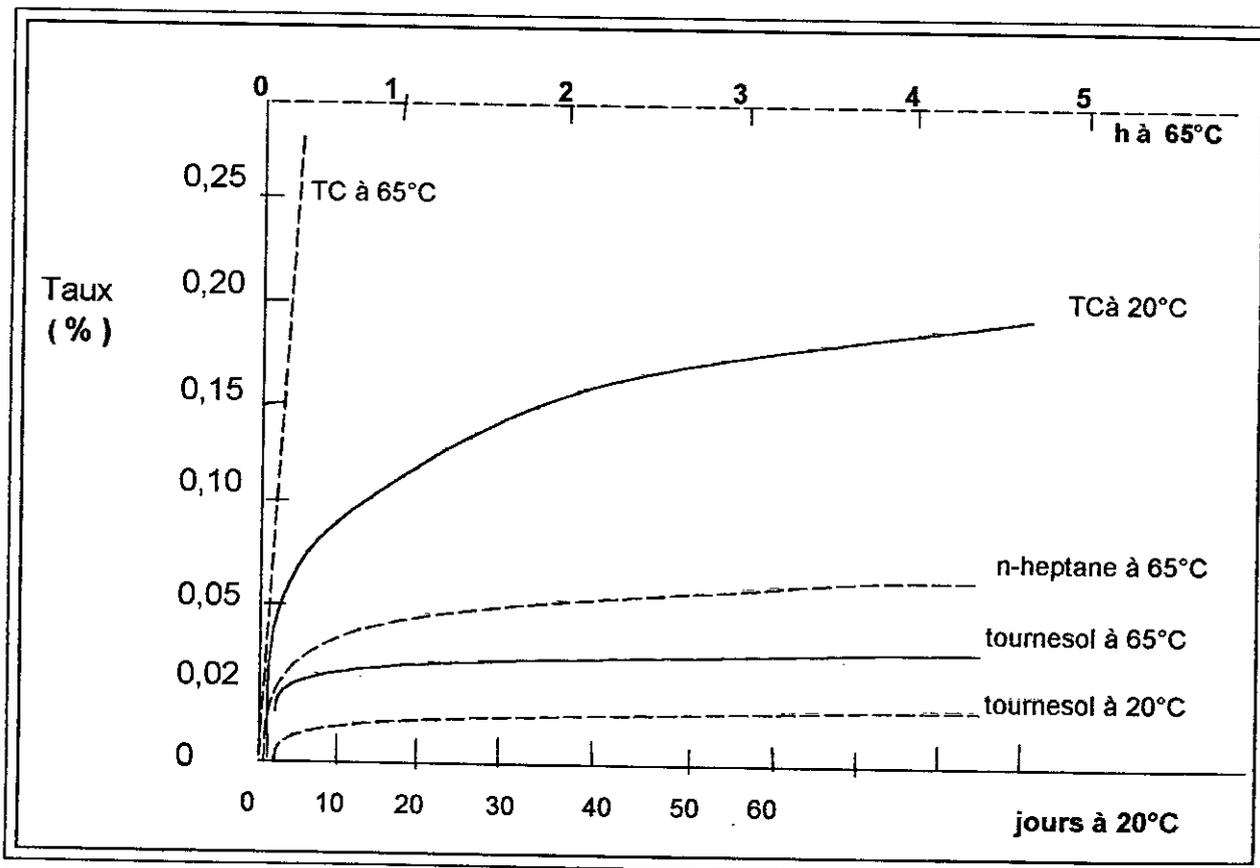
Ainsi, E.M. Kampouris [27] a étudié la migration de deux plastifiants, le DOP(dioctylphtalate) et le DBP(dibutylphtalate), au moyen d'un traceur radioactif dans différents types d'huile de table. Il a constaté qu'en plus de la composition du plastifiant, l'acidité de l'huile accentue la migration du DOP. E. Kondyli et coll.[28] ont montré que les plastifiants tels que le DOP et le DOA (dioctyladipate) sont présents dans la viande grasse. Cette dernière est emballée dans du PVC plastifié à des taux de 31,5 % et 29,5 %, puis portée aux températures de 4°C et -20° C pendant deux semaines.

A. Benouadhah [29] a montré que l'antioxydant connu sous le nom de Santhowhite était présent dans le lait mis en contact avec du polystyrène. K. Figge [30-31] a étudié la migration des plastifiants dans certains milieux liquides et a également mis en évidence l'influence de la température sur la migration de certains additifs tels que l'Ionox 330, l'acide stéarique amide et le stéarate de n- Butyle. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau II-5 . Il a également étudié l'influence de la température sur la migration de l'irgastab MOK 17 (stabilisant thermique de la famille des mercapto-étains) du PVC rigide dans trois milieux différents. Les résultats de ses travaux sont représentés par la figure II-1. La migration du stéarate de n-butyle, additif d'un film polystyrène a été mise en évidence dans le HB 307 (produit gras synthétique utilisé comme simulant de matières grasses) en fonction du temps et de la température[30] . Les résultats sont illustrés par la figure II-2.

Tableau II-5. Comparaison des taux de migration de certains additifs du Polychlorure de vinyle(PVC), Polyéthylène haute densité (PEHD) et Polystyrène (PS) dans l'huile de Coprah (HC) et le HB 307 [30].

Films testés	Additifs	Taux de migration en % des additifs		
		Durée de contact : 30 jours à 20°C dans		Durée de contact : 10 jours à 40°C dans
		HC	HB 307	HB 307
PVC	Irgastab MOK 17- [¹⁴ C]	0,010	0,014	0,012
PEHD	Ionox 330- [¹⁴ C]	0,080	0,120	0,106
	Acide stéarique [1- ¹⁴ C] amide	3,86	3,48	3,66
PS	Ionox 330- [¹⁴ C]	4,89	4,76	5,58
	Stéarate de n- Butyl [1- ¹⁴ C]	5,27	5,42	5,76

* HB307 : produit synthétique utilisé comme simulant de matière grasse



FigureII-1. Cinétique de migration d'un stabilisant thermique l'Irgastab 17 MOK, dans l'huile de tournesol, le n-heptane et le tricapyryline (TC) [30].

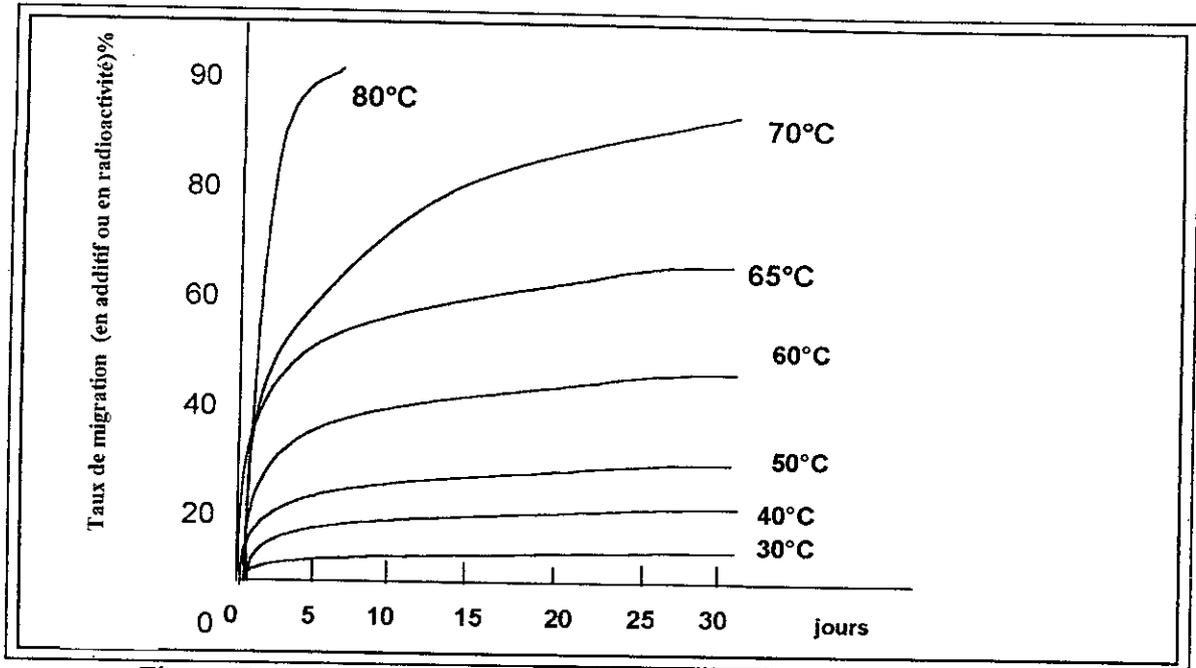


Figure II-2. Cinétique de migration du stéarate de n-butyle (1-C¹⁴) d'un film de polystyrène dans le simulant gras HB 307 [30] .

D.E. Till, R.C et coll.[32] ont étudié la cinétique de migration d'un plastifiant l'adipate dioctyle dans une série de solvants sous l'influence de l'agitation. Oi-W law and Siu- Kay Wong [33] ont mis en évidence l'influence du taux de matière grasse dans les aliments sur la migration des trois plastifiants suivants : l'adipate di-heptyle(DHA), l'adipate heptyloctyle(HOA) et l'adipate heptyl-decyle (HDA). La denrée alimentaire considérée était constituée de quatre types de fromages conditionnés dans un film de PVC souple et soumis à des rayonnements micro-ondes. Les résultats obtenus après une radiation de dix minutes ont montré que le taux de migration le plus élevé(60%) correspondait à l'aliment le plus riche en matière grasse. L.Castel et coll.[34]ont également étudié la migration de deux plastifiants dans quelques aliments soumis à des conditions de contact différentes. Il s'agit de l'adipate de di-ethyle 2-hexyle (DEHA) et d'un plastifiant polymérique ou de synthèse (polyester de 1,3- diol butane et d'acide adipique) utilisé parfois à la place des plastifiants des films alimentaires conventionnels. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II-6.

Tableau II-6. Comparaison des taux de migration de l'adipate de di-éthyle 2-hexyle (DEHA)* et du Plastifiant polymérique** [34].

Type d'aliment	Conditions de contact	Taux de migration(mg /kg d'aliment)	
		DEHA (M ₁)	Plastifiant polymérique (M ₂)
Sandwich	24 heures à 5°C	41	3
Fromage	5 jours à 5°C	246	12
Cake	5 jours à 5°C	226	54
Poulet	Four micro-ondes	46	8
Biscuit	Four micro-ondes	362	37

* : Film conventionnel en PVC souple(plastifié à 18%) .

** : Film expérimental en PVC souple (plastifié à 23%).

II-4-2-Influence de la présence de certaines molécules dans le liquide en contact

II-4-2-1- Cas de l'eau savonneuse :

Pour étudier l'influence des tensioactifs sur la perte des plastifiants du polymère, des essais de migrations ont été réalisés en plongeant dans l'eau savonneuse de la matière plastique souple. Les résultats ont montré que le phtalate de di-éthyle 2-hexyle (DEHP), bien qu'il soit très faiblement soluble dans l'eau, est facilement extrait par une eau savonneuse ; il est donc déconseillé de l'utiliser dans les applications nécessitant des lavages fréquents[26].

Le processus d'extraction du plastifiant s'effectue de la manière suivante : la molécule de plastifiant quitte la surface du film et diffuse à travers la solution savonneuse. Elle est rapidement entourée par les molécules de tensioactif formant ainsi une couche protectrice(micelle) l'empêchant de retourner vers le film [26].

II-4-2-2 - Cas du sang :

La migration du DEHP dans le sang a été étudiée afin de connaître la compatibilité de la matière plastique souple avec les milieux physiologiques utilisés

dans le domaine médical[35]. Les teneurs détectées dans le sang conservé dans des poches en PVC à 5 °C seraient deux fois plus grandes que celles trouvées dans l'eau [26]. L.Djebairia et Dj.Attout [36] ont mis en évidence la perte du DEHP des tubulures en PVC ayant servi à l'hémodialyse des malades. Cette migration est liée à l'affinité des plastifiants vis-à-vis des lipides présents naturellement dans le sang.

II-4-3-Encombrement stérique et polarité des molécules présentes :

Il a été montré que le gonflement du polymère est plus important lorsque le liquide simulateur est constitué de petites molécules telles que le n- heptane, chose qu'on ne pouvait observer avec l'huile de table[26].

La mobilité des additifs peut être influencée par les facteurs suivants[26] :

- La longueur des chaînes moléculaires qui diminue la vitesse de migration.
- Les groupements éther augmentent l'aptitude à la migration.
- Les groupements aryles diminuent la migration.
- La présence de groupements chlorés diminue également la migration des phtalates.

II-4-4-Concentration initiale en plastifiant du polymère :

La concentration en plastifiant du polymère ainsi que la nature du milieu liquide influent sur la migration. Ainsi, il a été montré que les taux de migration du plastifiant les plus élevés ont été obtenus pour le PVC plastifié à 50%, notamment, dans l'huile de tournesol, l'hexane et l'heptane[35-42] .

II-4-5-Influence des conditions opératoires :

Pour un système polymère / liquide donné, l'influence de certains paramètres sur la migration devrait être prise en considération ; à titre d'exemple :

- a- Le rapport massique entre le polymère et le liquide simulateur.
- b- La surface spécifique entre le matériau polymère et l'aliment /simulant. En effet, on note que la relation surface / volume n'est pas une constante[24] .

Pour des emballages cylindriques de différents diamètres $2R$ et de hauteur h , la surface totale S s'écrit :

$$S = 2\pi R^2 + 2\pi R h \quad (\text{II-1})$$

Le volume total V s'écrit :

$$V = \pi R^2 \times h \quad (\text{II-2})$$

La relation surface / volume :

$$\frac{S}{V} = \frac{2\pi R(R+h)}{\pi R^2 h} = \frac{2(R+h)}{Rh} = 2\left(\frac{1}{h} + \frac{1}{R}\right) \quad (\text{II-3})$$

Donc si on fait varier R (h constant) ou inversement h (R constant), on constate que la surface s'accroît moins vite que le volume. Ce dernier s'agrandissant, l'influence de la surface deviendra moins grande. Voilà pourquoi beaucoup de boissons emballées dans des bouteilles plastiques se vendent en volume de plus d'un litre [24].

- c- La température du système qui accélère la diffusion des additifs à travers la structure polymérique [24] :

$$M_t = f(\sqrt{D}) \quad (\text{II-4})$$

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (\text{II-5})$$

M_t : quantité d'additif ayant migré

E : énergie de diffusion

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

D_0 : Coefficient de diffusion à $T_0 = 273 \text{ K}$.

- d- La durée de contact.
 e- L'agitation du liquide simulateur.
 f- L'irradiation par les rayons UV, gamma ou électrons accélérés.

II-5- Risques organoléptiques pour l'aliment liés aux migrations

Il est indispensable que le produit alimentaire, en dehors de toute contamination décelable par l'analyse chimique, ne présente pas des modifications de ses propriétés organoléptiques dues au contact plus au moins long avec l'emballage. Cette préoccupation a été exprimée, après plusieurs erreurs commerciales fort préjudiciables à l'introduction de matériaux nouveaux. Un texte réglementaire a été établi en 1969 par la législation européenne [24] :

« Les emballages ne doivent céder dans les conditions normales d'emplois les plus défavorables, aucune quantité de substance susceptible de modifier la composition des denrées, notamment en leur conférant un caractère nocif ou en altérant les caractères organoléptiques ».

Le contrôle sensoriel doit être effectué par le fabricant de l'ensemble contenant-contenu en utilisant l'analyse sensorielle, en plus de l'analyse physique et chimique.

II-5-1-Origine des risques organoléptiques.

Les odeurs, les arômes, les saveurs qui constituent ce qu'on appelle les saveurs, peuvent être plus ou moins modifiés par des quantités souvent infimes de certains composants d'emballage ou de tout récipient ou matériel dans lequel l'aliment a pu séjourner et être en contact. En plus des modifications de saveurs liées pendant longtemps aux métaux tels que le fer, le cuivre, l'étain, le zinc,..., on trouve les matières plastiques qui viennent contaminer les aliments par la migration des additifs. Ces derniers peuvent être des stabilisants thermiques, des antioxydants, des plastifiants ou des lubrifiants dont les teneurs sont difficilement dosables mais suffisantes pour modifier ou communiquer une odeur perceptible à la consommation [24].

Beaucoup de liquides types permettent d'extraire éventuellement de la matière plastique les traces de produits qui pourront dénaturer le goût, l'odeur ou la couleur des denrées alimentaires, mais cette dénaturation ne peut être perçue avec exactitude que sur l'aliment lui-même. C'est donc sur les denrées alimentaires que sont effectués les tests. Les agents responsables pourraient être des dérivés d'acides gras, des produits soufrés(mercaptans, dérivés organiques soufrés de l'étain....), des substances à odeur

aromatique(résidus de solvant),.... Ces composés font l'objet de migration spécifique ou de dosage direct dans l'aliment.

II-5-2 Méthodologie de l'examen des propriétés organoléptiques

Les propriétés organoléptiques perçues par les organes sensoriels sont des propriétés physiques et chimiques qui peuvent être mesurées par des appareils appropriés. Les analyses et les interprétations doivent être faites méthodiquement et objectivement[24]. Les tests sont effectués sur l'aliment et l'emballage. Ainsi :

- Les propriétés perçues par la vue sont mesurées soit par transmission ou réflexion.
- Les propriétés perçues par l'audition et le toucher sur l'emballage sont évaluées par des sensations tactiles, même si elles sont subjectives.
- Les propriétés perçues par le système nasal et la cavité buccale imposent parfois le refus de l'emballage.

II-5-3- Examen olfacto-gustatif.

II-5-3-1- Epreuve sur l'emballage.

L'emballage est découpé en morceaux carrés de 2 cm de côté qui sont immergés dans une série de 5 flacons en verre de 250ml à fermeture hermétique. Le premier contient de l'air et les quatre autres sont remplis chacun de 100 ml de liquide simulateur (eau distillée, éthanol à 15%, acide acétique à 3% ou lactique à 2%). Ils sont placés dans une étuve qui peut maintenir 90 % d'humidité relative à une température de 35 °C. Les temps de conservation, dans ces conditions, sont de 1jour, 8 jours ou 30 jours correspondant aux recommandations temps de contact faible, contact moyen (produit frais) ou contact prolongé (conservation) [24].

II-5-3-2- Examen sur le produit emballé.

La meilleure épreuve consiste à utiliser la denrée alimentaire comme moyen d'appréciation. Cette technique est longue mais plus valable si elle permet de porter le produit dans les mêmes conditions que celle de sa conservation et de sa commercialisation qui peuvent être différentes de 35°C et de 90% d'humidité.

Les méthodes d'examen sensoriel sont basées sur l'odeur sentie au débouchage des flacons, sur la flaveur détectée en introduisant dans la cavité buccale très peu de liquide que l'on n'avale pas, mais qu'on laisse en contact avec la langue pendant quelques secondes[24].

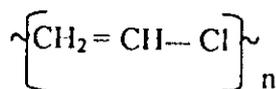
II-6-Conclusion.

L'appréciation de l'inertie d'un emballage afin d'en permettre l'utilisation relève de l'analyse physico-chimique et de l'analyse sensorielle. Il est donc nécessaire d'effectuer toutes les analyses possibles pour pouvoir choisir un emballage et juger sa compatibilité avec un produit alimentaire dans les conditions de conservation et d'usage prévu. Il serait souhaitable également d'établir les relations entre les modifications des propriétés organoléptiques des aliments et la nature des substances chimiques détectées.

Chapitre III : Généralités sur le PVC

III-1- Historique.

Le Polychlorure de vinyle (PVC), polymère du chlorure de vinyle ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) ou CVM a pour formule chimique :



Les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste allemand F.Kltt en 1913[10]. De nombreux brevets ont été déposés, de 1927 à 1933, par les sociétés "Carbide & Carbon Chemical Corporation", "Du Pont" et "I.G. Farben" [43].

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps[43].

III-2- Différents modes de polymérisation du PVC :

III-2-1- Polymérisation en suspension.

Elle est basée sur le principe de l'émulsion, en absence d'agents émulsifiants. La présence d'agents de suspension (alcool polyvinylique) évite le rassemblement des gouttelettes de monomères. La réaction est très exothermique et nécessite des catalyseurs tels que les peroxydes. La chaleur libérée est absorbée par l'eau. Le produit fini se présente sous forme de grains sphériques ou de poudre, il est récupéré par simple filtration[10].

III-2-2- Polymérisation en émulsion

C'est une suspension très fine de PVC dans l'eau exempte d'électrolytes car la présence des sels de calcium ou de magnésium dans l'eau troublerait la polymérisation. La

suspension est rendue stable grâce aux agents émulsifiants (alkyles sulfonates) et en présence de catalyseurs (persulfate de sodium) [10].

III-2-3- Polymérisation en masse

Le monomère est introduit dans une autoclave en présence de catalyseurs de polymérisation (peroxydes en général), puis il est porté à une certaine température pour déclencher la réaction. La réaction est arrêtée lorsque 80 à 85 % du monomère est transformé. Au-dessus de cette limite, la polymérisation conduirait à une dépense d'énergie inutile ainsi qu'à la formation de particules dures et lourdes (à haut poids moléculaire). Le polymère obtenu par le procédé en masse est très pur, la grosseur des grains est assez régulière (de 150 μm) [10].

III-2-4- polymérisation en solution

Le procédé consiste à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble; ce dernier est récupéré par simple filtration. On obtient des polymères de poids moléculaires trop bas [10].

III-3- Mise en œuvre du PVC.

Les polymères du chlorure de vinyle se présentent sous forme d'une poudre blanche inodore et insipide appelée résine [10].

C'est une matière rigide ayant une stabilité à la chaleur plutôt limitée et une nette tendance à adhérer aux surfaces métalliques une fois chauffée. Ainsi, un départ en chaîne d'acide chlorhydrique (HCl) est observé dès que le polymère est chauffé à 80° alors que sa température de transformation est, généralement comprise entre 180° et 200°C [44], ce qui conduit à la formation de structures insaturées comme le montre la figure III-1 [13]. Ces doubles liaisons absorbent la lumière visible et ultraviolette provoquant l'apparition de coloration visible allant du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [45]. Pour un taux de déshydrochloruration de l'ordre de 1%, le PVC présente une augmentation de la viscosité liée à la réticulation [45].

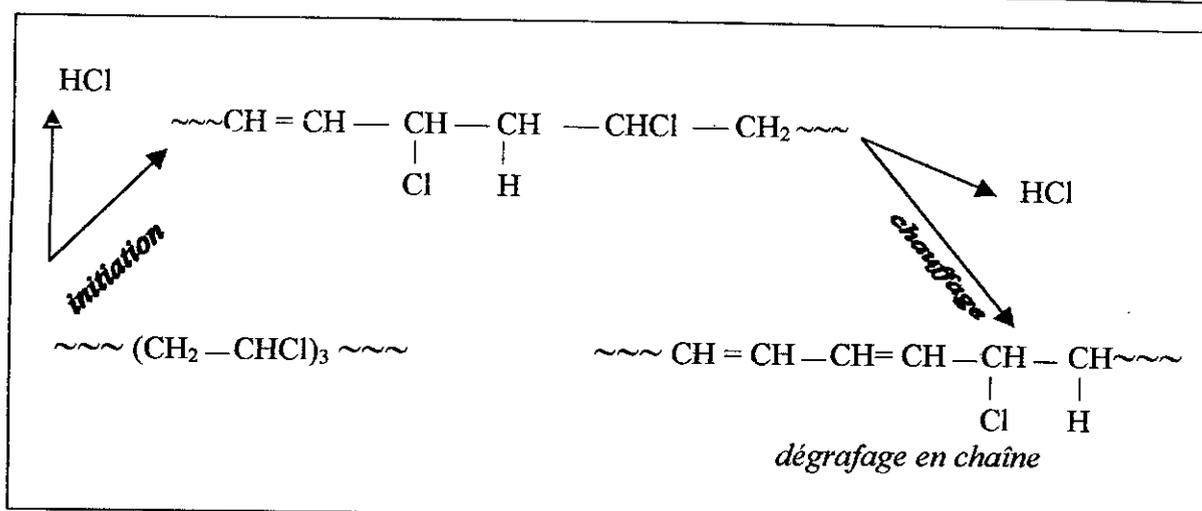


Figure III-1. Réaction de déshydrochloruration du PVC[13].

De plus, la présence d'oxygène accélère la dégradation et provoque l'oxydation des polyènes ainsi que la scission des chaînes polymériques [46]. Pour faciliter la mise en œuvre du polymère et obtenir des propriétés particulières pour l'objet fini, il est nécessaire de le transformer en présence de certains additifs spécifiques. Un mélange à base de PVC contient généralement, des stabilisants, un plastifiant, des lubrifiants, une charge et un pigment[10,43]. Le stabilisant thermique a pour rôle de ralentir la propagation de la déshydrochloruration en chaîne et d'éliminer l'acide chlorhydrique formé [13,46,47]. La figureIII-2 illustre, à titre d'exemple, le mode d'action des stabilisants mercaptostanniques les plus souvent utilisés dans la matière plastique destinée aux emballages alimentaires [13].

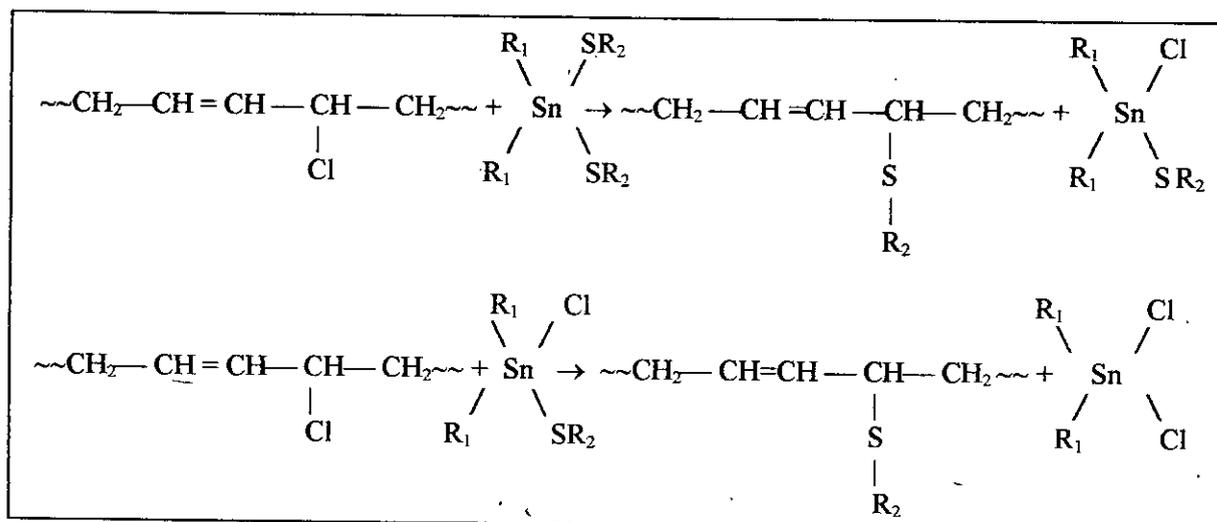


Figure III-2. Mécanisme d'action des stabilisants mercaptostanniques sur le PVC[13].

III-4- Propriété du PVC**III-4-1- Propriétés spécifiques du PVC en poudre.**

Le PVC en poudre (avant mise en œuvre) est caractérisé essentiellement par son poids moléculaire moyen variant entre 60 000 et 150 000. Comme l'illustre le tableau III-1, la norme internationale ISO-R- 174 a permis de caractériser le poids moléculaire moyen par l'indice de viscosité. Ce dernier permet de différencier les PVC commercialisés. Ainsi plus le poids moléculaire est élevé, meilleures sont les propriétés.

Tableau III-1. Caractérisation du PVC par l'indice de viscosité[10].

Types de PVC	Indice de viscosité	Masse volumique (g / cm ³)
Masse	70 à 140	0,50 à 0,60
Suspension	95 à 130	0,8
Emulsion	120 à 180	0,30 à 0,40

III-4-2-Propriétés spécifiques du PVC après transformation

Après transformation, le PVC possédera une série de propriétés physiques (ramollissement, combustibilité, poids spécifique ...), mécaniques (résistance à la compression, la flexion, au choc), électriques (constante diélectrique, résistivité, ...) et chimiques (action des bases, des acides, des composés organiques, ...) [10].

III-5 – Applications.

Il est impossible de décrire ou simplement d'énumérer toutes les applications du PVC. Cette matière peut servir à la fabrication d'articles rigides, élastiques et spongieux dont quelques exemples sont cités dans le tableau III-2 qui représente, également, les avantages, les inconvénients et les types d'applications[4].

Tableau III-2. Avantages, inconvénients et applications du PVC[4].

	PVC rigide(sans plastifiant)	PVC souple(avec plastifiant)
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Transparence possible et brillance. - Faible perméabilité aux gaz. - Bon comportement chimique(huile, graisses, ozone). - Auto-extinguibilité. - Stabilité dimensionnelle. - Coût de base réduit. 	<ul style="list-style-type: none"> - Souplesse. - Transparence possible.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Densité relativement élevée(1,4). - Tenue thermique réduite. - Fragilité à basse température(-10°C). - Dégagement de gaz chloreux lors de la combustion. - Coûts relativement élevés des formulations spécifiques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tenue chimique, sensible à la présence de plastifiants et possibilité de migration de ceux-ci. - Non alimentaire
Applications	<ul style="list-style-type: none"> - Corps creux : bouteilles alimentaires pour eau minérale plate, huile de table, vinaigre, flaconnage pour cosmétiques, shampooing, eau de Cologne. - Feuilles thermoformées : barquettes et plateaux à empreintes pour beurre, biscuits, chocolats, confiseries, pâtisserie industrielle, fruits frais (pêches, fraise, ...), cachets éjectables pharmaceutiques, couvercles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Films étirables pour viandes, fruits, légumes, fromages. - Feuilles soudées HF pour dose (eau de Javel, shampooings), poches de sang, insecticides, herbicides. - Protection sous forme de plastisol en verre.

III-6- PVC et environnement.

L'apparition de matériaux de synthèse comme le PVC a permis, aux emballages notamment, de mieux répondre aux besoins et aux contraintes de la vie moderne. Comme le sort des emballages est d'être jetés après usage, une attention particulière est portée sur leur destruction. Pour le traitement des déchets, certaines solutions ont déjà été adoptées telles que l'incinération avec ou sans récupération de chaleur[48-49]. Par ailleurs, il existe des unités de recyclage thermomécanique permettant la réutilisation, par exemple, des bouteilles pour des applications telles que les tuyaux d'égouts[48].

Chapitre IV : Aspects toxicologiques du PVC, du monomère et des additifs

IV -1- Introduction

Les polymères purs ou après transformation sont inertes, non volatiles, peu solubles et ne sont pas toxiques. Par contre certains monomères et additifs sont toxiques et nécessitent des précautions lors de leur manipulation. La transmission des toxiques dans l'organisme peut se faire par voie digestive, pulmonaire ou cutanée. Les effets de toxicité peuvent être observés à plus ou moins longue échéance lorsque les expositions sont répétées .

IV -2- Toxicité du polymère

L'importance du poids moléculaire lui confère une inertie chimique et une insolubilité dans beaucoup de milieux réactionnels. Ainsi les enzymes digestives des parois intestinales ne dégradent pas les longues chaînes macromoléculaires, le polymère est rejeté en totalité. Dans l'ensemble, les macromolécules à poids élevé sont dénuées de toxicité [22].

IV-3- Toxicité du monomère

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) est gazeux à la température ambiante (le point d'ébullition du liquide est $T = - 13,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses [4]. Lors de son élaboration, le PVC contient toujours du monomère résiduel qui peut se désorber du polymère et migrer dans le milieu avec lequel il est en contact.

IV-3-1- Toxicité aiguë.

Le CVM provoque une irritation des muqueuses et une dépression du système nerveux central, parfois précédé d'un état d'euphorie. Plusieurs cas d'intoxication aiguë sont survenus chez les travailleurs des industries du PVC. Les symptômes comportaient des vertiges, désorientation, perte de connaissance et mort si l'exposition persiste [50].

IV-3-2-Toxicité chronique.

Chez le personnel travailleur ayant un contact direct avec les cuves de polymérisation, le monomère peut induire des lésions d'acroostéolyse, des anomalies diverses des artères digitales telles qu'occlusion, sténose, ainsi que des lésions cutanées au niveau des doigts et de l'avant-bras. Les mêmes lésions ont été reproduites en exposant des animaux au chlorure de vinyle. Le nettoyage automatique des autoclaves a fait disparaître ces risques. En plus des lésions cutanées, le CVM peut affecter le système hépatique aboutissant à la cirrhose[22].

IV-3-3 - Cancérogenèse

Le CVM possède un pouvoir cancérigène se manifestant par l'apparition chez l'homme d'angiosarcomes hépatiques. Ainsi, dans les années 1970 aux USA, des fréquences inhabituelles de cancer se sont déclarées chez les ouvriers chargés du nettoyage des réacteurs de polymérisation. Le même problème a été observé chez les habitants résidant à proximité de ces usines où on décelait dans l'air 1 à 2 ppm de CVM. Des travaux ultérieurs sur des rats élevés dans des atmosphères riches en CVM ont confirmé les observations[51].

IV-3-4 - Réglementation

Des mesures ont été prises pour réduire aux valeurs les plus basses possibles les teneurs en CVM des atmosphères des ateliers de fabrication et de transformation et pour limiter à des traces la teneur en monomère résiduel dans la résine elle même[52]. Il y a lieu donc de veiller à mettre en œuvre le PVC dans les ateliers ventilés dans lesquels la teneur maximale en CVM dans l'air est régulièrement vérifiée. Une surveillance médicale régulière du personnel est également impérative[52]. Les teneurs en CVM doivent être inférieures ou égales à 1 ppm sur les lieux de travail [53]. La CEE a établi une réglementation spécifique au CVM sous forme des trois directives suivantes publiées au Journal Officiel de la Communauté Européenne (JOCE) :

- Directive 78 / 142/ CEE du 30 Janvier 1978- JOCE du 15 Février 1978 :

« Directive relative au rapprochement des législations des états membres en ce qui concerne les matériaux et objets contenant du chlorure de vinyle monomère destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires ». Cette directive fixe la teneur maximale en CVM des matériaux et objets à 1mg / Kg de produit fini (soit 1ppm) et prescrit que ces matériaux et objets ne doivent pas céder aux denrées alimentaires mises à leur contact des traces de CVM décelables par une méthode d'analyse capable de détecter une teneur de 0,01 mg / Kg (soit 0 parties par milliard ou 10 ppb).

- Directive 80 / 766/ CEE du 8 Août 1980- JOCE du 16 Août 1980 :

« Directive relative à la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel de la teneur en chlorure de vinyle monomère dans des objets et matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires »

- Directive 81 / 432 /CEE du 29 Avril 1981-JOCE du 24 Juin 1981 :

« Directive relative à la méthode communautaire d'analyse pour le contrôle officiel du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires ».

IV -4-Toxicité des additifs.

IV -4-1- plastifiant.

La liste des plastifiants est longue et variée, elle comporte, entre autres, des esters phosphoriques, phtaliques, glycoliques d'acides gras(adipates, sébaçates, stéarates,...) ainsi que des dérivés aromatiques chlorés. Il serait donc difficile de donner une idée générale de la toxicité de substances aussi variées ; mais on peut néanmoins retenir certaines remarques [22]:

a - Pour le groupe des esters, c'est la fonction acide dont est issu l'ester qui imprime l'action physiologique à l'ensemble des constituants de ce groupe. Ainsi les phosphates sont plus toxiques que les phtalates et ces derniers présentent une toxicité plus forte que celle des adipates ou des citrates.

— b- A l'intérieur de chaque sous-groupe, c'est la fonction alcool de ces esters qui aura une influence sur le caractère toxicologique, celui-ci peut varier sensiblement suivant qu'il s'agit de phtalate de méthyle, d'éthyle ou de butyle.

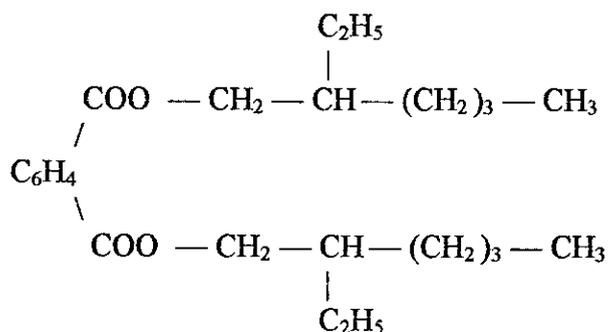
c- En dehors de l'action physiologique de leur sous-groupe, certaines substances

possèdent des propriétés toxicologiques qui leur sont propres. En effet, en 1996 une étude comparative a été réalisée au Japon sur le pouvoir inhibiteur de certains plastifiants du développement cellulaire in vitro [54].

d- Le pouvoir cancérigène, lui non plus, ne paraît pas être facilement prévisible. On le rencontre dans certaines familles de substances chimiques plutôt que dans d'autres.

IV-4-1-1-Toxicité du phtalate de di-(éthyl-2-hexyle) ou DEHP.

Le phtalate de di-(éthyl-2-hexyle) ou DEHP est l'ester phtalique le plus utilisé dans les matières plastiques. Sa formule chimique est la suivante :



Il confère au PVC une grande souplesse qui se maintient à froid. Le taux de plastifiant peut varier de 5 à 10 % (PVC semi-rigide) jusqu'à 70 % en poids de résine (PVC souple)[10].

Vue les propriétés que possède le PVC plastifié, son utilisation comme emballage alimentaire et dans les applications médicales a détrôné le verre. C'est pour cela que de nombreux travaux ont été consacrés, en particulier, au DEHP[6,12,24,26-28,36-38, 42]. Ces études ont montré que le DEHP peut être extrait du PVC lorsque ce dernier est en contact avec du sang [37,55], des denrées alimentaires [36,38] ou autres[39-42] et que la toxicité par voie orale est analogue à celle par voie parentérale[6,36,55]. Quant à sa toxicité, aucun signe n'a pu être ressenti chez l'homme ayant ingéré 5g de DEHP. Mais au delà de 10g des troubles gastriques sont apparus.

L'administration orale et intraveineuse du DEHP entraînent chez les animaux des troubles. Ils se manifestent par une hypertrophie du foie, une atrophie des organes

reproducteurs ainsi qu'un changement de l'activité enzymatique hépatiques. Sa dose létale DL_{50} (chez le rat et le lapin) est supérieure à 30 g / Kg de poids corporel.

Des cas de mortalité infantile (arrêt cardiaque, perforation intestinale) ont eu lieu suite à une transfusion sanguine et une cathétérisation par du matériel en PVC. Cependant, une analyse post-mortelle du tissu cardiaque n'a pu mettre en cause le DEHP, bien que présent à une concentration neuf fois plus grande que la normale.

Les taux de DEHP trouvés dans différents organes vitaux des personnes fréquemment dialysées ou des hémophiles souvent transfusés sont de l'ordre de 91,5 $\mu\text{g} / \text{g}$ de poids sec de poumon, 69,5 $\mu\text{g} / \text{g}$ de poids sec du foie, 25,3 $\mu\text{g} / \text{g}$ de poids sec de rate. Mais le métabolisme de l'accumulation du DEHP dans les tissus reste confus. Des cas de cancérogénie se sont manifestés par l'apparition de cellules malignes et bénignes au niveau du foie [35].

IV-4-1-2- Réglementation

La réglementation européenne limite la concentration maximale du DEHP migrant dans toute denrée alimentaire à 60 mg / kg d'aliment ou 10 mg / dm^2 de surface de matière plastique en contact avec l'aliment. Les taux tolérés dans l'air sont fixés à 5 mg / m^3 au Royaume Uni et de 5 à 10 mg / m^3 aux USA et d'autres pays d'Europe [36].

IV -4-2-Antioxydants.

Les antioxydants dont la liste s'allonge sans cesse appartiennent à plusieurs groupes chimiques. Les plus utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que dans le domaine de l'emballage sont les amines aromatiques, les thiazoles, les naphtylamines secondaires, les dérivés d'oximes et les dérivés phénoliques [6].

Les amines aromatiques, même au taux moyen de 0,1% dans la matière plastique entraînent la formation de nitrosamines dont certaines sont toxiques, parfois mutagènes et cancérigènes telles que les dérivés dialkylés (dimétylnitrosamine, diétylnitrosamine, dibutylnitrosamine). D'autres dérivés aminés tels que la paraphénylènediamine et l'hexaméthylènedianiline sont hépatotoxiques et cancérigènes.

tachycardies et une hypertension. Ces symptômes sont très fréquents chez les personnes ayant consommé des boissons alcoolisées. Ils résultent probablement d'une action inhibitrice des oximes sur l'alcool deshydrogénase [56-58].

IV -4 -3- Stabilisants thermiques

Les plus utilisés dans le cas des emballages alimentaires sont les dérivés organiques d'étain. Il s'agit de dérivés renfermant une ou plusieurs liaisons étain-soufre . Leur toxicité est liée aux dérivés trialkylés et tétralkylés souvent présents dans le stabilisant comme impuretés et qui ont une action marquée sur le système nerveux central. Par contre les dérivés dialkylés sont moins toxiques, mais occasionnent des troubles hépatiques. Par ailleurs, plus la chaîne alkyle s'allonge moindre est la toxicité. C'est le cas par exemple des dérivés dioctyliques. Il faut rappeler que la présence du soufre augmente la toxicité [6,12,13]. Il est important de signaler que l'étain n'a pas été à l'origine d'une intoxication mortelle chez l'homme; cependant il a été observé des irritations du tube digestif, des nausées et des vomissements. Il peut être dans certains cas fixé par les os, causer ainsi une calcémie et inhiber la fixation du calcium. Les teneurs limites fixées par le codex alimentaire sont de 250mg / kg pour les fruits et les légumes et 150 mg / kg pour les jus de fruits [59].

IV -4-4-Colorants

Certains colorants jaunes tels que le PY 35 et le PY 37 utilisés dans les emballages plastiques des produits alimentaires contiennent des métaux lourds comme le cadmium qui fait partie de la structure moléculaire ; d'autres renferment beaucoup de métaux considérés comme impuretés. Leur présence peut augmenter le risque de toxicité si les teneurs dépassent certains taux limites regroupés dans le tableau IV-1 [58].

Ainsi :

- 1- le plomb , soluble dans les acides organiques présents dans les fruits ou les corps gras, peut donner des cas de saturnisme [50,60,61].
- 2- l'arsenic est dangereux aussi bien sous sa forme minérale qu'organique. Il se fixe sur les protéines et enzymes soufrées des tissus Kératinisés (angle, peau,

poils) ce qui permet de déceler sa présence lors d'une intoxication[50,60,61].

- 3- le mercure, dont les sels sont très solubles dans l'eau, est fortement toxique et ronge les membranes cellulaires. Cette intoxication provoque des dommages irréversibles dans le cerveau, le foie, les reins ainsi que des malformations fœtales[50,60,61].
- 4- Les sels de cadmium sont toxiques et leur effet cumulatif est similaire à celui de l'empoisonnement au mercure[50,60,61].

Tableau IV-I. Taux limites des contaminants minéraux des denrées alimentaires[59]

Eléments minéraux	Fe	Pb	Zn	Cu	Sn	Cd	As
Taux limites dans les corps gras (mg/ kg)	1,5	0,1	----	0,1	----	----	0,1
Taux limites dans les vinaigres (mg/ kg)	10	1	**	**	----	----	1
Taux limites dans les Jus de fruits(mg/kg)	15*	0,2 AE	5,0*	5,0*	150 AE	----	0,2

- * : total de Zn, Fe, Cu doit être de 20 mg/kg,
- ** : total de Zn et Cu doit être de 10 mg/ kg,

AE : (après une LMR) "Limite maximale de résidu d'origine étrangère" provenant de l'environnement ou de sources autres que l'application directe ou indirecte sur la denrée en cause .

Parfois la matière colorante est une substance organique contenant certains groupements fonctionnels qui seraient responsables de la toxicité. Ainsi :

- Les dérivés de la benzophénone se présentant sous forme de poudres jaunes, solubles dans l'eau ont été administrés sous forme de suspension dans l'huile d'olive par voie orale à des rats. Au bout de 90 jours, il a été constaté une croissance retardée des animaux, une modification de la formule sanguine et des lésions du foie et des reins.
- Les dérivés azoïques ont une action sur les sucs digestifs et la flore intestinale. En effet, il a été montré, suite à des expérimentations sur des animaux, l'existence d'une activité azo-réductasique $-N=N-$. Il s'ensuit la formation des

amines cycliques ayant des cinétiques et voies d'absorption différentes. Ces dernières pourraient conduire à la formation de nitrosamines connues pour leurs caractères mutagènes et cancérigènes[62].

VII-4-5- Lubrifiants .

La très grande majorité des lubrifiants sont des dérivées d'acides gras et d'alcools gras naturels ou des substances synthétiques (cires). Leur usage aussi bien en tant qu'additifs alimentaires que comme adjuvant de matériaux dépend de leur polarité et de la longueur de leur chaîne aliphatique.

Les esters d'acides gras et d'alcools à bas poids moléculaires tels que les stéarates d'éthyle et de butyle sont compatibles avec le PVC rigide. Aux taux généralement utilisés(0,2% à 1%) leur toxicité est faible. Ils figurent sur les listes françaises de produits entrant dans la constitution de matériaux à contact alimentaire. Aux USA, le stéarate de butyle fait partie des substances bénéficiant de l'antériorité.

Etant donnés les faibles taux auxquels ils sont employés(0,1% à 3%), les esters d'acides aliphatiques saturés et de glycols tels que les stéarates et palmitates d'éthylèneglycol, de diéthylène glycol, de propylène glycol sont peu toxiques par voie orale[6].

Les amides acides gras simples sont également peu toxiques, Ils subissent une hydrolyse dans le foie, libérant ainsi l'acide correspondant. Les bi-amides sont relativement peu toxiques. Leur dose létale DL_{50} par voie orale est supérieure à 2g / Kg chez l'animal(rat, souris). Une expérimentation à long terme(deux ans) a été effectuée en France(Institut de médecine légale) sur des rats soumis à un régime contenant 100 mg de substance par Kg de poids corporel. Le comportement des animaux et les examens histologiques des tissus et organes, notamment, ont montré la bonne tolérance de la substance et l'absence d'effet cancérigène sur les générations des rats étudiés. Leur emploi est autorisé aux USA ainsi que dans les pays de la communauté européenne[6].

Les sels d'acides gras tels que les stéarates de calcium possèdent une dose létale supérieure à 60g / Kg de poids corporel chez le rat .La limite toxicologique imposée est du même ordre de grandeur que la limite technologique de leur emploi(1% du poids de la matière plastique)[6].

CHAPITRE V

Chapitre V : Etude bibliographique des transferts de matière entre les emballages plastiques et les aliments / simulants.

V-1-Définitions :

La diffusion est un phénomène thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. Un constituant d'un système migre depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une région où sa concentration est moindre[62]. Les transferts de matière n'ont lieu que s'il y a un gradient de concentration.

Pour les solides, la diffusion correspond à des sauts effectués par des atomes dans les défauts cristallins sous l'effet de l'agitation thermique[63].

V-2-Modes de transfert de matière :

La migration peut avoir lieu soit sous l'influence du mouvement brownien, il s'agira alors d'une diffusion moléculaire, soit sous l'influence d'une turbulence à l'intérieur du fluide et dans ce cas on aura une diffusion turbulente[62,64].

V-2-1-Diffusion moléculaire :

Elle résulte de l'agitation thermique des molécules et se réalise à l'échelle moléculaire. On observe ce mode de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou animée d'un mouvement laminaire[62,64]. Cette diffusion est donc due à la possibilité qu'ont les molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres. Elle tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentration des différents constituants.

V-2-2-Diffusion turbulente :

Elle s'observe lorsque le transfert de matière s'effectue au sein d'une phase en mouvement turbulent, elle est accompagnée d'un déplacement de matière à l'intérieur d'une phase. Ce type de transfert peut être naturel (provoqué par un gradient de concentration) ou forcé (favorisé par une cause extérieure au système telle que l'agitation) [62,64] .

V-3-Les lois de la diffusion :

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides, mais se généralisent au cas des gaz et des solides[63] .

V-3-1- Première loi de Fick :

La principale caractéristique de la diffusion est la diffusivité moléculaire D. Elle exprime la mobilité des espèces migrantes. Elle peut être déterminée à partir de la première loi de Fick :

$$F = \left[-D \frac{\partial C}{\partial X} \right] + \left[-D \frac{\partial C}{\partial Y} \right] + \left[-D \frac{\partial C}{\partial Z} \right] \quad (-V-1)$$

F : flux de matière.

D : coefficient de diffusion de la substance considérée.

C : concentration de cette substance.

X, Y, Z : directions de l'espace.

V-3-2- la deuxième loi de Fick

Elle exprime en régime transitoire la variation de la concentration en fonction du temps. Sous sa forme la plus générale la deuxième loi de Fick s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D \frac{\partial C}{\partial X} \right] + \frac{\partial}{\partial Y} \left[D \frac{\partial C}{\partial Y} \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[D \frac{\partial C}{\partial Z} \right] \quad (-V-2)$$

La résolution de cette équation dépend donc du coefficient de diffusion D , c'est à dire que les résultats sont différents selon que D est considéré comme constant ou non. Si la diffusion a lieu dans une seule direction et le coefficient de diffusion est constant, l'équation peut être réduite et exprimée comme suit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (-V-3)$$

V-4-Processus de transfert de matière :

Lors du transfert de matière, une substance qui migre d'une phase A vers une phase B passe successivement par les étapes suivantes :

- Le transfert au sein de la phase A.
- La traversée de l'interface.
- le transfert au sein de la phase B.

Il y a donc deux processus distincts : les transferts au sein des phases et la traversée de l'interface.

V-4-1-Traversée de l'interface :

Si le coefficient D gouverne l'étape de diffusion, la traversée de l'interface est régie par le coefficient de partition K . Il sera donc un facteur déterminant dans l'étude de la migration des additifs du polymère vers l'aliment ou le simulant. Dans ce cas il est défini comme étant le rapport des concentrations de l'additif dans le polymère(P) et dans l'aliment (A) à l'équilibre(temps ∞) [26].

$$K_{P/A} = \frac{C_{i,\infty}^P}{C_{i,\infty}^A} \quad (-V-4)$$

avec

$K_{P/A}$: Coefficient de partition de l'additif(i) entre le polymère et l'aliment.

$C_{i,\infty}^P, C_{i,\infty}^A$: concentration de l'additif dans le polymère et dans l'aliment à l'équilibre, respectivement.

La valeur du coefficient K dépend de la polarité du simulant alimentaire ; ainsi il a été constaté que le coefficient de partition est élevé lorsqu'il s'agit des simulants aqueux mais

très faible dans le cas des corps gras[26]. En effet, les additifs ont une polarité voisine de celle du polymère, or les corps gras présentent une polarité comparable à celle des polymères, par conséquent les solubilités des additifs dans le polymère et dans les corps gras sont alors proches. Le tableau V-1 donne les coefficients de partition d'un antioxydant le BHT (2,6- di-tert-butyl-4-méthyl phénol) entre le polypropylène (PP) et des aliments gras ou aqueux à 40°C.

Tableau V-1. Coefficient de partition du BHT entre le polypropylène (PP) et différents aliments et simulants d'aliments à 40°C [26] .

Nature de l'aliment/ simulant	Coefficient de partition $K_{P/A}$
Lait à 30% de matière grasse	0,363
Lait à 10% de matière grasse	1,010
Lait à 7,5% de matière grasse	1,300
Lait à 3,5% de matière grasse	9,100
Lait à 1,5% de matière grasse	22,800
Lait à 0,1% de matière grasse	304,000
Ethanol /eau (40 % v/v)	134,000
Jus d'orange	5050,000
Jus de pamplemousse	4130,000
Eau déminéralisée	35900,000

Notons que la vitesse de transfert est commandée par la traversée de l'interface, tant que l'équilibre n'est pas atteint à l'interface.

V-4-2-Transport au sein des phases :

Le transport au sein des phases est dû à la diffusion moléculaire. Le déplacement des particules tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentration des divers constituants.

Comme en régime transitoire, le coefficient de diffusion n'est pas constant, il dépendra donc de la concentration, du temps et de l'espace ; par conséquent l'accès aux valeurs de D est souvent difficile, en particulier dans les systèmes polymères- liquides, la loi de Fick ne peut pas décrire la diffusion de façon adéquate. En effet, plusieurs expériences ont montré que la migration des petites molécules des polymères vers les produits alimentaires /simulants présentait parfois un comportement non-Fickien. Dans ces conditions, il a été

observé une absorption du solvant par le polymère et un gonflement de ce dernier [64,65]. Pour ce type de système, il existe trois types de diffusion [64]:

- la diffusion Fickienne ou pseudo-Fickienne : la vitesse de diffusion est plus petite que la relaxation du polymère. La relaxation est la vitesse de pénétration du liquide dans le polymère d'où son gonflement.
- La diffusion non-Fickienne ou anormale lorsque les vitesses de diffusion et de relaxation sont comparables,
- la vitesse de diffusion est importante comparée à la vitesse de relaxation.

Les différents types de diffusion sont illustrés par la figure V-1. Les courbes (a, b, c, d) représentent ainsi les quantités absorbées par un matériau en fonction de la racine carrée du temps.

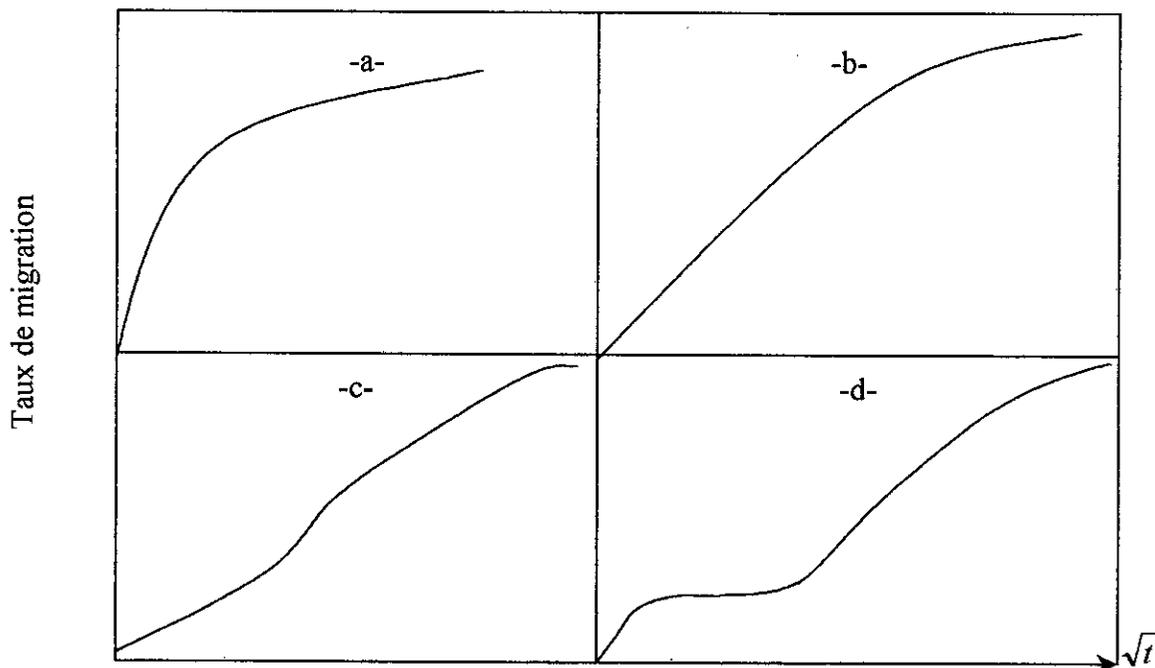


Figure V-1. Courbes représentatives des différents types de diffusion [64]
(a) : Fickienne, (b) : pseudo-fickienne, (c) et (d) : anormale.

V-5- Mise en évidence des types de transfert :

Selon Crank [64], le transfert peut être contrôlé, soit par la traversée de l'interface, soit par le transfert au sein d'une phase, c'est à dire par diffusion. C'est la linéarité des courbes représentatives de la quantité de matière échangée (M_t) en fonction de la racine carrée du

temps qui montre que les transferts sont contrôlés par la diffusion. En effet la nature de la diffusion (fickienne, pseudo-fickienne ou anormale) est caractérisée par l'allure de la courbe. Pour une diffusion fickienne (figure 1 a), la courbe représentant $M_t = f(t^{1/2})$ est linéaire jusqu'à l'équilibre. Lorsque la linéarité de la courbe est obtenue dans un intervalle de temps très court, la diffusion est alors pseudo-fickienne. Pour mieux suivre et décrire le phénomène de migration, plusieurs cas ont été étudiés tout en essayant d'adopter un modèle mathématique adéquat à chaque situation [65], notamment :

- Le migrant est peu soluble dans l'aliment ou le simulant [66].
- Le liquide n'est pas agité ou il possède une grande viscosité [36].
- Absorption du liquide avec gonflement du polymère [67,68].

V-6- Diffusion dans une plaque plane.

V-6-1-Hypothèses

On suppose que la plaque plane formée par le matériau possède une épaisseur assez faible de façon que le transfert du fluide (liquide, vapeur ou gaz) vers ou hors la plaque ne se fait qu'à travers le pourtour. La diffusion est unidimensionnelle et le matériau est limité par deux plans parallèles à $x = 0$ et $x = L$. Le coefficient de diffusion est supposé constant [42].

V-6-2- Etat non stationnaire avec une diffusivité constante.

Toutes les solutions des équations de diffusion sont obtenues soit par la transformée de Laplace, soit par la méthode de séparation des variables [42].

V-6-2-1- La distribution initiale dans la plaque est $f(x)$ et la concentration sur les faces est constante

On suppose que la diffusivité D est constante :

Condition initiale	:	$t = 0$	$0 < x < L$	$C = f(x)$.
Conditions aux limites :		$t \geq 0$	$x = 0$	$C = C_1$
			$x = L$	$C = C_2$

Pour une direction donnée et une diffusivité constante, le transfert de matière en régime transitoire est décrit par la seconde loi de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D \frac{\partial C}{\partial X} \right] = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (V-5-)$$

La résolution de l'équation V-5 par la méthode de séparation des variables, donne comme solution la série trigonométrique suivante[42] :

$$C_{x,t} = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (C_2 \cos n\pi - C_1) \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{L} \cdot \left[\exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) \int_0^L f(x) \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} Dt\right) dx \right] \quad (V-6-)$$

Lorsque le problème est symétrique par rapport au centre de la plaque plane, les conditions aux limites et la solution de l'équation (V-5) deviennent[42] :

$$\begin{array}{lll} t \geq 0 & x = 0 & C = C_1 \\ & x = L & C_2 = C_1 \end{array}$$

$$C_{x,t} = C_1 - \frac{4C_1}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \cdot \left[\exp -\frac{(2n-1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (V-7-)$$

V-6-2-2- La distribution initiale est uniforme dans le matériau(Ci).

Les concentrations aux faces sont égales à C_i.

Ce cas de figure est très fréquent, la concentration est uniforme entre $0 < x < L$ dans tout le matériau. Par ailleurs, les concentrations aux faces sont égales à C_i . Les conditions initiales et aux limites sont[42] :

$$\begin{array}{lll}
 t = 0 & 0 < x < L & C = C_i \\
 t \geq 0 & x = 0 & C = C_e \\
 & x = L \text{ (épaisseur du film)} & C = C_e
 \end{array}$$

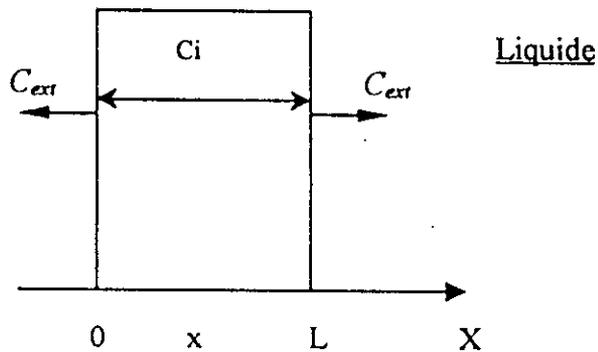


Figure V-2. Schéma de la plaque plane d'épaisseur L, avec concentration initiale uniforme et les concentrations constantes et égales aux faces[42]

La résolution de l'équation V-5 permet d'exprimer la concentration $C_{x,t}$ en fonction du temps t et de la position x. La solution est la suivante [42]:

$$\frac{C_i - C_{x,t}}{C_i - C_e} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \cdot \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (\text{V-8-})$$

où : $C_{x,t}$ représente la concentration dans la plaque au temps t et à l'abscisse x.

La quantité de substance qui migre vers le liquide au temps t, M_t , est liée à la quantité de substance qui migre après un temps infini (à l'équilibre) M_∞ par la relation suivante [42]:

$$\frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (\text{V-9-})$$

Une autre expression reliant M_t et M_∞ est également proposée[42]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \cdot \left(\pi^{-0,5} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \text{ierfc} \frac{nL}{2(Dt)^{0,5}} \right) \quad (\text{V-10-})$$

Avec η une variable mathématique et erf , l'intégrale de l'erreur gaussienne définie comme suit:

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta.$$

a- Temps longs.

La série V-9 étant convergente, seul le premier terme est significatif pour des temps longs car la partie exponentielle tendra très rapidement vers zéro.

Pour $n = 0$, on aura donc :

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2}{L^2} Dt \right] \quad (\text{V-11-})$$

L'erreur relative sur M_t / M_{∞} est à 1 /1000 en utilisant l'équation V-11 au lieu de V-9 quand $M_t / M_{\infty} > 0,55$ [42].

b- Temps courts.

Pour des temps courts, quand M_t / M_{∞} est faible ,l'équation V-10 se réduit à :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{L} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{V-12-})$$

L'erreur relative sur M_t / M_{∞} en utilisant l'équation V-12 au lieu de V-10 est de [42] :

$$1 / 1000 \quad \text{quand } M_t / M_{\infty} \leq 0,5$$

$$1 / 100 \quad \text{quand } M_t / M_{\infty} \leq 0,63.$$

Cette relation permet de déterminer aussi bien la quantité (ou concentration) de l'additif (plastifiant par exemple) que celle du solvant transféré au début des essais.

V-7-Conclusion.

Les deux équations V-11 et V-12 reviennent souvent dans beaucoup de travaux publiés relatifs à la migration spécifique des additifs, notamment, le plastifiant et l'antioxydant dans différents simulants et aliments[26-28,30,36,39-42]. Les auteurs estiment que, pour les temps de contact très courts entre le PVC et les liquides, la quantité qui a migré est suffisamment faible pour être négligée[28,29,33]. Par suite, la quantité de plastifiant dans

le PVC est supposée proche de la valeur initiale, ainsi le coefficient de diffusion pourrait être considéré comme constant. D'autre part, les auteurs ont remarqué qu'après un certain temps (normalement 5 jours à une température de 40°C), la migration tend à devenir constante : il s'est établi à ce moment un équilibre du produit migrant entre les deux phases solide et liquide (polymère-simulant) [6, 24,69].

Dans notre étude, nous essayerons d'appliquer l'équation V-11 pour le calcul des coefficients de diffusion du stabilisant thermique et du plastifiant.

Chapitre VI : Méthodologie expérimentale

VI-1-Produits utilisés :

Les produits utilisés résumés dans le tableau VI-1, mis à part le plastifiant (DEHP), sont ceux qui rentrent dans la fabrication des emballages des corps gras liquides produits et commercialisés par l'Entreprise Nationale des Corps Gras (Unité UP6 ENCG- Alger)

VI-2-Formulations réalisées et mise en œuvre.

Les formulations réalisées sont regroupées dans le tableau VI-2. La formulation F1 est la formulation industrielle utilisée par l'unité de l'ENCG pour la fabrication des emballages de conditionnement des huiles alimentaires. Quant à F2, F3, F4 et F5, ce sont des formulations arbitraires.

L'adjuvant présenté sous le nom commercial Fairplast est un modificateur macromoléculaire dont le rôle est d'améliorer la transformabilité du PVC.

Des plaques à base de PVC ont été préparées à partir des formulations indiquées. Chaque formulation est introduite dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs tournant en sens inverses et chauffés à 150 °C. Le mélange gélifié et transformé en matière plastique est placé entre deux plateaux en acier inoxydable d'une presse hydraulique manuelle, sous une pression de 12 bars et à la température de 150°C pendant 15 mn afin d'obtenir l'épaisseur désirée. Dans les plaques, ainsi obtenues, sont découpées:

- Des éprouvettes circulaires pour les formulations plastifiées(F3, F4, F5)de18 mm de diamètre et de 2,8 mm d'épaisseur à l'aide d'un moule .
- Des éprouvettes carrées de dimensions 18 mm de côté et 2,8 mm d'épaisseur dans le cas de la formulation rigide F2 .
- Des éprouvettes rigides rectangulaires F1de dimensions (2 cm x 3cm) et 0,29 mm d'épaisseur.

Les éprouvettes sélectionnées ont pratiquement le même poids, il est de l'ordre de $1,02 \pm 0,01g$ pour les formulations souples, de $1,04 \pm 0,01g$ pour F2 et de $0,35 \pm 0,01g$ pour F1.

Tableau VI-1. Produits utilisés

Produit	Nature	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left[\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	SHEINTECH	USA	Poudre blanche
Lubrifiant interne	Combinaison d'esters d'acides gras à longue chaîne	Loxiol GH4	HENKEL (Allemagne)	Poudre blanche
Lubrifiant externe	Combinaison d'esters d'acides gras de polyols	Loxiol G78	HENKEL (Allemagne)	Poudre blanche
Stabilisant thermique	—	Newbtab 1830	EMSA (Espagne)	Liquide incolore
Colorant jaune	—	—	—	Poudre jaune
Plastifiant (phtalate de di-éthyle 2-hexyle ou DEHP)	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C-O-R} \\ \\ \text{C-O-R} \\ \\ \text{O} \\ \text{R} = -\text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} $	Palatinol AH-L	BASF (Allemagne)	Liquide incolore
"Aid process "	—	Fairplast	EMSA (Espagne)	Poudre blanche
Anti-choc	—	Blindex336	EMSA (Espagne)	Poudre blanche

Tableau VI-2 . Formulations réalisées (Fi). Les teneurs sont exprimées pour 100 g de PVC.

Adjuvants	Rôle	Teneurs % en poids)				
		F 1	F2	F3	F4	F5
Fairplast	"Aid process"	1	3	3	3	3
Loxiol GH4	Lubrifiant interne	0,8	3,6	3,6	3,6	3,6
Loxiol G78	Lubrifiant externe	0,3	0,9	0,9	0,9	0,9
Newsbtab 1383	Stabilisant thermique	1,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Colorant	Coloration jaune	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Blindex 336	Anti-choc	6,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DEHP	Plastifiant	0,00	0,00	30,00	40,00	50,00

Tableau VI-3. Mode de prélèvement des échantillons.

Durée de l'essai	Nombre de prélèvements
1 ^{ère} semaine	6 (toutes les 24 heures)
2 ^{ème} semaine	3 (toutes les 48 heures)
3 ^{ème} semaine	3 (toutes les 48 heures)
4 ^{ème} semaine	3 (toutes les 48 heures)
5 ^{ème} semaine	3 (toutes les 48 heures)
6 ^{ème} semaine	2 (toutes les 48 heures)

VI-3- Mode opératoire des essais de migration spécifique

Chaque essai de migration est réalisé en immergeant 20 éprouvettes dans 200 ml de liquide simulateur d'aliment contenu dans un flacon en verre de 250 ml de capacité comme l'indique la figure VI-1. Les essais ont porté sur une durée de 6 semaines et ont été effectués à 25°C et 45°C avec et sans agitation. Les prélèvements ont été réalisés selon les intervalles de temps indiqués dans le tableau VI-3. Chaque éprouvette est prélevée avec 10 ml de liquide. De cette façon, le rapport masse éprouvette / masse liquide est maintenu constant[36,39-42].

VI-3-1-Choix des liquides simulateurs utilisés.

Les essais de migration ont été effectués dans les trois milieux suivants :

- L 'acide acétique à 3% : liquide simulateur du vinaigre.
- L 'éthanol à 15 % : liquide simulateur des produits alcoolisés.
- L 'huile de tournesol : liquide simulateur des matières grasses.

VI-3-2- Description de la cellule de migration

La cellule de migration est constituée d'un flacon en verre de 250 ml de capacité à fermeture hermétique, d'une vingtaine d'éprouvettes plastiques entre lesquelles sont intercalés des disques de verre d'une épaisseur de 5 mm. L'ensemble est traversé par un fil métallique inoxydable. Le système ainsi formé facilite les prélèvements[70].

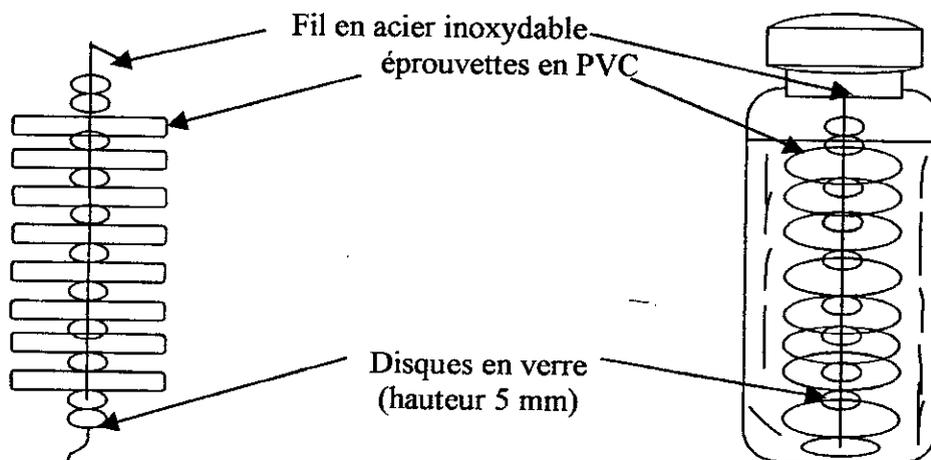


Figure VI-1. Schéma de la cellule de migration.

VI-3-3- Description du dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental est constitué d'un bain thermostaté contenant de l'eau décrit par la figure VI-2. IL est également équipé d'un secoueur assurant l'agitation . La cellule de migration est fixée sur le support vibrant par un ressort circulaire flexible. L'ensemble (cellule et support vibrant) est immergé dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide contenu dans la cellule. L'agitation est assurée par une tige rigide reliée à un moteur et au support vibrant.

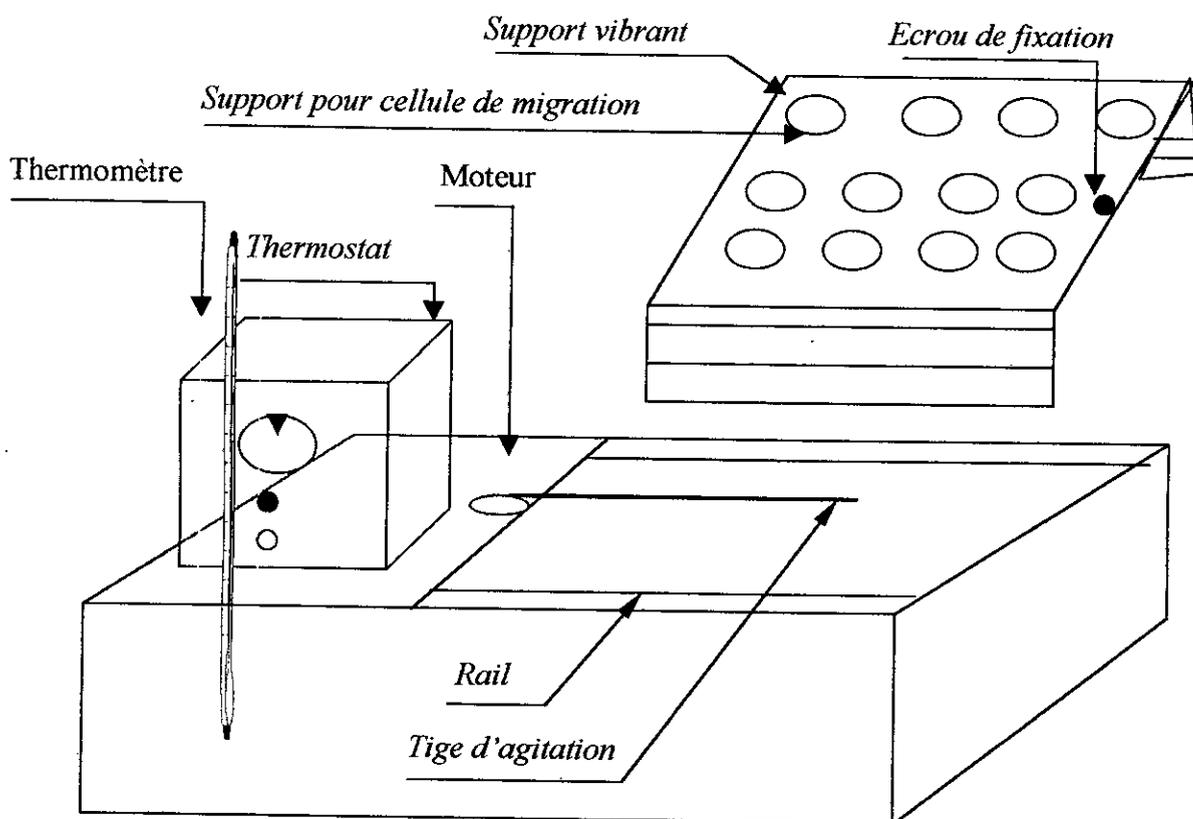


Figure VI- 2. Dispositif expérimental.

VI-4- Techniques utilisées pour la caractérisation des additifs.

La caractérisation de l'ensemble des additifs a été faite par les techniques analytiques suivantes :

VI-4- 1-Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Une analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) à l'aide d'un spectrophotomètre modèle PHILIPS ANALYTICAL PU 9800 a été effectuée

pour l'ensemble des additifs intervenant dans les différentes formulations. Les additifs solides tels que les lubrifiants et le colorant ont été broyés dans du KBr solide. Par contre les additifs liquides tels que le plastifiant et le stabilisant thermique sont placés entre deux pastilles en KBr. Les conditions opératoires sont telles que :

- Résolution : 2 cm^{-1} .
- Nombre de scans : 25.
- Domaine des fréquences ν : $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

VI-4- 2-Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV a été utilisée pour l'ensemble des additifs liquides et solides à l'aide d'un spectrophotomètre modèle SPECORD M40.

Les additifs liquides (stabilisant thermique et plastifiant) ont été mis en solution dans l'éthanol (pur à 99,5%). Le colorant jaune solide a été dissout dans le chloroforme. Les lubrifiants solides ont été dissouts dans le tétrahydrofuranne. Le choix des solvants a été fait de telle sorte qu'ils offrent la meilleure solubilité et le minimum d'interférences. Un balayage de la zone UV-Visible a permis de déterminer les longueurs d'ondes des maximum's d'absorption des différents additifs .

VI-4- 3- Spectrométrie d'absorption atomique .

Les deux modes de minéralisation(par voie sèche et humide) ont été adoptés pour la préparation des additifs à l'analyse par la S.a.a. utilisant un spectrophotomètre modèle PHILIPS ANALYTICAL PU 9090.

VI-4- 3-1-La minéralisation par voie sèche .

Elle consiste à placer 10 g d'échantillon dans un four où la température augmente progressivement jusqu'à 450°C pendant 15 mn. Les cendres récupérées sont attaquées par 5 ml de HCl concentré. Après dissolution, une dilution par 50 ml d'eau distillée est effectuée suivie d'une filtration dans une fiole jaugée de 100 ml(le volume de la solution obtenue est complété jusqu'à 100 par l'eau distillée).

VI-4- 3-2- La minéralisation par voie humide .

Elle consiste à chauffer le mélange additif(10g) et acide (5 ml de H₂SO₄)à reflux pendant une demi-heure. La solution obtenue est diluée par 50 ml d'eau distillée puis filtrée , le volume du filtrat est complété à 100 ml par de l'eau distillée dans une fiole jaugée.

Remarque :

Le temps de minéralisation a été choisi suite à une optimisation en considérant quatre durées différentes de chauffage : ¼, ½, ¾ et 1heure.

VI-4-3-3-Conditions opératoires.

Un étalonnage de l'appareil est effectué par une série de solution filles obtenues par dilution d'une solution mère de concentration de 1g /l. Les sels utilisés sont des chlorures (CaCl₂, CuCl₂, ZnCl₂, PbCl₂, Cd Cl₂, Cr Cl₂). Pour l'étain la solution mère à 1g /l a été préparée par une attaque acide (mélange :20ml de HCl et 5 ml de HNO₃ concentrés) de 0,1g d'étain pur[71-75]. Les gammes de concentrations pour chaque série de solutions étalons sont données dans le tableau VI-4 .

Tableau VI-4. Gammes de concentration des solutions étalons .

Type de solution	Gamme de concentration(µg /ml)
ZnCl ₂	[0,2 –5]
Cr Cl ₂	[1- 20]
Cd Cl ₂	[1- 20]
FeCl ₂	[0,5 –20]
CuCl ₂	[1- 20]
CaCl ₂	[1- 20]
PbCl ₂	[0,5 –20]
Sn(pur)	[14- 70]

Les longueurs d'ondes d'absorption des différents éléments dosés sont données dans le tableau VI-5 .

Tableau VI-5. Longueurs d'onde d'absorption des éléments.

Eléments	Longueurs d'onde (nm)	Lampe à cathode creuse	Flamme
Ca	422	Ca	Air-acétylène
Cu	324,8	Cu	Air-acétylène
Zn	213,9	Zn	Air-acétylène
Pb	217	Pb	Air-acétylène
Cd	228,8	Cd	Air-acétylène
Fe	248,3	Fe	Air-acétylène
Cr	357,9	Cr	Air-acétylène
Sn	224,6	Sn	Air-acétylène

VI-4- 4- La chromatographie en phase gazeuse.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse, à l'aide d'un appareil PYE UNICAM 304 (colonne classique : SE 30 , PEG M 20 ; détecteur : FID), a été utilisée dans le cas des additifs suivants :

- Le stabilisant thermique.

L'additif en question a été dissout dans deux solvants. L'analyse a été faite en isotherme sur le mélange additif-solvant en prenant trois températures. Les conditions opératoires sont les suivantes :

* Solvants :

- Ethanol à 99,5 %.
- Acide acétique à 99,5 %.

* Type de colonne : classique en verre PEG M 20.

- Longueur : 1,5 m
- Diamètre : 2 mm
- Températures : 210°C, 180°C et 140°C.

* Détecteur : FID

- Température : 310°C.

* Injecteur :

- Température : 250 °C.
- Volume injecté : 1µl.

*Gaz vecteur : Hélium

- Débit : 32 ml / mn.

- **Le plastifiant**

Le plastifiant a été également dissout dans les deux solvants(éthanol pur à 99,5%, acide acétique pur à 99,5 %). Les conditions opératoires considérées sont[36] :

* Type de colonne : classique en acier inoxydable SE 30.

- Longueur : 1,5 m
- Diamètre : 2 mm
- Température : 280°C

* Détecteur : FID

- Température : 300°C.

* Injecteur :

- Température : 300°C.
- Volume injecté : 1µl.

*Gaz vecteur : azote

- Débit : 32 ml / mn.

VI-4- 5- La colorimétrie

La colorimétrie a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre modèle type SPECORD M40 afin de vérifier la présence de l'étain et du soufre. Pour le premier élément deux réactifs ont été utilisés, la dithizone et le violet de cathécol. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Dosage de l'étain [6,71-74]:

- Solution de dithizone [76]:

- 0,01 g de dithizone .
- 100 ml de CHCl_3 .
- Longueur d'onde d'absorption : 450 nm.

- Solution du violet de cathécol à renouveler chaque semaine[71] :

- 0,05g de violet de cathécol.

- 100 ml d'éthanol .
 - Longueur d'onde d'absorption : 552 nm .
- Solutions étalons pour le dosage de la teneur en étain dans le stabilisant thermique[71] :

* Gamme de concentrations : [0- 30] $\mu\text{g} / \text{ml}$.

* Réactifs utilisés :

- Solution d'hydroxyde de sodium 5 N.
- Solution d'acide chlorhydrique 5 N.
- Solution d'acétate de sodium à 20%.
- Solution d'ammoniaque 5 N.

La courbe d'étalonnage est établie en introduisant successivement dans une série de béchers de 50 ml, les solutions regroupées dans le tableau VI-6 [71] .

Transvaser les solutions dans des fioles jaugées de 25 ml, compléter au volume avec de l'eau distillée. Bien mélanger et laisser reposer 30 minutes. Effectuer la lecture au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 552 nm, en tenant compte de la valeur lue pour le témoin T. La courbe d'étalonnage est donnée en annexe A1.

Tableau VI- 6. Mélanges étalons[71].

Numéros des béchers	T	I	II	II	IV	V	VI
Volume (ml)de solution étalon d'étain à 0,01 g /l	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3
Eau distillée (ml)	7	7	7	7	7	7	7
NaOH 5 N (ml)	1	1	1	1	1	1	1
HCl 5 N (ml)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CH ₃ COONa (ml)	5	5	5	5	5	5	5
Solution de violet de cathécol (ml)	2	2	2	2	2	2	2
NH ₄ OH 5 N (ml)	Quantité suffisante pour maintenir le pH égal à 3,8 \pm 0,1						
Correspondance en μg d'étain	0	5	10	15	20	25	30

Identification du soufre[76] :**Mode opératoire :**

Le stabilisant thermique (10 g) est calciné pendant trois heures dans un bain de sable. Les cendres sont dissoutes dans un flacon à col rodé fermé contenant 5ml de HCl concentré. Le noircissement d'un papier absorbant imbibé d'acétate de plomb placé près de l'ouverture du flacon indiquera la présence du soufre [76].

Après filtration, la partie liquide est diluée par de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 50ml . La partie solide est conservée pour vérifier si elle contient des particules jaunâtres caractéristiques du soufre [61].

VI-4- 6- La résonance magnétique nucléaire (RMN).

Une analyse par la RMN ^1H a été utilisée pour caractériser les deux lubrifiants à l'aide d'un appareil BRUKER AC 200 . Ces derniers ont été dissouts dans $\text{CDCl}_3(10\%)$. Les conditions opératoires sont définies comme suit :

- Diamètre du tube : $\varnothing = 5 \text{ mm}$
- Solvant de référence($\delta = 0$) : le tétraméthylsilane (TMS).
- Paramètres d'acquisition :
 - Délai d'attente : 2 secondes
 - Durée d'acquisition : 5,46 secondes

VI-4-7-La chromatographie par perméation de gel :

La chromatographie par perméation de gel a été utilisée pour la caractérisation des deux lubrifiants interne(Loxiol GH4) et externe(LoxiolG78). Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Trois colonnes du type μ - Styragel (Waters : 10^5 A° , 10^4 A° et 10^3 A°) sont placées en série.
- Solvant : THF pour chromatographie liquide(Prolabo)
- Détecteur : UV-Visible, $\lambda = 245 \text{ nm}$ et 295 nm .
- Débit de la phase mobile THF : 1,5 ml/ mn.

- Vitesse du papier : 5mm / mn.
- Atténuation : 64mV.

VI-5- Techniques utilisées pour l'étude de la migration spécifique.

Pour l'étude de la migration spécifique nous avons utilisé les mêmes techniques que précédemment. Cependant, certains modes opératoires ont été modifiés par un complément de quelques détails afin de recueillir le maximum d'informations.

VI-5-1 - La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier .

Un spectrophotomètre modèle PHILIPS ANALYTICAL PU 9800 a été utilisé. les conditions opératoires sont :

- Des pastilles de KBr à usage unique ont été utilisées pour l'étude de la migration spécifique dans les deux simulants alimentaires aqueux.
- Une Cellule en KBr destinée à l'analyse des substances liquides a également été utilisée. Comme le montre la figure VI-3 , la cellule se compose de deux fenêtres en KBr séparées par une entretoise en téflon de 0.5 mm d'épaisseur(ainsi l'épaisseur du film est maintenue constante) . Le liquide est introduit à l'aide d'une seringue par l'entrée (e) . Après l'analyse, la cellule est purgée et le liquide ainsi que le solvant de rinçage (acétone ou éther) sont évacués par la sortie (s). Cette cellule a été utilisée pour établir les courbes d'étalonnage et l'analyse quantitative de la migration spécifique dans l'huile de tournesol .
- Résolution :2 cm⁻¹.
- Nombre de scans :25
- Domaine des fréquences ν : 4000 – 400 cm⁻¹.

Des mélanges étalons ont été préparés dans le cas du stabilisant thermique et du plastifiant. Le choix des concentrations a été fait de telle sorte qu'on puisse observer la moindre modification apparaissant dans les spectres IRTF.

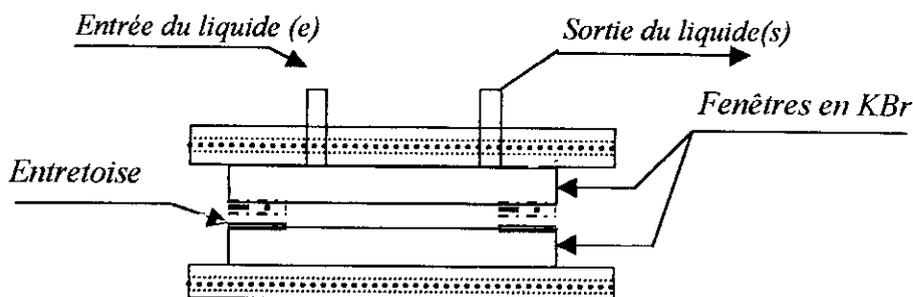


Figure VI-3. Vue en coupe de la cellule destinée à l'analyse des liquides par Infrarouge.

VI-5-2-La spectroscopie UV- Visible.

Un appareil modèle SPECORDM40A a été utilisé .

* Solvants utilisés :

- Hexane.
- Chloroforme .
- THF .

La méthode utilisée découle de la norme ISO 3656-1989 de l'Organisation Internationale de Normalisation –(ISO)-[78].

La méthode a été appliquée à l'étude de l'évolution de la qualité des corps gras dans la zone UV- comprise entre 230 nm et 270 nm [78].

Afin de recueillir le maximum d'informations nous avons effectué un balayage entre 230 nm et 430 nm. Le principe de mesure de l'absorbance dans l'UV-Visible, selon la norme ISO3656-1989 [78], est décrit en annexe A2.

VI-5-3- La spectrométrie d'absorption atomique.

Les analyses ont été effectuées dans les mêmes conditions adoptées précédemment pour la caractérisation des additifs. La quantité d'huile pesée est de 5g. Le volume final de la solution à analyser est réduit alors à 50ml .

VI-5-4- La chromatographie en phase gazeuse .

La chromatographie en phase gazeuse a été appliquée à l'étude de la migration spécifique du plastifiant dans les deux milieux simulateurs aqueux. Les conditions opératoires considérées sont [35]:

* Type de colonne : classique en acier inoxydable SE 30.

- Longueur : 1,5 m
- Diamètre : 2 mm
- Température : 280 °C.

* Détecteur : FID

- Température : 300°C.

* Injecteur :

- Température : 300 °C.
- Volume injecté : 1 μ l.

* Gaz vecteur : azote

- Débit : 32 ml / mn.

* Etalon interne :

- DBP (dibutyle phtalate)
Densité = 1,04 ; Pm =278,35

* Plastifiant :

- DEHP.

$$d = 0,98 ; \quad N_D^{20} = 1,4859 ; \quad Pm = 380$$

* solution étalon :

- Solvants :

éthanol pur à 99,5%, d = 0,95 ; $N_D^{20} = 1,3611$.

acide acétique pur à 80 %, d = 1,05

Pour chaque solvant donné on prépare deux solutions A et B :

Solution A : 13,125 g / l de DBP.

Solution B : 12,375g de DEHP.

Les deux solutions ainsi formées sont mélangées en volumes égaux (1ml de A+1ml de B)

pour former la solution étalon C.

* Préparation de l'échantillon (liquide simulateur alimentaire) à analyser :

A 1ml de d'échantillon , on ajoute 1 ml de solution A. De ce mélange, on prélève 1 μ l qui est injecté.

VI-5-5- La colorimétrie.

La colorimétrie a été effectuée en utilisant le violet de catéchol pour étudier la migration spécifique du stabilisant thermique dans les trois milieux liquides simulateurs alimentaires. Le mode ainsi que les conditions opératoires sont décrits comme suit :

VI-5-5-1- Simulant gras ou huile de tournesol :

Les corps gras, notamment, l'huile de tournesol sont insolubles dans l'éthanol et le méthanol. Cependant ces deux alcools solubilisent parfaitement les deux additifs liquides(le stabilisant thermique et le plastifiant) . Par suite, une extraction du stabilisant thermique de l'huile par l'éthanol est nécessaire avant le dosage.

* A 2 ml d'huile on ajoute 10 ml d'éthanol pur à 99,5 %. Le mélange est agité pour extraire le stabilisant ayant passé de la matière plastique vers l'huile par diffusion. On obtient deux phases : l'une grasse (huile) et l'autre alcoolique plus légère(surnageante). Un temps de repos est nécessaire(10 mn environ) pour que la phase surnageante soit limpide (aucune trace d'huile). On sépare les deux phases.

* De la phase éthanolique on prélève 2ml auxquels on ajoute 1 ml de violet de catéchol à 0,05%. Un complexe organo-étain bleu est alors identifié en mesurant son absorbance à 612 nm.

VI-5-5-2- Simulants aqueux.

Ethanol à 15% :le stabilisant thermique est insoluble dans l'eau mais soluble dans le chloroforme. Ainsi on procède à une extraction liquide-liquide de l'additif en question par le chloroforme.

A 2 ml d'échantillon on ajoute 5 ml de chloroforme. Après agitation et séparation des deux phases (aqueuse-organique), le stabilisant thermique sera identifié dans la phase

organique(contenant le chloroforme) en ajoutant 0,1 ml de violet de cathécol à 0,05% . Une mesure de l'absorbance du complexe bleu ainsi formé est effectuée à 612 nm.

Acide acétique à 3 % :

A 2 ml d'échantillon on ajoute 5 ml de chloroforme . Après agitation et séparation des deux phases(aqueuse-organique), on ajoute 0,1 ml de violet de cathécol à 0,00 5% à la phase organique. Une mesure de l'absorbance du complexe bleu formé est effectuée à 612 nm

VI-6-Principe de détermination du coefficient de diffusion.

L'équation V-1 (voir paragraphe V-6-2-2) qui décrit le phénomène de migration pour les temps longs s'écrit:

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2}{L^2} Dt \right]$$

Où

M_t : masse migrée à l'instant t en g,

M_{∞} : masse migrée à l'équilibre en g,

L : épaisseur de l'éprouvette plastique en cm.

Le coefficient de diffusion est déterminé graphiquement en traçant la variation de $\text{Log}(1- M_t/M_{\infty})$ en fonction du temps, la pente P de la droite représentative des points expérimentaux est proportionnelle au coefficient de diffusion D. Ainsi on a :

$$\text{Log} \frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \text{Log} \left[\frac{8}{\pi^2} \exp \left(-\frac{\pi^2}{L^2} Dt \right) \right] \quad (\text{VI-1-})$$

$$\text{Log} \frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \text{Log} \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2}{L^2} Dt \quad (\text{VI-2-})$$

$$P = \left[\frac{\pi^2}{L^2} D \right] \quad (\text{VI-3-})$$

VI-7- Contrôle de l'huile de tournesol stockée.

VI-7-1- Description de l'emballage.

Les bouteilles qui sont destinées au conditionnement de l'huile de tournesol commercialisée ont une capacité d'un litre et correspondent à la première formulation. Leurs épaisseur et poids sont 0,29 mm et 44 ± 3 g. Elles sont transparentes et de couleur jaune.

VI-7-2- Modes de stockage, conditionnement et prélèvement des échantillons.

L'huile sortant de la chaîne de raffinage a été conditionnée dans une série de 24 bouteilles, qui ont été stockées de la manière suivante :

- Un premier lot de 12 bouteilles est stocké à la lumière du jour, sur une étagère sans atteinte directe des rayons solaires
- Un deuxième lot de 12 bouteilles est stockée à l'obscurité dans un carton fermé.

Le prélèvement des échantillons est effectué après chaque mois de stockage. Les quantités prélevées sont gardées dans des flacons en verre à la température ambiante.

VI-7-3-Procédés de détermination des paramètres physico-chimiques de l'huile de tournesol stockée.

VI-7-3-1-Détermination de l'indice de peroxyde.

L'indice de peroxyde est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon, exprimée en milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras, oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode [79]. Le mode de détermination de l'indice de peroxyde, selon la norme ISO 3960-1977 [79], est décrit en annexe A3.

VI-7-3-2-Détermination de l'indice d'acide.

L'indice d'acide représente le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides gras libres présents dans un gramme de corps[80]. Le mode de détermination de l'indice de peroxyde, selon la norme ISO 660-1977 [80], est décrit en annexe A4.

VI-7-3-3-Détermination de l'indice d'iode.

L'indice d'iode est la quantité de monobromure d'iode, exprimée en grammes d'iode, absorbé par 10 grammes de corps gras[81]. Le mode de détermination de l'indice de peroxyde, selon la norme ISO3961-1979 [81], est décrit en annexe A5.

VI-7-3-4-Détermination de l'indice de saponification.

L'indice de saponification est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras[82]. Le mode de détermination de l'indice de peroxyde, selon la norme ISO3957-1977 [82], est décrit en annexe A6.

Chapitre VII : Caractérisation des additifs et choix des techniques expérimentales pour l'étude de la migration

VII-1-Introduction.

L'objectif recherché est de définir la meilleure technique d'analyse du point de vue simplicité et rapidité qui permettrait de vérifier et étudier quantitativement la cinétique de migration des additifs considérés dans l'éthanol aqueux à 15%, l'acide acétique à 3 % et enfin dans l'huile de tournesol. Nous avons en premier lieu fait la caractérisation des additifs utilisés par les techniques physiques d'analyse suivantes : IRTF, UV-Visible, Saa, RMN et la chromatographie en phase gazeuse et liquide. En second lieu nous avons étudié le comportement en IRTF, UV-Visible et en chromatographie en phase gazeuse des mélanges simulant alimentaire/additifs.

VII-2-Caractérisation des additifs.

VII- 2-1-Caractérisation des additifs par la spectroscopie UV –Visible.

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour caractériser l'ensemble des additifs liquides et solides .

Les additifs liquides (stabilisant thermique et plastifiant) ont été mis en solution dans l'éthanol (pur à 99,5%). Le colorant jaune solide a été mis en solution dans le chloroforme. Les lubrifiants solides ont été dissouts dans le tétrahydrofuranne . Le choix des solvants a été fait de telle sorte qu'ils offrent la meilleure solubilité et le minimum d'interférences. La figure VII-1 représente les différents spectres obtenus.

Les maximums d'absorption se situent à 295 nm (groupe carbonyle) pour le lubrifiant interne (Loxiol GH4), à 245nm pour le lubrifiant externe (Loxiol G78), à 264 nm (noyau aromatique substitué) et 430 nm (complexe à transfert de charge) pour le colorant jaune[83].

Le stabilisant thermique dissout dans l'éthanol ou l'acide acétique n'absorbe pas dans l'UV-Visible.

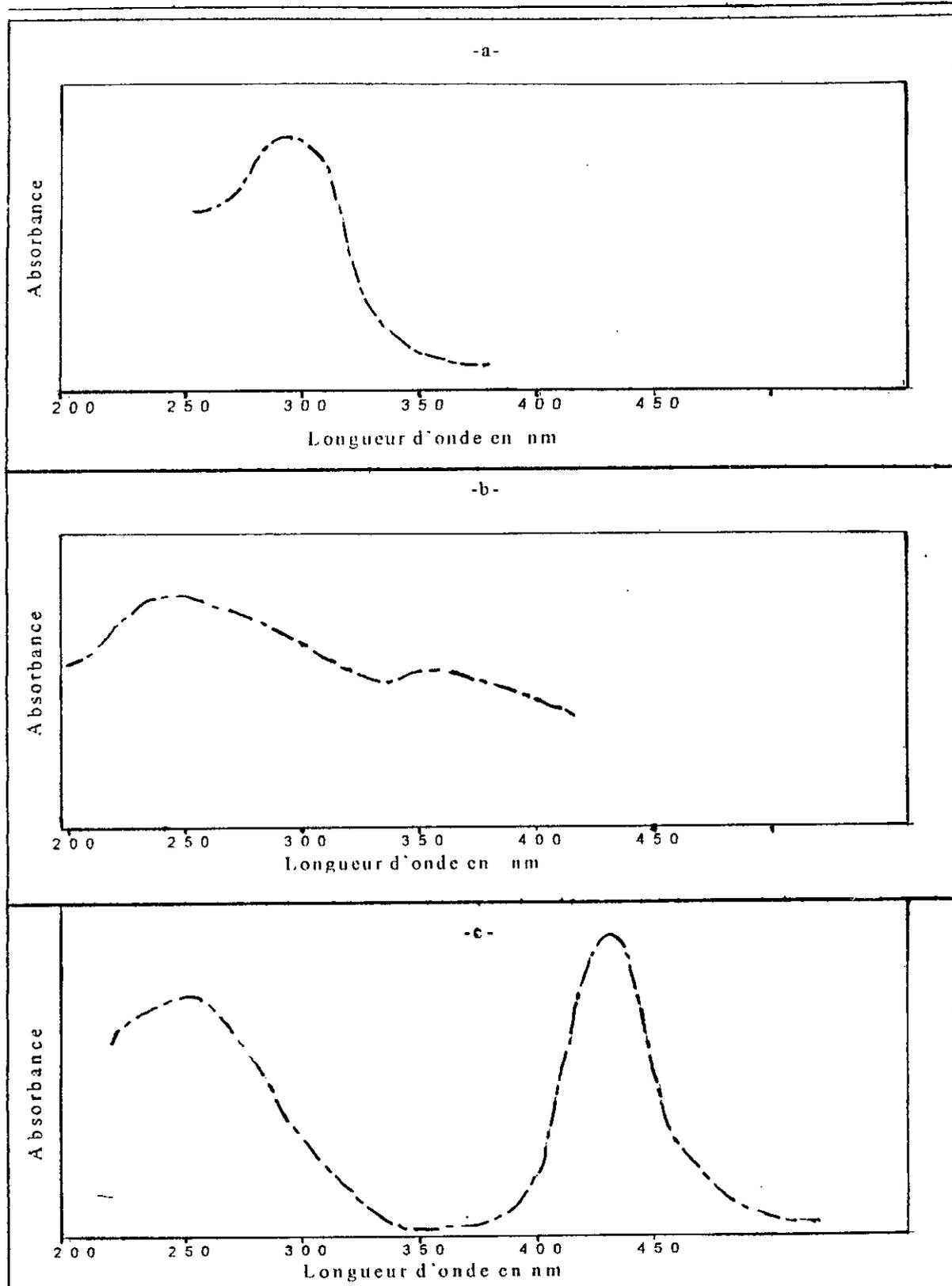


Figure VII-1. Spectres UV-Visible de^s additifs du PVC.
-a- Lubrifiant interne (Loxiol GH4) dans le tétrahydrofurane
-b- Lubrifiant externe (Loxiol G78) dans le tétrahydrofurane.
-c- Colorant jaune dans le chloroforme.

VII-2-2 Identification des groupements fonctionnels par l'IRTF :

Les spectres IRTF obtenus pour l'ensemble des différents additifs utilisés sont représentés dans les figures VII-2, VII-3, VII-4, VII-5 et VII-6. Les tableaux VII-1, VII-2, VII-3, VII-4, VII-5, donnent les principales bandes caractéristiques et les groupements fonctionnels correspondants déduits de la littérature [84,85].

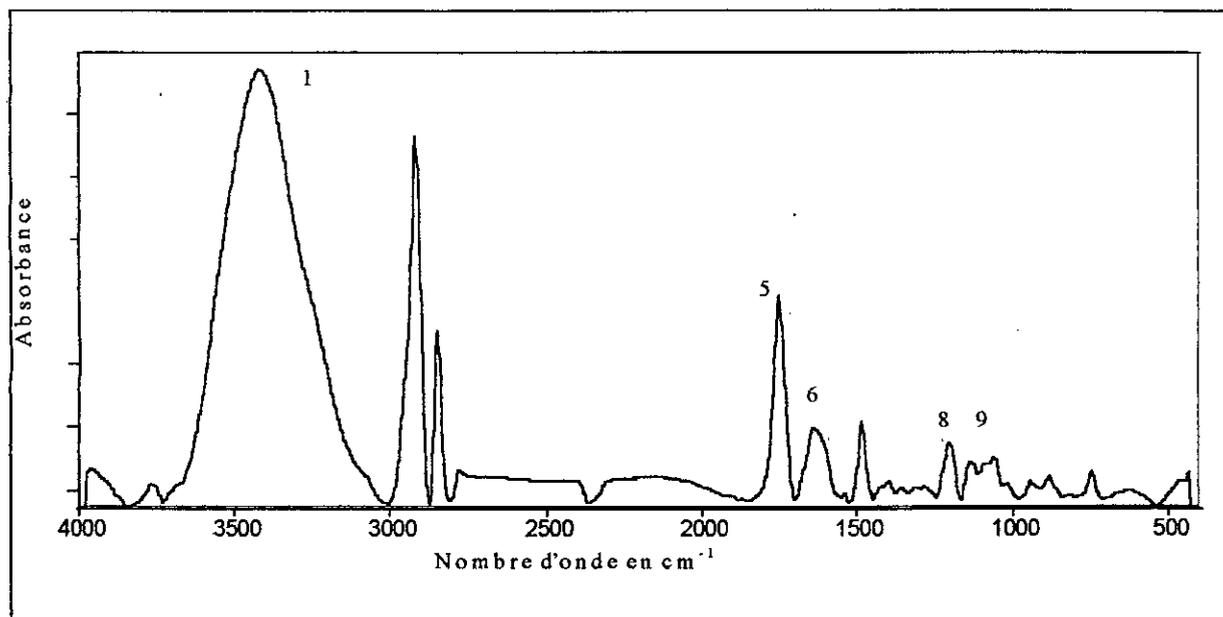


Figure VII- 2. Spectre IRTF du lubrifiant interne (Loxiol GH4).

Tableau VII-1. Maximums d'absorption et groupements fonctionnels caractéristiques du Loxiol GH4 [84].

N° de la bande	Maximum d'absorption	Groupement fonctionnel caractéristique
1	3432	OH, -CO-NH ₂
5	1738	-C = O (ester)
6	1624	- C- N-, C=C (dans -N-COOH amine acide)
8	1180	- C = O (stéarates)
9	1113	- C - O - C -

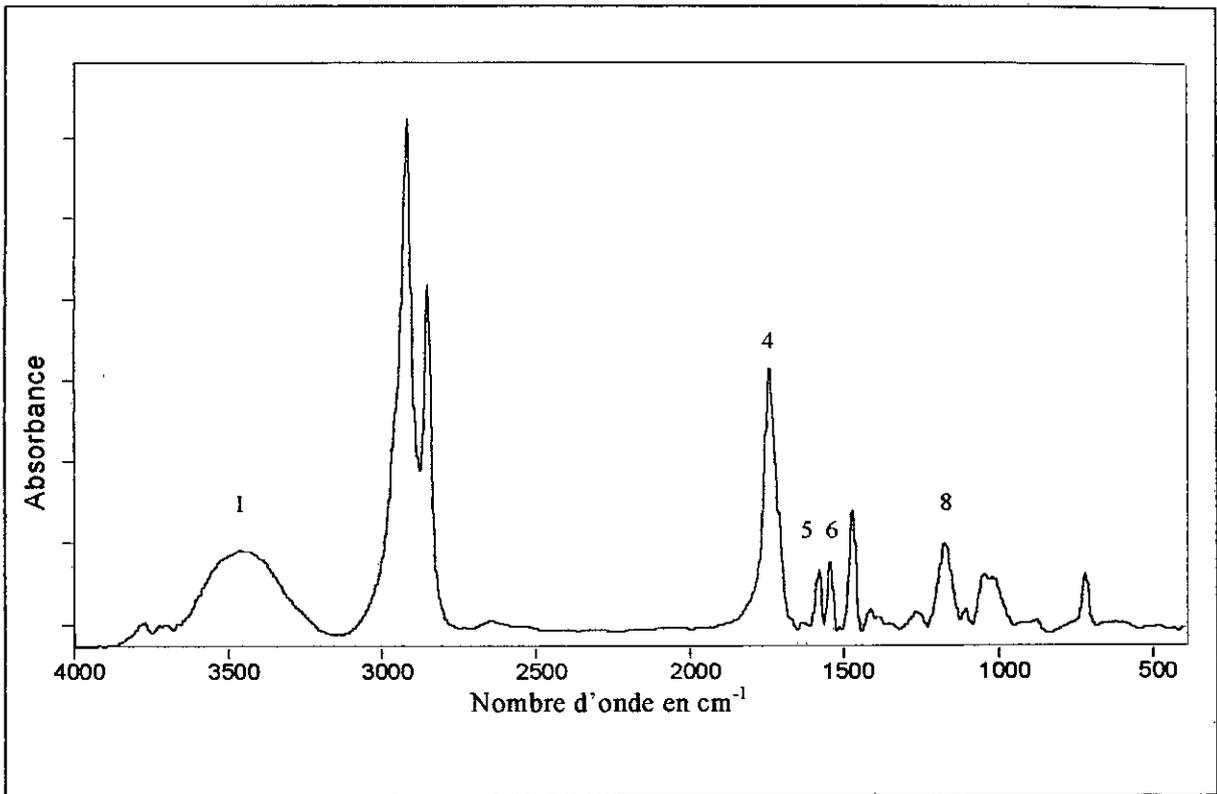


Figure VII- 3. Spectre IRTF du lubrifiant externe (Loxiol G78).

Tableau VII-2. Maximums d'absorption et groupements fonctionnels caractéristiques du Loxiol G78[84]..

N° de la bande	Maximum d'absorption en cm^{-1}	Groupement fonctionnel caractéristique
1	3447	OH
4	1738	$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{C} = \text{O} \\ / \end{array}$
5	1580	$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{N-H} \\ / \end{array}$
6	1543	R-COO-, CO-NH ₂
8	1174	-C-O- (Stéarates)

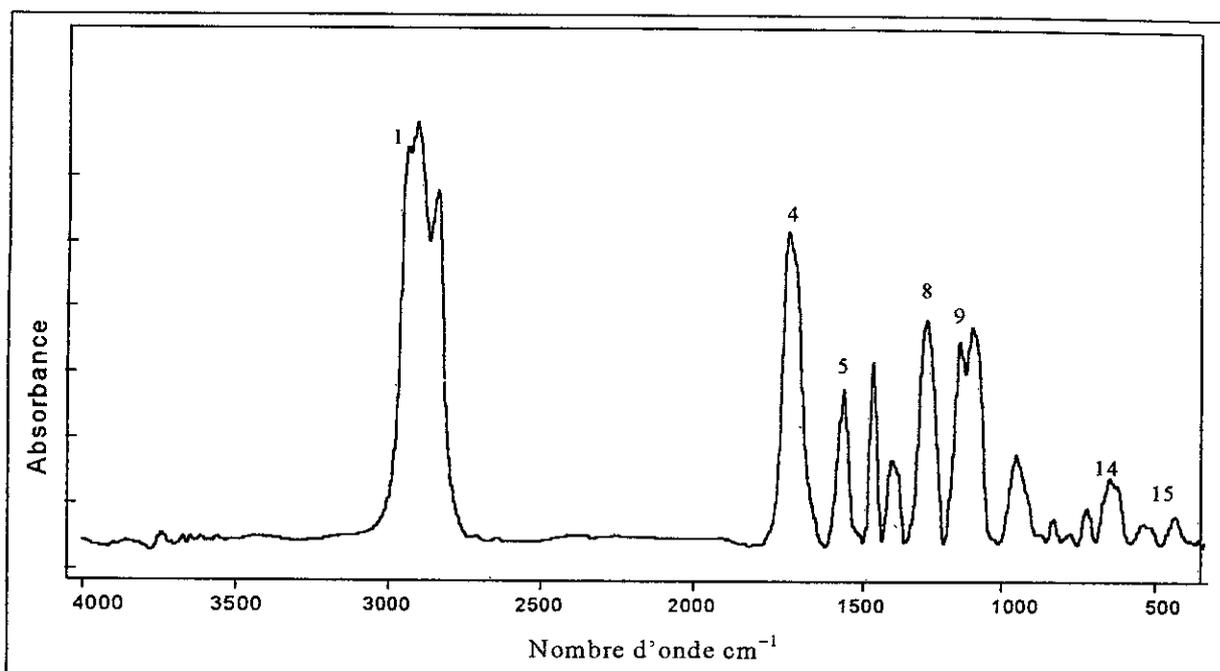


Figure VII- 4. Spectre IRTF du stabilisant thermique : Newstab 1830.

Tableau VII-3. Maximums d'absorption et groupements fonctionnels caractéristiques du Stabilisant thermique (Newstab 1830)[84].

N° de la bande	Maximum d'absorption	Groupe ment fonctionnel caractéristique
1	2957	- S - CH ₂ -
4	1733	R- C(=O) - O - R
5	1555	R-COO
8	1293	- S - CH ₃
9	1185	- Sn - CH ₃
14	703	- C - S -
15	495	- C - Sn -

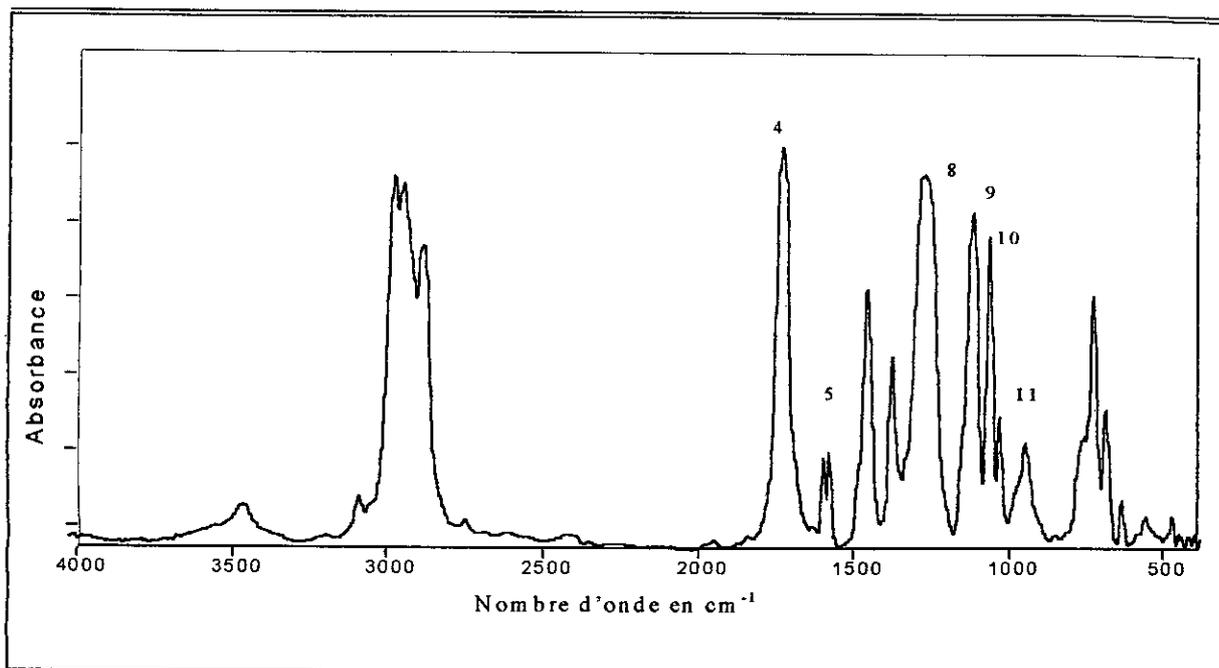


Figure VII- 5. Spectre IRTF du plastifiant DEHP.

Tableau VII-4. Maximums d'absorption et groupements fonctionnels caractéristiques du plastifiant DEHP[84].

N° de la bande	Maximum d'absorption	Groupement fonctionnel caractéristique
4	1729	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$
5	$\left\{ \begin{array}{l} 1600^* \\ 1581^{**} \end{array} \right.$	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- (* \text{ aromatique}) \\ \quad \end{array}$
		$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- (**\text{aromatique avec un} \\ \quad \text{ groupe insaturé conjugué) } \end{array}$
9	1123	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}- (\text{phtalates : élongation} \\ \text{ asymétrique}) \end{array}$
10	1073	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{O}- (\text{phtalates : élongation} \\ \text{ symétrique) } \end{array}$
11	1040	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- (\text{ester d'acide) } \\ \quad \end{array}$

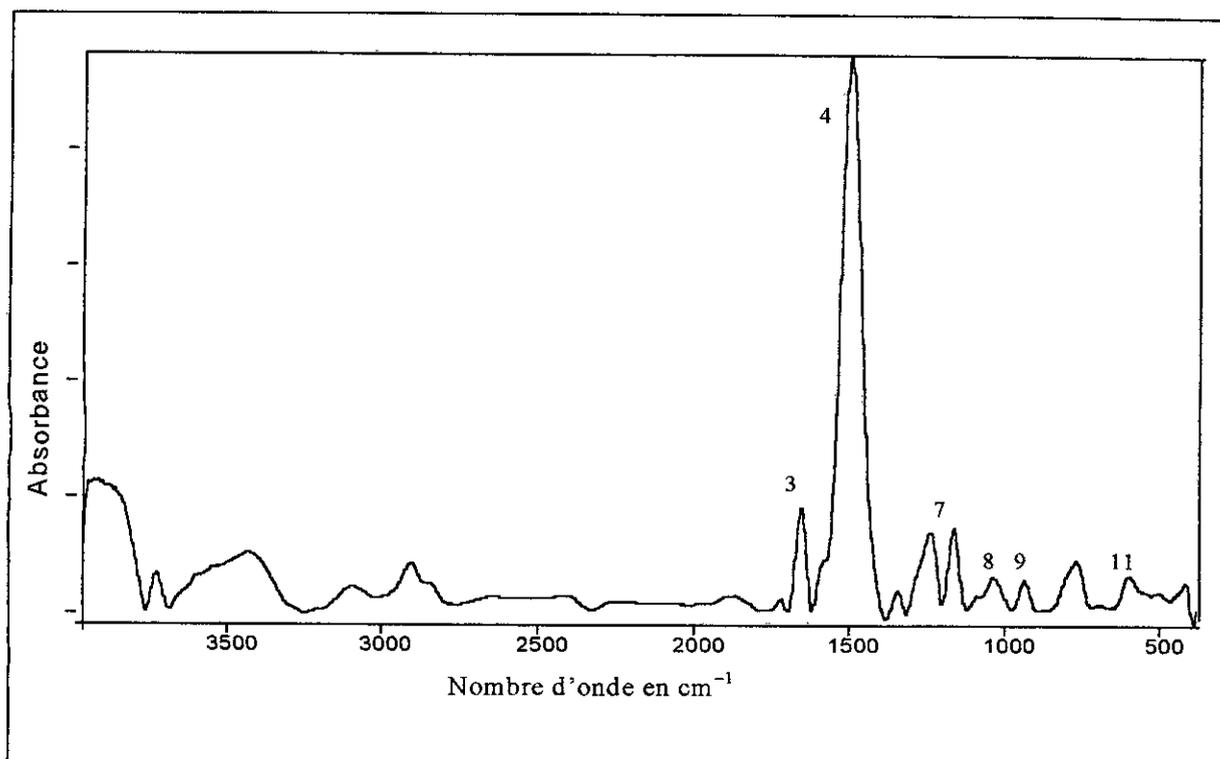
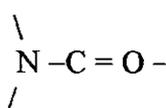


Figure VII-6. Spectre IRTF du colorant jaune.

Tableau VII-5. Maximums d'absorption et groupements fonctionnels caractéristiques du Colorant jaune[84].

N° de la bande	Maximum d'absorption	Groupement fonctionnel caractéristique
3	1670	C=O(dans les amides)
4	1514	-N=N- 
7	1180	-C-N-
8	1055	
9	951	-NH ₂
11	616	

L'étude minutieuse des différents spectres infrarouges à transformée de Fourier nous a permis de vérifier certaines hypothèses sur l'existence des groupements fonctionnels tels que :

- $-C-Sn$ ($1185 ; 495 \text{ cm}^{-1}$) et $C-S$ ($1293 ; 703 \text{ cm}^{-1}$) et la fonction

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{C}-\text{O}- \end{array}$$
 carbonyle $C-O-$ dans la molécule du stabilisant thermique connu sous le nom commercial Newstab 1830,
- $-C-OH$ et $-C-O-NH_2$ ($3447; 3432 \text{ cm}^{-1}$) dus, respectivement aux fonctions alcool et amine acide, dans les molécules des deux lubrifiants interne (LoxiolGH4) et externe (Loxiol G78).
- $-N-COOH$ (1624 cm^{-1}) du à la fonction amine acide dans la molécule du lubrifiant interne(Loxiol GH4).
- $C-O-$ caractéristique des stéarates à (1180 cm^{-1}) dans les structures des deux lubrifiants et des phtalates à ($1123 ; 1073 \text{ cm}^{-1}$) dans la molécule du DEHP.
- $-N=N-$  à (1514 cm^{-1}) du groupe azo aromatique , $-C-N-$ à (1181 cm^{-1}) ainsi que $-N-C=O$ (616 cm^{-1}) dans la structure du colorant.

VII-2-3- Identification des métaux

VII-2-3-1- Par la S.a.a

Les deux modes de minéralisation par voie sèche ou humide ont été adoptés pour la préparation des additifs à l'analyse par la S.a.a. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII- 6.

Tableau VII-6. Métaux contenus dans les additifs.

Additifs	Stabilisant thermique	Lubrifiant externe	Colorant					
			Voie sèche					
Mode de minéralisation	Voie sèche	Voie humide						
Métaux	Sn	Ca	Fe	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb
Taux(%)	15,87	0,05	0,027	<0,001	0,0022	0,001	<0,001	<0,001

VII-2-3-2- Par colorimétrie dans le cas du stabilisant thermique

a- Identification de l'étain

Une analyse effectuée par colorimétrie du stabilisant thermique a permis de confirmer la présence de l'étain. Les deux réactifs utilisés, la dithizone et le violet de cathécol ont mis en évidence l'existence de l'élément métallique. Le premier réactif conduit à la formation d'un complexe rouge avec l'étain minéral et organique absorbant dans le visible à 450 et 490 nm ; le second réactif a donné avec l'étain minéral et organique un complexe bleu absorbant respectivement à 552 nm et 612 nm [6, 71].

b- Identification du soufre.

Les cendres obtenues par calcination de 10 grammes de stabilisant et dissoutes dans du HCl concentré ont conduit à la formation d'acide sulfureux caractérisé par son odeur et par le noircissement d'un papier absorbant imbibé d'acétate de plomb placé près de l'ouverture du flacon contenant la solution[76]. La présence des particules jaunâtres dans les cendres récupérées après filtration est caractéristique des composés soufrés[61] .

VII-2-4-Caractérisation du stabilisant thermique par chromatographie en phase gazeuse

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été utilisée pour le stabilisant thermique. L'additif en question est dissout séparément dans deux solvants, l'éthanol à 99,5% et l'acide acétique à 99,5 %.

Les chromatogrammes obtenus dans l'ensemble des cas considérés, représentés par la figure VII-7, montrent une série de quatre pics correspondant respectivement au solvant et à l'additif.

L'additif n'est pas pur car il s'agit d'un produit industriel commercialisé. Ainsi l'un des trois pics apparaissant dans le chromatogramme correspondrait à l'additif réel et les deux autres correspondent à deux substances différentes. Ces dernières seraient soit :

- des impuretés telles que les trialkyl-étain et tétra-alkyl-étain issues du processus de fabrication,

- des produits ajoutés intentionnellement par le producteur pour protéger et garder secrète la composition.

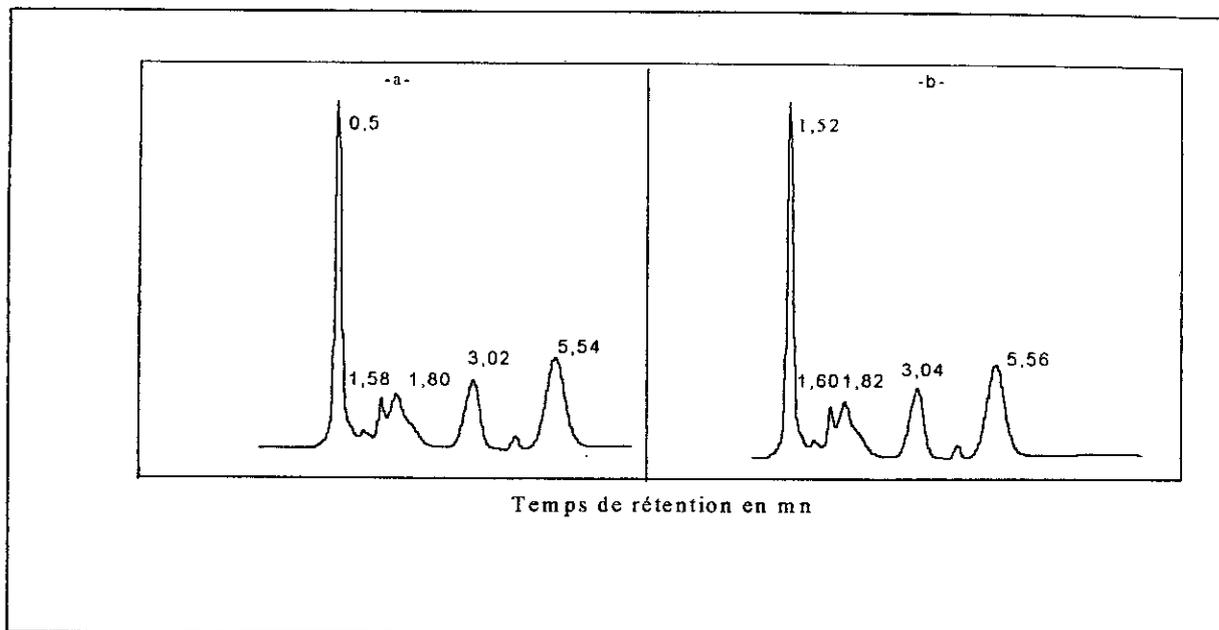
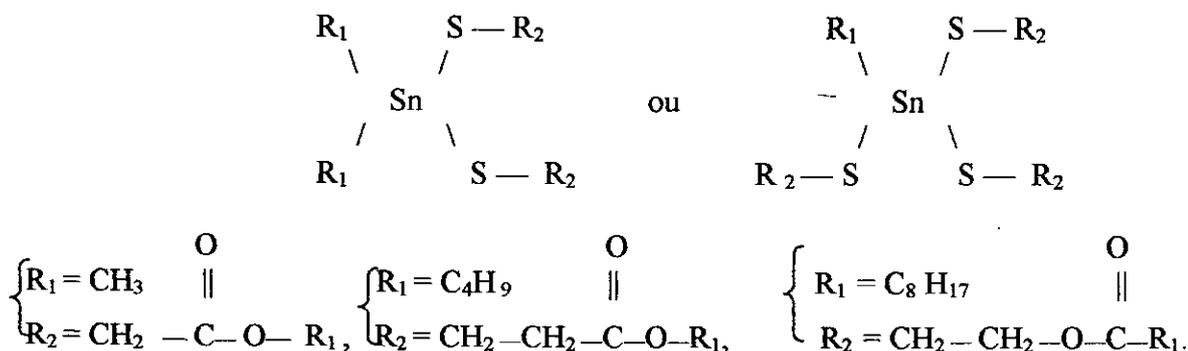


Figure VII-7. Chromatogrammes du stabilisant thermique dans :
-a- : l'éthanol , -b- : l'acide acétique

VII-2-5-Identification de la nature du stabilisant thermique

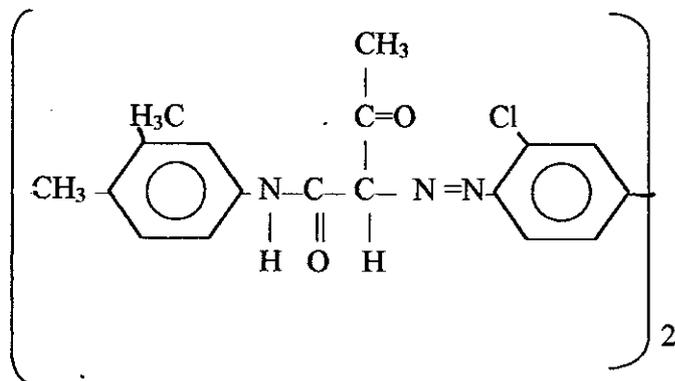
L'ensemble des résultats précédents permet de conclure que le stabilisant thermique liquide connu sous le nom commercial de NEWSTAB 1830 est de la famille des mercaptoétains. En effet, son odeur piquante est caractéristique des composés soufrés dont l'existence a été prouvée par l'acétate de plomb. La formation du complexe bleu en présence du violet de catéchol est spécifique aux organo-étains[6,71,72].

Enfin la présence des liaisons $-\text{Sn}-\text{C}-$, $-\text{S}-\text{C}-$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$, mises en évidence par IRTF permet de proposer deux formules probables et qui seraient d'après la littérature [6,13]:



VII-2-6- Identification de la nature du colorant.

Le colorant jaune se présentant sous forme solide est insoluble dans l'eau, les alcools, l'acide acétique, le tétrahydrofurane, l'hexane, l'acétone, l'acétonitrile. Cependant, il présente une bonne solubilité dans le chloroforme. C'est un produit qui contient du fer, du zinc et du cuivre. Le plomb, le chrome et le cadmium sont à l'état de traces. Le spectre IRTF révèle la présence de deux bandes apparaissant aux fréquences 1514 et 1180 cm^{-1} , laissant supposer qu'il s'agit d'un pigment organique de la famille des azoïques caractérisés par le groupement $-\text{N}=\text{N}-$. D'autre part, l'existence de deux bandes apparaissant aux fréquences 1053 et 951 cm^{-1} correspondant respectivement aux groupements  et $-\text{NH}_2$ permet de proposer le PY 13 qui est utilisé dans l'industrie des matières plastiques. D'après la littérature [17], la formule est la suivante :



Les données relatives à ce colorant ne donnent aucune information concernant son alimentarité. Cependant, la réglementation internationale autorise l'utilisation des dérivés chlorés du benzotriazole connus sous la marque Tinuvin 326 et 327 dans les emballages alimentaires. L'usage de certains colorants azoïques de synthèse est autorisé comme additifs et auxiliaires de fabrication dans l'industrie agro-alimentaire [6, 86].

VII-2-7- Identification de la nature des deux lubrifiants.

Une approche sur la nature des deux lubrifiants utilisés a été faite selon la littérature [6,14]. Elle est fondée sur les informations fournies par les fiches techniques et les différents résultats des analyses obtenus suivants :

- Le lubrifiant interne le Loxiol GH4 est issu d'une combinaison chimique d'esters d'acides gras à longue chaîne moléculaire. Son point de fusion est compris entre 78 ° C et 80°C.
- Le lubrifiant externe, le Loxiol G78, est issu d'une combinaison chimique d'esters d'acides gras polyols à haut poids moléculaire. Il contient du calcium et un savon métallique. Son point de fusion est compris entre 105°C et 115°C
- La comparaison des spectres infrarouges des deux lubrifiants à celui d'un étalon, le monostéarate glycérol, a permis de confirmer la présence des stéarates caractérisés par la bande de vibration du groupement C=O (désignée par une flèche) sortant à 1175 cm⁻¹(voir figure VII-8).

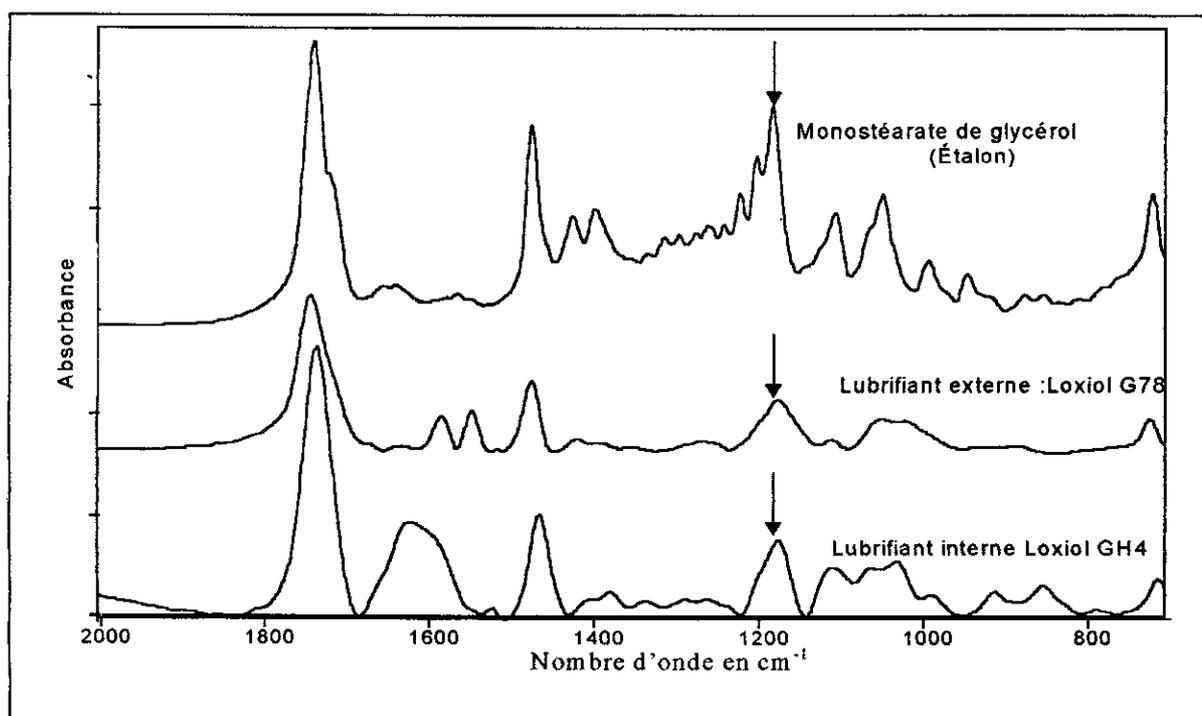


Figure VII- 8 . Spectres IRTF des deux lubrifiants et d'un étalon

- L'apparition des deux séries de bandes à 3432, 1624, 1514cm⁻¹et à 1580,1543 cm⁻¹ respectivement dans les spectres du Loxiol GH4 et du Loxiol G78 met en évidence l'existence d'une amide acide.

- La S.a.a a détecté un faible taux de calcium lié probablement à la présence d'un savon métallique.
- La chromatographie par perméation de gel a été utilisée pour l'étude des deux lubrifiants. Les résultats illustrés par la figure VII-9 montrent la séparation de deux substances entrant dans la formation du Loxiol G78 et du Loxiol GH4 par combinaison chimique.
- L'analyse par la RMN du proton des deux additifs a confirmé l'existence de la fonction amine caractérisée selon la littérature par un déplacement chimique de 2,3 ppm [83]. Les résultats sont illustrés par les figures VII-10 et VII-11.

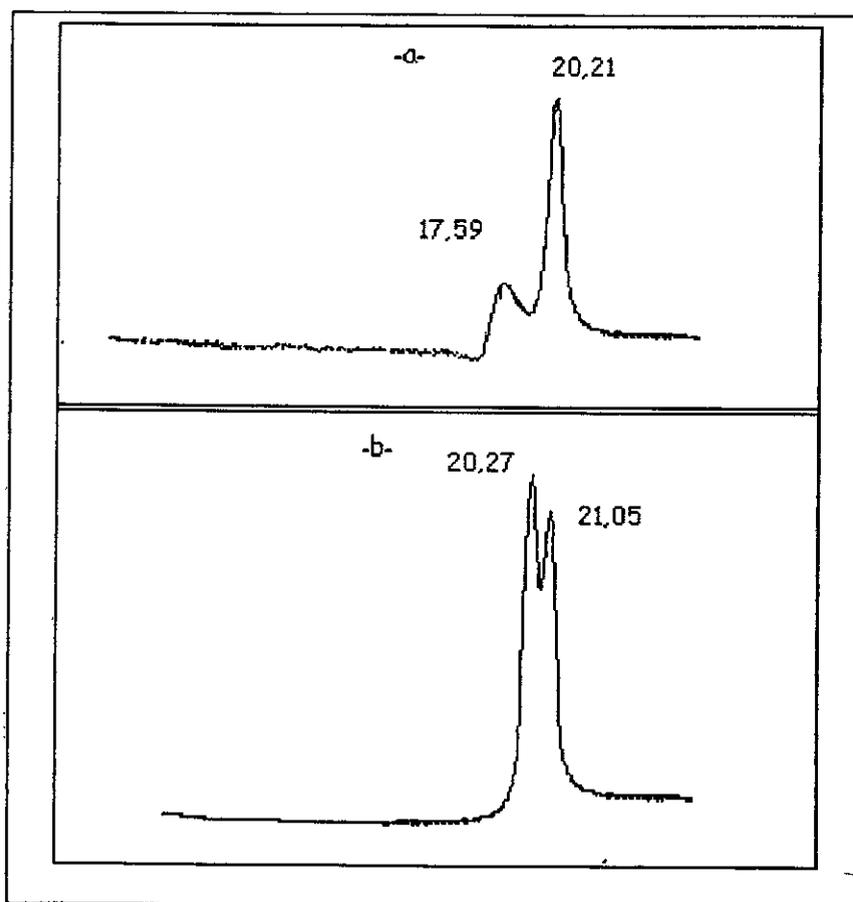


Figure VII-9 . Chromathogrammes des deux lubrifiants

-a -: Loxiol G78 , -b-: Loxiol GH4

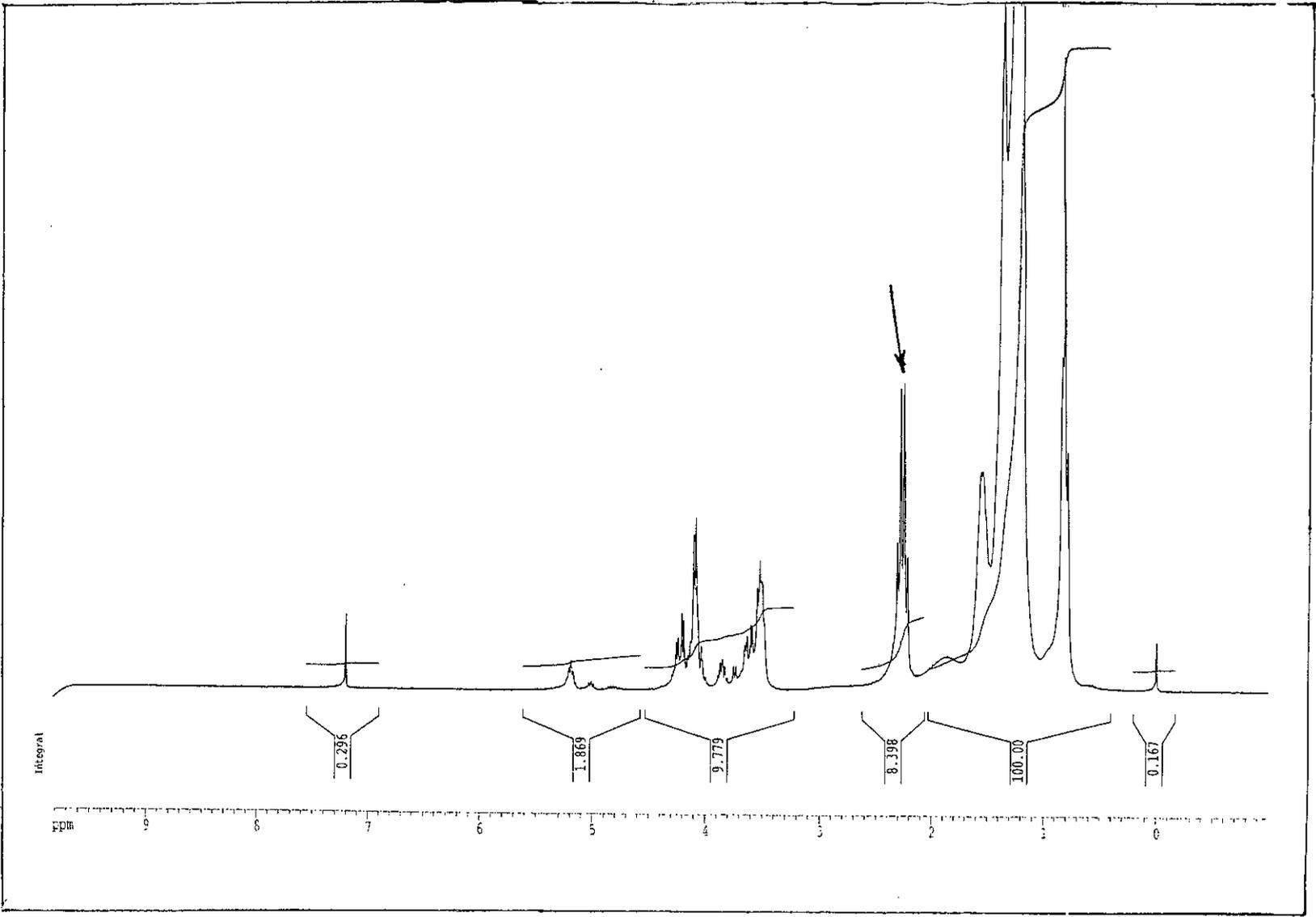


Figure VII-10. Spectres RMN du lubrifiant interne : Loxiol GH4

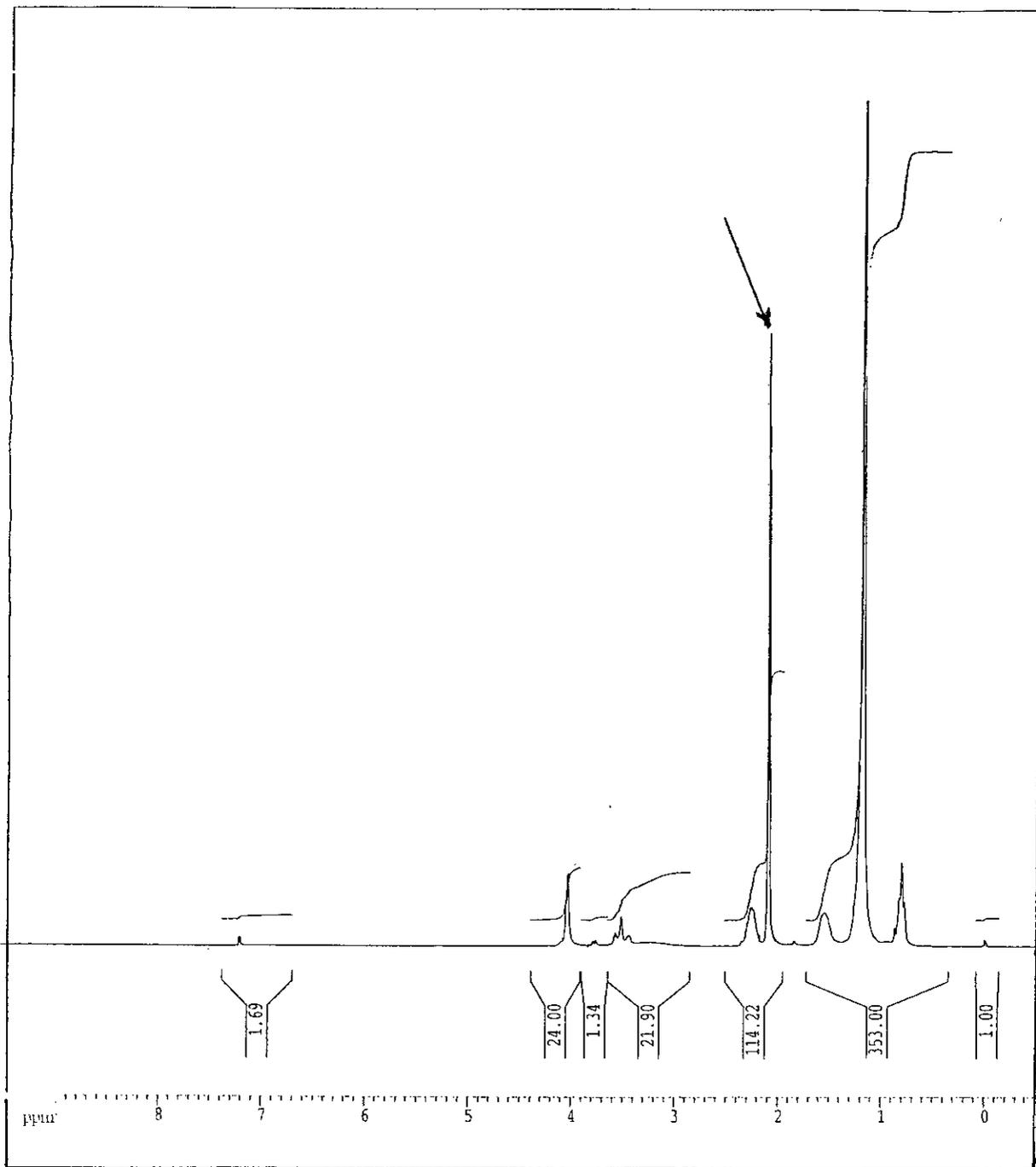


Figure VII- 11 Spectres RMN du lubrifiant externe : Loxiol G 78

D'après les fiches techniques, les deux lubrifiants sont issus d'une combinaison chimique d'esters d'acides gras. Par conséquent, l'ensemble des informations obtenues permettrait de supposer que des amides d'acides gras tels que l'oléamide, le palmitamide et le stéaramide font probablement partie de cette combinaison chimique. Leurs formules sont données dans le tableau VII-7 [6]. Leur alimentarité est agréée par la législation internationale[6,14].

Tableau VII-7. Formules et points de fusion des amides d'acides gras[6].

Amides	Formules	Point de fusion
Oléamide	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CONH}_2$	97 - 108°C
Erucamide	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CONH}_2$	96 - 109°C
Palmitamide	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CONH}_2$	106°C
Stéaramide	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CONH}_2$	82,6- 83°C
Béhénamide	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CONH}_2$	75 - 76°C

VII-3- Etude préliminaire sur le choix des techniques expérimentales.

Afin de quantifier la migration spécifique, une étude préliminaire sur le choix de la meilleure technique d'analyse a été effectuée. Elle est basée sur une comparaison des spectres IRTF correspondant à des mélanges (simulant//additifs solides, simulant / additifs liquides) préparés respectivement aux températures ambiante et 120°C. Cette étude comparative permettra de définir la zone spectrale commune qui regroupe le maximum de bandes caractéristiques de l'ensemble des additifs. Les mêmes mélanges sont étudiés par spectroscopie UV-Visible.

Les modifications des spectres observées par rapport au spectre de l'échantillon témoin seront exploitées dans la quantification de la migration spécifique. Ainsi, l'étude se fera dans l'intervalle des fréquences comprises entre 1800–600 cm^{-1} et qui seront exploitées dans l'étude de la migration spécifique.

VII-3-1- Etude par IRTF des mélanges (simulants et additifs).

VII-3-1-1-Etude du mélange: huile de tournesol et lubrifiant externe Loxiol G78

Tels qu'ils sont obtenus les spectres représentés par les figures VII-12 et VII-13 montrent que les bandes caractéristiques 5 (1581 cm^{-1}) et 6 (1543 cm^{-1}) du Loxiol G 78 sont à peine présentes dans le spectre du mélange. Les modifications observées par rapport au spectre de l'huile témoin correspondent à l'élargissement des bandes comprises entre 1275 et 1048 cm^{-1} et la bande des carbonyles comprise entre 1840 et 1700 cm^{-1} . Cette transformation est due à l'effet de la température.

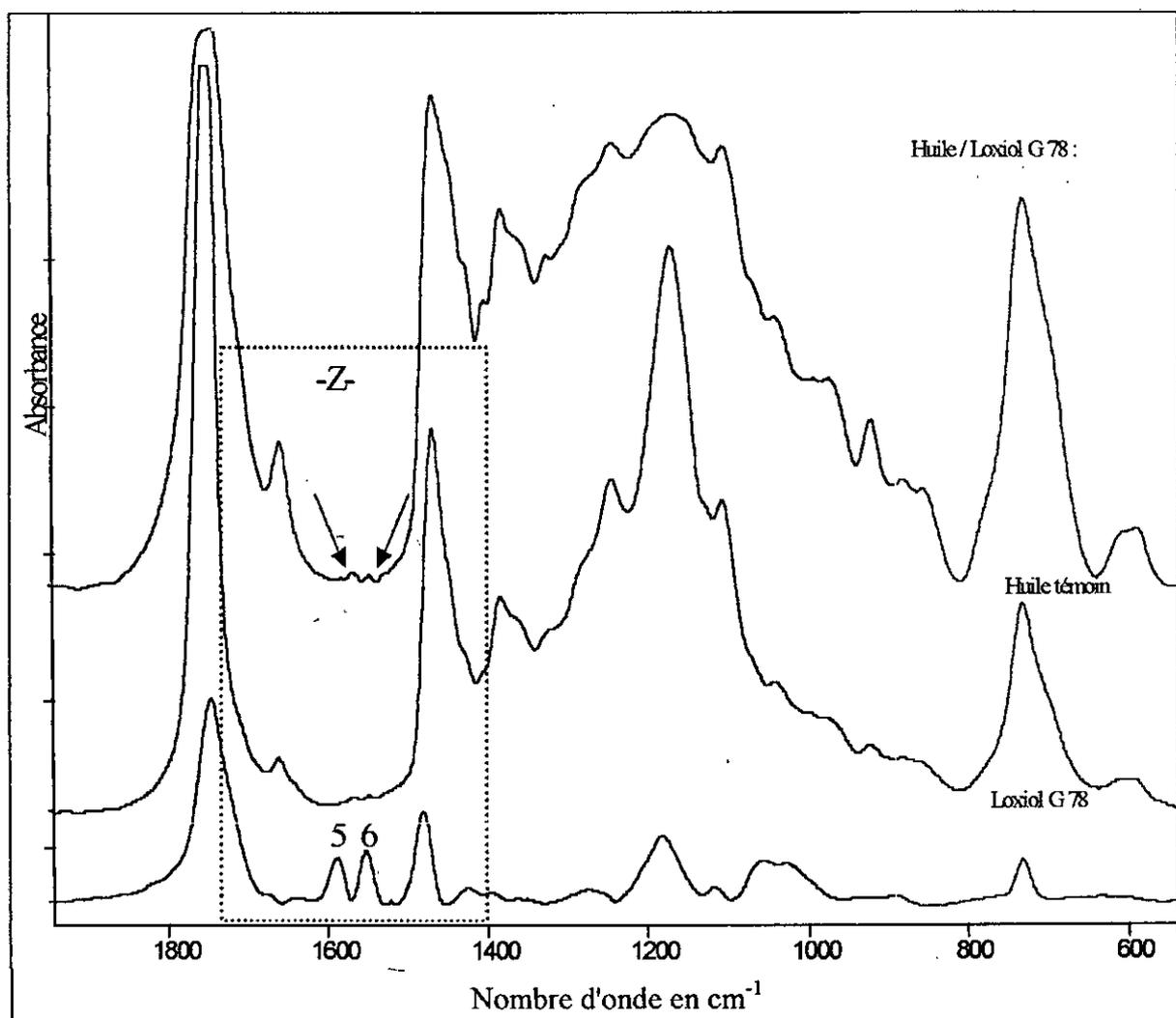


Figure VII-12. Spectres infrarouges :huile de tournesol.- additif (Loxiol G78).

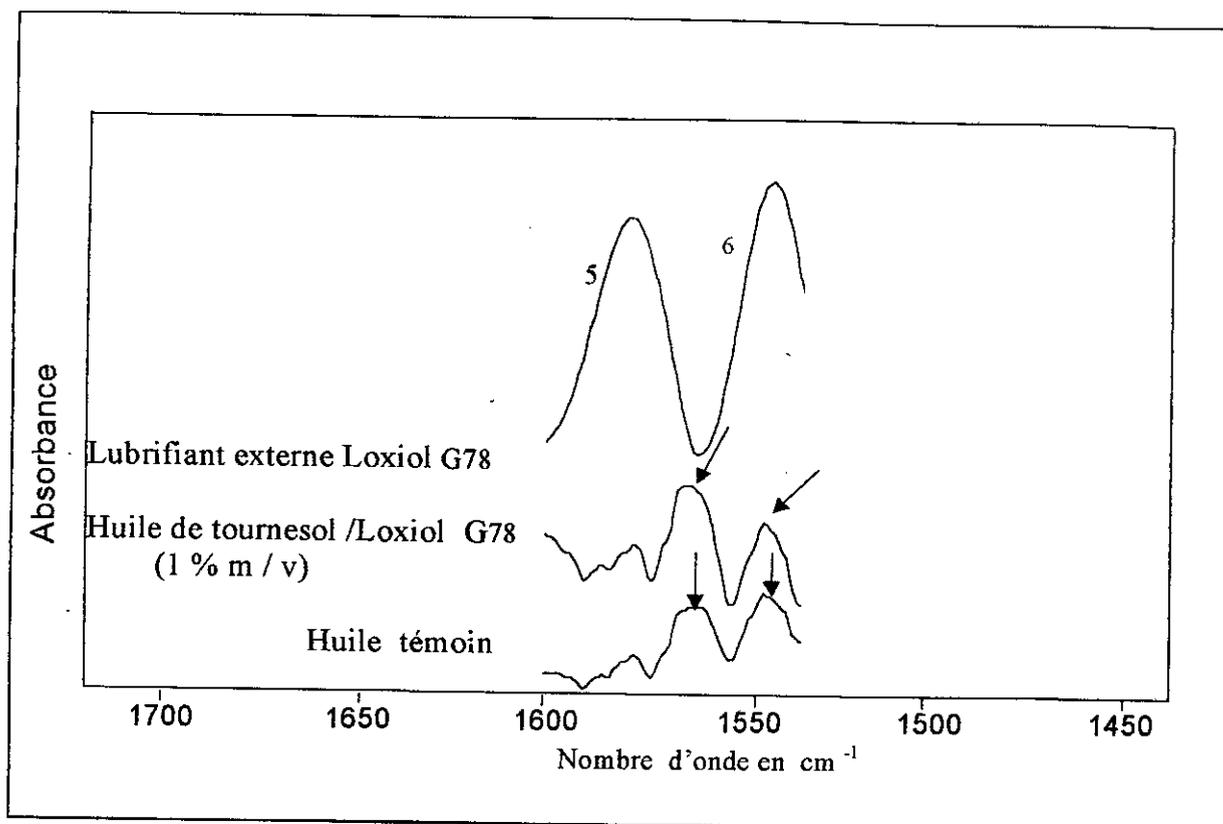
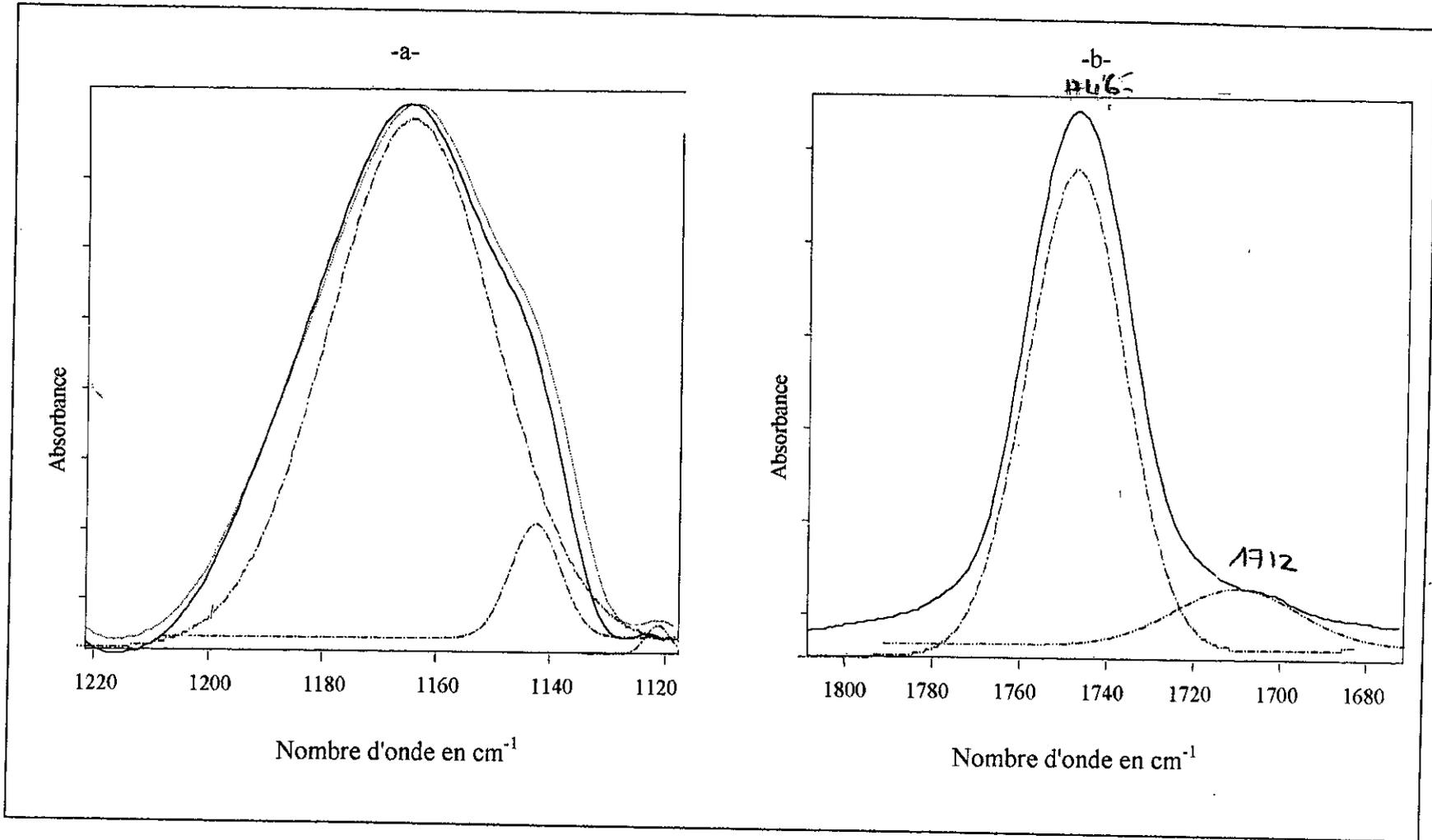


Figure VII-13. Agrandissement de la zone spectrale Z des spectres infrarouges de la figure VII-12.

Un traitement des spectres à l'aide d'un logiciel, le Grams 386, permet de visualiser les modifications dues à la présence du lubrifiant dans l'huile. L'étude a été effectuée en faisant appel à certaines fonctions telles que *Curve fit* et *Deconvolve FSD* (déconvolution) dans les zones des fréquences comprises entre 1840-1700 et 1220-1120 cm^{-1} .

Les figures VII-14 et 15 montrent les différences suivantes entre les spectres de l'huile (témoin) et du mélange (huile + lubrifiant) :

- Dans le spectre du mélange la bande des carbonyles sortant entre 1780 et 1700 cm^{-1} est composée de trois bandes dont les fréquences de vibration sont 1759 et 1734 et 1702 cm^{-1} . Dans le cas du spectre de l'huile témoin deux bandes sortant à 1746 et 1712 cm^{-1} constituent la bande des carbonyles.
- Parmi la série de pics formant la bande large sortant entre 1220-1120 cm^{-1} , le pic des stéarates est présent à 1173 cm^{-1} .



-97-

Figure VII-14. Traitement par *Déconvolution FSD* et *Curve Fit* du spectre IRTF de l'huile de tournesol témoin.
-a-: zone spectrale 1120- 1220 cm⁻¹, -b-: zone spectrale 1680-1840 cm⁻¹.

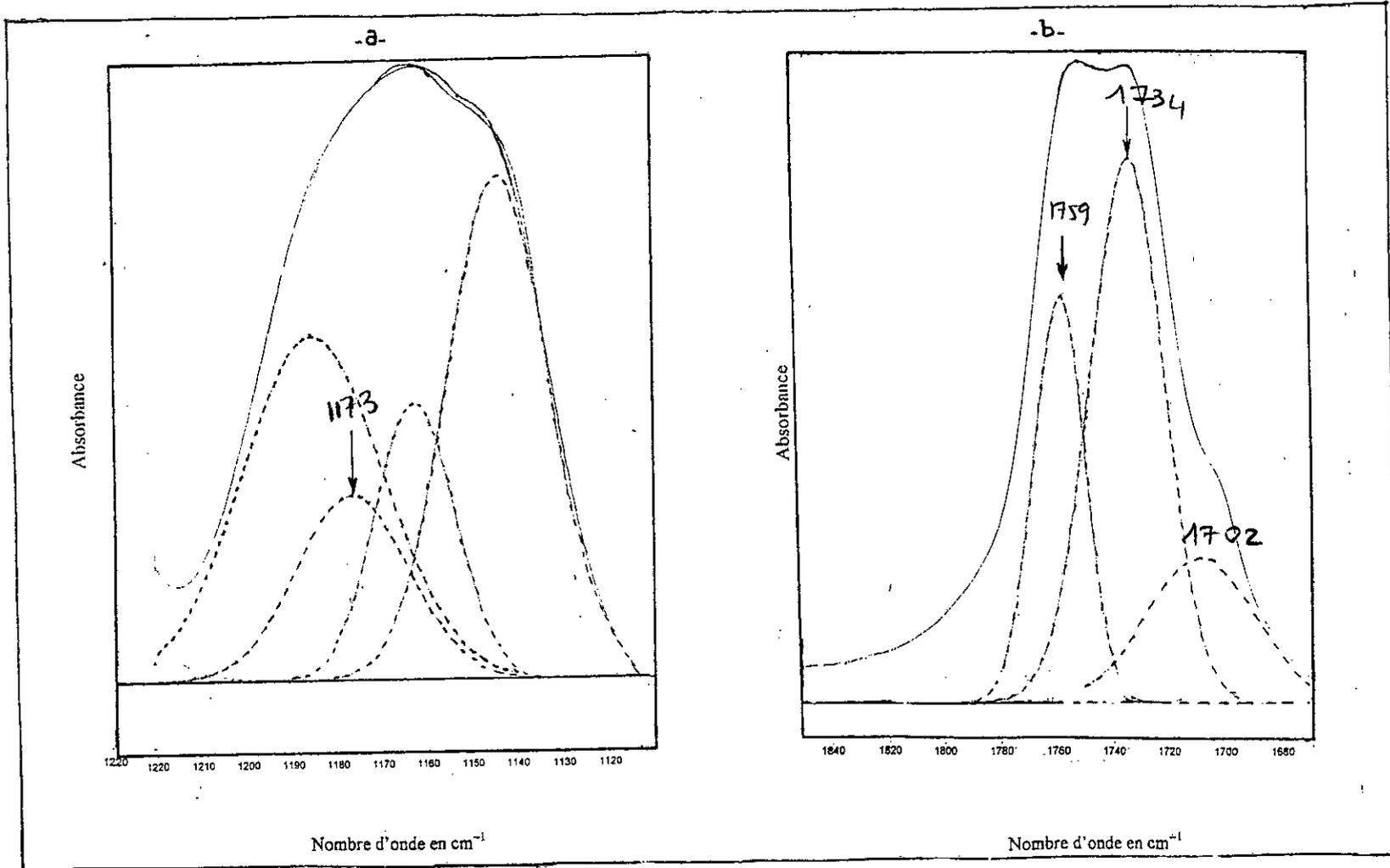


Figure VII-15. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* du spectre *IRTF* du mélange Huile de tournesol /Loxiol G78.
-a-: zone spectrale 1120-1220 cm⁻¹, -b-: zone spectrale 1680-1840 cm⁻¹

VII-3-1-2- Etude du mélange : huile de tournesol et lubrifiant interne Loxiol GH4

L'étude du spectre obtenu (figure VII-16) montre un élargissement de l'ensemble des bandes. On remarque également l'absence de toute bande caractéristique de l'additif. Mais le traitement du spectre à l'aide du Logiciel Grams 386 a permis de repérer respectivement les bandes caractéristiques de vibration 5 et 8 du groupement carbonyle(ester) sortant à 1738 cm^{-1} ainsi que du groupement C-O des stéarates à 1180 cm^{-1} . Les résultats sont représentés par la figure VII-17.

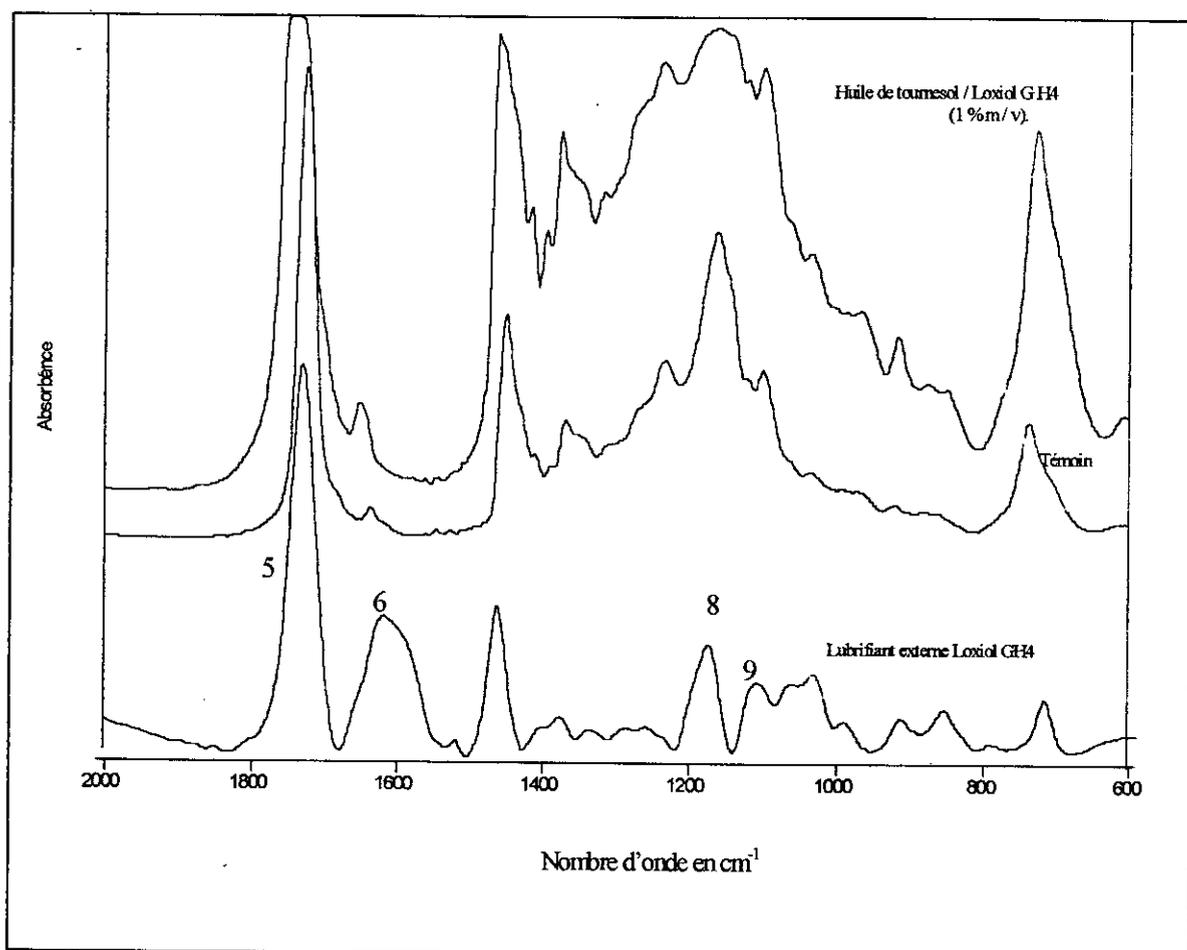


Figure VII-16. Spectres infrarouges : huile de tournesol- additif(LoxiolGH4).

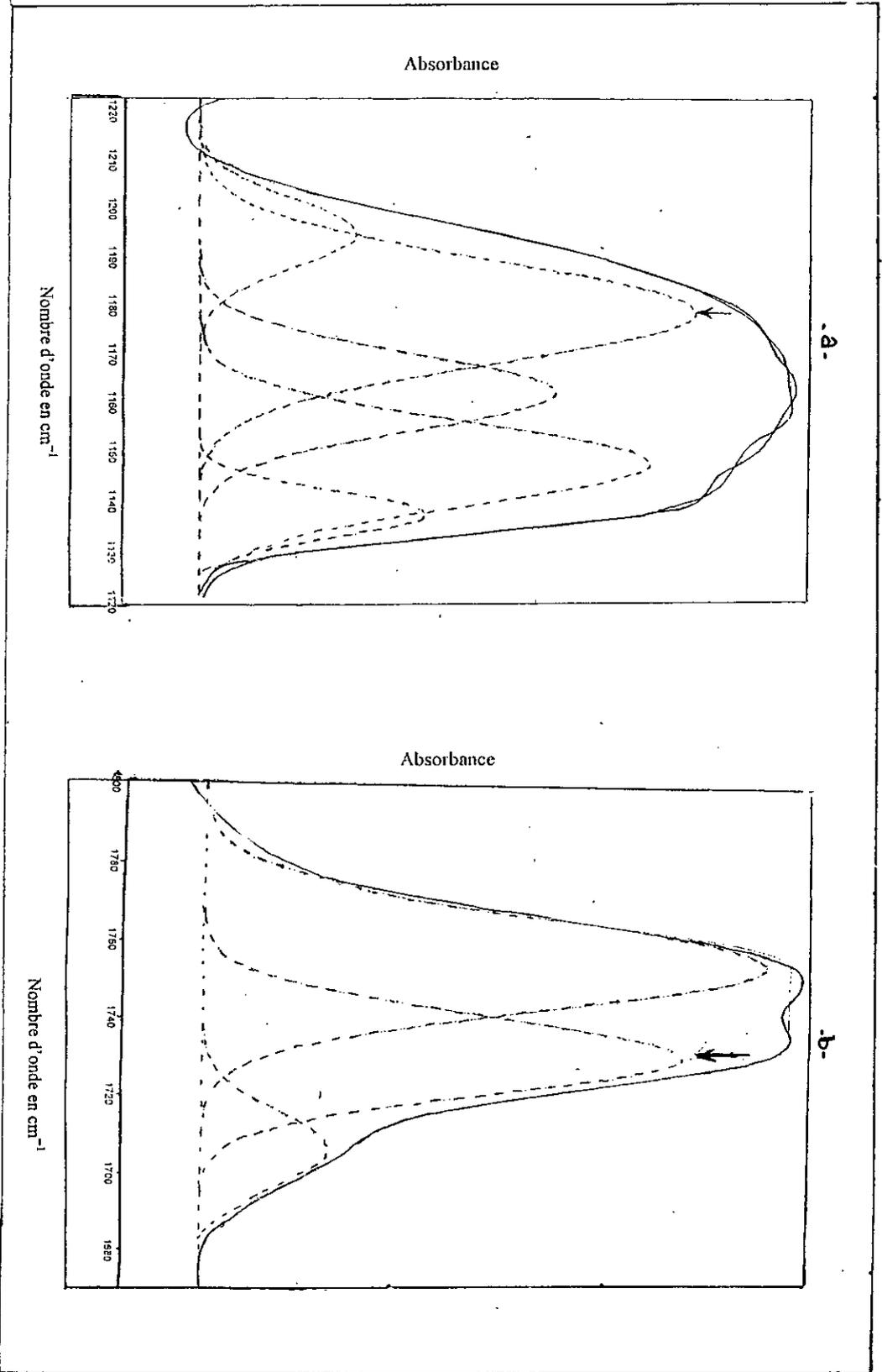


Figure VII-17. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit du spectre IRTF* du mélange Huile de tournesol / Loxiol GH4. -a-: zone spectrale 1120-1220 cm⁻¹, -b-: zone spectrale 1680-1800cm⁻¹

VII-3-1-3- Etude du mélange : huile de tournesol et stabilisant thermique le Newstab 1830.

Le spectre infrarouge du mélange (huile de tournesol et stabilisant thermique) préparé à température ambiante permet de visualiser les bandes caractéristiques de l'additif en question présentes dans le spectre du mélange. Leur existence pourrait nous renseigner éventuellement plus tard sur sa migration dans l'huile. Ainsi, les bandes caractéristiques 5 (1555 cm^{-1}), 8 (1292 cm^{-1}), 9 (1185 cm^{-1}), 10 (1144 cm^{-1}) et 11 (1004 cm^{-1}) seront recherchées dans le spectre du mélange.

La figure VII- 18 permet de visualiser l'existence de deux bandes 5a distincte et 8b sous forme d'un épaulement plus ou moins marqué apparaissant aux fréquences respectives 1549 cm^{-1} et 1275 cm^{-1} . Ces deux bandes ne pourraient être que les pics 5 et 8 dont les positions ont été déplacées suite aux liaisons hydrogènes nouvellement formées par interaction entre l'huile et l'additif en question[84].

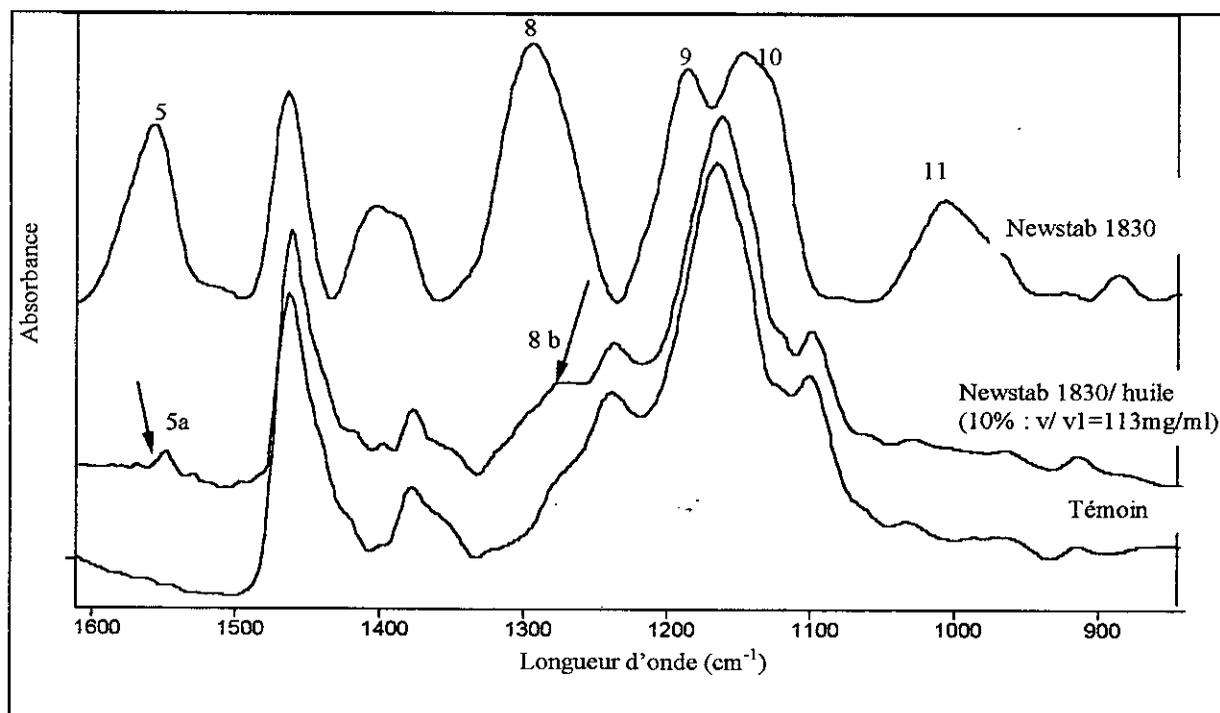


Figure VII-18. Spectres infrarouges: huile de tournesol- stabilisant thermique(Newstab1830).

Les pics relatifs aux vibrations des groupements -C=O et -C-Sn- apparaissant respectivement à 1733 et 1184 cm^{-1} sont mis en évidence après traitement des spectres. Les résultats sont représentés par la figure VII-19.

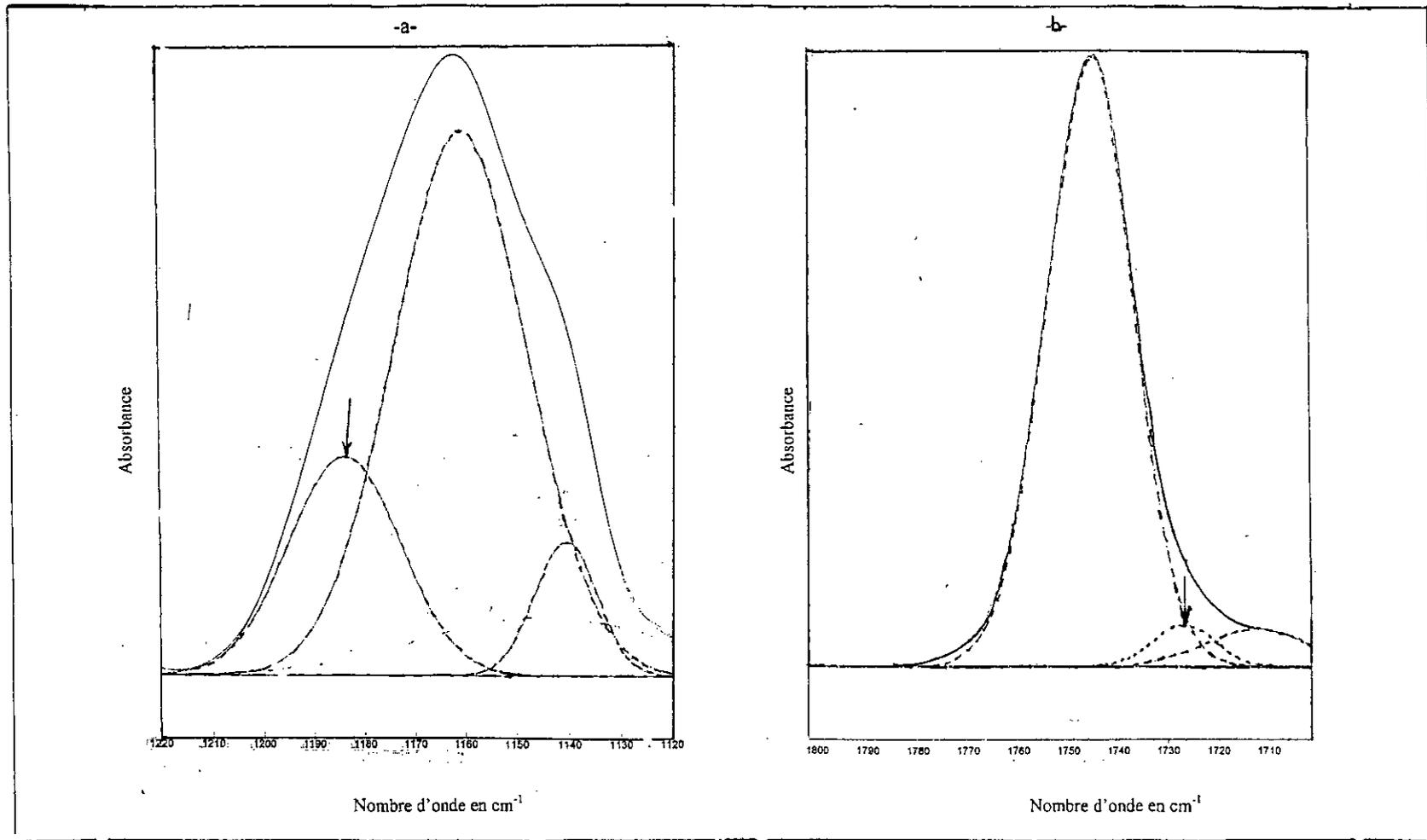


Figure VII-19. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* du spectre *IRTF* du mélange Huile de tournesol / Newstab 1830.
-a-: zone spectrale $1120-1220 \text{ cm}^{-1}$, -b-: zone spectrale $1710-1800 \text{ cm}^{-1}$

VII-3-1- 4- Etude du mélange : huile de tournesol et colorant jaune.

De la même manière, l'étude du spectre IRTF du mélange colorant-huile préparé à 110°C a été effectuée. La figure VII-20 permet d'affirmer qu'aucun pic caractéristique du colorant n'apparaît. Par suite l'étude de la migration du colorant dans l'huile ne pourrait être suivie par l'IRTF. Cette constatation était prévisible car le colorant reste insoluble dans l'huile même après chauffage à 110°C.

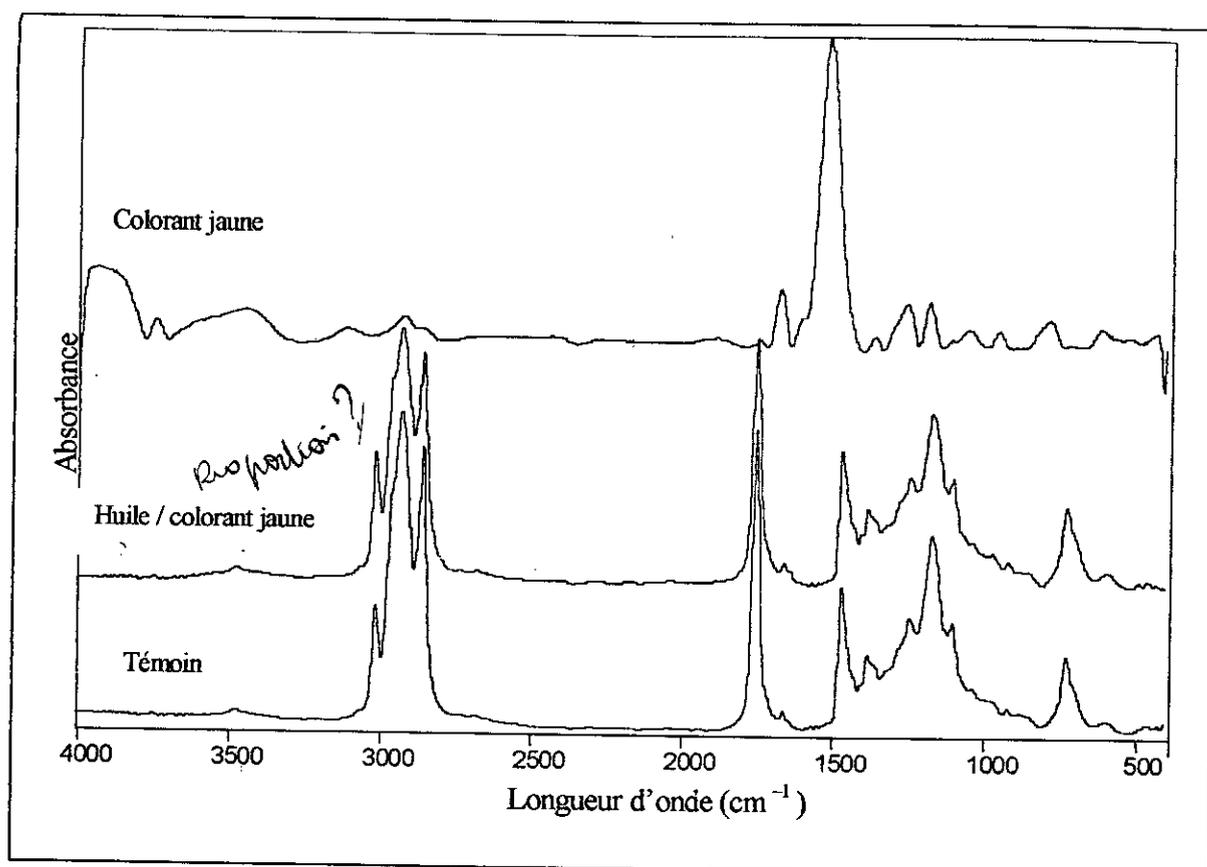


Figure VII-20 . Spectres infrarouges: huile de tournesol- colorant jaune.

VII-3-1-5- Etude du mélange : huile de tournesol et plastifiant.

L'étude comparative des trois spectres IRTF du mélange (huile + plastifiant), de l'additif et l'huile témoin représentés par la figure VII-21, a permis de visualiser la présence de certaines bandes caractéristiques du plastifiant. Il s'agit des bandes (5, 10, 11) sortant respectivement à 1600, 1580, 1073 cm⁻¹ et 1040 cm⁻¹. Il apparaît également un épaulement à 1140 cm⁻¹.

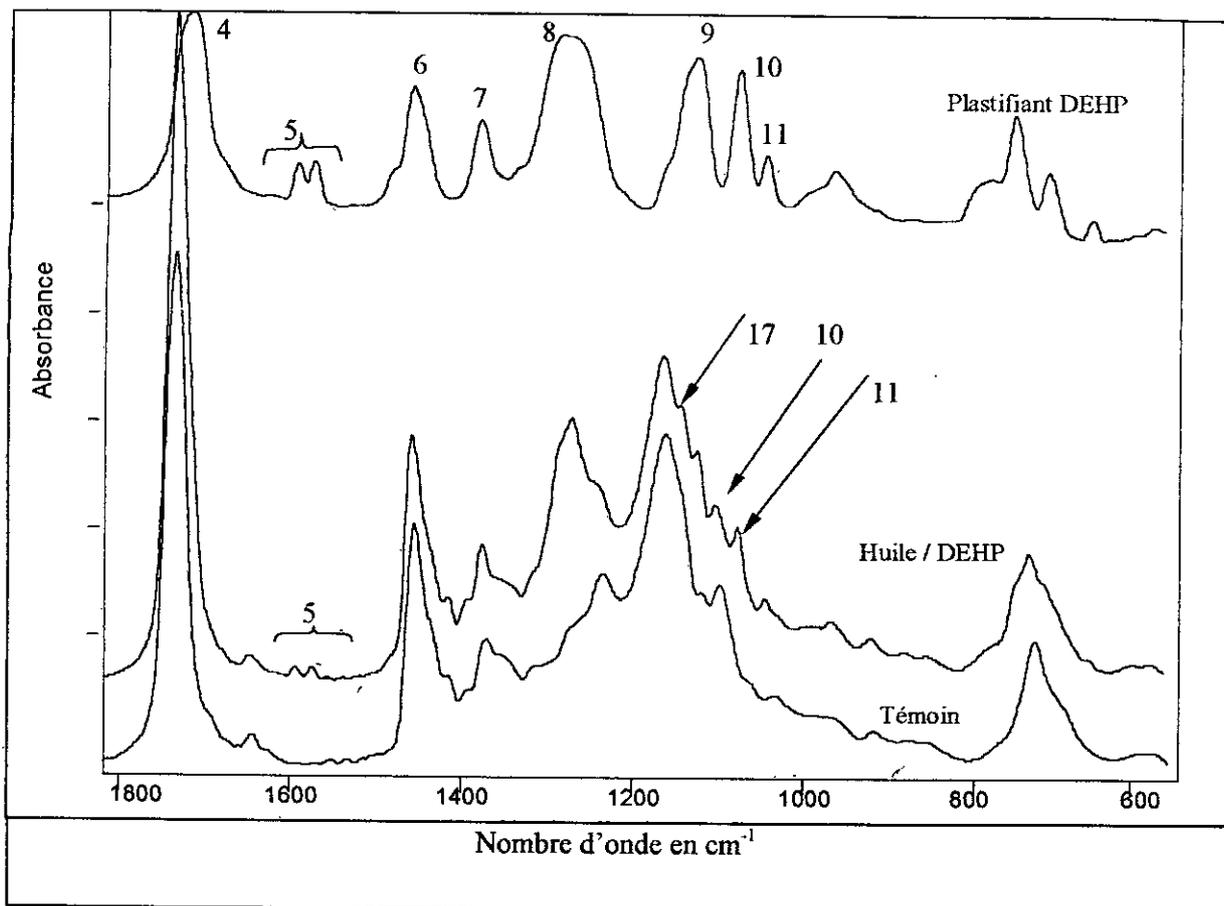


Figure VII-21. Spectres infrarouges: huile de tournesol- plastifiant (DEHP).

La fonction Curve Fit du logiciel Grams 386 a été appliquée à la bande 9 du spectre de l'additif sortant entre 1187 et 1100 cm^{-1} . La figure VII- 22,a mis en évidence la fréquence de la bande en question. D'après la littérature[83,84], la vibration du groupement -C-O-C dans la molécule d'ester d'acide gras apparaît entre 1160 et 1050 cm^{-1} , d'une manière générale, et entre 1150 et 1100 cm^{-1} , dans le cas des esters aromatiques tels que les phtalates. Par suite l'apparition de l'épaule à cette fréquence dans le spectre de l'huile est due en fait à une forte teneur en esters d'acides gras aliphatiques(constituants essentiels de l'huile) et aromatiques (constituant le plastifiant) dans le milieu. L'évolution de cette bande au cours du temps permet d'étudier la cinétique de migration du plastifiant dans l'huile.

Le traitement du spectre du mélange (huile de tournesol- DEHP) a été effectué par la fonction *Curve fit* appliquée à la zone spectrale comprise entre 1840 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} . La figure VII-22,b a permis de mettre en évidence la bande 4 des carbonyles sortant à 1729 cm^{-1} caractéristique du plastifiant présent dans l'huile.

-105-

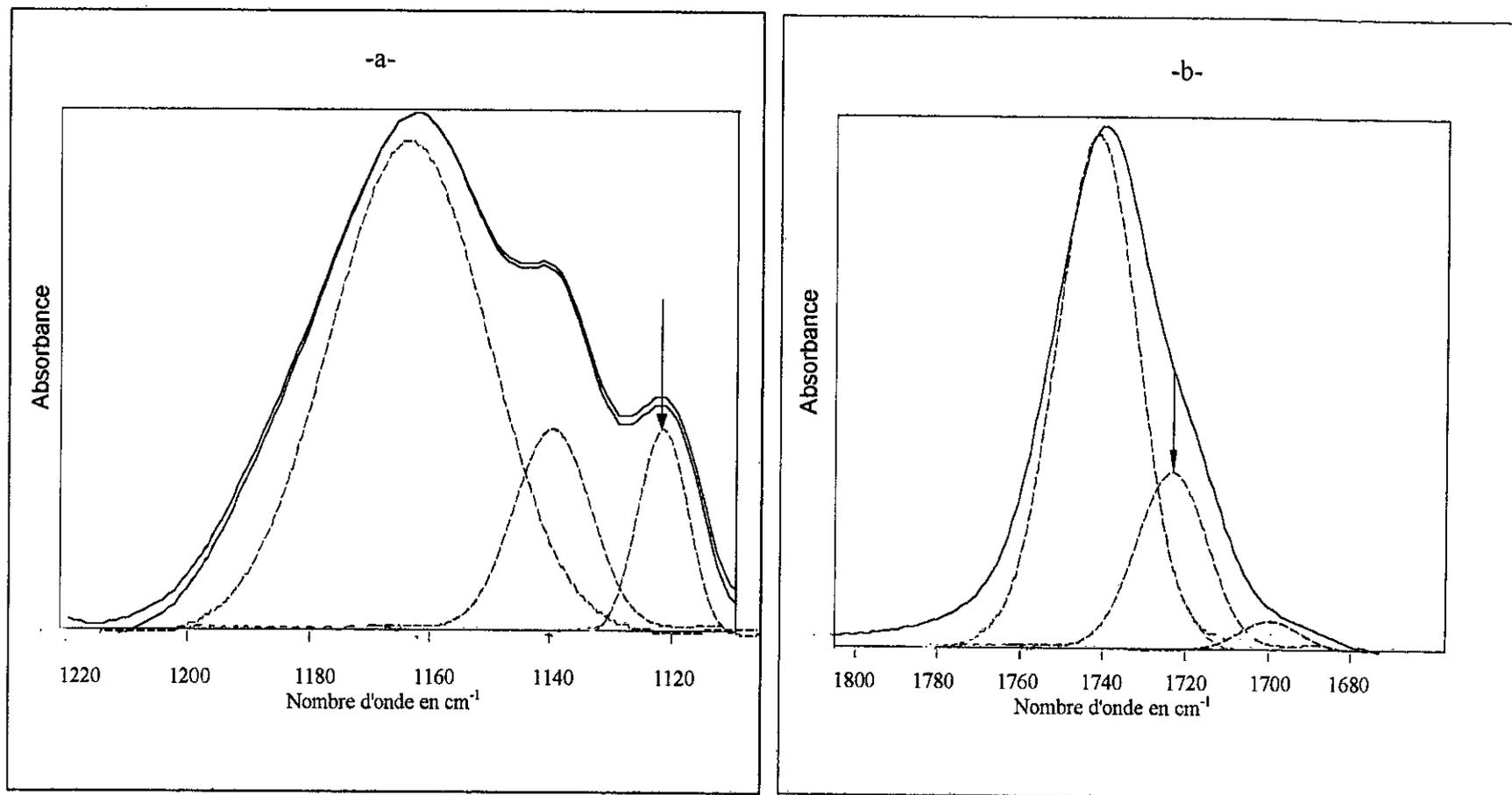


Figure VI₄-22. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve FIT* du spectre IRTF du mélange huile de tournesol/DEHP.
-a- : zone spectrale : 1120-1220 cm⁻¹, -b- : zone spectrale 1680-1800 cm⁻¹.

VII-3-1-6- Etude du mélange : huile de tournesol et l'ensemble des additifs.

Un mélange composé d'huile et de tous les additifs a été préparé et analysé par l'IRTF afin de vérifier la présence de ces derniers dans les différents échantillons prélevés lors des essais de migration. Ainsi la figure VII-23 représente les spectres du mélange et de l'huile (témoin). Les résultats montrent l'existence de quelques bandes caractéristiques de deux additifs. Il s'agit de la bande 3 sortant à 1550 cm^{-1} relative au stabilisant thermique et des bandes 1, 2, 4, 5 et 6 correspondant au plastifiant apparaissant respectivement à 1600 ; 1580 ; 1140 ; 1075 et 1040 cm^{-1} . La présence des bandes caractéristiques des deux lubrifiants n'est pas apparente, seul le traitement des spectres permet de les visualiser dans la zone comprise entre 1780 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} (voir figure VII-24).

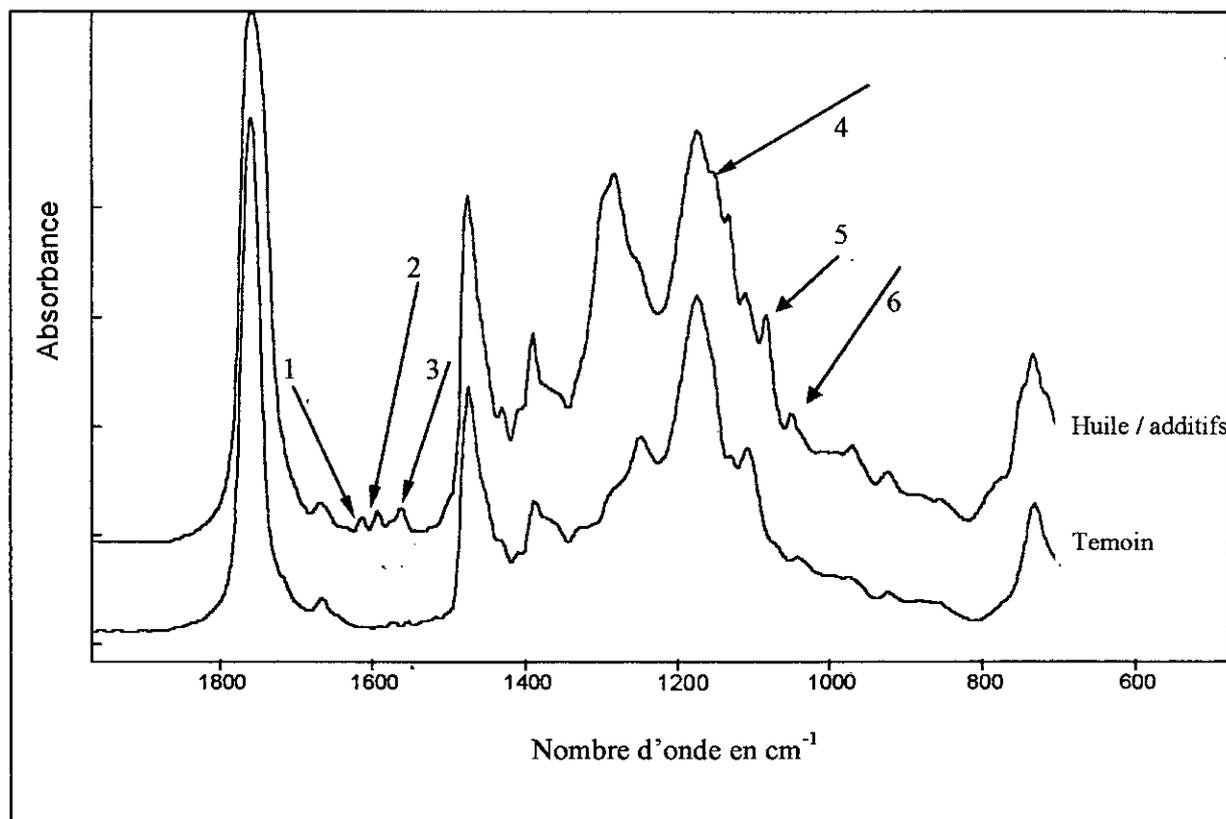


Figure VII-23. Spectres IRTF huile de tournesol et additifs (plastifiant, lubrifiants interne et-externe, stabilisant thermique).

En se basant sur les données de cette partie on pourra orienter l'étude sur la migration spécifique par l'IRTF.

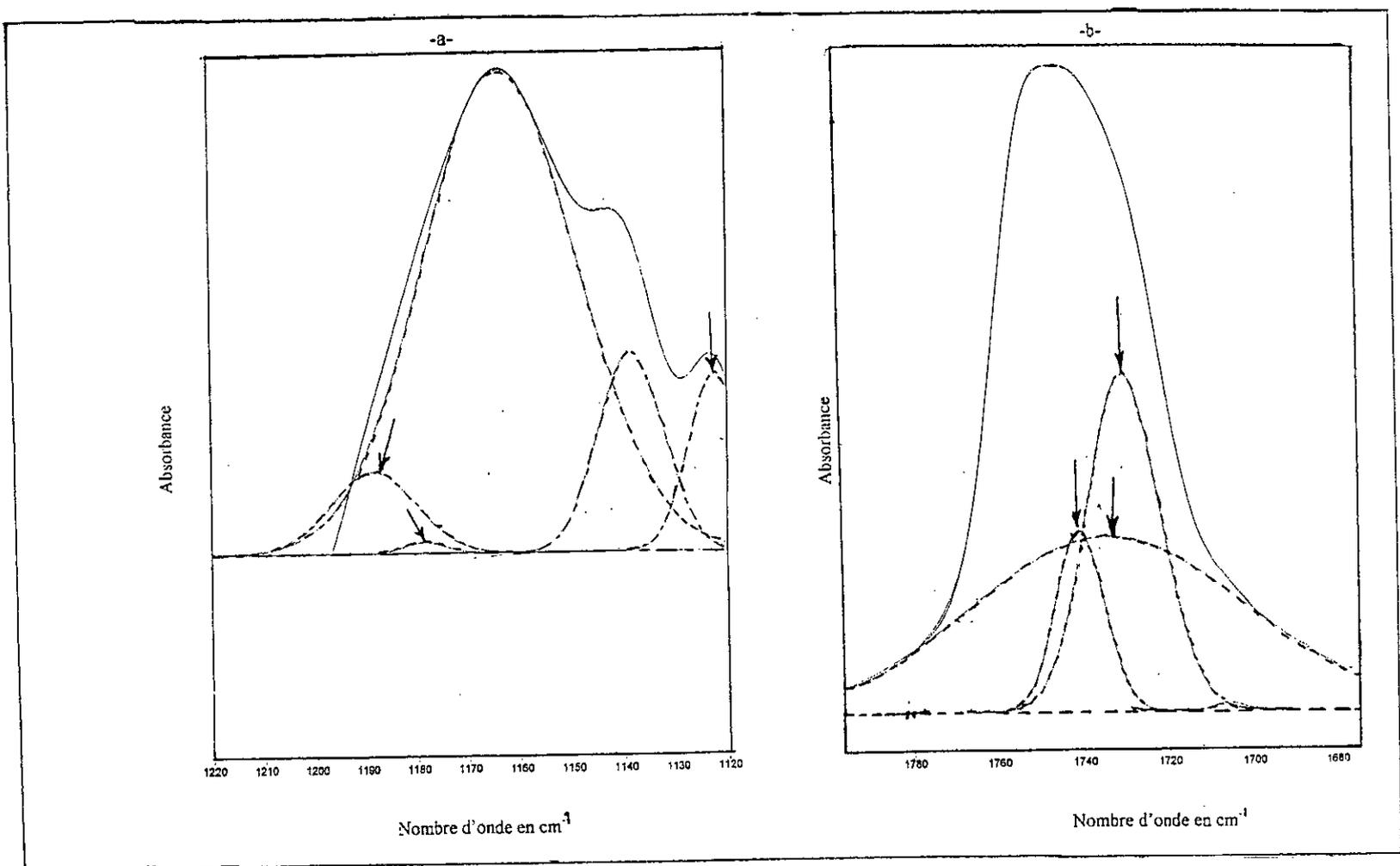
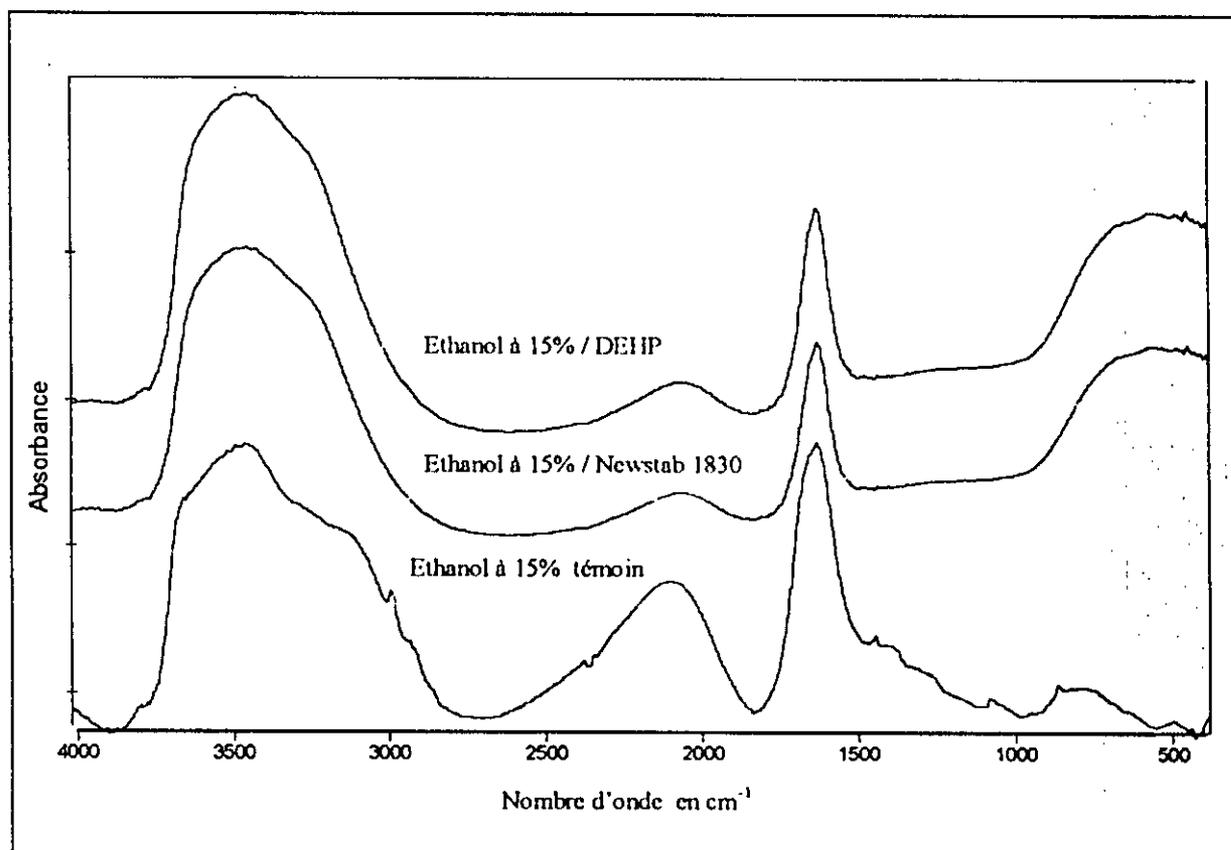


Figure VII-24. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* du spectre *IRTF* du mélange Huile de tournesol / Additifs. -a-: zone spectrale 1120-1220 cm⁻¹, -b-: zone spectrale 1780-1840 cm⁻¹

VII-3-1-7- Etude du mélange : éthanol (15%) et additifs.

Pour étudier la migration des différents additifs dans le premier simulant aqueux (éthanol à 15%), des mélanges (simulant + additif solide) ont été préparés à 110° C et analysés par l'IRTF. Les spectres obtenus possèdent des bandes très larges dont l'interprétation est gênée par la teneur en eau (85%) contenue dans le simulant . Les spectres correspondant au mélange et à l'éthanol à 15% seul (témoin) ne présentaient aucune différence. La figure VII-25 illustre ces observations communes à tous les mélanges préparés et étudiés. Par suite L'IRTF ne peut pas être appliquée à l'étude cinétique de la migration de ces additifs dans éthanol à 15%.

Nous rappelons que les additifs liquides (stabilisant thermique, plastifiant) sont insolubles dans l'éthanol aqueux à 15% . L'analyse en IRTF de la phase aqueuse donne le même type de spectre après décantation. Cependant l'agitation des mélanges formés a donné lieu à une émulsion qu'on n'a pas jugé utile d'analyser car les échantillons des essais de migration présentaient une seule phase liquide.



VII-3-1-8- Etude du mélange : acide acétique (3%) et additifs.

De la même manière, des mélanges ont été préparés en prenant le second simulant aqueux (acide acétique à 3%). Les spectres obtenus sont représentés par la figure VII- 26.

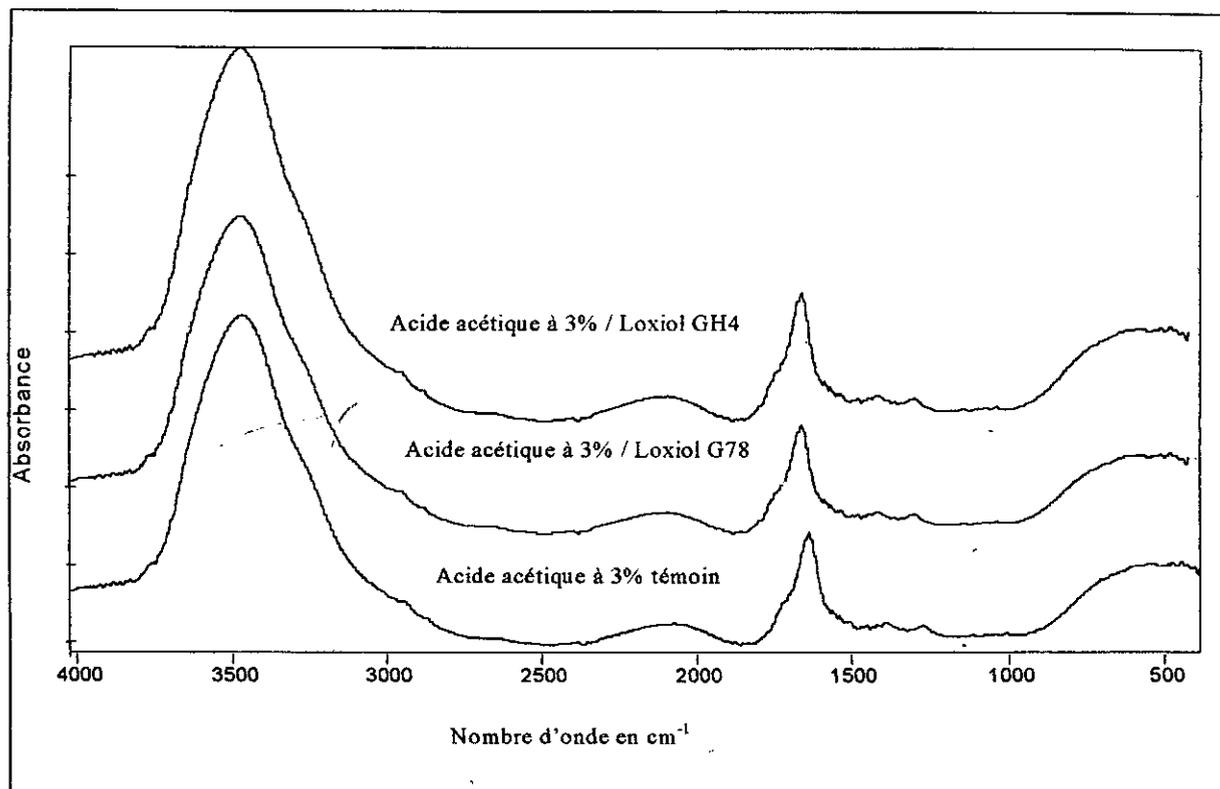


Figure VII-26. Spectres infrarouges mélange : acide acétique à 3% - additifs.

Les mêmes observations que dans le cas de l'éthanol à 15% sont faites, notamment, une ressemblance entre les spectres des mélanges et du simulant seul (sans additifs). Les mélanges(simulant aqueux-additifs liquides) formés ont donné lieu à une émulsion qu'on n'a pas jugé utile d'analyser car les échantillons des essais de migration présentaient une seule phase liquide.

VII-3-2- Etude par UV-Visible des mélanges (simulants gras et additifs).

Comme le montre la figure VII- 27, la spectroscopie UV-Visible appliquée aux mélanges précédents (huile et additifs) n'a pas permis de distinguer une différence entre les spectres du témoin et des mélanges. La zone spectrale choisie s'étend de 232 nm à 400 nm.

Les seuls bandes observées sont celles de l'huile sortant à 277 nm et 245 nm. Cependant nous tenons à signaler que le protocole expérimental décrit par la norme ISO 3656-1989 ne peut être appliqué au dosage des lubrifiants dans l'huile.

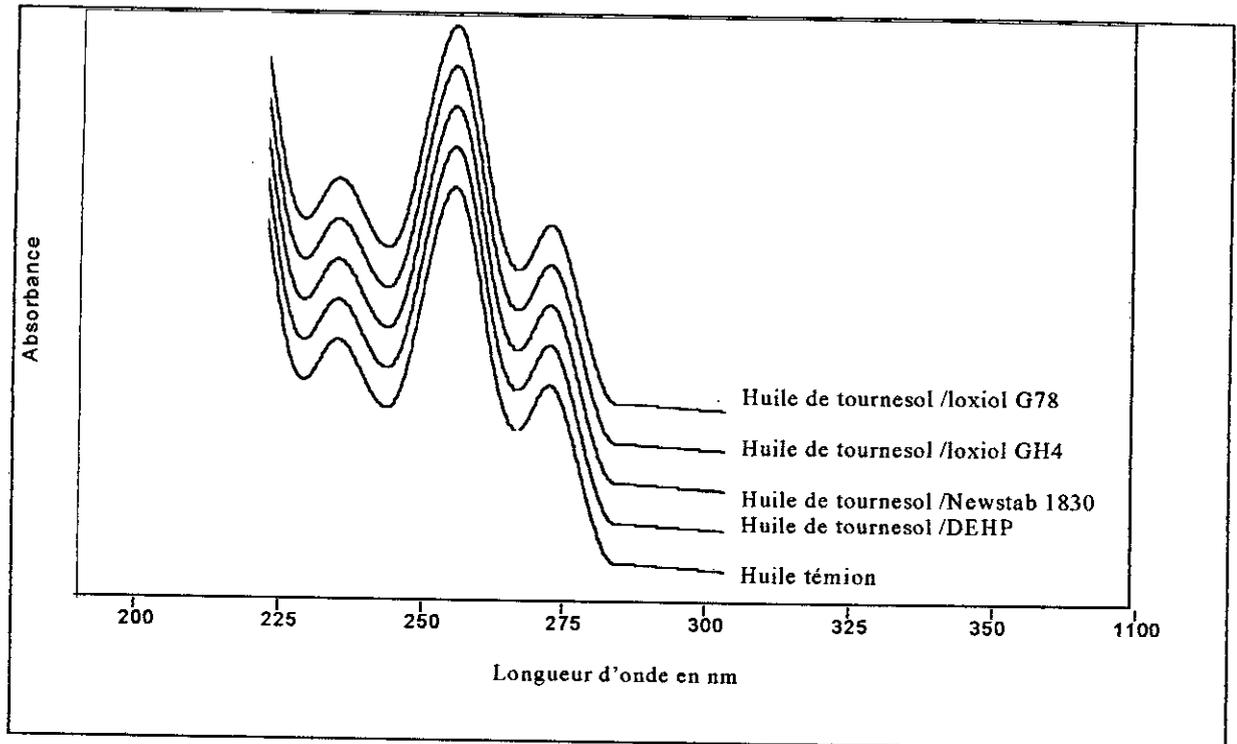


Figure VII- 27 . Spectres UV-Visible des mélanges : huile de tournesol et additifs.

VII-3-3- Etude par chromatographie en phase gazeuse du mélange (simulant gras et additif : plastifiant).

La chromatographie en phase gazeuse avec les conditions décrites dans le chapitre VI a été appliquée à l'étude du mélange (simulant gras et additif). Les chromatogrammes représentés par la figure VII-28 permettent de visualiser les pics relatifs au solvant, à l'étalon interne (DBP) et à l'additif (le plastifiant DEHP).

Dans la littérature[36,37,39,40,42,55], la migration du plastifiant est déterminée par CPG avec colonne capillaire par simple dilution de l'huile dans l'hexane. Lorsqu'il s'agit des colonnes classiques, le procédé d'extraction adopté offre l'avantage d'éviter la dilution qui diminue la concentration du plastifiant présent.

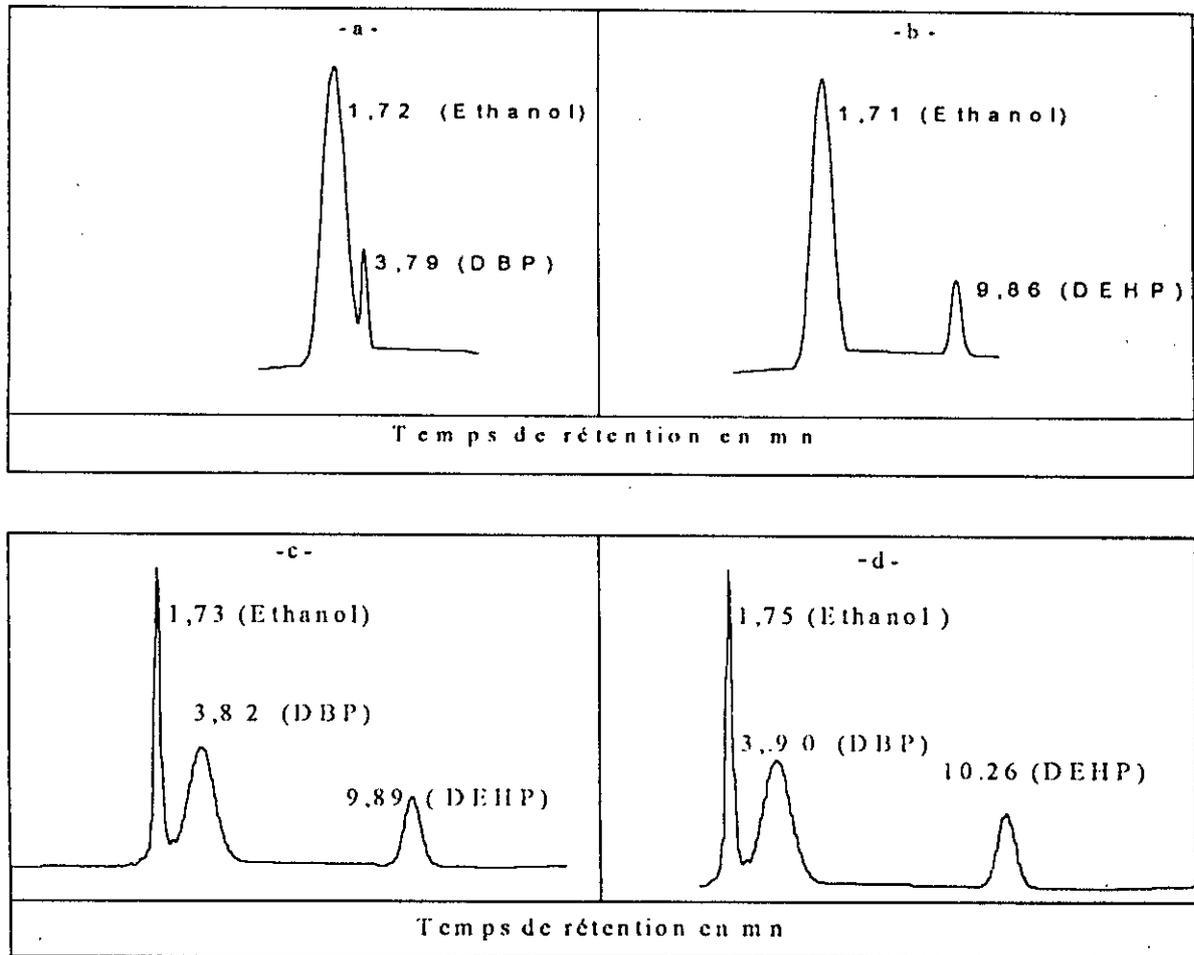


Figure VII -28 . Chromatogrammes .

- a- : DBP dissout dans l'éthanol . -c- : mélange DBP et DEHP dissout dans l'éthanol .
-b- : DEHP dissout dans l'éthanol . -d- : DBP et DEHP extraits de l'huile par l'éthanol .

VII--4-Conclusion

La technique d'analyse la plus simple qui nous a permis de vérifier la présence de quelques additifs dans le mélange simulant liquide gras reste l'IRTF. D'une part, elle nécessite une faible quantité d'échantillon, et d'autre part, elle présente l'avantage d'être non destructrice car les échantillons ne subissent aucun traitement avant l'analyse. Mais l'existence de groupements fonctionnels communs entre l'huile et les additifs rend l'interprétation des spectres délicate, même si ce

s derniers sont traités et exploités à l'aide d'un logiciel le GRAMS 386.

La spectroscopie UV-Visible malgré sa sensibilité, ne peut donner des résultats exploitables.

Les conditions chromatographiques en phase gazeuse adoptées permettent de mettre en évidence, aisément, la présence du plastifiant extrait de l'huile par l'éthanol pur.

Chapitre VIII : Etude expérimentale du phénomène de la migration spécifique

VIII-1- Détermination de la migration spécifique des additifs par IRTF :

L'étude de la migration spécifique de l'ensemble des additifs a été effectuée par l'IRTF dans le cas des trois simulants alimentaires liquides considérés

VIII- 1-1-Migration spécifique dans l'éthanol à 15% et l'acide acétique à 3%

Les spectres IRTF obtenus pour les échantillons d'éthanol aqueux à 15% et d'acide acétique à 3% au moyen des pastilles de KBr ne permettent pas d'effectuer une étude cinétique. En effet, comme le montrent les figures VIII-1 et VIII-2, les spectres sont inexploitable car les bandes apparaissant dans toute la zone du spectre sont très larges. Bien que les données spectrales soient traitées à l'aide d'un logiciel, le Grams 386, aucune différence n'a été observée entre les spectres des échantillons témoins et ceux des échantillons prélevés après un contact de six semaines avec la matière plastique. Ces résultats sont obtenus pour tous les essais de migrations réalisés (à 25°C et 45°C, avec et sans agitation, toutes les formulations).

L'absence ou, du moins, le masquage de toute bande caractéristique est dû à la quantité d'eau contenue dans les simulants. Ces résultats ne permettent en aucun cas d'exclure le phénomène de migration. En effet, des dépôts solides blancs ont été observés dans les échantillons prélevés lors des essais de migrations avec agitation. Par ailleurs, une perte de la transparence des éprouvettes provenant de toutes les formulations étudiées a été systématiquement remarquée. Ces observations sont les résultats des interactions qui ont eu lieu entre la matière plastique et les liquides simulateurs aqueux considérés.

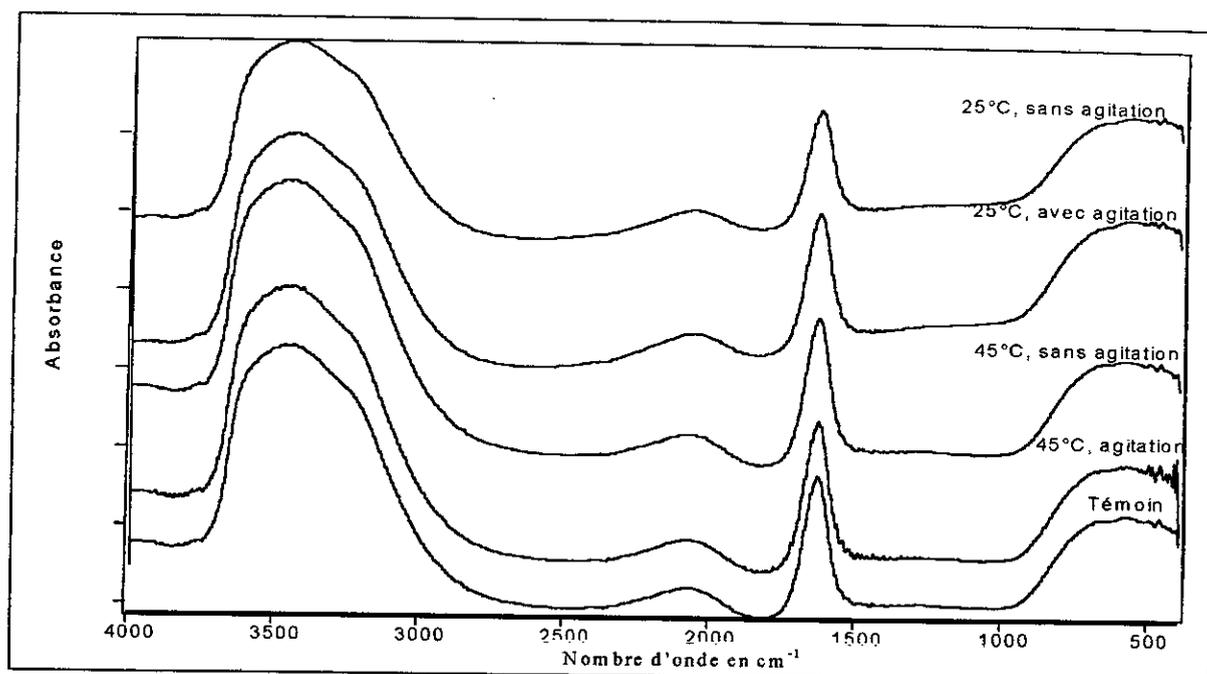


Figure VIII-1. Spectres IRTF des échantillons d'éthanol aqueux à 15 % des essais de migration prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F5 soumises à l'influence de différents paramètres.

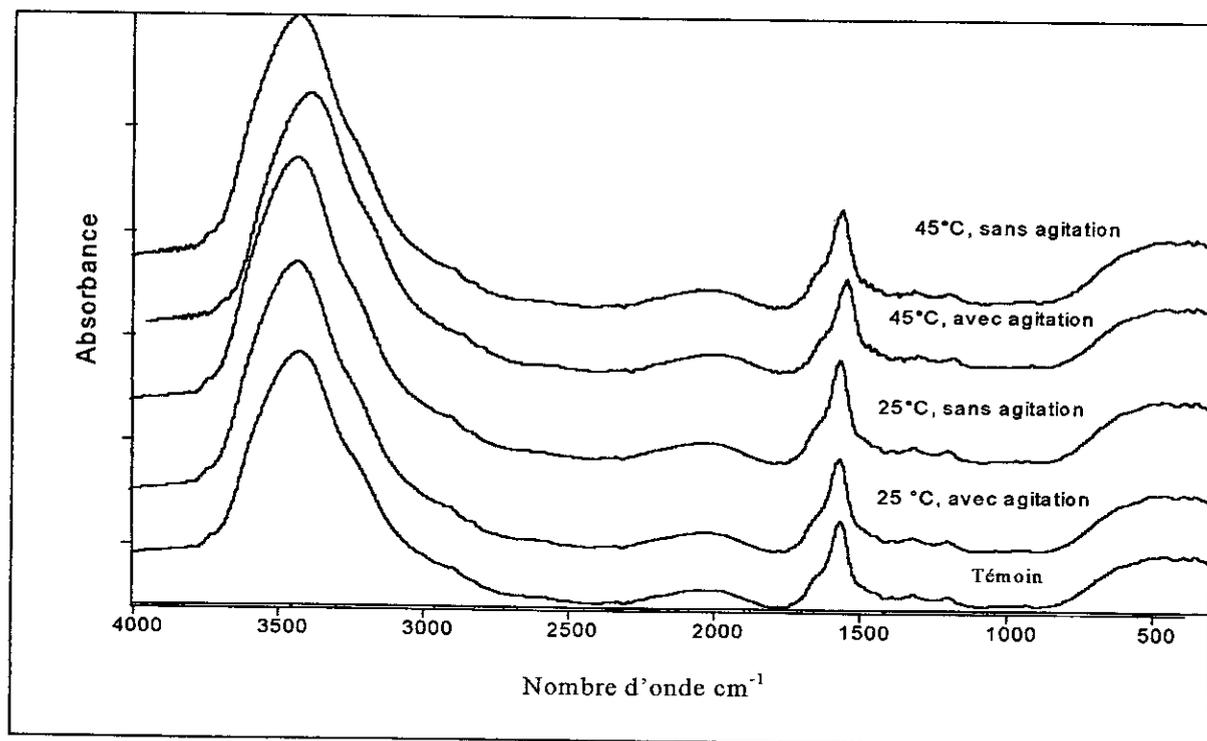


Figure VIII-2. Spectres IRTF des échantillons d'acide acétique aqueux à 3 % prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F5 soumises à l'influence de différents paramètres.

VIII-1-2- Migration spécifique dans l'huile de tournesol.

Les échantillons d'huile sont formés naturellement d'une phase liquide et d'un dépôt solide qui se liquéfie lorsqu'on augmente la température. La partie solide constituée de cire, la stéarine [12], provient d'un mauvais raffinage de l'huile. Nous la retrouvons dans tous nos échantillons d'huile. Afin de mieux suivre le phénomène d'interaction, nous avons analysé par l'IRTF, les deux phases. Un refroidissement de l'huile à 15 °C a permis de séparer la phase solide de la phase liquide. Les traces d'huile sont éliminées par des rinçages répétés avec de l'hexane.

VIII-1-2-1- Application de l'IRTF à la phase liquide

Comme l'illustre la figure VIII-3, les spectres IRTF obtenus pour l'ensemble des échantillons d'huile ne montrent pas une grande différence par rapport au spectre du témoin.

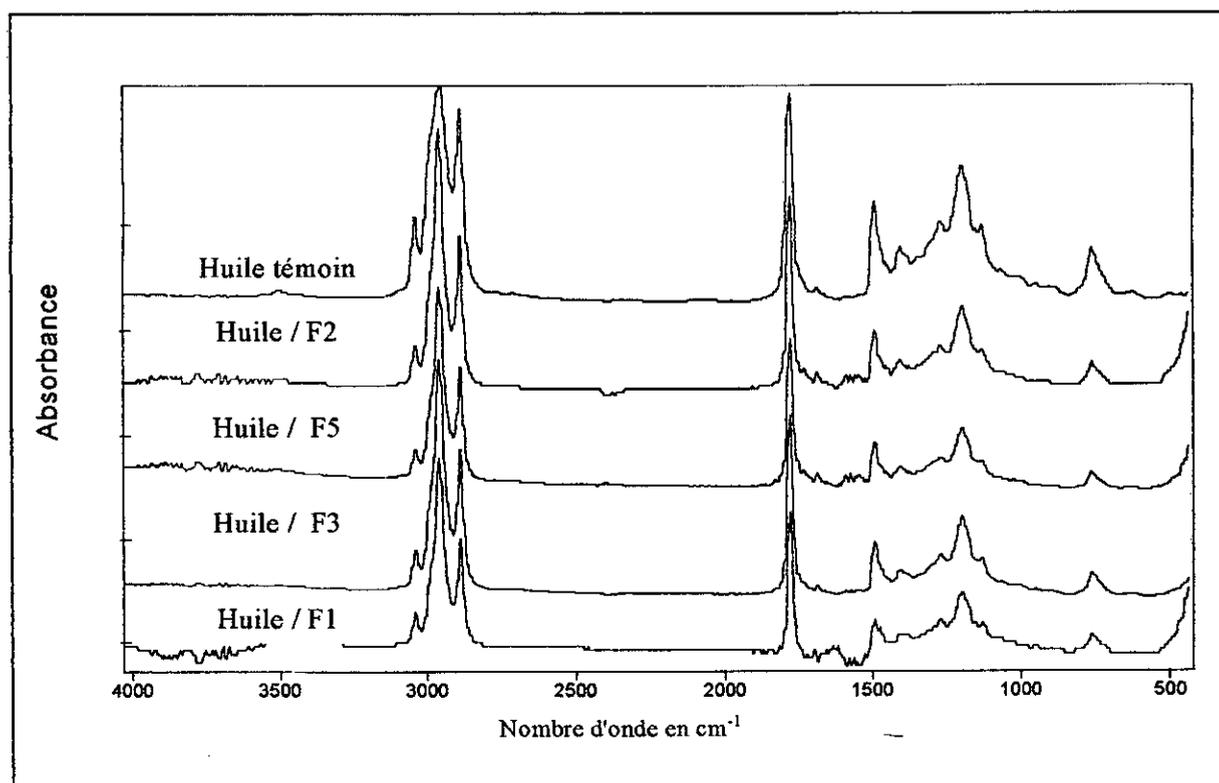


Figure VIII-3. Spectres IRTF des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F1, F2, F3 et F5 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

L'huile de tournesol comporte des groupements alkyles et carbonyles, ces derniers sont liés aux nombreux esters et acides gras libres aliphatiques qui la composent naturellement ; de ce fait la zone 1500-1800 des spectres IRTF illustrée par la figure VIII-4 correspondant aux vibrations des carbonyles serait inexploitable pour la migration spécifique. En effet, chacun des additifs constituant les formulations possède un, voire plusieurs groupement(s) carbonyle(s). Par suite l'évolution de la bande 2 apparaissant vers 1750-1715 cm^{-1} peut être associée à la migration globale de l'ensemble des additifs. Elle pourrait également être due à la formation d'acides gras libres issus de l'hydrolyse des triglycérides souvent liée à l'humidité présente dans le corps gras[12].

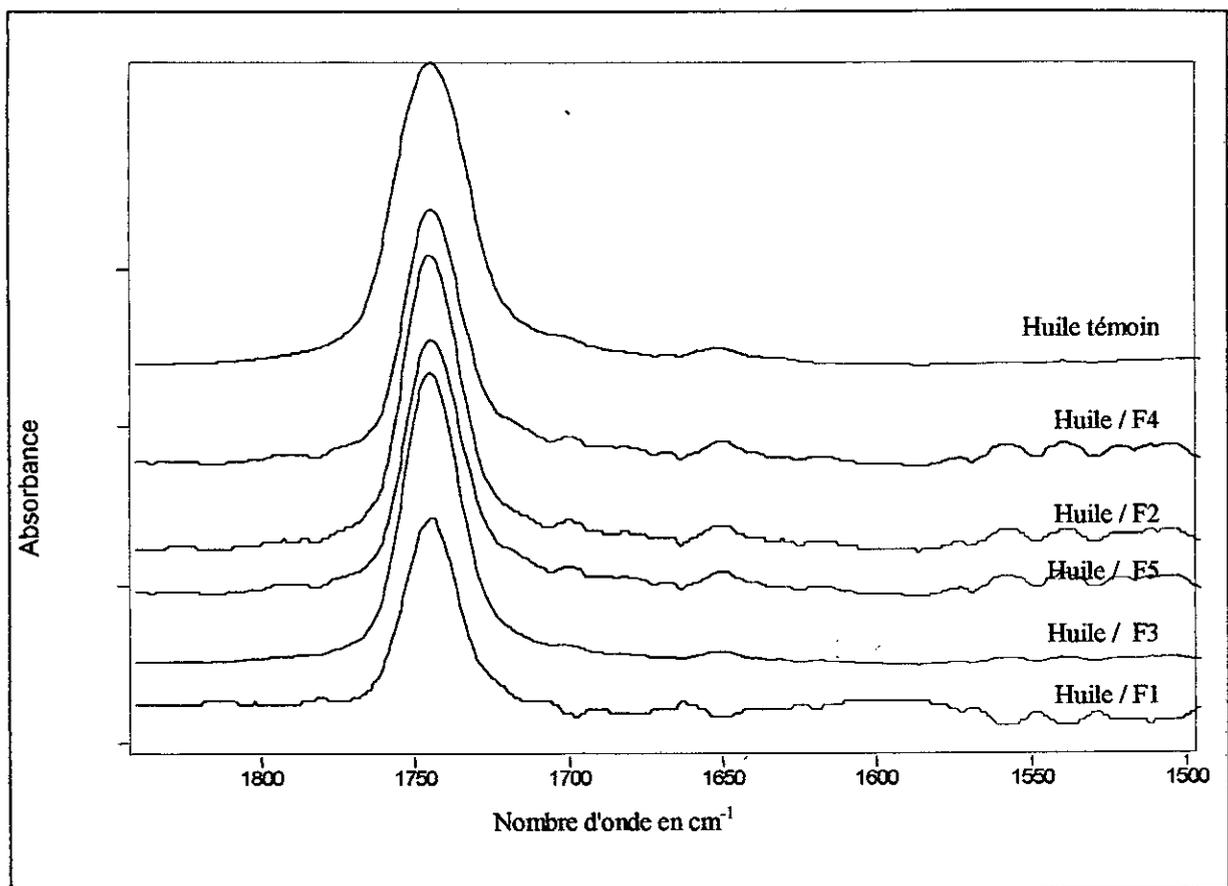


Figure VIII-4. Spectres IRTF(dans la zone spectrale 1800-1500 cm^{-1}) des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F1, F2, F3, F4 et F5 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

L'évolution de ces bandes pourrait également décrire la sensibilité de l'huile à l'oxydation. En effet, d'après la littérature[83] la zone de fréquences (1650-1550) correspond

aux groupements carbonyles. Or, l'altération oxydative de l'huile fréquemment accélérée par certains facteurs tels que l'air, la lumière, la température et la présence de certains additifs de la matière plastique conduit à la formation de peroxydes souvent instables. Ces derniers subissent souvent une dégradation donnant lieu à une série de produits d'oxydation secondaires tels que les cétones, aldéhydes et autres composés dont la nature reste pour l'instant indéterminée [12, 87].

Tels qu'ils sont obtenus, les spectres ne permettent pas de visualiser les bandes caractéristiques des additifs dans les différents échantillons d'huile. Même un agrandissement (à l'aide de la fonction Zoom du logiciel Grams 386) de la zone spectrale représentée par la figure VIII-5 n'a pas permis de mettre en évidence leur présence dans l'ensemble des spectres. Cependant on a remarqué une perte de souplesse de toutes les éprouvettes plastifiées. Elle est particulièrement plus marquée pour les pastilles de la formulation F5 qui deviennent très rigides au cours du temps. Ce qui traduit une perte importante de plastifiant.

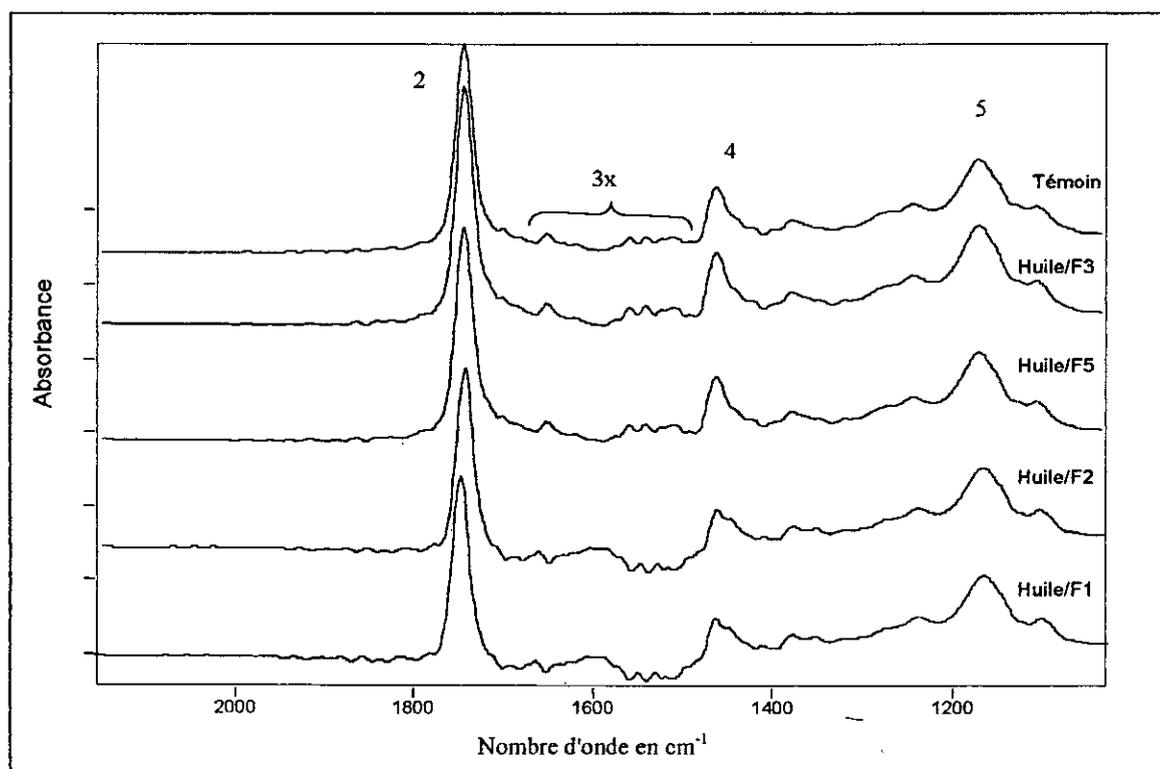


Figure VIII- 5. Agrandissement de la zone spectrale $2000-1200\text{ cm}^{-1}$ des spectres IRTF des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F1, F2, F3 et F5 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

L'exploitation de l'ensemble des données nous conduit aux observations suivantes :

1. Comme le montre la figure VIII- 6 on remarque que, par rapport au spectre témoin l'intensité des bandes de la zone spectrale désignée par 3x composée de trois bandes ($3x_1$: 1575, $3x_2$: 1559, $3x_3$: 1540 cm^{-1}) devient plus importante au cours du temps dans les spectres des échantillons des essais de migration effectués avec les formulations F3 et F5(formulations avec plastifiant).
2. On note également un déplacement de leurs positions de l'ordre de 10 cm^{-1} vers les fréquences inférieures ($3x'_1$: 1569, $3x'_2$: 1549, $3x'_3$: 1530 cm^{-1}) avec les formulations rigides F1 et F2(formulations sans plastifiant).

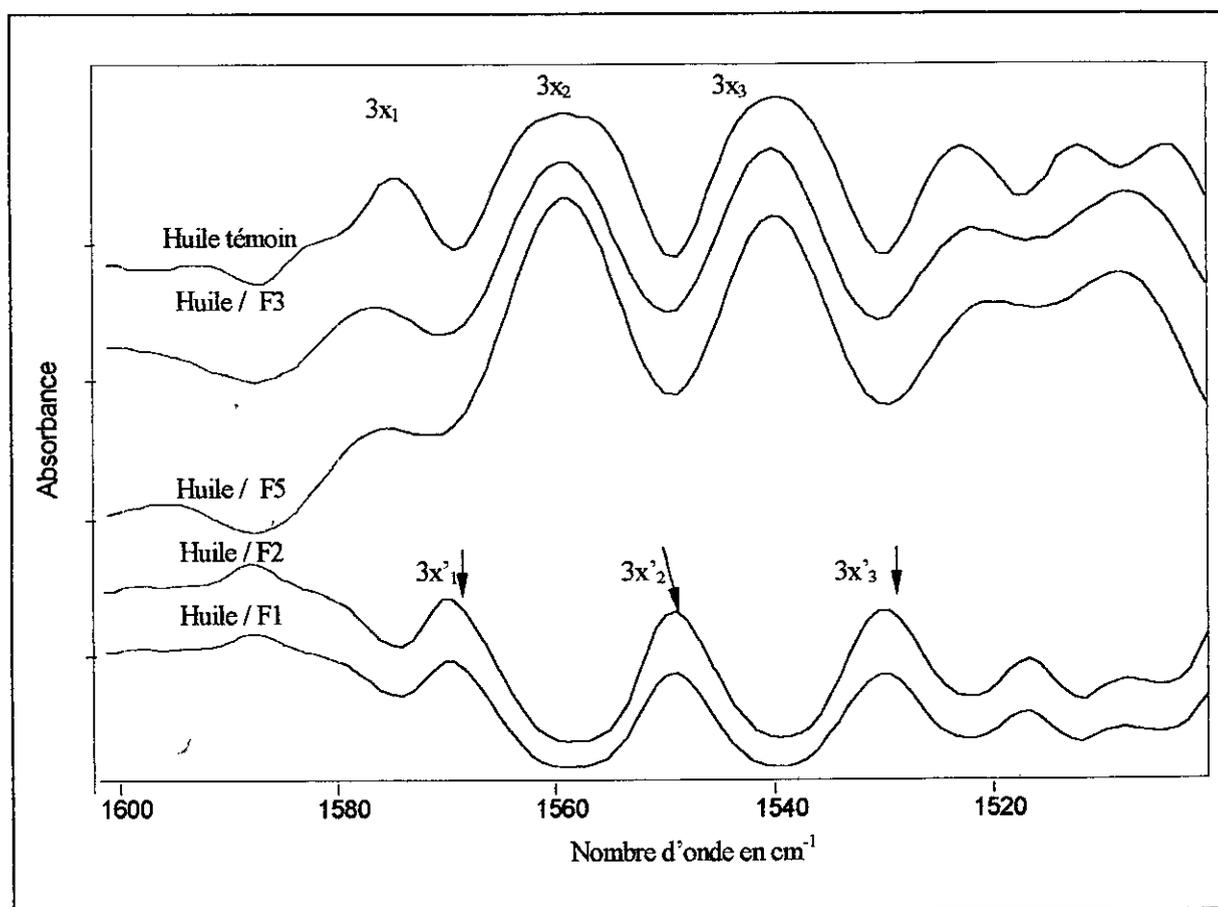


Figure VIII-6. Agrandissement de la zone spectrale 3X des spectres IRTF des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F1, F2, F3, F5 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

Le déplacement de la position des bandes en question obtenu avec les éprouvettes rigides serait probablement lié à la formulation du PVC (F2 et F1) et la nature des substances chimiques nouvellement formées. Il pourrait être lié à des interactions du type liaisons hydrogènes [84, 85, 88, 89].

3. La fonction *Curve Fit* a été appliquée aux spectres des échantillons d'huile prélevés dans la zone spectrale située entre 1220 et 1120 cm^{-1} où les additifs suivants absorbent :

- plastifiant DEHP : 1127 cm^{-1} ,
- le stabilisant thermique Newstab 1830 : 1185 cm^{-1} ,
- le lubrifiant externe Loxiol G78 : 1175 cm^{-1} ,
- le lubrifiant interne Loxiol GH4 : 1181 cm^{-1} .

Les spectres obtenus ainsi traités sont représentés par les figures VIII-7, 8, 9, 10 et 11. Ils montrent l'existence d'une bande apparaissant entre 1189 et 1182 cm^{-1} (désignée par une flèche) dans les spectres des échantillons d'huile mis en contact avec les éprouvettes de toutes les formulations. Si son origine devait être liée à la migration d'un additif, ce dernier ne pourrait être que le stabilisant thermique. En effet la fréquence de la bande caractéristique considérée et celle qui est recherchée sont relativement voisines.

Nous rappelons que cette bande a été initialement retrouvée à cette fréquence dans les spectres des mélanges étalons (huile / stabilisant thermique) étudiés par l'IRTF associée au Grams 386. Les résultats ont montré qu'elle apparaît à 1186 cm^{-1} dans les mélanges huile / stabilisant et cela à partir d'une concentration de l'ordre de 1,13 $\mu\text{g} / \text{ml}$.

L'étude quantitative de l'évolution de la concentration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile n'a pas été effectuée pour des raisons d'ordre analytique. En effet, nous avons observé que la cellule destinée à l'analyse des liquides par l'IRTF perd son étanchéité après plusieurs usages. Ainsi, l'épaisseur du film liquide devient variable et la loi de Beer Lambert n'est plus applicable dans ces conditions.

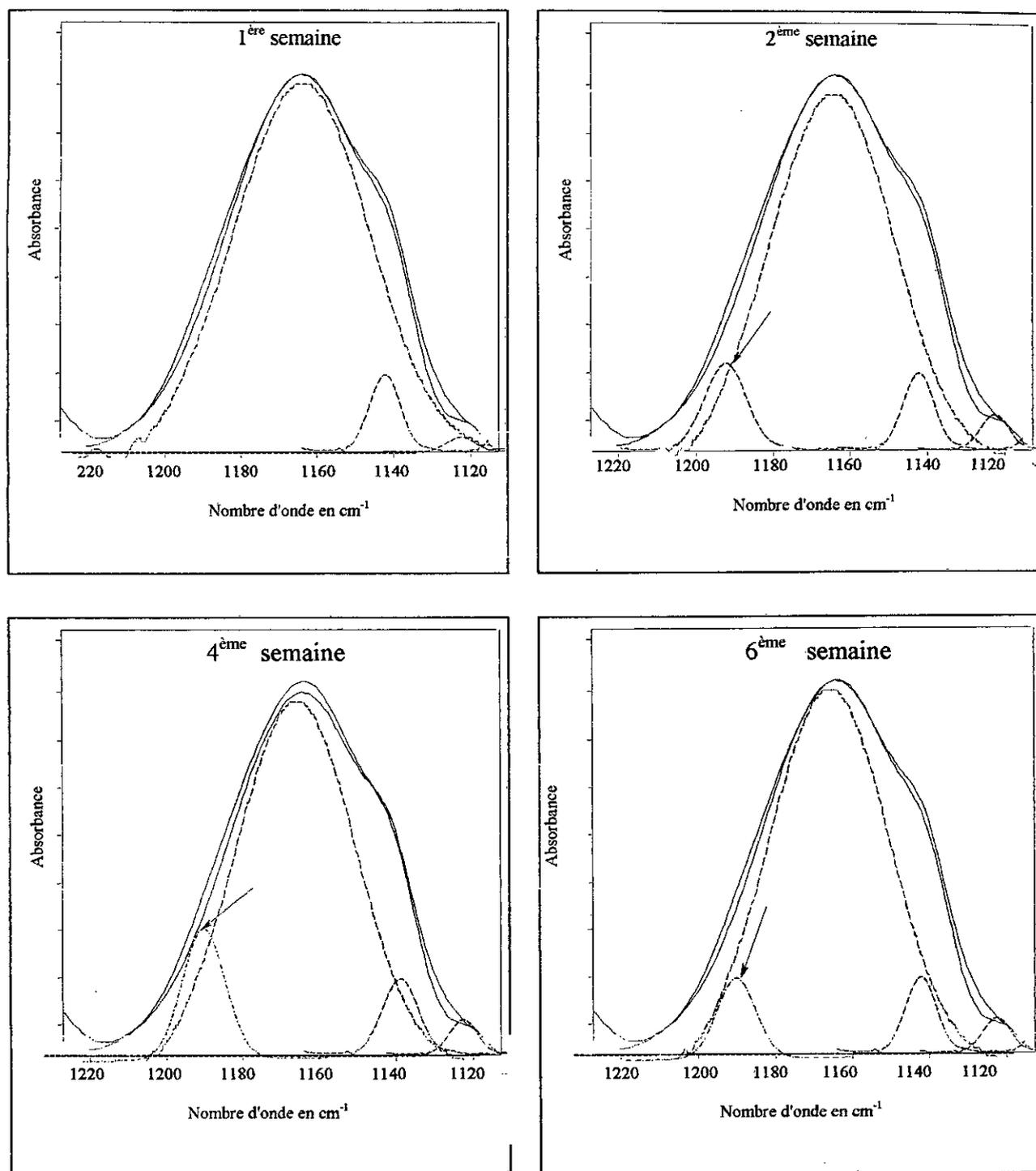


Figure VIII-7. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve fit* des spectres IRTF dans la zone spectrale 1220-1220 cm⁻¹ des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F1 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

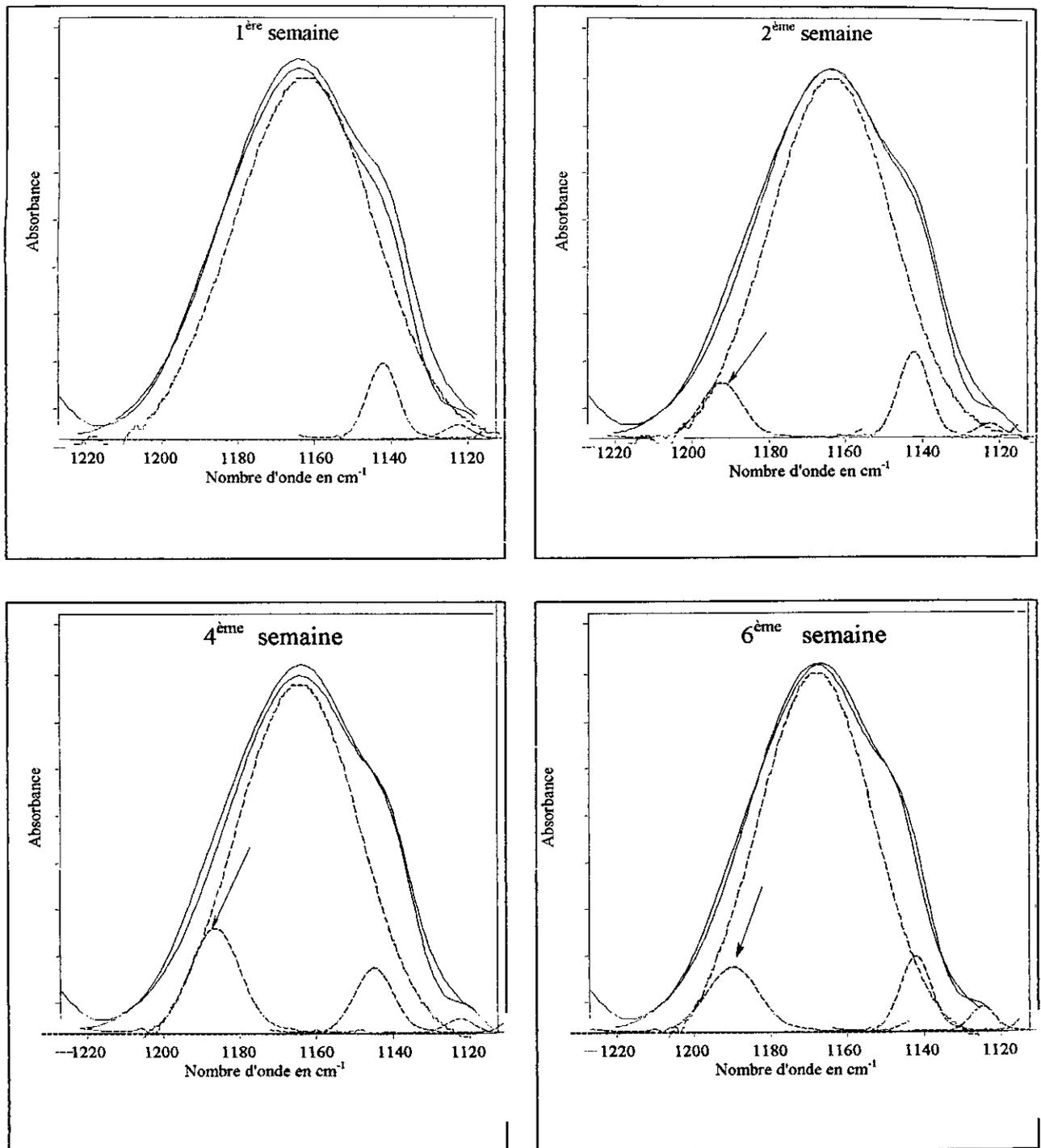


Figure VIII-8. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve fit* des spectres IRTF dans la zone spectrale 1220-1220 cm⁻¹ des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F2 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

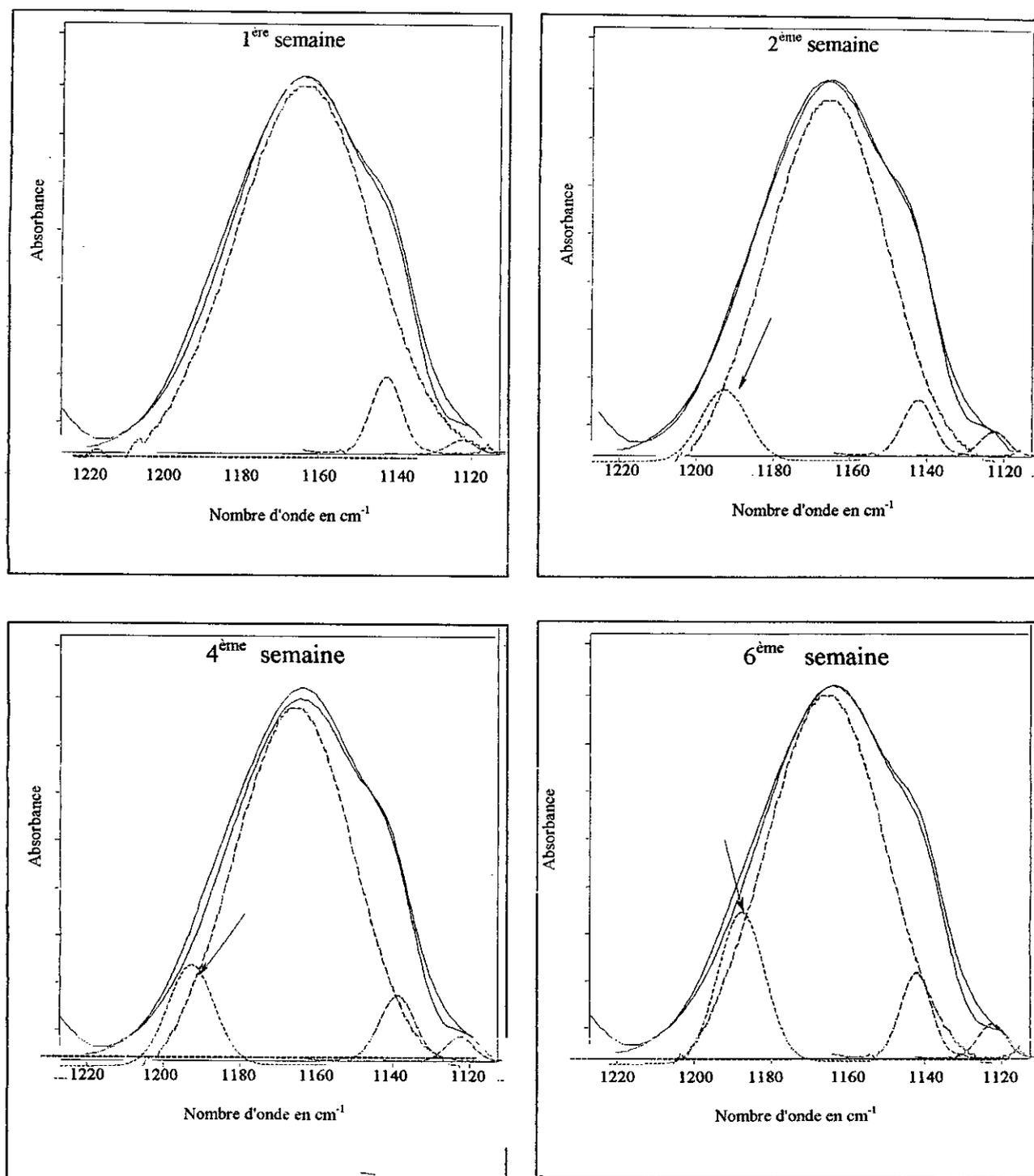
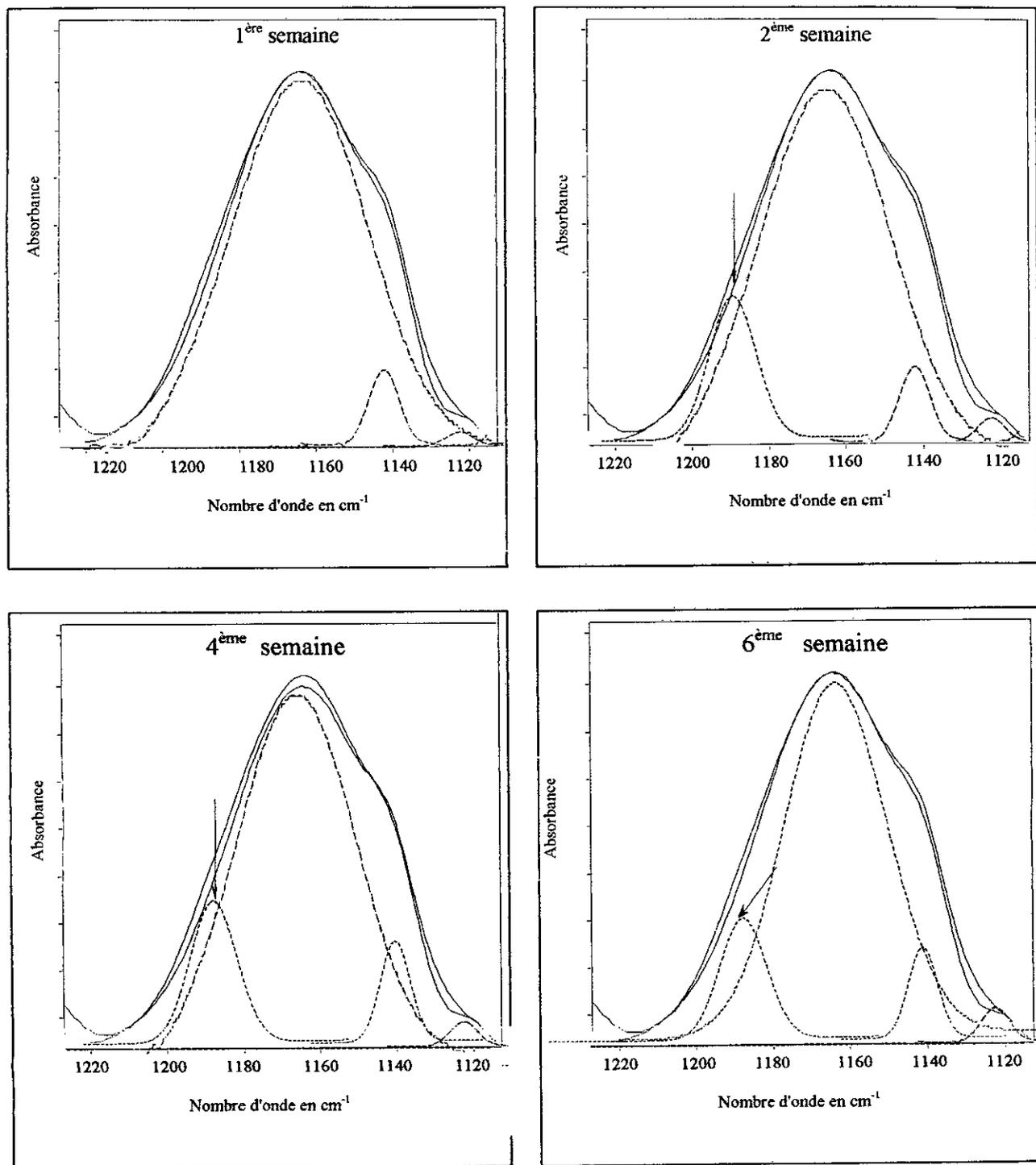
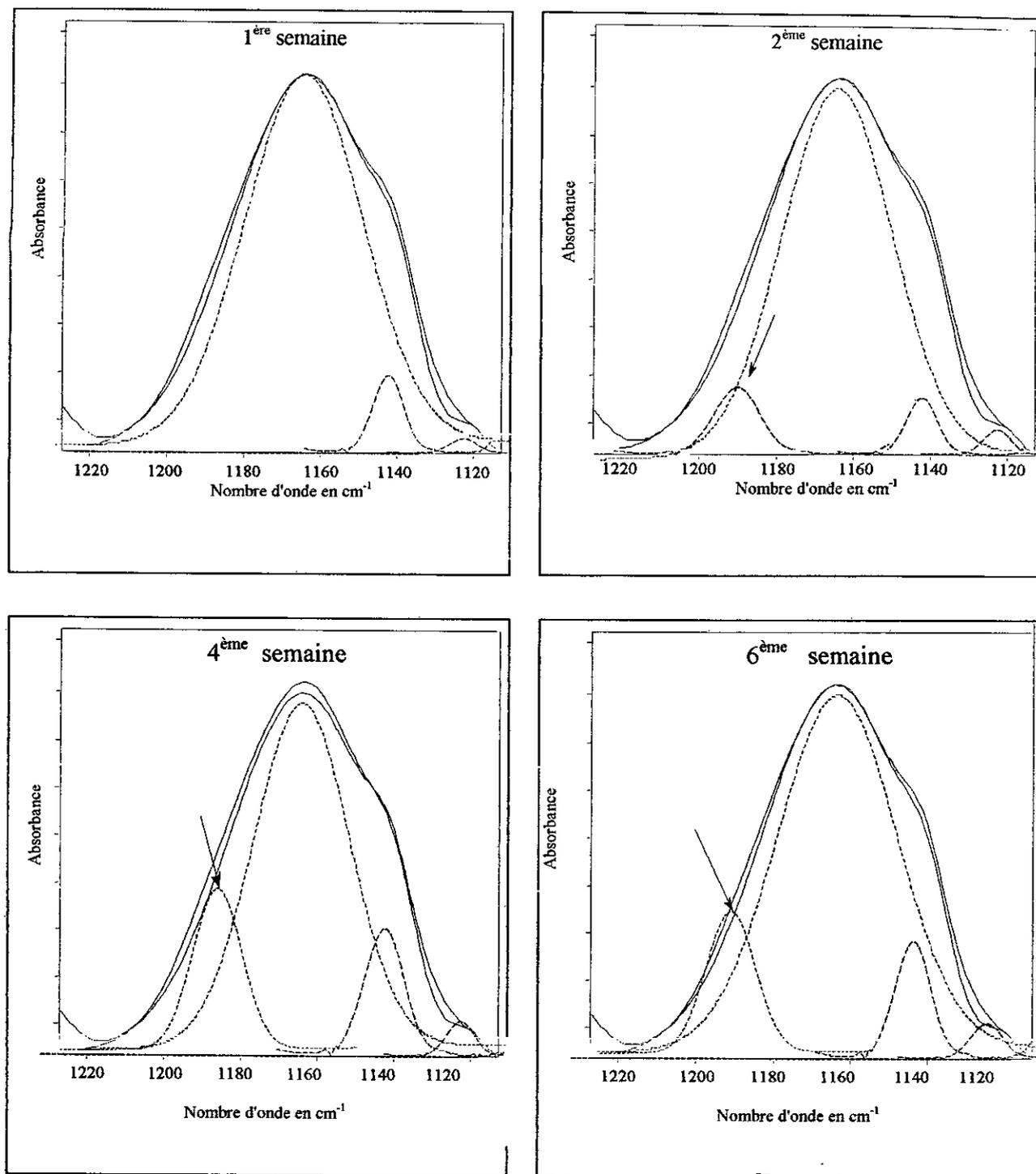


Figure VIII- 9. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve fit* des spectres IRTF dans la zone spectrale 1220-1120 cm⁻¹ des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F3 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).



VIII-10. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve fit* des spectres IRTF dans la zone spectrale 1220-1120 cm⁻¹ des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F4 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).



VIII-41. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve fit* des spectres IRTF dans la zone spectrale 1220-1120 cm⁻¹ des échantillons d'huile de tournesol prélevés après un contact de six semaines avec les éprouvettes F5 soumises à l'influence de différents paramètres (avec agitation à 45°C).

Nous rappelons que le même mode de traitement des spectres a été appliqué aux échantillons considérés et à la série de solutions étalons du stabilisant thermique dissout dans l'huile.

Ainsi, l'application de l'IRTF associée au Grams 386 à l'étude la migration spécifique du stabilisant thermique dans la phase liquide de prélèvement d'huile n'a pas permis d'aboutir à des résultats quantitatifs.

VIII-1-2-2- Application de l'IRTF à la phase solide.

Les spectres IRTF des dépôts solides représentés dans la figure VIII-12 sont pratiquement similaires à celui du spectre témoin. Une étude approfondie de ces spectres à l'aide du logiciel Grams 386 a été effectuée.

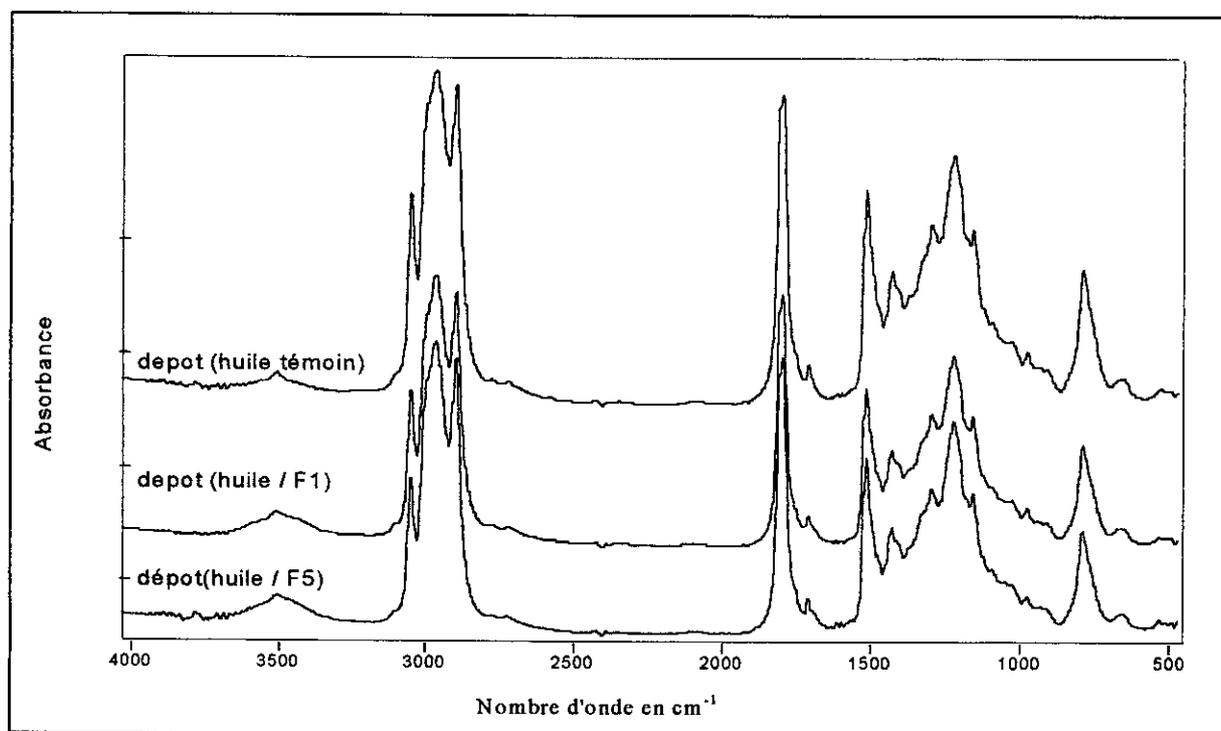


Figure VIII-12. Spectres IRTF des dépôts solides dans l'huile de tournesol des essais de migration à 45°C avec agitation.

Les spectres IRTF traités par les fonctions *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* dans les zones de fréquences comprises entre 1120- 1220 cm⁻¹ et 1800-1700 cm⁻¹ sont représentés par les figures VIII-13, 14 et 15.

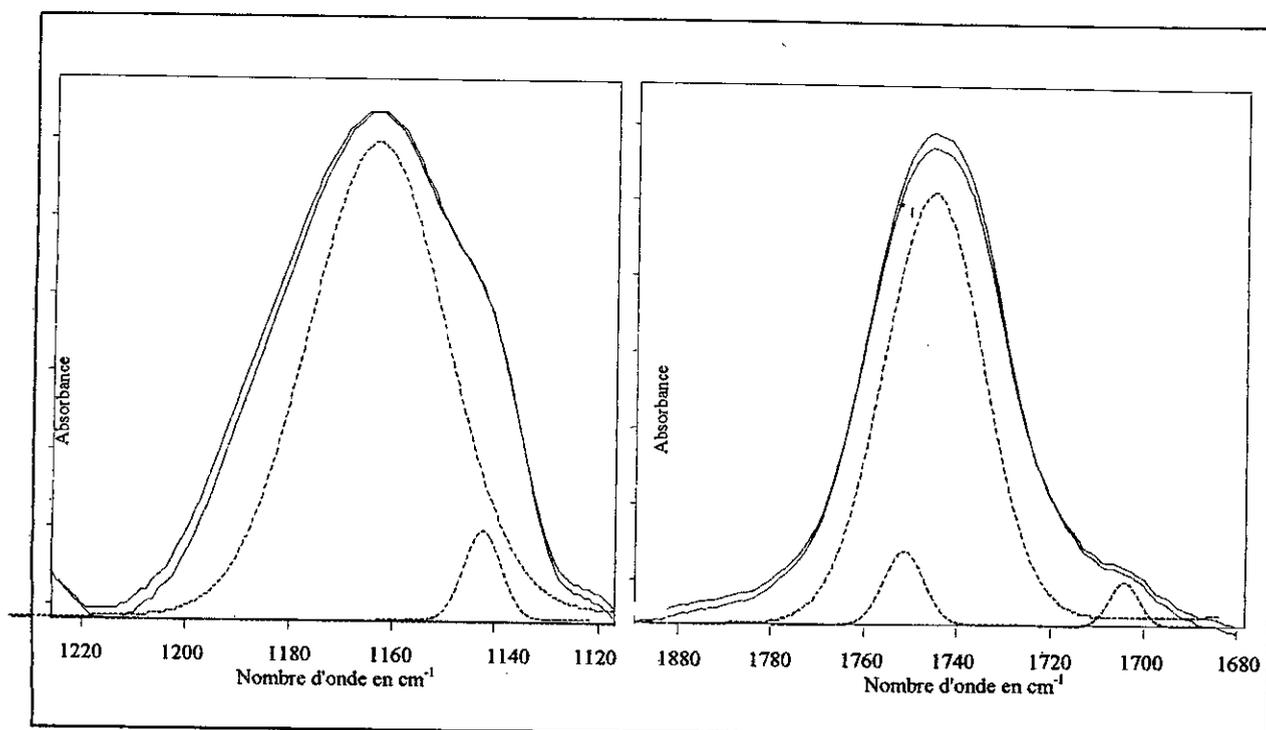


Figure VIII-13. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve Fit* des spectres IRTF du dépôt solide prélevé dans l'huile tournesol témoin dans les zones spectrales 1220-1220 cm^{-1} et 1700-1800 cm^{-1} .

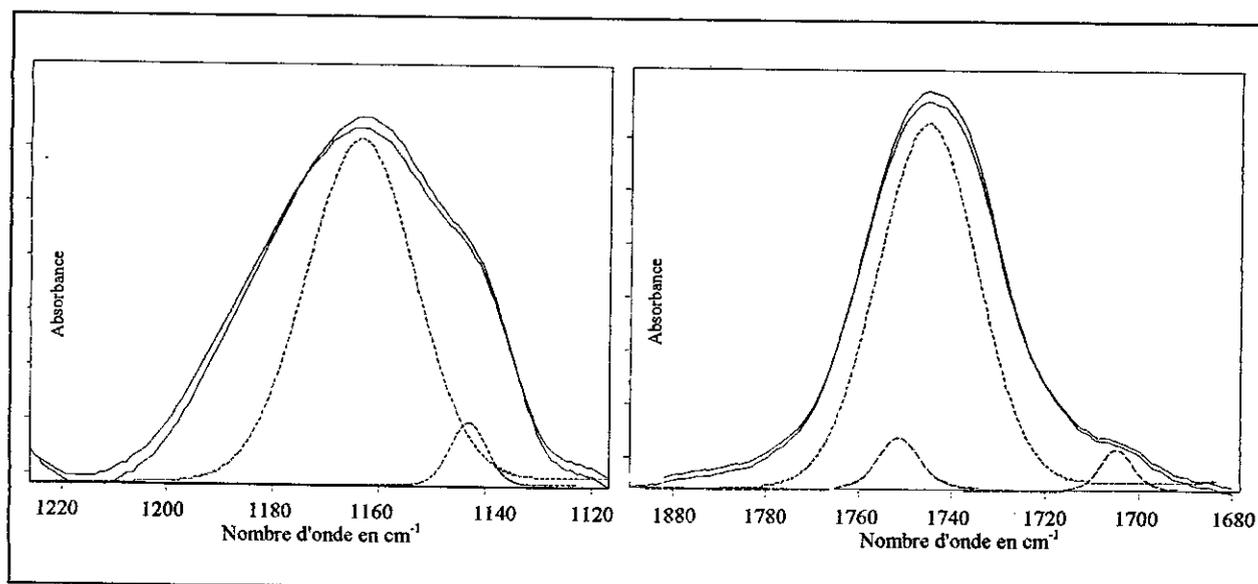


Figure VIII-14. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve Fit* des spectres IRTF des dépôts solides prélevés dans l'huile de tournesol après un contact de six semaines avec les éprouvettes F1 soumises à l'influence de différents paramètres (agitation à 45°C) dans les zones spectrales 1220-1220 cm^{-1} et 1700-1800 cm^{-1} .

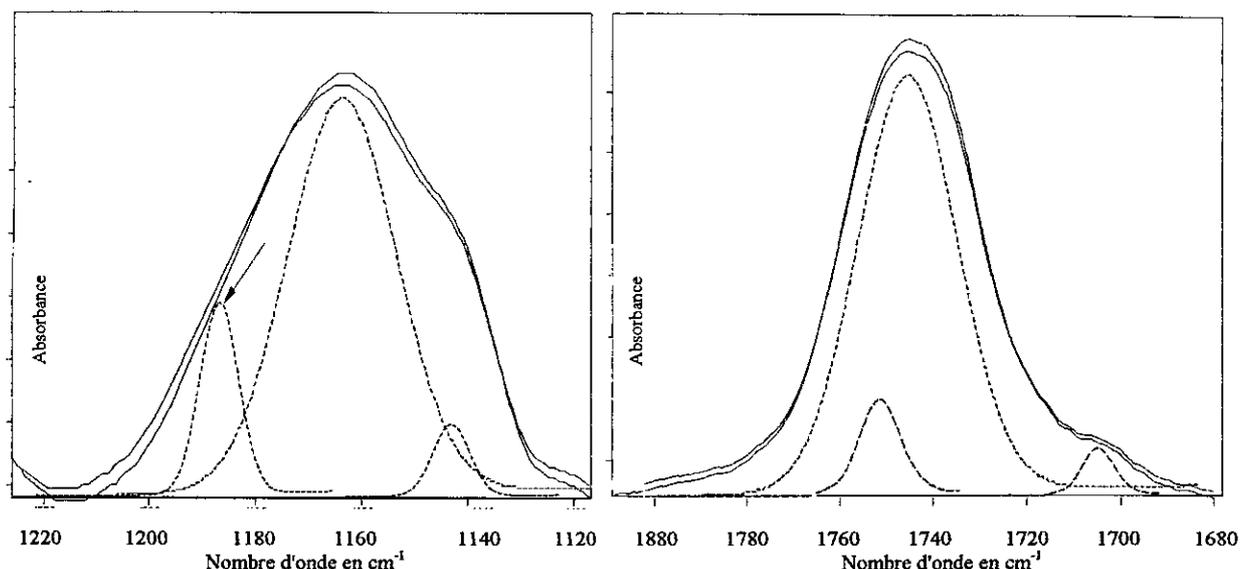


Figure VIII-15. Traitement par *Déconvolution FSD et Curve Fit* des spectres IRTF des dépôts solides prélevés dans l'huile de tournesol après un contact de six semaines avec les éprouvettes F5 soumises à l'influence de différents paramètres (agitation à 45°C) dans les zones spectrales 1220-1120 cm^{-1} et 1700-1800 cm^{-1} .

Les résultats obtenus dans la zone spectrale 1120-1220 cm^{-1} ne montrent aucune différence notable entre les spectres des dépôts solides récupérés dans l'échantillon témoin et l'huile de tournesol mise en contact avec les éprouvettes de la formulation F1. Cependant, on observe l'apparition d'une bande sortant à 1180 cm^{-1} dans le spectre du dépôt solide dans l'huile en contact avec les éprouvettes de la formulation F5. La présence de cette bande (désignée par une flèche) qui correspond à la vibration du groupement $-\overset{\text{||}}{\text{C}}=\text{O}$ des stéarates pourrait être due à la migration du lubrifiant interne Loxiol GH4 qui se présente sous forme solide.

En ce qui concerne la zone spectrale 1680-1800 cm^{-1} , aucune différence n'a pu être décelée.

VIII- 2 Détermination de la migration spécifique par la S.a.a

Le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des échantillons liquides prélevés lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans les additifs

Les résultats des différents dosages effectués montrent que :

- Le plomb, le chrome et le cadmium sont absents dans les différents milieux simulateurs.
- L'étain est indécélable dans les trois milieux simulateurs. L'absence de cet élément métallique dans l'ensemble des échantillons est beaucoup plus liée à la sensibilité de la technique d'analyse dans les conditions opératoires adoptées. En effet, la flamme air / acétylène n'a pas pu détecter une teneur en étain inférieure à 15 µg/ml de solution aqueuse. Nous rappelons que d'après la littérature, le dosage de l'étain exige une flamme réductrice air / protoxyde d'azote et que les teneurs détectées sont de l'ordre du ppm [88]. Il est important de signaler que le volume des échantillons après minéralisation est de 50 ml. Ce qui a conduit probablement à des milieux assez dilués. Ces derniers pourraient être concentrés par simple évaporation du liquide de dilution (l'eau) et conduire à de meilleurs résultats.
- Le zinc, le fer, le cuivre ainsi que le calcium sont présents pratiquement dans tous les milieux simulateurs considérés, mais les teneurs correspondantes détectées sont inférieures à celles trouvées dans le liquide témoin (qui n'a pas été mis en contact avec la matière plastique).

Les tableaux VIII-1, 2 et 3 regroupent les teneurs en éléments métalliques présents dans les échantillons des trois simulants liquides prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5.

Les résultats obtenus montrent beaucoup de fluctuations se traduisant par une baisse des teneurs et cela pour l'ensemble des essais de migration réalisés avec toutes les formulations et dans les conditions considérées.

Nous tenons à signaler que si aucun phénomène de migration n'a eu lieu, les teneurs des éléments métalliques resteraient voisines de celles détectées dans l'échantillon témoin. Par conséquent la régression des teneurs en éléments métalliques pourrait être due aux facteurs suivants:

a- des interactions de différentes natures telles que [77] :

- Les interactions dues à la flamme qui émet naturellement des radiations d'intensité variable pouvant entraîner un rapport signal/ bruit trop faible. Elle peut

être le siège d'une émission parasite due à une solution trop chargée en corps dissous ou à une mauvaise nébulisation.

Tableau VIII-1. Variation de la teneur des métaux dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec les éprouvettes de la formulation F5 sous l'influence de certains paramètres (agitation à 25 °C).

Temps en jours		Témoin	1 ^{ème} semaine			2 ^{ème} semaine			3 ^{ème} semaine		
			1	3	6	9	11	13	16	18	20
Teneurs des éléments métalliques (µg/ml)	Cu	0,13	1,39	1,13	0,13	0,12	0,15	0,05	0,06	0,04	0,06
	Zn	1,94	3,04	0,84	0,63	0,26	0,20	0,18	0,29	0,18	0,22
	Fe	0,39	0,29	0,38	0,27	0,28	0,81	0,13	0,22	0,18	0,21
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Ca	17,84	9,67	4,72	5,25	5,83	4,47	4,37	2,48	4,78	8,71
	Cr	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Sn	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND*: non Détecté

Temps en jours		4 ^{ème} semaine			5 ^{ème} semaine			6 ^{ème} semaine	
		23	25	27	30	32	34	37	39
Teneurs des éléments métalliques (µg/ml)	Cu	0,03	0,08	0,02	0,01	0,07	0,11	0,04	0,02
	Zn	0,15	0,26	0,17	0,12	0,20	0,19	0,13	0,24
	Fe	0,17	0,25	0,14	0,20	0,19	0,11	0,15	0,20
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Ca	5,21	3,57	5,60	2,45	4,23	3,11	2,13	4,68
	Cr	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Sn	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Tableau VIII-2. Variation de la teneur des métaux dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec les éprouvettes de la formulation F5 sous l'influence de certains paramètres (agitation à 25 °C).

Temps en jours		Témoin	1 ^{ème} semaine			2 ^{ème} semaine			3 ^{ème} semaine		
			1	3	6	9	11	13	16	18	20
Teneurs des éléments métalliques(µg/ml)	Cu	0,08	0,045	0,032	0,051	0,024	0,062	0,067	0,023	0,089	0,064
	Zn	0,007	0,008	0,004	0,003	0,005	0,003	0,006	0,002	0,004	0,004
	Fe	0,051	0,021	0,014	0,025	0,030	0,011	0,018	0,036	0,020	0,015
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Ca	9,03	8,84	7,22	13,54	4,71	9,00	6,85	6,33	13,92	4,89
	Cr	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Sn	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Temps en jours		4 ^{ème} semaine			5 ^{ème} semaine		6 ^{ème} semaine		
		23	25	27	30	32	34	37	39
Teneurs des éléments métalliques(µg/ml)	Cu	0,127	0,452	0,165	0,009	0,005	0,011	0,045	0,002
	Zn	0,072	0,151	0,233	0,470	0,641	0,081	0,056	0,043
	Fe	0,036	0,016	0,022	0,012	0,024	0,004	0,025	0,030
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Ca	4,240	4,83	6,15	5,70	10,51	10,18	8,20	5,46
	Cr	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Sn	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Tableau VIII-3. Variation de la teneur des métaux dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec les éprouvettes de la formulation F5 sous l'influence de certains paramètres (agitation à 25 °C).

Temps en jours		Témoin	1 ^{ème} semaine			2 ^{ème} semaine			3 ^{ème} semaine		
			1	3	6	9	11	13	16	18	20
Teneurs des éléments métalliques(µg/ml)	Cu	0,065	0,025	0,030	0,011	0,020	0,042	0,007	0,023	0,019	0,035
	Zn	0,020	0,005	0,001	0,015	0,008	0,004	0,001	0,001	0,005	0,003
	Fe	0,085	0,015	0,027	0,060	0,038	0,020	0,008	0,012	0,045	0,014
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Ca	2,5	0,92	1,06	0,50	1,05	0,34	0,20	0,40	0,28	0,10
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Temps en jours		4 ^{ème} semaine			5 ^{ème} semaine		6 ^{ème} semaine		
		23	25	27	30	32	34	37	39
Teneurs des éléments métalliques(µg/ml)	Cu	0,035	0,021	0,015	0,041	0,026	0,050	0,013	0,030
	Zn	0,003	0,001	0,008	0,002	0,005	0,001	0,001	0,003
	Fe	0,014	0,060	0,020	0,071	0,025	0,035	0,018	0,052
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Ca	0,1 2	0,63	0,30	0,45	0,08	0,10	0,23	0,07
	Pb	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
	Cd	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

- Les interactions d'ionisation : lorsqu'un élément est ionisé, il quitte l'état fondamental et de ce fait il ne peut plus absorber les photons issus de la lampe et l'absorption diminue.

- Les interactions d'ionisation : lorsqu'un élément est ionisé, il quitte l'état fondamental et de ce fait il ne peut plus absorber les photons issus de la lampe et l'absorption diminue.
- Les interactions dues à la matrice interviennent pour des concentrations en corps dissous supérieures à 2%.
- Les interactions chimiques : ce sont les plus importantes et les plus fréquentes. Elles sont dues au milieu extrêmement réactionnel que constitue la flamme. Ce phénomène tend à diminuer la production d'atomes libres par dissociation incomplète des combinaisons chimiques (cas du fer, du cuivre, du calcium.)
- Les interactions spectrales produites par un élément possédant une raie ou une bande d'absorption identique ou proche de celle de l'élément à doser.

b- les modes de minéralisation de l'huile :

- La durée de la minéralisation par voie humide serait insuffisante,
- Les pertes des métaux par formation de carbonyles métalliques sublimables lorsque la minéralisation a lieu par voie sèche dans un four à moufles à 450°C. Les éléments à l'état de traces peuvent être également entraînés dans les fumées inévitables[74].

c- Précipitation :

En effet, on a observé la formation d'un dépôt solide blanchâtre dans les deux liquides aqueux.

VIII-3-Détermination de la migration spécifique du plastifiant par la CPG :

VIII-3-1-Influence de la température et de la concentration initiale du plastifiant sur sa migration spécifique.

L'étude cinétique de la migration du plastifiant dans les trois milieux liquides considérés a été suivie dans les cas suivants :

- Certains essais de migration avec l'huile(notamment avec les formulations F3, F4, F5 à 25°C et 45°C avec agitation).
- Les essais de migration réalisés avec les simulants aqueux et les éprouvettes des formulations F4 et F5 avec et sans agitation soumis aux températures 25°C et 45°C.

Les résultats illustrés par les figures VIII- 16,17 et 18 présentent les taux de migration du plastifiant en fonction du temps dans le cas des trois milieux simulateurs liquides. A noter que M_t représente la masse de plastifiant ayant migré au temps t et M_0 la masse de plastifiant initiale contenue dans l'éprouvette.

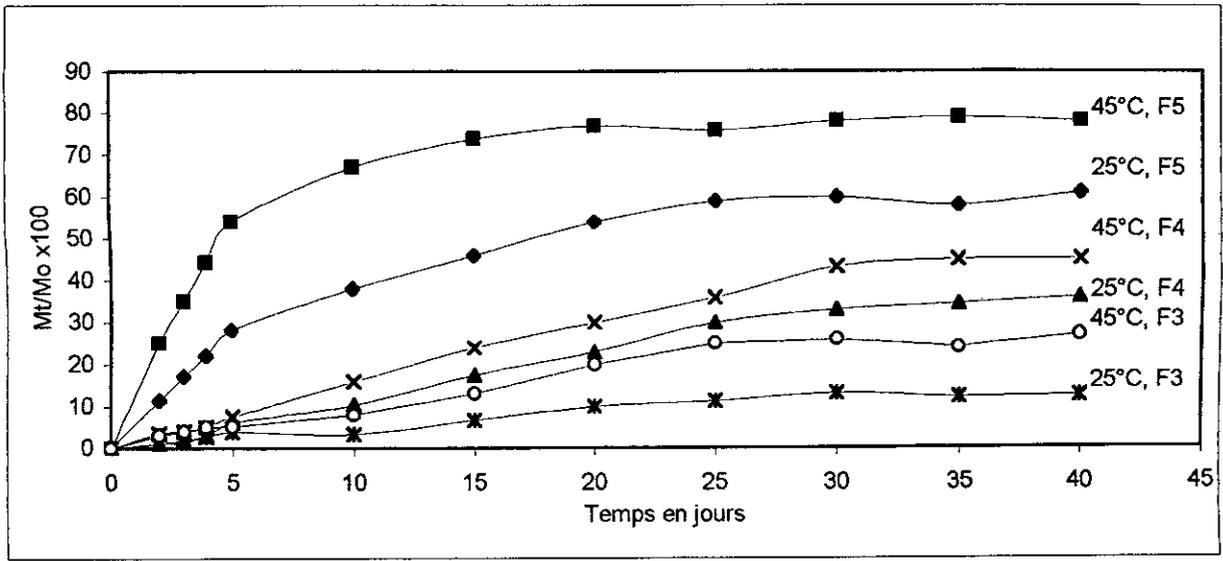


Figure VIII- 16 . Influence de la température et de la concentration initiale du plastifiant sur la cinétique de migration dans l'huile de tournesol avec agitation.

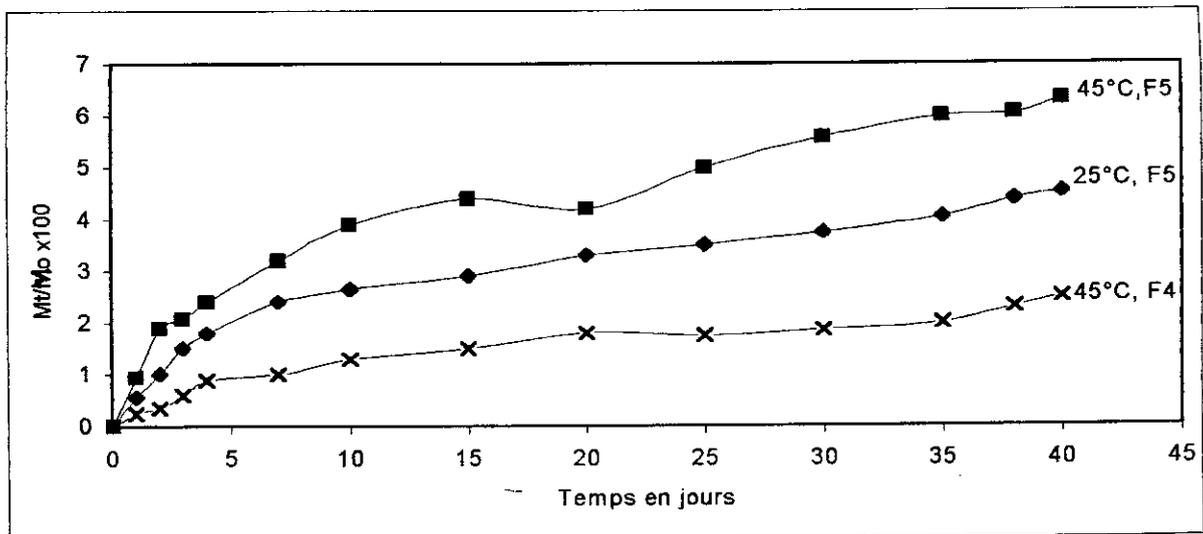


Figure VIII- 17 . Influence de la température et de la concentration initiale du plastifiant sur la cinétique de migration dans l'acide acétique à 3% avec agitation.

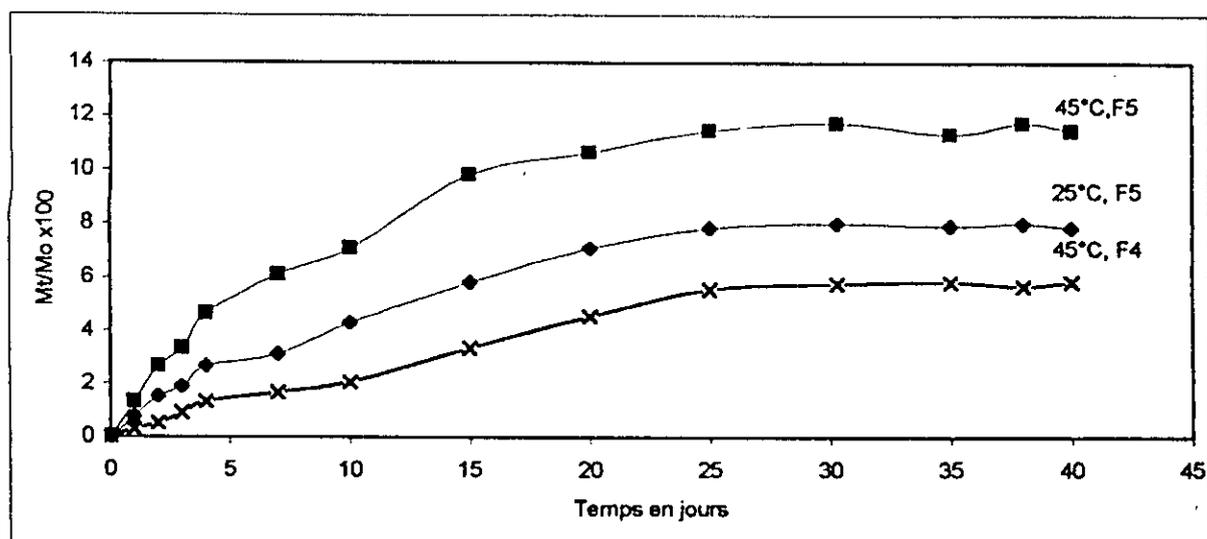


Figure VIII-18 . Influence de la température et de la concentration initiale du plastifiant sur la cinétique de migration dans l'éthanol à 15% avec agitation.

L'allure obtenue des courbes illustrées par les figures VIII-16, 17 et 18 représentatives de la variation au cours du temps des taux de migration du plastifiant dans les trois milieux simulateurs est similaires à celle donnée par la littérature[35,38,39,42]. La migration est rapide dans les premiers jours et finit par atteindre un palier qui correspond à l'équilibre.

Les résultats trouvés montrent que la température, l'agitation, la concentration initiale du plastifiant ainsi que la nature du milieu simulateur liquide sont des facteurs influents sur le phénomène de diffusion. Comme le rapporte la littérature[30-32,35,39,40,42], les taux de migration les plus élevés ont été observés principalement dans l'huile de tournesol lors des essais réalisés sous agitation. Par ailleurs, plus la teneur en DEHP est élevée dans la formulation, plus sa migration spécifique est importante.

La faible migration du DEHP dans les simulants aqueux est liée à la quantité d'eau présente. J.M. Vergnaud [42] a montré que la diffusion du plastifiant dans l'éthanol aqueux diminue lorsque la teneur en eau du simulant augmente. Il a trouvé qu'à 45°C et avec du PVC contenant 35,5% de plastifiant, la migration est nulle dans l'éthanol à 8%. Les résultats obtenus par D.E. Till[22] montrent qu'à 21°C, le DEHP ne migre pas dans l'acide acétique à 3% lorsque le PVC est plastifié à 32%. Dans le cas de notre étude, les taux de migration les plus faibles ont été obtenus dans l'acide acétique.

VIII-3-2-Influence de l'agitation sur la migration spécifique du plastifiant dans les trois milieux simulateurs .

L'agitation agit sur la migration par le renouvellement de la surface de contact de la matière plastique. Il se crée ainsi un gradient de concentration de l'additif entre la couche liquide et le PVC. D'après J.M.Vergnaud [42], l'effet synergique de la température et l'agitation permettrait d'obtenir le même taux de migration au bout de 10 jours à 45°C et 6 mois à 25 °C.

Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude et illustrés par les figures VIII-19, 20 et 21 montrent que les taux obtenus après une semaine d'agitation à 45°C sont deux fois plus grands que ceux obtenus sans agitation dans l'éthanol et l'huile. Dans l'acide acétique, l'agitation accélère faiblement la migration.

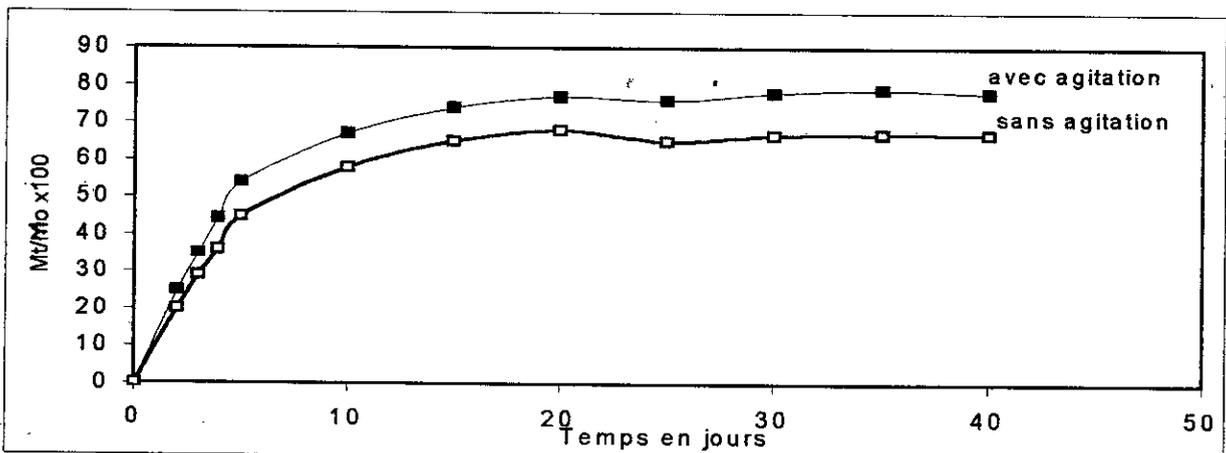


Figure VIII-19. Influence de l'agitation sur la migration spécifique du plastifiant dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais avec la formulation F5 à 45°C.

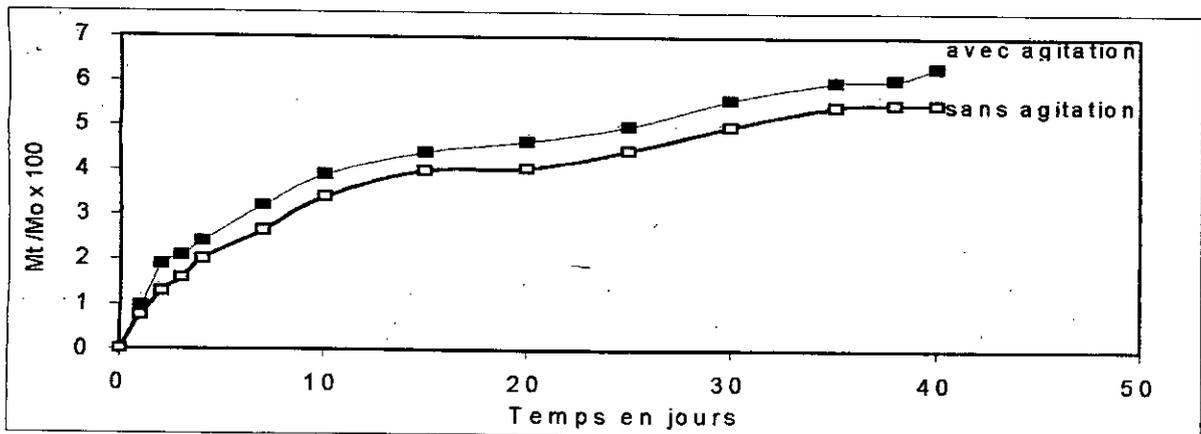


Figure VIII-20. Influence de l'agitation sur la migration spécifique du plastifiant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais avec la formulation F5 à 45°C.

VIII-4- Etude de la migration spécifique du stabilisant thermique par colorimétrie

VIII-4-1- Influence de la température.

Selon la littérature l'augmentation de la température favorise la migration des additifs de la matière plastique vers les liquides en contact [30,32,35,40,42]. D'après E.Kondyli et coll. [28] l'augmentation de la température active la mobilité des additifs qui désorbent facilement de la matière plastique souple vers le milieu environnant. Ce phénomène est observé pratiquement dans la majorité de nos essais de migration avec et sans agitation. Les figures VIII-23,24 et 25 montrent que les taux de migration les plus élevés sont obtenus à 45°C et cela pour les trois liquides considérés.

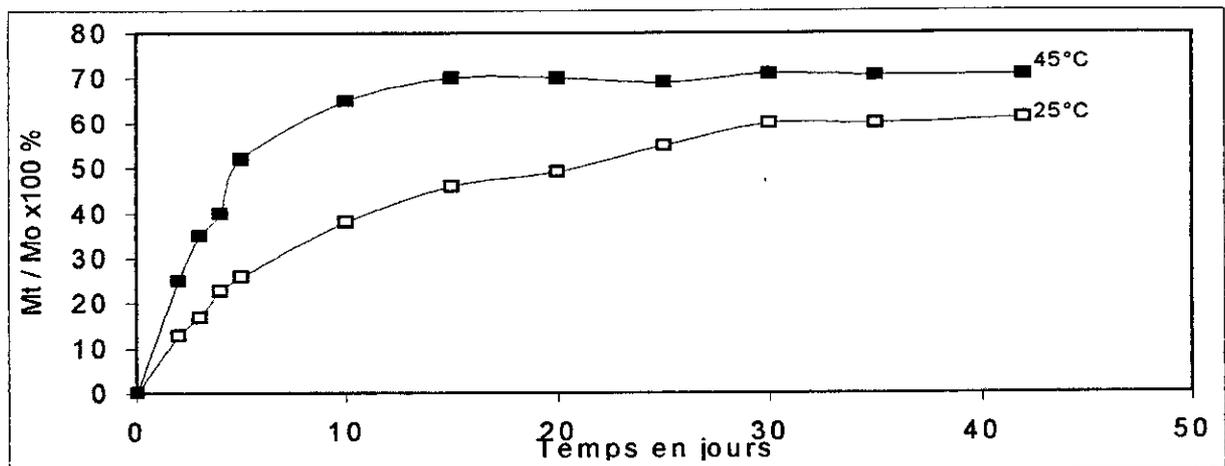


Figure VIII-23 . Influence de la température sur la cinétique de la migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5 sous agitation.

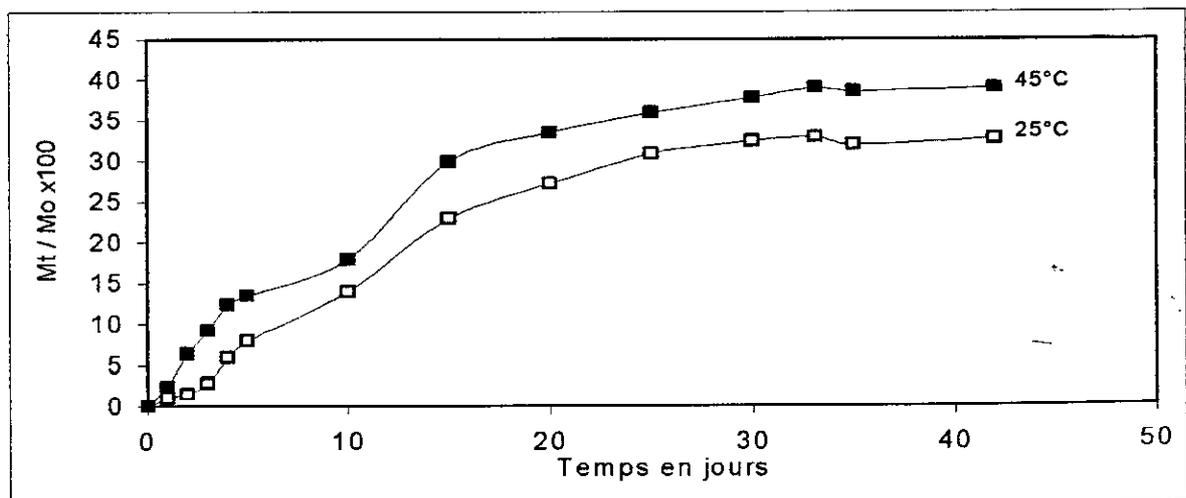


Figure VIII-24 . Influence de la température sur la cinétique de la migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5 sous agitation.

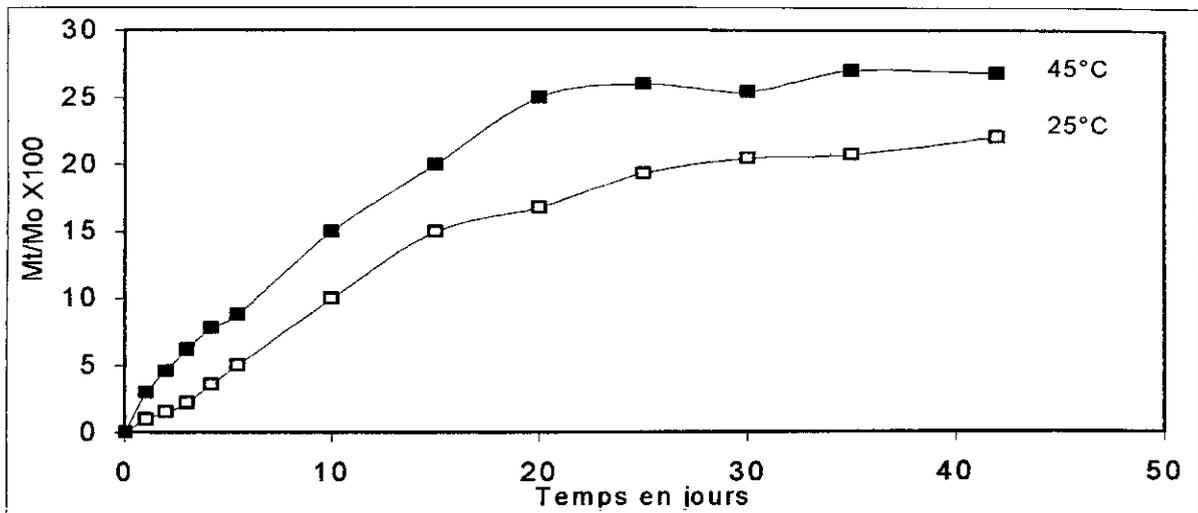


Figure VIII-25 . Influence de la température sur la cinétique de la migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5 sous agitation.

VIII-4-2-Influence de l'agitation

Dans le cas où les liquides sont soumis à une agitation, la migration est plus marquée puisqu'il y a renouvellement de la couche de liquide au contact de la matière plastique[6]. Cette hypothèse a été vérifiée par une série de travaux publiés relatifs à l'effet de l'agitation sur la diffusion [35,38-40]. L'analyse de nos échantillons montre que les taux de migration les plus élevés sont observés lorsque les trois liquides considérés sont soumis à une agitation. L'influence de l'agitation sur le transfert du stabilisant thermique est illustrée par les figures VIII-26, 27 et 28.

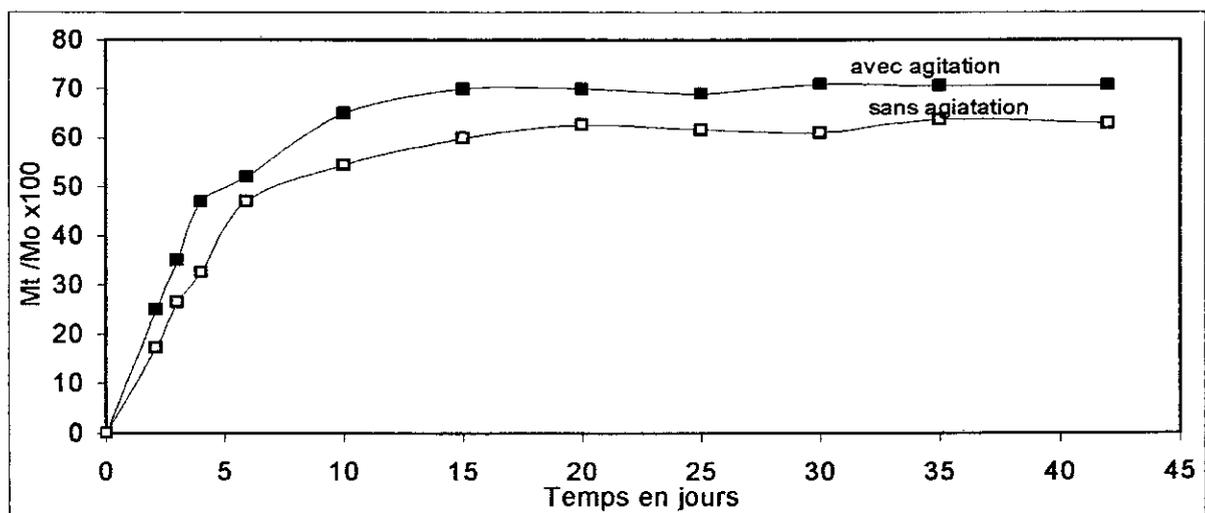


Figure VIII-26. Influence de l'agitation sur la cinétique de la migration spécifique du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5 à 45°C.

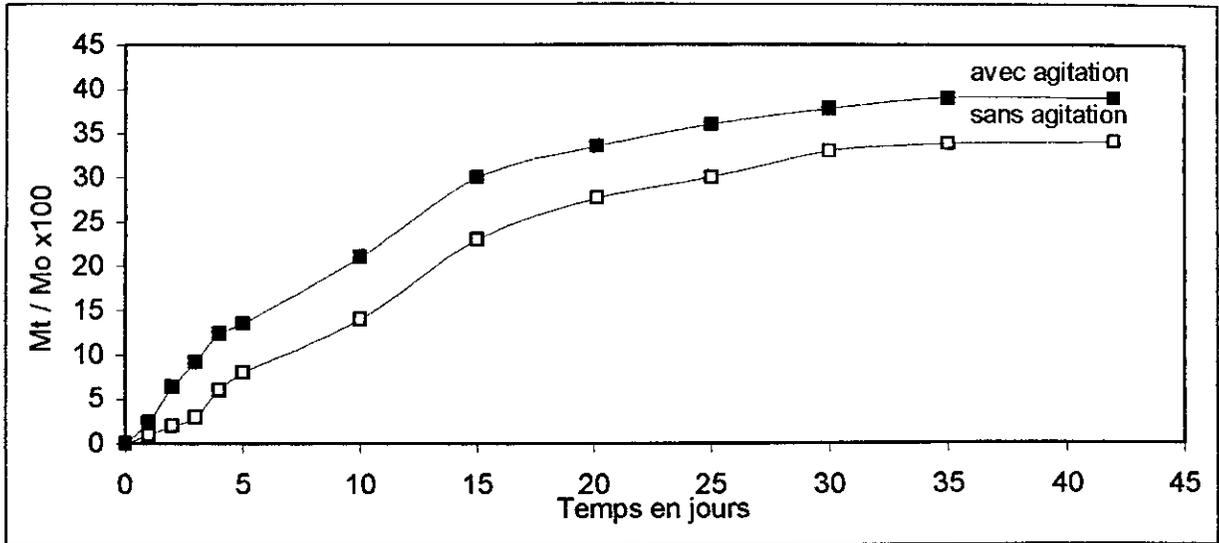


Figure VIII-27. Influence de l'agitation sur la cinétique de la migration spécifique du stabilisant thermique dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5 à 45°C

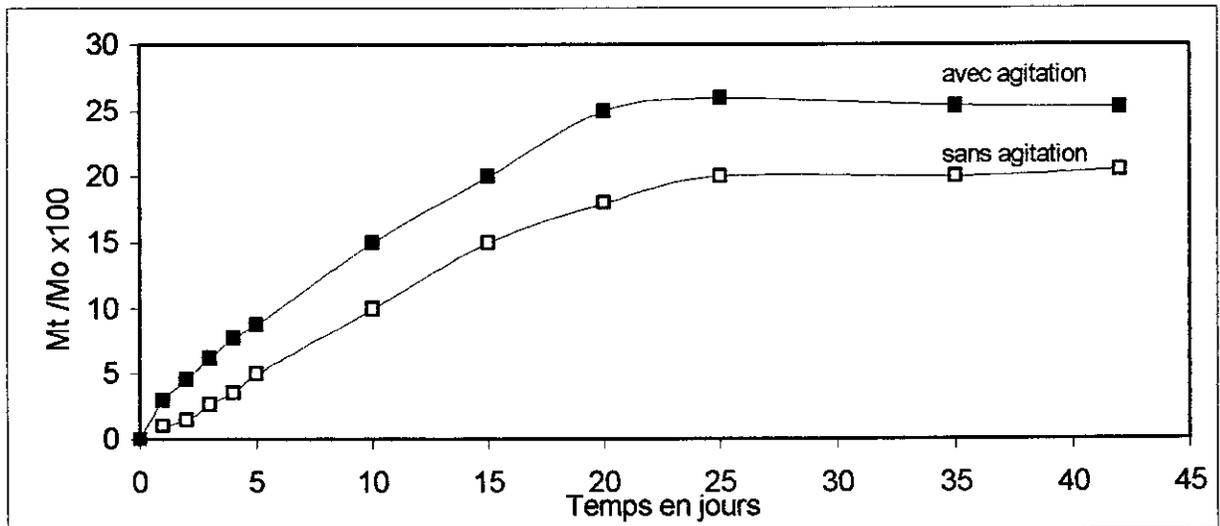


Figure VIII-28. Influence de l'agitation sur la cinétique de la migration spécifique du stabilisant thermique dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F5 à 45°C.

VIII-4-3- Influence de la concentration initiale du plastifiant.

La facilité de migration des plastifiants dans certaines catégories d'aliments est liée à leur grande solubilité, notamment dans les corps gras alimentaires, les liqueurs alcooliques

et les produits aromatiques[6]. Si les plastifiants sont incorporés en quantité importante, leur transfert est important dans le milieu simulateur d'aliment [26,35,38-40,42]. Il peut entraîner la migration des autres additifs de la matière plastique.

Ainsi, nous avons observé que les taux de migration du stabilisant thermique les plus élevés sont obtenus dans les trois liquides mis en contact avec le PVC le plus souple(F5). Les figures VIII-29, 30 et 31 illustrent l'influence de la teneur en plastifiant sur la migration de l'additif en question.

Par ailleurs, le fait que le taux de migration du stabilisant thermique obtenu dans le cas de la formulation F2 qui ne contient pas de plastifiant soit relativement plus faible que ceux obtenus avec les formulations F3, F4 et F5 contenant respectivement 30, 40 et 50 %, confirme l'effet d'entraînement de la migration du plastifiant sur celle des autres additifs présents.

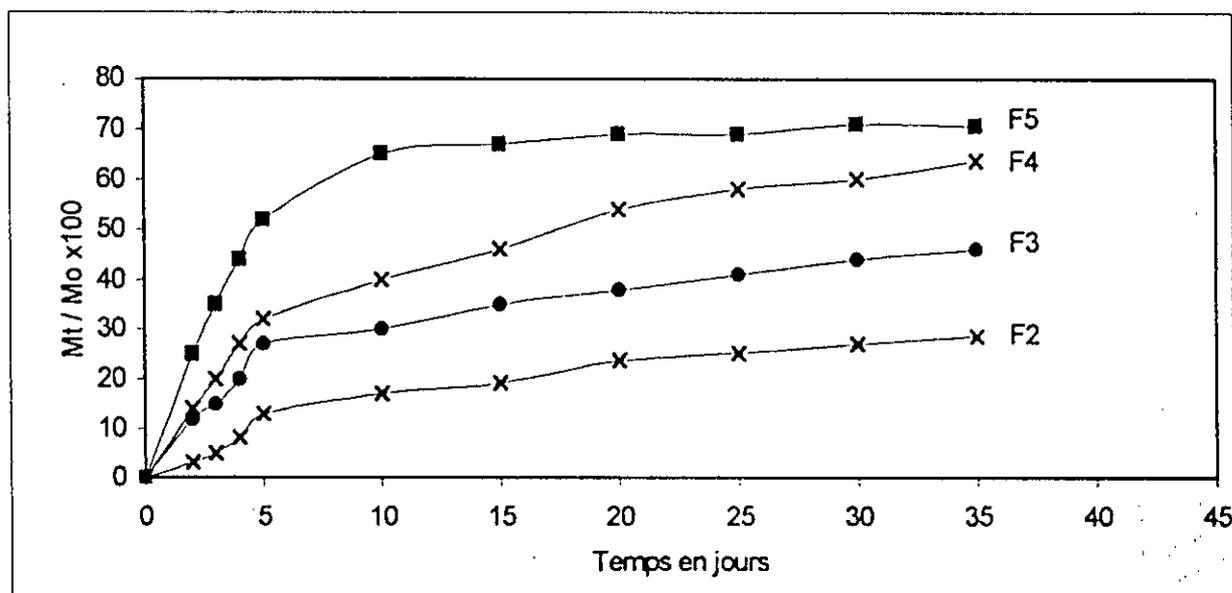


Figure VIII-29. Influence de la concentration du plastifiant sur la cinétique de la migration spécifique du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration à 45°C avec agitation.

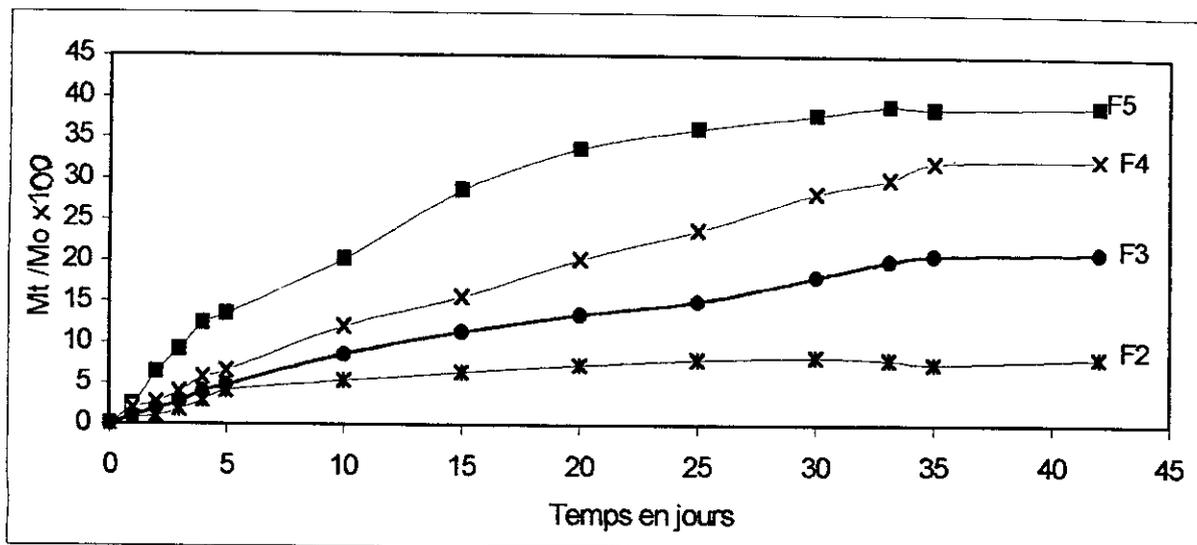


Figure VIII-30. Influence de la concentration du plastifiant sur la cinétique de la migration spécifique du stabilisant thermique dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration à 45°C avec agitation.

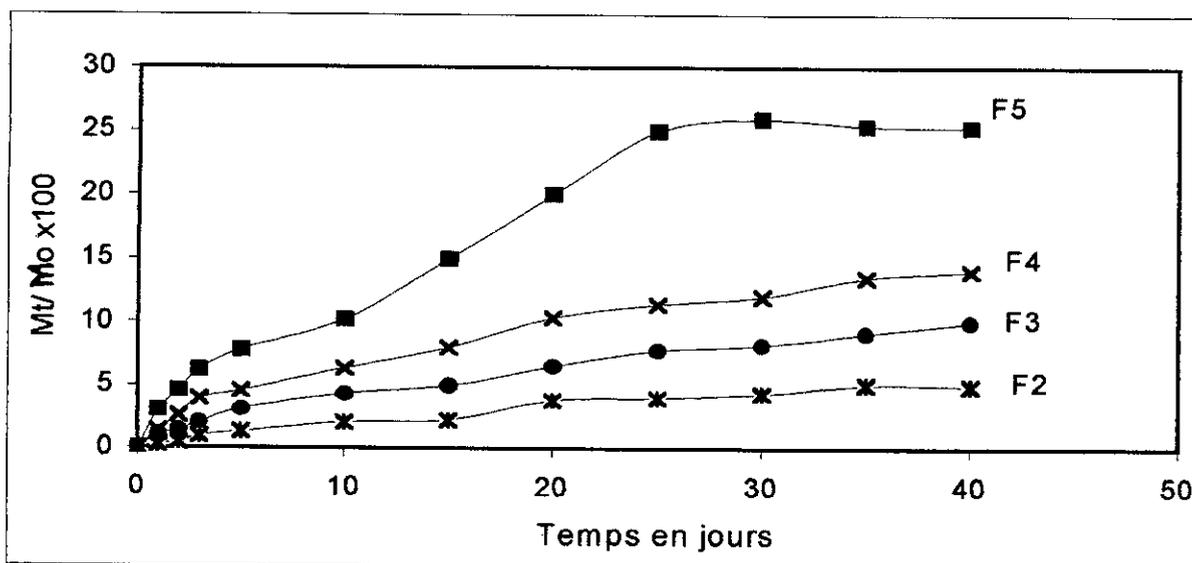


Figure VIII-31. Influence de la concentration du plastifiant sur la cinétique de la migration spécifique du stabilisant thermique dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration à 45°C avec agitation.

VIII-4-4- Influence de la nature du liquide simulateur

Le stabilisant thermique utilisé est soluble dans l'huile de tournesol et les deux solvants organiques purs éthanol et acide acétique. Sa solubilité dans l'eau est très faible ,

Ce qui pourrait expliquer la difficulté de migration de l'additif en question dans les deux simulants alimentaires aqueux.

Quelle que soit la formulation utilisée, les taux de migration les plus élevés sont observés dans l'huile. La figure VIII-32 illustre l'influence de la nature du liquide simulateur sur le phénomène de diffusion. On remarque également que le stabilisant thermique a une affinité plus grande pour l'acide acétique à 3% que pour l'éthanol à 15%.

Nous tenons à signaler que le mélange stabilisant thermique | acide acétique donne lieu à une solution trouble d'odeur piquante (rappelant celle des composés soufrés) qui s'éclaircit au bout de 10 mn. Ceci nous laisse supposer qu'une réaction chimique se produit entre l'acide et le stabilisant thermique.

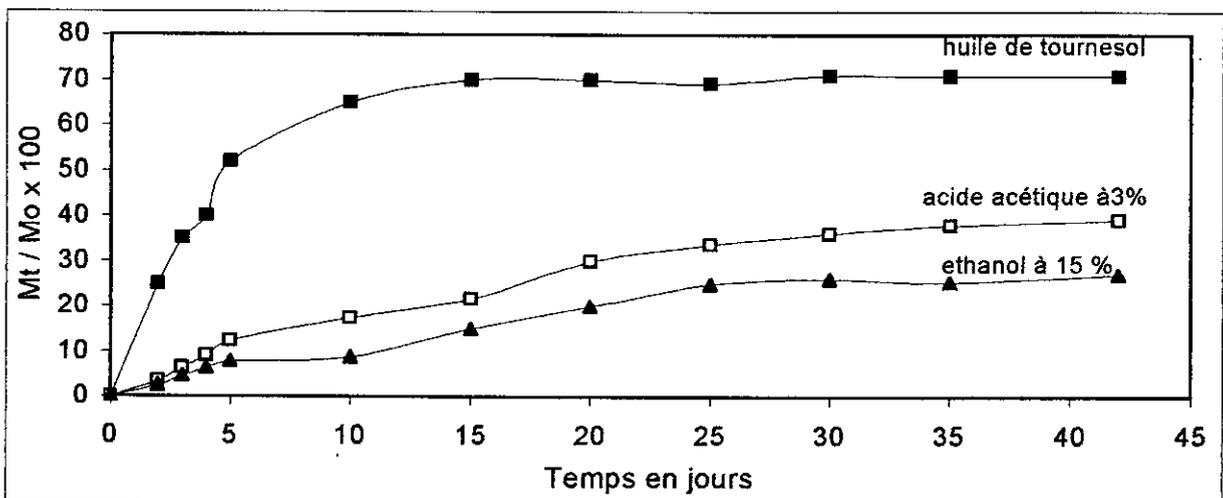


Figure VIII-32. Cinétique de migration du stabilisant thermique dans les trois milieux simulateurs considérés (F5 à 45 °C, avec agitation).

VIII-4-5-Détermination du coefficient de diffusion du stabilisant thermique

Le coefficient de diffusion est déterminé d'après le principe de calcul décrit dans le chapitre VI (VI-6). Les figures VIII-33 et 34 illustrent à titre d'exemple les variations, en fonction du temps, de $1 - M_t / M_\infty$ et $\text{Log} (1 - M_t / M_\infty)$ obtenues pour les essais de migration avec agitation soumis aux deux températures 25° et 45 °C dans l'huile de tournesol avec les éprouvettes F5. Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi déduits graphiquement à partir des pentes P des courbes représentatives de $\text{Log}(1 - M_t / M_\infty)$ sont données dans le tableau VIII- 4. Les calculs ont été fait à l'aide du Logiciel Excel.

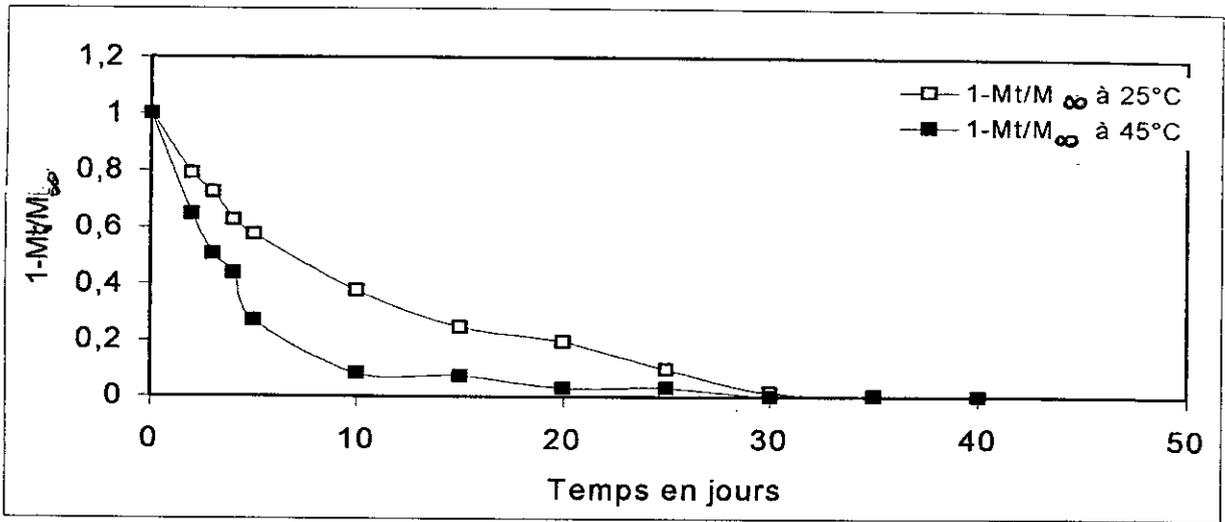


Figure VIII- 33 .Variation de $1-Mt/M_{\infty}$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol dans le cas des essais de migration avec F5 et agitation.

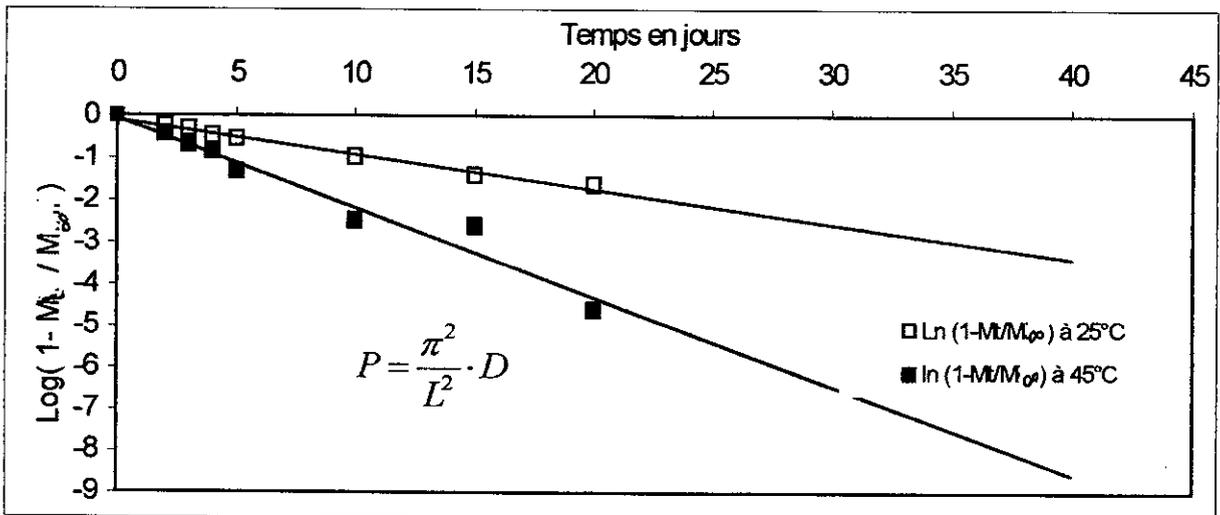


Figure VIII-34 .Variation de $\text{Log}(1-Mt/M_{\infty})$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol dans le cas des essais de migration avec F5 et agitation

Les coefficients de diffusion ainsi calculés dépendent de la température, de l'agitation, de la concentration de l'additif ainsi que de la nature du liquide simulateur. En effet, les valeurs les plus élevées correspondent aux essais de migration réalisés avec les éprouvettes F5 et l'huile de tournesol à 45°C et agitation.

Tableau VIII - 4. Coefficients de diffusion du stabilisant thermique obtenus pour les essais de migration dans l'huile de tournesol.

Formulations	D. $10^{10} \text{ cm}^2 / \text{s}$ à 25°C	D. $10^{10} \text{ cm}^2 / \text{s}$ à 45°C
F1(avec agitation)	0,01	0,02
F1(sans agitation)	0,01	0,01
F2(avec agitation)	1,03	2,02
F2(sans agitation)	0,95	1,46
F3(avec agitation)	2,10	2,37
F3(sans agitation)	1,55	1,98
F4(avec agitation)	2,50	3,20
F4 (sans agitation)	1,70	2,80
F5(avec agitation)	4,30	7,01
F5(sans agitation)	3,51	5,30

Les coefficients de diffusion ainsi calculés permettent de comparer les valeurs de $1-Mt/M_\infty$ expérimentales et calculées à partir de l'équation V-11(chapitreV). L'écart entre les résultats expérimentaux et théoriques est illustré par les figures VIII-35, 36,37,38, 39 et 40.

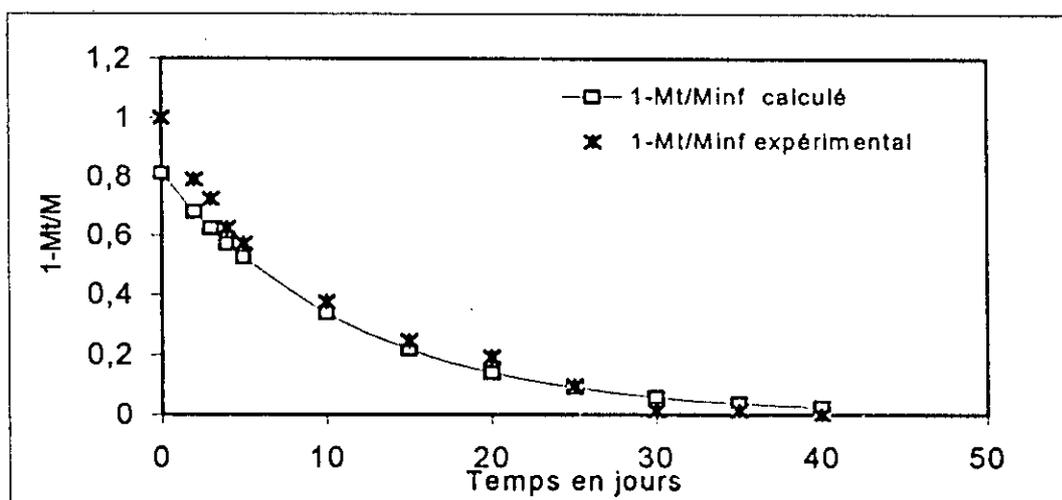


Figure VIII-35. Variation de $1-Mt/M_\infty$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F5 sous agitation à 25°C). $D_{25^\circ\text{C}} = 4,30 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Tableau VIII - 4. Coefficients de diffusion du stabilisant thermique obtenus pour les essais de migration dans l'huile de tournesol.

Formulations	D. 10^{10} cm ² /s à 25°C	D. 10^{10} cm ² /s à 45°C
F1(avec agitation)	0,01	0,02
F1(sans agitation)	0,01	0,01
F2(avec agitation)	1,03	2,02
F2(sans agitation)	0,95	1,46
F3(avec agitation)	2,10	2,37
F3(sans agitation)	1,55	1,98
F4(avec agitation)	2,50	3,20
F4 (sans agitation)	1,70	2,80
F5(avec agitation)	4,30	7,01
F5(sans agitation)	3,51	5,30

Les coefficients de diffusion ainsi calculés permettent de comparer les valeurs de $1-Mt/M_{\infty}$ expérimentales et calculées à partir de l'équation V-11(chapitreV). L'écart entre les résultats expérimentaux . théoriques est illustré parles figures VIII-35, 36,37,38, 39 et 40.

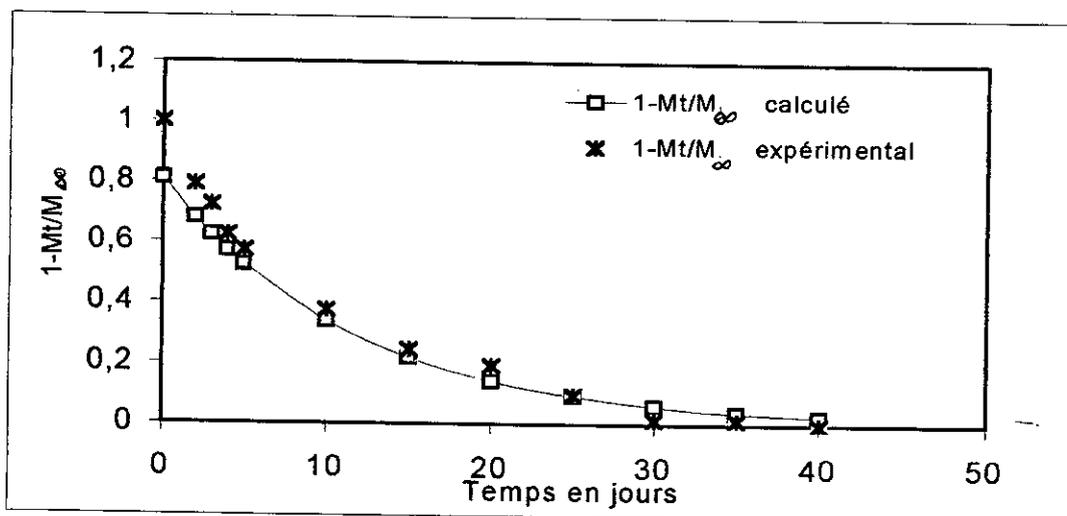


Figure VIII-35. Variation de $1-Mt/M_{\infty}$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F5 sous agitation à 25°C). $D_{25^{\circ}\text{C}} = 4,12 \cdot 10^{-10}$ cm²/s.

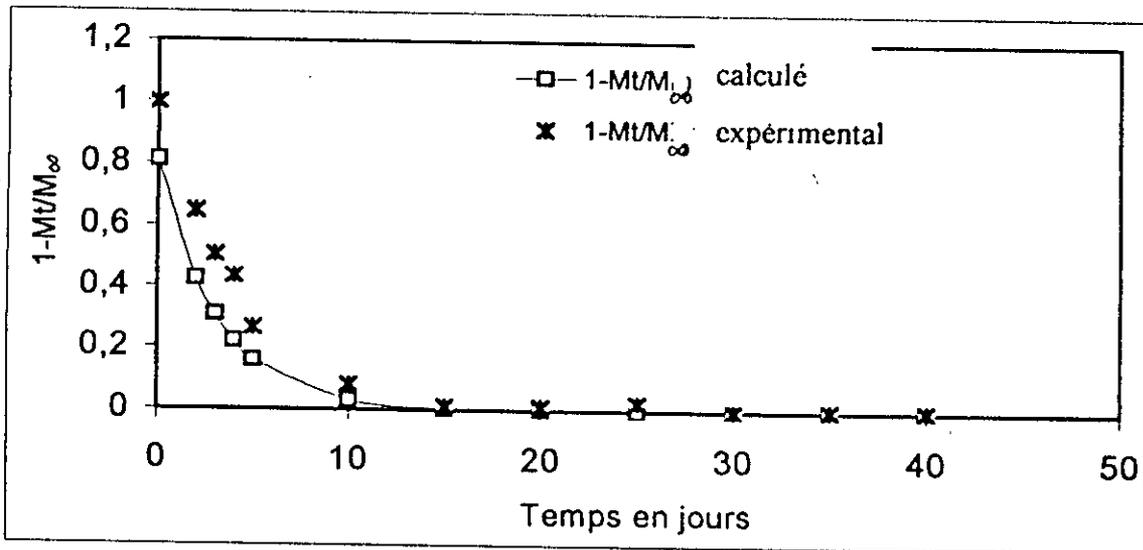


Figure VIII-36. Variation de $1-Mt/M_{\infty}$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F5 sous agitation à 45°C).

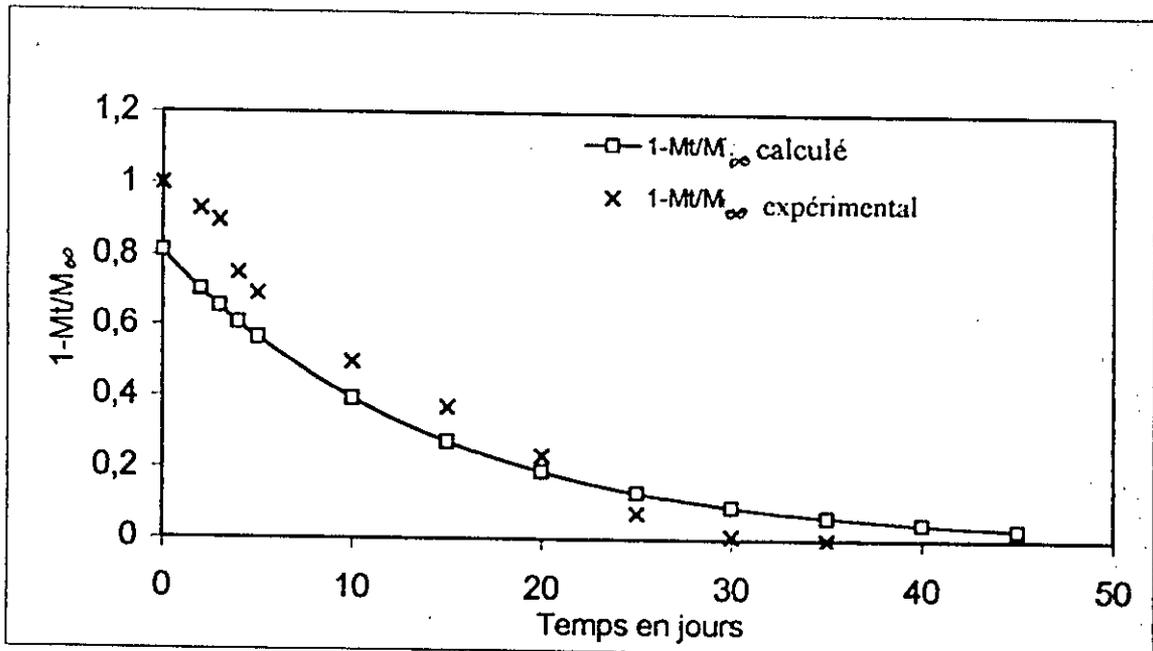


Figure VIII-37. Variation de $1-Mt/M_{\infty}$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F2 sous agitation à 25°C).

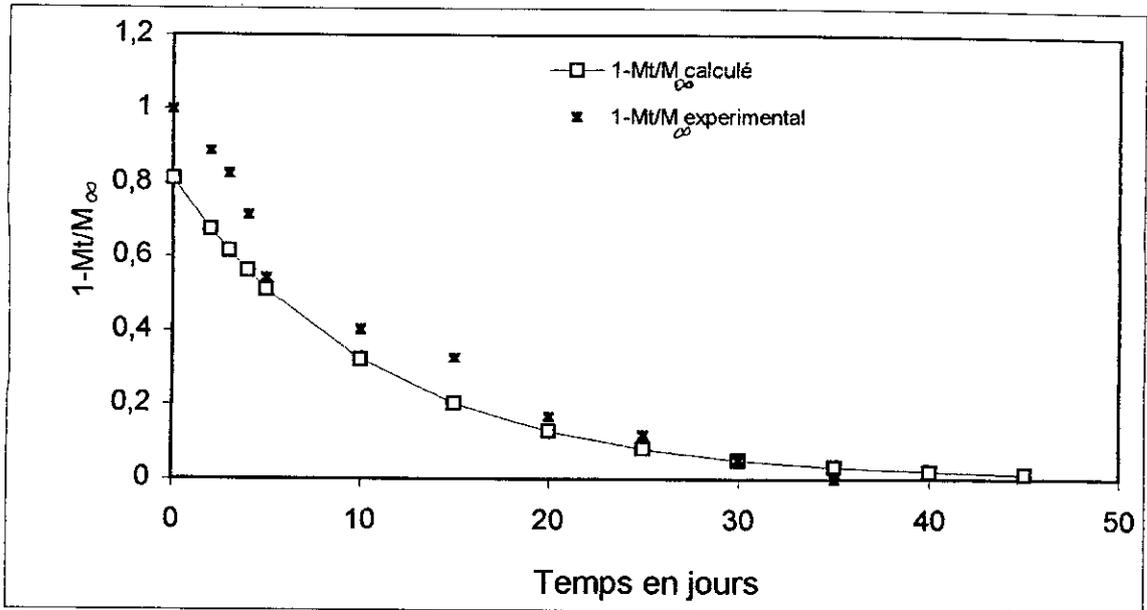


Figure VIII-38. Variation de $1 - M_t/M_\infty$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F2 sous agitation à 45°C). $D_{45^\circ\text{C}} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

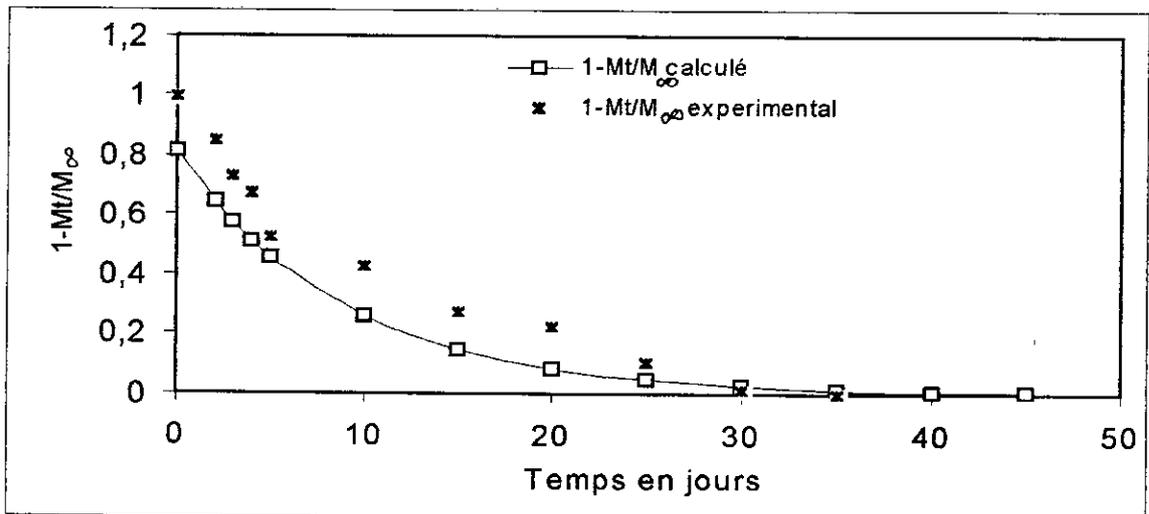


Figure VIII-39. Variation de $1 - M_t/M_\infty$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F4 sous agitation à 45°C). $D_{45^\circ\text{C}} = 3,20 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

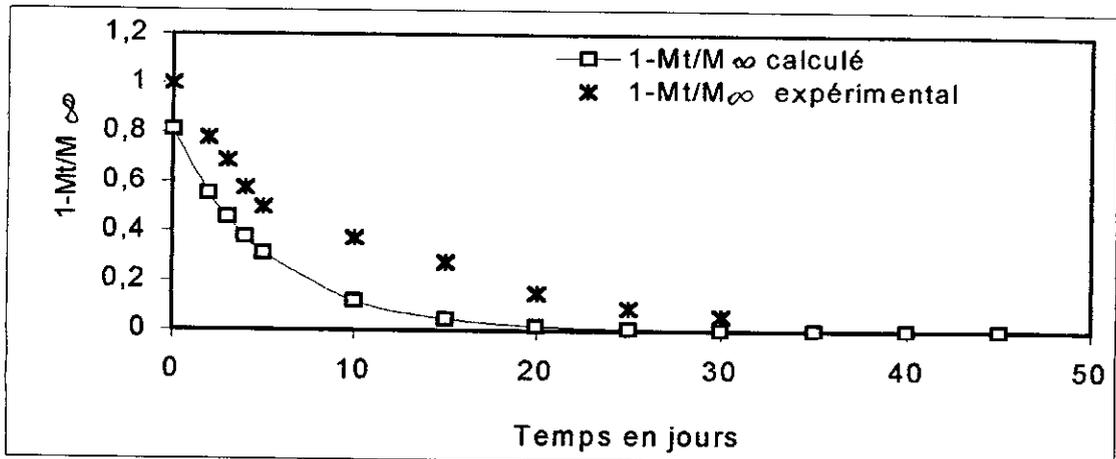


Figure VIII-40. Variation de $1-Mt/M_{\infty}$ en fonction du temps dans l'huile de tournesol (cas des essais de migration avec F4 sous agitation à 45°C). $D_{45^{\circ}\text{C}}=3,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Les résultats montrent que l'écart entre les valeurs expérimentales et calculées n'est pas très élevé dans le cas des essais réalisés avec les éprouvettes de la formulation F5. La convergence des valeurs ainsi obtenues a lieu après 20 jours de contact entre les éprouvettes et l'huile de tournesol et cela pour les trois cas cités.

Chapitre IX : Application de la migration spécifique au contrôle de la contamination de l'huile de tournesol par son emballage.

IX-1- Introduction.

La migration spécifique a été appliquée au contrôle de la qualité de l'huile de tournesol raffinée et commercialisée par l'entreprise des corps gras UP6. L'aliment est conditionné dans des bouteilles en PVC de un litre de capacité. L'étude de l'évolution des paramètres physico-chimiques de l'huile au cours du stockage a été effectuée et sa contamination par son emballage a été vérifiée par les trois techniques d'analyse utilisées précédemment (IRTF, Saa et colorimétrie).

IX-2- Evolutions des caractéristiques de l'huile au cours du stockage.

IX-2-1- Evolution de l'indice de peroxyde.

L'évolution de l'indice de peroxyde au cours du stockage est représentée par la figure IX-1. Les résultats montrent qu'au bout de six mois de stockage, l'indice en question dépasse le seuil fixé par la norme ISO 3960-1977 qui est de 10 meq-g d'O₂/Kg d'huile, ce qui correspond au maximum de formation de peroxydes. Au delà de cette durée leur décomposition peut être observée et elle se traduit par une nette régression de l'indice de peroxyde [12]. On observe également que les échantillons stockés à l'abri de la lumière ont relativement les indices les plus élevés. Cette différence pourrait être expliquée par une accumulation plus grande de l'humidité et principalement de la chaleur dans les cartons de stockage. En effet, C. PAQUOT et coll. [80] ont étudié l'autoxydation de l'huile de tournesol et ont confirmé l'existence d'un lien étroit entre l'évolution de la température et l'indice de peroxyde qui passe souvent par un maximum puis décroît. Ils ont montré que l'autoxydation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Bien que l'indice de peroxyde soit un critère très utile pour apprécier les premières étapes d'une détérioration oxydative, il demeure cependant insuffisant pour avoir une image

exacte de l'état d'oxydation d'une huile : *un corps gras peut être rance ou présenter une qualité organoléptique médiocre sans pour cela avoir un indice de peroxyde élevé*. Un cumul de réactions simultanées ne permettrait pas à l'indice de peroxyde d'assurer une caractérisation valable de l'huile[12].

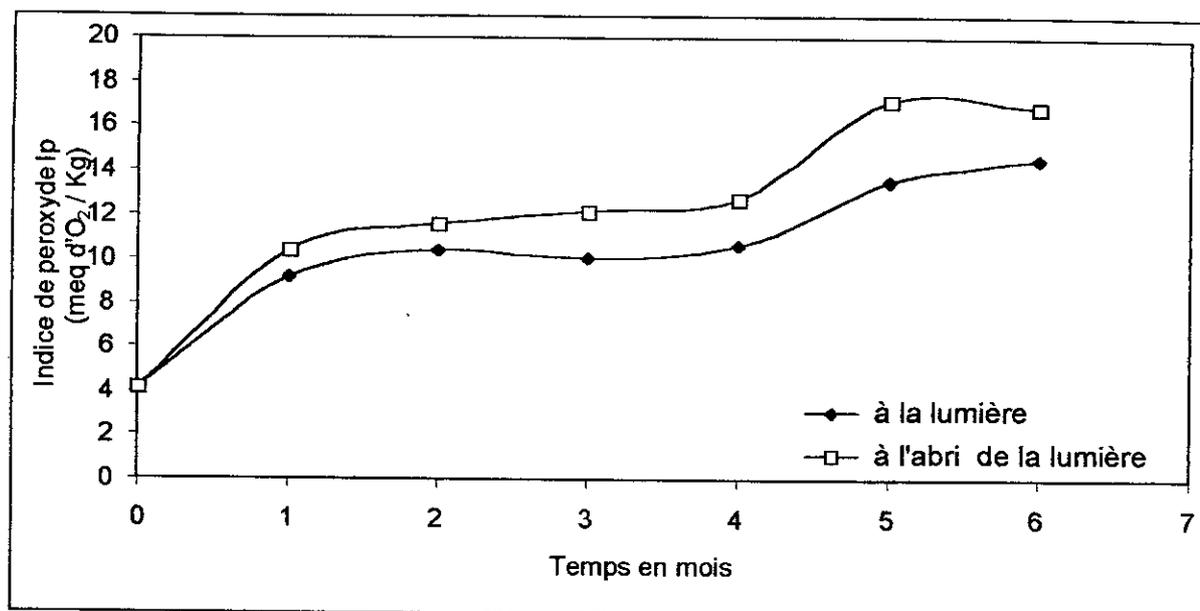


Figure IX-1. Evolution de l'indice de peroxyde I_p au cours du stockage

IX-2-2- Evolution de l'indice d'acide.

L'hydrolyse des triglycérides est souvent liée à la présence d'humidité dans le corps gras. Elle conduit à la formation d'acides gras libres qui se traduit par une évolution de l'indice d'acide. Comme le montre la figure IX-2, malgré sa légère augmentation, l'indice d'acide reste inférieur à la valeur limite fixée par la norme de ISO 660-1977 qui est de 0,4 mg/g d'huile. L'effet de la lumière sur l'évolution de l'indice d'acide n'est pas significatif.

IX-2-3- Evolution de l'indice d'iode.

L'indice d'iode permet d'avoir une idée sur le degré d'oxydation des acides gras insaturés. Comme le montre la figure IX-3, la diminution de l'indice en question en fonction

du temps exprime l'avancement du processus d'oxydation qui se manifeste par la chute de la teneur en acides gras insaturés. L'effet de la lumière sur l'évolution n'est pas notable, ce qui serait dû à la faible intensité lumineuse présente dans le lieu de stockage.

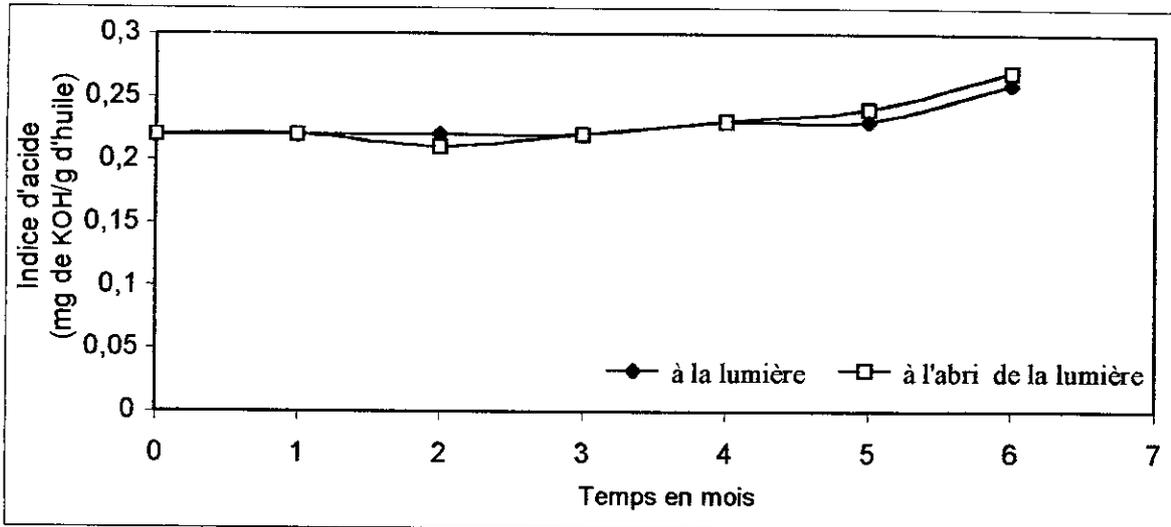


Figure XI-2. Evolution de l'indice d'acide I_a de l'huile de tournesol au cours du stockage.

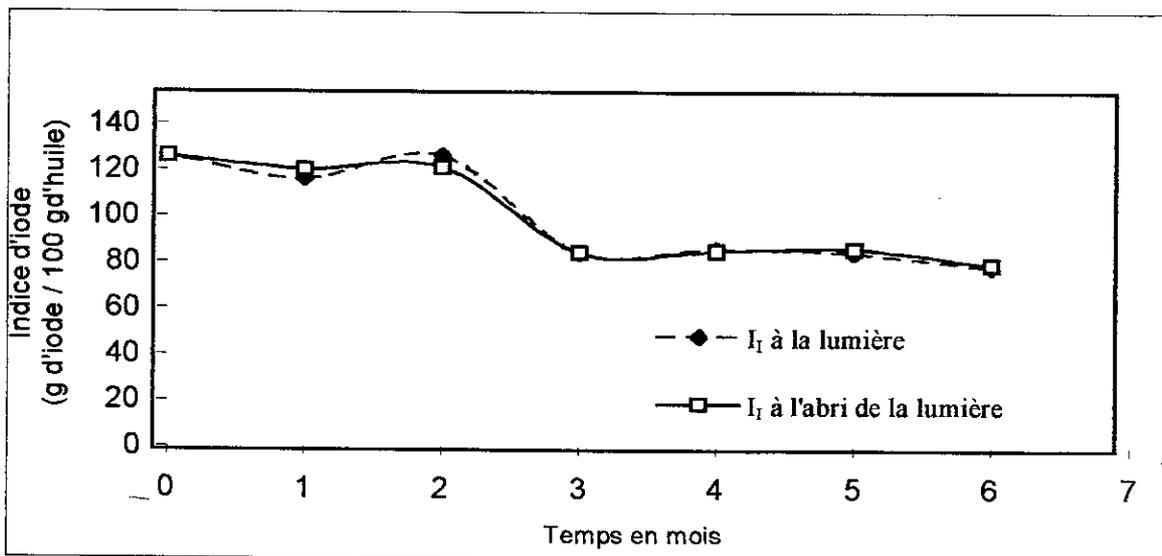


Figure IX-3. Evolution de l'indice d'iode I_I de l'huile de tournesol au cours du stockage.

IX-2-4- Evolution de l'indice de saponification.

L'indice de saponification a diminué au cours du stockage. Cette décroissance est due à la formation d'acides gras libres qui acidifient l'huile au cours du stockage. Comme le montre la figure IX-4, l'effet de la lumière sur la variation de cet indice se traduit par une régression plus rapide pour les échantillons stockés à la lumière et cela à partir du quatrième mois.

Quant aux valeurs trouvées la plupart sont comprises dans l'intervalle fixé par la norme ISO 3957-1977 [184 ; 194] mg KOH / g d'huile.

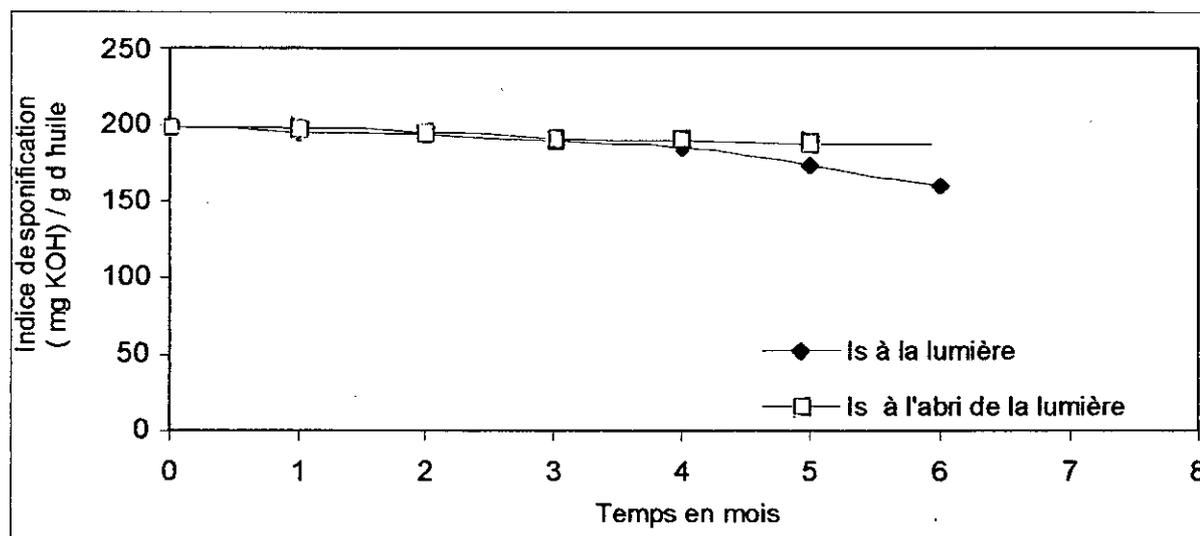


Figure IX-4. Evolution de l'indice de saponification Is de l'huile de tournesol au cours du stockage.

IX-2-5-Evolution de l'absorbance et du coefficient d'extinction de l'huile à 268nm

L'oxydation des corps gras contenant des chaînes grasses polyinsaturées, conduit à la formation d'hydroperoxydes instables qui absorbent dans l'ultraviolet à 232 nm. Les produits secondaires d'oxydation absorbent à 268 nm. Par conséquent, plus l'absorbance à 232 nm est forte, plus le corps gras est peroxydé et plus l'huile est riche en composés secondaires d'oxydation, plus grande sera l'absorbance à 268 nm[12].

L'analyse de l'huile à 268 nm a été effectuée selon le principe décrit par la norme ISO 3656-1989 [78]. L'évolution de l'absorbance permet d'avoir une image du degré d'altération oxydative de l'huile. Les résultats illustrés par les figures IX-5 et 6 montrent que l'absorbance et le coefficient d'extinction des différents échantillons d'huile augmente au cours du temps par rapport au témoin. Cette variation est liée à la présence de composés secondaires multiples dont l'origine peut être associée :

- A la quantité d'oxygène contenue dans les flacons en verre où ont séjourné les échantillons avant l'analyse suite aux différentes manipulations qu'ils ont subies (ouvertures répétées).
- Au transfert éventuel de certains composés de l'emballage vers l'huile.
- A l'action des deux.

Nous tenons à rappeler que pour mieux connaître l'altération de l'huile sous l'influence de l'emballage, il aurait été intéressant d'effectuer les analyses de l'huile par UV à 268 nm immédiatement après chaque mois de stockage, ce qui n'a pas été le cas de cette étude.

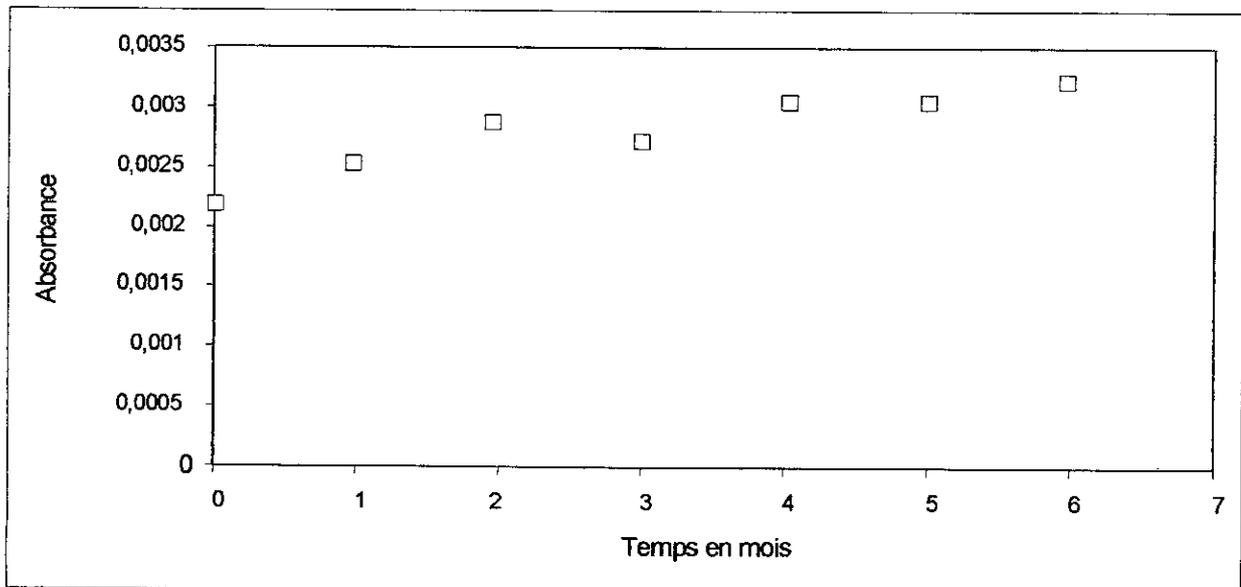


Figure IX-5 Variation de l'absorbance de l'huile de tournesol à 268 nm au cours du stockage

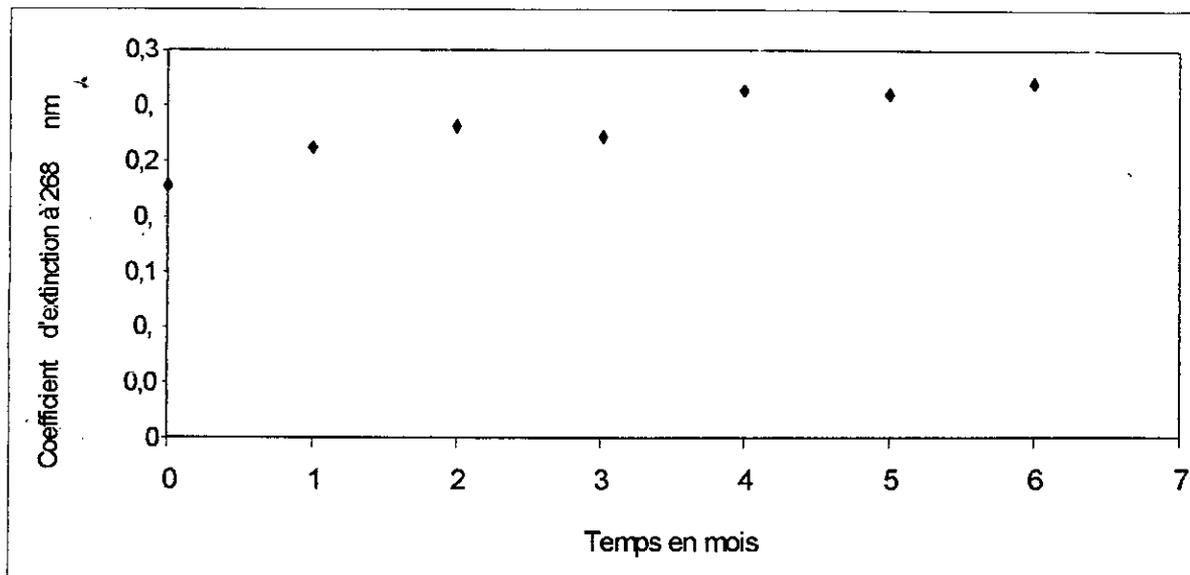


Figure IX-6. Variation du coefficient d'extinction de l'huile de tournesol à 268 nm au cours du stockage.

IX-3- Dosage des métaux lourds par la Saa.

IX-3-1 Dosage du fer.

Quel que soit le mode de stockage, le taux de fer trouvé dans l'ensemble des échantillons est resté pratiquement constant. La quantité trouvée est en moyenne de l'ordre de 3.6mg/ Kg d'huile dépassant ainsi la norme fixée à 1,5 mg/Kg de corps gras par le codex alimentaire. Il peut être d'origine naturelle (contenu dans la graine de tournesol) ou provenir du milieu environnant (containers métalliques,...).

IX-3-2- Dosage de l'étain.

En absorption atomique les faibles teneurs d'étain inférieures à 15µg / ml de solution aqueuse sont indécélables par une flamme air/ acétylène. Par suite on ne peut pas se prononcer sur l'absence de l'élément en question dans l'huile.

IX-3-3- Dosage du calcium.

Le calcium est un élément présent naturellement dans les aliments. Mais l'évolution de sa teneur dans le temps est la cause d'un apport extérieur souvent par le biais du

contenant. Comme le montre la figure IX-7, on note une augmentation de la quantité de Ca sous l'effet de la lumière, alors qu'elle demeure constante dans les échantillons placés à l'abri de la lumière. La présence du calcium pourrait être due à la migration du lubrifiant externe Loxiol G78.

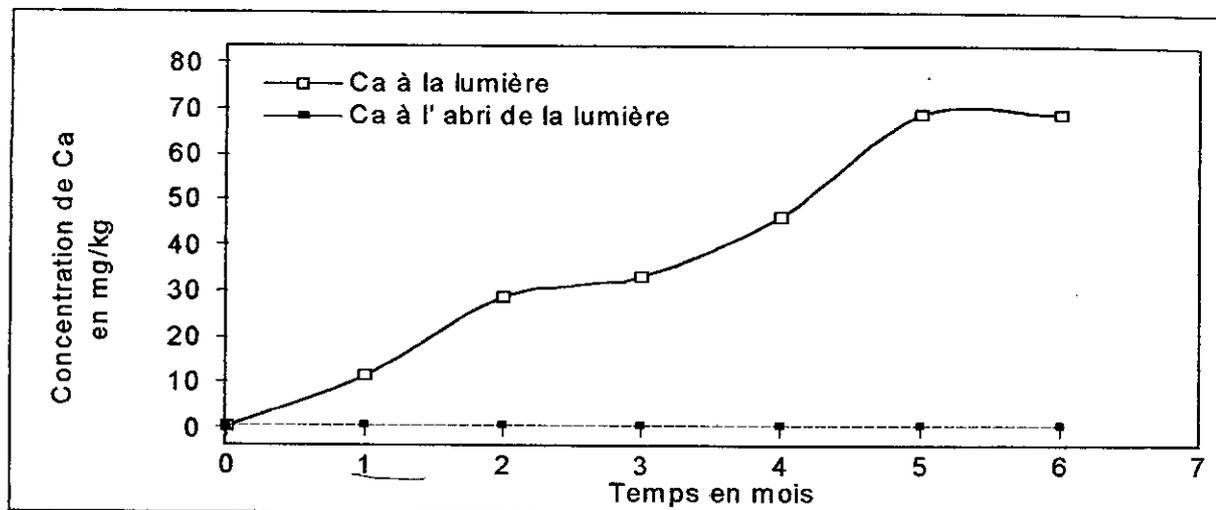


Figure IX-7. Evolution de la concentration du calcium dans l'huile de tournesol au cours du stockage

IX-4-Application de l'IRTF à l'étude de la contamination de l'huile de tournesol par son emballage.

Les figures IX-8, 9 et 10 illustrent les spectres IRTF des échantillons d'huile prélevés au cours du stockage. La différence entre les spectres obtenus pour l'huile témoin et l'ensemble des échantillons commence à être apparente à partir du cinquième mois de stockage à la lumière uniquement. Elle se manifeste par un déplacement de la position des bandes de l'ordre de 10 cm^{-1} vers les fréquences les plus faibles. Les bandes concernées (désignées par des flèches) correspondent aux fréquences 1559 et 1540 cm^{-1} . Cette modification a été observée précédemment dans les spectres du mélange huile/stabilisant thermique qui ne devient apparente qu'à partir de $11,3 \mu\text{g/ml}$, ce qui correspond à une teneur en étain de l'ordre de $1,79 \text{ mg/Kg}$ d'huile. Par conséquent, l'origine de ce déplacement pourrait être attribuée à la migration du stabilisant thermique dans l'huile.

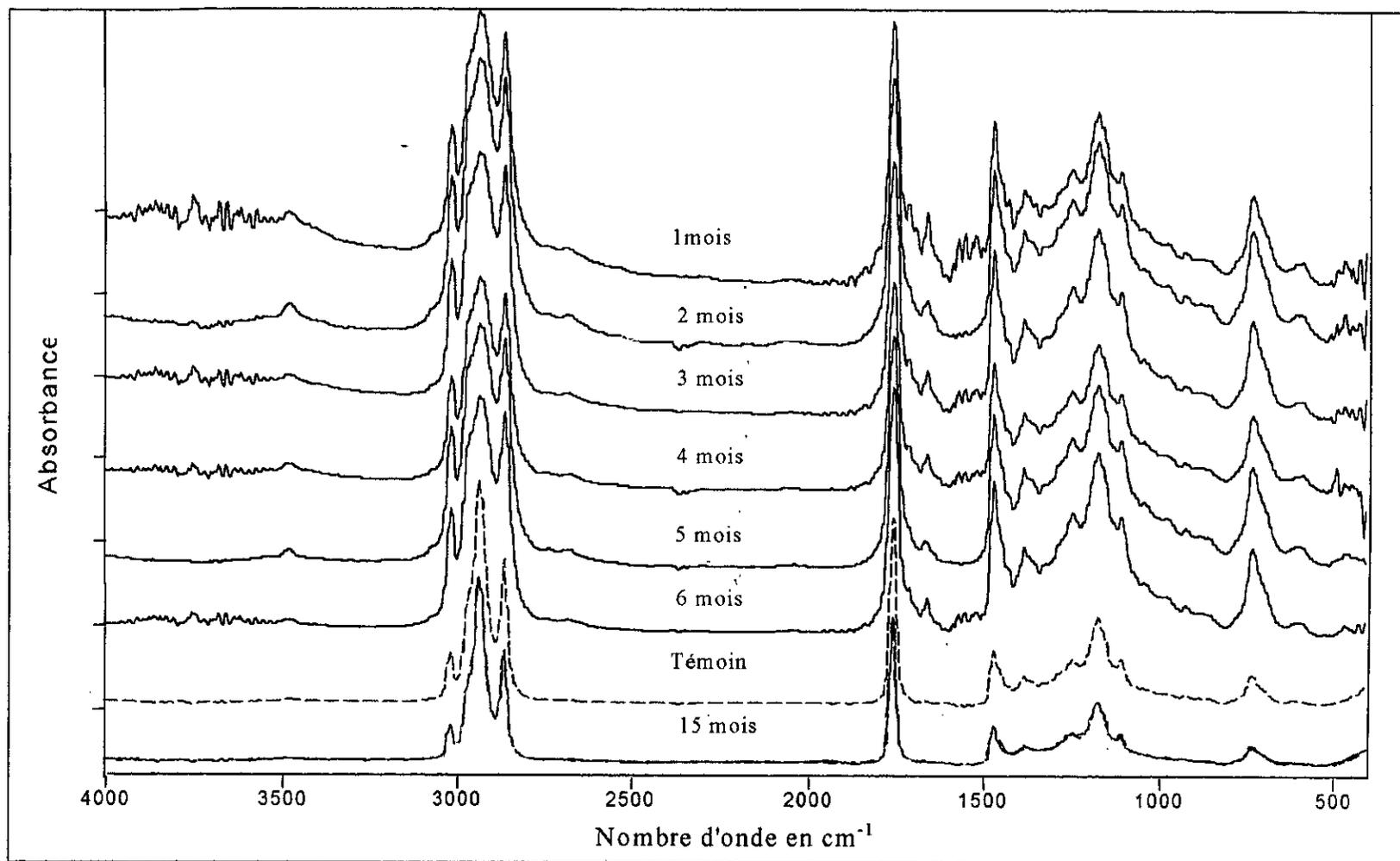


Figure IX-8. Spectres IRTF de l'huile de tournesol stockée à la lumière.

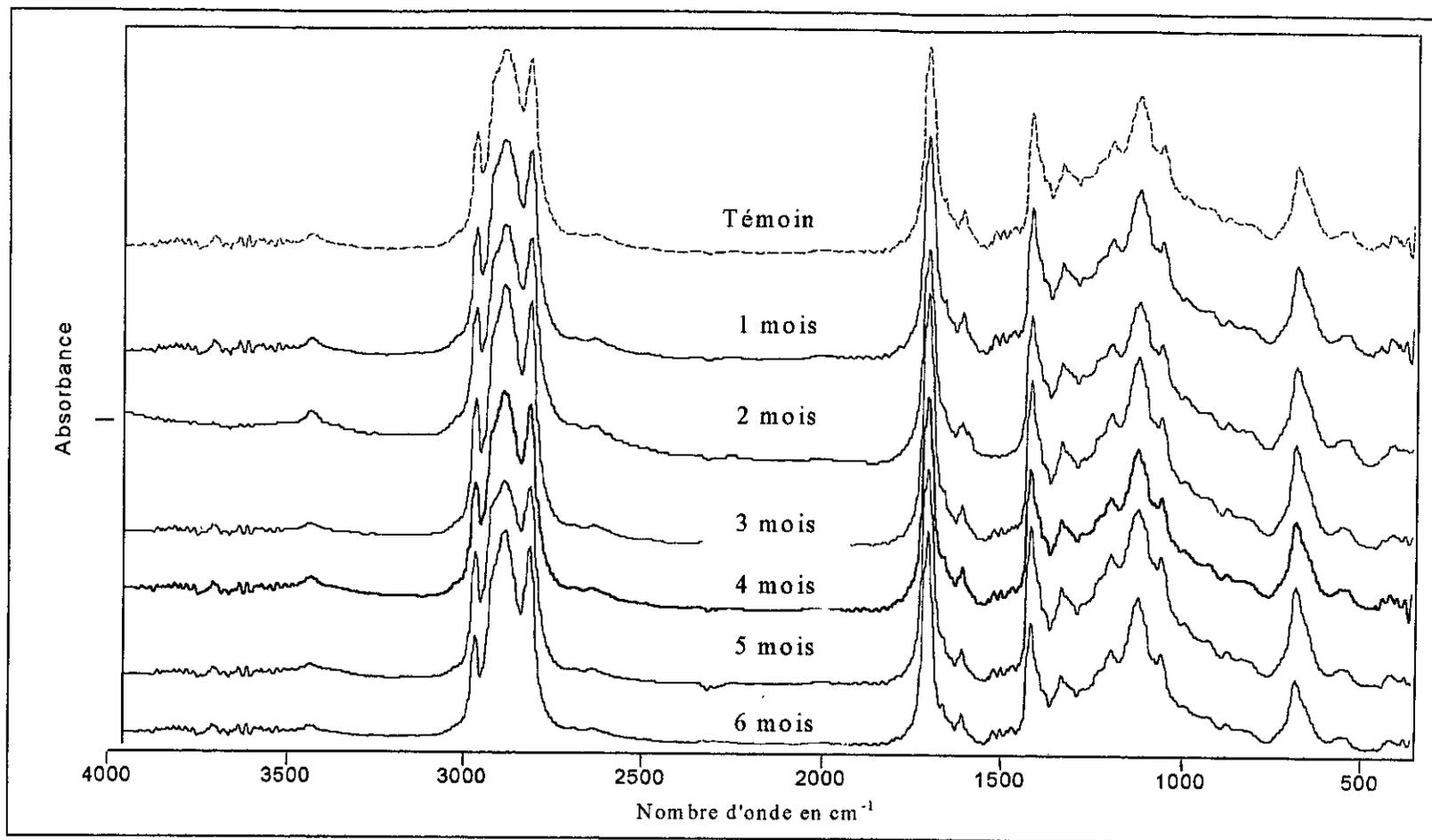


Figure IX-9. Spectres IRTF de l'huile de tournesol stockée à l'abri de la lumière.

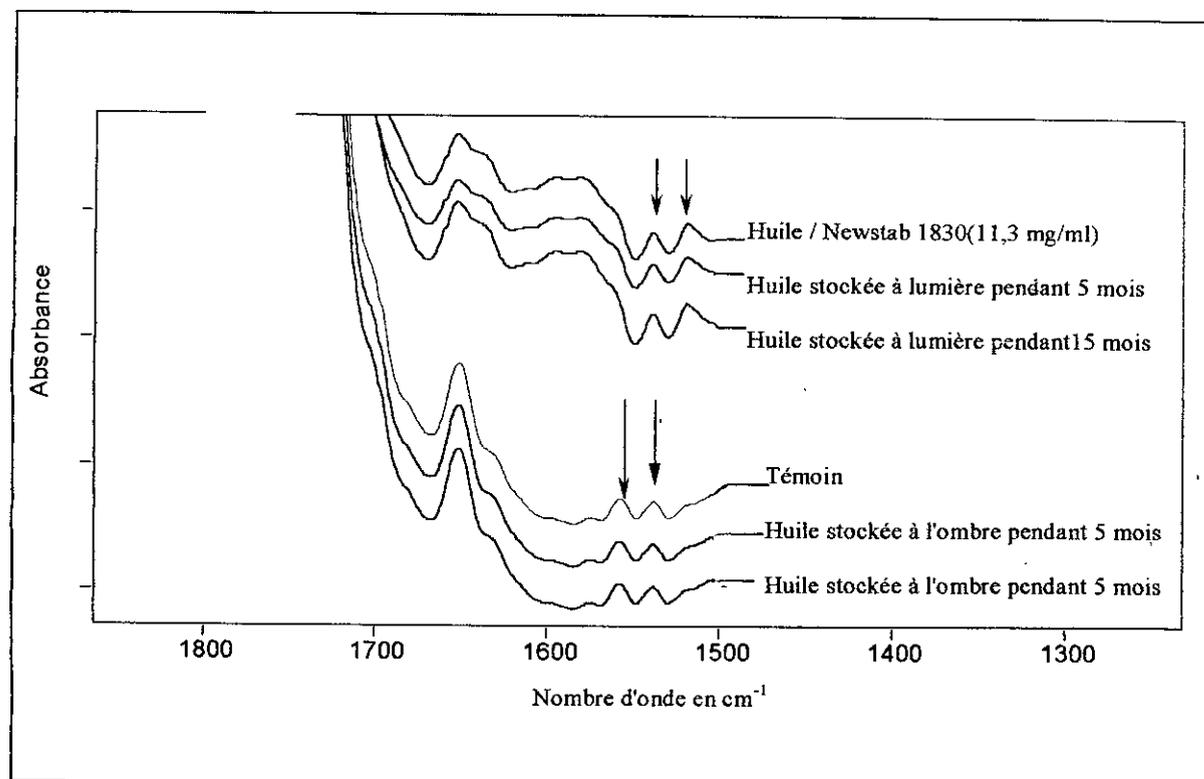


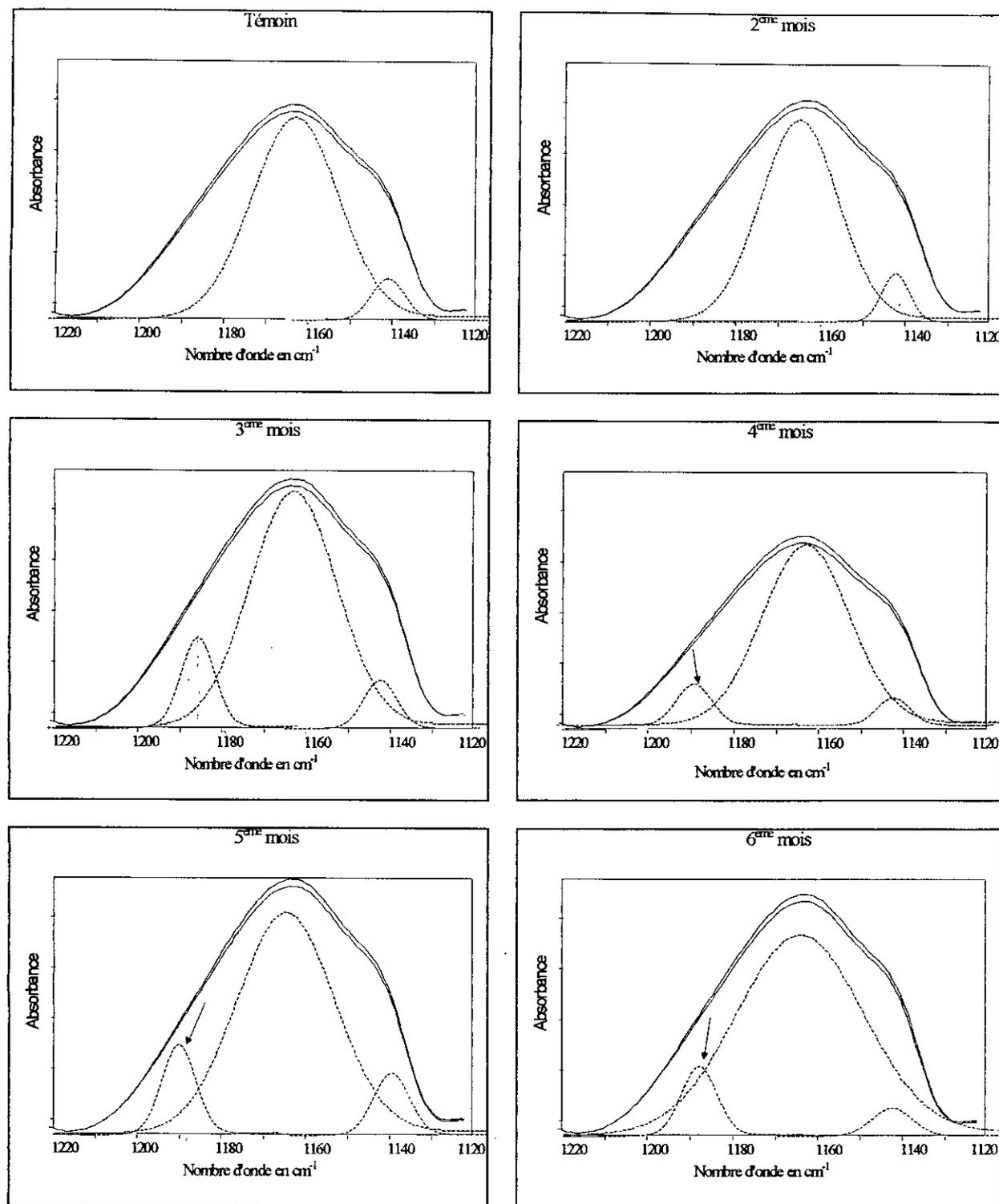
Figure IX-10. Spectres IRTF.
(Déplacement des bandes 1559 et 1540 cm^{-1})

La migration du stabilisant thermique est caractérisée par la bande de vibration du groupement -C-Sn- sortant à 1185 cm^{-1} après traitement des spectres des échantillons d'huile stockée en utilisant la fonction *Curve Fit* du logiciel Grams 386.

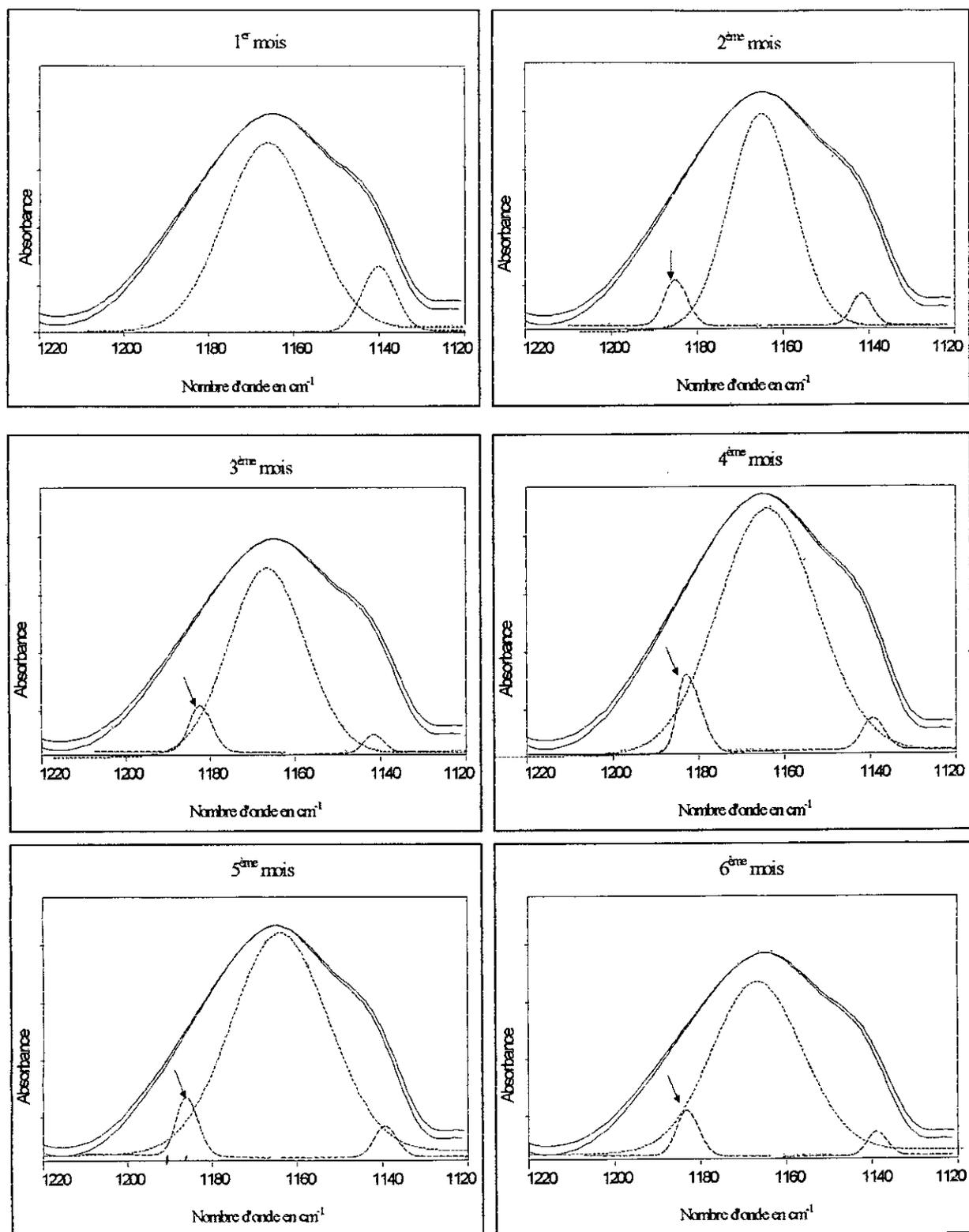
Les résultats trouvés et illustrés par les figures IX-11 et 12 montrent qu'elle devient apparente entre $[1182-1187] \text{ cm}^{-1}$ respectivement à partir du deuxième et troisième mois de stockage à la lumière et à l'abri de la lumière.

La quantification de la migration spécifique du stabilisant thermique a été effectuée uniquement pour les deux échantillons d'huile prélevés après cinq et six mois de stockage à la lumière.

L'analyse des autres échantillons d'huile stockée selon les deux modes a été effectuée à l'aide des pastilles de KBr, ce qui n'a pas permis de quantifier la migration du stabilisant thermique.



Figures IX-11. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* des spectres IRTF des échantillons d'huile de tournesol stockés à l'abri de la lumière dans la zone 1120-1220cm⁻¹.



Figures IX-12. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* des spectres IRTF des échantillons d'huile de tournesol stockés à la lumière dans la zone 1120-1220cm⁻¹.

L'IRTF associé au logiciel Grams 386 n'a pas permis de mettre en évidence la migration du lubrifiant interne Loxiol GH4 et du colorant dans l'huile de tournesol. La bande de vibration du groupement -C-O- des stéarates sortant à 1176 cm^{-1} qui caractérise la présence du lubrifiant externe n'existe pas dans les spectres traités.

IX-5-Comparaison des taux de migration spécifique du stabilisant thermique obtenus par différentes techniques.

Les trois techniques physiques d'analyse citées précédemment (IRTF, Saa et colorimétrie) ont été appliquées au contrôle des échantillons d'huile stockée sur une période de six mois.

La spectroscopie d'absorption atomique a été effectuée après minéralisation des échantillons d'huile par voie humide et sèche dont le mode opératoire est décrit dans le chapitre VI.

La quantité de stabilisant thermique extrait de l'huile par de l'éthanol pur à 95% a été déterminée par la mesure de l'absorbance à 612 nm après avoir ajouté le violet de catechol.

L'IRTF a été effectuée en utilisant la cellule destinée à l'analyse des liquides dans le cas des deux échantillons prélevées après cinq et six mois de stockage.

Les résultats obtenus et illustrés par les tableaux IX-1 et 2 montrent que les taux de migration du stabilisant thermique obtenus par l'IRTF sont deux fois plus grands que ceux déterminés par la colorimétrie.

L'absorption atomique n'a détecté aucune teneur en étain, ce qui est probablement dû au mode de traitement que subissent les échantillons avant l'analyse et au degré de sensibilité de la technique.

Ainsi, c'est l'analyse par l'IRTF, faite directement sur l'échantillon tel quel, qui s'est avérée la technique la plus sensible pour la détermination qualitative et quantitative de la migration spécifique du stabilisant thermique.

Tableau IX-1. Comparaison des taux de migration obtenus par les trois techniques d'analyse de l'huile de tournesol stockée à la lumière.

Taux de migration du stabilisant thermique dans l'huile de tournesol en %			
Durée de stockage	IRTF	Saa	Colorimétrie
1	*	Aucune trace	0,003
2	*	Aucune trace	0,005
3	*	Aucune trace	0,008
4	*	Aucune trace	0,010
5	0,10	Aucune trace	0,050
6	0,13	Aucune trace	0,070

* : Non mesuré

Les teneurs correspondantes en étain représentées par le tableau IX-2 ont été déterminées à partir des données suivantes:

- Le stabilisant thermique contient 15,87 % d'étain.
- La formulation de la bouteille de conditionnement contient 1,5% de stabilisant thermique.
- La densité de l'huile de tournesol est de 0,92.

Tableau IX-2. Comparaison des teneurs en étain ayant migré, obtenues par les trois techniques d'analyse de l'huile de tournesol stockée à la lumière.

Teneurs en étain (mg/ Kg d'huile)			
Durée de stockage	IRTF	Saa	Colorimétrie
1	*	Aucune trace	$3,14 \cdot 10^{-3}$
2	*	Aucune trace	$5,25 \cdot 10^{-3}$
3	*	Aucune trace	$8,37 \cdot 10^{-3}$
4	*	Aucune trace	$10,47 \cdot 10^{-3}$
5	$104,74 \cdot 10^{-3}$	Aucune trace	$52,37 \cdot 10^{-3}$
6	$136,16 \cdot 10^{-3}$	Aucune trace	$73,32 \cdot 10^{-3}$

Les teneurs trouvées sont inférieures à la quantité seuil d'étain fixée par le codex alimentaire à 2mg / Kg de produit alimentaire[59].

IX-6- Analyse de la nature du dépôt solide.

Les spectres IRTF représentés par la figure IX-13 sont pratiquement identiques au spectre témoin.

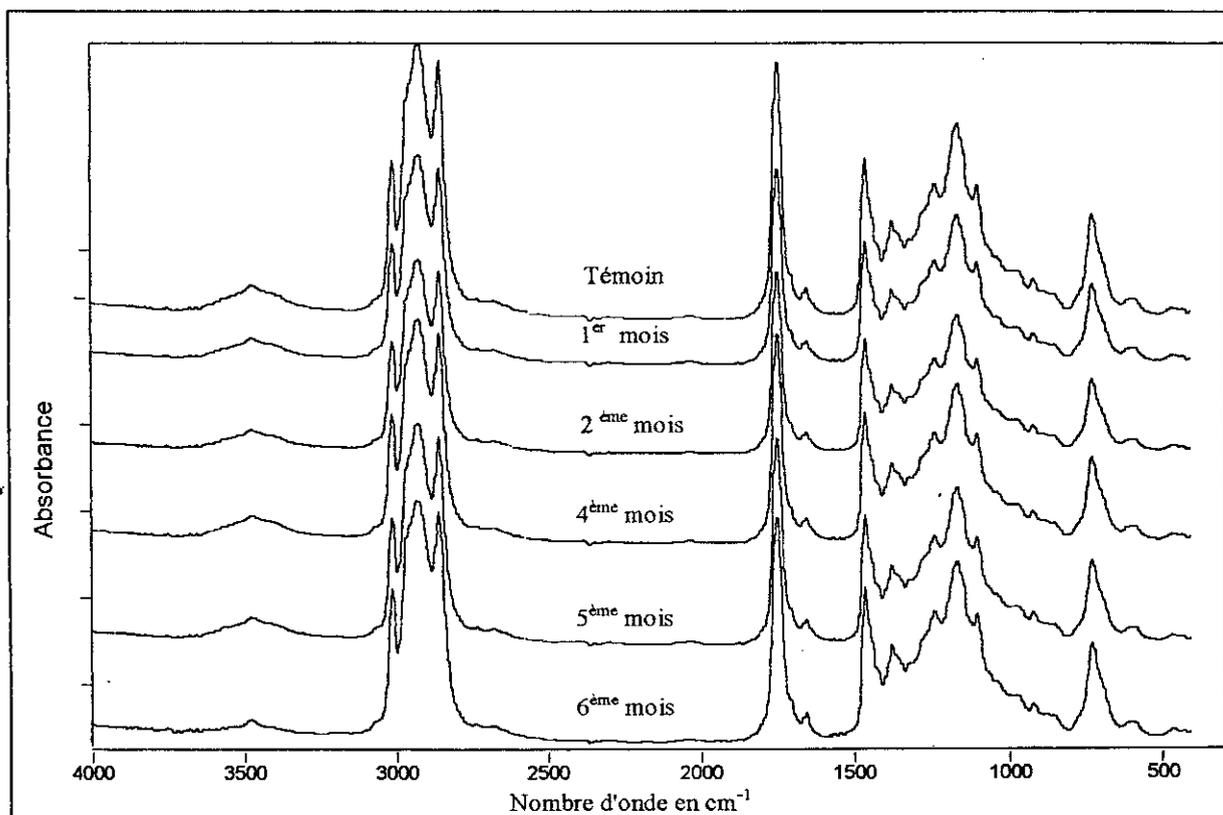
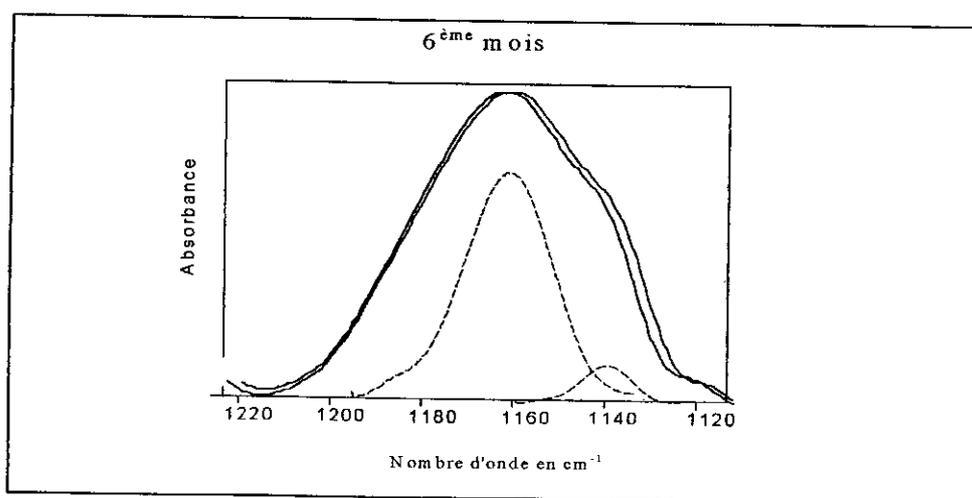
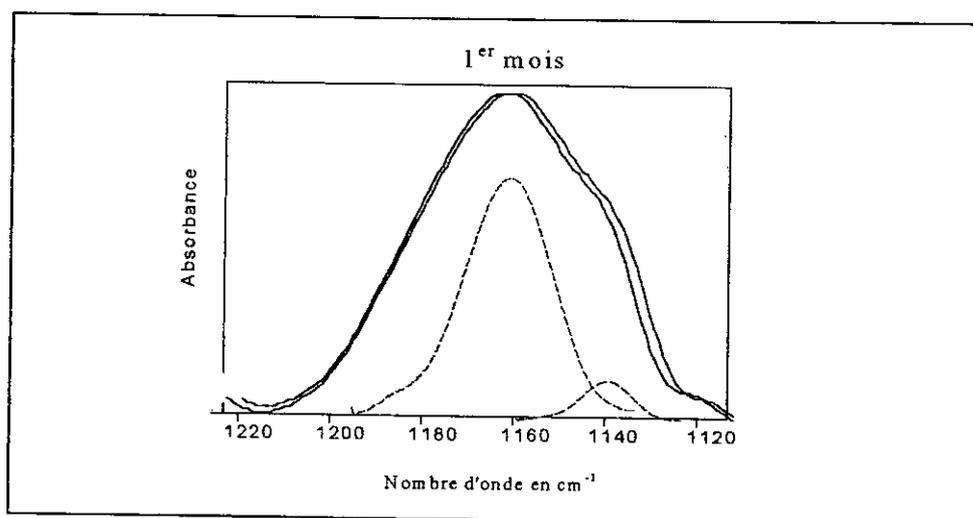
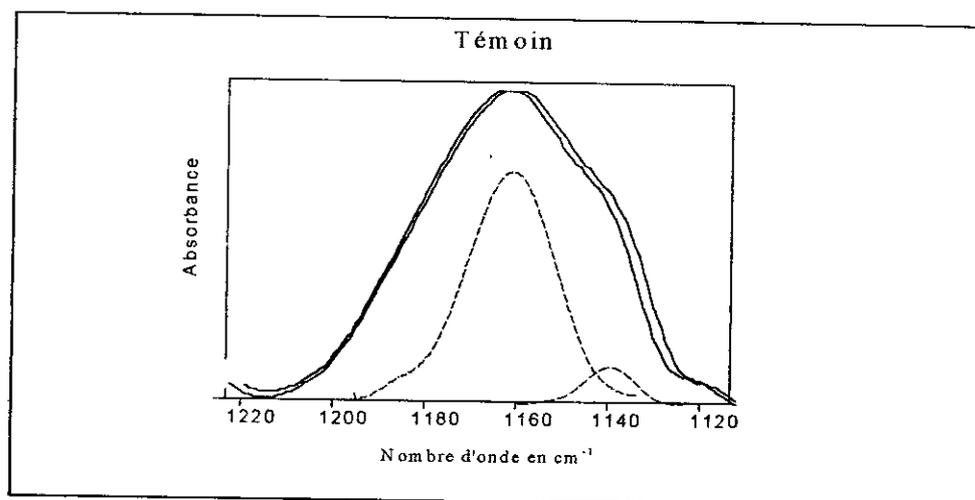


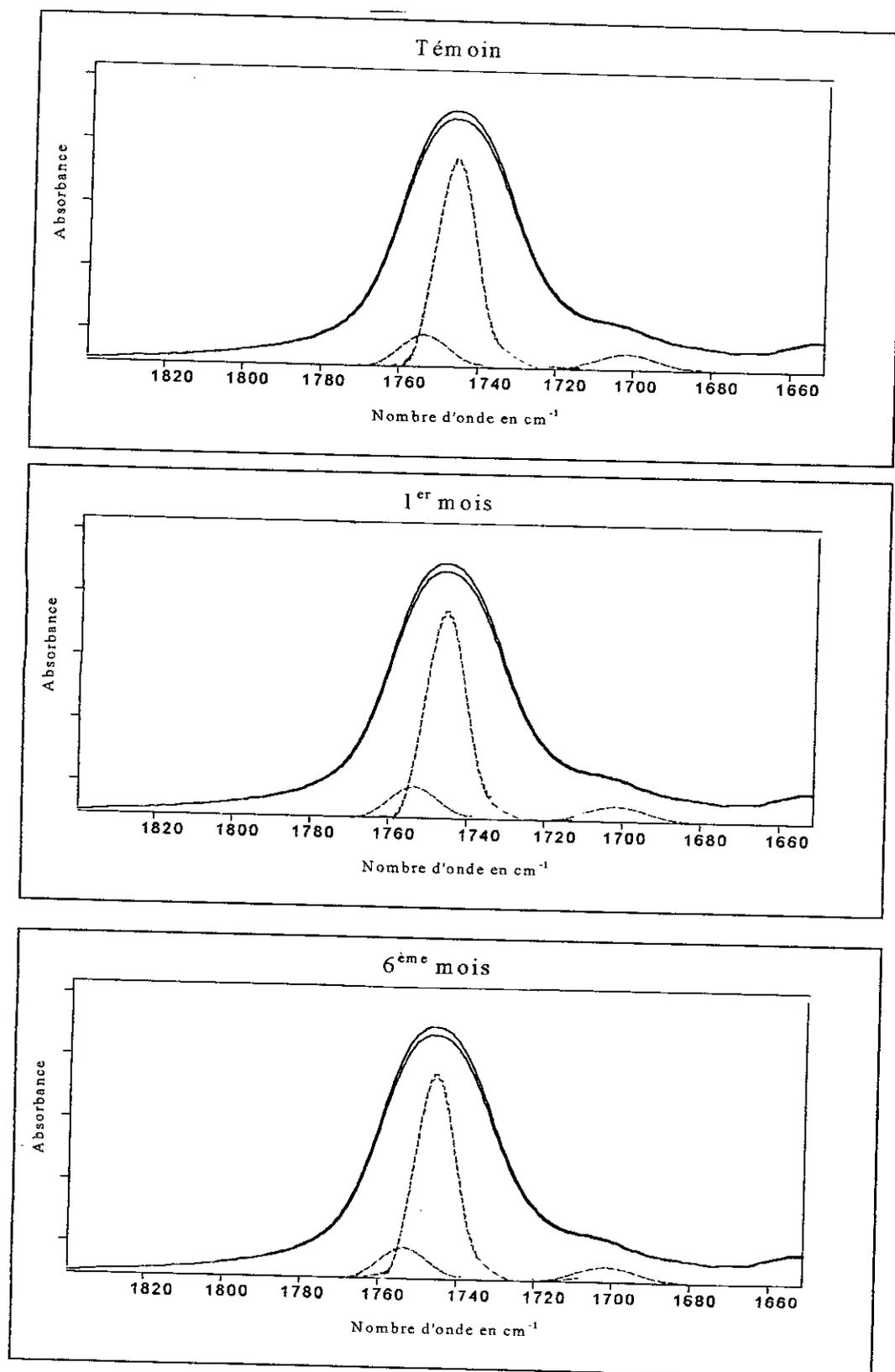
Figure IX-13 - Spectres IRTF des dépôts solides dans les échantillons d'huile de tournesol stockée à la lumière

Le traitement par *Déconvolution FSD et Curve Fit* des spectres obtenus et illustrés par les figures IX-14 et 15 n'a mis en évidence aucune différence entre les spectres du dépôt solide dans le témoin et ceux prélevés dans l'ensemble des échantillons d'huile stockés à la lumière.

Les lubrifiants n'ont pas été mis en évidence dans la phase solide de l'huile à cause de leur faible proportion dans la matière plastique, ce qui n'exclut en aucun cas le phénomène de migration.



Figures XI-14. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* des spectres IRTF dans la zone $1120-1220\text{cm}^{-1}$ des dépôts solides dans l'huile de tournesol stockée à la lumière.



Figures XI-15. Traitement par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* des spectres IRTF dans la zone 1660-1820cm⁻¹ des dépôts solides dans l'huile de tournesol stockée à la lumière.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale.

La présente étude s'est articulée autour des trois parties suivantes :

- Caractérisation des additifs bruts par différentes méthodes afin de déterminer leur nature chimique et de vérifier leur alimentarité d'après la littérature.
- Identification des additifs susceptibles de migrer et détermination des cinétiques de migration spécifiques dans trois milieux liquides simulateurs d'aliments (huile de tournesol, éthanol et acide acétique aqueux) sous l'influence de différents paramètres tels que la température, l'agitation, la concentration et la nature du milieu simulateur. Pour cela différentes techniques physiques d'analyse ont été utilisées telles que l'IRTF, la Saa, la colorimétrie et la CPG.
- Contrôle de la contamination de l'huile de tournesol commerciale par les constituants de son emballage.

La caractérisation des additifs a été effectuée par différentes techniques analytiques telles que l'IRTF, la colorimétrie, l'UV-Visible, la RMN, la Saa, la CPG et la HPLC. Les résultats obtenus ont permis de proposer quelques formules chimiques d'additifs agréés alimentaires utilisés dans la matière plastique destinée aux emballages. De la série de stabilisants thermiques donnée par la littérature, le Newstab 1830 fait partie de la famille des mercapto-étains. Les lubrifiants interne Loxiol GH4 et externe Loxiol G78 sont constitués d'un mélange d'esters d'acide gras et d'amides d'acide gras tels que l'oléamide, le palmitamide et le stéaramide. Le colorant jaune utilisé appartient à la famille des azoïques chlorés. Quant à son alimentarité aucune information n'a pu être obtenue.

L'étude de la migration spécifique du stabilisant thermique et du plastifiant dans les milieux simulateurs d'aliments a montré l'influence de certains paramètres physiques (agitation, température) et chimiques (concentration, nature du simulant) sur les taux de migration.

L'application de différentes techniques d'analyse telles que l'UV-Visible, l'IRTF, la Saa, la colorimétrie ainsi que la chromatographie en phase gazeuse a permis de suivre les cinétiques de migration et de comparer les taux de migration déterminés.

La migration du plastifiant dans les deux simulants aqueux considérés n'a pu être déterminée que pour les essais de migration réalisés sous agitation à 45 °C avec les éprouvettes F4 et F5. L'absence du plastifiant dans les autres conditions est associée à la forte quantité d'eau présente qui réduit la solubilité de l'additif dans le milieu simulateur d'aliment aqueux.

Il a été trouvé que le stabilisant thermique migre dans les trois liquides simulateurs d'aliments. La migration est plus élevée dans l'huile et elle est accélérée par celle du plastifiant présent en forte quantité dans la matière plastique. L'effet de la température sur le phénomène de migration se manifeste non seulement par une augmentation des taux de migration mais aussi par une perte de la transparence des éprouvettes en contact avec les liquides aqueux et de souplesse en contact avec le simulant gras.

Le dosage des métaux dans l'huile de tournesol stockée et dans les échantillons des liquides simulateurs d'aliments prélevés lors des essais de migration n'a pas permis de se prononcer sur une éventuelle contamination de cet aliment par son emballage car beaucoup de fluctuations dans les teneurs sont apparues.

Les teneurs en calcium croissantes trouvées dans les échantillons d'huile stockés pourraient être dues à la migration du lubrifiant externe Loxiol G78. Cependant, l'analyse par l'IRTF des dépôts solides présents dans l'huile de tournesol n'a pas permis de le mettre en évidence.

En ce qui concerne la troisième partie de ce travail, il a été trouvé que les paramètres chimiques (indices de peroxyde, d'acide, de saponification et , d'iode) de l'huile varient au cours du stockage. Les valeurs des indices mesurées dépassent assez souvent les normes ISO correspondant à chaque indice. Bien que le taux de stabilisant thermique le plus élevé corresponde au plus grand indice d'acide (huile acide), l'effet de l'évolution des différents indices mesurés sur le phénomène de migration des additifs des emballages n'est pas bien défini.

Le phénomène d'interaction contenant- contenu est clair dans le cas de l'huile stockée, mais le manque de données relatives à la teneur d'étain tolérée dans les corps gras ne

nous permet pas de se prononcer sur la gravité de la situation pour les taux de stabilisant thermique trouvés.

Quant au degré de sensibilité des techniques utilisées, l'IRTF associé au Grams 386 demeure la plus fiable. Elle est non destructrice et les échantillons analysés ne subissent aucun traitement. Par conséquent aucune perte de substance n'est observée lors de l'analyse. Cependant la présence de groupements fonctionels communs à l'huile et aux additifs demeure l'inconvénient majeur de la technique pour l'étude de la migration spécifique. Tel était le cas de la bande des carbonyles apparaissant entre 1800 et 1700 cm^{-1} dont l'évolution est attribuée à la migration globale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques.

- [1] **G. BUREAU**, La neutralité des emballages alimentaires: les évolutions réglementaires, Ind. Alim. Agr, N°4, PP185-188, Avril 1996.
- [2] **C. BOHATIER, V.VERNA-ROSSI, C.BREYSSE**, Caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile. Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse et des senseurs de gaz à semi-conducteurs. Ind. Alim.Agr, N° , PP 849-852, Novembre 1995.
- [3] **M.REYNE**, L'utilisation industrielle des plastiques, Editions de l'usine nouvelle, Paris, 1982.
- [4] **M.REYNE**, Les plastiques dans l'emballage, Edition HERMES, Paris 1991.
- [5] **M.GOUFI**, Emballage : Variable du marketing-mix, Edition Technique de l'entreprise, Paris 1996.
- [6] **R. LEFAUX**, Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire, Compagnie Française d'Édition, Paris ,1972.
- [7] **P.CAMUS**, Emballages plastiques, recyclage et sécurité des aliments, Ind. Alim. Agr, N°4, avril, PP 191-194, 1996.
- [8] **M. HAMDANI, A. FEIGENBAUM**, Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliments gras Ann. Fals. Exp. Chim, N° 936 , PP 189-196 Juillet, Août, Septembre, 1996
- [9] **A.DOBRACZYNSKI, M. PIPERAUD, J .P. TROTIGNON, J. VERDAU**, Les matières plastiques :structures, propriétés, mise en œuvre, normes, Edition de l'usine nouvelle, Paris,1982.
- [10] **J. BOST**, Matières plastiques. Chimie et application, Technique et Documentation, Paris, 1985
- [11] **J.L. MULTON**, Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires, Tome 4, Edition , Technique et Documentation, Paris, 1992.
- [12] **J. WOLFF**, Manuel des corps gras, Technique et Documentation - Lavoisier,Tome2, Paris, 1992.
- [13] **L.CARETTE**, adjuvants des plastiques, Stabilisants, Techniques de l'ingénieur, A3232, PP1-22, 1992.
- [14] **G.DIAB**, Les lubrifiants dans les industries agro-alimentaires, Guide de choix et d'utilisation, Edition Technique et Documentation –Lavoisier, Paris,1992.

- [15] **L.CARETTE**, adjuvants des plastiques, Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs, Techniques de l'ingénieur, A 3236, PP1-8, 1992.
- [16] **D.WYART**, Adjuvants, Colorants liquide à base de dispersions pigmentaires, Techniques de l'ingénieur, A3235, PP1-9, 1988.
- [17] **R.DEFOSSE**, Colorants et pigments, Techniques de l'ingénieur, A3232, PP1-9, 1991
- [18] **S.A. LAMY**, Hygiène alimentaire, N° 4-47, PP. 28-30, janvier 1988.
- [19] **J. H. HOTTCHKISS**, An overview of food and packaging interaction, Food Packaging Interaction, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, PP1-10, 1988.
- [20]- **A.FEIGENBAUM**, Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, L'emballage des denrées alimentaires de grandes consommations, Edition, Technique & Documentation -Lavoisier, Paris, 1998.
- [21] **V.DUCRUET, A.M. RIQUET, A. FEIGENBAUM**, Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires: interaction du PVC rigide avec les esters d'acides gras, Revue Française des corps gras, N° 11-12, PP 317-324, Novembre, Decembre, 1992,
- [22] **R. DERACHE**, La sécurité alimentaires et la réglementation européenne, Toxicologie et sécurité des aliments, Edition Technique & Documentation- Lavoisier, PP 577-589, Paris, 1986,
- [23] **CEE/** Note for guidance of application for présentation of request for assesment of substance to be used in plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, EEC, DG III, document CS / PM /1025, August, 1991.
- [24] **F. LOX**, Echanges entre le produit alimentaire et son emballage : migration, L'Emballage des denrées alimentaires de grandes consommations, Coordonnateurs G.Bureau, Edition Lavoisier, Technique & Documentation, PP 57-97, Paris, 1989.
- [25] **Norme internationale ISO 175-1981(F)**, Plastiques- Détermination de l'action des agents chimiques liquides, y compris l'eau.
- [26] **C. ORIOL**, Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de Polychlorure de vinyle, Thèse de Doctorat, Université CLAUDE BERNARD- LYON I, 1997.

- [27] **E.M. KAMPOURIS**, The migration of poly(vinyl chloride) into edible oils, *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 16, N°1, PP 59-63, 1986.
- [28] **E.KONDYLI, P.G. DEMERTZIS, M.G. KONTOMINAS**, Migration of ioctylphtalate and dioctyladipate plasticizers from food-grade PVC film ground- meat products, *Food Chemistry*, 45,PP163-168, 1992.
- [29] **A. BENOUDHAH**, Interaction lait-plastique et influence des paramètres physico-chimiques de la concentration de la caséine du lait sur la migration des minéraux, Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, 1990.
- [30] **K. FIGGE**, Migration of component from plastics-packaging material into packed goods- test methods and diffusion model, (résumé d'une communication du seminaire) PIRA- SEMINAR S 13, 21 novembre 1978.
- [31] **K. FIGGE, A. BANER**, Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact, *Food Additives and Contaminants*, Vol.9, N°2, PP149-160,1992.
- [32] **D.E. TILL, R.C REID, SCHWARTZ, SIDMAN, VALENTINE**, Plasticizer Migration from Polyvinyl Chloride Film to Solvent and Food , *Fd. Chem. Toxic.*, 20, PP 95-104, 1982.
- [33] **Oi- WAH LAU, SIU-KAY WONG**, The migration of plasticizers from cling film into food during microwave heating- effect of fat content and contact time, *Pack.Tech. Sci*, vol 9, PP19- 27, 1996.
- [34] **J.GILBERT, L.CASTEL, SUE.M.JICKELLS**, Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use, *Food. Add. Contam.*, Vol 5, Supplement N°1, PP513- 523,1988.
- [35] **N. Laoufi**, Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales, Thèse de Magister,USTHB, 1998.
- [36] **L. Djebairia, Dj. Attout**, Contribution à l'étude des interactions plastiques- sang appliqués à l'hémodialyse, PFE, Université de Blida, 1995.
- [37] **B. DENIS PAGE**, An Overview of Analytical Methods for Phtalate Esters in foods, *Food Packaging Interaction. ACS symposium series*, ACS Books Advisory Board, PP118-135,1988.
- [38] **Y. KHATIR, J.L TRAVERDET J.M. VERGNAUD**, Theoretical study of preparation of plasticized PVC samples exhibiting low matter transfers, *J.Polym. Eng.*, Vol.8, N° 1-2, PP 111-129,1988.

-
- [39] **D MESSADI, J.M. VERGNAUD, C. HIVERT**, Plasticizer migration from PVC, *J. Polym. Sci*, 18, PP 668-677, 1979.
- [40] **D MESSADI, J.L. TRAVERDET, J.M. VERGNAUD**, Plasticiser migration from plasticized poly(vinyl chloride) into liquids, Effect of several parameters on the transfer, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, PP.142-146, 1983.
- [41] **S. MERKX**, Control of additives, *Polymers & Polymer composites*, Vol. 3, N°2,1,PP 125-132, 1995.
- [42] **J.M. VERGNAUD**, Liquid transport processes in polyméric matériaux, Modeling and Industrial applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.
- [43] **A.G. STIFANO, P.MILANO**, Nouveau dictionnaire des matières plastiques, Metal-Meccanica Plast- S.P.A, Milan,1979.
- [44] **G.PALMA, M. CARENZA**, Thermal degradation of polyvinyl chloride, *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, PP1737-1741, 1970.
- [45] **L. NASS**, Encyclopedia of PVC, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1976.
- [46] **W. I. BENGOUGH**, *Makromol. Chem*, 66, PP31-37, 1963.
- [47] **N.BENSEMRA**, Stabilisation thermique du polychlorure de vinyle en solution et influence des défauts de structure, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 1989.
- [48] **D. AUSSEUR**, Le Polychlorure de vinyle, *Techniques de l'Ingénieur*, A3326, PP1-10, 1990.
- [49] **A.FEIGENBAUM, J.M. VERGNAUD**, Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire, *Ind. Alim.Agr.*,N°4,Avril, PP195-197, 1996.
- [50] **R. LAUWRYS**, Toxicologie industrielle et intoxication professionnelle, Edition Bordas, Paris,1991.
- [51] **C. MOREL, M. RENIER, M. FALCY**, Chlorure de Vinyle ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$), Fiche Toxicologique, N° 184, Cahier de notes documentaires, N° 104, 3^{ème} trimestre 1981, INRS.
- [52] **P. CARPENTER, R.DIMITRION**, Archives des maladies professionnelles du travail et de la sécurité sociale, Vol.46, N°7-8, PP 256-264 , 1984.
- [53] **E.ERNEST**, Third International Symposium on PVC, Cleveland (USA), August,1988 .

- [54] **K. MOCHIDA, M. GOMYODA, T. FUJITA**, Acetyl tributyl citrate and dibutyl sebacate inhibit the growth of cultured mammalian cells, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 56, PP 636-637, 1996.
- [55] **J.C. LHGUENOT**, Dosage des esters phtaliques, *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires*, Tome 4, Edition Technique & Documentation- Lavoisier, PP 401-407, Paris 1992.
- [56] **DE. BLANQUA, G.PASCAL**, Les additifs alimentaires ,Toxicologie et sécurité des aliments, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, PP 265-269, Paris,1986.
- [57] **D KLEIN**, Composés nitrosés, *Technique d'analyses et de contrôle dans les industries agro-alimentaires*, Tome 4, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, PP276-289, Paris,1981.
- [58] **P.SEN**, Migration and formation of N.Nitrosamine from food contact materiel, *Food Packaging Interaction. ACS symposium series, ACS Books Advisory Board*, PP.146-158, 1988.
- [59] Normes provisoires applicables aux denrées alimentaires importées, Ministère du Commerce, Direction de la qualité et de la sécurité des produits, Algérie,1995.
- [60] **L. BOUDENE**, Toxicité des métaux, *Toxicologie et sécurité des aliments*, PP160-168, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, Paris,1986.
- [61] **CD ROM Encarta, 1998.**
- [62] **P.MAFAAT**, Génie industriel alimentaire Tome II, Edition Technique & Documentation, Paris,1992.
- [63] **P.TURQ, J.P. SIMONIN**, Mesure des coefficients de diffusion, *Techniques de l'Ingenieur*, P.1515, PP1-16, 1990.
- [64] **J. CRANK**, *The mathematics of diffusion*, Clarendson Press, Oxford 1975.
- [65] **A. BANER, J. BRANDSCH, R. FRANZ, O. PIRINGER**, The application of a predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulations, *Food Additives and Contaminants*, Vol.13, N° 5, PP. 587-601, 1996,
- [66] **A. MERCER, L. CASTLE, J. COMYN, J.GILBERT**, Evaluation of predictive mathematical model of di-(2- ethyl hexyl) adipate plasticiser migration from PVC foods, *Food additives and Contaminants*, Vol. 7, N° 4, PP 497-507, 1990.

- [67] **A. BENGHALEM, J. BOUZON**, Etude de la limite d'application des lois de Fick. Cas d'une diffusion liquide-solide dans les matériaux polymères gonflants. JM 98, 4^{èmes} Journées Maghrébines sur la mécanique, 25-26 Octobre 1998.
- [68] **A. BAKHOUYA, A. EL BROUZI, J. BOUZON, J.M. VERGNAUD**, Process of absorption of liquid by a thin sheet of polymer by considering diffusion and change in dimension, J. Polym. Sci., Vol. 28, N° 7, PP 230-236, 1992.
- [69] **G. VOM BRUCK, F.B. RUDOLPH, K. FIGGE, W.R. ECKERT**, Application of the diffusion theory to migration of plastic components into packaged goods :survey of recent migration studies, Fd . Cosmet , Toxicol., Vol 17, PP153-157, 1979.
- [70] **H.C. HOLLIELD, R.C. SNYDER, T.P. McNEAL, T. FAZIO**, Recent advances in analytical methods for determination of migrants, Food Packaging Interaction, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, PP136-145, 1988.
- [71] **J.RODIER**, L 'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Bordas, Paris, 1984.
- [72] **J. NORTZ**, Monomères de synthèse et adjuvants, Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agro- alimentaires, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, PP383-390, Paris, 1981.
- [73] **P.HOCQUELLET**, Application de la Spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique au dosage direct des éléments traces dans les huiles : Cadmium, Arsenic et Etain, Revue Française des CORPS GRAS, N° 31, PP275-281, 1984.
- [74] **L.LAURENT**, Eléments minéraux, Techniques spectroscopiques, Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro- alimentaires, Analyses des constituants alimentaires, Tome 4, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, Paris, 1981.
- [75] **M.PINTA**, Spectrométrie d'absorption atomique application à l'analyse chimique, TII, Edition Mir, Moscou, 1975.
- [76] **V. ALEXEEV**, Analyse qualitative, Edition Mir, Moscou, 1980.
- [77] **J.RODIER**, L 'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Bordas, Paris, 1996.
- [78] **Norme ISO 3656-1989**, Détermination de l'absorbance des corps gras dans l'Ultraviolet.

- [79] Norme Internationale ISO 3960-1977, Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras.
- [80] Norme Internationale ISO 660-1977, Détermination de l'indice d'acide des corps gras.
- [81] Norme Internationale ISO 3961-1979, Détermination de l'indice d'iode des corps gras.
- [82] Norme Internationale ISO 3957-1977, Détermination de l'indice de saponification des corps gras.
- [83] J.W COOPER, Spectroscopic techniques for organic chemists, wiley-Interscience, New York, 1980.
- [84] G.SOCRATES, Infrared characteristic group frequencies, WILEY Publication, New York, 1980.
- [85] T.C.ZERARKA, Methodes spectroscopiques d'analyses chimiques, OPU, Alger, 1994.
- [86] J.L.MULTON, Additifs et auxillaires de fabrication dans les industries agro-alimentaires, Sciences et techniques agr-alimentaire, Edition technique et documentation-Lavoisier, PP-361, Paris, 1992.
- [87] C.PAQUOT, P.CUVIER, Auto-oxydation des huiles à températures relativement élevées, Revue Française des corps gras, Janvier, Vol .24,N°1, PP170-175, 1977.
- [88] Issa A. Katime, C. C. Iturbe, Hydrogen-Bonded Blends, Polymeric Matériaux Encyclopedia, CD ROM, 1996.
- [89] Eli M. Pearce, T. K. Kwei, S.Lu, Blends (Silanol Functional Groups), Polymeric Matériaux Encyclopedia, CD ROM, 1996.
- [90] G.LINDEN, M.F. GUINAMP, Techniques spectroscopiques, Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro- alimentaires, Principes des techniques d'analyse, Tome 2, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, Paris, 1991.

Annexe A1:

Courbe d'étalonnage de l'étain par colorimétrie

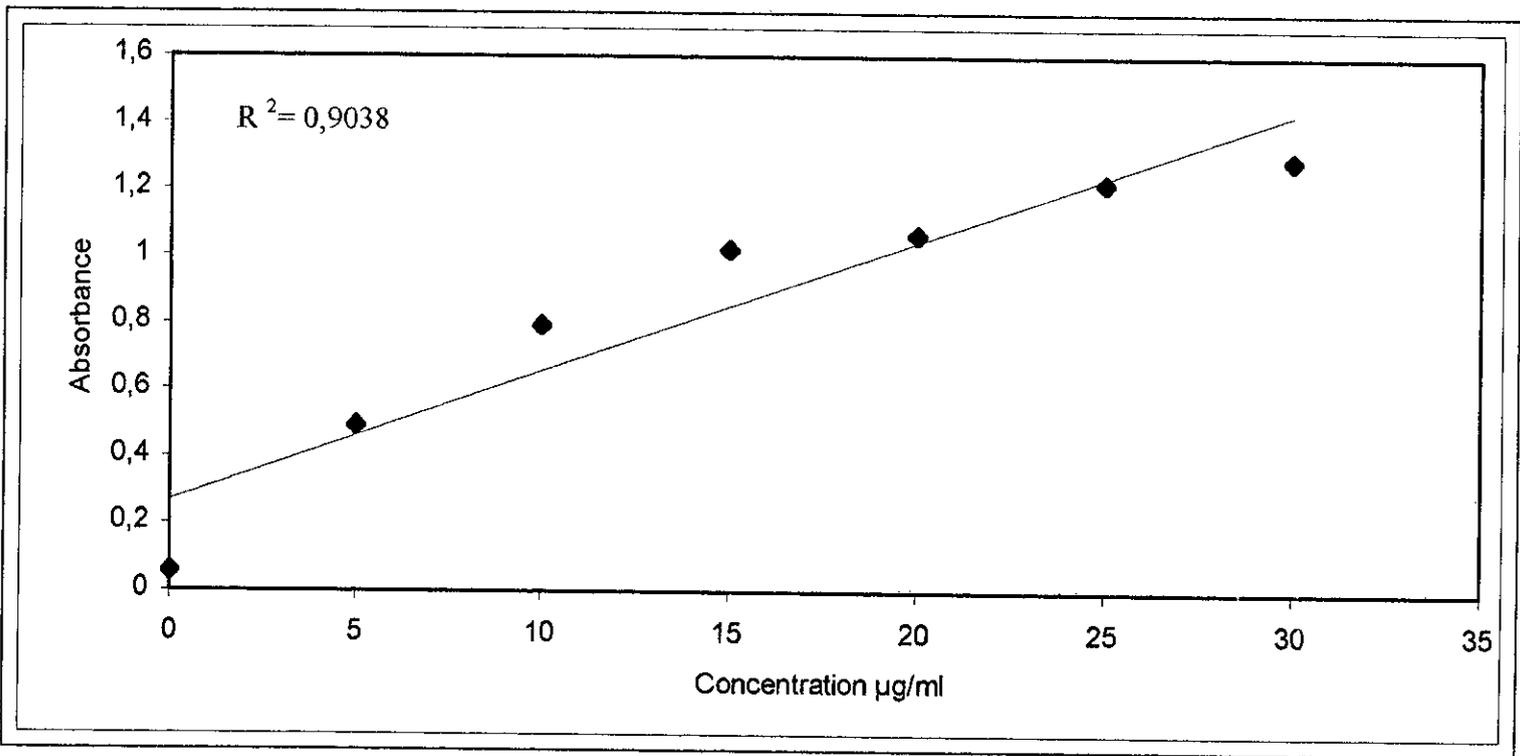


Figure A1-1 . Courbe d'étalonnage de l'étain par colorimétrie.

Annexe A2 :

Détermination de l'absorbance des corps gras dans l'UV-Visible

Mode opératoire

- Peser à 0,1 mg près dans une fiole jaugée de 25 ml, 0,25 g d'huile.
- Dissoudre la prise d'essai avec quelque millilitres d'hexane à la température ambiante et compléter au trait de jauge avec la même solvant. Mélanger soigneusement.
- Rincer la cellule en quartz de 1 cm d'épaisseur avec la solution et faire une mesure de l'absorbance par un balayage de la zone UV-Visible entre 230 nm et 430 nm.

Annexe A3 :**Détermination de l'indice de peroxyde.****Réactifs :**

1. Chloroforme.
2. Acide acétique cristallisable.
3. Iodure de potassium, solution aqueuse saturée.
4. Thiosulfate de potassium, solution titrée 0,01 N.
5. Empois d'amidon, solution à 0,5 g / l.

Mode opératoire :

La méthode utilisée découle de la norme ISO 3960-1977 de l'Organisation Internationale de Normalisation-(ISO)-

1. Peser une prise d'essai de 2 g de corps dans un ballon à col rodé.
2. Ajouter 10 ml de chloroforme. Dissoudre la prise d'essai en agitant.
3. Ajouter 150ml d'acide acétique, puis 1 ml de solution d'iodure de potassium saturée fraîchement préparée. Boucher le ballon, l'agiter durant une minute
puis laisser à l'abri de la lumière pendant 5 minutes.
4. Ajouter 75 ml d'eau distillée. En agitant vigoureusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur coloré, titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,01 N.
5. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice de peroxyde est alors calculé en appliquant la relation suivante :

$$I_p = \frac{T \times (V_1 - V_0)}{m} \times 100$$

Ou : V_0 est le volume en millilitres de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc.

V_1 est le volume en millilitres de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour la prise d'essai.

T est la normalité de la solution de thiosulfate de sodium utilisée.

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

Annexe A4:**Détermination de l'indice d'acide.****Réactifs :**

1. Ethanol de pureté minimale 95%.
2. Solution éthanolique titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol /l
3. Phénolphtaléine.

VI-8-2-2-Mode opératoire :

La méthode découle de la norme ISO 660-1977 de l'Organisation Internationale de Normalisation **-(ISO)-**.

1. Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé.
2. Dissoudre la prise d'essai dans 20 ml d'éthanol préalablement neutralisé.
4. Titrer en agitant avec la solution d'hydroxyde de potassium à 0,1 mol /l jusqu'au virage de la solution.

L'indice d'acide est calculé en appliquant la relation suivante :

$$I_A = \frac{56,1 \times V \times C}{m}$$

Où : V est le volume en millilitres, de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisé pour la prise d'essai.

C est la concentration exacte en mole par litre de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée.

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai .

Annexe A5:**Détermination de l'indice d'iode.****Réactifs :**

1. Solution d'iodure de potassium à 10%.
2. Empois d'amidon, solution à 5g/l.
3. Solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N.
4. Acide acétique concentré à 85%.
5. Chloroforme.
6. Monobromure d'iode.

Mode opératoire :

La méthode découle de la norme ISO 3961-1979 de l'Organisation Internationale de normalisation –(ISO)-.

1. Peser une prise d'essai de 1,8 g de corps gras dans un ballon à col rodé.
2. Ajouter 15 ml de chloroforme pour dissoudre la matière grasse.
3. Ajouter exactement 25 ml de du réactif de monobromure d'iode, boucher le ballon, agiter doucement et placer le flacon à l'abri de la lumière durant une heure.
4. Après ce temps, ajouter 20ml de la solution d'iodure de potassium et 150 ml d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur, titrer avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N, jusqu'au moment où la couleur brune disparaît après avoir agité vigoureusement.
5. Parallèlement à la prise d'essai , effectuer un essai à blanc.

L'indice d'iode est déterminé par l'expression suivante :

$$I_I = \frac{12,69 \times T_1 (V_1 - V_0)}{m}$$

Où T_1 est la normalité de la solution de thiosulfate de sodium, utilisée pour la prise d'essai.

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate utilisé pour l'essai à blanc.

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate utilisé pour la prise d'essai.

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai .

Annexe A6:**Détermination de l'indice de saponification.****Réactifs :**

1. Solution éthanolique titrée d'hydroxyde de potassium à 0,5 mol /l.
2. Acide sulfurique à 0,5 N.
3. Phénolphtaléine.

VI-8-4-2-Mode opératoire :

La méthode découle de la norme ISO 3957-1977 de l'Organisation Internationale de normalisation –(ISO)–.

1. Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé.
2. Ajouter 25 ml de Solution éthanolique titrée d'hydroxyde de potassium à 0,5 mol /l. Relier le réfrigérant à reflux au ballon, faire bouillir doucement durant au moins une heure, en agitant très légèrement.
3. Ajouter, à la solution chaude quelques gouttes de phénolphtaléine et titrer la solution avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse.
4. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice de saponification est déterminé en utilisant l'expression suivante :

$$I_s = \frac{(V_0 - V_1) \times T \times 56,1}{m}$$

Ou : T_1 est la normalité de la solution d'acide sulfurique..

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide sulfurique utilisé pour l'essai à blanc.

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide sulfurique pour la prise d'essai.

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai .

Annexe A7:

Spectres IRTF traités par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* des mélanges étalons synthétiques huile de tournesol/ Newstab 1830 et courbe d'étalonnage

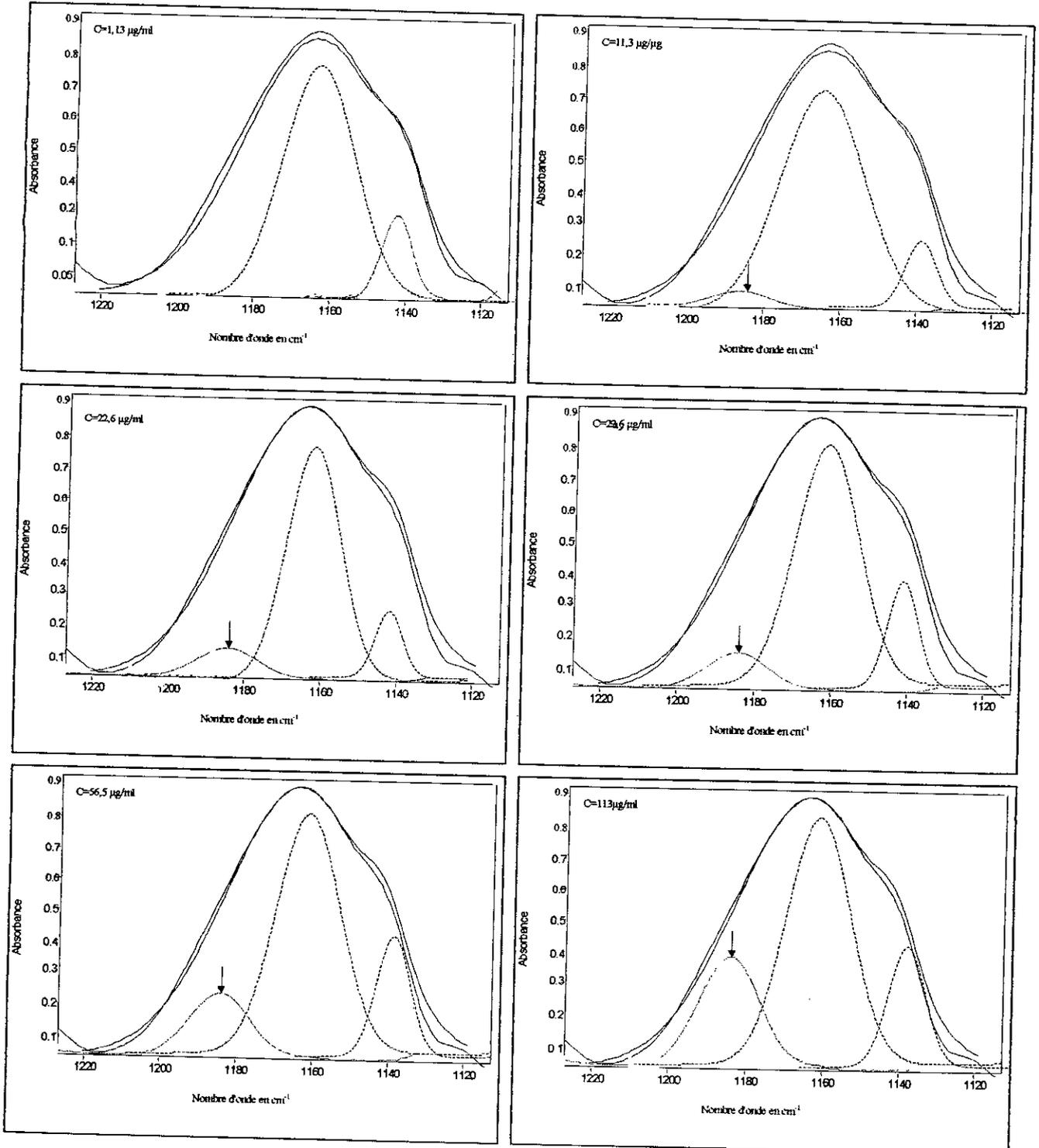


Figure A7-1. Traitement des spectres IRTF par *Deconvolution FSD* et *Curve Fit* des mélanges étalons synthétiques: huile de tournesol/ stabilisant

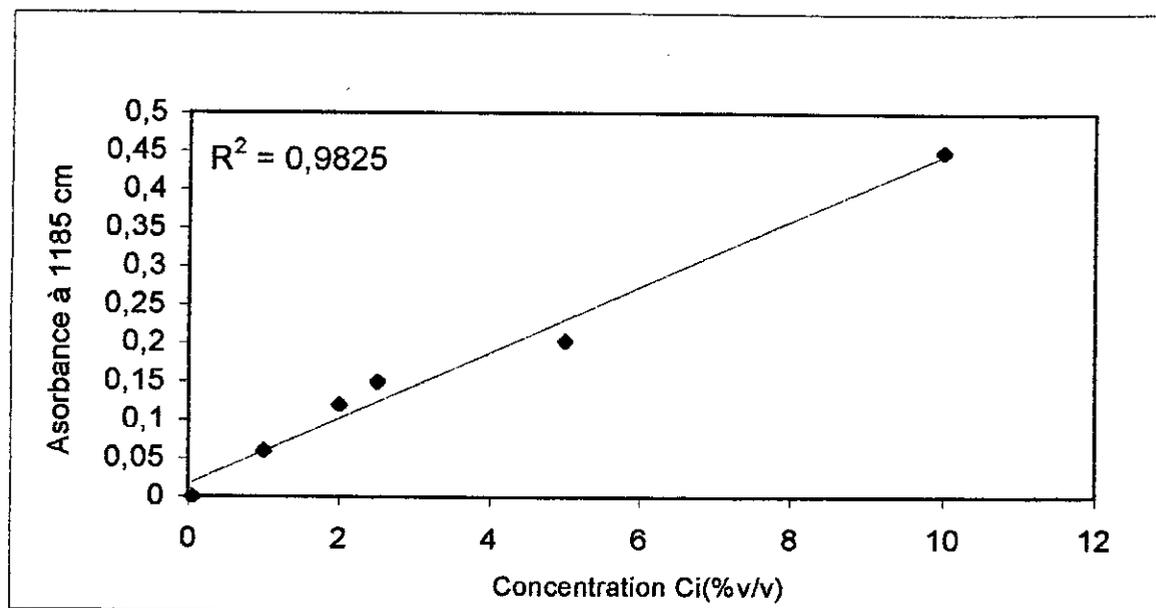


Figure A 72 . Courbe d'étalonnage du stabilisant thermique dans l'huile de tournesol

Tableau A7-1 Concentrations des mélanges étalons synthétiques stabilisant thermique (Newstab 1830) / huile de tournesol

Concentrations	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C(μg de Newstab 1830/ ml d 'huile)	1,13	11,3	22,6	28,5	56,5	113
Ci % (v/v: Newstab 1830ml /ml d'huile)	0,1	1	2	2,5	5	10

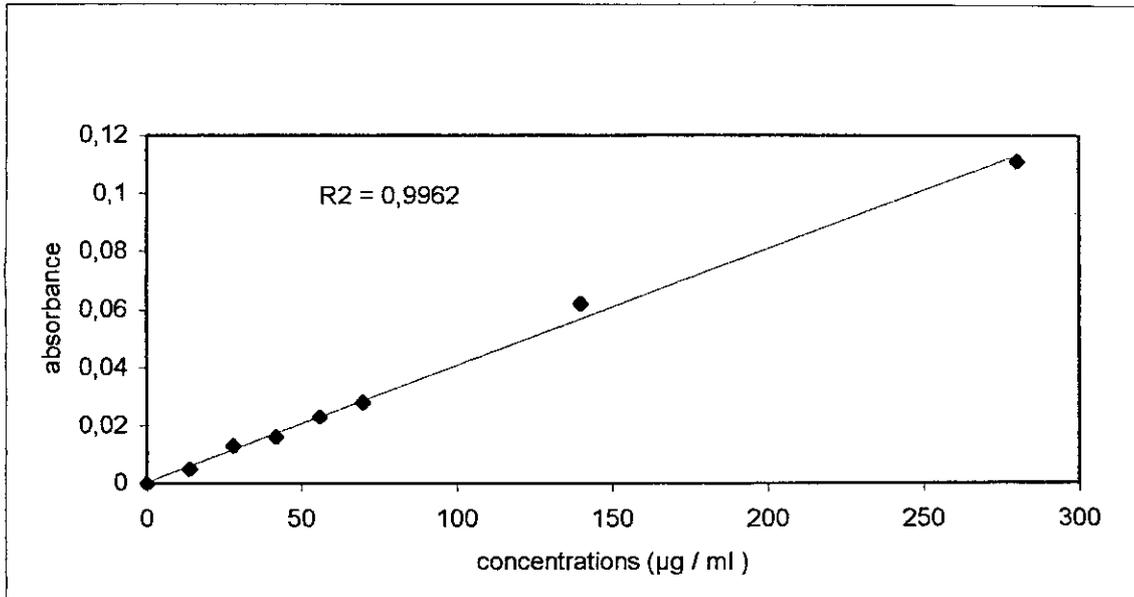
Annexe A8: courbes d'étalonnage des éléments pour la Sa a

Figure A8-1 . Courbe d'étalonnage de l'étain

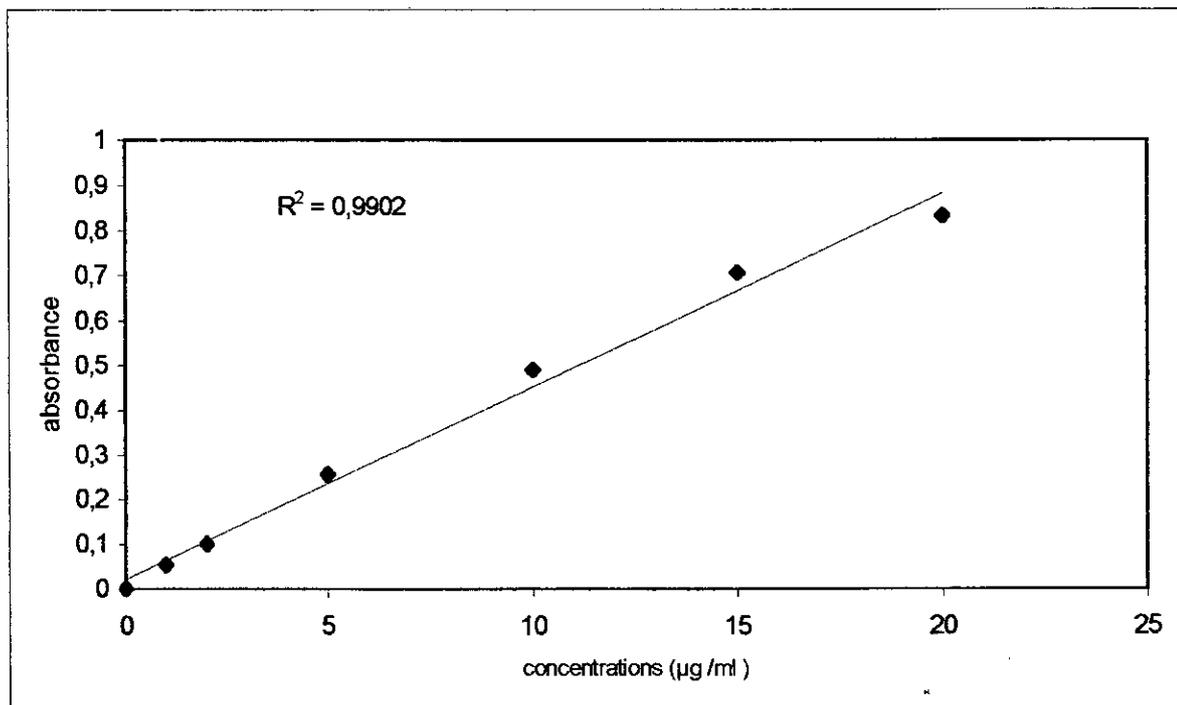


Figure A8-2 .courbe d'étalonnage de Cuivre.

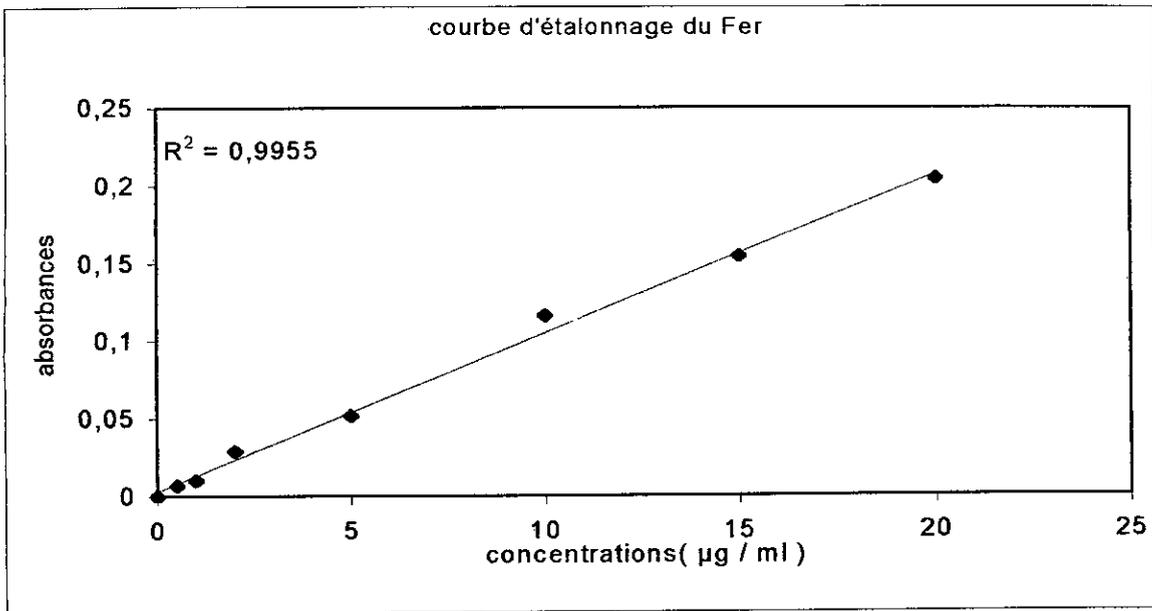


Figure A8-3. Courbe d'étalonnage du Fer

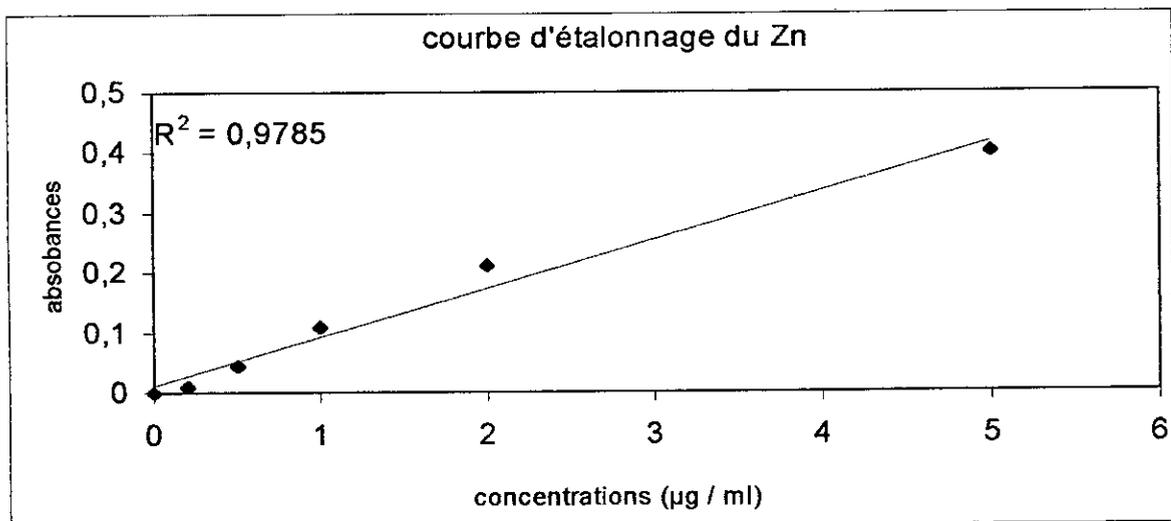


Figure A8-4 . courbe d'étalonnage du Zn

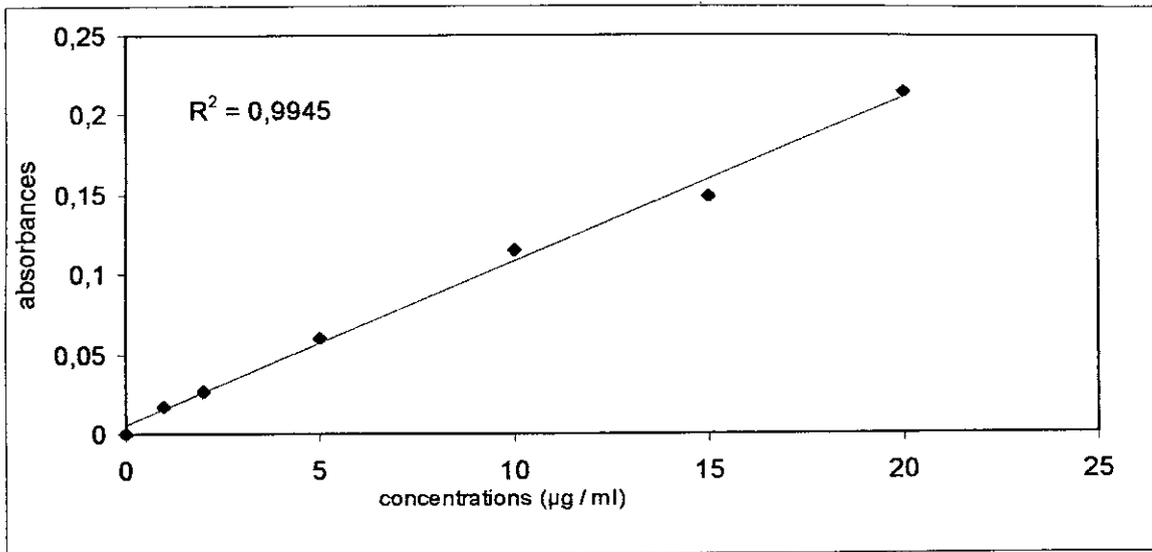


Figure A8-5. courbe d'étalonnage du Cr

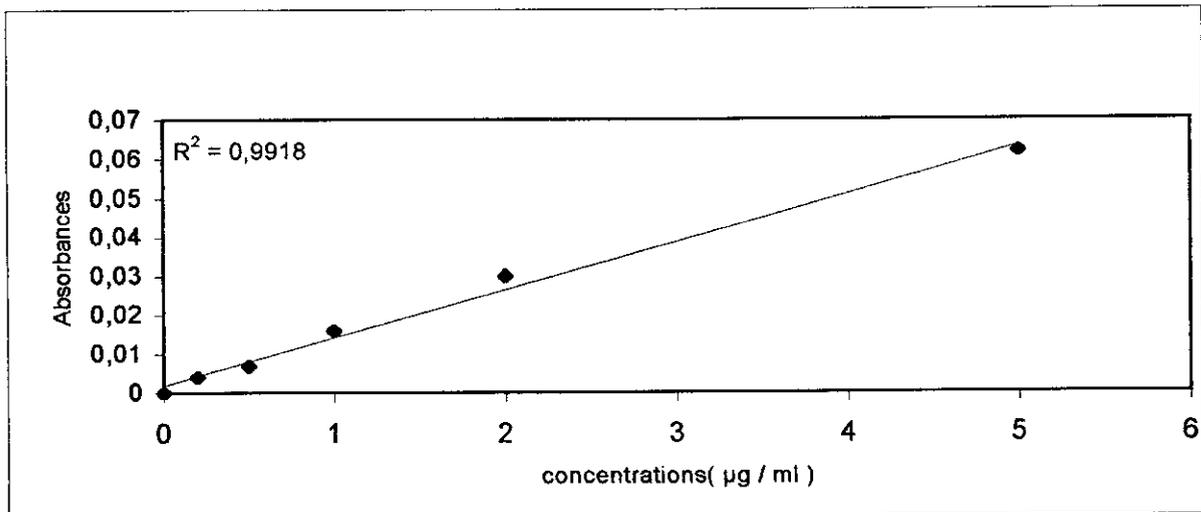


Figure A8-6. courbe d'étalonnage du Cd.

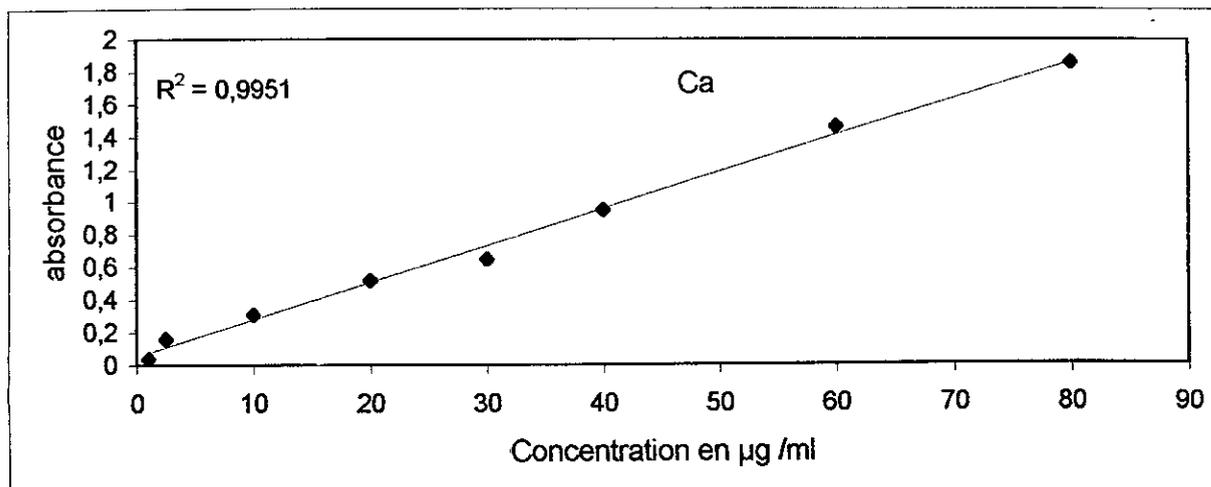


Figure A2-7 . courbe d'étalonnage du Ca

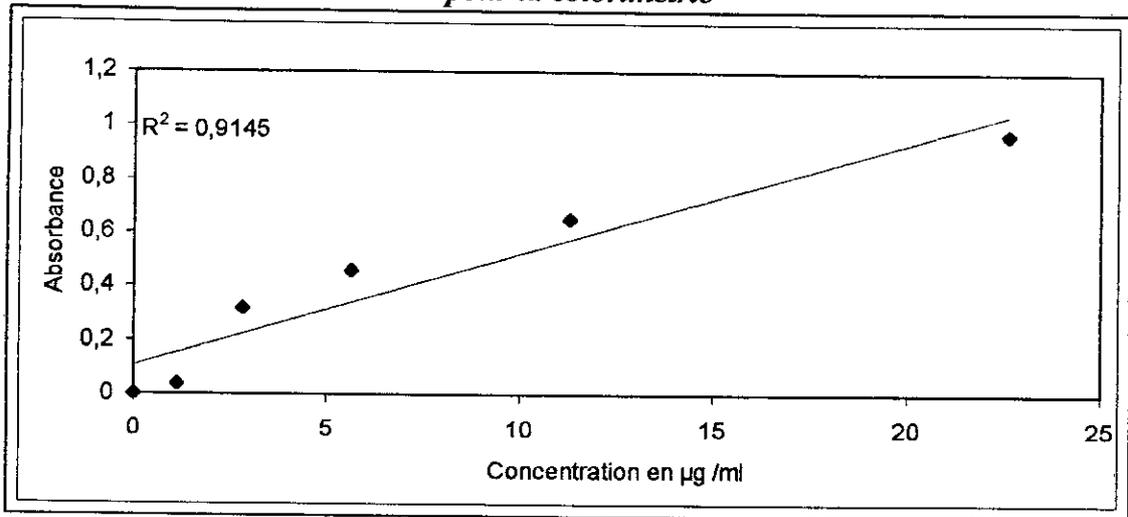
Annexe A9:***Courbes d'étalonnage du stabilisant thermique dans l'éthanol et le chloroforme pour la colorimétrie***

Figure A 9-1 . Courbe d'étalonnage du stabilisant thermique dans le chloroforme

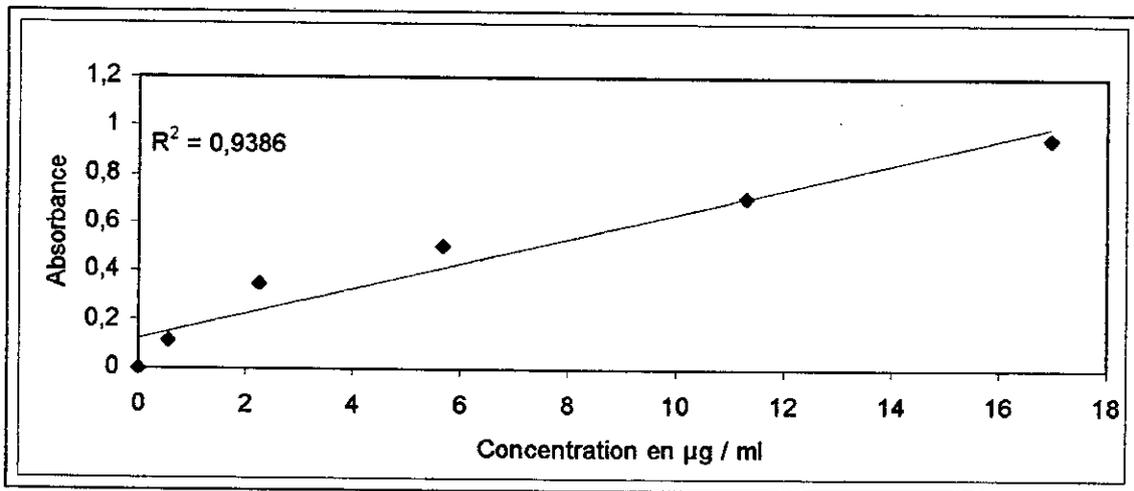


Figure A9-2 . Courbe d'étalonnage du stabilisant thermique dans l'éthanol

Annexe A10 :
Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'acide acétique à 3%.

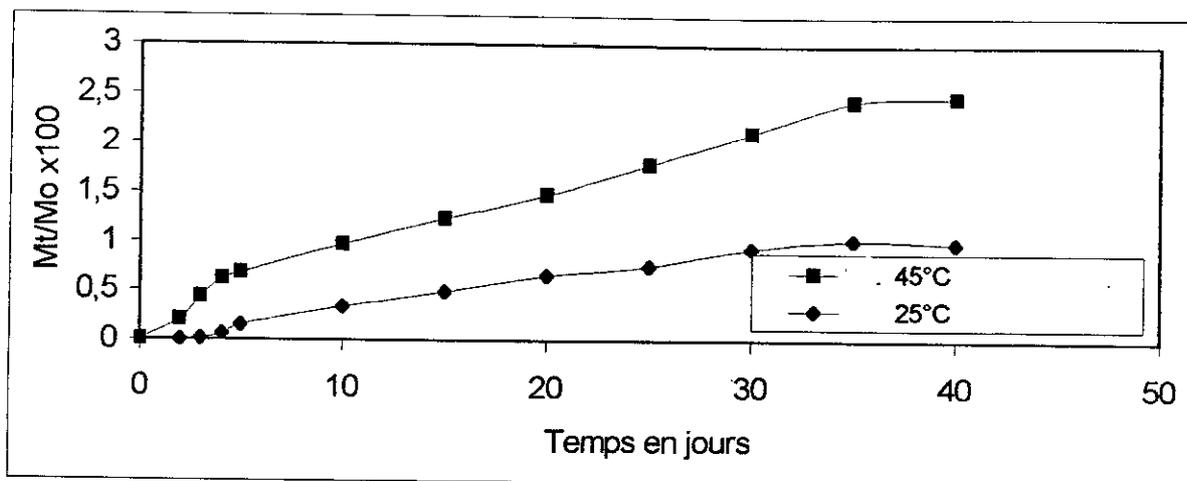


Figure A10-1. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons l'acide acétiques à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F1 sans agitation.

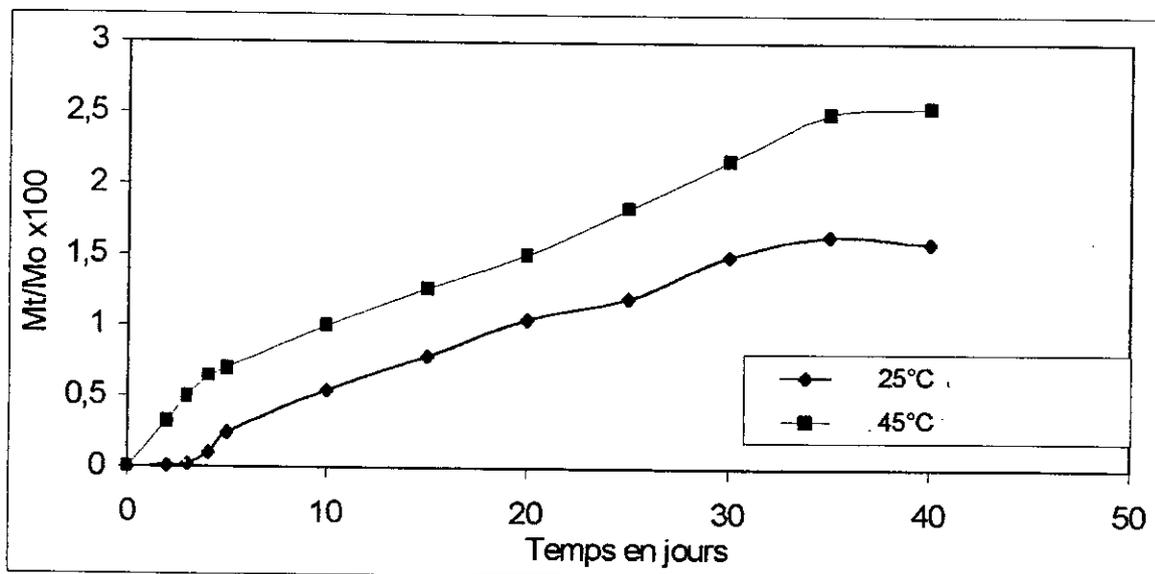


Figure A10-2. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons l'acide acétiques à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F1 sous agitation.

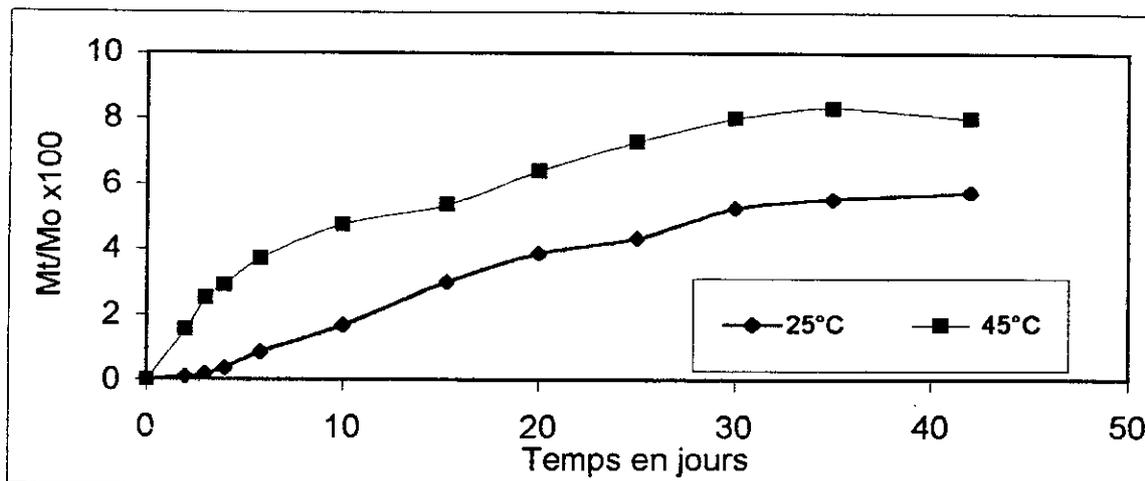


Figure A10-3. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F2 sous agitation.

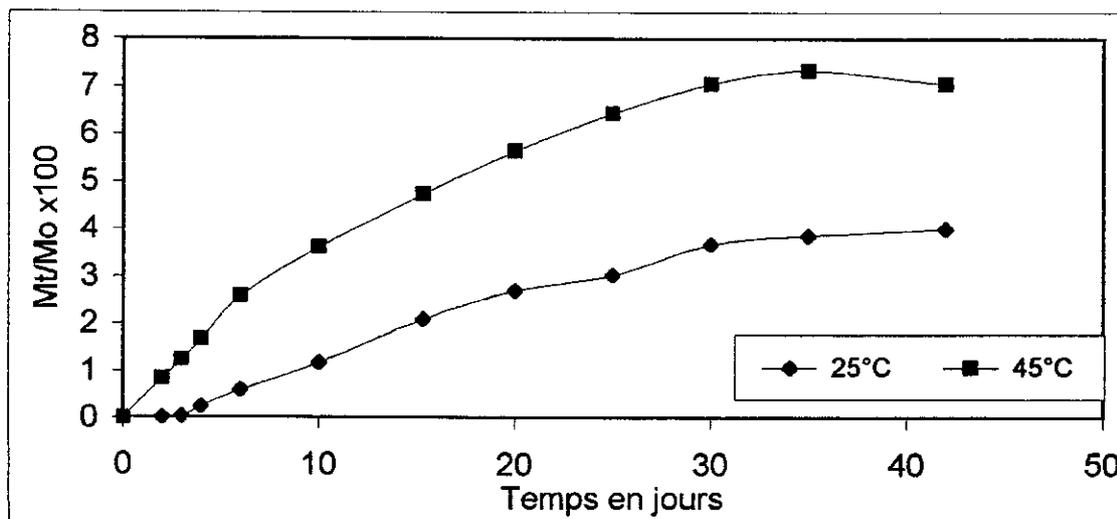


Figure A10-4. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F2 sans agitation.

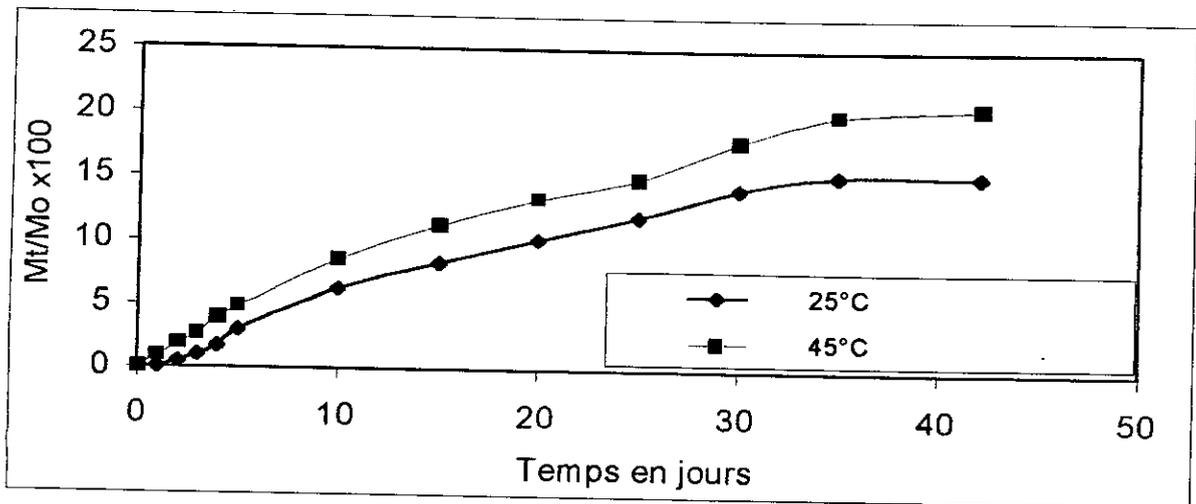


Figure A10-5. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F3 sous agitation.

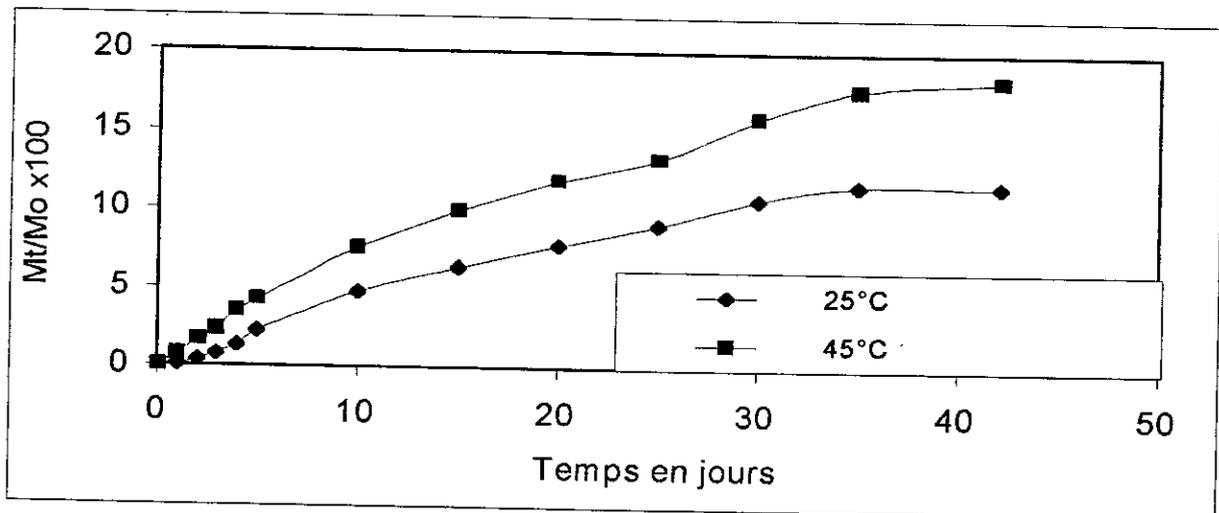


Figure A10-6. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F3 sans agitation.

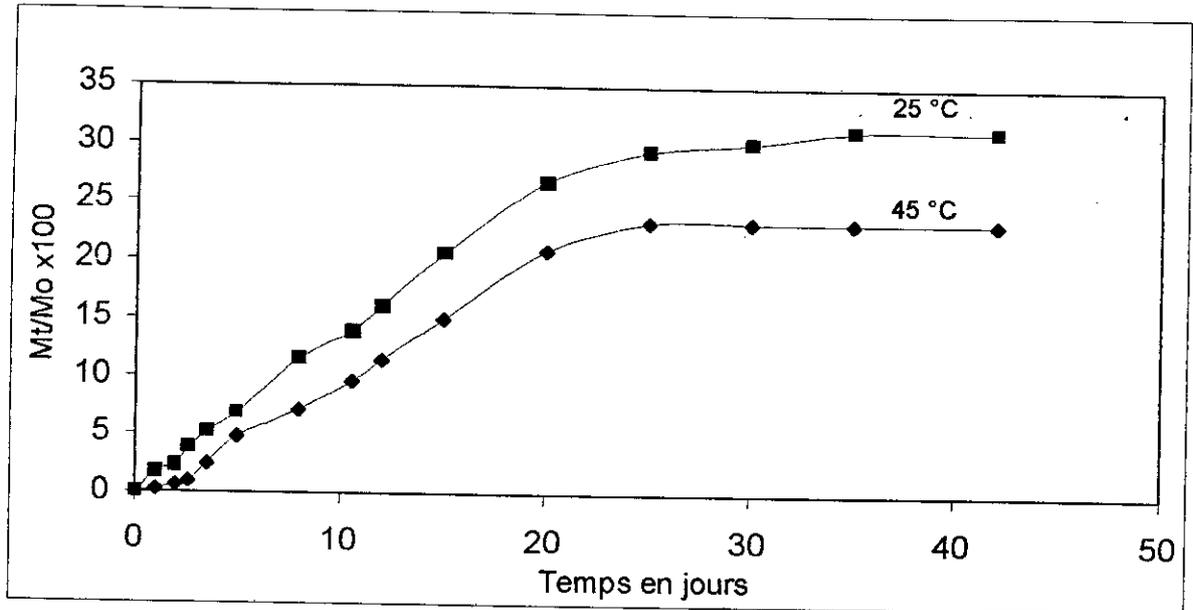


Figure A10-7. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F4 sans agitation.

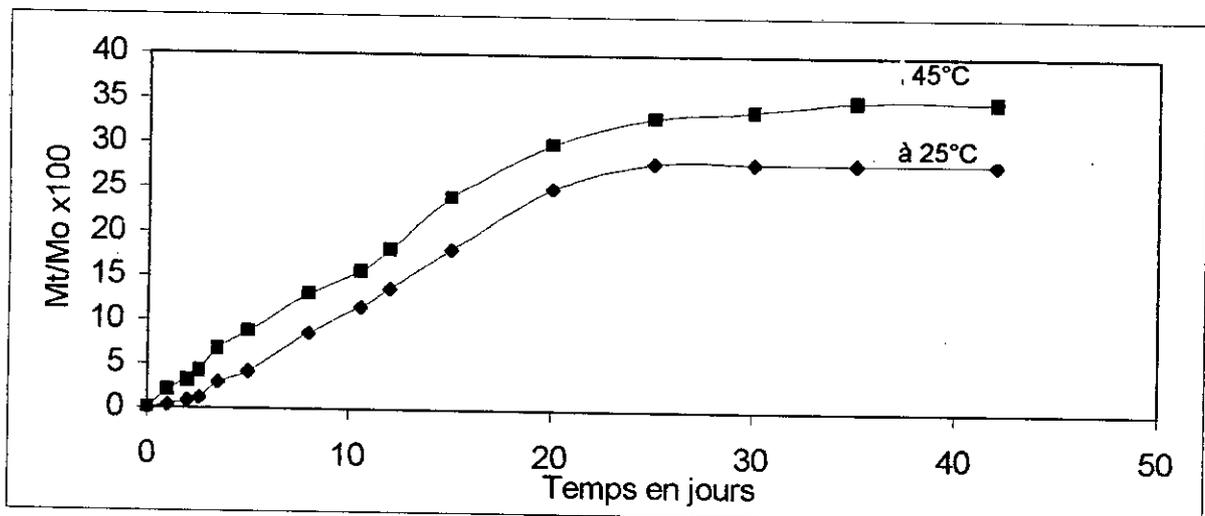


Figure A10-8. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'acide acétique à 3% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F4 sous agitation .

Annexe A11:

Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'éthanol à 15%.

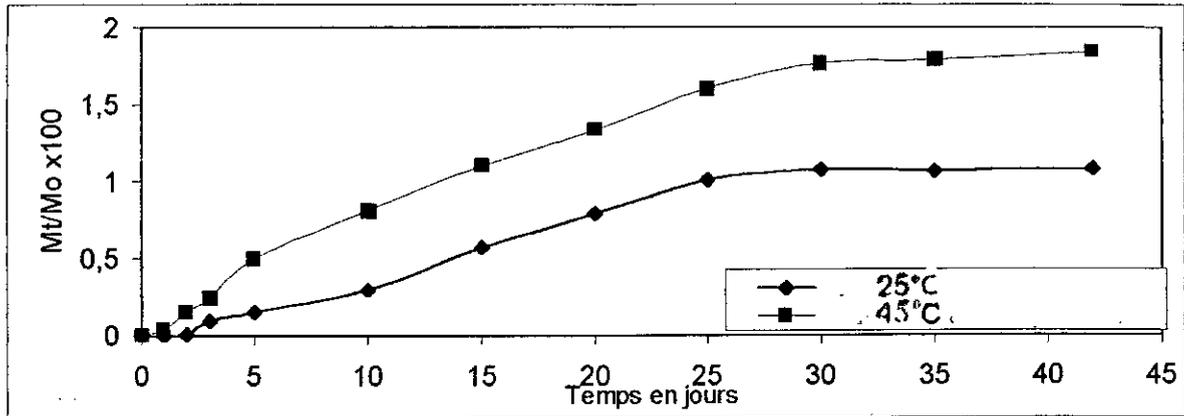


Figure A1-11. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F1 avec agitation .

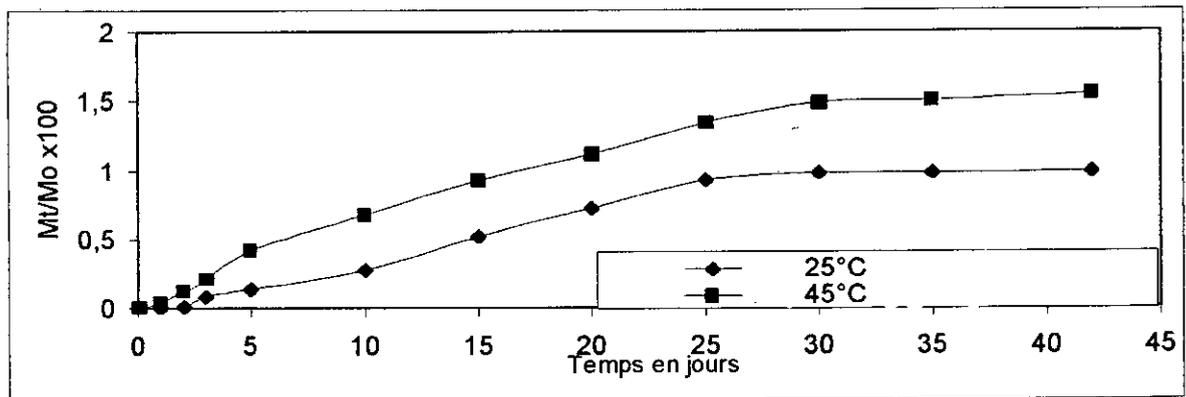


Figure A11-2. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F1 sans agitation .

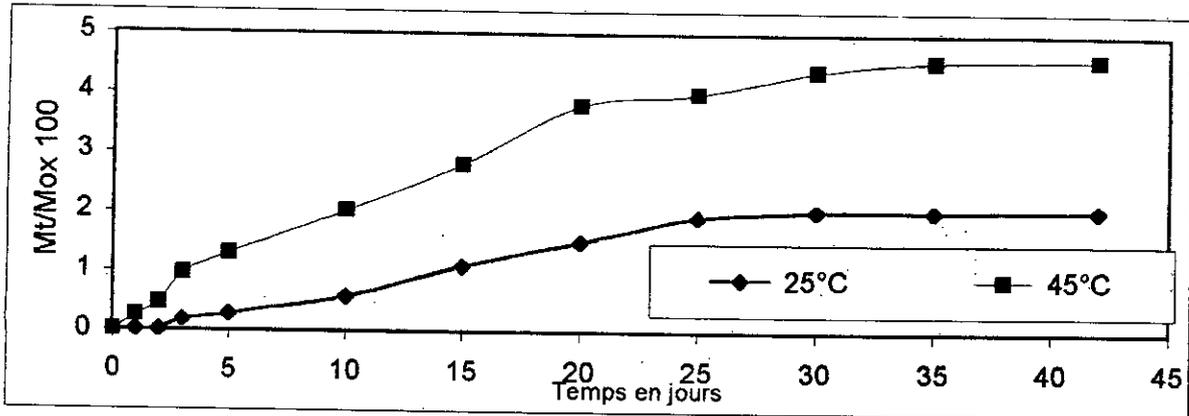


Figure A11-3. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons l'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F2 avec agitation .

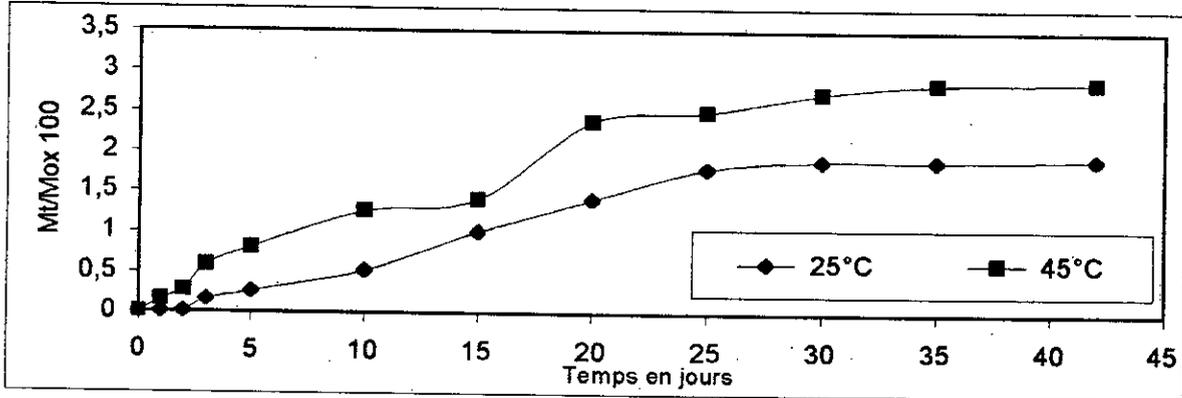


Figure A11-4. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons l'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F2 sans agitation .

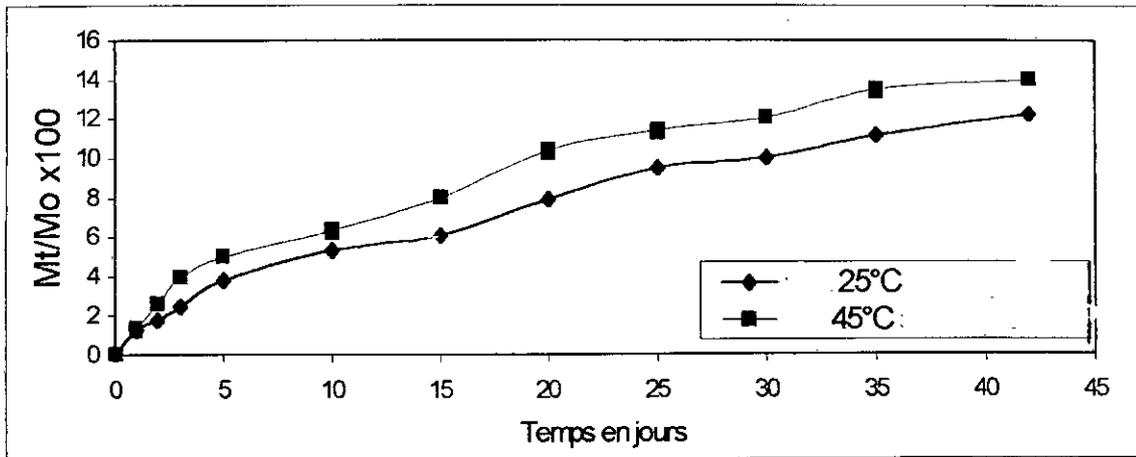


Figure A11-7. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F4 avec agitation .

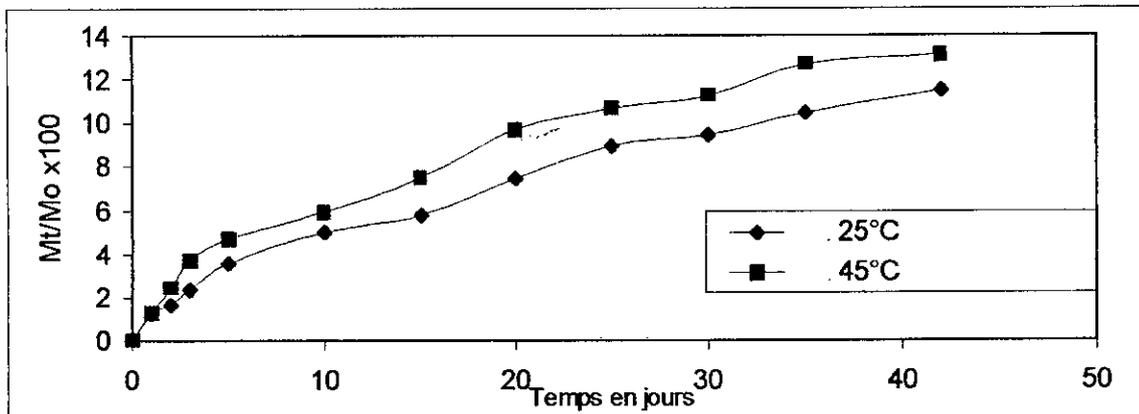


Figure A11-8. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant dans les échantillons d'éthanol à 15% prélevés lors des essais de migration avec la formulation F4 sans agitation .

Annexe A 12

Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'huile de tournesol

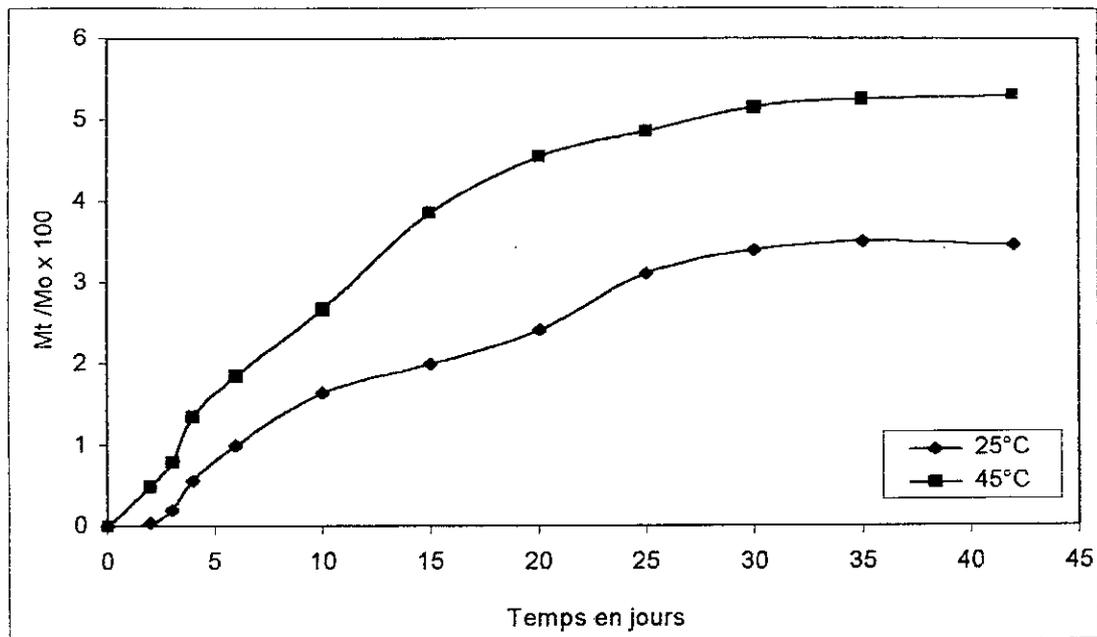


Figure A12-1. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F1 sous agitation .

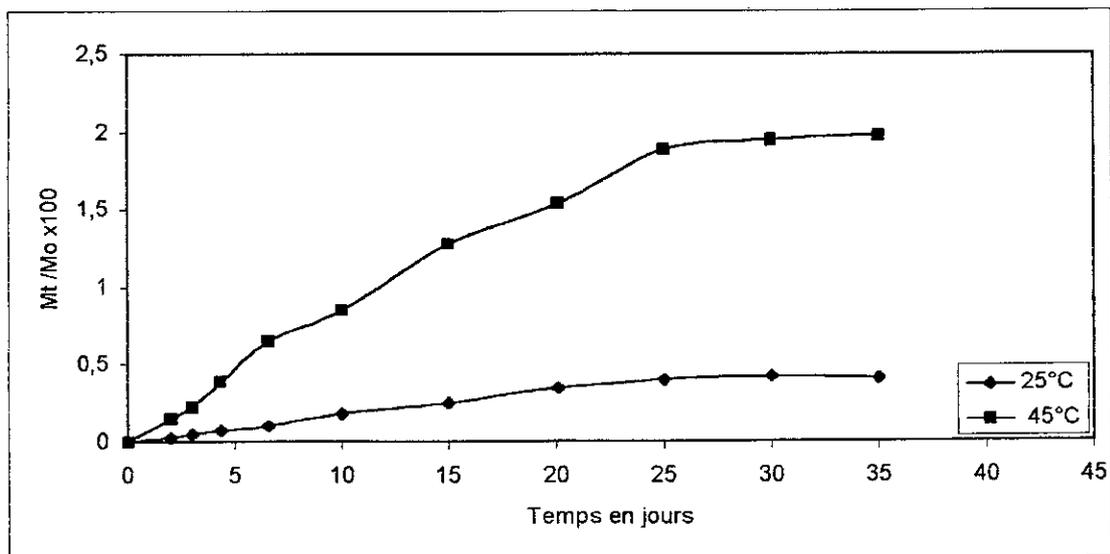


Figure A12-2. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F1 sans agitation .

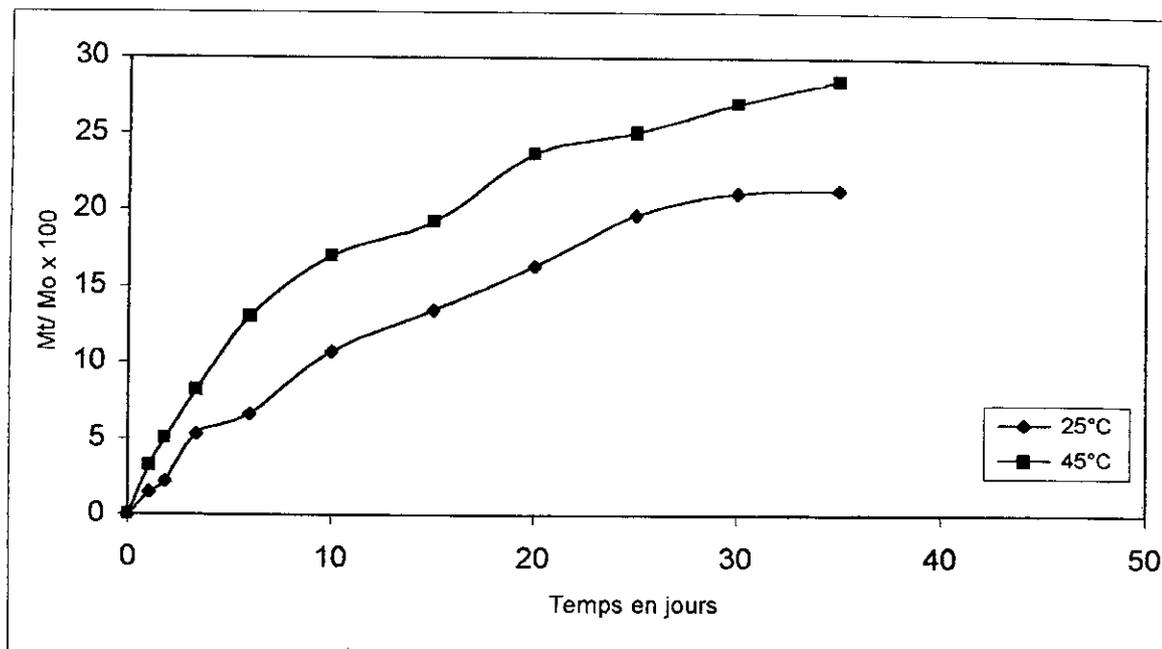


Figure A12-3. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F2 sous agitation.

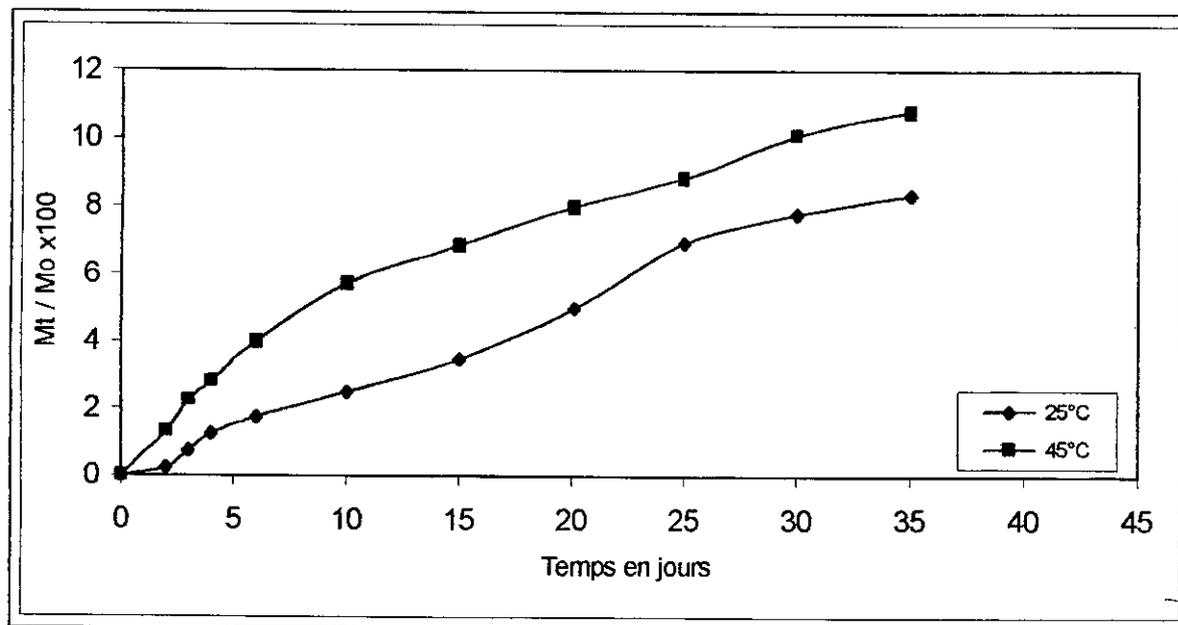


Figure A12-4. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F2 sans agitation.

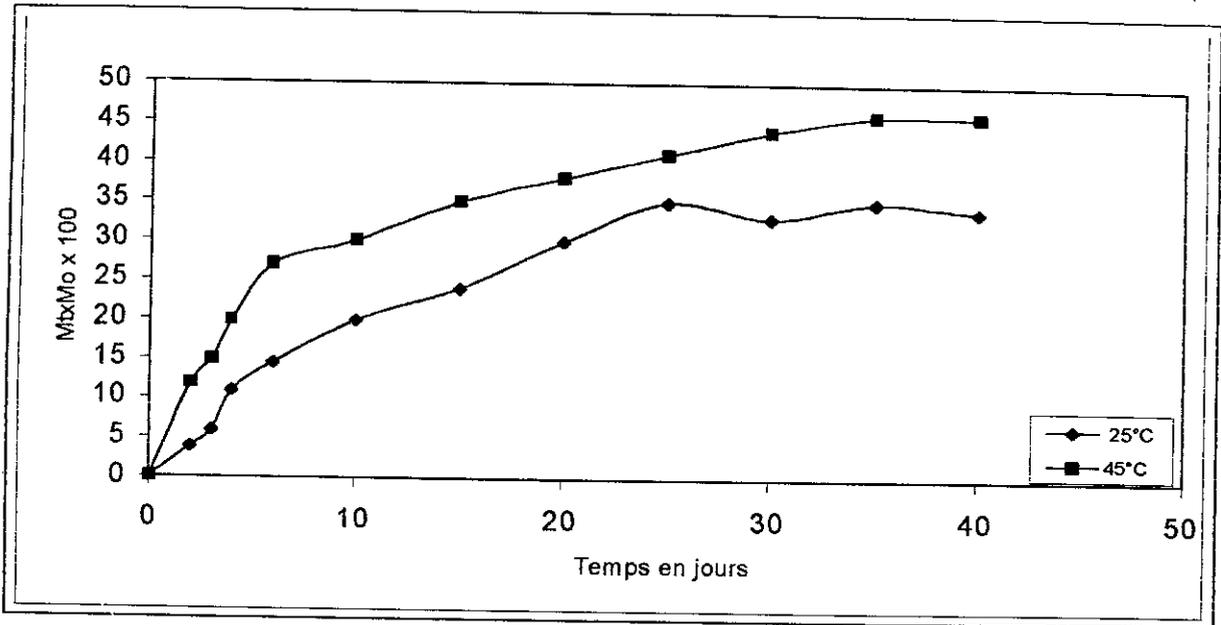


Figure A12-5. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F3 sous agitation

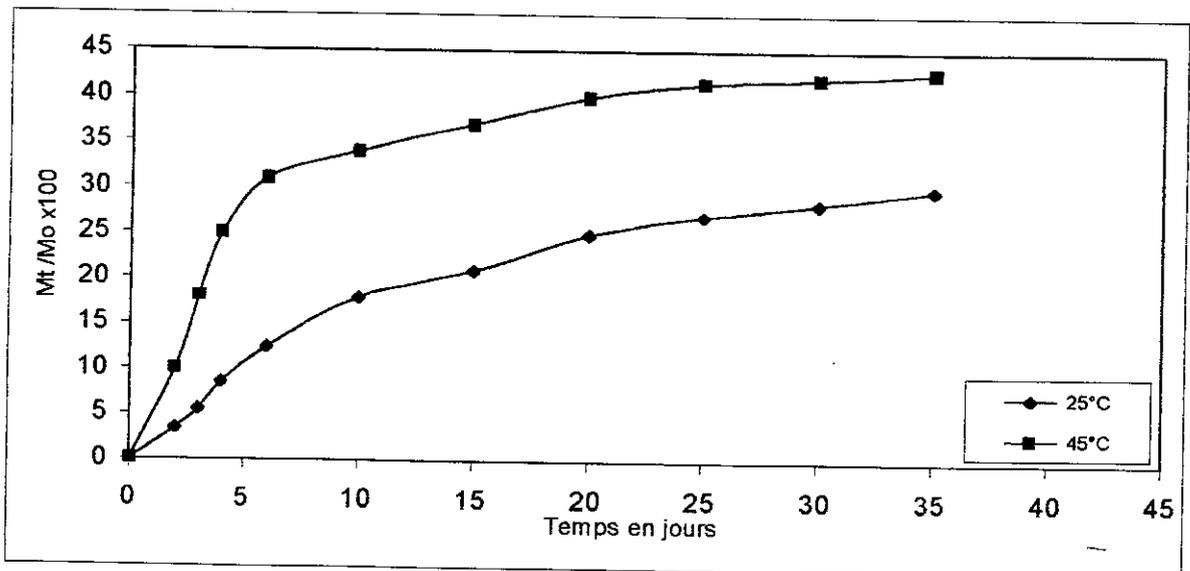


Figure A12-6. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F3 sans agitation

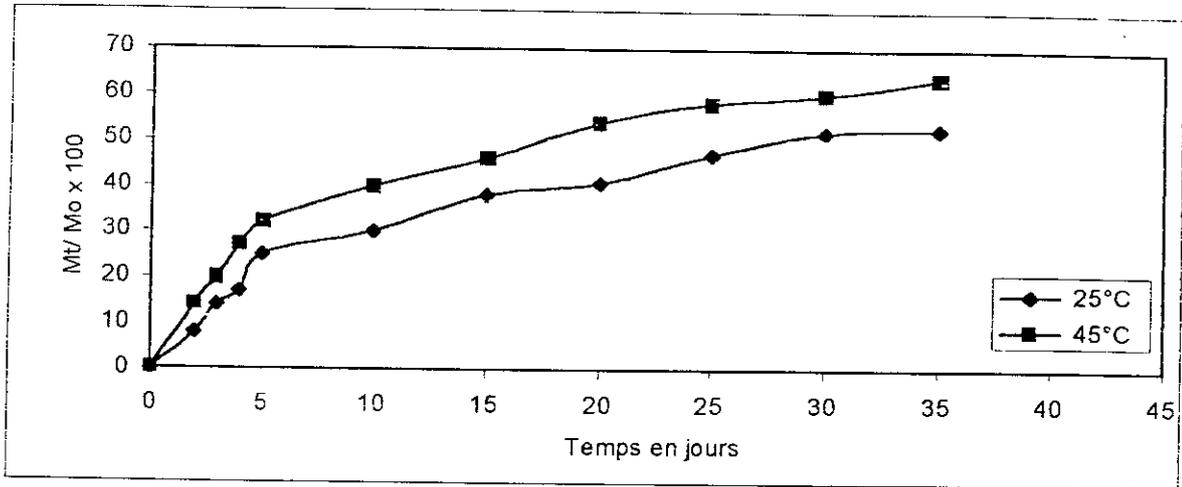


Figure A12-7. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F4 sous agitation

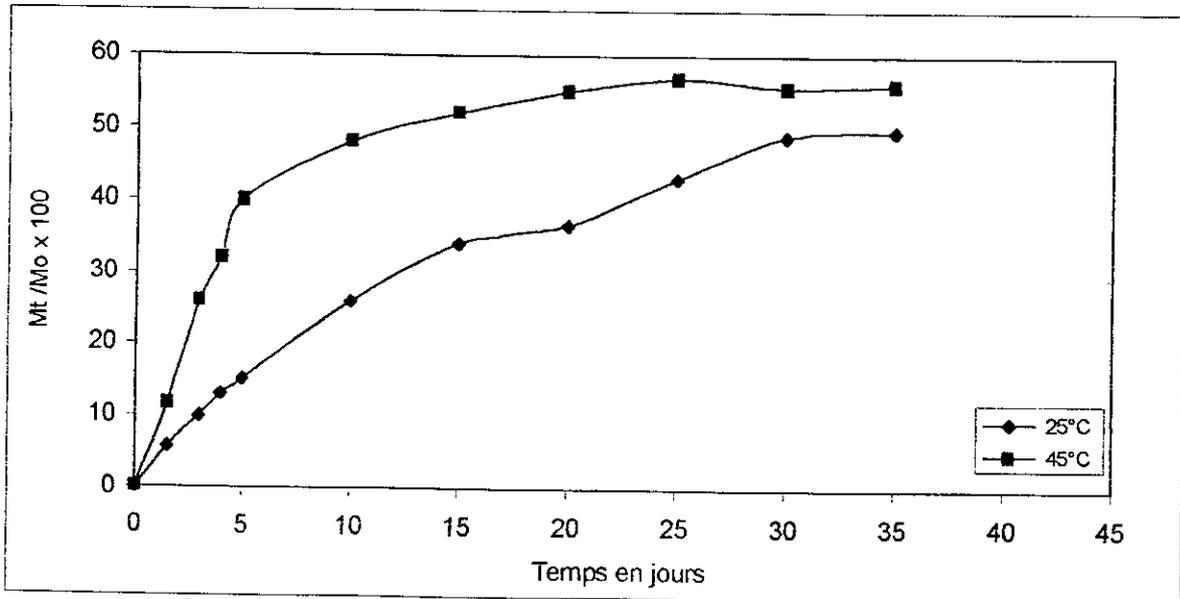


Figure A12-8. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F4 sans agitation

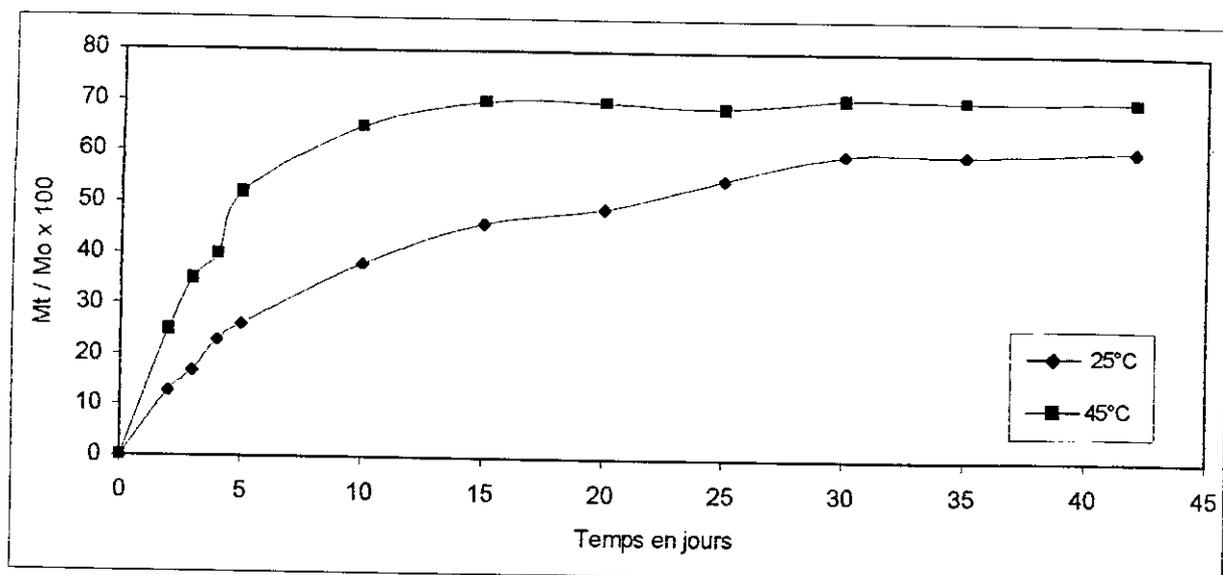


Figure A12-9. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F5 sous agitation

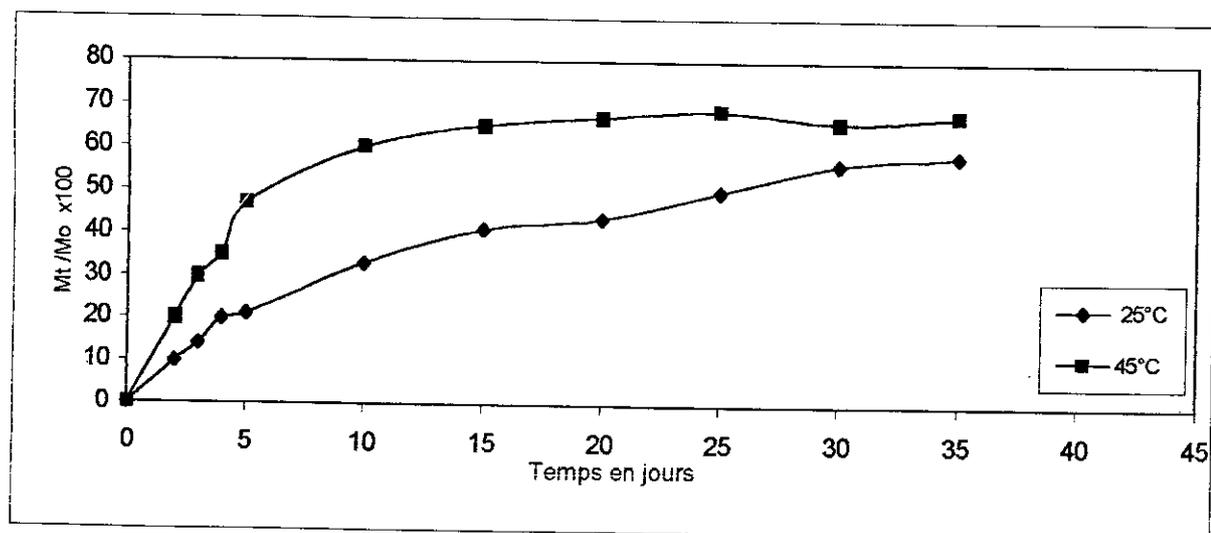
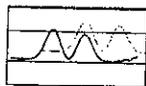


Figure A12-10. Influence de la température sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans les échantillons d'huile de tournesol prélevés lors des essais de migration avec F5 sans agitation

Annexe A13:



Grams / 386 tm version 3.01B

CurveFit Peak: Après itérations, la fonction permet de définir le nombre de pics, d'équations mathématiques et les paramètres (hauteur, largeur, aire) relatifs aux pics actifs constituant la bande initialement sélectionnée. Le nombre de pics actifs tracés est choisi de telle sorte que le coefficient de corrélation R^2 après itérations soit voisin de 1. A titre d'exemple la figure A13-1 et le tableau A13-1 illustrent le traitement d'un spectre par la fonction *Curve Fit*.

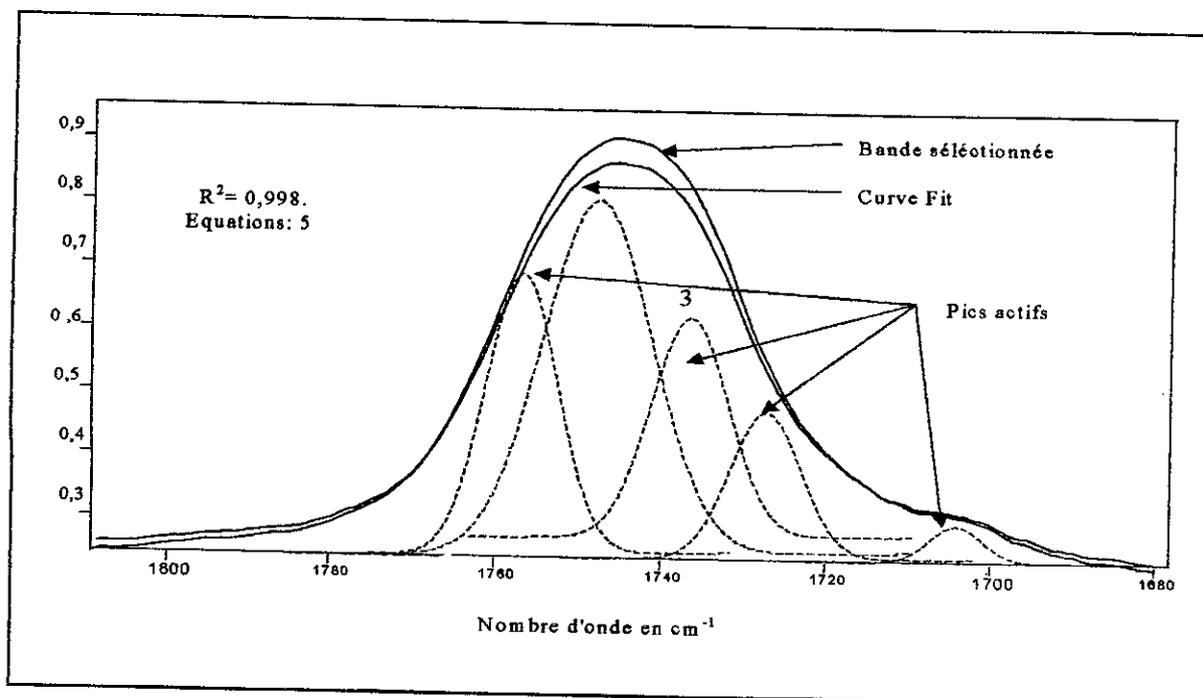


Figure A13-1 . Traitement par *Curve Fit* d'une bande des carboxyles entre 1800-1680 cm^{-1} .

Tableau A13-1 . Valeurs des paramètres après traitement du spectre IRTF par *Curve Fit*

Pic # 3		Type : Gaussienne		Aire = 25,555 cm^2
Valeur	Centre (fréquence en cm^{-1})	Hauteur (Absorbance)	Largeur (mm)	
	1735	0.65	54,35	
Erreur standard	0,05267	0,00168	0,10781	

Deconvolution FSD: permet d'identifier les principales bandes (apparaissant sous forme d'épaulement) enveloppées par une bande sélectionnée dans le spectre initial IRTF. Ainsi, on peut déterminer les positions (fréquences), les hauteurs (absorbances) et les aires de toutes les bandes identifiées (désignées par une flèche). La figure A13-2 illustre le traitement par **Deconvolution FSD** d'un spectre IRTF entre $1200-1100\text{ cm}^{-1}$.

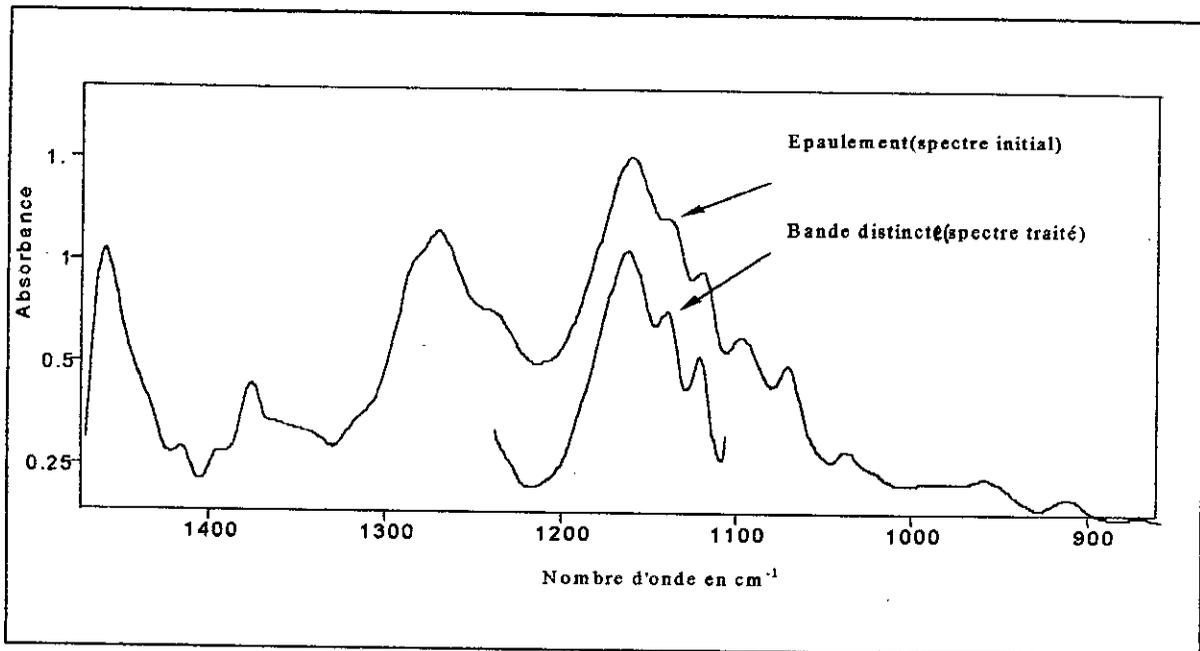


Figure A13-2. Traitement par Deconvolution FSD d'un spectre IRTF entre $1200-1100\text{ cm}^{-1}$.