

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

Département Génie de l'Environnement

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

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Mémoire de Magister**

Présenté par

M<sup>elle</sup> ATEK DALILA

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement de l'ENP

**ETUDE DE LA MIGRATION  
SPECIFIQUE ET DE LA TOXICITE  
DE L'HUILE DE TOURNESOL  
EPOXYDEE**

Soutenu publiquement le  
**Dimanche 15 septembre**  
Devant la commission d'examen :

Président	M <sup>me</sup> D. Harik	Maître de conférences	ENP
Examinatrice	M <sup>elle</sup> Y. Djmai-zoglache	Chargée de cours	ENP
Examinateur	M <sup>re</sup> A. Benouadah	Directeur de recherche	LCI
Examinateur	M <sup>re</sup> A. Bousnadji	Maître de recherche	CACQE
Invitée	M <sup>me</sup> I. Meddad	Chef de laboratoire Pharmacotoxicologie	CRD (SAIDAL)
Promotrice	M <sup>me</sup> N. Belhaneche	Professeur	ENP
Co – promotrice	M <sup>me</sup> A. Hellal	Professeur	ENP

*Promotion 2002*

ENP 10, Avenue Hassen Badi, El – Harrach - ALGER

# Dédicaces

---



A mes parents,  
Humble témoignage pour tout ce que je leur dois.  
A mes frères et sœurs.  
A tous mes ami(es).

Dalila

---

# Remerciements



Ce travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique sous la direction de Madame N. Belhaneche (Professeur) et Madame A. Hellal (Professeur).

Qu'elles trouvent ici le témoignage de ma gratitude pour les conseils avisés qu'elles m'ont prodigué tous le long de cette étude, pour le sérieux, la gentillesse et la patience dont elles ont fait preuve à mon égard.

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

✘ Madame D. Harik, maître de conférences à l'ENP pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

✘ Mademoiselle Y. Djemai. Zoglache, chargée de cours à l'ENP ainsi que messieurs A. Benouadah (directeur du laboratoire central de l'intendance) et A. Bousnadj (directeur du centre algérien de contrôle de qualité et emballages) de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

✘ Madame I. Meddad responsable du laboratoire pharmacotoxicologie du centre de recherche et de développement de SAIDAL qui a accepté notre invitation à participer au jury.

➤ Je tiens tout d'abord à remercier monsieur M.T. Benaniba, chargé de cours à l'université de Sétif, pour avoir synthétisé et mis à ma disposition l'huile de tournesol époxydée ayant aussi servi à réaliser la présente étude.

➤ J'exprime ma vive reconnaissance à monsieur le colonel A. Benouadah directeur du laboratoire central de l'intendance (Beau-lieu) pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et par chromatographie en phase gazeuse (CPG) au sein de son laboratoire et pour ses conseils avisés.

➤ Ma gratitude va également au personnel technique du laboratoire de chimie macromoléculaire et électrochimie corrosion de l'école militaire polytechnique pour l'aide apportée lors des analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par le (SAA) et je cite plus particulièrement mademoiselles Rachida et Nawel ainsi que messieurs : le commandant A. Djenet, les capitaines Safidine, Fouad, Bousnane pour la gentillesse, l'encouragement et l'ambiance qu'ils ont su créer au sein du laboratoire à l'EMP.

# Remerciements



→ Que soient particulièrement remerciés :

- ✘ Monsieur B. Amarouche responsable de la CPG à l'EMP pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et surtout pour son aide et ses conseils.
- ✘ Monsieur le capitaine Belâbed de l'ERMA de Dar El Beida pour son aide.
- ✘ Monsieur Sadaoui médecin de l'ENP pour ses conseils et son encouragement ainsi que M<sup>elle</sup> C.Zeddani de l'université de Blida.

→ J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance au personnel du laboratoire pharmacotoxicologie du centre de recherche et de développement de SAIDAL pour m'avoir accepté au sein de leur laboratoire et pour les moyens mis à ma disposition en particulier madame K. Rouabah (vétérinaire) et Samia du service analytique.

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

Liste des principaux sigles et abréviations  
Liste des tableaux  
Liste des figures

## INTRODUCTION GENERALE

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

**Chapitre I.** - GENERALITES SUR LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES.

I.1. Introduction	01
I.2. L'emballage et l'homme	01
I.3. Les emballages plastiques alimentaires	03
I.4. Les additifs des matières plastiques	04

**Chapitre II.** - INTERACTIONS MATIERES PLASTIQUES / PRODUITS ALIMENTAIRES.

II.1. Introduction	09
II.2. Phénomène de migration	09
II.3. Paramètres influençant la migration des additifs	11
II.4. Principes des tests de migrations et réglementation	12
II.5. Les essais toxicologiques	16
II.5.1. Définition de la toxicologie	16
II.5.2. Principes des études toxicologiques	16
II.5.3. Procédure d'évaluation de la toxicité	17
II.5.4. Exemples d'étude de toxicité de quelques additifs des matières plastiques	20
II.6. Conclusion	21

**Chapitre III.** - THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES LIQUIDES

III.1. Introduction	22
III.2. Théorie de la diffusion dans les liquides	22
III.3. Les lois de la diffusion	23
III.4. Processus de transfert de matière	25
III.5. Diffusion dans une plaque plane	26

**Chapitre IV.** - LE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC)

IV.1. Historique	29
IV.2. Polymérisation ou préparation du PVC	29
IV.3. Mise en œuvre du PVC	30
IV.4. Stabilisants thermiques du PVC	31
IV.5. Propriétés du PVC	33
IV.6. Applications du PVC	34
IV.7. Toxicité du PVC et de son monomère	35
IV.8. Présentation de quelques résultats concernant la migration des additifs du PVC	35

**Chapitre V.** - DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES D'ANALYSE UTILISEES

V.1. Introduction	39
V.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	39
V.3. La spectrométrie d'absorption atomique	40
V.4. La chromatographie en phase gazeuse	42

## METHODOLOGIE EXPERIMENTALE RESULTATS ET DISCUSSION

### Chapitre VI. - PRODUITS UTILISES ET MODES OPERATOIRES

VI.1. Produits utilisés	44
VI.2. Formulation réalisée et préparation	44
VI.3. Modes opératoires des essais de migration	45
VI.4. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration	47
VI.5. Mode opératoire de détermination de la toxicité aiguë de l'HTE	51
VI.5.1. Produits et matériel utilisés	51
VI.5.2. Réactifs biologiques	51
VI.5.3. Mode opératoire	51

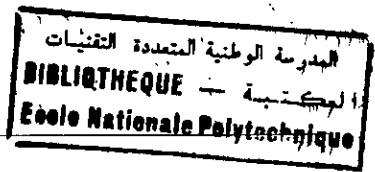
### Chapitre VII. - ETUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA VARIATION DE LA MASSE ET LA SPECTROMETRIE D'BSORPTION ATOMIQUE A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE

VII.1. Etude préliminaire des interactions basée sur la variation de masse	52
VII.1.1. Introduction	52
VII.1.2. Essais de migration à 40°C pendant 12 jours	52
VII.1.3. Essais de migration à 70°C pendant 2 heures	53
VII.2. Etude préliminaire des interactions basée sur la spectrométrie d'absorption atomique (SAA)	54
VII.2.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés	54
VII.2.2. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs dans l'huile de tournesol et l'éthanol après les essais de migration à 40°C pendant 12 jours	55
VII.2.3. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs dans l'huile de tournesol et l'éthanol après les essais de migration à 70°C pendant 2 heures	59
VII.3. Conclusion	60

### Chapitre VIII. - APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE

VIII.1. Caractérisation des produits utilisés	61
VIII.2. Etude du phénomène de migration dans les milieux simulateurs liquides	69
VIII.2.1. Etude du phénomène de migration spécifique dans l'huile de tournesol	69
VIII.2.1.1. Etude du phénomène de migration spécifique de l'HTE dans l'huile de tournesol lors des essais à 40°C pendant 12 jours	69
VIII.2.1.2. Etude du phénomène de migration spécifique de l'HTE dans l'huile de tournesol lors des essais à 70°C pendant 2heures	86
VIII.2.1.3. Etude qualitative des interactions entre l'HTE et l'HTB	88
VIII.2.1.4. Etude du phénomène de migration spécifique de l'acide stéarique dans l'huile de tournesol	97
VIII.2.1.5. Etude du phénomène de migration spécifique du stéarate de zinc dans l'huile de tournesol	97

## SOMMAIRE



VIII.2.1.6. Etude du phénomène de migration spécifique du stéarate de calcium dans l'huile de tournesol	98
VIII.2.2. Etude du phénomène de migration spécifique dans l'éthanol aqueux	99
VIII.3. Etude du phénomène de migration à partir des films de PVC	100
VIII.3.1. Identification des additifs à partir des films de PVC	100
VIII.3.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C pendant 12 jours	101
VIII.3.3. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 40°C pendant 12 jours	105
VIII.4. Conclusion	107

### **Chapitre IX. - APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A L'ETUDE DE LA MIGRATION SPECIFIQUE**

IX.1. Introduction	108
IX.2. Profil d'acide gras de l'huile de tournesol brute	108
IX.3. Profil d'acide gras de l'huile de tournesol époxydée	109
IX.4. Etude du phénomène de migration de l'HTE dans l'huile de tournesol à 40°C pendant 12 jours	110
IX.5. Etude du phénomène de migration de l'HTE dans l'huile de tournesol à 70°C pendant 2 heures	110
IX.6. Conclusion	112

### **Chapitre X. ETUDE TOXICOLOGIQUE DE L'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE**

X. Etude toxicologique de l'huile de tournesol époxydée	113
X.1. Détermination de la DL <sub>50</sub>	113
X.2. Conclusion	116

### CONCLUSION GENERALE

Références bibliographiques

Annexes

Liste des principaux  
SIGLES ET ABBREVIATION

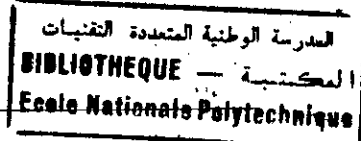


à l'exception des unités de mesure

- A : Aliment.  
BF3 : Trifluore de bore.  
C : La concentration de la substance dans la matière.  
CEE : La communauté économique européenne.  
 $C_{P_{i,\infty}}$ ,  $C_{A_{i,\infty}}$  : La concentration de l'additif dans le polymère et l'aliment à l'équilibre respectivement.  
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.  
CRD : Centre de Recherche et de Développement.  
CVM : Monochlorure de vinyle.  
D : Coefficient de diffusion de la substance considérée.  
DA50 : Dose Active 50.  
DEHP : di-(éthyl-2-hexyl) phtalate.  
DHC : Désydrochloruration.  
 $DL_{50}$  : Dose Létale 50.  
ENCG : Entreprise Nationale des Corps Gras.  
ENIP : Entreprise Nationale de l'Industrie Pétrochimie.  
FAO : Food and Agriculture Organization.  
HCl: Acide chlorhydrique.  
HTB: Huile de tournesol brute.  
HTE: Huile de tournesol époxydée.  
(i) : Additif.  
I: Faisceau transmis.  
 $I_0$ : Faisceau incident.  
ICH: International conference on harmonization.  
IRTF: Infrarouge à Transformée de Fourier.  
J : Flux de matière.  
JOCE : Journal Officiel de la Communauté Européenne.  
K : Coefficient de partition.  
 $K_{P/A}$  : Coefficient de partition de l'additif (i) entre le polymère et l'aliment.  
 $K^*$  : Coefficient de proportionnalité.  
KBr : Bromure de potassium.  
L : Chemin parcouru par le faisceau.  
MEHP : mono-(2-éthyl hexyl) phtalate.  
 $N_N$  : Nombre d'atomes dans un état excité.  
 $N_{mol}$  : Nombre d'atomes combinés sous forme moléculaire.  
 $N_{ion}$  : Nombre d'ion de l'analyte.  
 $N_0$  : Autre espèce pouvant exister dans la flamme ( $N_0 = \alpha N$ ).  
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique.  
(P) : Polymère.  
PE : Polyéthylène.  
PEBD : Polyéthylène à basse densité.  
PEGE : Polyéthylène Glycol.  
PEHD : Polyéthylène à haute densité.  
PP : Polypropylène.  
PVC : Polychlorure de vinyle.  
PVDC : Polyvinyldène chloré.  
PS : Polystyrène.  
SAA : Spectrométrie d'Absorption Atomique.  
THF : Tétrahydrofurane.  
USA : United State of America.  
UV: Ultraviolet.  
 $\alpha$  : Coefficient de proportionnalité dépendant de la température.



LISTE DES TABLEAUX



<u>Tableau I.1</u> - L'emballage optimum – avantages et inconvénients _____	02
<u>Tableau I.2</u> - Statistiques sur l'estimation des pertes _____	02
<u>Tableau I.3</u> - Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage _____	05
<u>Tableau I.4</u> - Quelques stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires _____	07
<u>Tableau I.5</u> - Principaux adjuvants et additifs _____	08
<u>Tableau II.1</u> - Etudes toxicologiques conseillées pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE _____	13
<u>Tableau II.2</u> - Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration _____	14
<u>Tableau II.3</u> - Schéma des essais de cession pour les matières plastiques _____	15
<u>Tableau II.4</u> - Schéma de la réglementation européenne sur les matières plastiques _____	15
<u>Tableau II.5</u> - DL <sub>50</sub> du DEHP pour diverses espèces étudiées sur une seule dose _____	20
<u>Tableau II.6</u> - Toxicité comparée du DEHP et du MEHP _____	21
<u>Tableau IV.1</u> - Caractérisation du PVC par l'indice de viscosité _____	33
<u>Tableau IV.2</u> - Détermination de l'étain dans le simulant par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme _____	35
<u>Tableau IV.3</u> - Comparaison des taux de migration du stabilisant obtenus par trois techniques d'analyse _____	36
<u>Tableau IV.4</u> - Les résultats de la migration de DEHA dans le fromage _____	37
<u>Tableau IV.5</u> - Teneur en métaux lourds dans les deux lubrifiants cités (interne, externe) ainsi que dans les échantillons d'huile de tournesol en fonction du temps de contact en jours _____	38
<u>Tableau VI.1</u> - Produits utilisés _____	44
<u>Tableau VI.2</u> - Composition de la formulation réalisée. Les teneurs sont exprimées pour 100g de PVC _____	45
<u>Tableau VI.3</u> - Gamme de concentrations des solutions étalons _____	48
<u>Tableau VII.1</u> - Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment (Essais à 70°C pendant 2 heures) _____	53
<u>Tableau VII.2</u> - Teneurs en métaux des additifs de l'huile de tournesol brute et de l'éthanol _____	55
<u>Tableau VII.3</u> - Eléments détectés dans les échantillons d'huile de tournesol _____	56
<u>Tableau VII.4</u> - Eléments détectés dans les échantillons d'éthanol à 15% _____	58
<u>Tableau VII.5</u> - Eléments détectés dans les échantillons de l'huile de tournesol ainsi que de l'éthanol à 15% (Essai à 70°C pendant 2heures) _____	59
<u>Tableau VIII.1</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul _____	61
<u>Tableau VIII.2</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc _____	62
<u>Tableau VIII.3</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium _____	63
<u>Tableau VIII.4</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique _____	64
<u>Tableau VIII.5</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée _____	66
<u>Tableau VIII.6</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol brute utilisée _____	67
<u>Tableau VIII.7</u> - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol _____	68
<u>Tableau VIII.8</u> – Bandes des additifs présents distinctes dans le spectre du film de PVC _____	101
<u>Tableau X.1</u> - Résultats de l'administration de l'HTE _____	114
<u>Tableau X.2</u> - Variation du poids des animaux après administration de l'HTE _____	115
<u>Tableau A.2</u> - Valeurs des paramètres après traitement du spectre IRTF par curve fit _____	annexe.2

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1 - % de pertes en denrées alimentaires par rapport à la production locale en Egypte pour la période 1986/1987	2
Figure II.1 - Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC	10
Figure II.2 - Migration spécifique et migration globale	11
Figure II.3 - Exemple de relation dose – réponse	17
Figure II.4 - Exemple de relation dose – effet (échelle logarithmique)	18
Figure II.5 - Exemple de relation dose – mortalité (échelle logarithmique)	19
Figure III.1 - Pénétration d'un polluant au travers de la barrière fonctionnelle	22
Figure III.2 - Diffusion en régime transitoire	24
Figure III.3 - Schéma d'une plaque plane d'épaisseur $L_x$ avec une concentration Constantes sue les faces	27
Figure III.4 - Plaque plane d'épaisseur $L_x$ avec une concentration initiale uniforme et des concentrations égales au niveau des deux faces	28
Figure IV.1 - Réaction de déshydrochloruration du PVC	31
Figure IV.2 - Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de migration de DEHP à 45°C avec agitation	38
Figure V.1 - Interféromètre de Michelson	40
Figure V.2 - Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à double faisceau	42
Figure V.3 - Parties constitutives d'un chromatographe	43
Figure VI.1 - Moule utilisé pour la découpe des pastilles	45
Figure VI.2 - L'installation expérimentale des essais de migration spécifique	46
Figure VI.3 - Schéma représentatif de la cellule de migration	47
Figure VII.1 - Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de la masse des éprouvettes.	53
Figure VII.2 - Variation de la concentration des métaux des échantillons d'huiles prélevés en fonction du temps de contact à 40°C	56
Figure VIII.1 - Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC).	61
Figure VIII.2 - Spectre infrarouge du stéarate de zinc	62
Figure VIII.3 - Spectre infrarouge du stéarate de calcium	63
Figure VIII.4 - Spectre infrarouge de l'acide stéarique	64
Figure VIII.5 - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE)	65
Figure VIII.6 - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB)	67
Figure VIII.7 - Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %	68
Figure VIII.8 - Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C	69
Figure VIII.9 - Zoom de la figure VIII.8 entre 500 – 450 $cm^{-1}$	70
Figure VIII.10 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 445-500 $cm^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e)	71
Figure VIII.11 - Zoom de la figure VIII.8 entre 800 – 700 $cm^{-1}$	73
Figure VIII.12 - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 640-800 $cm^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e)	74
Figure VIII.13 - Zoom de la figure VIII.8 entre 1280 – 1200 $cm^{-1}$	75
Figure VIII.14 - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1210 - 1260 $cm^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b) et 12J (c).	76

Figure VIII.15 - Zoom de la figure VIII.8 entre 1400 – 1350 $\text{cm}^{-1}$	77
Figure VIII.16 - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1350 - 1410 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e)	78
Figure VIII.17 - Zoom de la figure VIII.8 entre 1780 – 1700 $\text{cm}^{-1}$	79
Figure VIII.18 - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1700-1780 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés à différents temps de contact en jours (J) à 40°C : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e)	80
Figure VIII.19 - Zoom de la figure VIII.8 entre 3050 – 2800 $\text{cm}^{-1}$	82
Figure VIII.20 - Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 2800 - 2880 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés à différents temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e)	83
Figure VIII.21 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 2900-2940 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés à différents temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e)	84
Figure VIII.22 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 2940-2980 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huiles prélevés à différents temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c) et 12J (d)	85
Figure VIII.23 - Spectres globaux du stabilisant thermique (HTE), de l'HTB (0h) et de l'échantillon d'huile prélevé au bout de 2 heures de contact à 70°C	86
Figure VIII.24 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1780 – 1700 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a) de l'HTB (b) et de l'échantillon d'huile prélevé au bout de 2h de contact (c) à 70°C	87
Figure VIII.25 - Spectres de l'HTE de l'HTB et des solutions de différentes concentrations de l'HTE dans l'HTB (0,0553, 0,1382, 0,2767 et 0,553 mg/ml) dans la zone comprise entre 400-2000 $\text{cm}^{-1}$	89
Figure VIII.26 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 800 – 640 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,553 mg/ml (c), 0,1382 mg/ml (d), 0,2767 mg/ml (e) et 0,553 mg/ml (f).	90
Figure VIII.27 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1400 – 1350 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,553 mg/ml (c), 0,1382 mg/ml (d), 0,2767 mg/ml (e) et 0,553 mg/ml (f)	92
Figure VIII.28 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1475 – 1450 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,553 mg/ml (c), 0,1382 mg/ml (d), 0,2767 mg/ml (e) et 0,553 mg/ml (f).	93
Figure VIII.29 - Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1780 – 1700 $\text{cm}^{-1}$ des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,553 mg/ml (c), 0,1382 mg/ml (d), 0,2767 mg/ml (e) et 0,553 mg/ml (f).	95
Figure VIII.30 - Spectres de l'HTE et de l'HTB et des solutions de différentes concentrations de l'HTE dans l'HTB (0,0553, 0,1382, 0,2767 et 0,553 mg/ml) dans la zone comprise entre 2000 - 4000 $\text{cm}^{-1}$	96
Figure VIII.31 - Spectres infrarouges globaux de l'acide stéarique et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C.	97
Figure VIII.32 - Spectres infrarouges globaux du stéarate de zinc et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C	98
Figure VIII.33 - Spectres infrarouges globaux du stéarate de calcium et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C	99

LISTE DES FIGURES

Figure VIII.34 - Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique et des échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C	100
Figure VIII.35 - Spectres infrarouges des films du PVC seul (a) et du PVC avec tous les additifs (b)	101
Figure VIII.36 - Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique (HTE) et des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différents temps de contact en jours (J).	102
Figure VIII.37 - Zoom de la figure VIII.36 entre 1020 – 1140 cm <sup>-1</sup> .	103
Figure VIII.38 - Zoom de la figure VIII.36 entre 1600 – 2000 cm <sup>-1</sup>	103
Figure VIII.39 - Variation du rapport $A_{1740} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol	104
Figure VIII.40 - Variation du rapport $A_{1577} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol	104
Figure VIII.41 - Variation du rapport $A_{1577} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol	104
Figure VIII.42 - Variation du rapport $A_{1641} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol	104
Figure VIII.43 - Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique (HTE) et des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 15% pendant différents temps de contact en jours (J)	105
Figure VIII.44 - Variation du rapport $A_{1740} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'éthanol aqueux à 15%	106
Figure VIII.45 - Variation du rapport $A_{1577} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'éthanol aqueux à 15%	106
Figure VIII.46 - Variation du rapport $A_{1540} / A_{1432}$ en fonction du temps de contact avec l'éthanol aqueux à 15%	106
Figure IX.1 - Chromatogramme des acides gras de l'échantillon de l'huile de tournesol brute (HTB)	108
Figure IX.2 - Chromatogramme des acides gras de l'échantillon du stabilisant thermique (HTE)	109
Figure IX.3 - Chromatogramme des acides gras de l'échantillon du 1 <sup>er</sup> J (a), 3 <sup>ème</sup> J (b), 6 <sup>ème</sup> J (c) et du 12 <sup>ème</sup> J (d) de contact à 40°C	110
Figure IX.4 - Chromatogramme des acides gras de l'échantillon du 0 h (a) 2 h (b) de contact à 70°C	112
Figure A.1 - Courbes d'étalonnage du Mg(a), Fe (b), Ca (c), Na (d), Cd (e), Cr (f), Pb (g), Zn (h), Ni (i) et Cu (j)	annexe 1
Figure A.2 - Traitement par curve fit d'une bande des carbonyles entre 1620 – 1800 cm <sup>-1</sup>	annexe 2

# INTRODUCTION



**GENERALE**

**D**epuis le début des temps, l'homme a eu des besoins de transport, d'entreposage et de moyens pour contrôler la détérioration des aliments (i.e. utilisation du froid, du sel, du séchage et des fermentations), sa survie en dépendait ! Avec les siècles, le savoir-faire et la connaissance des problèmes de dégradation et des techniques de conservation des aliments se sont développés. Le concept de qualité a alors été introduit en se basant sur des critères chimiques, physiques, organoleptiques, toxicologiques, etc. Ces critères se doivent d'être représentatifs du produit, faciles à reconnaître et bien acceptés par tous. Donc cette qualité intrinsèque du produit est un paramètre vital à conserver car l'aliment est complexe de par sa composition et ses mécanismes de dégradation.

Au cours des cinquante dernières années, l'emballage des produits alimentaires a connu un développement lié à de profondes mutations tant technologiques que socio-économiques.

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

L'évolution des modes de vie a créé de nouveaux besoins vis-à-vis de l'emballage des produits alimentaires et entraîné l'émergence de nouveaux modes de distribution [1].

Un des rôles essentiels de l'emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection du produit contenu. Cependant si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les aliments, s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit lui-même inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle [2].

La grande majorité des plastiques d'emballages est fabriquée à partir d'un nombre réduit de monomères. Cinq polymères représentent à eux seuls 90% du marché : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le

polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène téréphtalate (PET). Par contre les adjuvants se comptent par milliers.

Toutes ces matières plastiques contiennent nécessairement un ou plusieurs additifs qui permettent d'obtenir la stabilité et les propriétés physiques nécessaires lors de la transformation de la matière première en produit fini ainsi que la stabilité à long terme de l'emballage ou de l'article technique qui pourrait entrer en contact avec les aliments [3].

Ainsi, la grande diversité des formulations de polymères pose le problème du contact alimentaire et peut provoquer un défaut de trois façons [4] :

- ✦ Par soustraction d'arômes, quand il y a sorption des arômes par le polymère.
- ✦ Par réactions chimiques des composés de l'emballage avec les éléments de l'aliment, produisant ainsi des saveurs étrangères.
- ✦ Par addition ou migration de composés relargués par le polymère vers l'aliment.

Dans le cas de ce type d'applications, la réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur.

Pratiquement, cela suppose [5] :

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

Par ailleurs, la réglementation envisage deux notions [6] :

- ✦ 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, visent à identifier et à estimer quantitativement chaque élément migrant.

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

Notre travail s'inscrit justement dans l'optique de mettre en évidence la migration spécifique et la toxicologie de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Cette dernière a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (PNR) qui s'intitule : « Epoxydation de l'huile de tournesol et applications » [7]. Son principal objectif est l'obtention d'un additif (stabilisant thermique) non toxique destiné à l'industrie des matières plastiques et pouvant entrer en contact avec des denrées alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques,...

Des études préliminaires [8-10] ont permis de mettre en évidence les propriétés de l'HTE en tant que stabilisant thermique du polychlorure de vinyle (PVC). L'étude de son alimentarité est abordée dans ce mémoire qui s'articule autour de deux aspects :

- Mise en évidence et quantification de la migration spécifique éventuelle de l'HTE.
- Etude toxicologique de l'HTE.

Pour cela, des essais de migration spécifique ont été, d'abord, effectués dans deux milieux simulateurs d'aliments qui sont l'huile de tournesol et l'éthanol aqueux. Pour mener à bien cette étude, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques d'analyse telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ainsi que la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Quant à l'étude toxicologique, des essais de toxicité aiguë ont été effectués au laboratoire de pharmacotoxicologie du centre de recherche de SAIDAL afin de déterminer la dose létale 50.

Le présent mémoire est constitué de deux grandes parties :

Dans la première partie, les cinq premiers chapitres comportent des rappels bibliographiques incluant des notions de toxicologie, alors que la deuxième partie comprend le sixième chapitre qui traite la méthodologie expérimentale adoptée et les quatre derniers chapitres regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation .

Enfin, une conclusion générale est donnée.



SYNTHESE

---

---

BIBLIOGRAPHIQUE

*Chapitre*

*I.*

*G*énéralités sur les  
emballages  
alimentaires

## I.1. INTRODUCTION

L'évolution actuelle et future des emballages pour les produits alimentaires se révèle plutôt complexe : si on ne considère que les seuls emballages primaires - c'est-à-dire emballage de la portion consommateur, ou encore celui qui se trouve en contact direct du produit - ceux-ci doivent remplir un nombre de fonctions diverses et, en même temps, faire face à un nombre grandissant de contraintes d'ordre réglementaire. Connaissant, par ailleurs, la diversité des aliments conditionnés, le bon choix de l'emballage relève aujourd'hui de procédures qui doivent être soigneusement établies.

L'emballage est devenu un sujet de réflexion et de travail à part entière : il forme avec le produit alimentaire, un tout. On n'imaginerait pas actuellement de lancer un nouveau produit sans élaborer- dans la même démarche - un nouvel emballage qui va contribuer à donner à ce produit une identité, une personnalité, mais également une qualité, une durée de vie, une sécurité pour le consommateur. Avant de devenir un déchet dont il faut se préoccuper, cet emballage aura rempli plusieurs fonctions dont le consommateur final n'a pas toujours conscience [11].

Les différents matériaux d'emballages ont des images précises et distinctes pour les consommateurs : verre, carton, papier, métal et plastique ; les matières plastiques sont légères, ne rouillent pas, se brisent moins vite que le verre et n'ont pas besoin d'être peintes. Elles peuvent prendre n'importe quelle forme et assurent une bonne isolation [12].

## I.2. L'EMBALLAGE ET L'HOMME

Le choix d'emballer ou non un produit doit être basé sur l'analyse précise de la durée de vie du produit, de sa valeur intrinsèque et de la capacité de l'entreprise d'investir pour innover . Le tableau I.1 résume les avantages et les inconvénients de l'emballage optimum [13].

### □ L'emballage permet de réduire les pertes : (produits alimentaires et autres)

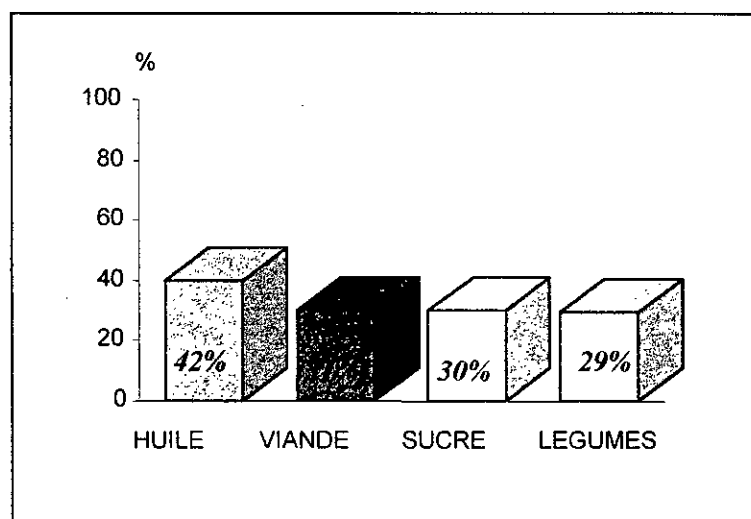
D'après la FAO (Food and Agriculture Organization), une grande partie des produits agricoles et alimentaires disparaissent dans le monde, faute d'emballage et de conditionnement suffisant (tableau I.2, figure I.1) [14].

**Tableau I.1** - L'emballage optimum – avantages et inconvénients [13].

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

**Tableau I.2** - Statistiques sur l'estimation des pertes [14].

Pays	Quantité moyenne d'emballages par personne et par an (kg)	Estimation des pertes en produits alimentaires (%)
U.S.A.	250	1 à 2
France	180	2 à 3
C.E.I.	90	30
Burundi	4	50



**Figure I.1** - % de pertes en denrées alimentaires par rapport à la production locale en Egypte pour la période 1986/1987 [14].

□ L'emballage protège la santé et accroît la sécurité :

En éliminant les risques de contaminations microbiologiques, en permettant des conservations en milieu adapté, en garantissant l'asepsie des produits pharmaceutiques et médicaux, en augmentant la sécurité face à des produits dangereux, l'emballage permet à l'homme de vivre plus longtemps et mieux [14].

□ L'emballage optimise l'utilisation des ressources :

Les doses individualisées évitent le gaspillage des produits non consommés sur le moment qui peuvent se détériorer par la suite. Les transformations industrialisées telles celles des fruits, légumes ou poulets permettent l'utilisation des sous-produits pour l'alimentation animale [14].

□ L'emballage facilite la vie :

Des préparations déjà effectuées, des portions préétablies, des produits adaptés aux fours à micro-ondes économiseurs d'énergie et de temps, des produits dits de quatrième gamme prêts à l'emploi, des doses médicamenteuses individualisées, sont quelques-uns des exemples de la facilité que l'emballage peut apporter à l'utilisateur [14].

### I.3. LES EMBALLAGES PLASTIQUES ALIMENTAIRES

Dans le passé, des matériaux de base durables comme la pierre, le bronze et le fer, mais également d'autres matières moins durables telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans la société. Afin de répondre à la demande croissante de certaines de ces matières et d'améliorer par la même occasion leurs propriétés, la science et l'industrie des 19<sup>ème</sup> et 20<sup>ème</sup> siècles ont développé de nouveaux produits : les matières plastiques. Ces derniers ne proviennent plus de l'agriculture ou de l'élevage mais bien du charbon et du pétrole et sont issus des progrès spectaculaires de la chimie.

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

l'environnement serait totalement dilapidé à court terme ou que l'humanité devrait retourner au niveau de vie du début du 19ème siècle [4,15].

Les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Parmi eux, les emballages en matière plastique sont en constante évolution et donnent lieu à une surprenante diversification. L'agroalimentaire représente aujourd'hui en Europe plus de 50% du marché des plastiques [1,16].

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

Le tableau I.3 illustre quelques exemples de matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [14].

#### I.4. LES ADDITIFS DES MATIERES PLASTIQUES

Le mélange physique de polymère et d'adjuvants (additifs) est appelé prémix ou compound. La nature précise et la proportion des substances à ajouter dépend du polymère, de la méthode de traitement utilisée pour convertir le plastique et des propriétés exigées pour la pièce finie. Le choix des adjuvants et l'opération de mélangeage de ces derniers avec le composant polymère constitue la préparation du compound (ou compoundage). Les proportions des divers ingrédients d'un plastique constituent sa formulation [17].

Le terme adjuvant (ou additif) est utilisé pour désigner toute substance incorporée généralement en faible concentration (il y a quelques exceptions) aux plastiques, soit pour modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en forme (ou mise en œuvre), soit pour changer les propriétés physiques, chimiques ou électriques du produit fini. Les principaux additifs des matières plastiques sont :

##### Les lubrifiants

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

**Tableau I.3** - Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [12].

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

Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires synthétiques et naturelles, le polyéthylène de faible poids moléculaire et les stéarates métalliques.

L'une des principales applications de la lubrification interne se trouve dans le PVC rigide où il est nécessaire d'éliminer le taux élevé de cisaillement qui se produit dans la masse fondue au cours de la mise en oeuvre. L'absence de lubrification peut provoquer la dégradation du polymère comme elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou affecter la performance adéquate du produit en service [18].

### **Les plastifiants**

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé au polymère, détruit partiellement les interactions entre les chaînes qui sont responsables de la cohésion et transforme un matériau initialement rigide en un matériau souple, flexible [19].

### **Les stabilisants**

Les stabilisants assurent une protection contre les phénomènes de dégradation provoqués par la chaleur, l'oxydation ou le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants ou stabilisants à la lumière UV [20].

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

Le tableau 1.4 regroupe quelques exemples des stabilisants autorisés dans les emballages alimentaires [2,20].



**Tableau I.4** - Quelques stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires[2,20].

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

Le tableau I.5 regroupe les principaux adjuvants et additifs généralement utilisés, les matières plastiques les incorporant ainsi que les taux d'emploi usuels.

**Tableau I.5** - Principaux adjuvants et additifs [17].

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, Huile de soja époxydée	Vinylques	< 5%
Anti - oxydants	Lutter contre l'oxydation (UV, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ).	Amines aromatiques, dérivés phénoliques.	Polyoléfines styréniques	< 5%
Colorants	Conférer un bel aspect.	Pigments minéraux (oxydes métalliques de Cd, Cr, Fe, Mb, Ti...)  Pigments organiques (diazoniques, noir de carbone).	Toutes	< 1%

Chapitre

**II.**

**I**

*nteractions  
matières  
plastiques /  
Produits  
alimentaires*

## II.1. INTRODUCTION

Les matières plastiques peuvent contenir deux groupes de produits de nature non polymère [17] :

\* 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,...

\* Additifs non intentionnels tels que :

- Les résidus de polymérisations (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 le traitement de stérilisation, par le contact avec l'oxygène de l'air lors du stockage ou par des effets d'irradiation.

Le contact des denrées alimentaires avec les matières plastiques ne se limite pas à l'emballage tel qu'il est offert ; il faut considérer également les différents stades de transformation (production, préparation, stockage, transport et distribution) aux quels on a eu recours avant la commercialisation du produit alimentaire.

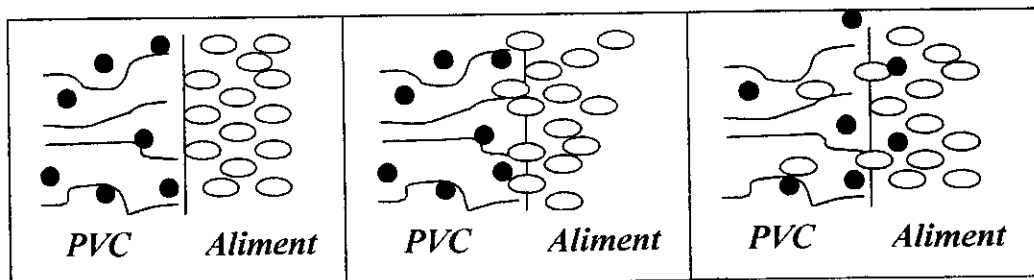
De ce fait beaucoup d'interactions peuvent surgir et affecter les propriétés organoleptiques de l'aliment. Ces interactions sont classées en quatre types [6] :

1. La migration ou transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment au cours du stockage ou de la préparation.
2. Des interactions dues à la perméabilité de l'emballage aux gaz et à la vapeur d'eau.
3. Des interactions dues à la sorption et à la perméabilité aux vapeurs organiques.
4. Des interactions dues à la transparence de l'emballage aux radiations de faibles longueurs d'ondes.

## II.2. PHENOMENE DE MIGRATION

Dans le domaine de l'emballage en général et celui des produits alimentaires en particulier, on entend par le terme **migration** le transfert de substances provenant de la paroi de l'emballage vers le produit emballé par des effets de nature physico-chimique (figure II.1). En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas

uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé ; inversement, de nombreuses publications mentionnent l'adsorption et même l'absorption de certains composés des produits emballés à la surface ; parfois une diffusion s'effectue à travers la paroi de certains emballages (plastiques), d'où par exemple, la perte de produits actifs observée dans des solutions pharmaceutiques : les médicaments à faibles doses peuvent ainsi se détériorer [2,22,23].



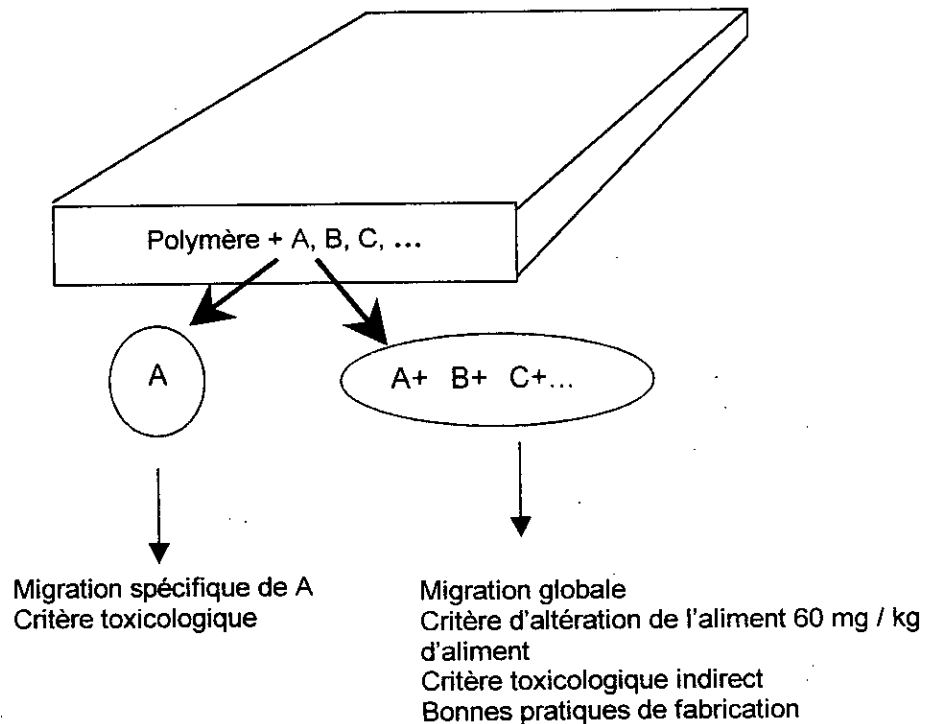
- a : contact
- b : pénétration
- c : migration
- : adjuvant du plastique susceptible de contaminer l'aliment
- : constituant d'aliment

**Figure II.1** - Représentation schématique de la migration des adjuvants du PVC.

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

La **migration spécifique** d'une substance donnée qui est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable [22,24].

La **migration globale**<sup>qui</sup> est la masse totale cédée par un emballage aux aliments à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants [22,24].



**Figure II.2** - Migration spécifique et migration globale [24].

### II.3. PARAMETRES INFLUENÇANT LES MIGRATIONS D'ADDITIFS

Ils peuvent être résumés comme suit [16]:

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

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

- ▣ La nature du matériau d'emballage : certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact. Prenons l'exemple du polystyrène : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante.

## II.4. PRINCIPES DES TESTS DE MIGRATIONS ET REGLEMENTATION

Ces tests doivent permettre de juger si les matériaux utilisés sont inertes vis-à-vis des aliments avec lesquels ils sont destinés à être mis en contact, c'est-à-dire que les matériaux ne doivent pas céder aux aliments des composés en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé humaine et entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celles-ci [2].

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

Compte tenu de la poursuite des travaux d'élaboration des directives, il s'avère impossible de décrire un protocole général valable pour tous les matériaux au contact des aliments. En effet chaque grande classe de matériaux (plastiques, verre, céramiques, etc.) nécessite l'élaboration de méthodes parfaitement adaptées mettant en évidence son inertie [25]. Lorsque la réglementation n'existe pas, chaque laboratoire choisit la méthode la plus adaptée pour répondre au problème posé concernant notamment la migration spécifique. D'autre part, ces matériaux doivent être élaborés à partir de constituants autorisés (liste positive) [2].

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

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

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

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

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

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

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

La CEE a défini trois catégories d'essais toxicologiques, selon la migration spécifique maximale susceptible d'être rencontrée avec cette substance : si la migration spécifique de la substance est inférieure à 0.05 mg/kg d'aliment ou de simulateur, son emploi pourra être autorisé s'il est démontré qu'elle n'est pas mutagène. Le dossier toxicologique demandé est beaucoup plus important pour des substances dont la migration atteint 5 mg/kg [28] (tableau II.1).

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

Migration spécifique inférieure à 0.05 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etude de mutagenèse</li> </ul>
Migration spécifique comprise entre 5 et 0.05 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Etude de bioaccumulation</li> <li>• Etude de mutagenèse</li> <li>• Etude de toxicité à 90 jours</li> </ul>
Migration spécifique supérieure à 5 mg/kg
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sont requises toutes les études mentionnées au préalable</li> </ul>



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

#### II.4.1. Utilisation de liquides simulateurs des produits alimentaires

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

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

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ol style="list-style-type: none"><li>1. Eau distillée ou eau de qualité équivalente pour le contact avec les denrées aqueuses.</li><li>2. Acide acétique à 3% en solution aqueuse pour le contact avec les denrées acides.</li><li>3. Ethanol à 15 % en solution aqueuse pour le contact avec les denrées alcoolisées.</li><li>4. Huile d'olive rectifiée ou l'huile de tournesol pour le contact avec les denrées grasses.</li></ol> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Le choix des simulants suppose une classification conventionnelle des aliments en précisant leur correspondance avec ceux-ci (cf. proposition de directive du conseil du 2 avr. 1984 parue au journal officiel de la communauté européenne (JOCE). n° c 102 pp 4 à 9) [26].

#### II.4.2. Conditions d'essais

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

#### II.4.3. Limite de migration

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

La valeur de cette limite est donnée en France dans la circulaire du 29/09/81. Il a été constaté que dans le cas des matières plastiques destinées au contact alimentaire, la réglementation est loin d'être complète. C'est pourquoi la commission des communautés européennes a proposé le schéma donné dans le tableau II.4.

**Tableau II.3** - Schéma des essais de cession pour les matières plastiques [2].

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

**Tableau II.4** - Schéma de la réglementation européenne sur les matières plastiques [2].

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

## II.5. LES ESSAIS TOXICOLOGIQUES

Il est certain que l'expérience a prouvé que les macromolécules actuellement obtenues respectent largement les critères et les degrés de pureté ; ceci du fait de la nature même des conditions de fabrication et de purification couramment utilisées dans l'industrie. Néanmoins des problèmes d'ordre toxicologique en particulier peuvent se présenter, d'où la nécessité de contrôles systématiques après fabrication.

### II.5.1. DEFINITION DE LA TOXICOLOGIE

C'est une discipline scientifique qui s'occupe des toxiques, de leur propriétés, de leur devenir dans l'organisme, de leur mode d'action, de leur recherche dans différents milieux et des moyens (préventifs et curatifs) permettant de combattre leur nocivité [31].

### II.5.2. PRINCIPES DES ETUDES TOXICOLOGIQUES

Les méthodes utilisables en toxicologie sont complexes à cause du grand nombre de paramètres qui entrent en jeu ; pendant longtemps, elles ont été conduites chez les seuls animaux de laboratoire : ce sont des études toxicologiques *in vivo*. Actuellement, il se développe des tests à court terme de mutagenèse. Les différents types d'études de toxicité sont [32,33,34] :

#### \* Les études de toxicité aiguë

La toxicité aiguë est définie par l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) dans le but de déterminer la dose qui provoque la mortalité de 50% d'animaux suite à l'administration d'une dose unique substance ou de plusieurs doses administrées durant les 24 heures [35].

Elle sera réalisée, par voie orale, sur au moins deux espèces animales, l'une d'elles devant permettre la détermination de la DL<sub>50</sub> (rat de préférence). La notion du test limite a été retenue pour éviter des usages immodérés d'animaux c'est ainsi que lorsqu'une dose de 2500 mg/kg ne provoque aucune mortalité, il n'est pas nécessaire de déterminer la DL<sub>50</sub>. [31,34].

Après le premier congrès de l'International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) 1991 et dans les lignes directrices qui en ont découlé relativement aux tests de

toxicité à dose unique ou doses répétées, il fut recommandé d'un commun accord que l'utilisation de la  $DL_{50}$  (dose létale) soit abandonnée pour les produits pharmaceutiques. Bien qu'une évaluation de la toxicité aiguë soit nécessaire, une dose  $DL_{50}$  calculée ne l'est pas (Federal Register, 61(166), Single Dose Acute Toxicity Testing for Pharmaceuticals ; Revised Guidance)

Parallèlement, l'OCDE déconseille l'utilisation du test  $DL_{50}$  et recommande l'utilisation d'alternatives qui réduisent l'utilisation du nombre d'animaux et utilisent comme point limite la morbidité plutôt que la mortalité [36,37].

#### \* Les études de toxicité subaiguë et chronique

Le but de ces études est de mettre en évidence les altérations fonctionnelles et ou antomo-pathogènes consécutives à l'administration répétée de la substance [35].

La durée de la toxicité subaiguë (à court terme) proposée est de 90 jours sur le rat des deux sexes en utilisant par voie orale au moins trois niveaux de doses, de façon à essayer d'obtenir des relations doses – effets. Les conditions d'administration (solvant ou liquide de mise en suspension par exemple) devront tenir compte du type de matériau ou du produit fini et de la nature de la denrée au contact [32].

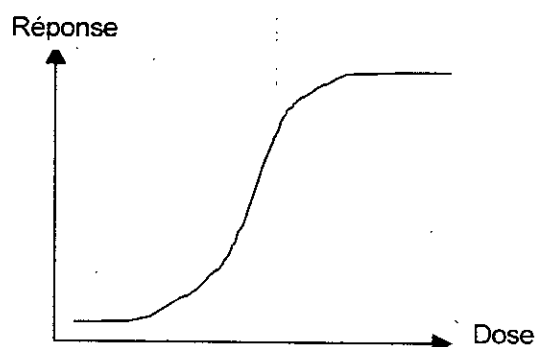
La durée de la toxicité chronique (à long terme) est de 18 mois à 2 ans [33].

### II.5.3. PROCEDURE D'EVALUATION DE LA TOXICITE

#### 1. Rappel :

##### \* Courbe dose / réponse

La courbe entre la dose d'une substance introduite dans un organisme et la réponse qu'elle détermine se matérialise habituellement par une courbe en « S ».

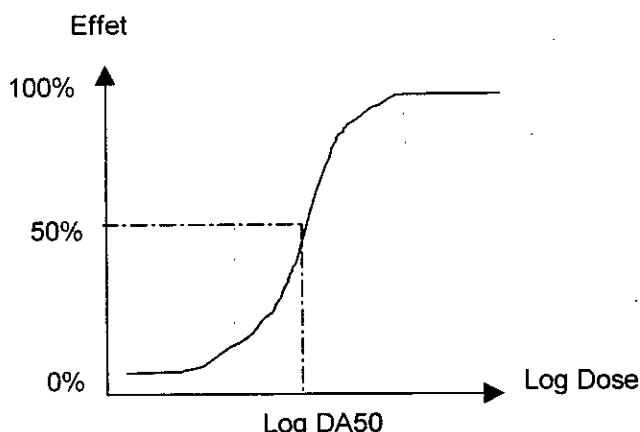


**Figure II.3** – Exemple de relation dose - réponse.

En règle générale, plus la dose augmente, plus la réponse augmente, soit par la sévérité de cette réponse, soit par le pourcentage d'individus affectés [35].

#### ✗ Dose active 50

La dose active 50 (DA50) se définit par rapport à la dose déterminant l'effet maximum (100%) pouvant être obtenu sur tel paramètre défini (action sur un organe isolé animal, par exemple). C'est celle qui détermine la moitié de l'effet maximum (50%), compte tenu d'un certain pourcentage d'erreur. Une interprétation statistique est indispensable [31].



**Figure II.4** – Exemple de relation dose – effet (échelle logarithmique).

## 2. Essai de toxicité aiguë :

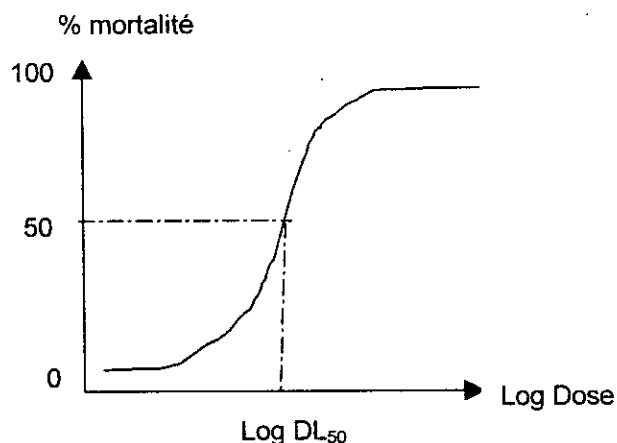
La dose minimum mortelle chez l'animal, ou dose létale est toujours délicate à déterminer de façon précise. On préfère habituellement dans le cadre des essais de toxicité portant sur les médicaments ou les produits chimiques en vue de leur autorisation de mise sur le marché (AMM), établir la dose létale 50 (DL<sub>50</sub>) définie comme « l'estimation statistique d'une dose unique de produit supposée tuer 50% des animaux » en expérimentation [37].

L'essai est pratiqué habituellement sur 5 à 6 lots, généralement de rats. Chaque animal d'un même lot reçoit une dose identique (dose unique) de la substance à tester, mais la dose administrée est différente d'un lot à un autre, afin que le pourcentage de mortalité varie entre 0 et 100. La voie d'administration est celle qui sera utilisée en clinique, s'il s'agit d'un médicament (voie orale, injection, etc.) ou celle par laquelle la substance pourra pénétrer dans l'organisme s'il s'agit d'un produit chimique (voie orale, inhalation, voie transcutanée).

Après l'administration, les animaux sont observés pendant 14 jours, au cours desquels les examens cliniques sont fréquents [35].

On construit ensuite la courbe donnant le pourcentage de mortalité en fonction du logarithme de la dose.

C'est une courbe en « S », dite courbe de Trévan, qui peut-être linéarisée par des moyens appropriés ; on en déduit la  $DL_{50}$  (exprimée en mg/kg de poids corporel), dont on calcule aussi l'écart type.



**Figure II.5** – Exemple de relation dose – mortalité (échelle logarithmique).

Pour une substance administrée par voie orale, on considère que lorsque :

- ☒ la  $DL_{50} \leq 5 \text{ mg/kg}$   $\leftrightarrow$  le produit est extrêmement toxique.
- ☒  $5 \text{ mg/kg} < DL_{50} < 50 \text{ mg/kg}$   $\leftrightarrow$  le produit est très toxique.
- ☒  $50 \text{ mg/kg} < DL_{50} < 500 \text{ mg/kg}$   $\leftrightarrow$  le produit est toxique.
- ☒  $500 \text{ mg/kg} < DL_{50} < 0.5 \text{ g/kg}$   $\leftrightarrow$  le produit est peu toxique.
- ☒ la  $DL_{50} \geq 5 \text{ g/kg}$   $\leftrightarrow$  le produit n'est pas toxique ou l'est très peu.

L'essai de toxicité aiguë par administration unique donne une idée de la zone de toxicité de la substance considérée et il s'avère utile pour la fixation des doses à mettre en œuvre pour les tests de toxicité subaiguë et chronique. Il peut aussi donner des indications sur les effets probables d'un surdosage aigu ou d'une exposition excessive pour la programmation des essais thérapeutiques humains.

Dans le but de réduire le nombre d'animaux utilisés, on admet la notion de **test limite** : si la dose de 2500 mg/kg ne provoque pas de mortalité, le produit n'est pas toxique et la détermination de la  $DL_{50}$  est inutile [32].

En fait, même si la  $DL_{50}$  constitue le paramètre de base permettant d'apprécier la toxicité aiguë d'une substance, sa signification est limitée. Il est difficile de déduire des résultats expérimentaux obtenus chez l'animal, les doses qui seraient toxiques ou mortelles chez l'homme ; l'extrapolation de l'animal à l'homme, si tant est qu'elle soit valable, doit être faite avec une extrême prudence [35].

#### II.5.4. EXEMPLES D'ETUDES DE TOXICITE DE QUELQUES ADDITIFS DES MATIERES PLASTIQUES

##### ❖ Cas des plastifiants

Les phtalates, du fait de leurs propriétés, représentent une part importante, environ 35%, des plastifiants utilisés actuellement dans le monde [14].

Parmi les phtalates, le di-(éthyl-2-hexyl) phtalate ou le DEHP est très utilisé dans les PVC souples.

Tous les auteurs s'accordent à trouver une toxicité aiguë pour des doses élevées quelle que soit l'espèce et quelle que soit la voie d'administration.

**Tableau II.5** -  $DL_{50}$  du DEHP pour diverses espèces étudiées sur une seule dose [37].

Espèce	Sexe	Voie	$DL_{50}$ g/kg p.c.
Rat (wistar)	male	orale	30,6
Rat (wistar)	male	i.p.	30,7
Souris	non précisé	orale	33,5
Souris (I.C.R.)	male	i.p.	37,8
Lapin	male	orale	33,9
Cochon d'inde	non précisé	orale	26,3

i.p.: voie intrapéritoneale.

P.C: poids corporel

Si l'on compare à ces chiffres les données concernant la  $DL_{50}$  de l'un des métabolites du DEHP, le mono-(2-éthyl hexyl) phtalate, on s'aperçoit d'un changement radical et d'une différence selon les voies d'administrations.

**Tableau II.6** - Toxicité comparée du DEHP et du MEHP [37].

DL <sub>50</sub> en g/kg p.c.	Voie orale	Voie intraperitonale
DEHP	30,6	30,7
MEHP	1,8	0,5

Espèce considérée : rat male.

Il est évident que ce métabolite a un effet toxique plus marqué que le DEHP et on peut donc songer à une bio activation au cours du métabolisme chez le rat. Il sera de ce fait primordial de connaître très exactement la voie métabolique de ce composé [37].

#### ❖ Cas des stabilisants thermiques

Des études de toxicité ont été faites sur deux stabilisants thermiques qui sont : dihydropyridine et le 2-phenyl indole [38].

L'étude de la toxicité aiguë a été établie essentiellement pour déterminer la dose létale 50 (DL<sub>50</sub>). l'administration est réalisée par voie orale d'une suspension sur au moins 10 souris ou 10 rats.

Les résultats de ces observations, en ce qui concerne ces deux espèces d'animaux, montrent que la DL<sub>50</sub> pour ces molécules est supérieure à 2g/kg, et fréquemment plus élevée que 5g/kg [38].

De plus, aucun symptôme de toxicité n'a été décelé après observation durant une période de 15 jours après l'administration [38].

## II.6. CONCLUSION

Le sujet est considérablement complexe, il se dégage, cependant, une logique d'ensemble qui vise à toujours protéger la santé du consommateur – les experts toxicologues ont un rôle fondamental – tout en gardant un certain pragmatisme tentant de rendre la réglementation réaliste. L'exercice reste difficile ; les laboratoires jouent eux aussi un rôle de plus en plus important et doivent éviter de rechercher la performance analytique pure.

La signification des résultats analytiques doit elle aussi être confrontée à la signification toxicologique des valeurs trouvées.



Chapitre

# **III.**

**T**héorie de  
la diffusion  
dans les liquides

### III.1. INTRODUCTION

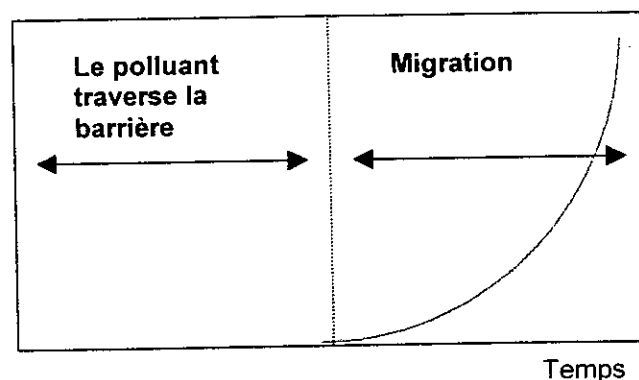
Les interactions possibles entre les aliments et les emballages plastiques ont fait l'objet d'études, où la paroi est considérée comme donneur de ses composants [2]. Il a été trouvé également que des composés de l'aliment peuvent eux aussi « migrer » dans la paroi de l'emballage : ce phénomène inverse se présente chez la plupart des plastiques [30]. Il engendre, entre autres, la mobilité de certains additifs dans les polymères. Ainsi, il est impossible de réduire tous les phénomènes possibles en matière de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale, puisque la migration dépend, d'une part, du matériau dont est constitué l'emballage et, d'autre part, du milieu en contact avec celui-ci [2].

### III.2. THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES LIQUIDES

Le processus de diffusion aura lieu tant qu'un gradient de concentration sera présent. Ce processus de diffusion se termine lorsque pour un produit (par exemple un additif), un équilibre s'établit entre la concentration des deux phases (la paroi de l'emballage et l'espace à l'intérieur ou à l'extérieur de l'emballage). Il est d'ailleurs plus correct de dire qu'une diffusion s'effectuera à partir du milieu de potentiel chimique le plus élevé jusqu'au moment où une valeur moyenne constante sera atteinte [39].

Le transfert de matière est la migration d'un constituant d'un système depuis une région où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre (Figure III.1).

Migration



**Figure III.1** - Pénétration d'un polluant au travers de la barrière fonctionnelle [2].

Cette migration peut avoir lieu sous l'effet brownien il s'agira alors d'une diffusion moléculaire ou sous l'influence de turbulences à l'intérieur du fluide et dans ce cas on aura une diffusion turbulente [40].

↵ Diffusion brownienne :

La diffusion déplace les molécules dans l'espace dès que la température s'écarte du Zéro absolu. Elle est brownienne dans un système homogène, ce qui veut dire qu'elle effectue des échanges de particules à flux résultant nul ( $J = 0$ ), l'homogénéité est conservée.

↵ Diffusion de translation :

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).

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 [41].

### III.3. LES LOIS DE LA DIFFUSION

#### III.3.1. Première loi de FICK

Si nous appelons la constante  $D$  « coefficient de diffusion de translation », nous établissons la première loi de FICK :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (III.1)$$

$J$ : Flux de matière

$D$ : Coefficient de diffusion de la substance considérée

$C$ : Concentration de la substance dans la matière plastique

$X$ : Epaisseur de la matière plastique

La relation n'est expérimentalement linéaire que dans les écarts de concentrations faibles [29].

### III.3.2. Deuxième loi de FICK

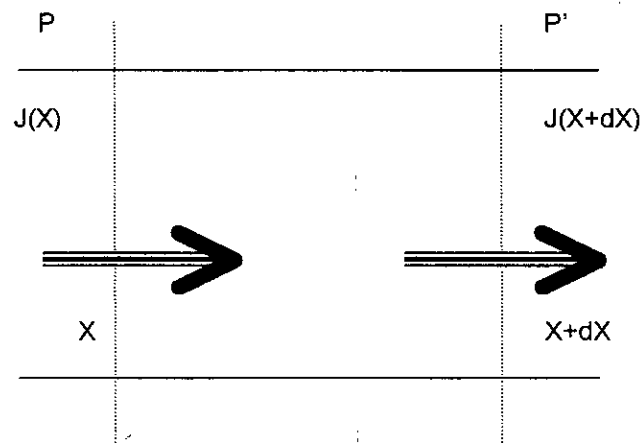
En régime transitoire, c'est à dire lorsque le flux varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation bilan, pour des espèces conservatrices, c'est l'équation de continuité [42]:

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

#### Démonstration

Considérons un cylindre parallèle à la direction de la diffusion et dont la section est l'unité. Soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisses x et x+dx à travers lesquels les flux de particules dirigés de gauche à droite valent respectivement J(x) et J(x+dx). La quantité de matière accumulée pendant l'intervalle de temps dt dans le cylindre limité par P et P' vaut :

$$[J(x) - J(x+dx)] dt = -\frac{\partial J}{\partial X} dx dt \quad (III.3)$$



**Figure III.2** – Diffusion en régime transitoire [42].

Par application de la formule des accroissements finis, cette quantité est égale à la variation du nombre de particules dans le volume L.dX, soit :

$$[C(t+dt) - C(t)] dX = \frac{\partial C}{\partial t} dt dX \quad (III.4)$$

En égalant les expressions (III.3) et (III.4), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial X} \quad (III.5)$$

En injectant l'équation (III.1) dans l'équation (III.5), on obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left( D \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (III.6)$$

C'est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D dépend de la concentration et donc de X et t., mais dans le cas où D est indépendant de la concentration alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (III.7)$$

où :

D : Coefficient de diffusion de la substance qui migre

C : Concentration de la substance qui migre à l'abscisse X et au temps t.

Il existe des expressions analytiques différentes pour la résolution de l'équation (III.7), elles dépendent des conditions initiales et des conditions aux limites spécifiques au problème étudié.

#### III.4. PROCESSUS DE TRANSFERT DE MATIERE

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 transfert au sein des phases et la traversée de l'interface.

##### III.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'additifs dans le polymère (P) et dans l'aliment (A) à l'équilibre (temps  $\infty$ ) [43] :

$$K_{\frac{P}{A}} = \frac{C_{i,\infty}^P}{C_{i,\infty}^A} \quad (III.8)$$

avec :

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

$C_{i,\infty}^P, C_{i,\infty}^A$ : Concentrations 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 [43]. 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 [43].

#### III.4.2. Transfert 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 flux 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 [41].

#### III.5. DIFFUSION DANS UNE PLAQUE PLANE

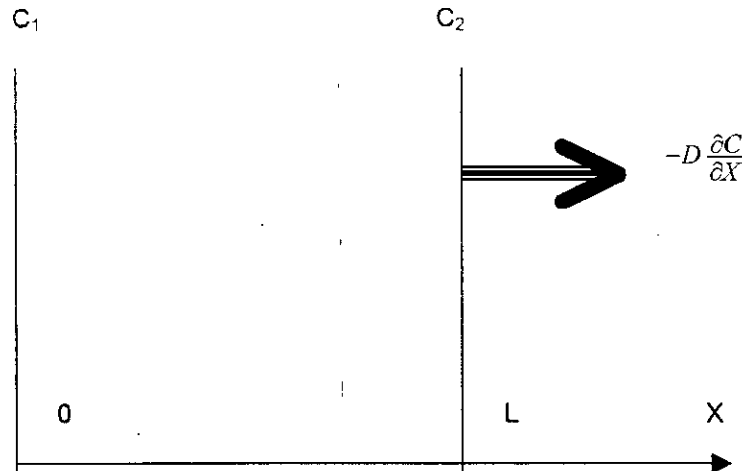
On suppose que l'épaisseur de la plaque est assez petite de façon que le transfert du fluide ne se fasse qu'à travers les faces.

La diffusion est unidimensionnelle selon l'axe des abscisses. Les plaques sont limitées par deux plans  $X = 0$  et  $X = L$ . Le coefficient de diffusion est supposé constant [40].

III.5.1. Etat non stationnaire avec une diffusivité constante

Toutes les solutions des équations de diffusion sont obtenues soit par l'utilisation de la transformée de Laplace, soit par la méthode de séparation des variables [40].

III.5.1.2. La distribution initiale dans la plaque a pour fonction f(x), la concentration sur les faces est constante



**Figure III.3** – Schéma d'une plaque plane d'épaisseur  $L_x$ . avec une concentration constante sur les faces.

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

La solution de l'équation (III.8) est une série trigonométrique, obtenue par la méthode de séparation des variables.

$$C_{x,t} = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_1^\infty \frac{1}{n} (C_2 \cos n\pi - C_1) \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L} D t\right) + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^\infty \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} D t\right) \int_0^L f(x) \sin \frac{n\pi x}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} D t\right) \quad (III.9)$$

Lorsque la plaque est symétrique par rapport à son centre, les conditions aux limites sont :

$$t \geq 0 \quad x = 0 \quad C = C_1 \quad (C_1 = C_2)$$

$$C_{x,t} = C_1 - \frac{4C_1}{\pi} \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t\right] \quad (III.10)$$

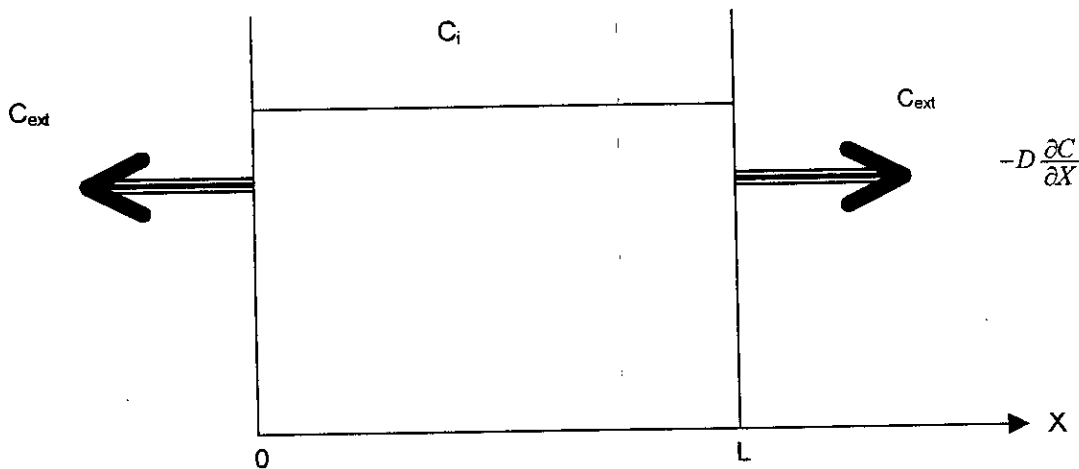
III.5.1.3. La distribution initiale est uniforme dans le matériau ( $C_i$ ). Les concentrations au niveau des deux faces sont égales à  $C_1$

Ce cas est très fréquent : le matériau ( $0 < x < L$ ) est initialement à une concentration uniforme ( $C_i$ ) et la concentration aux faces est maintenue constante ( $C_1$ ) durant tout le processus [44].

$$\begin{array}{lll} \text{Conditions initiales :} & t = 0 & 0 < x < L \quad C = C_i \\ \text{Conditions aux limites :} & t \geq 0 & \left\{ \begin{array}{l} x = 0 \\ x = L \end{array} \right. \quad C = C_1 \end{array}$$

La solution  $C(x,t)$ , au temps  $t$  et à la position  $x$  s'écrit :

$$\frac{C_i - C(X,t)}{C_i - C_1} = -\frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t \right] \quad (III.11)$$



**Figure III.4** – Plaque plane d'épaisseur  $L_x$  avec une concentration initiale uniforme et des concentrations égales au niveau des deux faces.

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

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t \right] \quad (III.12)$$

$M_{\infty}$  étant la quantité ayant diffusé à l'infini, c'est à dire à l'équilibre.



*Chapitre*

*IV.*

*L* e polychlorure  
de vinyle  
(PVC)

## IV.1. HISTORIQUE

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

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps [21].

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

A ce jour, les recherches intensives sur l'environnement n'ont révélé aucun impact négatif important, spécifique au PVC. Des directives strictes garantissant la sécurité dans la production et un environnement de travail sain ont été élaborées. Son utilisation est sûre et il est parfaitement recyclable [45].

L'industrie du PVC a confiance en son produit. Elle continue à investir dans l'optimisation des méthodes de production ainsi que des propriétés uniques de ce matériau qui est également la matière plastique la plus utilisée après le polypropylène et le polyéthylène. Chaque année, environ 23 millions de tonnes trouvent des applications diverses dans les secteurs de la construction, de l'emballage, de la médecine et bien d'autres encore. L'Europe prend annuellement plus de 8 millions de tonnes à sa charge [15,45].

## IV.2. POLYMERISATION OU PREPARATION DU PVC

La polymérisation en masse : c'est un procédé qui s'effectue par chauffage en présence d'un catalyseur avec ou sans agitation. Les résines ainsi préparées allient, à une très grande pureté, une faible absorption d'eau et sont fréquemment utilisées pour le calandrage et l'extrusion [21].

13 La polymérisation en solution : elle s'effectue en présence d'un solvant à la fois du monomère et du polymère. Ce procédé conduit à l'obtention de masses moléculaires homogènes [46].

14 La polymérisation en émulsion : dans ce type de procédé, le monomère est ajouté progressivement au catalyseur dissout dans l'eau formant ainsi des amas tensioactifs où la polymérisation se réalise. On obtient généralement une granulométrie comprise entre 1 et 30  $\mu m$ , ce qui permet une utilisation en enduction sous forme de plastisol [21].

15 La polymérisation en suspension : elle consiste en la dispersion d'un monomère liquide dans un milieu aqueux en présence d'un tensioactif et d'une agitation mécanique. La granulométrie est alors comprise entre 100 et 300  $\mu m$ , ce qui permet ainsi la réalisation des mélanges secs que l'on peut employer directement en extrusion [46].

### IV.3. MISE EN ŒUVRE DU PVC

Le PVC se présente sous forme d'une poudre blanche inodore et insipide appelée résine [21].

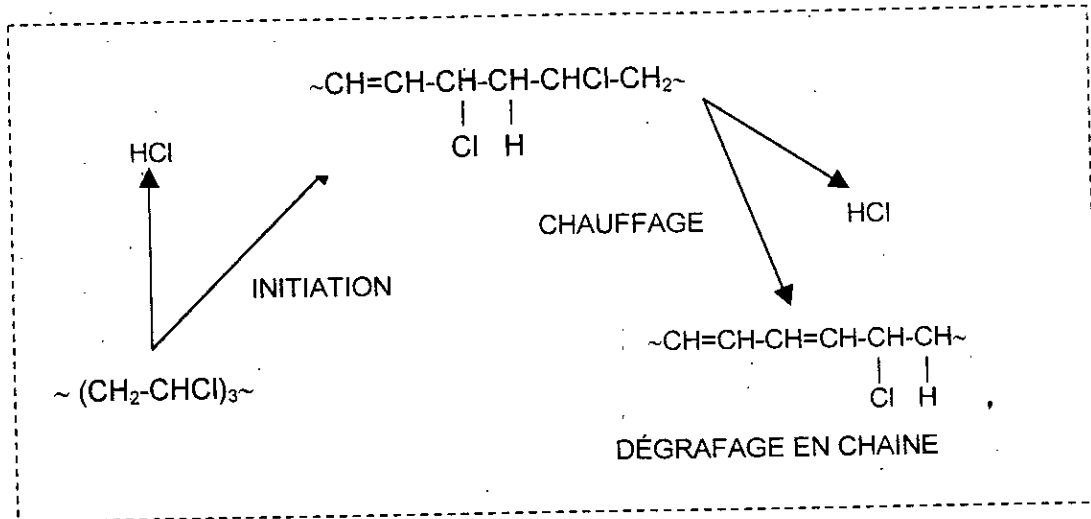
C'est une matière rigide ayant une stabilité à la chaleur plutôt limitée et une nette tendance à adhérer aux surfaces métalliques une fois chauffée. Ainsi, un départ en chaîne d'acide chlorhydrique (HCl) est observé dès que le polymère est chauffé à 80°C alors que sa température de transformation est, généralement, comprise entre 180 et 200°C, ce qui conduit à la formation de structures insaturées conjuguées comme l'illustre la figure IV.1.

Ces structures polyéniques conjuguées absorbent la lumière visible et ultraviolette conduisant à l'apparition de coloration visible allant du jaune, à l'orange, au marron pour aboutir au noircissement final [47].

Pour un taux de déshydrochloruration (DHC) de l'ordre de 1%, le PVC présente une augmentation de la viscosité liée à la réticulation [47]. De plus, la présence d'oxygène accélère la dégradation et provoque l'oxydation du polymère [48].

Par ailleurs, ces dégagements d'HCl sont nocifs, à la fois, pour le personnel travaillant la matière ainsi, que pour les machines de transformation [21].

Ainsi, lors de la transformation du PVC, l'incorporation d'un stabilisant thermique est indispensable. Généralement, un mélange à base de PVC contient, en plus des stabilisants thermiques, un plastifiant, des lubrifiants et un pigment [21].



**Figure IV.1** - Réaction de déshydrochloruration du PVC [20].

#### IV.4. STABILISANTS THERMIQUES DU PVC

Ce sont des produits destinés à retarder la libération de l'HCl par le polymère ainsi que la formation des structures conjuguées très colorées [20,49]. Il peuvent également capter l'HCl au moment de sa formation [49,50].

Un bon stabilisant doit être [43]:

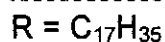
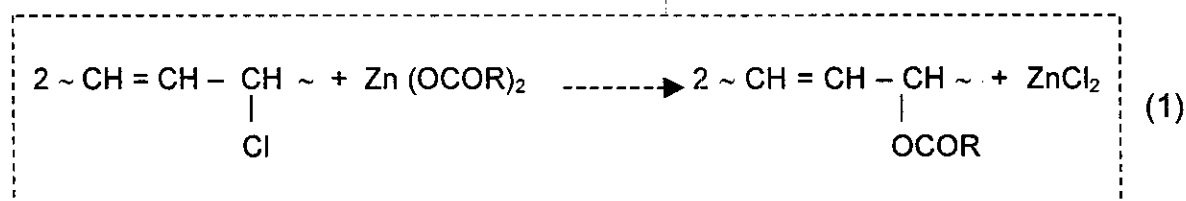
- ◆ Un inhibiteur de l'acide chlorhydrique et de son action.
- ◆ Un antioxydant.
- ◆ Un absorbant des rayons lumineux et principalement des ultra violets [51].

Il ressort de la plupart des études faites à ce sujet qu'il n'y a pas de stabilisants parfaits totalement polyvalents et que l'obtention d'une bonne stabilisation nécessite le mélange de plusieurs substances apportant chacune l'une des qualités précédemment énumérées [52]. Mais il est certain, toutefois, que la stabilisation est réalisée avant tout à l'aide de substances qui neutralisent l'effet autocatalytique de l'acide chlorhydrique, effet qui, indiscutablement, est le plus néfaste.

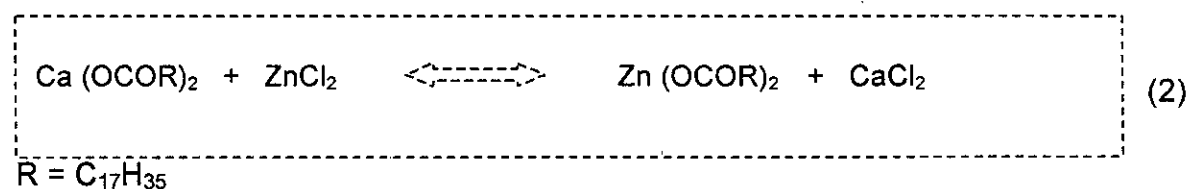
Les stabilisants ayant ces propriétés, et actuellement utilisés pour la mise en œuvre et la stabilisation du PVC sont [51] :

- a) Les stabilisants au plomb (stéarates neutres de plomb, phosphite bibasique de plomb, ...).
- b) Les stabilisants mixtes (Ba - Cd, Ba - Zn, Ca - Zn, ...).
- c) Les stabilisants à l'étain (dilauryl de dibutyl étain, maléate d'étain, ...).
- d) Les stabilisants organiques utilisés seuls ou en synergie (dérivés époxydés,  $\alpha$  - phénylindol, ...).

Du point de vue emballage alimentaire ou pharmaceutique, ce sont les substances appartenant aux trois derniers groupes qui sont utilisées. En effet, les stabilisants à base de stéarates de Ca et de Zn sont agréés alimentaires dans la plupart des pays [53,54]. Ils forment des systèmes synergiques ne présentant aucun risque pour la santé [53,54]. Leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à substituer les chlores labiles contenus dans le polymère par des groupes esters plus stables, ce qui a pour effet d'empêcher ou de limiter le départ d'HCl en chaîne [55,56] :



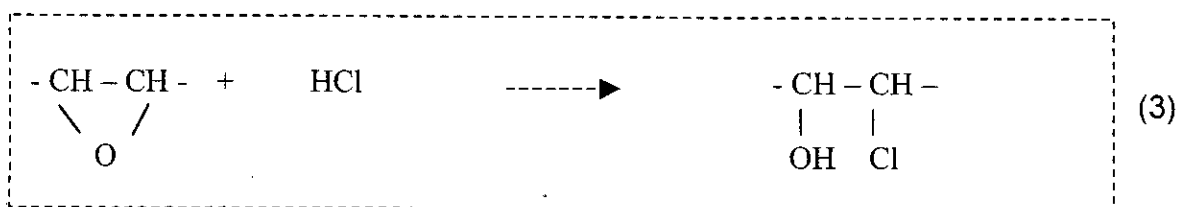
Le stéarate de Ca régénère le stéarate de Zn actif vis-à-vis de la substitution du PVC selon la réaction d'échange suivante [56] :



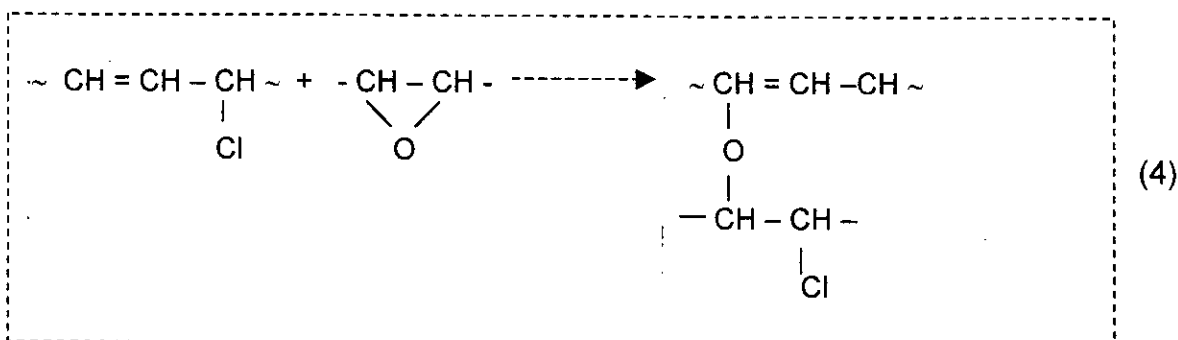
Il a été trouvé que l'addition de l'huile de tournesol époxydée aux carboxylates métalliques tels que les stéarates de Zn et de Ca permet d'obtenir des systèmes stabilisants plus efficaces.

Leur action est basée sur [8-10] :

- La capture de l'HCl selon la réaction suivante :



- Les réactions d'estérification par le stéarate de Zn (réaction 1) et d'éthérification par l'HTE (réaction 4) des chlores labiles du PVC :



#### IV.5. PROPRIETES DU PVC

##### ✦ Propriétés spécifiques du PVC en poudre

C'est un produit pulvérulent de couleur blanche. Il est caractérisé essentiellement par son poids moléculaire moyen variant entre 60 000 et 150 000. Comme l'illustre le tableau V.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 [15].

**Tableau IV.1** – Caractérisation du PVC par l'indice de viscosité[15].

Types de PVC	Indice de viscosité	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ).
Masse	70 à 140	0,50 à 0,60
Suspension	95 à 130	0,80
Emulsion	120 à 180	0,30 à 0,40

#### ⚡ 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, à la flexion, au choc), électriques (constante diélectrique, résistivité,...) et chimiques (action des bases, des acides, des composés organiques,...) [15].

Il peut se présenter sous forme rigide ou plastifiée. En ce qui concerne le PVC rigide, des additifs essentiels à la mise en œuvre tels que les lubrifiants, les stabilisants ou encore les antioxydants sont incorporés. Pour ce qui est du PVC plastifié, en plus des additifs précédents, des proportions déterminées de plastifiant sont incorporées selon l'application visée et le degré de souplesse recherché [17,19,21].

#### IV.6. APPLICATIONS DU PVC

Grâce à ses propriétés très diverses, le PVC est le polymère qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est également l'un des plus utilisés puisqu'en 1996 la consommation mondiale a atteint les 20 millions de tonnes ; il se positionne au second rang après le polyéthylène et le polypropylène [57]. Parmi ses nombreuses applications, on peut citer [17,19,21] :

➤ Le bâtiment où les principaux secteurs concernés sont : La construction, l'assainissement, la décoration, la plomberie ...

➤ Les emballages où le polymère est utilisé dans la fabrication de : bouteilles pour produits alimentaires (eau, huile, vinaigre...) ; films pour produits alimentaires, emballages pour produits cosmétiques,

➤ L'électricité où grâce à ses bonnes propriétés diélectriques, le PVC occupe une position très importante dans ce domaine (câbles électriques, séparateurs de batterie...).

➤ La santé où on l'emploie principalement pour la fabrication de : gants chirurgicaux, matelas, sols hospitaliers, tubulures, poches à sang,...

➤ Le secteur automobile où le PVC est principalement utilisé dans la fabrication de planches de bord, banquettes de protection, divers joints...

#### IV.7. TOXICITE DU PVC ET DE SON MONOMERE

Les monomères sont des substances généralement toxiques à l'image du chlorure de vinyle (CVM) qui, à température ambiante est à l'état gazeux. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses [12].

Ce monomère peut être à l'origine d'irritations des muqueuses et de graves altérations du système nerveux dont les symptômes se traduisent par des vertiges souvent à l'origine de l'apparition de graves lésions cutanées dans les cas de contacts directs.

Certains travaux ont mis en évidence l'implication du CVM dans de nombreux cas de cancers sur des personnes ayant été en contact régulier avec le monomère sur une période de 20 à 30 ans [59,60]. La directive 78.142 [61] fixe la teneur maximale de CVM résiduel dans le matériau à 1 mg/kg et la migration spécifique doit être inférieure à 0,01 mg/kg de denrée alimentaire.

En revanche, les polymères (macromolécules), du fait de la longueur des chaînes ne subissent aucune modification lorsqu'ils sont attaqués par les enzymes digestives ; le dossier toxicologique n'est donc pas très important [58].

#### IV.8. PRESENTATION DE QUELQUES RESULTATS CONCERNANT LA MIGRATION DES ADDITIFS DU PVC

Dans ce qui suit les résultats de quelques travaux concernant les interactions contenant / contenu dans le cas du PVC sont présentés.

##### IV.8.1. Migration des stabilisants

La migration des stabilisants du PVC rigide dans les milieux simulateurs est extrêmement faible comme l'illustre le tableau IV.2 dans le cas d'un stabilisant organoétain [3].

**Tableau IV.2** - Détermination de l'étain dans le simulant par spectrométrie d'absorption atomique sans flamme.

Nature du simulant	Sn ( $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ )	Stabilisant ( $\mu\text{g} / \text{dm}^2$ )	Sn (ppm)	Stabilisant (ppm)
Eau distillée	0,62	5,9	0,004	0,035
Acide acétique à 3%	2,39	22,7	0,014	0,136
Ethanol à 10%	0,73	7,0	0,004	0,042
Huile de tournesol	0,63	6,0	0,004	0,036



Conditions de travail :

Teneur dans le matériau : 15%.

Durée de l'essai : 10 jours.

Température : 40°C.

Formule chimique du stabilisant :  $C_8H_{17}-Sn-(S-CH_2COO-N-C_xH_{2x+1})_3$

X = 10,12,14,16.

Par ailleurs, la migration d'un mercaptide d'étain a également été étudiée [62,63]. Les résultats des analyses effectuées par trois techniques différentes sur l'huile de tournesol stockée pendant sept mois dans des bouteilles en PVC à la température ambiante, sont donnés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3** - Comparaison des taux de migration du stabilisant obtenus par trois techniques d'analyse[62,63].

Taux de migration du stabilisant dans l'huile de tournesol en %		
IRTF	SAA	Colorimétrie
0,13	Aucune trace	0,07

Il a été trouvé que l'IRTF est la technique la plus sensible pour doser le stabilisant thermique qui a migré dans l'huile de tournesol stockée.

#### IV.8.2. Migration des plastifiants

Des études de migration spécifique ont été faites pour détecter des traces de diéthyl hexyl adipate (DEHA) utilisé comme plastifiant dans le PVC [64].

Après un temps de 2 heures à 5°C, le taux de DEHA migré était de 45 mg/kg de fromage, lequel après 10 jours augmente à 150 mg/kg de fromage ; ce qui correspond à une estimation de la migration spécifique de 12 mg de DEHA /dm<sup>2</sup> de la surface du fromage. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV. 4** - Les résultats de la migration de DEHA dans le fromage [64].

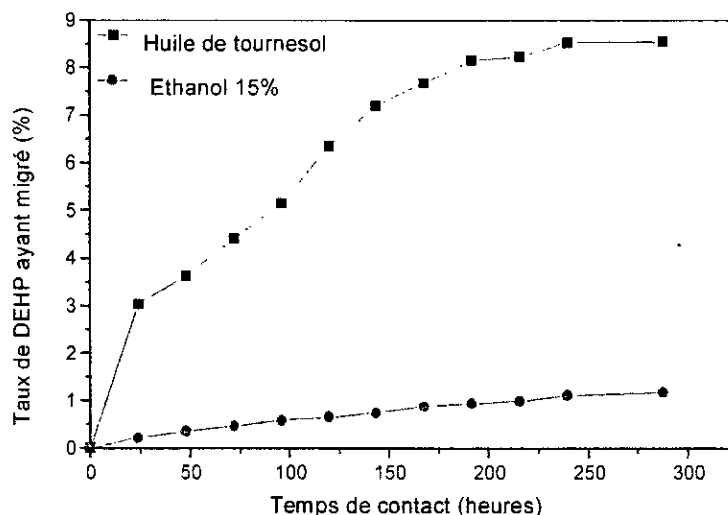
Type de fromage	Conditions opératoires		Valeur de DEHA dans le fromage (mg/kg)	DEHA migré par unité de surface de fromage (mg/dm <sup>2</sup> )
	Température (°C)	Temps		
45+Danbo*	40	2heures	49	4
		1jour	84	7
	21	2heures	58	5
1jour		102	8	
30+Danbo* Fromage	5	5jours	196	15
		2heures	45	4
		1jour	79	7
	5	5jours	99	8
		10jours	150	12
5	10jours	53	4	
5	10jours	23	2	

\* Nom commercial du fromage

En se basant sur les statistiques des habitudes diététiques, il a été conclu que l'utilisation des emballages des petites portions en films de PVC conduit à une consommation de DEHA au dessus de la consommation journalière tolérable qui est de 0,3 mg/kg de poids corporel [64].

La migration spécifique du DEHA dans le cas des films de PVC plastifiés immergés dans l'huile d'olive durant 10 jours à 40°C et dans l'isooctane pendant 2h à 40°C a été également étudiée [63,65]. Parmi les 49 échantillons de films de PVC utilisés, 47 d'entre eux ont permis de détecter une quantité migrée de DEHA, la quantité migrée a excédé la limite de la migration spécifique qui est de 3 mg/dm<sup>2</sup> dans le cas de 46 films.

La figure IV.2 illustre le taux de diéthyl hexyl phtalate (DEHP) ayant migré en fonction du temps en utilisant deux milieux simulateurs différents, en l'occurrence, l'huile de tournesol et l'éthanol à 45°C, sachant que le % de DEHP utilisé dans la formulation étudiée est de 60%. Il a été trouvé que le taux de migration dans l'huile de tournesol est beaucoup plus important que celui obtenu dans l'éthanol. Ainsi il a atteint 8,5% environ au bout de 288 heures alors que pour l'éthanol ce même taux a été de 1,8% au bout du même laps de temps [63,66].



**Figure IV.2** – Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de migration de DEHP à 45°C avec agitation [66].

#### IV.8.3. Migration des lubrifiants

La migration spécifique de deux lubrifiants entrant dans la composition d'un PVC plastifié destiné à entrer en contact avec les produits alimentaires, à savoir le LOXIOLE G78 (lubrifiant externe) et le LOXIOLE GH4 (lubrifiant interne) a été mise en évidence par la détermination des taux de métaux lourds migrants en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.5 [63,66].

L'augmentation des teneurs en Fe, Cu, Zn, Pb et Ca a été attribuée à la migration des deux lubrifiants.

**Tableau IV.5** – Teneur en métaux lourds dans les deux lubrifiants cités (interne, externe) ainsi que dans les échantillons d'huile de tournesol en fonction du temps de contact en jours[63,66].

Teneur (mg/l)	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Sn]
Blanc	4,2	6,0	2,1	1,1	ND	ND	3,5	ND
Loxiol GH4	3,0	18,0	6,2	ND	21,1	21,6	4,1	ND
Loxiol G78	ND	31,1	28,2	ND	44,8	64,0	ND	21,3
3 jours	ND	32,0	9,2	ND	10,5	50,0	ND	395,0
8 jours	ND	34,5	12,6	ND	15,5	60,0	ND	465,0
10 jours	4,6	39,0	16,0	ND	22,5	90,3	ND	485,0
12 jours	5,4	44,5	18,1	ND	32,0	97,5	3,8	650,0

ND : non détecté ; Blanc correspond à l'huile de tournesol brute.

Chapitre

V.

*D*escription des  
techniques  
expérimentales  
d'analyse utilisées

## V.1. INTRODUCTION

L'ensemble des données précédemment exposées montrent qu'un plastique peut présenter une composition éminemment variable. La nature, les proportions des adjuvants sont autant de problèmes posés à l'analyste, mis à part les polymères, copolymères etc.

Il est évident que l'analyste peut se heurter à des difficultés très grandes et il n'est pas excessif de dire que parfois certaines déterminations se révéleront impossibles.

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales d'analyse utilisées afin de détecter la migration spécifique de l'HTE sont décrites.

Il s'agit de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et de la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

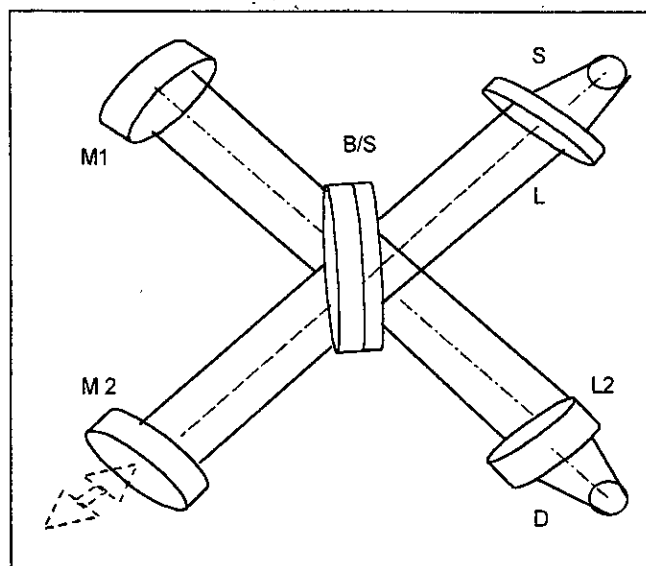
## V.2. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

Les interactions entre la matière et un rayonnement auquel elle est soumise sont nombreuses. Les plus intéressantes et les plus étudiées font appel aux phénomènes d'absorption qui provoquent la déformation (vibration des liaisons excitées).

La spectroscopie infrarouge a été mise en évidence lorsque la dispersion de la lumière a été possible. En 1881, Michelson [67] a développé un appareil doté d'un miroir mobile appelé interféromètre. Ce dernier, dans le but d'améliorer la sensibilité du dispositif, est utilisé comme élément optique qui permet la détermination de toutes les énergies de transmission à chaque instant.

Le spectrophotomètre IRTF est basé sur le principe de fonctionnement de l'interféromètre de Michelson. Il est constitué de trois éléments essentiels (figure V.1).

- Le diviseur de faisceau de lumière « beamsplitter ».
- Un miroir fixe qui réfléchit le premier faisceau vers le « beamsplitter ».
- Un miroir mobile qui réfléchit le second faisceau vers le « beamsplitter ».



**Figure V.1** - Interféromètre de Michelson

S : Source lumière	M2 : Miroir mobile
D : Détecteur	M1 : Miroir fixe
B/S : Diviseur de faisceau	L1, L2 : Focaliseurs

Les deux miroirs sont disposés de façon à recombinaison les faisceaux au niveau du beamsplitter, l'un est ensuite orienté vers la source tandis que l'autre est dirigé vers un détecteur. Le déplacement du miroir mobile crée un déphasage entre les deux rayons (variation du chemin optique) produisant ainsi un interférogramme. Les données de ce dernier sont converties en spectre IR par le processus mathématique de transformation de Fourier [67].

L'IRTF est une technique sensible, non destructive et nécessitant de très faibles quantités d'échantillons à analyser. Elle a été utilisée dans plusieurs travaux sur les interactions contenant – contenu [62-66].

### V.3. LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse basée sur l'absorption des particules excitées par l'énergie fournie par une lampe à cathode creuse. Cette méthode permet d'analyser et de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme de la plupart des éléments du tableau périodique.

La SAA couvre un large éventail d'applications : l'analyse des eaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments [68,69]. Son application à l'étude des interactions contenant – contenu dans le cas des matières plastiques a permis de mettre en évidence la migration spécifique de différents additifs du PVC tels que les lubrifiants (esters d'acides gras et savons métalliques) ainsi qu'un stabilisant thermique (organo –étain) [62,66].

La figure V.2 représente la disposition d'un spectromètre à double faisceau. On y trouve le générateur de radiation S1 ; le faisceau de radiation qu'il émet donne naissance à deux faisceaux : le premier traverse le miroir semi-argenté M1 et passe à travers la flamme F pour être ensuite dirigé sur le monochromateur MR après réflexion sur le miroir M3 et le miroir tournant MST. Le second faisceau est réfléchi par le miroir semi-argenté M1 puis par le miroir M2 pour être finalement reçu par le monochromateur MR.

Les deux faisceaux transportant la radiation d'étude parviennent alternativement au photomultiplicateur PM. Le signal électrique de celui-ci est nul quand la flamme n'absorbe pas la radiation d'analyse ; autrement, sa mesure conduit à la mesure de l'absorption par la flamme.

L'intensité transmise à la sortie de l'atomiseur obéit à une loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp - (KLN_0) \quad (1)$$

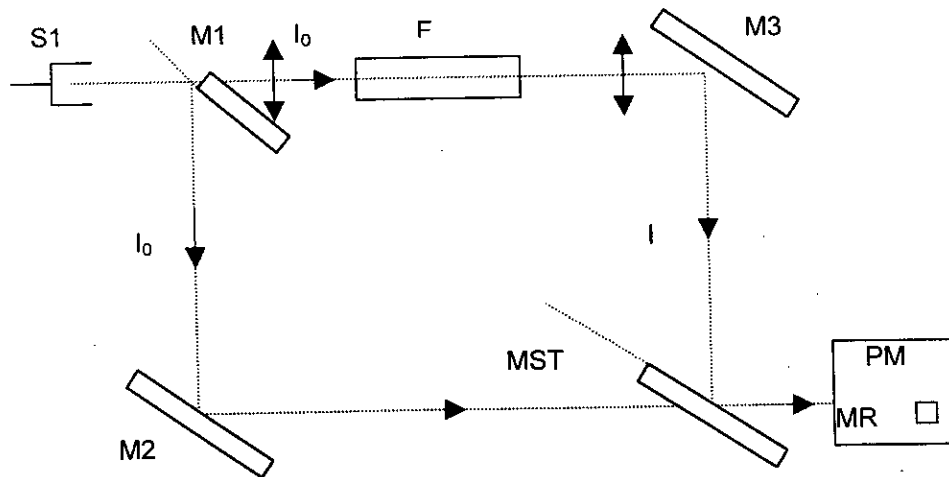
Où:

- $I_0$ : est le faisceau incident et I le faisceau transmis.
- L : est le chemin parcouru par le faisceau.
- K : est le coefficient de proportionnalité.
- $N_0$ : toute autre espèce pouvant exister dans la flamme.

Dans la flamme, il y'a toute une série d'espèces présentes. Soit N le nombre d'atomes présents sous quelque forme que ce soit :

$$N = N_0 + N_N + N_{mol} + N_{ion} \quad (2)$$

- $N_N$  : Nombre d'atomes dans un état excité.
- $N_{\text{mot}}$  : Nombre d'atomes combinés sous forme moléculaire.
- $N_{\text{ion}}$  : Nombre d'ion de l'analyte.
- $N_0$  : Toute autre espèce pouvant exister dans la flamme ( $N_0 = \alpha N$ ).
- $\alpha$  : Coefficient de proportionnalité dépendant de la température.



**Figure V.2 :** Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à double faisceau [68,69].

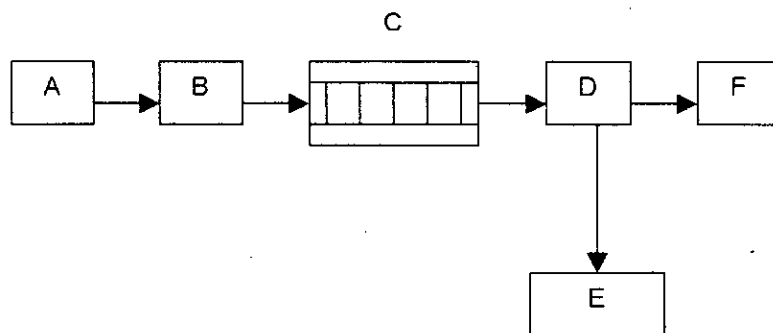
#### V.4. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie est une technique de séparation très puissante mais aussi considérablement complexe. Le nom dérive du mot couleur parce que les premiers composés séparés par chromatographie ont été des pigments végétaux [70].

La chromatographie est une méthode d'analyse immédiate dans laquelle les constituants du mélange à séparer se partagent différemment entre deux phases. L'une des deux phases est immobile, elle a une très grande surface spécifique ; l'autre phase, mobile, percole à travers la phase fixe [71].

La figure V.3 représente d'une façon générale les parties constitutives d'un chromatographe [72].





**Figure V.3** - Parties constitutives d'un chromatographe [72].

A : Réserve de gaz.

B : Introduction de l'échantillon.

C : Colonne.

D : Détecteur.

E : Enregistreur.

F : Débitmètre.

La colonne constitue la partie la plus puissante où se produit la séparation des constituants. Elle est alimentée en gaz vecteur par la réserve de gaz. Les éléments nécessaires à l'analyse en l'occurrence, le détecteur, le débitmètre sont placés à la sortie de la colonne.

METHODOLOGIE  
EXPERIMENTALE

---

---

RESULTATS  
DISCUSSION

Chapitre

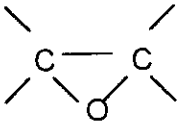
**VI.**

**P**roduits  
utilisés et  
modes  
opérateurs

## VI.1. PRODUITS UTILISES

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

**Tableau VI.1** – Produits utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
PVC	Poly chlorure de vinyle	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	4000 M	ENIP SKIKDA (ALGERIE)	Poudre blanche
Lubrifiant	Acide stéarique	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} \text{COOH}$	Loxiol G20	HENKEL (ALLEMAGNE)	Poudre jaune
Stabilisant thermique	Stéarate de Zinc	$\text{Zn} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	ALDRICH (FRANCE)	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Stéarate de Calcium	$\text{Ca} (\text{OCOC}_{17}\text{H}_{35})_2$	/	PROLABO (FRANCE)	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Huile de tournesol époxydée		/	/	Liquide jaune clair

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à 50 °C, en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (0.0) est de 6,4% [7-10].

## VI.2. FORMULATION REALISEE ET PREPARATION

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

**Tableau VI.2** - Composition de la formulation réalisée. Les teneurs sont exprimées pour 100g de PVC.

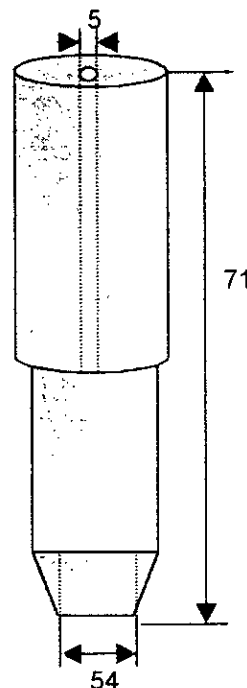
Produits	Composition (% en poids)
PVC	100
ACIDE STEARIQUE	1
STEARATE DE CALCIUM	1
STEARATE DE ZINC	1
HUILE DE TOURNESOL EPOXYDEE	5

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

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

Ces pastilles ont une épaisseur de  $(0,40 \pm 0,01)$  mm, un diamètre de  $(18 \pm 0,01)$  mm et leur masse moyenne est de  $(0,1200 \pm 0,0001)$  mg. Elles ont été découpées à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure VI.1.

Ce moule a été réalisé dans l'atelier de mécanique de l'école nationale polytechnique.



**Figure VI.1** - Moule utilisé pour la découpe des pastilles.

Deux types d'essais de migration sans agitation ont été effectués :

- Essais pendant 12 jours à 40°C :

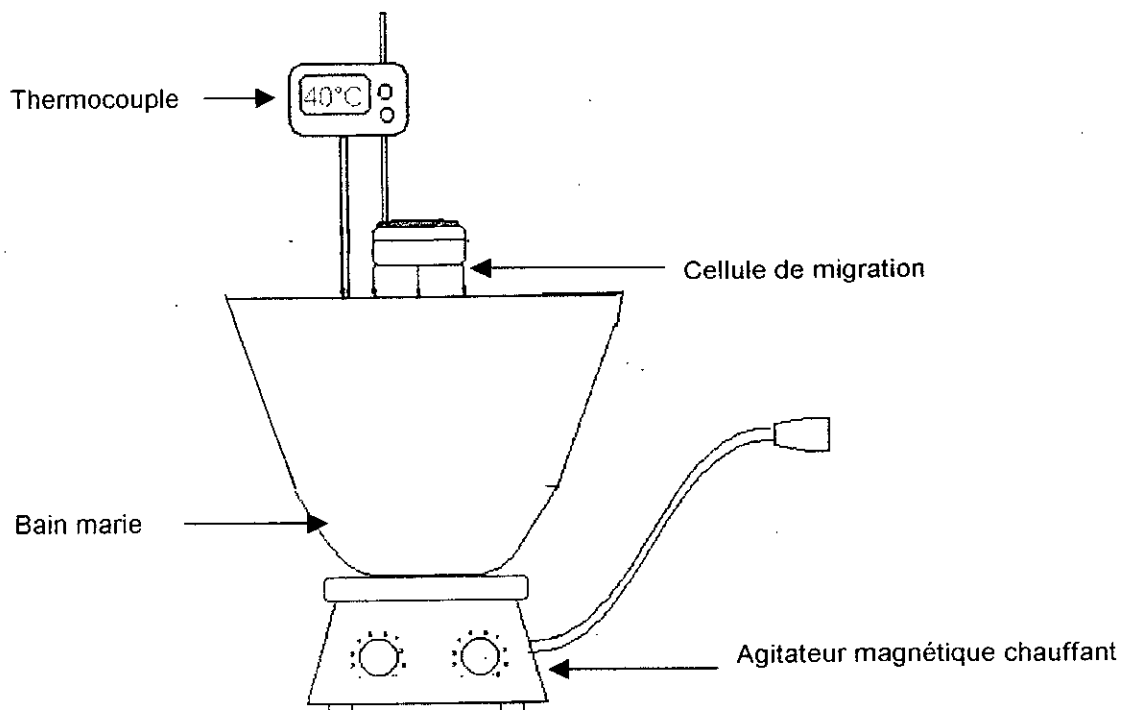
Les essais de migration ont été effectués en immergeant 12 pastilles dans 120 ml de milieu simulateur d'aliments à la température de 40°C. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur a été réalisé quotidiennement pendant 12 jours. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque prélèvement. Une balance analytique de marque SORTORIUS et de précision 0,0001 a été utilisée.

- Essais pendant 2 heures à 70°C :

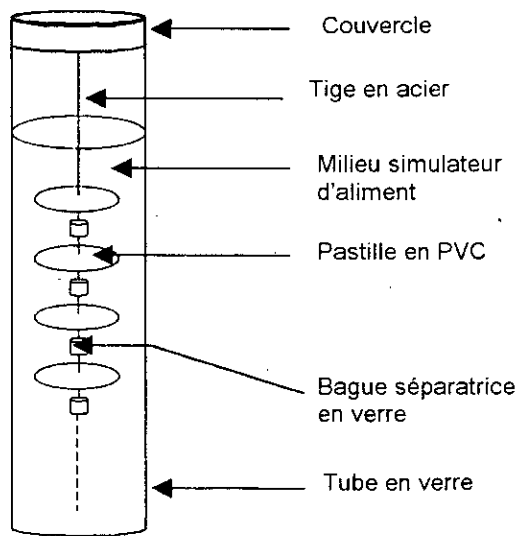
Une pastille est immergée dans 10 ml de milieu simulateur.

Deux milieux simulateurs qui sont l'huile de tournesol brute fournie par l'ENCG et l'éthanol à 15% ont été utilisés pour les deux types d'essais.

Ainsi, il a été possible d'étudier l'effet de la température, celui de la nature du milieu simulateur et du temps de contact sur le phénomène de migration. Les figures VI.2 et VI.3 représentent respectivement, l'installation expérimentale et la cellule de migration.



**Figure VI.2** - L'installation expérimentale des essais de migration spécifique



**Figure VI.3** - Schéma représentatif de la cellule de migration.

## VI.4. APPAREILLAGES ET METHODES D'ANALYSE DE LA MIGRATION

### VI.4.1. La spectrométrie d'absorption atomique

La S.A.A. a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons d'huile de tournesol ainsi que dans l'éthanol.

#### VI.4.1.1. Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est de marque PHILIPS PYE UNICAM SP6.

La préparation des solutions mères et des solution filles a nécessité l'utilisation de fioles de 100ml.

#### VI.4.1.2. Mode opératoire

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

On place 10 mg d'échantillon dans un four où la température augmente 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 ml d'eau distillée).

Un étalonnage de l'appareil est effectué par une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de concentration de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ).

Les gammes de concentration pour chaque série de solutions étalons sont donnée dans le tableau VI.3.

Pour chaque élément dosé, on utilise une lampe à cathode creuse appropriée et on a utilisé de l'air – acétylène comme flamme.

La lecture de la teneur des différents éléments se fait en absorbance. La concentration en  $\mu\text{g/ml}$  est obtenue après avoir établi la courbe d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage obtenues sont données en annexe.

**Tableau VI.3** – Gamme de concentrations des solutions étalons.

Type de solution	Gamme de concentration ( $\mu\text{g/ml}$ )
$\text{CdCl}_2$	[1 – 10]
$\text{CaCl}_2$	[0,2 – 20]
$\text{NaCl}_2$	[0,2 – 10]
$\text{ZnCl}_2$	[0,2 – 20]
$\text{CuCl}_2$	[1 – 20]
$\text{CrCl}_2$	[1 – 15]
$\text{MgCl}_2$	[0,2 – 10]
$\text{PbCl}_2$	[0,5 – 20]
$\text{FeCl}_2$	[0,5 – 10]
$\text{NiCl}_2$	[1 – 15]

#### VI.4.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

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

##### VI.4.2.1. Matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est de marque PHILIPS PU9800 relié à un ordinateur du même constructeur (PHILIPS P3202) par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Nous avons eu recours également à une presse de marque SPECAC couplée à une pompe de marque Alcatel pour la préparation des pastilles en KBr sous une pression de 10 bars.



#### VI.4.2.2. Mode opératoire

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

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

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

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

#### VI.4.3 La chromatographie en phase gazeuse

Cette technique a été utilisée dans le but de mettre en évidence le phénomène de migration ; c'est à dire identifier la nature des substances présentes dans le milieu simulateur et les quantifier.

L'analyse chromatographique directe des corps gras n'est pas toujours possible en raison de [73] :

- ❖ Leur température d'ébullition élevée.
- ❖ Leur réversibilité technique.

La transformation chimique des acides gras en esters méthyliques permet d'abaisser leur température d'ébullition et d'obtenir des dérivés thermostables.

La méthode proposée consiste en [73] :

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

#### VI.4.3.1 Produits utilisés

- Solution d'hydroxyde de potassium à 11g/l dans le méthanol de marque MERCK.
- Complexe trifluorure de bore / méthanol, environ 150g/l de BF<sub>3</sub> de marque MERCK.
- N – heptane de marque CHEMINOVA.
- Sulfate de sodium de marque PROLABO.
- Sulfate de sodium solution saturée de marque PROLABO.

#### VI.4.3.2. Méthylation des acides gras

La détermination des acides gras se déroule en suivant les étapes ci-dessous :

On ajoute en moyen d'une éprouvette 10 ml de n – heptane dans 100 mg d'huile de tournesol (échantillon). Puis on rajoute 10 ml d'hydroxyde de potassium et quelques régulateurs d'ébullition , on relie un réfrigérant au ballon et on fait bouillir le mélange sous reflux pendant 10 min.

On ajoute dans le ballon, au moyen d'une éprouvette graduée 5 ml de solution méthanolique de trifluorure de bore, et on maintient le reflux pendant 2 mn.

Après on effectue un refroidissement à la température ambiante et on ajoute au moyen d'une éprouvette graduée, 15 à 20 ml de solution de sulfate de sodium saturée. Après avoir bien agité la solution ainsi obtenue on rajoute encore la solution de sulfate de sodium saturée jusqu'à ce que le niveau du liquide atteigne le col du ballon. On laisse ensuite reposer jusqu'à séparation des deux phases. Les esters méthyliques sont dans la couche n – heptane supérieure.

#### VI.4.3.3. Conditions d'analyse

- La température d'injection est de 240°C.
- La température du détecteur est de 260°C.
- La température de la colonne est de 210°C.
- Le volume injecté est de 1 µl.
- Atténuation est de 128.
- Sensibilité est de 10<sup>2</sup>.
- Colonne de type polyéthylèneglycole (PEGE 10%)

## VI.5. MODE OPERATOIRE DE DETERMINATION DE LA TOXICITE AIGUE DE L'HTE

### VI.5.1. Produits et matériel utilisés

- Huile de tournesol époxydée (synthétisée par Monsieur BENANIBA du laboratoire de synthèse, dégradation, stabilisation et modification des polymères de l'université de SETIF dans le cadre de son doctorat).
- Cages transparentes en polypropylène.
- Balance analytique.
- Balance pour animaux de laboratoire (GIBERTINI).
- Canule pour gavage, seringue de 2 ml.
- Verrerie (bêcher).

### VI.5.2. Réactifs biologiques

- Animaux : rats de souche wistar, élevage C.R.D. / SAIDAL.
- Nombre : 10.
- Sexe ; mâle, femelle.
- Poids : 200 ± 20g.
- Alimentation : granulés « O.N.A.B. ».
- Boisson : eau de ville ad libitum.
- Conditions opératoires : Humidité : 50%  
Température : 24°C.  
Eclairage : 10h.

### VI.5.3. Mode opératoire

Dans le cas du rat, celui-ci doit être privé de nourriture pendant la nuit qui précède l'administration de la substance. Le lendemain, les animaux sont pesés et la substance à tester leur est ensuite administrée par gavage sous forme d'une dose unique de 2 ml.

Une fois la substance administrée, des observations doivent être effectuées quotidiennement. Les animaux qui survivent à la fin de l'expérience sont autopsiés.

Chapitre

# VII.

**E** *tude préliminaire des  
interactions basée sur la variation  
de masse et la spectrométrie  
d'absorption atomique*

## VII.1. ETUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA VARIATION DE MASSE

### VII.1.1. INTRODUCTION

Après chaque prélèvement, les pastilles de PVC sont essuyées, puis pesées.

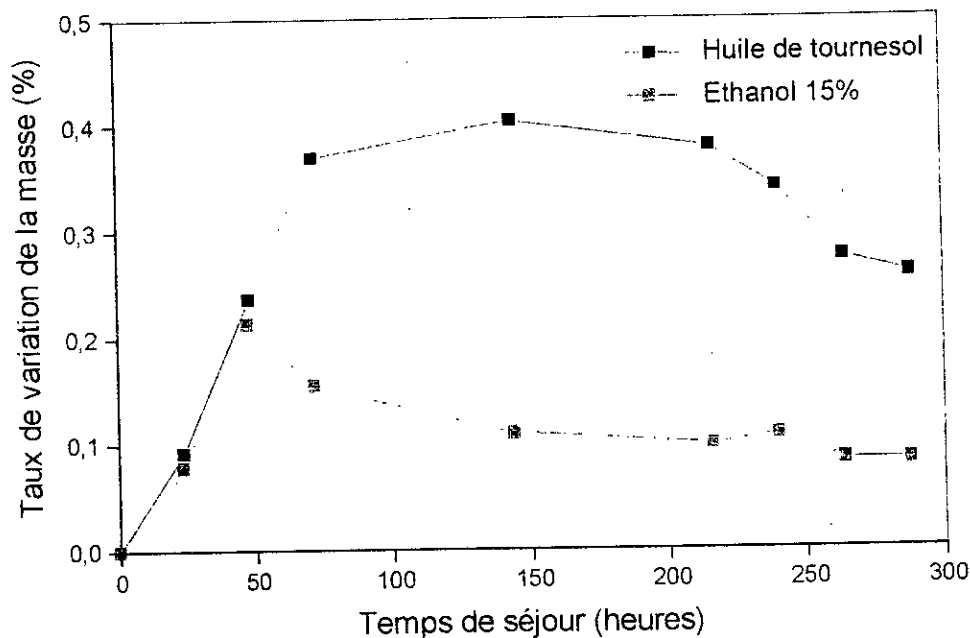
L'évolution du taux de variation de la masse des éprouvettes  $(m_t - m_0)/m_0$  en fonction du temps de contact (en heures) a été suivie ;  $m_0$  représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse de la pastille prélevée au temps de contact  $t$  après essuyage.

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que s'il y a augmentation on peut parler alors d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration de liquide simulateur dans la pastille de PVC. La décroissance de ce taux est synonyme de la diminution de  $m_t$  (au bout d'un temps  $t$  la pastille aura perdu du poids). Ceci s'expliquera alors par le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur d'aliment [2]. En fait, la diminution du taux de variation de la masse reflète la migration globale des additifs qui a eu lieu. En définitive, le sens de la variation du rapport s'avère très indicatif quant à la nature du phénomène se produisant entre les deux phases (solide - liquide).

### VII.1.2. ESSAIS DE MIGRATION A 40 °C PENDANT 12 JOURS

La figure VII.1, représente l'effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur le taux de variation de la masse des éprouvettes à 40°C pendant 12 jours. En observant ces deux courbes, et bien que les taux de variations de masse soient faibles, il paraît évident que pour l'éthanol ces taux sont plus petits que ceux déterminés dans le cas de l'huile de tournesol.

Les deux courbes représentées reflètent un phénomène de pénétration du liquide simulateur qui se manifeste au début des premiers jours des essais de migration et qui correspond à l'augmentation du taux de variation des masses des éprouvettes de PVC rigide. Ensuite, il est suivi d'une migration correspondant à la diminution du taux de variation des masses observée.



**Figure VII.1** – Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de la masse des éprouvettes.

Toutefois, cette diminution est relativement plus marquée dans le cas de l'huile de tournesol. Ce résultat est analogue à ceux obtenus par S.OUAHMED [66] qui a également trouvé que la variation de masse dans le cas du PVC rigide est très faible.

Ainsi, les résultats obtenus indiquent qu'il ya, d'abord, pénétration du milieu simulateur dans les éprouvettes de PVC, ce qui a pour effet d'augmenter la mobilité des petites molécules présentes dans le réseau polymérique, d'où la migration qui en résulte.

### VII.1.3. ESSAIS DE MIGRATION A 70°C PENDANT 2 HEURES

Le tableau VII.1 illustre l'effet de la nature du milieu simulateur d'aliment sur le taux de variation de masse des éprouvettes lors des essais de migration réalisés à 70°C pendant 2 heures.

Les taux de variation de masse des éprouvettes sont positifs dans le cas des deux liquides simulateurs considérés, ce qui laisse supposer qu'une pénétration dans les éprouvettes a eu lieu. Il est à noter que cette pénétration est plus importante dans le cas de l'huile de tournesol. De plus, les taux de variation des masses des

éprouvettes sont plus marqués que ceux obtenus au bout de 12 jours à 40°C , ce qui met en évidence l'effet de la température comme facteur favorisant les interactions entre la matière plastique et les liquides simulateurs.

**Tableau VII.1** - Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment (Essais à 70°C pendant 2 heures).

Nature du milieu simulateur	Taux de variation de la masse des éprouvettes (%)
Huile de tournesol	0,69
Ethanol à 15 %	0,08

En fait le taux de variation de la masse reflète la migration globale des additifs qui a lieu. De nombreuses réglementations limitent généralement cette migration globale, pour les emballages alimentaires, à 10 mg/dm<sup>2</sup>, ou 60 mg/kg de denrées [12,13], le calcul de la valeur de la migration globale dans notre cas d'étude est estimé à 2,457 mg/dm<sup>2</sup>, pour l'essai de 12 jours à 40°C et il est de 7,371 mg/dm<sup>2</sup> pour l'essai de 2 heures à 70°C.

Au delà de la limite recommandée, on considère que l'emballage provoque une altération de l'aliment ce qui n'est pas le cas pour notre substance étudiée mais ce qui n'empêche pas d'effectuer une étude de toxicité aiguë qui sera d'ailleurs détaillée par la suite.

## VII.2. ETUDE PRELIMINAIRE DES INTERACTIONS BASEE SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORBTION ATOMIQUE

### VII.2.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés

Dans un premier temps, la SAA a été appliquée à la détermination de la teneur en métaux des différents additifs entrant dans la formulation utilisée pour cette étude ainsi que dans l'huile de tournesol brute (blanc) et l'éthanol.

Les éléments dosés sont : le fer, le zinc, le nickel, le plomb, le calcium, le sodium, le chrome, le magnésium le cuivre et le cadmium.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VII.2.

De ce tableau il ressort que l'huile de tournesol époxydée contient du Mg, du Ca, du Na et du Zn, alors que l'huile de tournesol brute ne contient que du Ca, du Na et du Cd. En ce qui concerne ces derniers éléments, leur présence pourrait être d'origine naturelle ou provenir des réservoirs métalliques dans lesquels l'huile est stockée après le raffinage.

Par contre, le fait que le Mg et le Zn soient présents dans l'HTE et absents dans l'HTB, est probablement lié à la réaction d'époxydation subie par l'huile de tournesol.

Quant aux autres additifs, le stéarate de zinc ne contient que du Zn, par contre le stéarate de calcium, en plus du Ca contient aussi du Zn. Aucune trace de métal n'a été détectée dans l'acide stéarique.

**Tableau VII.2** - Teneurs en métaux des additifs de l'huile de tournesol brute et de l'éthanol.

	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
HTB	ND	ND	ND	ND	ND	11,73	7,37	ND	3,91	ND
HTE	ND	ND	5,17	ND	ND	7,78	7,88	ND	ND	30,00
Ethanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Stéarate de zinc	ND	ND	14,79	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Stéarate de calcium	ND	ND	7,41	ND	ND	7,67	ND	ND	ND	ND
Acide stéarique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

HTB: huile de tournesol brute; HTE: huile de tournesol époxydée; ND: non détecté.

#### VII.2.2. Détermination de la teneur en métaux dans l'huile de tournesol et l'éthanol après les essais de migration à 40°C pendant 12 jours

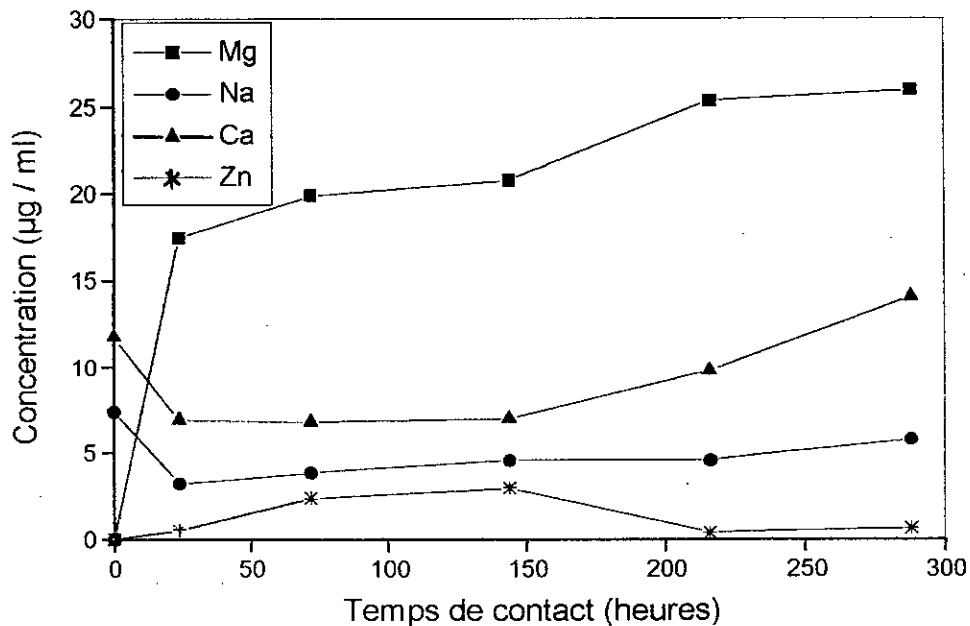
La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les différents échantillons d'huile de tournesol ayant subi les essais de migration à 40 °C. Il s'agit des échantillons prélevés au bout du 1<sup>er</sup>, 3<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, 9<sup>ème</sup> et 12<sup>ème</sup> jour.



Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII.3. et illustrés par la figure VII.2.

**Tableau VII.3** - Eléments détectés dans les échantillons d'huile de tournesol.

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en $\mu\text{g/ml}$									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
1 <sup>er</sup>	ND	ND	0,51	ND	ND	6,90	3,22	ND	ND	17,43
3 <sup>ème</sup>	ND	ND	2,35	ND	ND	6,78	3,82	ND	ND	19,86
6 <sup>ème</sup>	ND	ND	2,96	ND	ND	6,97	4,58	ND	ND	20,71
9 <sup>ème</sup>	ND	ND	0,38	ND	ND	9,76	4,74	ND	ND	25,28
12 <sup>ème</sup>	ND	ND	0,63	ND	ND	14,01	5,76	ND	ND	25,90



**Figure VII.2** – Variation de la concentration des métaux des échantillons d'huiles prélevés en fonction du temps de contact à  $40^\circ\text{C}$

La comparaison des résultats des tableaux VII.2 et VII.3 et l'allure générale des courbes de la figure VII.2 permettent de faire les observations suivantes :

1. Les concentrations de Ca et Na dans l'échantillon du 1<sup>er</sup> jour de contact sont inférieures à celles du blanc (HTB), ce qui serait dû à un éventuel phénomène de pénétration d'huile dans les éprouvettes en PVC. Ce dernier a déjà été observé dans l'étude préliminaire basée sur la variation des masses des éprouvettes.

Par contre, la présence du Mg et du Zn dans l'échantillon d'huile du 1<sup>er</sup> jour ne peut être expliquée que par une migration à partir de l'éprouvette en PVC.

2. En ce qui concerne le Mg, bien que sa concentration augmente en fonction du temps, et cela jusqu'au 12<sup>ème</sup> jour de contact, il peut être noté que l'augmentation relative la plus importante a lieu au bout du premier jour de contact. Après cela, l'augmentation est beaucoup plus faible et tend vers un état d'équilibre au bout du 12<sup>ème</sup> jour de contact. Comme cet élément n'est présent que dans l'HTE, sa détection dans les échantillons d'huile prélevés ne peut être associée qu'à un phénomène de migration à partir de cet additif.

3. Quant au Zn, sa concentration augmente beaucoup plus faiblement que le Mg et cela jusqu'au 6<sup>ème</sup> jour de contact. Bien que faible, elle ne peut qu'être associée à un phénomène de migration à partir des additifs qui le contiennent, à savoir, l'HTE, le stéarate de zinc ou le stéarate de calcium. A partir du 6<sup>ème</sup> jour, sa teneur tend à diminuer toujours très faiblement, ce qui laisse supposer que le phénomène inverse s'est produit.

4. La concentration du calcium demeure quant à elle inférieure à celle du blanc jusqu'au 9<sup>ème</sup> jour de contact, ce qui laisse supposer une pénétration du milieu simulateur dans les éprouvettes, d'une part, et que s'il y a migration, elle ne devient détectable que pour l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour, d'autre part ; elle proviendrait alors des additifs qui contiennent cet élément, à savoir, l'HTE ou le stéarate de calcium.

5. Dans le cas du sodium, toutes les concentrations déterminées dans les échantillons d'huile prélevés sont inférieures à celle du blanc, ce qui laisse supposer la pénétration du milieu simulateur dans les éprouvettes de PVC.

6. En ce qui concerne le cadmium, on remarque que la concentration initiale qui se trouve dans le blanc a disparu complètement dès le premier jour du contact, d'où une éventuelle pénétration du Cd de l'huile de tournesol dans la pastille de PVC.

Le dosage des métaux présents dans les différents échantillons d'éthanol ayant subi les essais de migration a également été effectué par la SAA et il peut être constaté que mis à part le Mg qui n'est détecté qu'au bout du 9<sup>ème</sup> jour aucun autre élément n'a été détecté pendant toute la durée de l'étude comme l'illustre le tableau VII.4.

**Tableau VII.4** - Eléments détectés dans les échantillons d'éthanol à 15%.

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
1 <sup>er</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
3 <sup>ème</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6 <sup>ème</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
9 <sup>ème</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7,43
12 <sup>ème</sup>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	9,43

Il est évident que le Mg ne peut provenir que de l'HTE. Donc, cet élément a migré dans les deux milieux simulateurs considérés. Cependant, en comparant les résultats regroupés dans les tableaux VII.3 et VII.4, il est clair que la migration est plus importante dans l'huile de tournesol (25,90 µg/ml au bout de 12 jours) que dans l'éthanol à 15% (9,43 µg/ml au bout du même temps de contact).

Par ailleurs, le fait qu'aucun autre élément n'ait été détecté dans l'éthanol contrairement à l'huile de tournesol met en évidence l'influence de la nature du milieu simulateur sur les interactions qui ont lieu. La bonne solubilité de l'HTE dans l'HTB et sa solubilité moindre dans l'éthanol aqueux explique les résultats obtenus. D'une façon générale, il est connu que [74,75] :

- Les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles utilisés dans les emballages alimentaires (polypropylène, polyéthylène, polychlorure de vinyle, polystyrène et polytéréphtalate d'éthylène).

- Ils sont également d'assez bons solvants des migrants organiques qu'ils soient apolaires ou peu polaires.

### VII.2.3. Détermination de la teneur en métaux dans l'huile de tournesol et l'éthanol après les essais de migration à 70°C pendant 2 heures

Le tableau VII.5 regroupe les éléments détectés dans les deux milieux simulateurs ayant subi les essais de migration à 70°C pendant 2 heures.

Dans ce cas aussi, on remarque que le phénomène de migration a lieu et qu'il est plus marqué dans le cas de l'huile de tournesol que pour l'éthanol.

**Tableau VII.5** - Eléments détectés dans les échantillons de l'huile de tournesol ainsi que de l'éthanol à 15% (Essai à 70°C pendant 2heures).

Temps en jours	Teneur en métaux lourds en µg/ml									
	[Fe]	[Cu]	[Zn]	[Ni]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[Cr]	[Cd]	[Mg]
Dans l'huile de tournesol	ND	ND	1,20	ND	ND	6,52	5,08	ND	ND	20,14
Dans l'éthanol à 15 %	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	10,43

De plus, les résultats sont similaires à ceux des essais réalisés à 40°C pendant 12 jours concernant les éléments détectés. Cependant, les teneurs élevées détectées au bout de 2 heures de contact à 70°C mettent en évidence l'effet de la température.

Ainsi l'augmentation de la température favorise la mobilité des additifs qui désorbent facilement de l'éprouvette en PVC vers le milieu simulateur.

Concernant les teneurs en métaux qui ont migré dans cette étude en l'occurrence le Zn et le Mg, bien que ces derniers sont indispensables pour l'organisme humain, leur présence peut augmenter le risque de toxicité si ces teneurs dépassent la norme recommandée [76].

### VII.3. CONCLUSION

Cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi de la variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence s'il y a ou non interaction entre les éprouvettes et les milieux simulateurs liquides. Dans le cas où il y a migration, il est évident que la variation reflète la migration globale des additifs présents. Les résultats obtenus ont montré que les taux de variation des masses sont très faibles dans les deux milieux considérés.

Les résultats obtenus par la SAA confirment que des interactions (pénétration de simulateur et migration d'additifs) ont lieu entre le PVC rigide considéré et les deux milieux simulateurs étudiés. Bien que faibles, ces interactions mériteraient d'être approfondies par d'autres techniques analytiques telles que l'infrarouge à transformée de Fourier et la chromatographie en phase gazeuse.

Chapitre

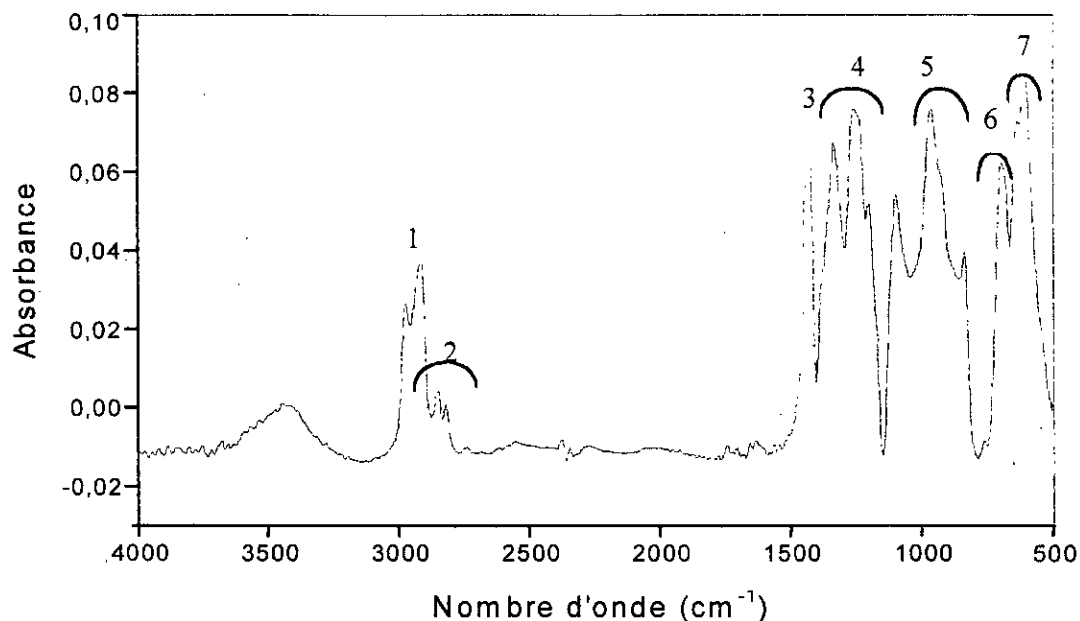
# VIII.

*A*pplication de la spectroscopie  
infrarouge à transformée  
de Fourier à l'étude  
de la migration spécifique

## VIII.1. CARACTERISATION DES PRODUITS UTILISES

VIII.1.1. Le polychlorure de vinyle (PVC)

La figure VIII.1 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau VIII.1 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [77].



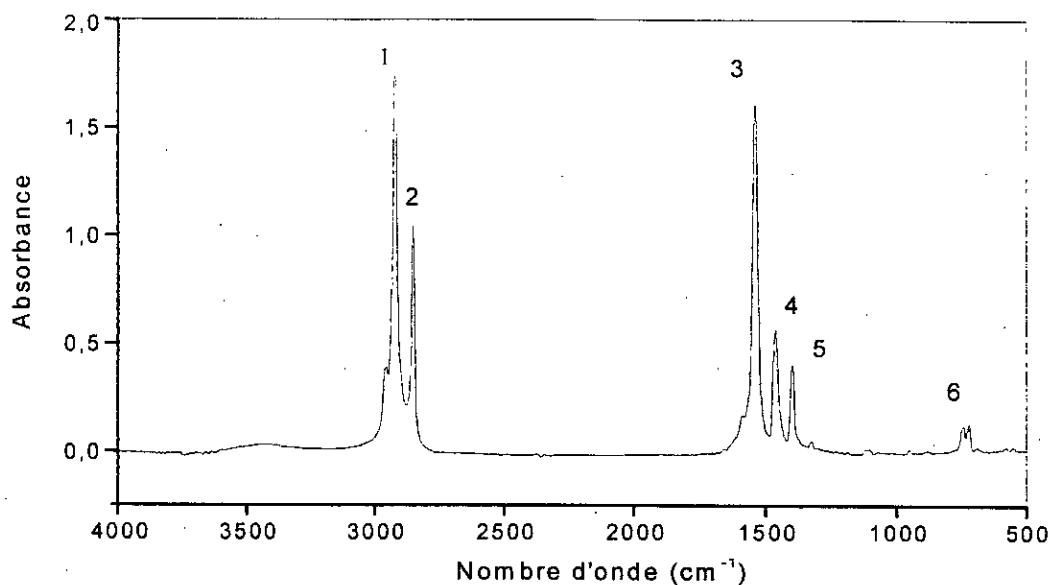
**Figure VIII.1** - Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC ).

**Tableau VIII.1** - Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC seul [77,78].

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

VIII.1.2. Le stéarate de zinc

La figure VIII.2 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc entrant dans la composition de la formulation utilisée dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau VIII.2.



**Figure VIII.2** - Spectre infrarouge du stéarate de zinc.

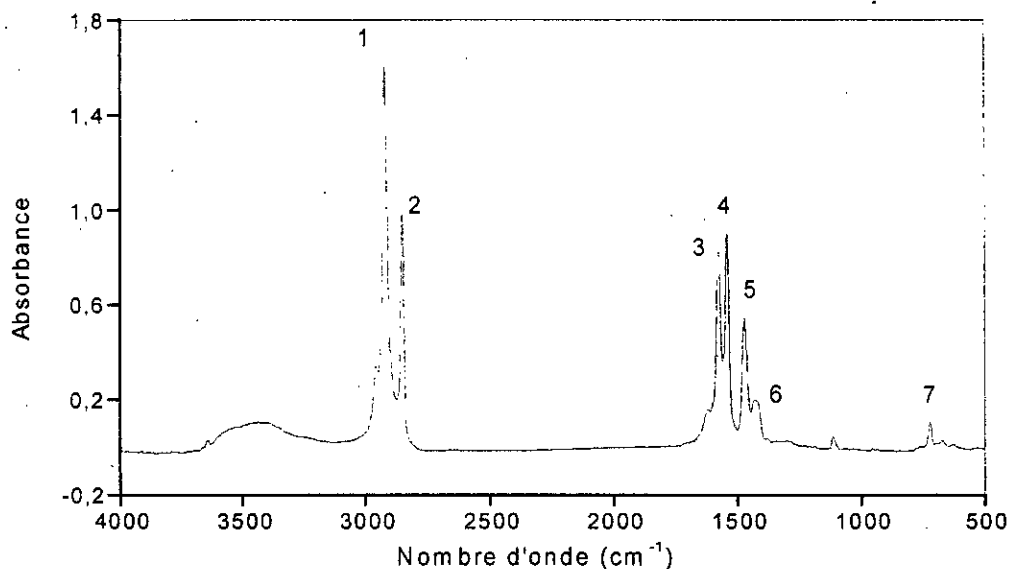
**Tableau VIII.2** - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc [78,79].

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



VIII.1.3. Le stéarate de calcium

Le spectre infrarouge du stéarate de calcium est représenté par la figure VIII.3. Le tableau VIII.3 résume les principaux groupements fonctionnels caractéristiques.



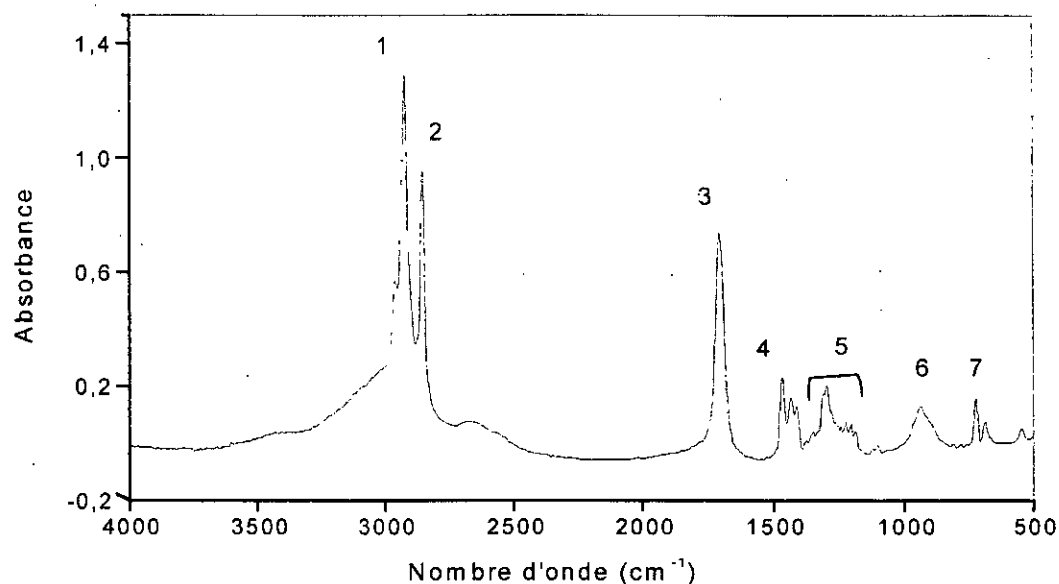
**Figure VIII.3** - Spectre infrarouge du stéarate de calcium.

**Tableau VIII.3** - Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium [78,79].

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

## VIII.1.4. L'acide stéarique

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VIII.4 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (acide stéarique) utilisé dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau VIII.4.



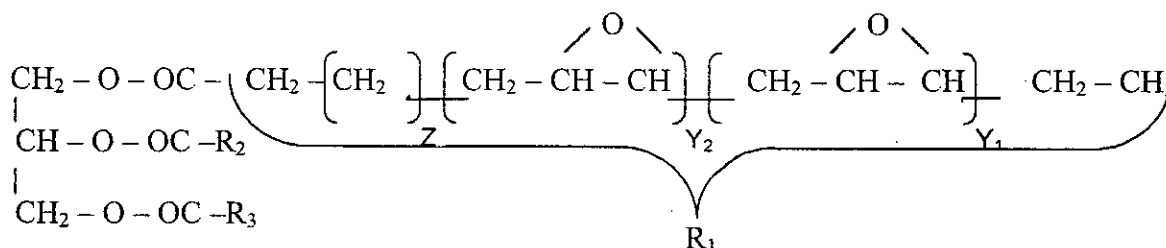
**Figure VIII.4** - Spectre infrarouge de l'acide stéarique.

**Tableau VIII.4** - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide stéarique [80,81].

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

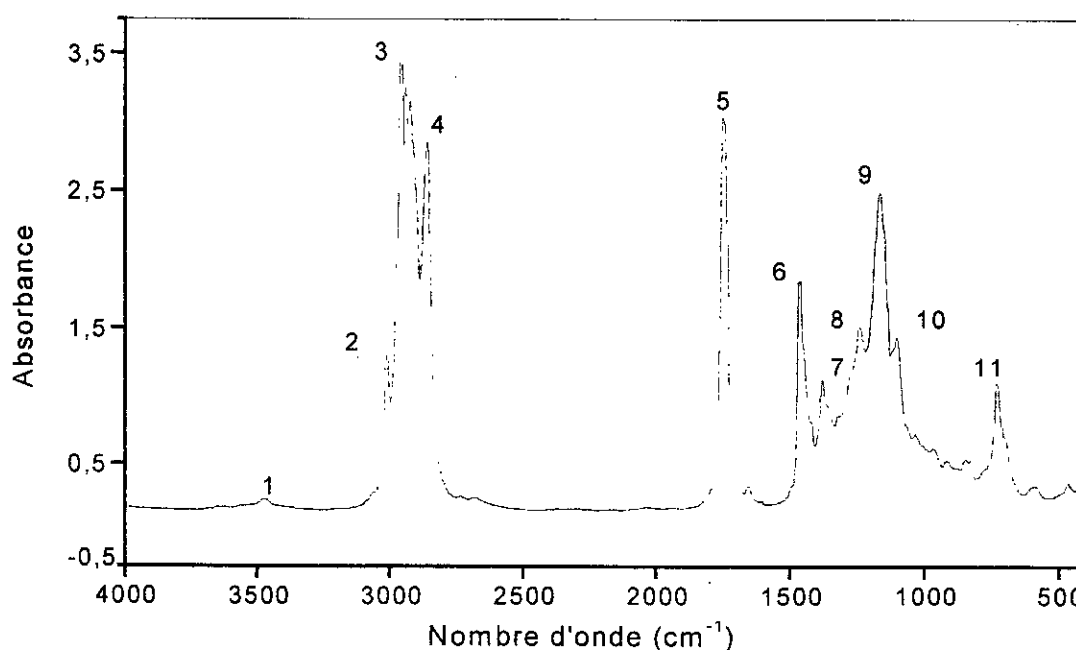
VIII.1.5. L'huile de tournesol époxydée

Avant de donner le spectre infrarouge de l'HTE et son interprétation, il est utile de donner sa formule semi-développée qui est la suivante [8] :



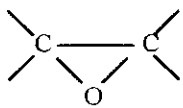
$R_2$  et  $R_3$  peuvent être identiques ou différents de  $R_1$  du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

Le spectre infrarouge représenté sur la figure VIII.5 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de l'huile de tournesol époxydée utilisée dans cette étude et que nous avons résumés dans le tableau VIII.5 en nous basant sur les données de la littérature [78,79,82].



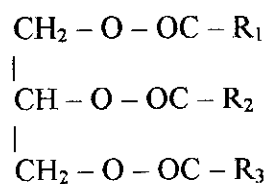
**Figure VIII.5** - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée (HTE).

**Tableau VIII.5** - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée utilisée [78,79,82].

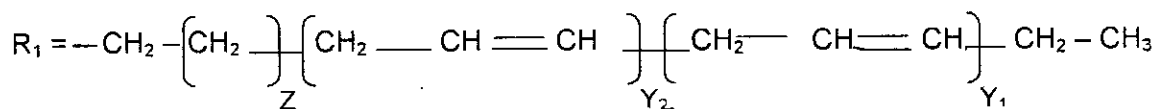
N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	3468	- C = O (ester)
2	3008	- CH époxyde, = C - H (Cis)
3	2919	- CH -
4	2855	- CH -
5	1747	C = O (ester)
6	1462	-CH <sub>2</sub> - (méthylène)
7	1378	- CH <sub>3</sub> (méthyle)
8	1238	-C - O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -
9	1163	- C - O (ester), - CH <sub>2</sub> -
10	1101	- C - O
11	726	 , (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , - HC = CH - (Cis).

VIII.1.6. L'huile de tournesol brute

Avant de donner le spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB) et son interprétation, il est utile de donner sa formule semi-développée qui est la suivante [8] :



Dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont des chaînes d'acides gras insaturés avec :

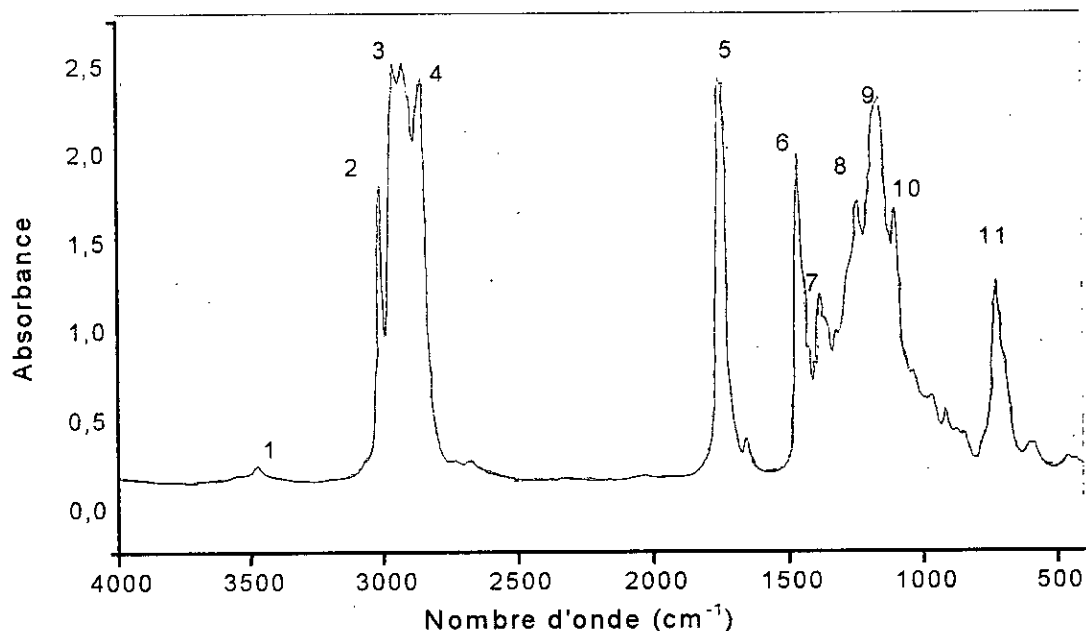


R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> peuvent être identiques ou différents de R<sub>1</sub> du point de vue du nombre de doubles liaisons.

L'époxydation consiste à transformer l'insaturation de l'huile de tournesol brute en époxyde. Ainsi, la différence entre l'HTB et l'HTE réside dans la présence des

groupements époxydes dans cette dernière. Le taux d'époxydation est évalué par l'indice d'oxygène en %. Dans notre cas il est de 6,4% [8].

La figure VIII.6 représente le spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute qui est utilisée comme milieu simulateur. Les bandes identifiées sont regroupées dans le tableau VIII.6.



**Figure VIII.6** - Spectre infrarouge de l'huile de tournesol brute (HTB).

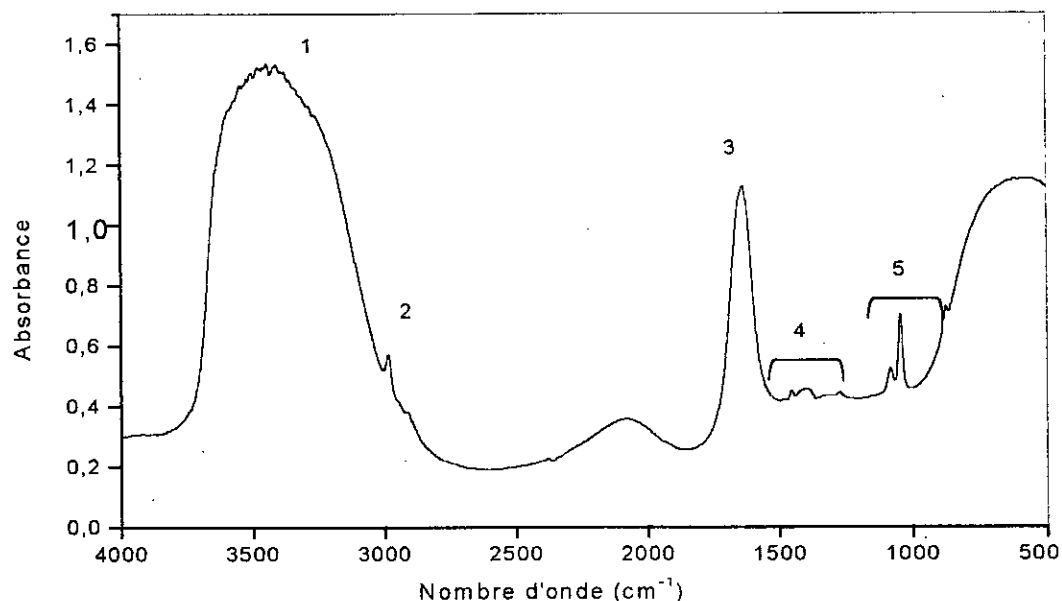
**Tableau VIII.6** - Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol brute utilisée [82].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement fonctionnel
1	3468	- C = O (ester)
2	3009	= C - H (Cis)
3	2920	- C - H (CH <sub>2</sub> )
4	2853	- C - H (CH <sub>2</sub> )
5	1741	- C = O (ester)
6	1462	- C - H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
7	1376	- C - H (CH <sub>3</sub> )
8	1238	- C - O, - C H <sub>2</sub> -
9	1161	- C - O, - C H <sub>2</sub> -
10	1100	- C - O
11	723	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -, HC = CH - (Cis)

En comparant les spectres infrarouges de l'HTE (figure VIII.5) et l'HTB (figure VIII.6) ainsi que leurs tableaux respectifs d'identification des bandes, on remarque que toutes les bandes présentes dans l'HTE sont présentes aussi dans le témoin (HTB) avec un déplacement de 1 à 3  $\text{cm}^{-1}$  pour certaines d'entre elles. Seule la position de la bande ester diffère de façon plus notable : 1747  $\text{cm}^{-1}$  dans l'HTE et 1741  $\text{cm}^{-1}$  dans l'HTB.

### VIII.1.7. L'éthanol aqueux

La figure VIII.7 représente le spectre infrarouge de l'éthanol à 15% utilisé comme milieu simulateur dans les essais de migration.



**Figure VIII.7** - Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %.

On peut facilement identifier les alcools à la forte bande OH (1), comme l'illustre le tableau VIII.7.

**Tableau VIII.7** -Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol [83].

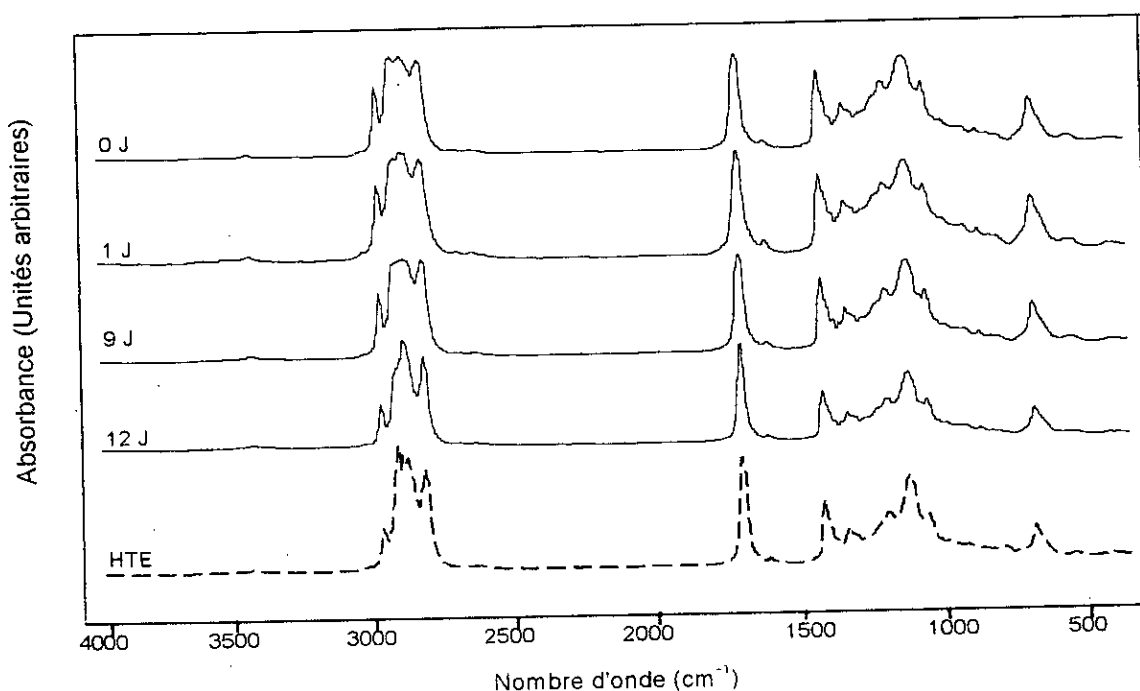
N°	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupement caractéristique
1	3447	O - H
2	2983	C - H dans $\text{CH}_3$
3	1634	OH
4	1453 - 1398	O - H
5	1083 - 1045	- C - OH

## VIII.2. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION DANS LES MILIEUX SIMULATEURS LIQUIDES

### VIII.2.1. Etude du phénomène de migration spécifique dans l'huile de tournesol

#### VIII.2.1.1. Etude du phénomène de migration spécifique de l'HTE dans l'huile de tournesol lors des essais à 40°C pendant 12 jours

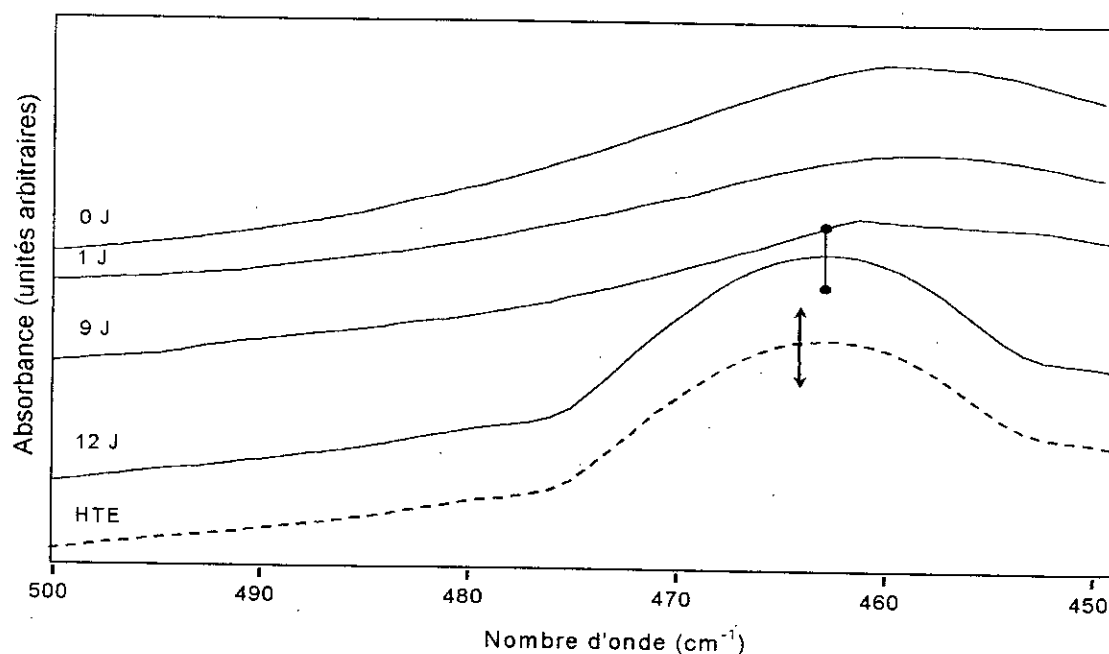
Sur la figure VIII.8, nous avons superposé les spectres infrarouges du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'huile ayant été en contact avec les pastilles de la formulation à 40°C pendant 12 jours, 9 jours et 1 jour ainsi que l'échantillon témoin ou HTB (0 jour). Il peut être noté que la plupart des bandes du stabilisant se situent pratiquement dans les mêmes régions que celles des échantillons d'huile.



**Figure VIII.8** - Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C.

Afin de mieux visualiser et exploiter ces spectres infrarouges, nous avons zoomé sur quelques zones jugées susceptibles de révéler un éventuel phénomène de migration spécifique de l'HTE. Il s'agit des zones, 500-450  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.9), 800-700  $\text{cm}^{-1}$  figure (VIII.11), 1280-1200  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.13), 1400-1350  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.15), 1780-1700  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.17) et 3050-2800  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.19). Toutes les

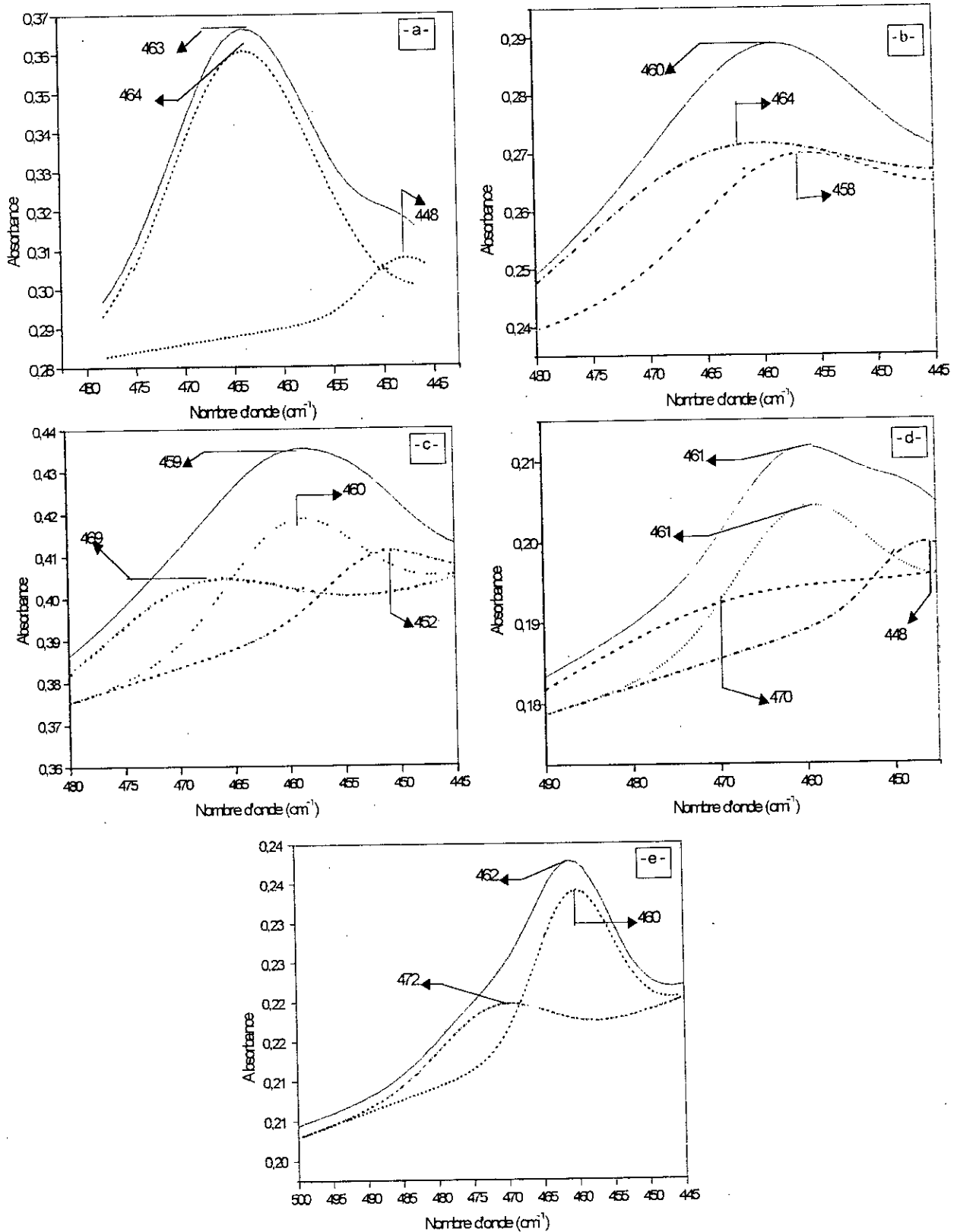
zones sélectionnées ont été traitées à l'aide d'un logiciel décrit en annexe (GRAMS 386) afin de visualiser des éventuelles modifications dues à la présence de l'HTE dans les échantillons prélevés.



**Figure VIII.9** – Zoom de la figure VIII.8 entre 500 – 450  $\text{cm}^{-1}$ .

Sur la figure VIII.9 illustrant la zone comprise entre 450 et 500  $\text{cm}^{-1}$  et correspondant aux groupes méthylènes ( $\text{CH}_2$ ), il peut être noté que le maximum d'absorption de la bande de l'HTE (463  $\text{cm}^{-1}$ ) ne coïncide pas avec ceux des échantillons d'huile de tournesol prélevés (462  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour, 461  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon du 9<sup>ème</sup> jour, 459  $\text{cm}^{-1}$  pour le 1<sup>er</sup> jour et 460  $\text{cm}^{-1}$  pour 0 jour. De plus, ce n'est que pour l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour que la bande a commencé à devenir distincte et à avoir une allure proche de celle de l'HTE contrairement aux échantillons du 1<sup>er</sup> et du 9<sup>ème</sup> jour où l'allure de la bande est similaire à celle du témoin.





**Figure VIII.10** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 445-500  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e).

La figure VIII.10 représente la déconvolution à l'aide du GRAMS 386 de ces différentes bandes localisées entre 450–480  $\text{cm}^{-1}$  ; elle montre que :

- La bande à 463  $\text{cm}^{-1}$  résulte de la combinaison de deux bandes dont les maxima d'absorption sont localisés à 464  $\text{cm}^{-1}$  et 448  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.10.a) et c'est la bande à 464  $\text{cm}^{-1}$  qui est la plus intense.
- La bande du témoin (0J) est composée aussi de deux bandes localisées à 464  $\text{cm}^{-1}$  et 458  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.10.b). C'est aussi la bande à 464  $\text{cm}^{-1}$  qui est la plus intense relativement.
- Par contre la déconvolution des bandes des échantillons d'huile prélevés (1J, 9J, et 12J) montre qu'elles sont constituées comme suit :

× L'échantillon du 1<sup>er</sup> Jour est composé de trois bandes localisées à 469  $\text{cm}^{-1}$ , 460  $\text{cm}^{-1}$  et à 452  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.10.c), dans ce cas de figure c'est la deuxième bande qui est la plus intense.

× L'échantillon du 9<sup>ème</sup> Jour est composé aussi de trois bandes dont les fréquences de vibration sont 470  $\text{cm}^{-1}$ , 461  $\text{cm}^{-1}$  et 448  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.10.d), c'est aussi la deuxième bande qui est la plus intense

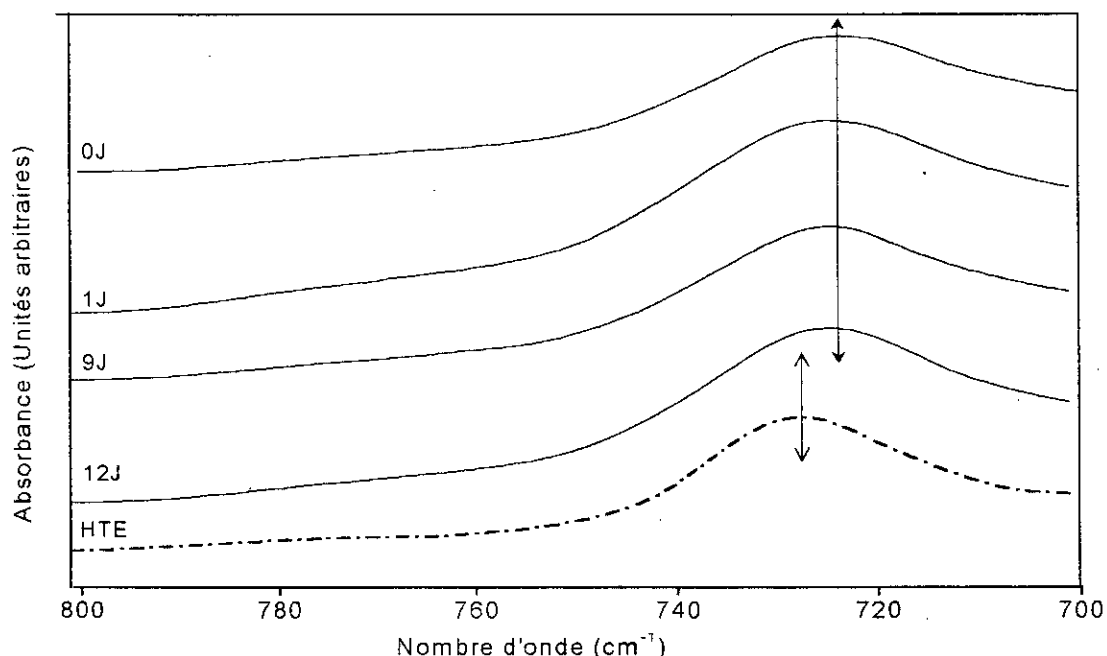
× L'échantillon du 12<sup>ème</sup> Jour montre l'existence de deux bandes dont le maximum d'absorption est localisé à 472  $\text{cm}^{-1}$  et à 460  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.10.e) et c'est la bande à 460  $\text{cm}^{-1}$  qui est la plus intense.

La comparaison de ces cinq figures laisse supposer que le maximum d'absorption du pic actif à 464  $\text{cm}^{-1}$  qui est présent aussi bien dans l'HTE que dans l'HTB se serait déplacé d'environ 4  $\text{cm}^{-1}$  vers les nombres d'onde inférieurs. D'après la littérature [78], cet effet pourrait être associé à une interaction du type liaison hydrogène entre l'HTE qui a migré et l'HTB.

Par ailleurs, on remarque que la bande de faible intensité de l'HTE à 448  $\text{cm}^{-1}$  qui n'existe pas dans le témoin, apparaît au bout du 9<sup>ème</sup> jour, puis elle disparaît dans l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour.

Aussi la faible bande à 469  $\text{cm}^{-1}$  qui apparaît dans l'échantillon du 1<sup>er</sup> jour, on la trouve avec une fréquence de vibration de 470  $\text{cm}^{-1}$  dans l'échantillon du 9<sup>ème</sup> jour, puis elle atteint le maximum d'absorption de 472  $\text{cm}^{-1}$  dans l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour.

La figure VIII.11 représente le zoom de la région comprise entre 800–700  $\text{cm}^{-1}$ .

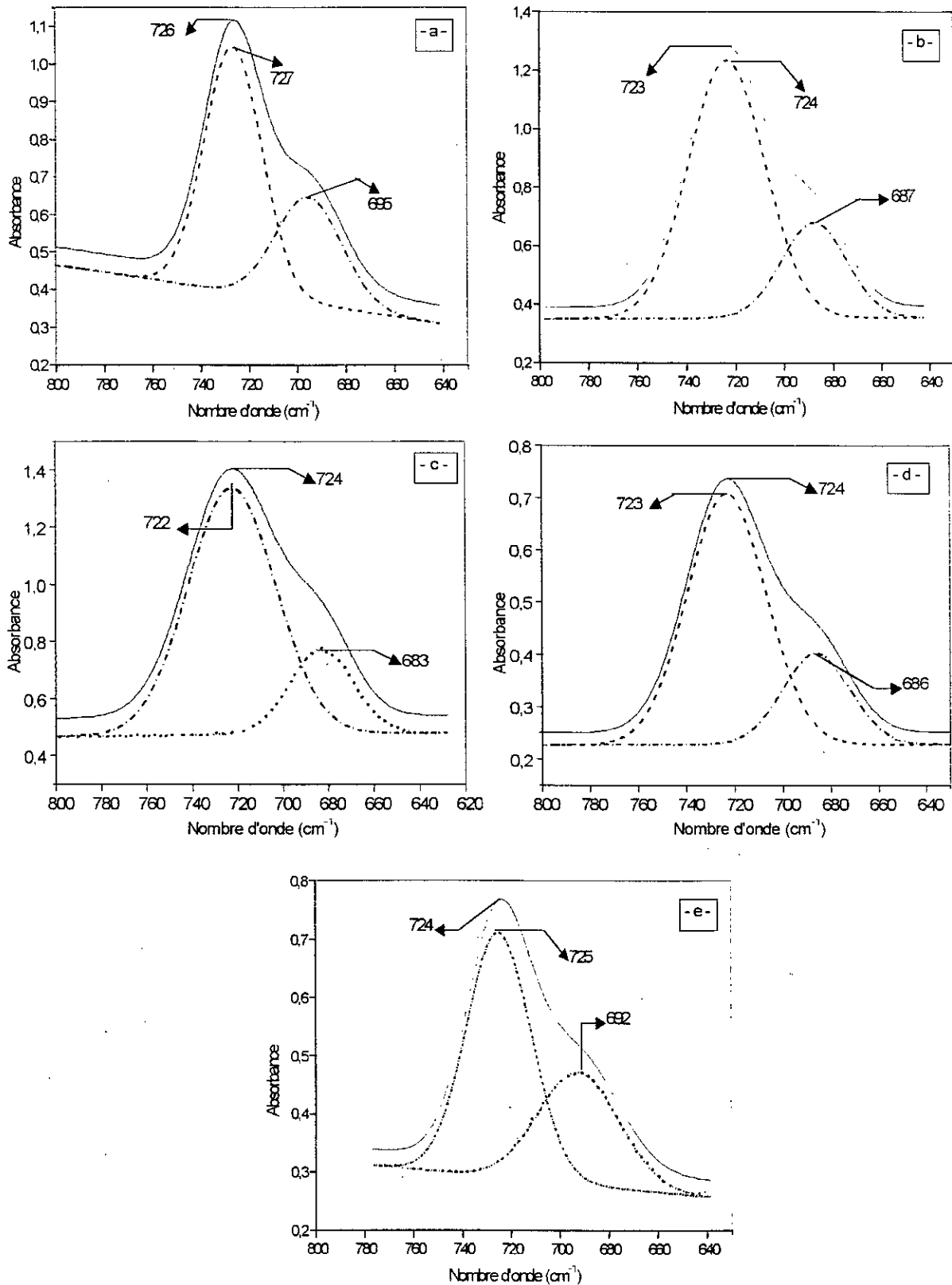


**Figure VIII.11** – Zoom de la figure VIII.8 entre 800 – 700  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette figure montre que le maximum d'absorption de l'HTE à 726  $\text{cm}^{-1}$  est décalé par rapport à ceux des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours et seul le traitement par déconvolution de toutes ces bandes dans la zone spectrale comprise entre 640 – 800  $\text{cm}^{-1}$  peut révéler un éventuel phénomène de migration.

La figure VIII.12 représentant la déconvolution à l'aide du GRAMS 386 de ces différentes bandes localisées entre 640–800  $\text{cm}^{-1}$  montre que :

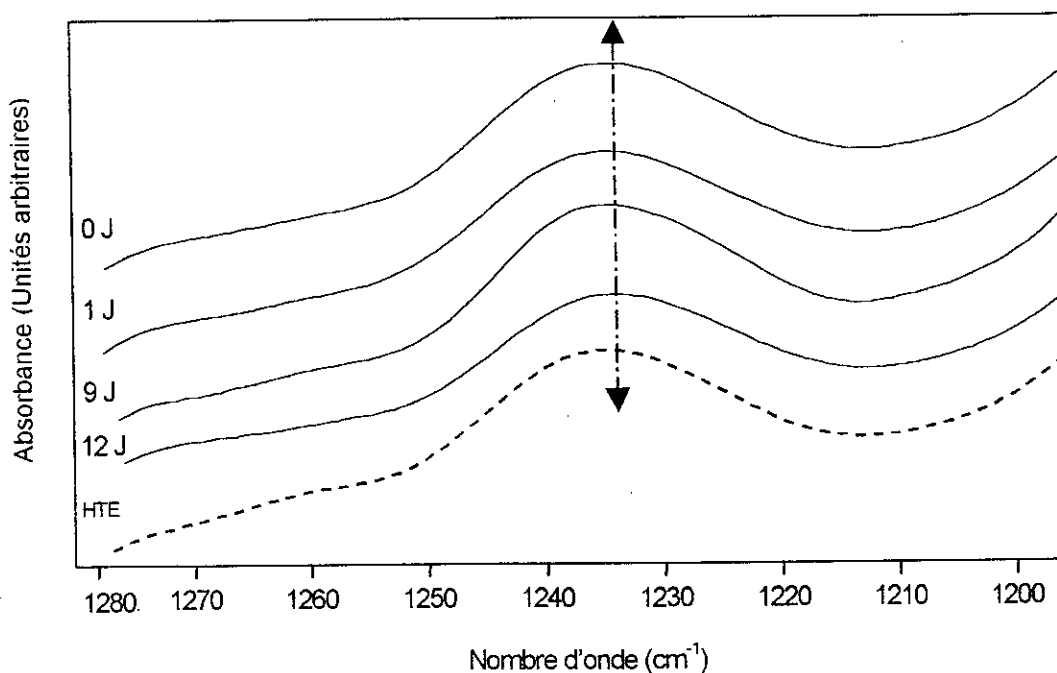
- La bande à 726  $\text{cm}^{-1}$  (VIII.12.a) est constituée de deux bandes localisées à 727  $\text{cm}^{-1}$  et 695  $\text{cm}^{-1}$  et c'est la première bande qui est la plus intense.
- La figure VIII.12.b, montre l'existence de deux bandes localisées à 724  $\text{cm}^{-1}$  et 687  $\text{cm}^{-1}$  et c'est la bande à 724  $\text{cm}^{-1}$  qui est la plus intense.
- La bande à 724  $\text{cm}^{-1}$  (figures VIII.12.c, d et e) est constituée de deux bandes, pour chaque figure, localisées, respectivement, à 722  $\text{cm}^{-1}$  et 683  $\text{cm}^{-1}$ , 723  $\text{cm}^{-1}$  et 686  $\text{cm}^{-1}$  et 725  $\text{cm}^{-1}$  et 692  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes les plus intenses sont localisées à 722  $\text{cm}^{-1}$ , 723  $\text{cm}^{-1}$  et 725  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure VIII.12** – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 640-800 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) :0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e).

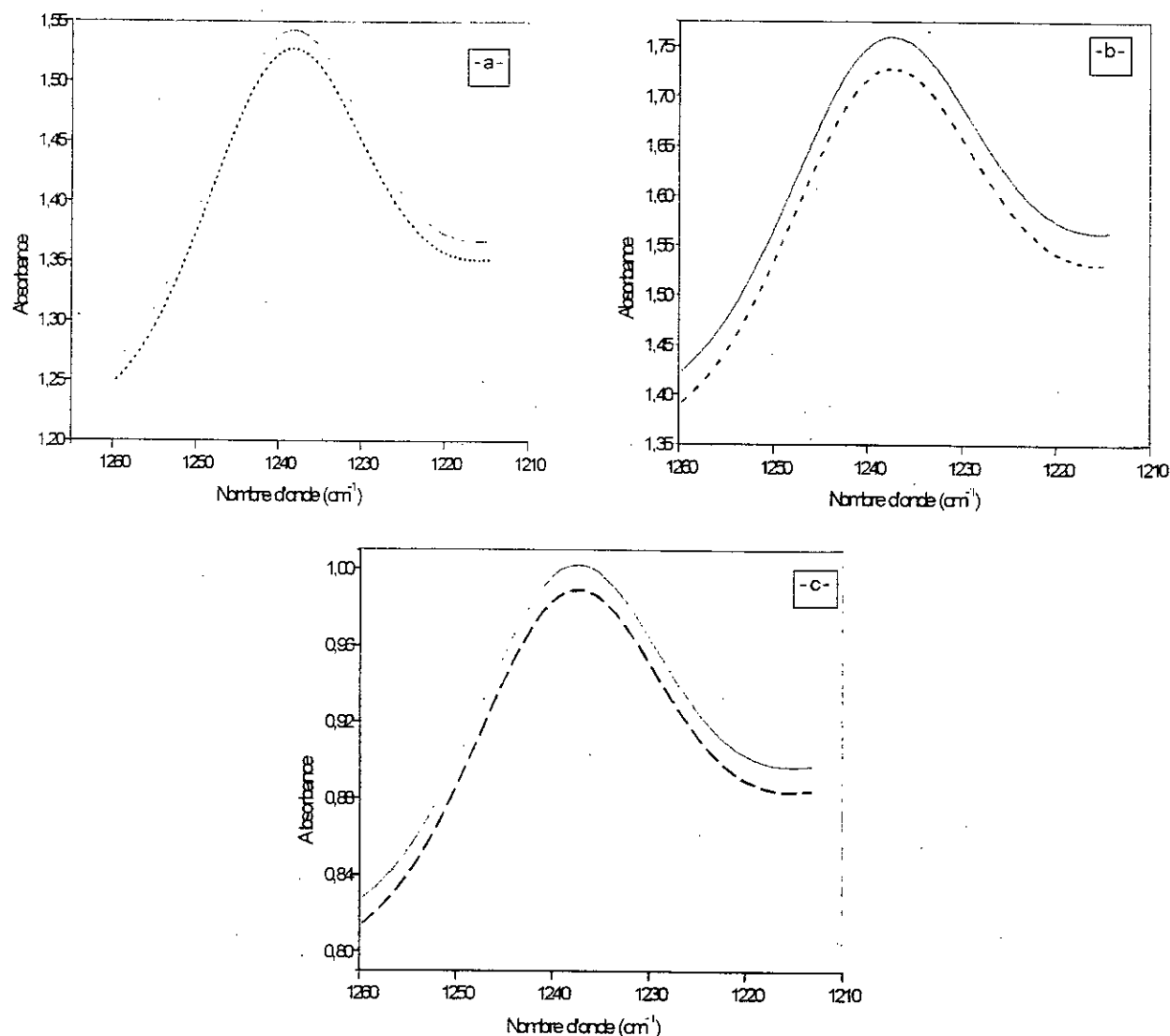
En comparant ces cinq figures, il apparaît clair que le déplacement des maximums d'absorption de l'HTE de  $727$  et  $695\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $725$  et  $692\text{ cm}^{-1}$  au bout de 12 jours n'est dû qu'à une interaction du type liaison hydrogène entre l'HTE et l'HTB.

Sur la figure VIII.13 représentant le zoom de la région comprise entre  $1280 - 1200\text{ cm}^{-1}$ . Il peut être noté que le maximum d'absorption de l'HTE ( $1238\text{ cm}^{-1}$ ) coïncide exactement avec ceux des échantillons d'huile prélevés ( $1238\text{ cm}^{-1}$ ). Néanmoins ceci n'empêche pas d'effectuer la déconvolution des bandes de l'HTE, du témoin ainsi que celle de l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour.



**Figure VIII.13** – Zoom de la figure VIII.8 entre  $1280 - 1200\text{ cm}^{-1}$ .

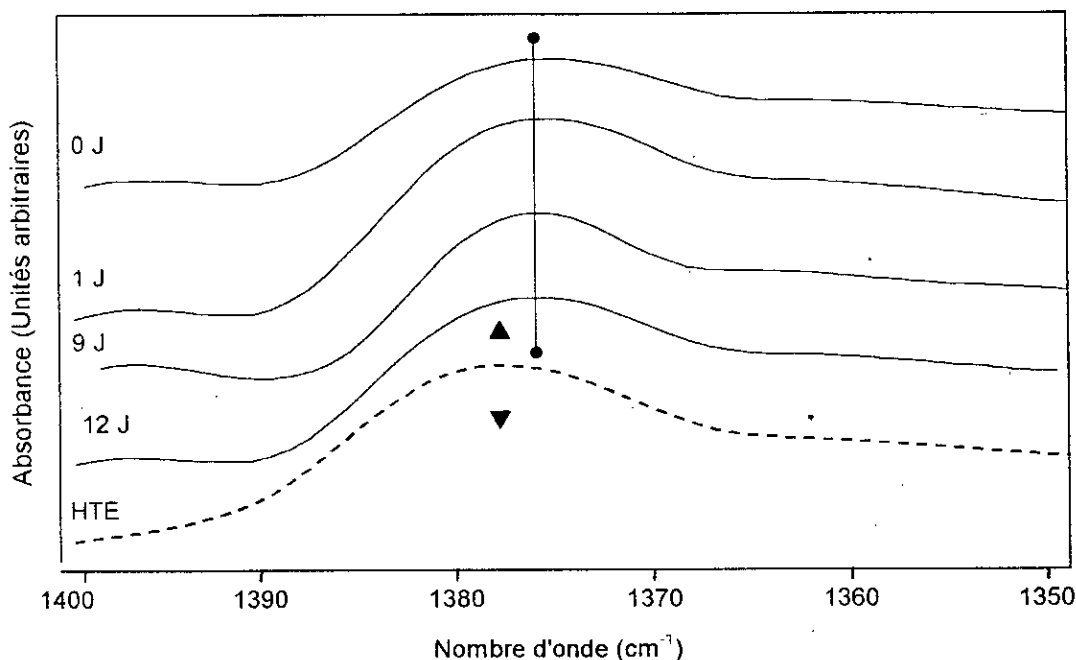
La déconvolution de la bande à  $1238\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CO}-$  et  $-\text{CH}_2-$ ) représentée par la figure VIII.14 montre clairement qu'il n'existe qu'une seule et unique bande dans tous les cas de figures considérés. Ainsi, cette bande ne serait pas affectée par une éventuelle présence de l'HTE.



**Figure VIII.14** – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1210-1260  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b) et 12J (c).

La figure VIII.15, représentant la région 1400 – 1350  $\text{cm}^{-1}$ , permet de remarquer que le maximum d'absorption de la bande de l'HTE (1378  $\text{cm}^{-1}$ ) ne coïncide pas exactement avec ceux des échantillons d'huile de tournesol prélevés (1376  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon à 1J et à 12J et 1377  $\text{cm}^{-1}$  pour l'échantillon à 9J).

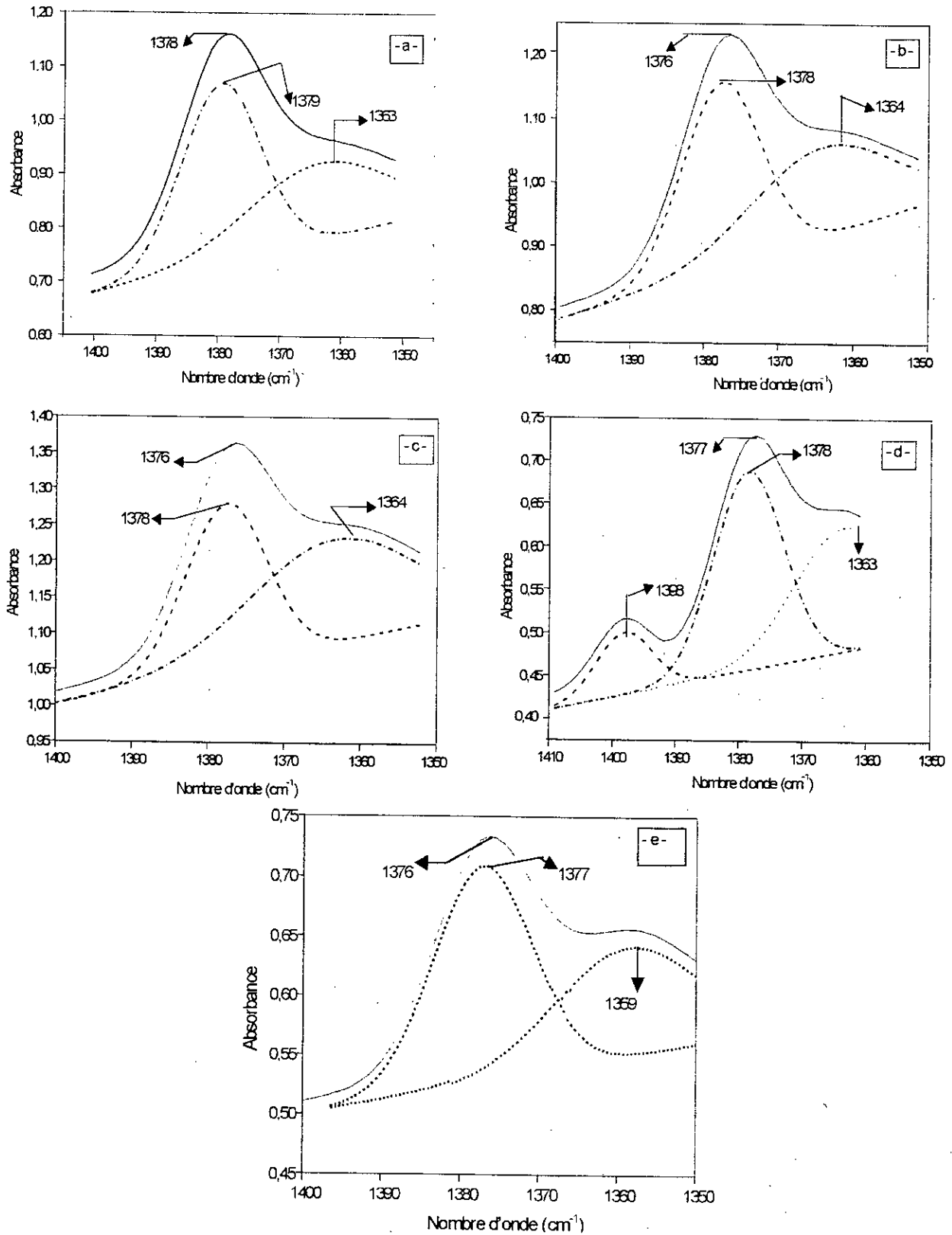
Grâce au logiciel GRAMS, la déconvolution de la bande à 1378  $\text{cm}^{-1}$  de l'HTE ainsi que celles des bandes des autres échantillons (0J, 1J, 9J et 12J) a été effectuée et elle est représentée par la figure VIII.16.



**Figure VIII.15** – Zoom de la figure VIII.8 entre 1400 – 1350  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette dernière montre que toutes les bandes des échantillons y compris celle du stabilisant sont constituées comme suit :

- × La déconvolution de la bande de l'HTE localisée à  $1378 \text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement  $\text{CH}_3$  révèle l'existence de deux bandes dont les maximums d'absorption se situent à  $1379 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1363 \text{ cm}^{-1}$ . C'est la bande à  $1379 \text{ cm}^{-1}$  qui est la plus intense (figure VIII.16.a).
- × La déconvolution du témoin montre aussi la présence de deux bandes localisées à  $1378 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1364 \text{ cm}^{-1}$ . C'est la première bande qui est la plus intense (figure VIII.16.b).
- × Concernant les échantillons d'huile prélevés (1J, 9J et 12J), la déconvolution de leurs bandes respectives a donné les résultats suivants :
  - Pour le 1J, la figure VIII.16.c montre l'existence de deux bandes localisées à  $1378 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1364 \text{ cm}^{-1}$  qui ont les mêmes fréquences de vibrations que le témoin.
  - La déconvolution du 9J montre que la bande se compose de trois bandes localisées à  $1398 \text{ cm}^{-1}$ , à  $1378 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1363 \text{ cm}^{-1}$ ; c'est la bande à  $1378 \text{ cm}^{-1}$  qui est la plus intense (figure VIII.16.d).
  - Deux bandes sont localisées à  $1377 \text{ cm}^{-1}$  et  $1359 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon 12J et c'est la bande à  $1377 \text{ cm}^{-1}$  qui est la plus intense (figure VIII.16.e).

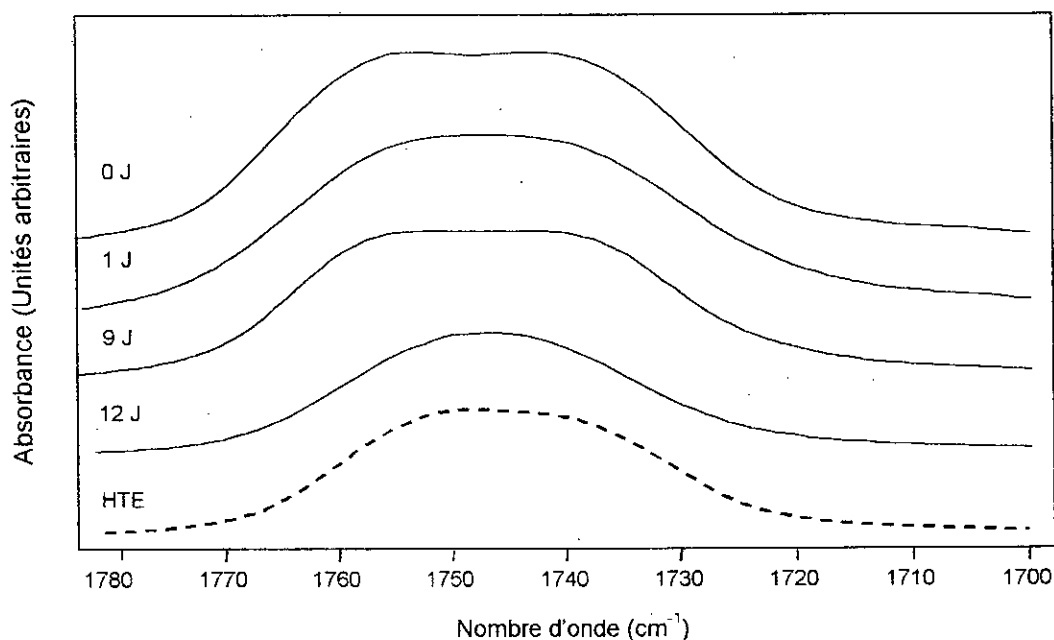


**Figure VIII.16** – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1350 - 1410 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés en fonction du temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e).



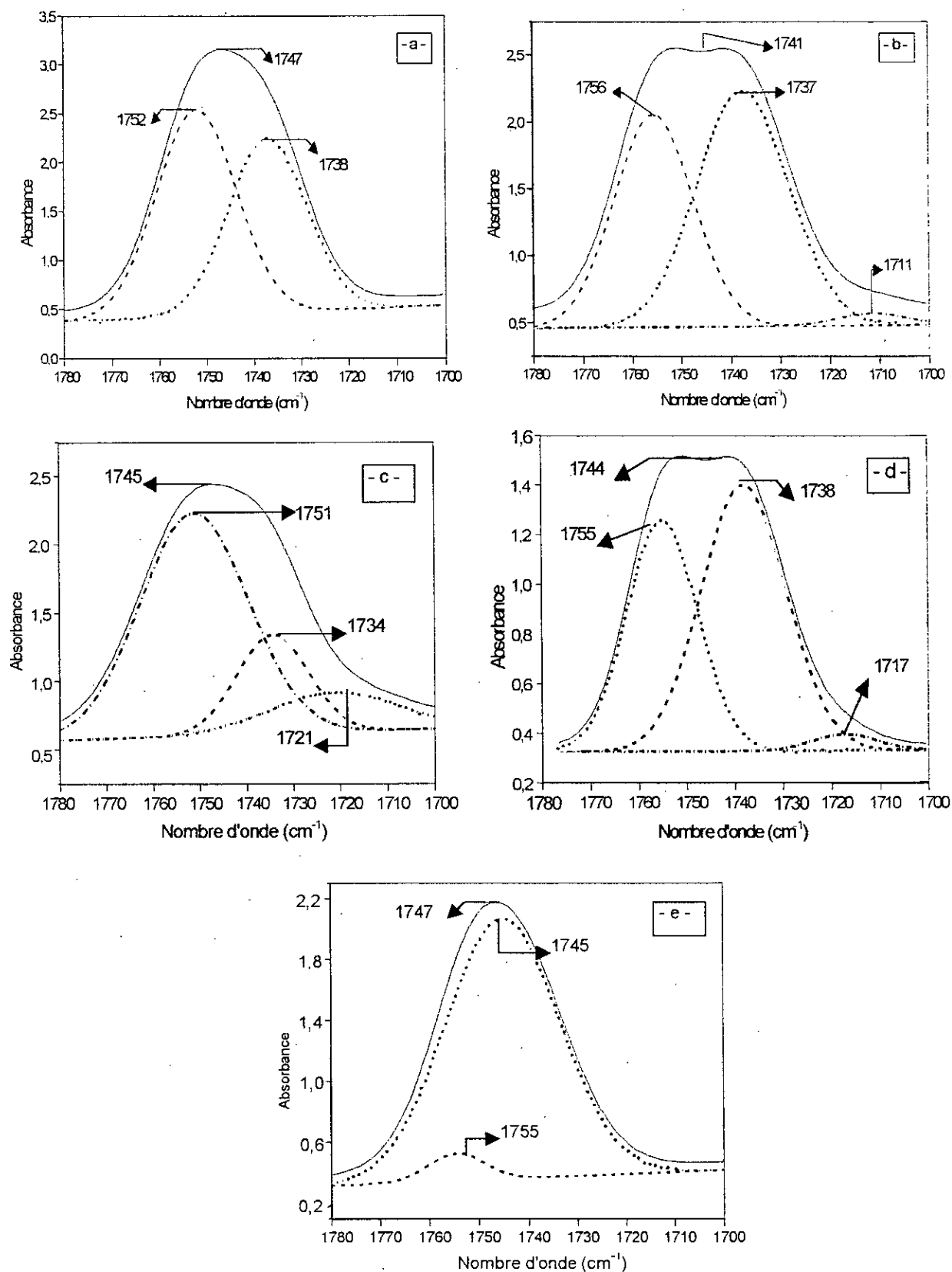
La comparaison de ces cinq figures laisse supposer que le maximum d'absorption du pic actif à  $1379\text{ cm}^{-1}$  de l'HTE se serait déplacé d'environ  $2\text{ cm}^{-1}$  vers les nombres d'ondes inférieurs, ce qui laisserait supposer la présence d'une liaison hydrogène entre l'HTE et l'HTB. Une interprétation similaire peut être également avancée dans le cas du maximum d'absorption à  $1363\text{ cm}^{-1}$  de l'HTE qu'on retrouve à  $1359\text{ cm}^{-1}$  dans l'échantillon à 12 jours (déplacement de  $4\text{ cm}^{-1}$ ).

La figure VIII.17 représentant la région  $1780 - 1700\text{ cm}^{-1}$  montre que le maximum d'absorption de la bande de l'HTE à  $1747\text{ cm}^{-1}$  ne coïncide pas avec ceux des autres échantillons d'huile prélevés qui sont localisés à  $1741\text{ cm}^{-1}$ ,  $1745\text{ cm}^{-1}$ ,  $1744\text{ cm}^{-1}$  et  $1747\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons correspondant respectivement à 0J, 1J, 9J et 12J.



**Figure VIII.17** – Zoom de la figure VIII.8 entre  $1780 - 1700\text{ cm}^{-1}$ .

De plus ce que l'on remarque à partir de cette figure c'est que l'allure de la bande de l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour est différente de celle des autres échantillons y compris celle du stabilisant thermique (HTE). Les déconvolutions de ces bandes à différents temps de séjour ainsi que celle du stabilisant sont représentées par la figures VIII.18.



**Figure VIII.18** – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 1700-1780 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés à différents temps de contact en jours (J) à 40°C : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e).

La figure VIII.18 montre que :

1. La bande de l'HTE à  $1747\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.18.a) révèle l'existence de deux bandes localisées à  $1738\text{ cm}^{-1}$  représentant le groupement carbonyle (ester) et une autre bande à  $1752\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1752\text{ cm}^{-1}$  est la plus intense.

2. La bande du témoin à  $1741\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.18.b) montre la présence de trois bandes localisées à  $1765\text{ cm}^{-1}$ ,  $1737\text{ cm}^{-1}$  et à  $1711\text{ cm}^{-1}$ , la plus intense est celle localisée à  $1737\text{ cm}^{-1}$ .

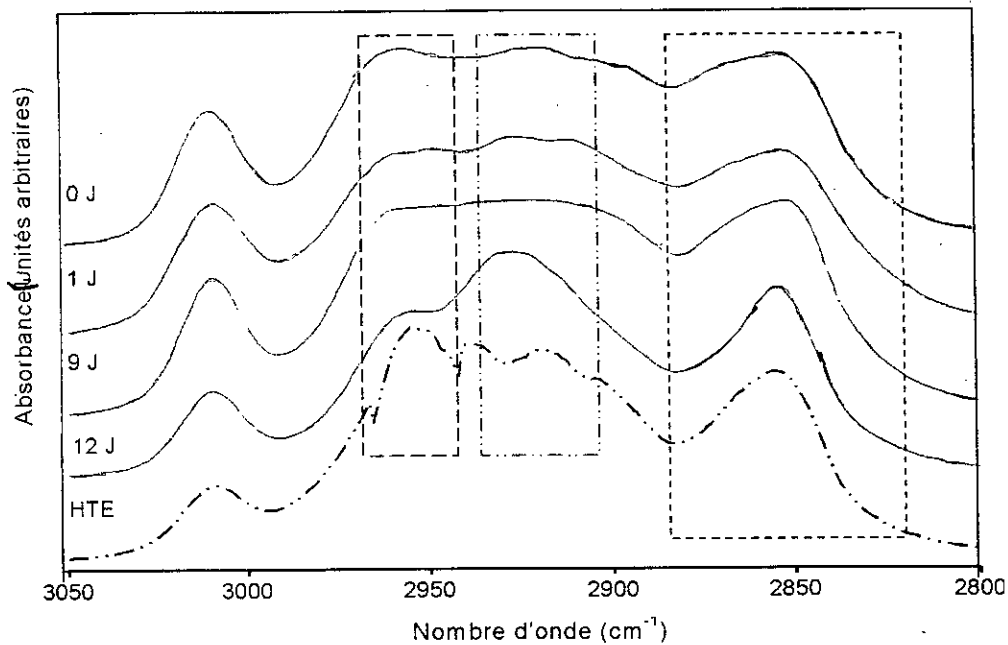
3. Concernant la bande représentée par la figure VIII.18.c représentant l'échantillon du 1<sup>er</sup> jour, sa déconvolution révèle l'existence de trois bandes dont la fréquence de vibration est de  $1751\text{ cm}^{-1}$ ,  $1734\text{ cm}^{-1}$  et  $1721\text{ cm}^{-1}$ . Là aussi la bande la plus intense est localisée à  $1751\text{ cm}^{-1}$ .

4. La bande à  $1744\text{ cm}^{-1}$  illustrée par la figure VIII.18.d montre la présence de trois bandes localisée à  $1755\text{ cm}^{-1}$ ,  $1738\text{ cm}^{-1}$  et  $1717\text{ cm}^{-1}$ . La bande la plus intense est à  $1738\text{ cm}^{-1}$ .

5. Par ailleurs, la déconvolution de la bande à  $1747\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.18.e) et qui correspond à l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour montre clairement la présence de deux bandes seulement localisées à  $1755\text{ cm}^{-1}$  et  $1745\text{ cm}^{-1}$  et c'est cette dernière bande qui est la plus intense.

Le déplacement des maximums d'absorption de la bande carbonyle aussi bien dans le cas des échantillons d'huile prélevés après différents temps de contact que dans le cas des bandes obtenues par déconvolution laisserait supposer l'existence d'interaction entre l'HTE et l'HTB.

La figure VIII.19 présentant la région  $3050\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  (zone des  $-\text{CH}-$ ) montre clairement que l'allure du spectre de l'HTE diffère de celle des échantillons d'huile prélevés notamment dans la région comprise entre  $2980 - 2900\text{ cm}^{-1}$  ce qui nous permet de diviser cette figure en trois parties comprises entre  $2880 - 2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940 - 2900\text{ cm}^{-1}$  et  $2980 - 2940\text{ cm}^{-1}$ . Les figures VIII.20, VIII.21 et VIII.22 représentent les résultats de leurs déconvolutions respectives.



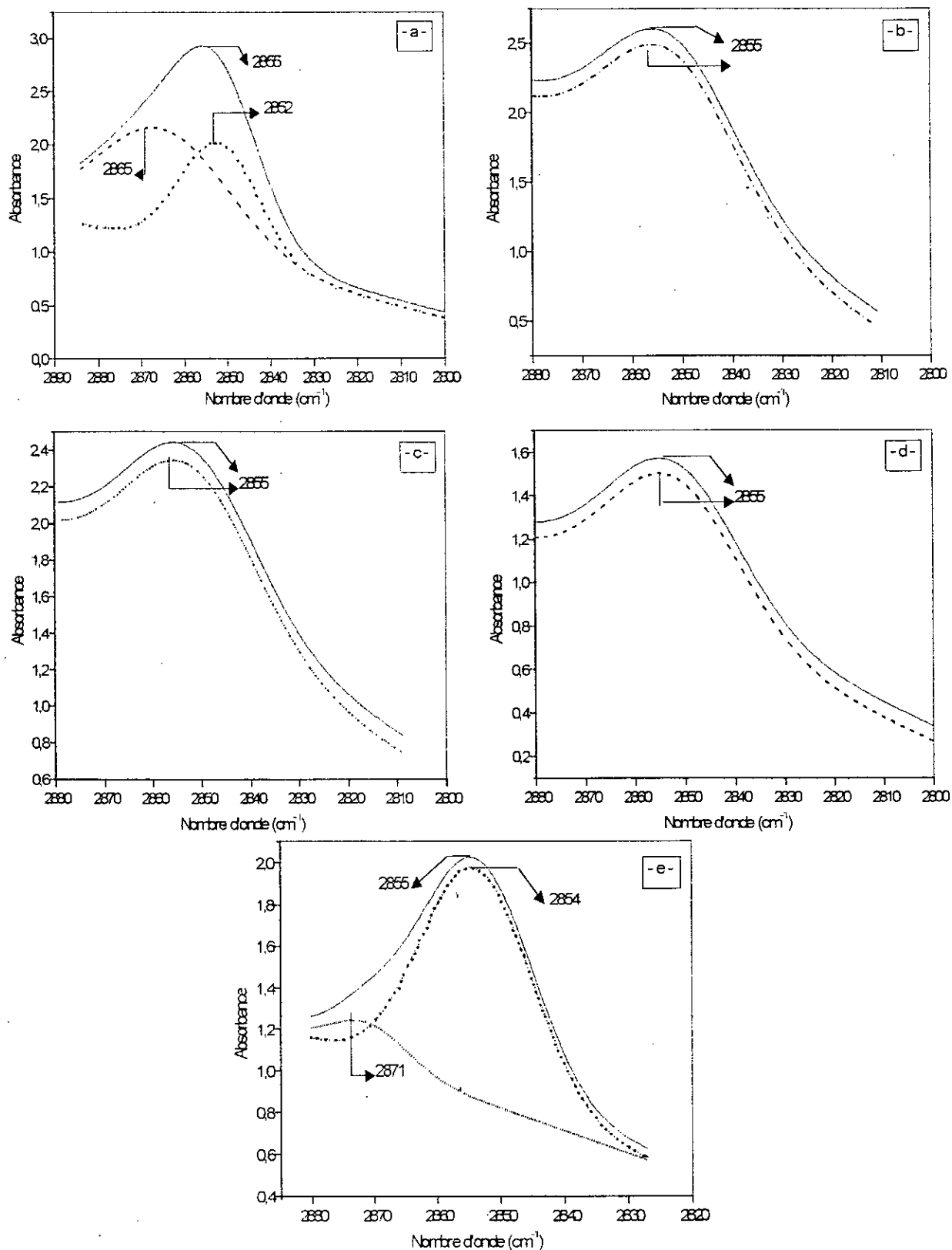
**Figure VIII.19** – Zoom de la figure VIII 8 entre 3050 – 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

1. La figure VIII.20 révèle l'existence de deux bandes pour l'HTE localisées à  $2865 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1852 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.20.a). Par contre la déconvolution de la bande du témoin (figure VIII.20.b) ainsi que celles des échantillons d'huile prélevés à 1J et 9J (figures VIII.20.c et d) ne présente qu'une seule bande localisée à  $2855 \text{ cm}^{-1}$ .

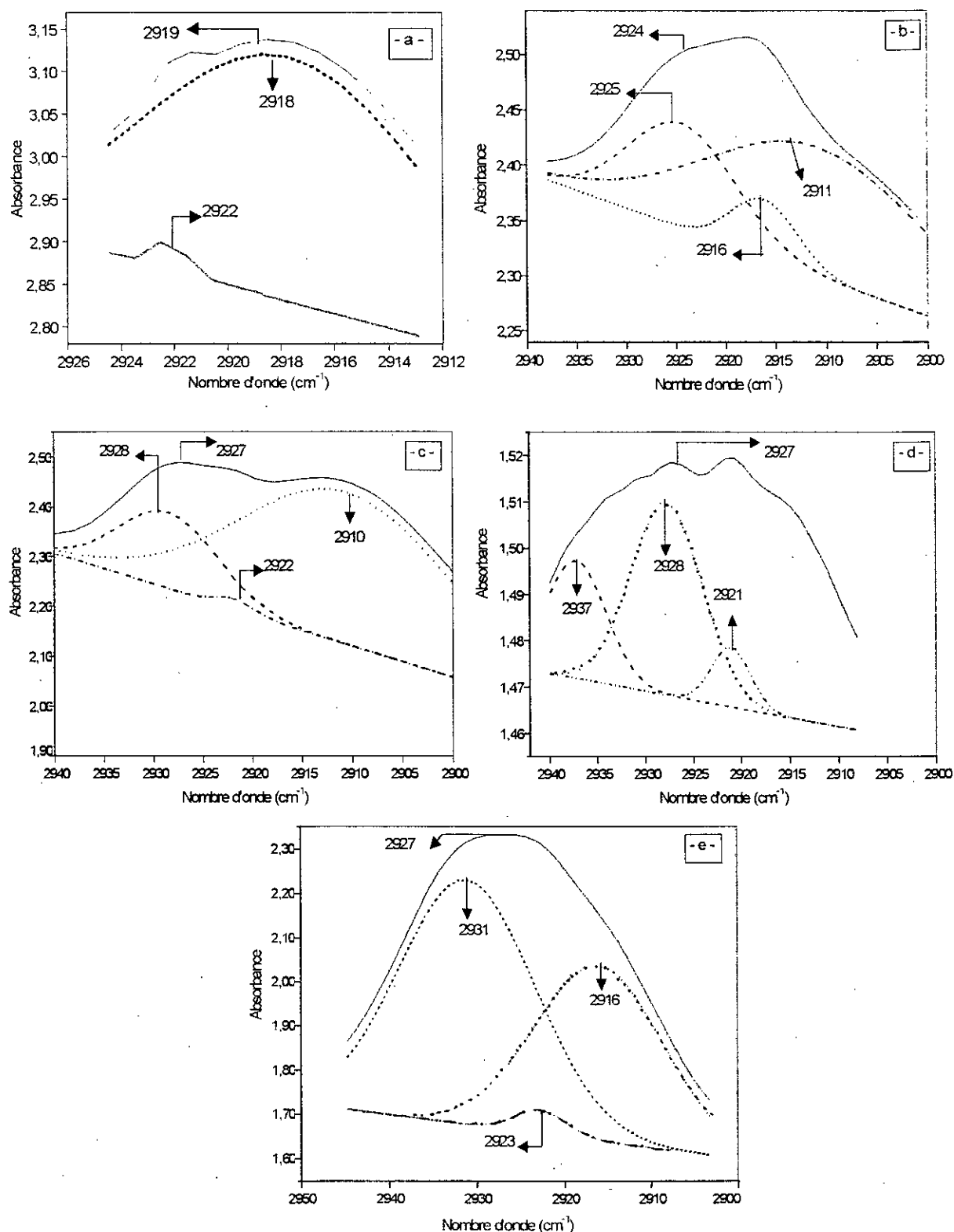
Par ailleurs la déconvolution de l'échantillon à 12J révèle l'existence de deux bandes localisées à  $2871 \text{ cm}^{-1}$  et l'autre à  $2854 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.20.e).

2. La déconvolution des bandes de la figure VIII.21 montre que :

- La bande de l'HTE localisée à  $2919 \text{ cm}^{-1}$  se compose de deux bandes dont les fréquences de vibration sont  $2918 \text{ cm}^{-1}$  et  $2922 \text{ cm}^{-1}$  (figure VII.21.a).
- La bande du témoin (0J) révèle l'existence de trois bandes localisées à  $2925 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2916 \text{ cm}^{-1}$  et  $2911 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.21.b).
- Les bandes des échantillons d'huile prélevés à 1J, 9J, et 12J se composent de trois bandes localisées respectivement à ( $2928 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2922 \text{ cm}^{-1}$  et  $2910 \text{ cm}^{-1}$ ), ( $2937 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2928 \text{ cm}^{-1}$  et  $2921 \text{ cm}^{-1}$ ) et ( $2931 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2923 \text{ cm}^{-1}$  et  $2916 \text{ cm}^{-1}$ ) comme l'illustrent les figures VIII.21.c, d et e.



**Figure VIII.20** – Traitement par déconvolution dans la zone comprise entre 2800 - 2880  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés à différents temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e).

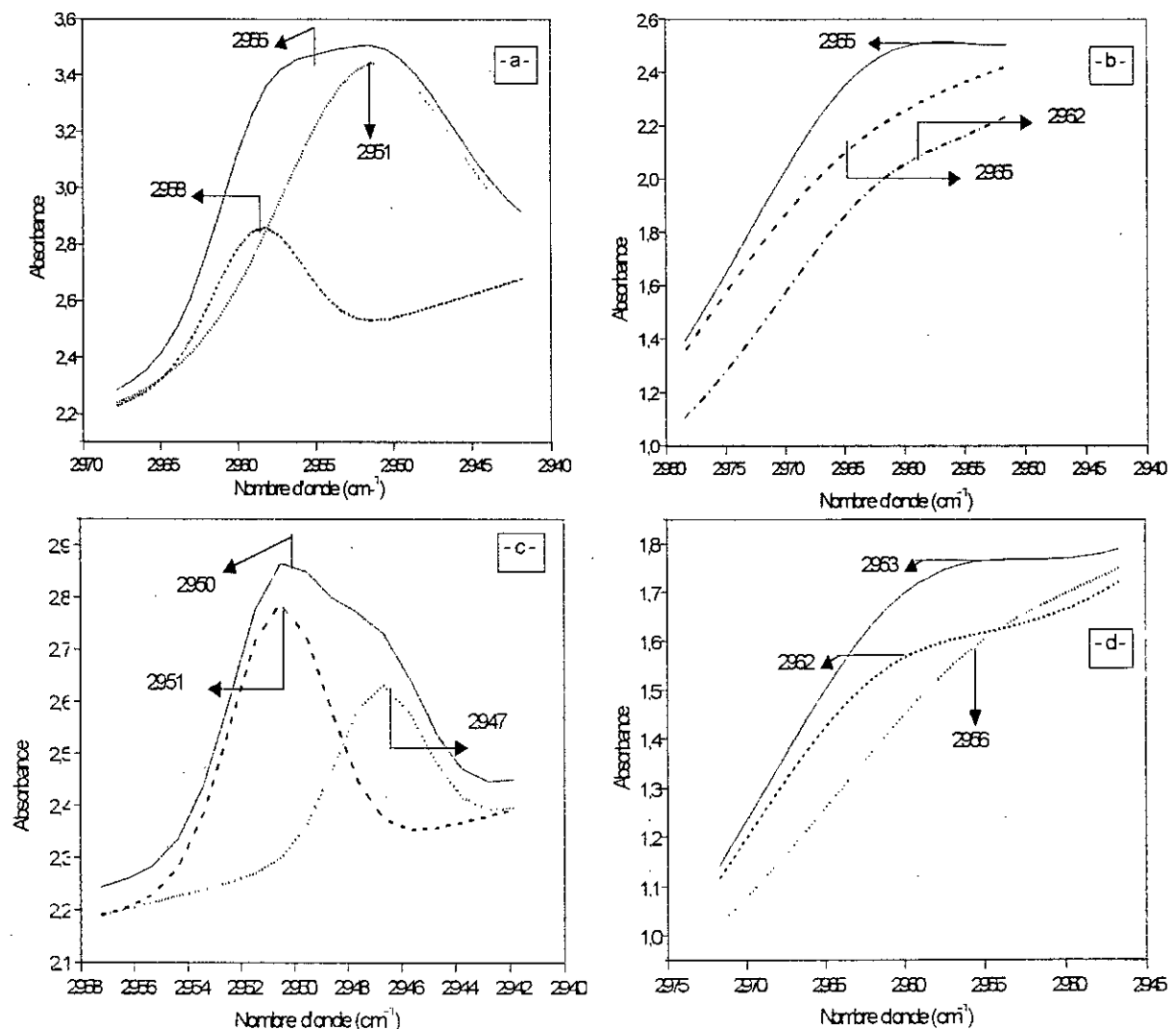


**Figure VIII.21** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 2900-2940 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huile prélevés à différents temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c), 9J (d) et 12J (e).

3. La figure VIII.22 révèle l'existence de :

- Deux bandes localisées à  $2958\text{ cm}^{-1}$  et à  $2951\text{ cm}^{-1}$  pour le cas de l'HTE (figure VIII.22.a).
- Deux bandes dont le maximum d'absorption est de  $2965\text{ cm}^{-1}$  et  $2962\text{ cm}^{-1}$  pour le cas du témoin (figure VIII.22.b).
- Concernant les échantillons d'huile prélevés à 1J et 12J, la déconvolution montre l'existence de deux bandes localisées respectivement à ( $2951\text{ cm}^{-1}$  et à  $2947\text{ cm}^{-1}$ ), ( $2962\text{ cm}^{-1}$  et à  $2956\text{ cm}^{-1}$ ) (figures VIII.22.c et d).

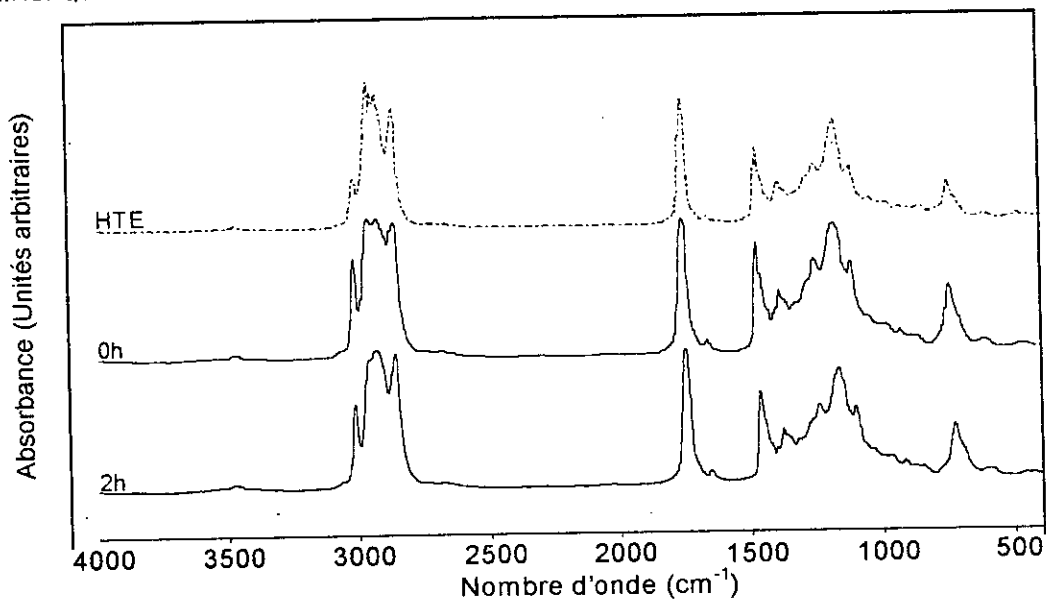
L'exploitation des bandes déterminées dans les figures VIII.20, 21 et 22 s'avère délicate à cause de leur nombre, de leurs allures et de leurs positions variables.



**Figure VIII.22** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre  $2940\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE (a) et des échantillons d'huiles prélevés à différents temps de contact en jours (J) : 0J (b), 1J (c) et 12J (d).

### VIII.2.1.2. Etude du phénomène de migration spécifique de l'HTE dans l'huile de tournesol lors de essais à 70°C pendant 2 heures

Afin d'étudier l'effet de la température ainsi que celui du temps de contact sur le phénomène de migration, une pastille de PVC a été mise en contact avec l'huile de tournesol pendant 2 heures à une température de 70°C. La figure VIII.23 représente la superposition des spectres infrarouges de l'huile de tournesol époxydée (HTE), de l'échantillon ayant été en contact avec le milieu simulateur (HTB) pendant 2 heures à 70°C ainsi que celui du témoin (HTB – 0 heure).



**Figure VIII.23.** – Spectres globaux du stabilisant thermique (HTE), de l'HTB (0h) et de l'échantillon d'huile prélevé au bout de 2 heures de contact à 70°C.

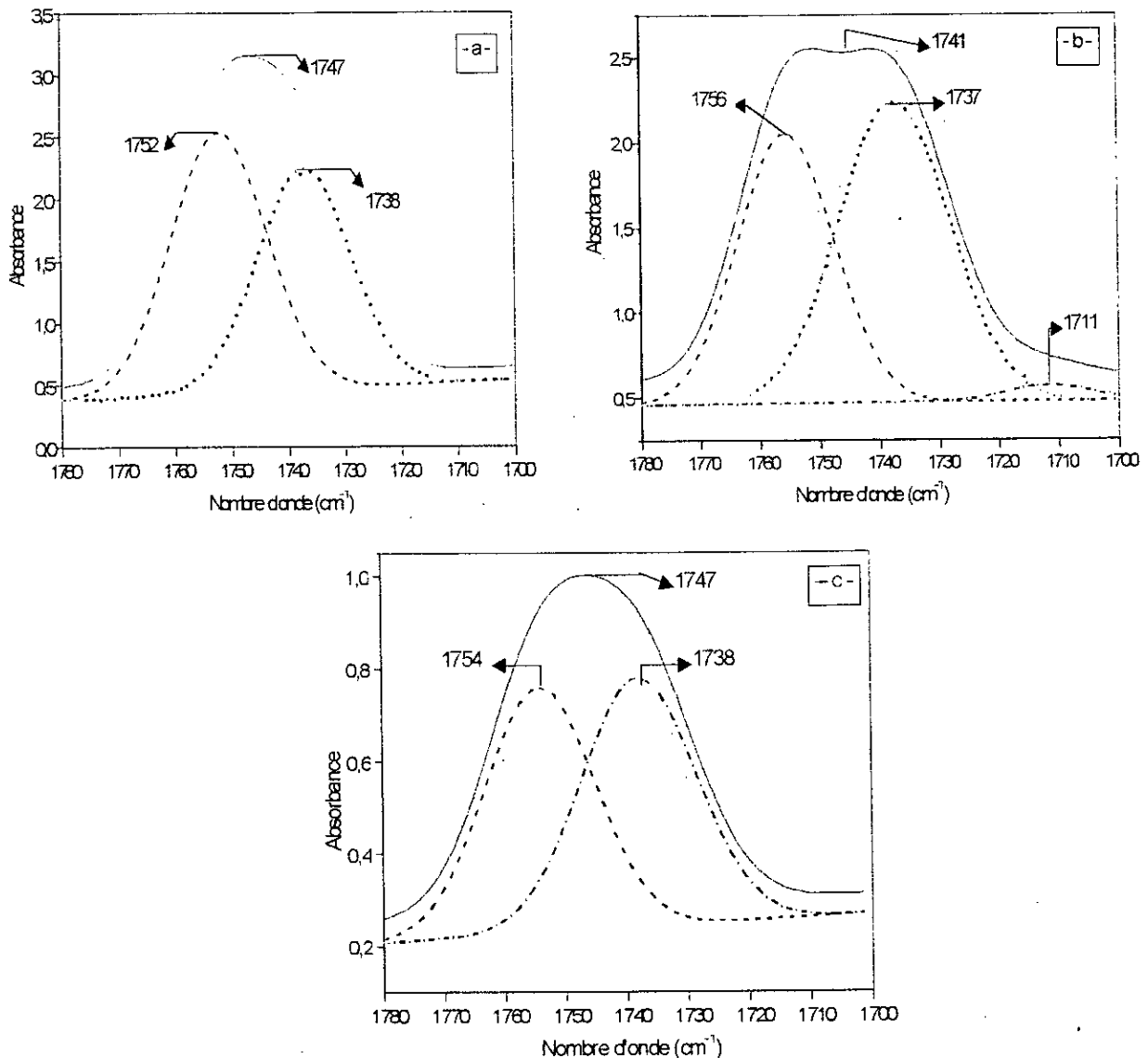
Tels qu'ils sont obtenus les spectres représentés par la figure VIII.23, montrent qu'il y a un léger décalage concernant la bande carbonyle comme cela a déjà été observé lors des essais à 40°C (figure VIII.17).

On procédera donc à un traitement par déconvolution avec le logiciel GRAMS 386 et on se limitera dans ce cas aux bandes localisées entre 1780 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  (figure VIII.24).

La figure VIII.24 montre que :

- La bande à 1747  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'échantillon de l'HTE (figure VIII.26.a) se compose de deux bandes localisées à 1752  $\text{cm}^{-1}$  et 1738  $\text{cm}^{-1}$  (bande ester). C'est la bande à 1752  $\text{cm}^{-1}$  qui est la plus intense.





**Figure VIII.24** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1780 – 1700 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a) de l'HTB (b) et de l'échantillon d'huile prélevé au bout de 2h de contact (c) à 70°C .

- Par ailleurs, la bande à 1741 cm<sup>-1</sup> du témoin (figure VIII.24.b) est constituée de trois bandes localisées à 1756 cm<sup>-1</sup>, 1737 cm<sup>-1</sup> et 1711 cm<sup>-1</sup> et la bande la plus intense dans ce cas est celle à 1737 cm<sup>-1</sup>.
- La bande constituant l'échantillon de 2 heures et qui apparaît à 1747 cm<sup>-1</sup> (figure VIII.24.c) révèle l'existence de deux bandes localisées à 1738 cm<sup>-1</sup> et 1754 cm<sup>-1</sup>.

La comparaison de ces trois figures met en évidence les faits suivants :

- Le maximum d'absorption de l'échantillon d'huile prélevé au bout de 2 heures (figure VIII.24.c) coïncide avec celui de l'HTE (figure VIII.24.a) à  $1747\text{ cm}^{-1}$ .
- La bande de déconvolution à  $1754\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.24.c) se situant entre celle à  $1752\text{ cm}^{-1}$  de l'HTE (figure VIII.24.a) et celle à  $1756\text{ cm}^{-1}$  de l'HTB (figure VIII.24.b) résulterait d'une interaction du type liaison hydrogène entre l'HTE et l'HTB.
- La bande de déconvolution à  $1738\text{ cm}^{-1}$  de l'échantillon d'huile prélevé au bout de 2 heures (figure VIII.24.c) est la même que celle trouvée dans l'HTE (figure VIII.24.a).

Ainsi, les modifications observées par rapport au spectre de l'huile de tournesol témoin correspondent certainement à l'effet de la température, facteur favorisant le phénomène de migration spécifique de l'HTE.

#### VIII.2.1.3. Etude qualitative des interactions entre l'HTE et l'HTB

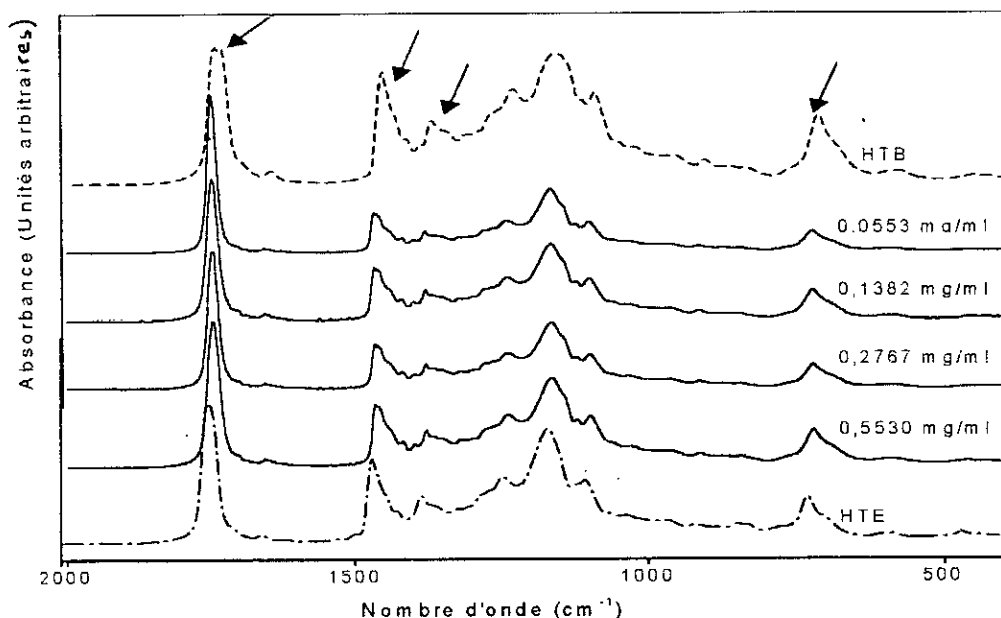
L'étude quantitative de l'évolution de la concentration du stabilisant thermique (HTE) dans les échantillons d'huile n'a pas été effectuée pour des raisons d'ordre analytique. En effet l'utilisation de la cellule destinée à l'analyse des liquides s'avère non performante pour la simple raison qu'il est difficile d'éliminer toutes traces d'huile après usage. Comme on a utilisé à la place de la cellule pour les échantillons liquides deux pastilles de KBr entre lesquelles l'huile a été déposée à l'aide d'une micropipette, l'épaisseur du film liquide devient variable et la loi de Beer Lambert n'est plus vérifiée dans ces conditions.

Néanmoins, on a estimé utile de présenter les différents spectres des mélanges (HTE + HTB) à différentes concentrations du stabilisant thermique afin d'effectuer une analyse qualitative. La figure VIII.25, représente la superposition des spectres infrarouges des mélanges (HTE + HTB) à différentes concentrations de l'HTE, ainsi que ceux du témoin (HTB) et du stabilisant thermique (HTE) dans la zone comprise entre  $400 - 2000\text{ cm}^{-1}$ .

Sachant que les concentrations de l'HTE dans l'HTB considérées sont :

0,0553 mg/ml, 0,1382 mg/ml, 0,2767 mg/ml et 0,5530 mg/ml. Il est à noter que le choix de la concentration maximale de 0,05530 mg/ml a été fait en se basant sur

la teneur initiale de l'HTE dans les éprouvette et en supposant que toute cette teneur a migré dans le milieu simulateur.

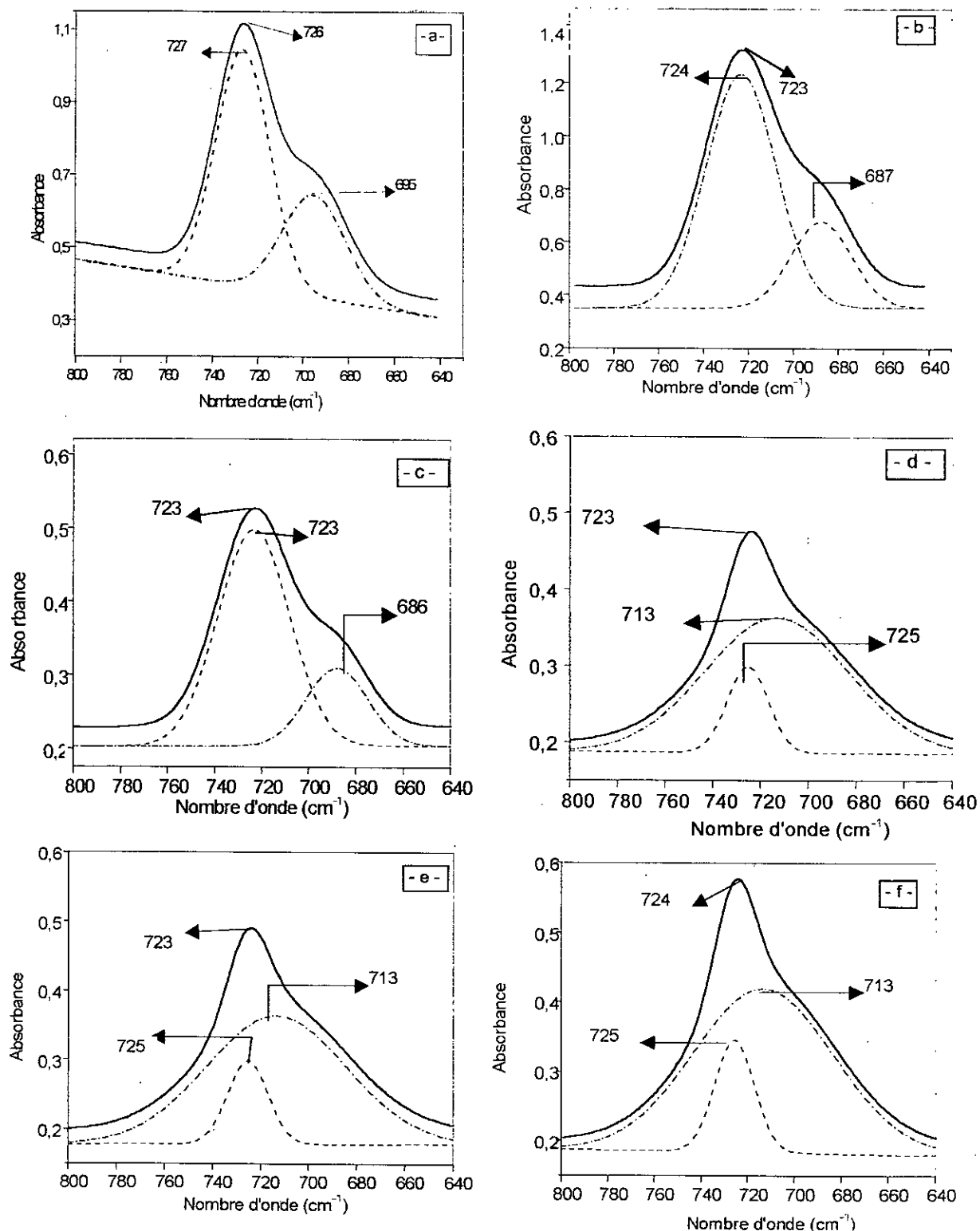


**Figure VIII.25** – Spectres de l'HTE, de l'HTB et des solutions de différentes concentrations de l'HTE dans l'HTB dans la zone comprise entre 400-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

On remarque sur cette figure un déplacement des maxima d'absorption de certaines bandes indiquées par des flèches dont les fréquences d'absorption sont localisées aux environs de  $726 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1378 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1465 \text{ cm}^{-1}$  et  $1747 \text{ cm}^{-1}$ . Les résultats obtenus grâce à l'analyse IRTF des solutions de l'HTE dans l'HTB sont similaires à ceux déjà observés lors de l'étude de la migration spécifique de l'HTE dans l'HTB (essais à  $40^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ ). Dans le but de confirmer ces résultats et, donc, de mettre en évidence le phénomène d'interaction entre l'HTE et l'HTB, nous avons effectué un traitement par déconvolution, grâce au logiciel GRAMS, de toutes les bandes indiquées par des flèches et qui sont illustrées par les figures VIII.26, 27, 28 et 29.

La figure VIII.26 montre :

□ Jusqu'à la concentration de  $0,0553 \text{ mg/ml}$ , l'allure de la bande est la même (figures VIII.26.a, b et c) puis elle s'élargit pour les autres concentrations (figures VIII.26.d, e et f).



**Figure VIII.26** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 800 – 640  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTEB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,0553 mg/ml (c), 0,1382 mg/ml (d), 0,2767 mg/ml (e) et 0,5530 mg/ml (f).

□ Le déplacement du maximum d'absorption de la bande à  $723\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.c) vers  $725\text{ cm}^{-1}$  pour les figures VIII.26.d, e et f, ainsi que celui de la bande localisée à  $686\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.26.c) vers  $713\text{ cm}^{-1}$ .

En fait ce déplacement des maximums d'absorption n'est du qu'à l'augmentation de la concentration de l'HTE dans l'HTB qui se manifeste par la variation de l'intensité en fonction de la concentration et qui par conséquent met en évidence le phénomène d'interaction entre l'HTE et l'HTB.

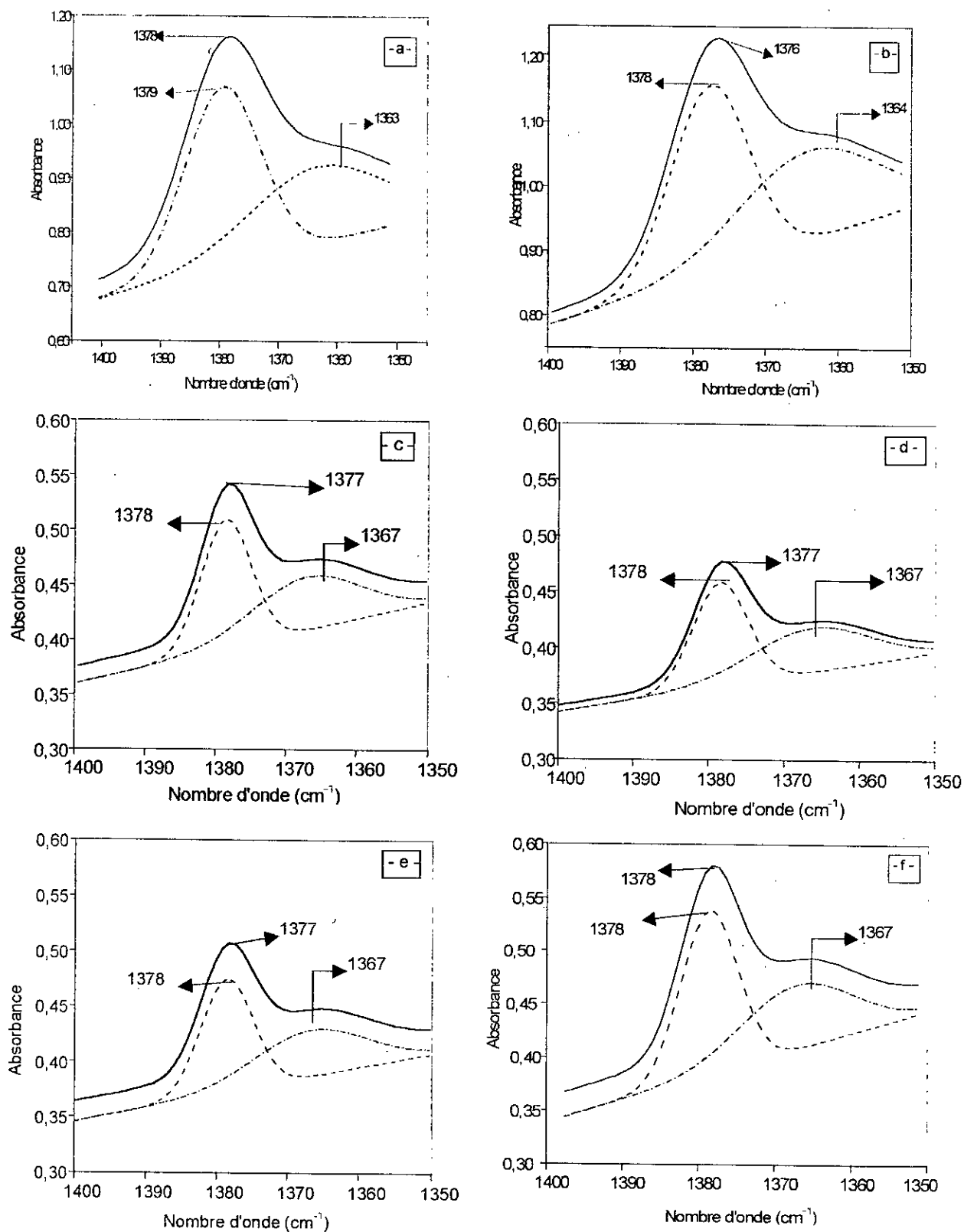
La figure VIII.27 qui représente la déconvolution des bandes localisées dans la zone comprise entre  $1400 - 1350\text{ cm}^{-1}$  montre que :

- L'allure des bandes est similaire à celle du témoin (HTB) et du stabilisant (HTE).
- Le déplacement du maximum d'absorption des bandes à  $1379\text{ cm}^{-1}$  et  $1363\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.27.a) vers  $1378\text{ cm}^{-1}$  et  $1366\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon de concentration  $0,0553\text{ mg/ml}$  (figure VIII.27.c) puis vers  $1378\text{ cm}^{-1}$  et  $1367\text{ cm}^{-1}$  pour les concentrations (figure VIII.27.d, e et f) reflète une interaction entre l'HTE et l'HTB.

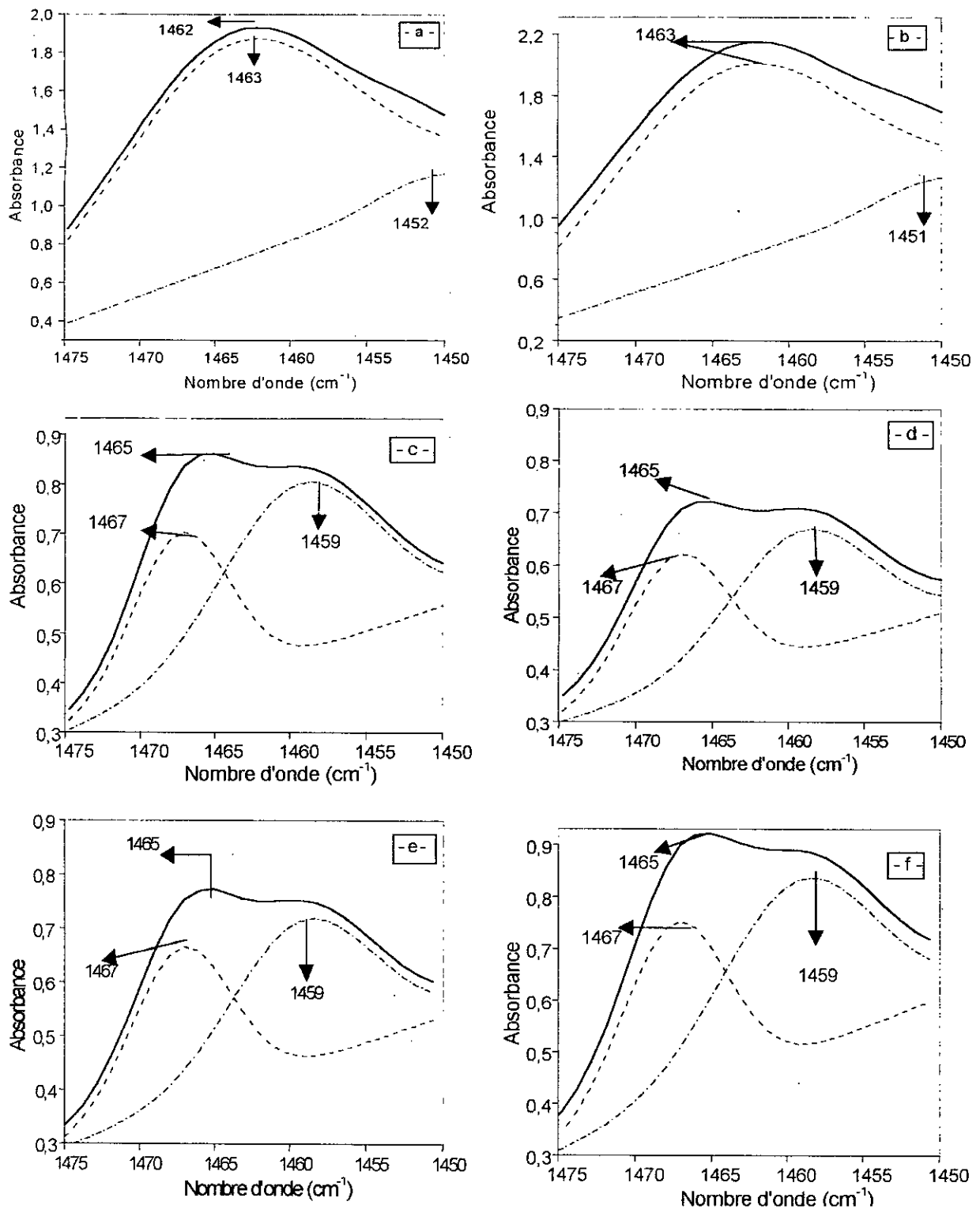
Les maximums d'absorption des bandes représentés par la flèche sur la figure VIII.25 et qui sont localisés dans la zone comprise entre  $1475 - 1450\text{ cm}^{-1}$  présentent un léger déplacement par rapport aux spectres du témoin (HTB) et du stabilisant (HTE).

La déconvolution de ces bandes représentée par la figure VIII.28, révèle que :

- L'allure des bandes des solutions étalons (figures c, d, e et f) diffère de celle du témoin (HTB) et du stabilisant (HTE).
- Le déplacement des maximums d'absorption de  $1462\text{ cm}^{-1}$  et  $1452\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.28.a) vers  $1467\text{ cm}^{-1}$  et  $1459\text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.28.c, d, e et f) n'est du en fait qu'à une interaction entre l'HTE et l'HTB.



**Figure VIII.27** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1400 – 1350 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,0553 mg/ml (c), 0,1382 mg/ml (d), 0,2767 mg/ml (e) et 0,5530 mg/ml (f).



**Figure VIII.28** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1475 – 1450 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,0553 mg/ml (c) ; 0,1382 mg/ml (d) ; 0,2767 mg/ml (e) et 0,5530 mg/ml (f).

La figure VIII.29 qui représente la déconvolution des bandes localisées dans la zone comprise entre  $1780 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  montre :

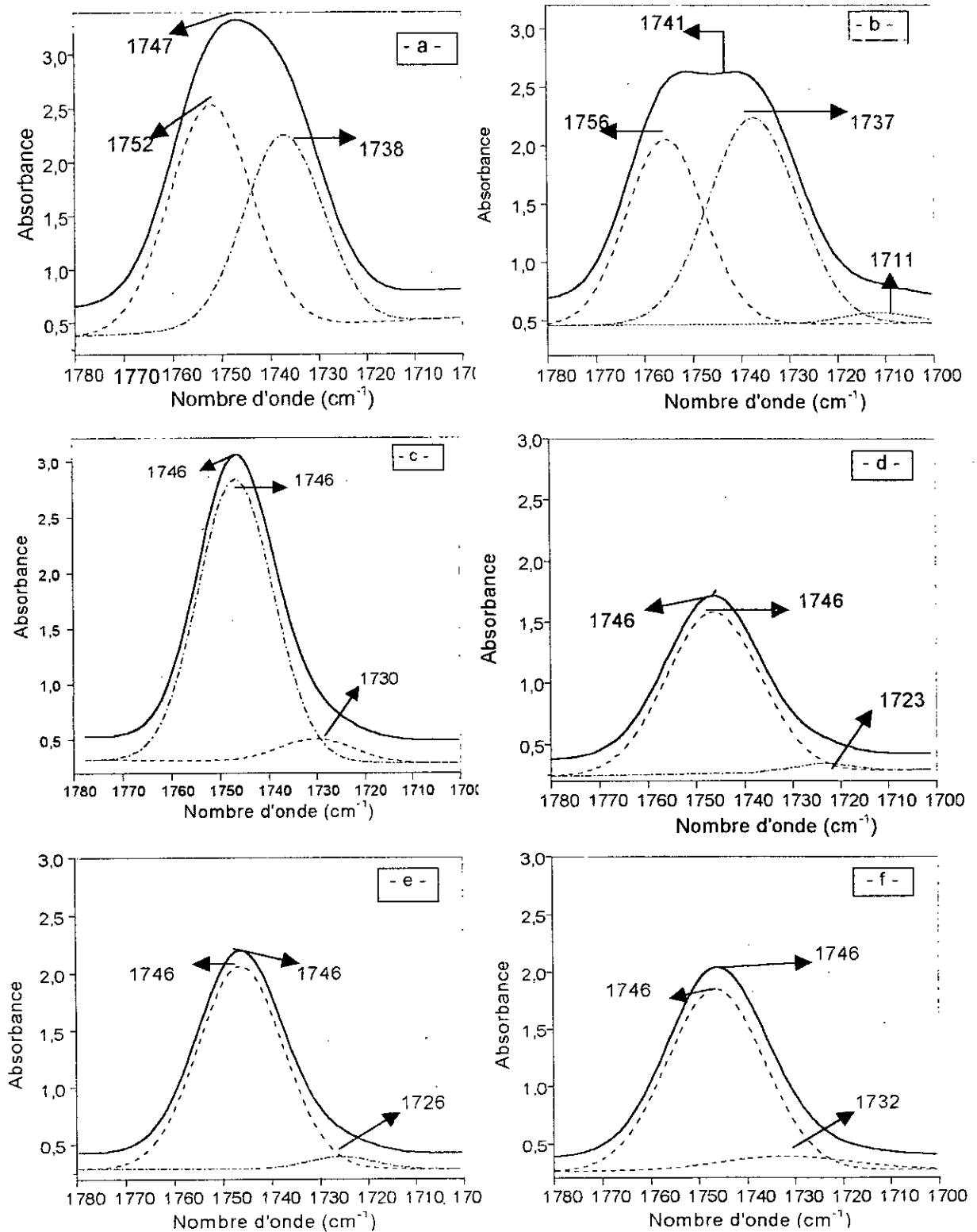
□ Un changement d'allure des spectres des solutions synthétiques par rapport à celle du témoin (HTB) et du stabilisant (HTE) qui est du à la présence des deux substances dans la même solution.

□ Un déplacement du maximum d'absorption de la bande à  $1738 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.a) vers  $1730 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.c),  $1723 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.d),  $1726 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.e) et vers  $1732 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.f), de même pour le maximum de la bande à  $1752 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.a) qui s'est déplacé vers  $1746 \text{ cm}^{-1}$  (figure VIII.29.c, d, e et f).

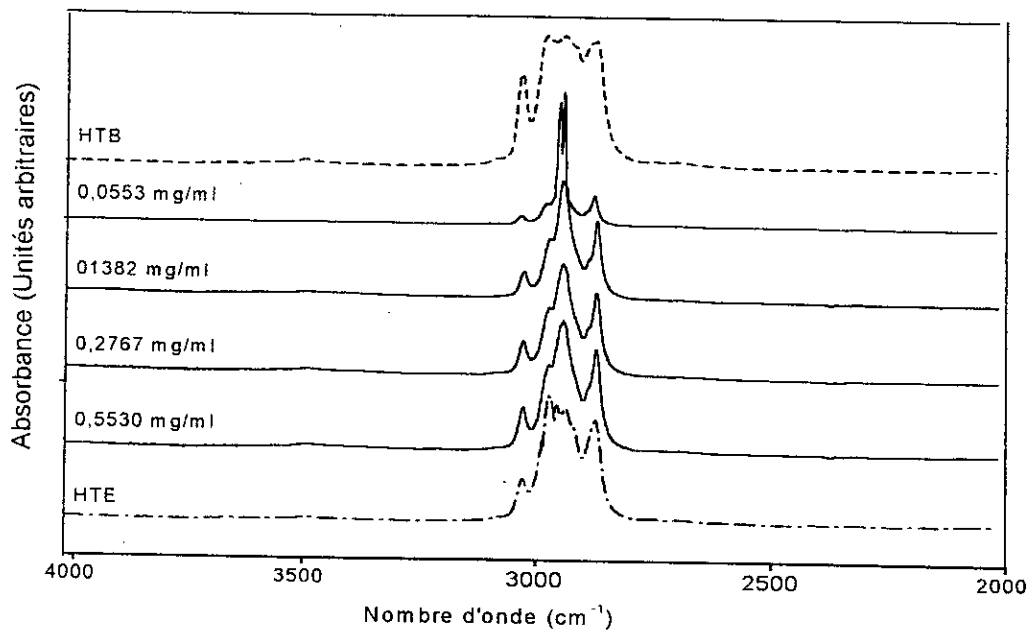
□ La variation de l'allure des bandes de la figure VIII.29 en fonction de la concentration de l'HTE dans l'HTB met en évidence le phénomène d'interaction entre l'HTE et l'HTB.

La figure VIII.30 représente la superposition des spectres infrarouges des mélanges synthétiques ainsi que ceux du témoin (HTB) et du stabilisant (HTE) dans la zone comprise entre  $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière ne montre aucun déplacement des maximums d'absorption des bandes présentées, cependant la modification de l'allure générale des différentes bandes en fonction de la concentration de l'HTE dans l'HTB dénote le phénomène d'interaction entre l'HTE et l'HTB.





**Figure VIII.29** – Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1780 – 1700 cm<sup>-1</sup> des spectres IRTF de l'HTE (a), de l'HTB (b) et des solutions synthétiques de concentrations 0,0553 mg/ml (c) ; 0,1382 mg/ml (d) ; 0,2767 mg/ml (e) et 0,5530 mg/ml (f).



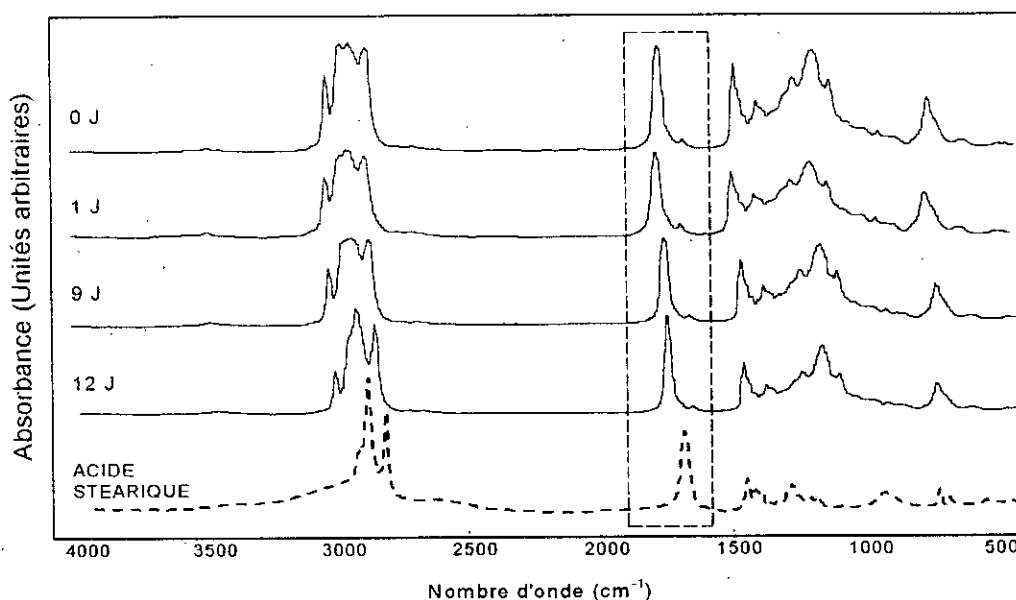
**Figure VIII.30** – Spectres de l'HTE, de l'HTB et des solutions de différentes concentrations de l'HTE dans l'HTB, dans la zone comprise entre 2000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A l'instar des résultats obtenus, on peut conclure ce qui suit :

- L'exploitation de l'ensemble de ces données conduit à conforter les observations concernant évidemment les zones où les maxima d'absorption se sont déplacés à ceux obtenus dans le paragraphe VIII.2.1-1 et VIII.2.1-2.
- En se référant aux résultats obtenus dans les paragraphes suscités, on a remarqué que l'allure de la figure VIII.26.c était la même que celle illustrée par la figure VIII.12.d et qui représente l'échantillon du 9<sup>ème</sup> jour. Aussi l'allure des figures VIII.29.c, d, e et f était la même que celle de l'échantillon du 12<sup>ème</sup> jour représenté par la figure VIII.18.e.

#### VIII.2.1.4. Etude du phénomène de migration spécifique de l'acide stéarique dans l'huile de tournesol

Sur la figure VIII.31, nous avons superposé les spectres de l'acide stéarique (lubrifiant), de l'huile de tournesol brute et des échantillons d'huile prélevés au bout de 1,9 et 12 jours à 40°C.

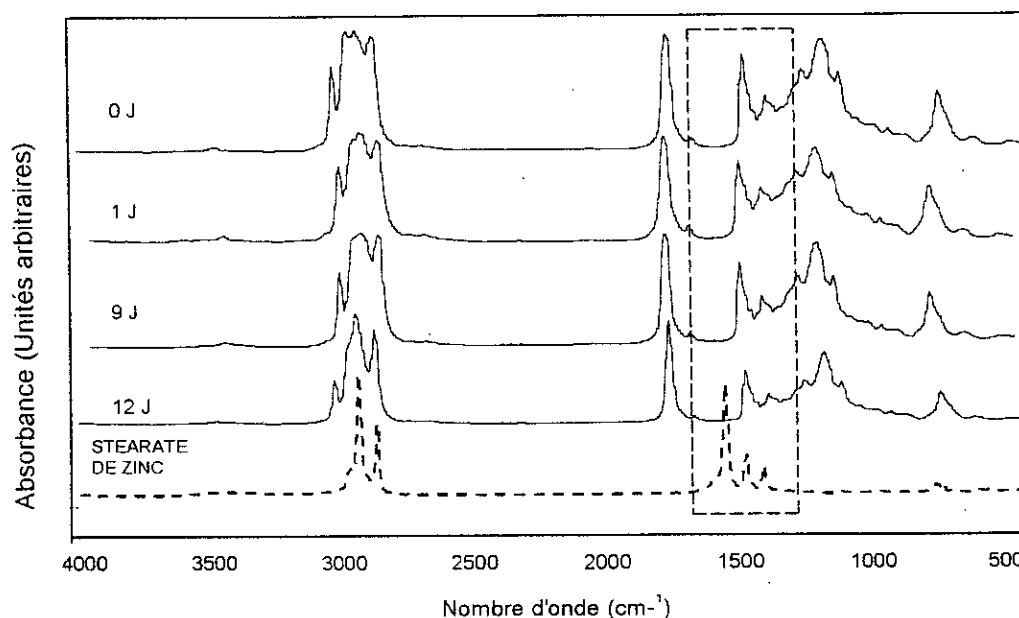


**Figure VIII.31** - Spectres infrarouges globaux de l'acide stéarique et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C.

Une éventuelle migration de l'acide stéarique se traduirait par l'apparition d'une bande ou d'un épaulement caractéristique du groupe carbonyle (C = O) de l'acide vers  $1706\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons d'huile prélevés même au bout de 12 jours ne présentant pas une telle bande, donc une éventuelle migration de l'acide stéarique n'est pas décelable dans les conditions de travail adoptées.

#### VIII.2.1.5. Etude du phénomène de migration spécifique du stéarate de zinc dans l'huile de tournesol

Sur la figure VIII.32, nous avons superposé les spectres du stéarate de zinc (stabilisant thermique), de l'huile de tournesol brute et des échantillons d'huile prélevés au bout de 1, 9 et 12 jours à 40°C.



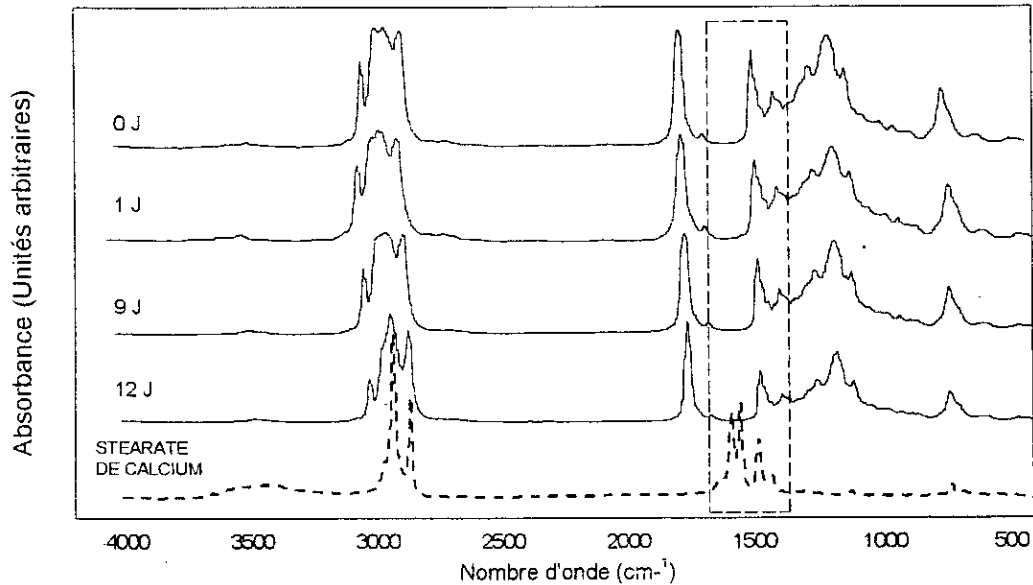
**Figure VIII.32** - Spectres infrarouges globaux du stéarate de zinc et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C.

L'absence de la bande caractéristique du stéarate de zinc à  $1540\text{ cm}^{-1}$  due au groupe COO dans tous les échantillons d'huile prélevés permet de conclure que la migration éventuelle de stéarate de zinc n'est pas décelable dans les conditions de travail adoptées.

#### VIII.2.1.6. Etude du phénomène de migration spécifique du stéarate de calcium dans l'huile de tournesol

Sur la figure VIII.33, nous avons superposé les spectres du stéarate de calcium (stabilisant thermique), de l'huile de tournesol brute et des échantillons d'huile prélevés au bout de 1, 9 et 12 jours à 40 °C.

L'absence des deux bandes caractéristiques du stéarate de calcium à  $1577$  et  $1542\text{ cm}^{-1}$  dues au groupe COO dans tous les échantillons d'huile prélevés permet de conclure que la migration éventuelle du stéarate de calcium n'est pas décelable dans les conditions de travail adoptées.



**Figure VIII.33** - Spectres infrarouges globaux du stéarate de calcium et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C.

### VIII.2.2. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION SPECIFIQUE DANS L'ETHANOL AQUEUX

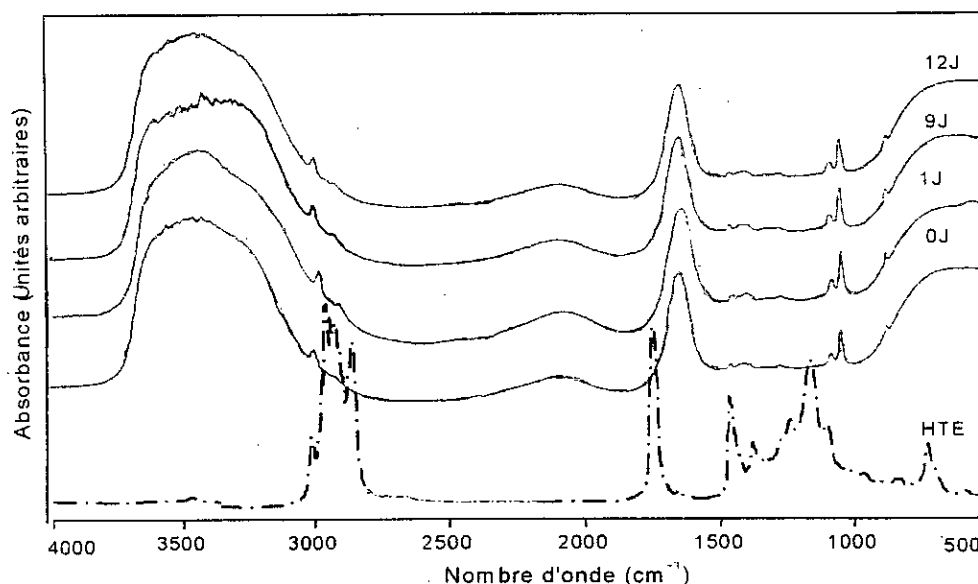
Afin d'étudier l'effet du milieu simulateur sur le phénomène de la migration spécifique, des essais de migration dans l'éthanol aqueux à 15 % ont été effectués et la figure VIII.34 représente les spectres infrarouges de l'HTE superposés à ceux des échantillons d'éthanol prélevés ayant été en contact avec les pastilles de la formulation à 40°C pendant 12, 9, 1 jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Cette figure montre que toutes les bandes caractéristiques du stabilisant thermique (HTE) n'apparaissent pas dans les spectres des échantillons d'éthanol. En effet, les bandes apparaissant dans toutes les zones des spectres des échantillons sont très larges. Bien que les données spectrales soient traitées à l'aide du logiciel GRAMS 386, aucune différence n'a été observée entre les spectres de l'échantillon témoin et ceux des échantillons prélevés après un contact de 12 jours.

Le masquage de toute bande caractéristique est dû à la quantité d'eau contenue dans le simulateur.

Le même résultat est obtenu pour l'échantillon à 70°C pendant 2 heures ainsi que pour les autres additifs. Les spectres correspondants sont donnés en annexe.

Ainsi la migration spécifique n'est pas détectable dans l'éthanol aqueux.



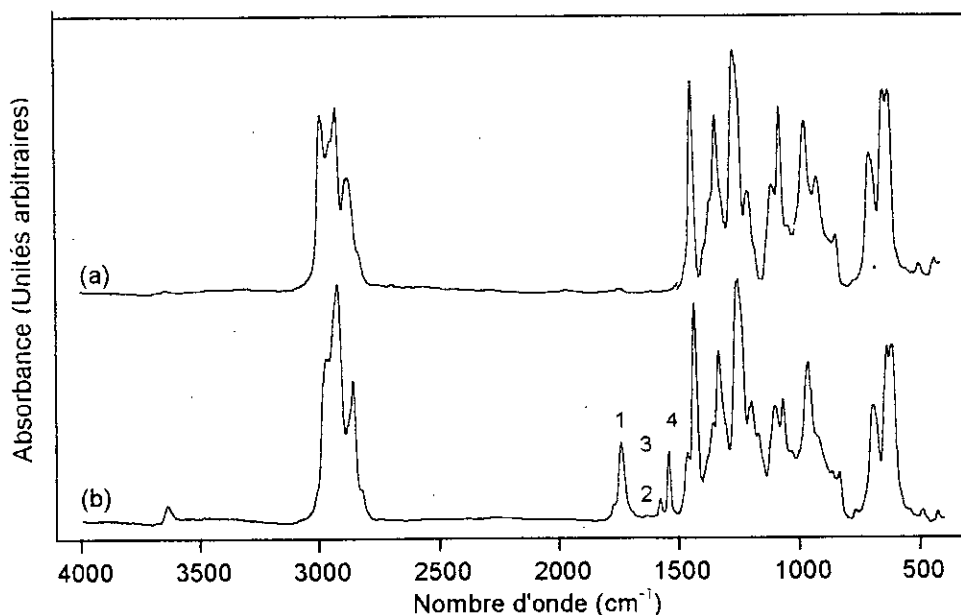
**Figure VIII.34** - Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique et des échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) à 40°C.

### VIII.3. ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION A PARTIR DES FILMS DE PVC

Du fait que le stabilisant thermique (HTE) et le milieu simulateur, l'huile de tournesol brute (HTB), ont des spectres très similaires, la mise en évidence du phénomène migratoire de l'HTE dans l'HTB s'avère difficile et complexe lorsque l'analyse IRTF porte directement sur les échantillons d'huile. C'est pourquoi, nous avons opté pour l'analyse directe des spectres IRTF des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'huile de tournesol après dissolution dans le tétrahydrofurane et récupération des films selon le protocole expérimental déjà décrit.

#### VIII.3.1. Identification des additifs à partir des films de PVC

La figure VIII.35 représente la superposition des spectres infrarouges du PVC seul et du PVC avec tous les additifs.



**Figure VIII.35** – Spectres infrarouges des films du PVC seul (a) et du PVC avec tous les additifs (b).

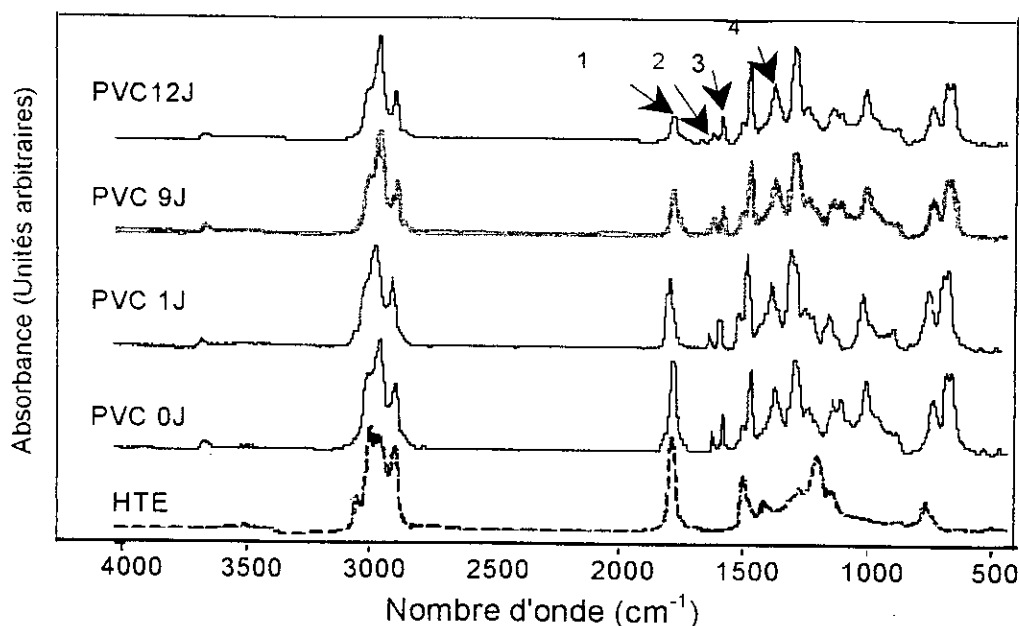
Le tableau VIII.8 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans le spectre (b) et absentes dans le spectre (a) en les attribuant à chaque additif présent.

**Tableau VIII.8** – Bandes des additifs présents distinctes dans le spectre du film de PVC.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique	Additif
1	1740	C = O (ester)	HTE
2	1577	COO (ester)	Stéarate de Ca
3	1539	COO (ester)	Stéarate de Zn
4	1461	CH <sub>2</sub>	HTE, stéarate de Zn,

### VIII.3.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C pendant 12 jours

Sur la figure VIII.36, nous avons superposé les spectres infrarouges du stabilisant thermique (HTE) à ceux des pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant 12 jours, 9 jours et 1 jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour)



**Figure VIII.36** – Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique (HTE) et des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différents temps de contact en jours (J).

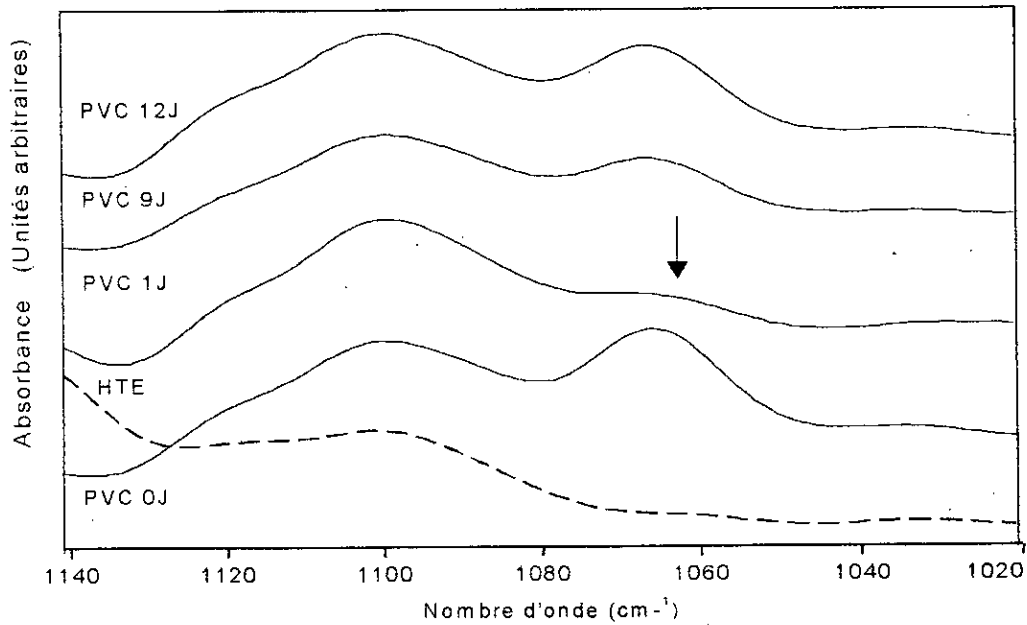
Les bandes indiquées par des flèches semblent évoluer en fonction du temps de contact. Pour mieux visualiser cette figure, on a zoomé sur les deux régions respectives (1020 – 1140 cm<sup>-1</sup>) et (1600 – 2000 cm<sup>-1</sup>) et qui sont présentées par les figures VIII.37 et VIII.38 respectivement.

La figure VIII.37 représentant la région 1020 – 1140 cm<sup>-1</sup> révèle qu'effectivement il y a une différence entre les spectres du stabilisant, du témoin et ceux des échantillons de pastilles à différents temps de contact. On remarque aussi que l'intensité de la bande à 1065 cm<sup>-1</sup> change pour les échantillons de pastilles (1J, 9J et 12J) en fonction du temps.

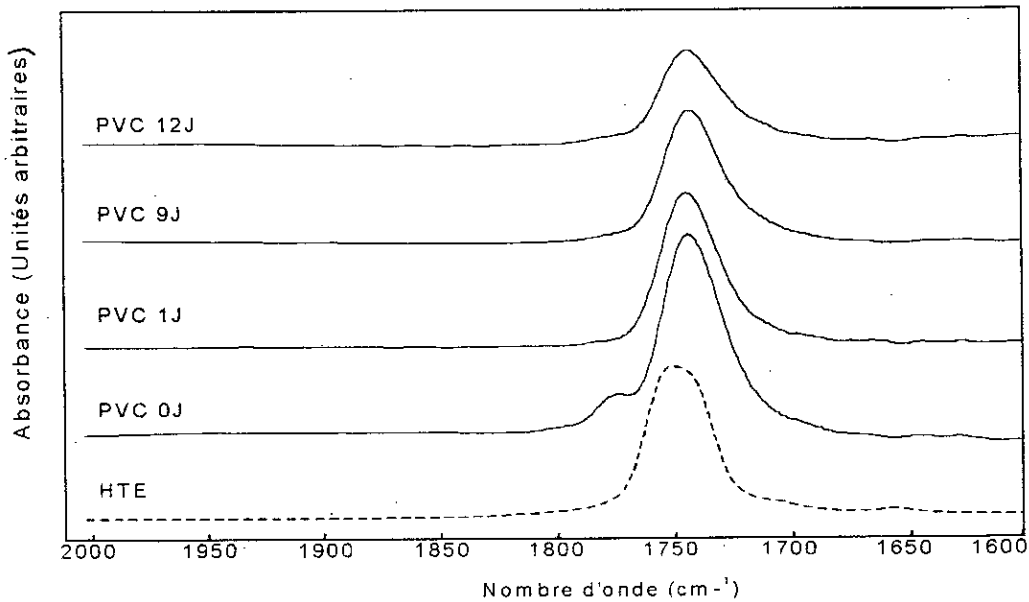
En fait la bande à 1065 cm<sup>-1</sup> est liée à la présence de THF résiduel qu'on a utilisé comme solvant pour la préparation des films [84].

La figure VIII.38 illustrant la zone comprise entre 1600 - 2000 cm<sup>-1</sup> permet de remarquer que l'intensité de la bande de l'HTE localisée à 1740 cm<sup>-1</sup> diminue en fonction du temps de contact en jours, cela prouve encore une fois que le stabilisant a migré.





**Figure VIII.37** – Zoom de la figure VIII.36 entre 1020 – 1140 cm<sup>-1</sup>.



**Figure VIII.38** – Zoom de la figure VIII.36 entre 1600 – 2000 cm<sup>-1</sup>.

Par ailleurs, sachant que la bande à 1432 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC et que son intensité est constante, une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents a été effectuée en calculant les rapports suivants :

A1740/A1432 : migration de l'HTE.

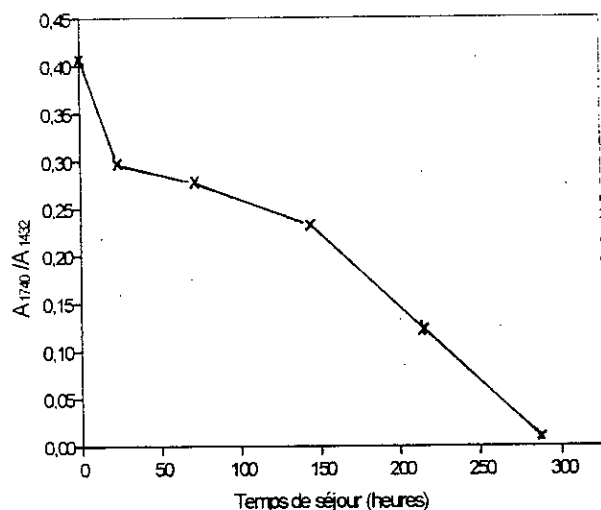
A1577/A1432 : migration de stéarate de Ca.

A1539/A1432 : migration du stéarate de Zn.

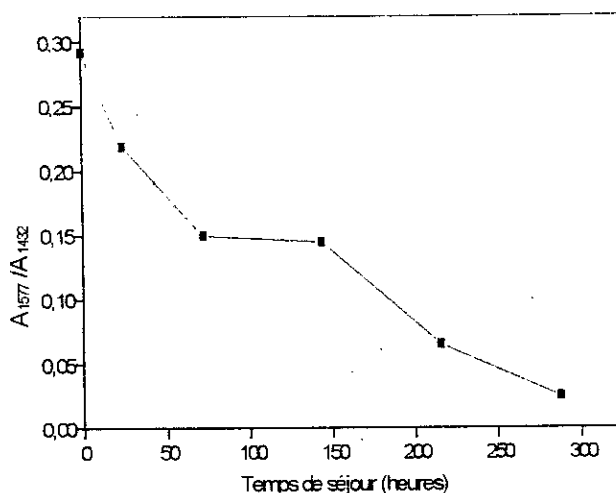
A1461/A1432 : migration de l'HTE et du stéarate de Zn.

Les calculs basés sur les rapports des absorbances permettent de s'affranchir du facteur épaisseur des films.

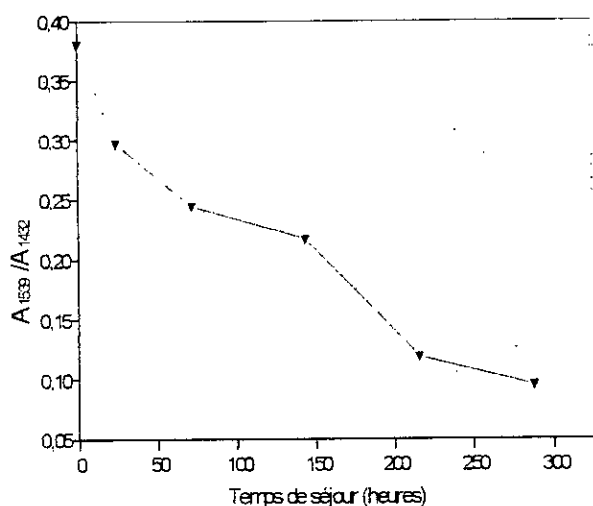
Les figures VIII.39,40,41 et 42 illustrent, respectivement, les variations des rapports décrits ci-dessus en fonction du temps de contact en heures.



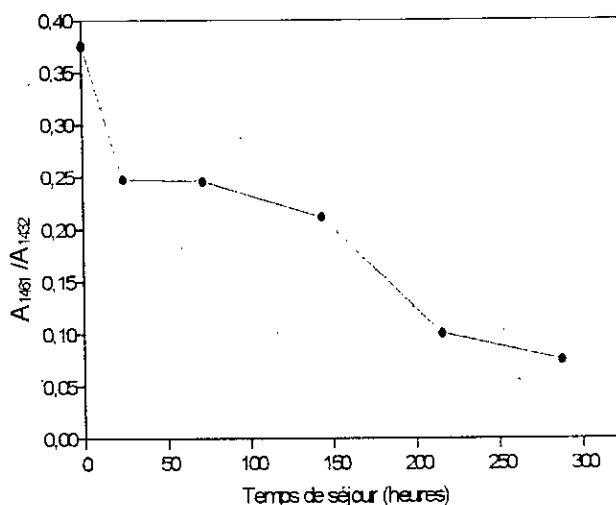
**Figure VIII.39** - Variation du rapport  $A_{1740} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol



**Figure VIII.40** - Variation du rapport  $A_{1577} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol



**Figure VIII.41** - Variation du rapport  $A_{1539} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol

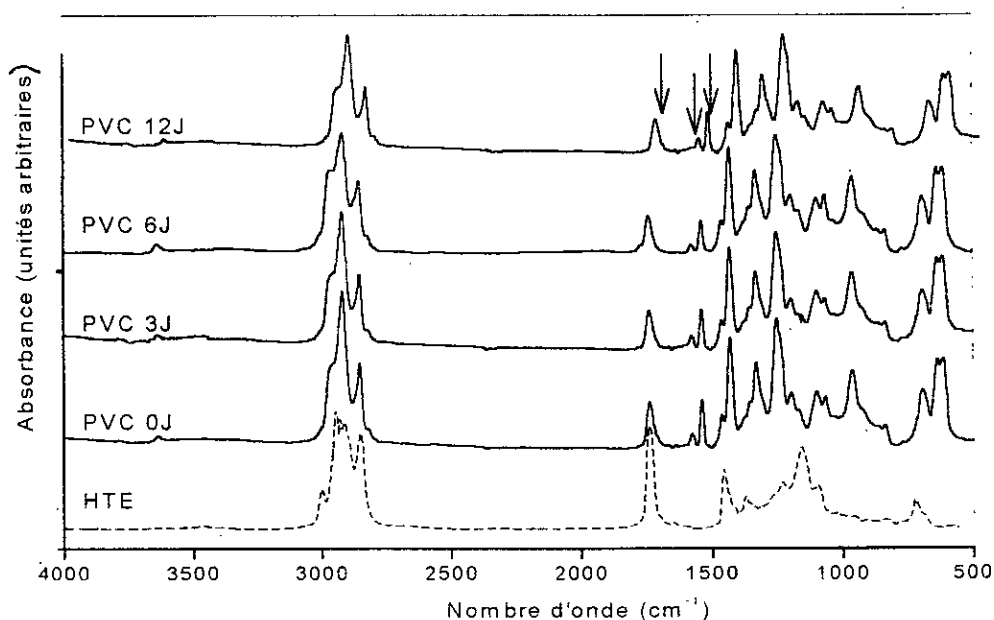


**Figure VIII.42** - Variation du rapport  $A_{1461} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol

L'allure décroissante de ces quatre courbes en fonction du temps de contact met clairement en évidence la migration de l'HTE, du stéarate de Zn et du stéarate de Ca. Ainsi, la migration de ces trois additifs a bien lieu et l'analyse des films a permis de confirmer les résultats obtenus par la SAA contrairement à l'analyse directe des échantillons d'huile prélevés.

### VIII.3.3. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 40°C pendant 12 jours

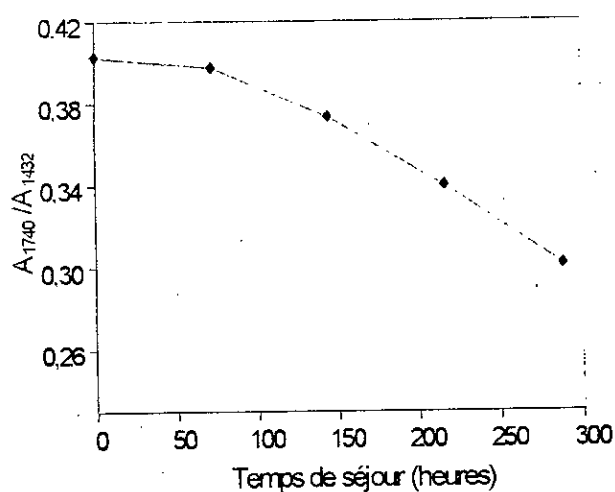
Sur la figure VIII.43 nous avons superposé les spectres infrarouges du stabilisant thermique (HTE) à ceux des pastilles ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 15% pendant 12 jours, 6 jours, 3 jours et 0 jour (l'échantillon témoin).



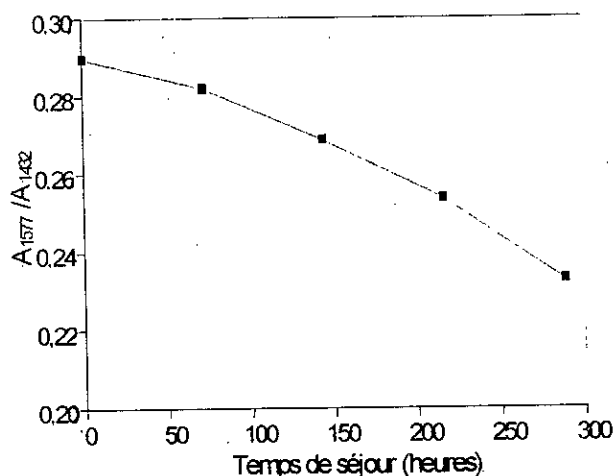
**Figure VIII.43** – Spectres infrarouges globaux du stabilisant thermique (HTE) et des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'éthanol aqueux à 15% pendant différents temps de contact en jours (J).

On remarque une légère diminution d'intensité des bandes à  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1577\text{ cm}^{-1}$  et  $1540\text{ cm}^{-1}$  indiquées par des flèches dès le troisième jour de contact des pastilles en PVC avec l'éthanol aqueux à 15 % lors des essais de 12 jours à 40°C.

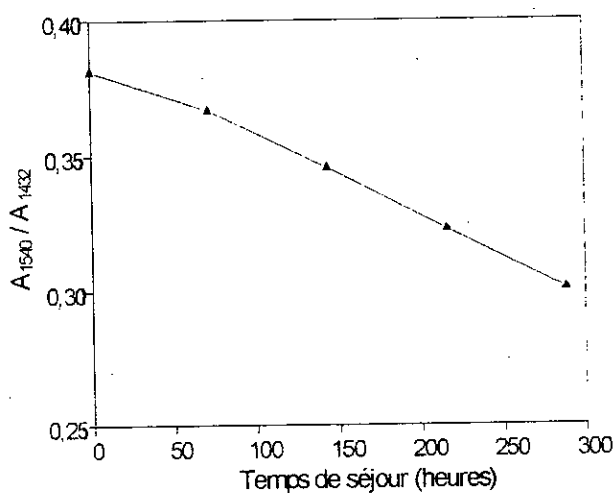
Un calcul des rapports d'absorbances similaire à celui décrit dans le paragraphe précédent (VIII.3.2) a été fait. Les résultats sont illustrés par les figures VIII.44, 45 et 46. Leurs allures décroissantes sont synonymes de la migration, à la fois, de l'HTE (figure VIII.45), du stéarate de Ca (figure VIII.46) et du stéarate de Zn (figure VIII.47).



**Figure VIII.44** - Variation du rapport  $A_{1740} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'éthanol aqueux à 15%.



**Figure VIII.45** - Variation du rapport  $A_{1577} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'éthanol aqueux à 15%.



**Figure VIII.46** - Variation du rapport  $A_{1540} / A_{1432}$  en fonction du temps de contact avec l'éthanol aqueux à 15%.

Contrairement à ce qui a été trouvé dans le cas des pastilles ayant été en contact avec l'huile de tournesol, ces figures montrent que la migration relative la plus importante a eu lieu au bout du 12<sup>ème</sup> jour de contact. Toutefois cette migration

demeure relativement plus faible que celle observée dans l'huile de tournesol.

Donc encore une fois, les résultats trouvés par l'IRTF viennent conforter ceux obtenus par la SAA et la variation de masse dans le cas des essais avec l'éthanol.

#### VIII.4. CONCLUSION

Bien que l'IRTF soit une technique d'analyse très simple qui présente l'avantage d'être non destructive car les échantillons ne subissent aucun traitement avant l'analyse, l'existence des groupements fonctionnels communs entre l'huile de tournesol brute et l'huile de tournesol époxydée a rendu l'interprétation et l'exploitation des spectres des milieux simulateurs prélevés difficile et cela malgré le recours au logiciel Grams 386.

Ce sont les études ayant porté directement sur les pastilles en PVC qui ont prouvé que le phénomène de migration a bien eu lieu aussi bien dans le cas de l'HTE que des stéarates de Zn et de Ca dans le cas des deux milieux simulateurs d'aliments considérés.

Chapitre

# *IX.*

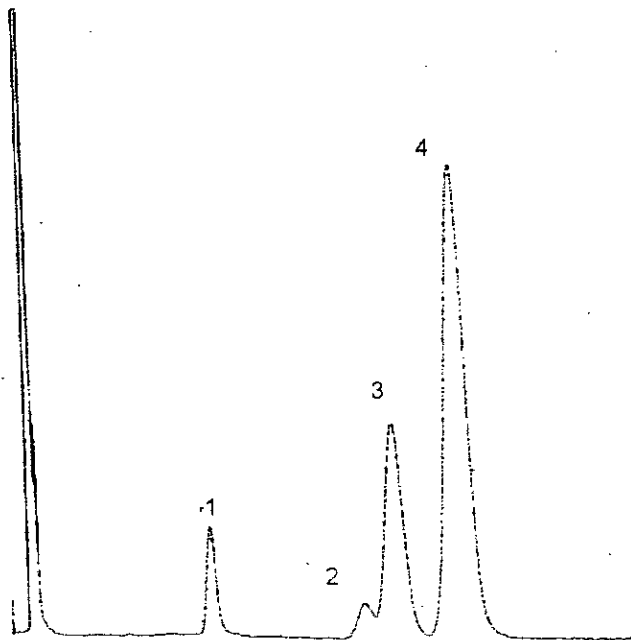
*A*pplication de la chromatographie  
en phase gazeuse  
à l'étude de la migration  
spécifique

## IX.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, le phénomène de migration spécifique de l'huile de tournesol époxydée dans l'huile de tournesol brute a été abordé en utilisant la chromatographie en phase gazeuse comme technique d'analyse et cela dans le cas des deux types d'essais de migration réalisés après avoir effectué la méthylation des échantillons d'huile prélevés, du témoin et du stabilisant (HTE) selon le mode opératoire cité dans le chapitre VI.4.3.2. et donc on a pu déterminer le profil des acides gras composant les échantillons suscités.

## IX.2. Profil d'acide gras de l'huile de tournesol brute

La figure IX.1 représente le chromatogramme des acides gras de l'huile de tournesol brute (HTB) utilisée comme milieu simulateur d'aliment gras dans cette étude.



**Figure IX.1** – Chromatogramme des acides gras de l'échantillon de l'huile de tournesol brute (HTB).

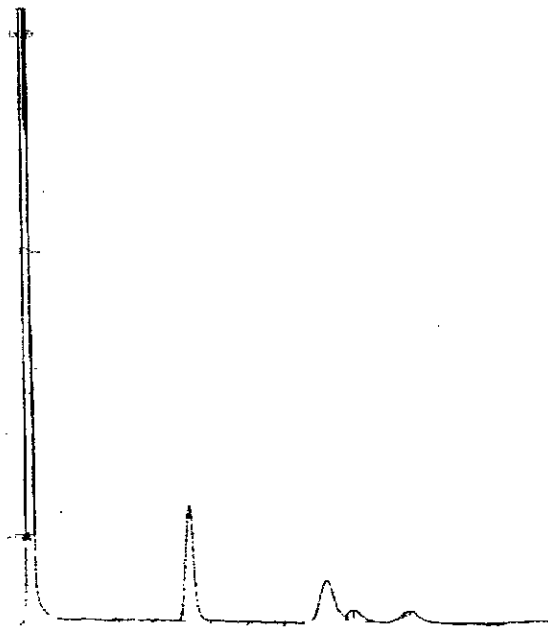
Grâce à des étalons propres à l'huile de tournesol ces différents pics numérotés de 1 à 4 ont pu être identifiés de la façon suivante :

- (1) représente l'acide palmitique C16 : 0.
- (2) représente l'acide stéarique C18 : 0.
- (3) représente l'acide oléique C18 : 1.
- (4) représente l'acide linoléique C18 : 2.

Cette identification est conforme à celle de la littérature [85].

### IX.3. Profil d'acide gras de l'huile de tournesol époxydée :

La figure IX.2 représente le chromatogramme des acides gras de l'huile de tournesol époxydée utilisée comme stabilisant thermique dans le PVC rigide.



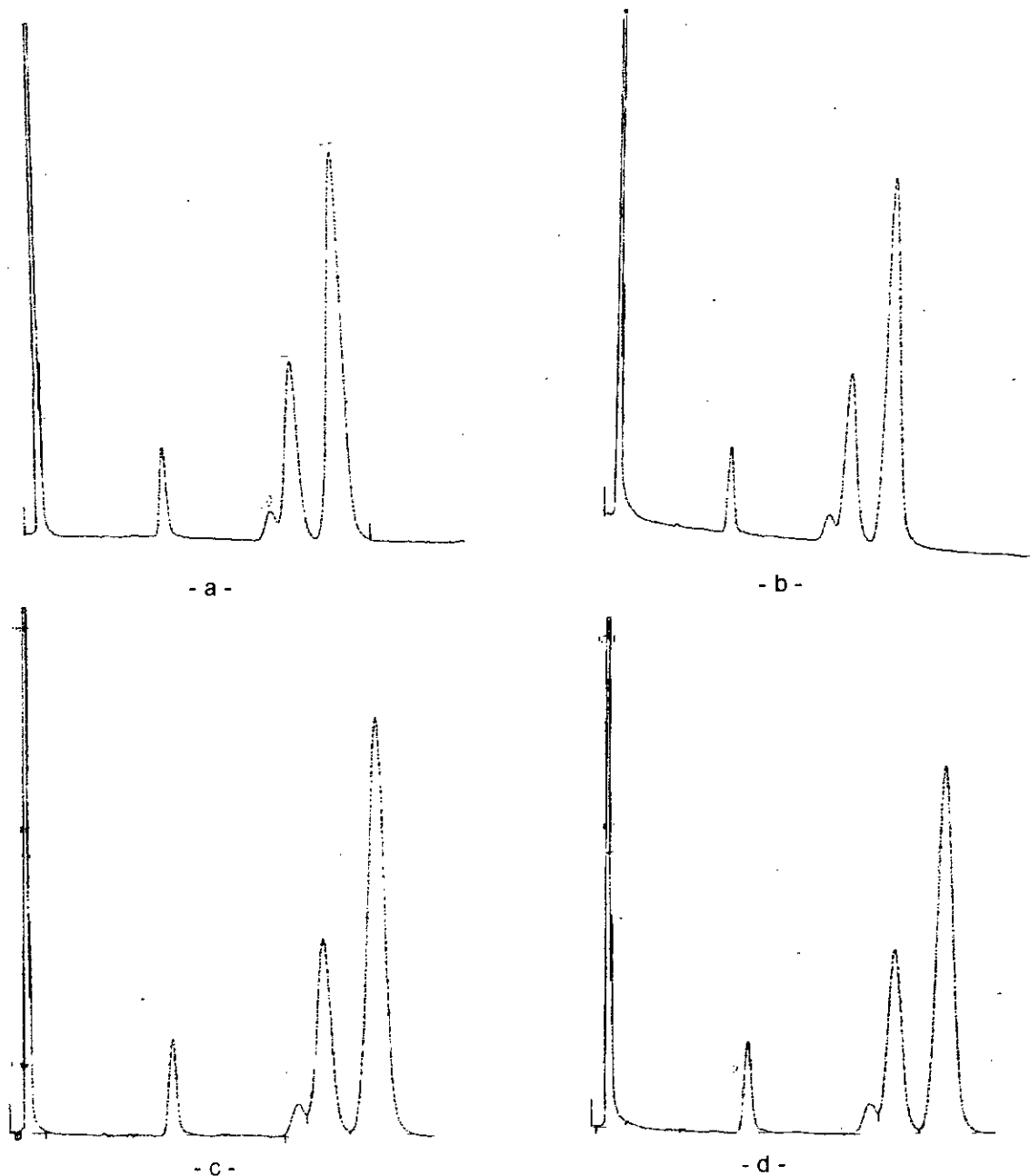
**Figure IX.2** – Chromatogramme des acides gras de l'échantillon du stabilisant thermique (HTE).

On note cependant une différence au niveau des trois derniers pics concernant la surface qui change par rapport aux pics respectifs de l'HTB ce qui est probablement dû à la réaction d'époxydation qui a influé sur l'affinité de ces acides gras vis-à-vis de la phase stationnaire.



IX.4: Etude du phénomène de migration de l'HTE dans l'huile de tournesol à 40°C pendant 12 jours

Les figures IX.3 a, b, c et d représentent les chromatogrammes des échantillons d'huile prélevés ayant été en contact avec les pastilles de la formulation utilisée pendant 0, 3, 6 et 12 jours à 40°C respectivement.



**Figure IX.3** – Chromatogrammes des acides gras des échantillons correspondant à 0 J (a) 3 J (b), 6 J (c) et 12 J (d) de contact à 40°C.

En comparant ces quatre chromatogrammes on remarque que l'allure générale est la même et que s'il y a migration, cette dernière se manifesterait au niveau de la surface du premier pic (acide palmitique) qui doit s'élargir en fonction du temps de contact.

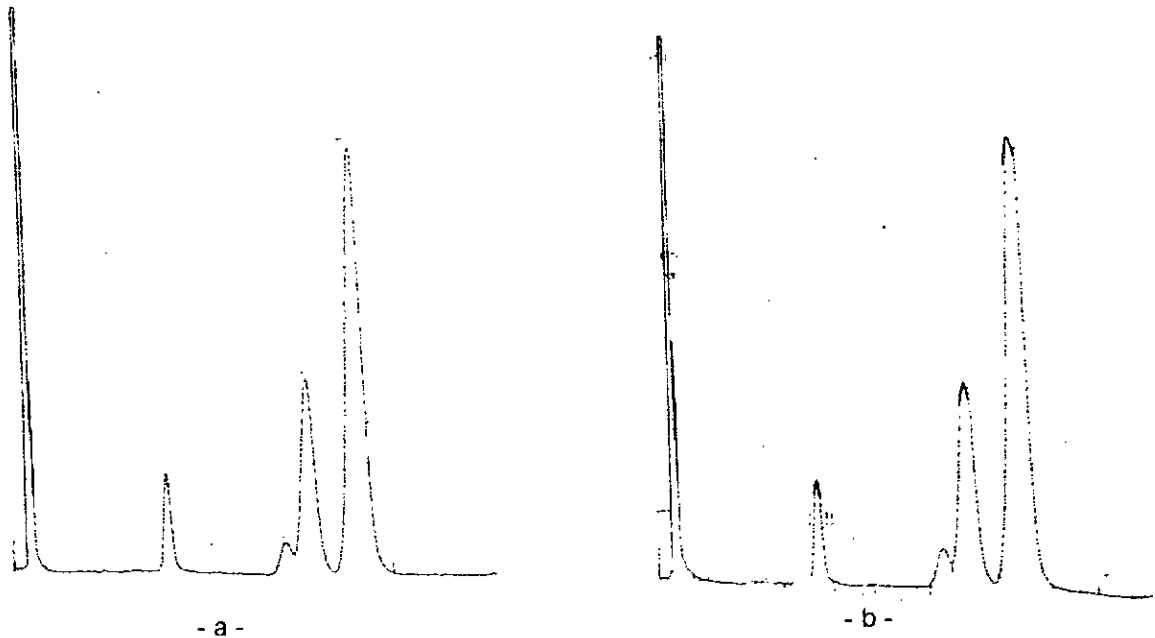
La mise en évidence du phénomène de migration de l'HTE dans l'HTB par la chromatographie en phase gazeuse s'avère très difficile pour les raisons suivantes :

1) L'huile de tournesol époxydée (HTE) et l'huile de tournesol bute (HTB) contiennent les mêmes acides gras, donc elles présentent le même profil, ce qui induit la même affinité vis-à-vis de la phase stationnaire et donc la séparation des constituants à analyser sera difficile.

2) La concentration initiale de l'HTE dans le PVC rigide est très faible, donc analyser directement les échantillons d'huile prélevés s'avère difficile, cela a déjà été montré dans le chapitre précédent (VIII) relatif à l'analyse de la migration spécifique par l'IRTF.

#### IX.5. Etude du phénomène de migration de l'HTE dans l'huile de tournesol à 70°C pendant 2 heures

Les figures IX.4.a et b représentent les chromatogrammes des échantillons d'huile prélevés ayant été en contact avec les pastilles de la formulation utilisée pendant 0 et 2 heures à 70°C, respectivement. Les mêmes remarques faites dans le cas des essais à 40°C pendant 12 jours sont valables.



**Figure IX.4** – Chromatogramme des acides gras de l'échantillon du 0 h (a)  
2 h (b) de contact à 70°C.

## IX.6. CONCLUSION

A travers cette petite étude par la CPG, il a été trouvé que l'analyse directe des échantillons d'huile prélevés s'avère délicate mais surtout difficile car l'HTE et l'HTB ont la même affinité vis – à – vis de la phase stationnaire. Seule l'analyse par CPG couplée à la spectrométrie de masse pourrait donner des résultats fiables.

Chapitre

X.

**E** tude toxicologique  
de l'huile de  
tournesol époxydée



cours de laquelle des observations quotidiennes ont été relevées en établissant des fiches individuelles pour chaque animal.

Ces observations concernent essentiellement la variation du poids, les modifications de la peau, les yeux, les poils, les selles et une attention particulière apportée aux tremblements, convulsion, salivation et sommeil.

Dans cette étude, on a utilisé deux doses à savoir : 2,5 g/kg et 10 g/kg, qui est quatre fois supérieure à la dose recommandée. Il est à noter que la concentration de la substance étudiée (huile de tournesol époxydée [HTE] ) dans le PVC est de 0,0056g/g d'éprouvette en PVC. Dans le cas où toute la concentration initiale de la substance se trouvant dans le PVC migre vers le milieu simulateur, sa concentration serait de 0,553 mg/ml de milieu simulateur ; la concentration de la dose recommandée par le test limite rapportée au volume du milieu simulateur est de 0,25 g/ml.

Les résultats de ces deux administrations sont donnés dans le tableau X.1.

**Tableau X.1** – Résultats de l'administration de l'HTE.

Dose (g/kg)	Nombre d'animaux	% de mortalité
2,5	10	0%
10	10	0%

Les résultats donnés dans ce tableau montrent que les doses administrées ne provoquent aucune mortalité de l'animal à court terme, en plus les résultats des observations concernant les modifications des poils, de la peau, des yeux, des selles, la salivation, le tremblement, la convulsion et le sommeil ne montrent aucun symptôme de toxicité.

Quant au suivi de la variation du poids, les résultats sont regroupés dans le tableau X.2 où ce dernier illustre la valeur de la moyenne du poids des animaux du 1<sup>er</sup> jour, 7<sup>ème</sup> jour et du 14<sup>ème</sup> jour.

**Tableau X.2** – Variation du poids des animaux après administration de l'HTE.

N° du rat	Poids en gramme (g)			
Mâle	1 <sup>er</sup> jour	7 <sup>ème</sup> jour	14 <sup>ème</sup> jour	Moyenne
1	216	218	219	217,66
2	192	198	190	193,33
3	219	225	235	226,33
4	194	218	199	203,66
5	197	199	203	199,66
Femelle	1 <sup>er</sup> jour	7 <sup>ème</sup> jour	7 <sup>ème</sup> jour	Moyenne
1	201	202	202	201,66
2	206	220	220	215,33
3	200	210	210	206,66
4	199	200	200	199,66
5	202	192	192	195,33

Comme l'intervalle de variation du poids des animaux utilisés ne dépasse pas  $\pm$  20 % de la moyenne requise notre substance n'a aucun effet sur le poids des animaux. A la fin de cette expérience, les animaux sont autopsiés et les résultats de l'autopsie n'ont montré aucune anomalie sur les organes.

Comme résultat final, on peut dire que le test limite révèle que la dose 10 g/kg de poids corporel n'induit pas la mort des rats des deux sexes utilisés dans cette expérience et par conséquent, la DL50 de la substance étudiée (HTE) est considérée supérieure à 10 g/kg de poids corporel

## X.2. CONCLUSION

Sachant que la concentration de la dose recommandée pour le test limite rapportée au volume du milieu simulateur d'aliment est de 0,25 g/ml qui est 2000 fois supérieure à la concentration de l'HTE utilisée initialement dans le PVC, le résultat de la DL<sub>50</sub> montre qu'effectivement l'utilisation de la nouvelle substance comme additif

dans les matières plastiques à base de PVC n'induit aucune mortalité chez les rats à court terme et on s'attendait dès le début à 0% de mortalité.

Toutefois il sera nécessaire d'envisager à long terme des études portant sur la toxicité subaiguë et chronique visant ces deux points :

1. procéder à des cultures cellulaires en présence du produit à étudier.
2. Effectuer des tests anapathologiques d'organes d'animaux soumis à l'expérience. afin de pouvoir déterminer les effets toxiques qui sont dues à l'accumulation de cette substance afin de connaître le degrés de toxicité de cette substance posés vis-à-vis de l'homme.



*CONCLUSION*

--

*GENERALE*

Le travail réalisé dans cette étude a porté sur la migration spécifique de l'huile de tournesol époxydée utilisée comme stabilisant thermique dans le PVC en présence du stéarate de zinc, du stéarate de calcium et de l'acide stéarique ainsi que sur la toxicologie de cet additif.

Deux milieux simulateurs d'aliments ont été choisis, à savoir, l'huile de tournesol et l'éthanol aqueux à 15%.

L'étude de la migration spécifique des additifs suscités a montré l'influence de certains paramètres tels que : la température, le temps de contact et la nature du milieu simulateur d'aliment.

Cette étude a requis l'utilisation de trois techniques expérimentales, à savoir, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Nous avons également effectué une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec les deux milieux simulateurs.

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

L'étude de la variation de masse a permis de mettre en évidence le phénomène d'interaction entre le PVC et les milieux simulateurs considérés, qui se manifeste par le phénomène de migration globale des additifs. Nous avons aussi remarqué au cours de cette étude que le phénomène inverse (pénétration) s'est manifesté par un gain de masse des éprouvettes.

En fait le taux de variation de masse reflète la migration globale des additifs qui a lieu. De nombreuses réglementations limitent généralement cette migration globale, pour les emballages alimentaires à **10 mg/dm<sup>2</sup>** ou **60 mg/kg** d'aliment. Le calcul de la valeur de la migration globale dans cette étude est estimé à **2,457 mg/dm<sup>2</sup>** de la surface de l'emballage pour les essais à 40°C pendant 12 jours et il est de **7,371 mg/dm<sup>2</sup>** de la surface de l'emballage pour l'essai à 70°C pendant 2 heures ; donc la valeur de la migration se situe au dessous de la limite recommandée et donc on considère que l'emballage ne provoque pas une altération de l'aliment (adultération).

La SAA a permis de doser dans les échantillons de l'huile de tournesol certains éléments initialement présents dans les additifs utilisés qui sont le **Zn**, le **Mg**, le **Ca** et le **Na** et nous sommes arrivés à conforter le phénomène de migration dans le cas de ces métaux. Les résultats apportés par cette technique confirment ceux obtenus par l'étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes.

Bien que l'IRTF soit une technique très simple qui présente l'avantage d'être non destructive, car les échantillons ne subissent aucun traitement avant l'analyse, l'existence de groupements fonctionnels communs entre l'huile de tournesol et l'huile de tournesol époxydée a rendu l'interprétation très délicate. Ce sont les études ayant porté directement sur les pastilles en PVC qui ont prouvé que le phénomène de migration a lieu, aussi bien dans le cas de l'HTE que des stéarates de zinc et de calcium et cela dans les deux milieux simulateurs d'aliments, ce qui conforte les résultats obtenus par la SAA.

Par CPG, nous avons pu déterminer les profils des acides gras composant le témoin, le stabilisant et les échantillons ayant été en contact avec les pastilles en PVC. L'identification des pics composant l'HTB est conforme à celle de la littérature, cependant le suivi de la cinétique de la migration de l'HTE dans l'HTB par CPG s'avère délicate mais surtout difficile du fait que les acides gras composant ces deux substance (HTB – HTE) ont la même affinité vis – à – vis de la phase stationnaire.

Pour pouvoir faire une analyse aussi complète que possible, il est nécessaire d'envisager la spectrométrie de masse quels que soient les résultats obtenus par les autres techniques. Elle est d'ailleurs très souvent employée comme moyen d'identification des composés préalablement séparés par CPG.

*Cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu et que des facteurs comme la température, le temps de contact et la nature du milieu simulateur ont une réelle influence.*

D'autre part les résultats obtenus par le calcul de la **DL<sub>50</sub>** ont révélé que cette dernière est considérée supérieure à **10 g/kg** de poids corporel sachant que la dose de l'HTE utilisée dans le PVC représente le **1/1000** de la dose utilisée ; de plus, aucun taux de mortalité ni de symptômes d'intoxication n'ont été détecté chez les rats ce qui nous permet d'avancer la non toxicité de la substance à court terme.

Toutefois il sera nécessaire d'envisager à long terme des études portant sur la toxicité subaiguë et chronique afin de pouvoir déterminer les effets toxiques qui sont dus à l'accumulation de cette substance ce qui revient donc à étudier les risques de cancérogènes, tératogènes et mutagènes afin de connaître le degré de toxicité de cette substance posés vis-à-vis de l'homme.

REFERENCES

---

---

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES



- [1] : P. Camus , « **Contrôle qualité des emballages** » , IND. ALIM. AGR., pp 203 - 205, Avril (1996).
- [2] : G.Bureau & J.L.Multon, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », TECH.& DOC., Lavoisier, paris, (1989).
- [3] : F.K.Meier – Manz,« **Aspects chimiques: devenir des additifs** », Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et Aliments (CNERNA), (CRNS), pp 11-18, Février, (1983).
- [4] : C.Bohatier & V.Vernat – Rossi, « **Caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile** », IND. ALIM. AGR., N°3, pp 849 – 852, Novembre (1995).
- [5] : S.Brun, « **Les matériaux en contact avec les aliments** », colloque national, TECH & DOC. , Lavoisier, pp 87 – 102, Paris, (1983).
- [6] : G.Bureau, « **La neutralisation des emballages alimentaires : les évolutions réglementaires** » IND. ALIM. AGR, pp 185 – 188, (1996).
- [7] : Projet de recherche N° AE 19705 intitulé « **Epoxydation de l'huile de tournesol et application** », Premiers Programmes Nationaux de Recherche ; (1998 – 2001).
- [8] : M.T.Benaniba, « **Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle** », Thèse de Doctorat d'état en cours, université de Sétif.
- [9] : M.T.Benaniba ,N.Belhaneche – Bensamra & G.Gelbard, « **Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of polyvinyl chloride**», First international conference on polymer modification, degradation and stabilization, Palerme (Italy); 3 – 7, Septembre. (2000).
- [10] : M.T.Benaniba, N.Belhaneche – Bensemra, G.Gelbard, « **Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of PVC**», Deg.& Stab., N° 74, pp 501 – 505, (2001).
- [11] : G.Bureau, « **L'emballage alimentaire: Une évolution sous contrôle** », IND. ALIM. AGR, pp 177 – 184, Avril, (1996).
- [12] : M.Reyne, « **Les plastiques dans l'emballage** », Edition Hermes, Paris, (1991).
- [13] :G.Doyon, G.Bureau, « **L'emballage : un choix complexe pour la protection et la préservation des aliments** », IND. ALIM. AGR, p 198, Avril, (1996).
- [14] :R. Dimitrion, « **Procédés électriques dans l'emballage et le conditionnement : emballage et environnement** », p 489, (1996).
- [15] :J.Burke, « **Le polychlorure de vinyle** », capture par mémo web à partir de : <http://www.ulb.ac.be/esp/isttm/cours/cdb/plastique/cdp.htm>, New York, (1996).
- [16] : A.M.Riquet, « **Emballages alimentaires et sécurité du consommateurs** », capture par mémo web à partir de : <http://www.caducée.net/dossier/spécialisés/INRA/emb-alim.Asp>.
- [17] : M.Reyne, « **Polymères, transformation et application** », Edition Hermes, Paris, (1991).
- [18] : L.Carette, « **Adjuvants des plastiques, antistatiques, lubrifiants, antichoc** », Technique de l'ingénieur, A 3236, pp 1 – 8, (1992).
- [19] : M.Reyne, « **L'utilisation industrielle des plastiques** », Edition de l'usine nouvelle, Paris, (1982).
- [20] : L.Carette, « **Adjuvants des plastiques, stabilisants** », Technique de l'ingénieur, A 3232, pp 1 – 22 , (1992).

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- [21] : J.Bost, « **Les matières plastiques : chimie et application** », Tome I, TECH & DOC., Paris (1982).
- [22] : P.Camus, « **Inertie des matériaux au contact des produits alimentaires** », IND. ALIM. AGR, N°4, pp 191 – 194, Avril, (1996).
- [23] : F.Lox, B.Pascal, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, pp 87 – 102, (1983).
- [24] : V.Ducruet, A – M.Riquet, A.Feigenbaum, « **Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec des emballages alimentaires ; Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras** », Conférence Présentée aux Journées Chevreul AFECG. Etude & Recherche, (1992).
- [25] : R.Derrache, « **La sécurité alimentaire et la réglementation européenne** », TECH & DOC., Lavoisier, Paris, pp 577 – 589, (1986).
- [26] : Y.Delaunay, « **Sécurité des aliments et emballages** », Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, F 1320, (1999).
- [27] : Décret exécutif N° 91 – 04 du 19 janvier 1991 (RADP) relatif aux matériaux destinés à être mis en contact avec les denrées alimentaires et les produits de nettoyage de ces matériaux.
- [28] : J.C.Lhuguenot, « **La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires** », IND. ALIM. AGR, pp 189 – 190, Avril, (1996).
- [29] : F.Lox, « **Echange entre le produit alimentaire et son emballage : migration** », TECH & DOC., Paris, (1989).
- [30] : Norme internationale ISO 175 – 1981 (F), plastiques – détermination de l'action des agents chimiques liquides y compris l'eau.
- [31] : J.R.Claud & G.Pascal, « **Sécurité alimentaire et qualité : approche toxicologique** », Centre National de Coordination des Etudes et Recherches sur la Nutrition et Aliments (CNERNA), (CRNS), pp 3 - 12, Février, (1983).
- [32] : Directive du conseil 78 / 142 / CEE, journal officiel de la communauté européenne, (1992).
- [33] : A.Viala, « **Élément de toxicologie** », Lavoisier, TECH & DOC., (1998).
- [34] : P.Fritsch, « **L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation : risques toxicologiques** », Edition Lavoisier, TECH & DOC., Paris, (1989).
- [35] : Journal de pharmacie de Belgique, N°5, septembre – octobre, (2000).
- [36] : Conseil canadien de protection des animaux, capture par mémo web à partir de : <http://www.ccac.ca / french / gdlines / end pts / app 9 to 10. htm>.
- [37] : J.C.Luguenot, « **Exemple concret d'un problème toxicologique posé par les matériaux en contact : Cas des phtalates** », colloque national, 9,10,11, Février, (1983)
- [38] : Brevet canadien N° 1094726, (1981).
- [39] : J.L.Multon, « **Additifs et auxiliaire de fabrication dans les industries agroalimentaires** », Lavoisier, TECH & DOC., pp 59 – 63, (1992).
- [40] : J.Crank, « **The mathematics of diffusion** », Clarendson Press, Oxford, (1975).
- [41] : P.Turq, J.P.Simonim, « **Mesure des coefficients de diffusion** », Technique de l'ingénieur, P1515, pp 1 – 16, (1990).



- [42] : R.S.Brodkey, H.C.Hershey, « **Transport phenomena, a unified approach** », Mc – Graw – Hill, Inc, New York, (1994).
- [43]: 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).
- [44] : J.M.Vergnaud, « **Liquide transport processus in polymeric materials** », Modeling and Industrial Applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1992).
- [45]: P.Carpentier, R.Dinition, « **Archives des maladies professionnelles du travail et de la sécurité sociale** », vol 46, N° 7 – 8 , pp 256 – 264, (1984).
- [46] : F.M.Herman & S.Atlas, « **Introduction to polymer science** », Wiley Interscience Publication, Jhon. Wiley & Son, New York, (1977).
- [47]: L.Nass, « **Encyclopédia of PVC** », vol 1, Marcel, Dekker, New York, (1976).
- [48]: T.T.Nagy, T.Keflen, B.Turcsany & F.Tudos, « **Initiated oxidation of polymer formed in the thermal dégradation of PVC** », J.Polym. Sci : Polym–Chem–Ed, vol 15, pp 853 – 864, (1977).
- [49]: N.Bensemra, « **Stabilisation thermique du polychlorure de vinyle en solution, influence des défauts de structure** », Thèse de Doctorat, université Claude Bernard – Lyon I, (France), (1989).
- [50] : A.Dobraczynski, M – Piperaud, J.P.Trotignon & J.Verdus, « **Les matières plastiques** », édition de l'usine nouvelle, Paris, (1982).
- [51] : J.A.Gautier, P.Malangeau, « **Chimie analytique** », 19<sup>ème</sup> édition Masson, pp 108 – 111, Paris, (1970).
- [52] : J.R.Darby, « **Les progrès des stabilisants pour résines vinyliques plastiques modernes et élastomères** », N° 5, pp 111 – 148, Juin, (1965).
- [53] : J.Botrel, « **Les polymères – chimie et réglementation des emballages** », Masson, Paris, (1982).
- [54] : J.Slepck & H.Daoust, « **Additives for plastics** », Springer – Verlag, New York, (1983).
- [55]: N.Bensemra, T.V.Hoang, A.Michel, M.Bartholin & A.Guyot, « **Thermal dehydrochlorination and stabilisation of polyvinyl chloride in solution: part III – Zn – Ca stearates as stabilizers** », Polymer. Degr & Stab, N° 23, pp 33 – 50, (1985)
- [56]: M.Bartholin, N.Bensemra, T.V.Hoang, & A.Guyot, « **Infrared evidence of the grafting of ester groups on polyvinyl chloride stabilized by Zinc and Calcium stéarates** », Polym, Bull 23, pp 425 – 430, (1990).
- [57]: D.Ausseur, « **Polychlorure de vinyle** », Technique de l'ingénieur, AM3325, pp 1 – 14, (1999).
- [58] : R.Derrache, « **Toxicologie et sécurité des aliments** », Edition TECH & DOC., Paris, (1986).
- [59] : C.Morel, M.Reynier, « **Chlorure de vinyle (CH<sub>2</sub> = CHCl)** », fiche toxicologique N° 184, cahier des notes documentaires, N° 104, INRS, (1981).
- [60] : A.F.M.Ehtesham – Ud Din, E.Nordboe, U.Bjarne « **The content of vinyl chloride monomer (VCM) in food packed in polyvinyl chloride (PVC)** », Lebensm – Wiss Technol, 10,1, pp 33 – 35, (1977).
- [61] : Directive du conseil 81 / 432 / CEE, du 29 Avril 1981 – JOCE du 24 Juin 1891.



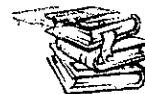
REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES



- [62] : C.Zeddami, « **Etude de la migration spécifique des constituants des emballages de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments** », Thèse de Magister, ENP, Alger, (2001).
- [63] : N.Belhaneche – Bensemra, C.Zeddami, S.Ouahmed, « **Study of the migration of additives from plasticized PVC** », Macromol. Symp. 180, pp 191 – 202 (2002).
- [64] : J.H.Petersen, E.T.Naamansen, « **PVC cling film in contact with cheese : health aspects related to global migration and specific migration of DEHA** », Food Additives and Contaminants, vol 12, N° 2, pp 245 – 253, (1995).
- [65] : J.H.Petersen, T.Breindahl, « **Specific migration of di – (ethyhexyl) adipate (DEHA) from plasticized PVC film, result from an enforcement campaign** », Food Additives & Contaminants, vol 15, pp 600 – 608, (1998).
- [66] : S.Ouahmed, « **Etude de l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de la migration spécifique** », Mémoire de Magister, EMP, Alger, (2001).
- [67] : F.H.Johnston, « **Fourrier transform infrared** », Ellis Harwood Edition, New York, (1991).
- [68] : J.Vandegans, A.M.Dekersabiec, « **Spectrométrie d'absorption atomique** », Technique de l'ingénieur, P2825, pp 1 – 20, (1999).
- [69] : P.Hocquellet, « **Application de la spectrométrie d'absorption atomique** », revue française des corps gras, N° 31, (1984).
- [70] : J.M.Bobbit, A.E.Schwartz & R.J.Gritter, « **Introduction à la chromatographie** », Edition Gautier – Villard, Paris, (1972).
- [71] : G.Guiochon & C.Pommier, « **La chromatographie en phase gazeuse** », Edition Gautier – Villard, Paris, (1971).
- [72] : A.Berthillier, « **La chromatographie et ses applications** », Edition Dunod, Paris, (1972).
- [73] : Norme française, « **Analyse par chromatographie en phase gazeuse des esters méthyliques d'acide gras** », NF EN ISO 5508, Juin, (1995).
- [74] : L.Castle, A.J.Mercier & J.Gilbert, « **Migration from plasticized films into foods. Use of polymeric plasticizers and low level of di – (2 – ethyl hexyl) adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods** », pp 277 – 282, (1988).
- [75] : M.Hamdani, A.Feigenbaum, « **Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras** », N° 936, pp 189 – 196, (1996).
- [76] : P. Sen, « **Migration and formation of N.Nitrosamine from food contact material** », food packaging interaction, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, pp 146-158, (1988).
- [77] : S.Krimm, V.L.Folt, J.J.Shipman & A.R.Berens, « **Infrared spectro and assignments for polyvinyl chlorid and denterated analogs** », J. Polym. Sci : Part A, vol 1, pp 2621 –2650, (1963).
- [78] : M.Beltran, A.Marcilla, « **Fourier transform infrared spectroscopy applied to the study of PVC decomposition** », Env. Polym.J., vol 33, pp 1125 – 1142, (1997).
- [79] : G.Socrates, « **Infrared characteristic group frequencies** », John Wiley & Sons, New York, (1980).
- [80] : R.Benvides, M.Edge, N.S.Allen, M.Mellor, H.Harvey & G.Schmets, « **The evaluation of an innovative costabiliser for polyvinyl chloride** », Polym. Degr & Stab, N° 53, pp 319 – 327, (1996).
-

REFERENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

---



- [81]: R.M.Silverstein, G.C.Bassler, T.C.Morrill, « **Spectrometrie identification of organic compounds** », Third Edition, Jhon Willey & Sons, New York, (1974).
- [82]: J.W.Cooper, « **Spectroscopic techniques for organic chemists** », Wiley Interscience, New York, (1975).
- [83]: M.D.Guillen, N.Cabo, « **Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats** », J.Sci – Food Agrie, N° 75, pp 1 – 11, (1997).
- [84]: J.C. Marechal, « **Photooxidation of PVC** », J. Macromol. Sci – Chem, A12(4), pp 609 – 618 (1978).
- [85]: A. Karleskind, « **Manuel des corps gras** », TECH. & DOC., Lavoisier, Paris, pp 119-121, (1992).
-

# ANNEXES

Annexe 1

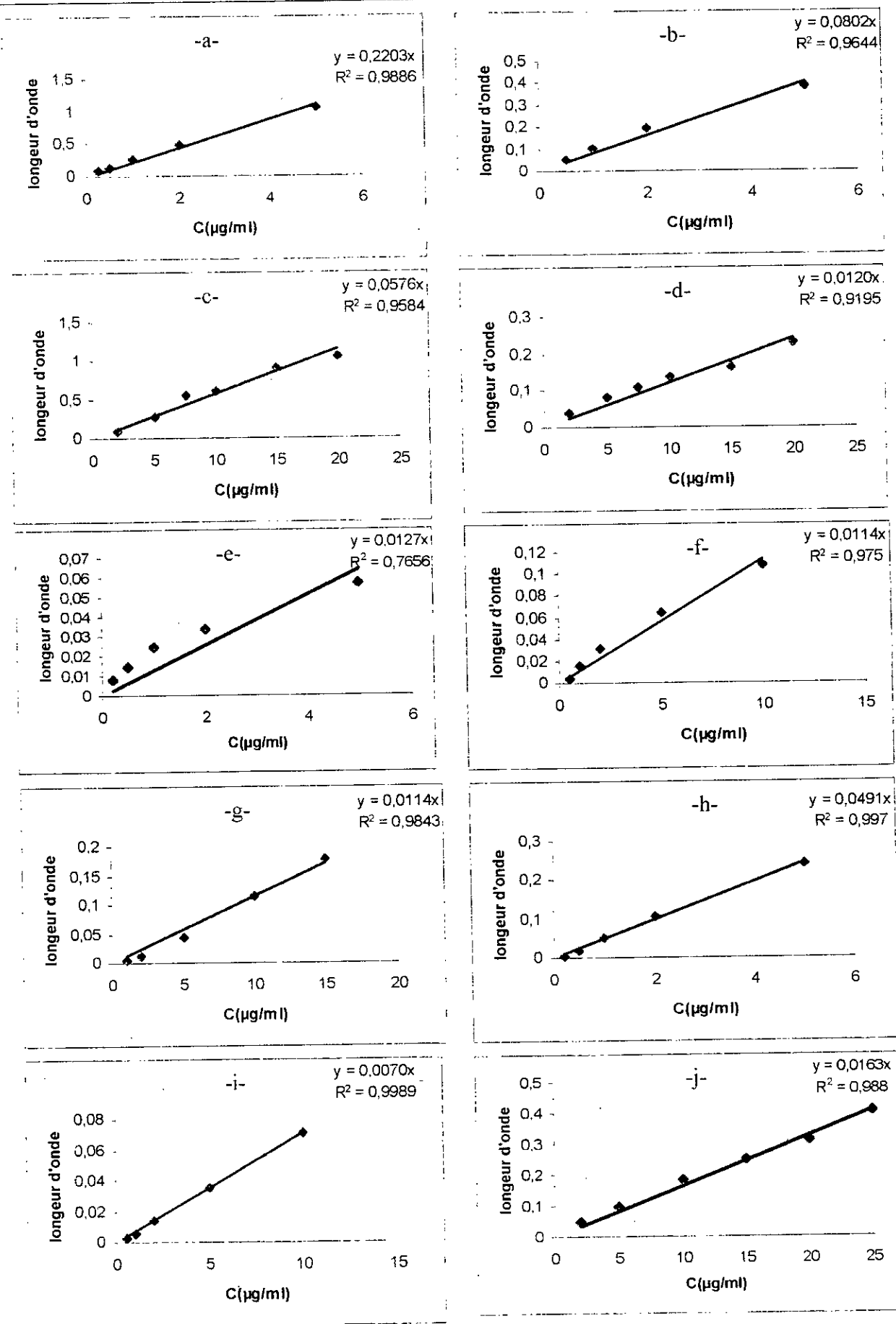
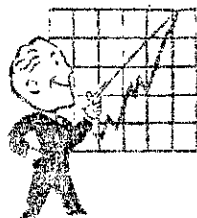


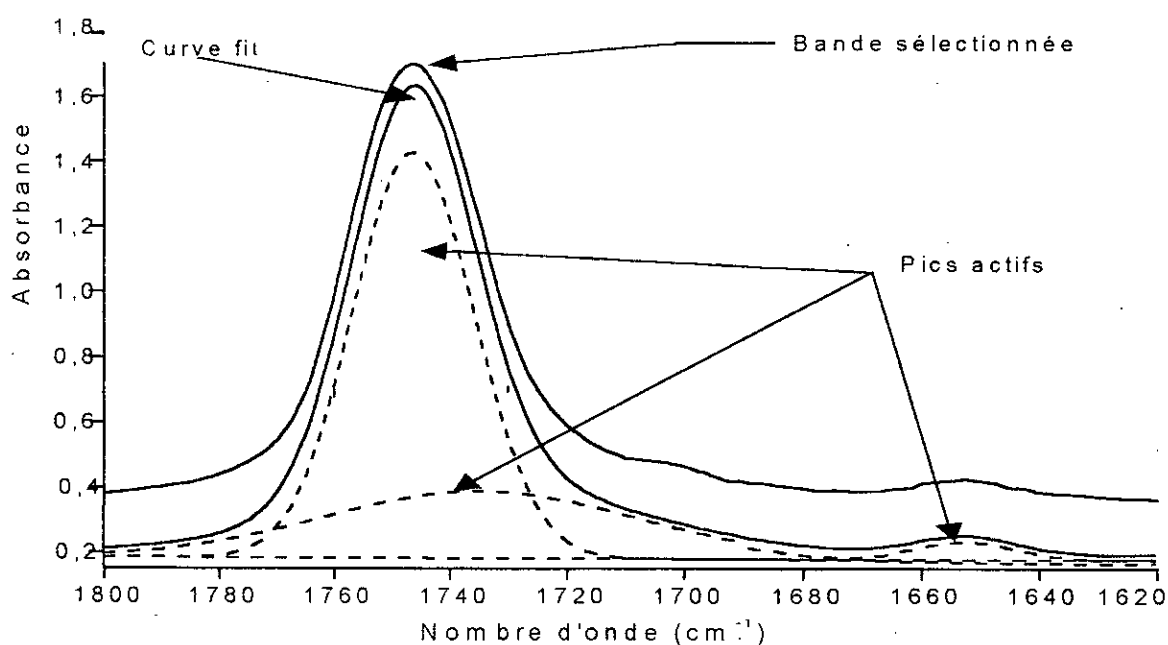
Figure A.1 - Courbes d'étalonnage du Mg(a), Fe(b), Ca(c), Na(d), Cd(e), Cr(f), Pb(g), Zn(h), Ni(i) et Cu(j).



## Présentation du logiciel GRAMS / 386 tm version 3.01B

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

A titre d'exemple la figure A.2 et le tableau A.2 illustrent le traitement d'un spectre par la fonction *curve fit*.



**Figure A.2** – Traitement par *curve fit* d'une bande des carbonyles entre 1620 – 1800  $\text{cm}^{-1}$

**Tableau A.2** – Valeurs des paramètres après traitement du spectre IRTF par *curve fit*

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

## ملخص:

مضمون هذا البحث يتمثل في دراسة التفاعلات محتوي- حاوي ، للحلويات البلاستيكية من نوع PVC الذي تم تثبيته بواسطة زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا الذي يدخل ضمن برنامج البحث ( PNR ) و المهينة لتعبئة السوائل الغذائية .

لهذا الهدف قمنا بدراسة مبدئية تركز على اختلاف كتلة القربصات من ال PVC و التي تعطينا نظرة عن النزوح الكمي .

دراسة ظاهرة النزوح النوعي لزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا تم باستعمال تقنيات متنوعة ننكر منها : التحليل الطيفي الذري ( SAA ) ، التحليل الطيفي لأشعة ما تحت الحمراء ( IRTF ) وأخيرا الكروماتوغرافيا الغازية (CPG).

تأثير عدة عوامل كدرجة الحرارة ، طبيعة الوسط التشبيهي الغذائي ، مدة الاتصال قد تم التطرق إليها . و تم في آخر هذا البحث ، إجراء دراسة السُموم من أجل إيجاد  $DL_{50}$  .

## كلمات أساسية :

PVC ، النزوح النوعي ، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا ، الوسط التشبيهي الغذائي ، اختلاف الكتلة ، SAA ، IRTF ، CPG ، دراسة السُموم ،  $DL_{50}$  ، تحليل محدد .

## Abstract :

The aim of this work is to study the interactions between PVC packaging which is stabilized by epoxidized sunflower oil and food. For that purpose the preliminary interaction studies were based on the variation of mass for the pastilles of PVC into two liquids simulators of food which are : sunflower oil and aqueous ethanol 15% .

Study of the specific migration of the HTE in liquids simulators of food was carried out by considering influence of various parameters such as temperature, time of contact and nature of liquid simulator by using different analytical methods such as atomic absorption spectrometry (AAS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and gas chromatography (CG).

The toxicology of the HTE has been carried to determine the  $DL_{50}$ , by using the notion of the limit test .

## Key words:

PVC, specific migration, epoxidized sunflower oil, liquid simulator, AAS, FTIR, CG, acute toxicity,  $DL_{50}$ , limit test.

## Résumé:

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

Pour cela il a été procédé à l'étude préliminaire des interactions basée sur la variation de masse des pastilles en PVC au contact et au suivi de la migration spécifique de l'HTE dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile de tournesol et l'éthanol aqueux à 15% par différentes techniques d'analyse telles que la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

L'influence de la température, du milieu simulateur ainsi que du temps de contact a été considérée.

Une étude de toxicité aiguë afin de déterminer la  $DL_{50}$  de l'HTE a été effectuée en adoptant la notion du test limite .

## Mots clés :

PVC, migration spécifique, huile de tournesol époxydée, milieux simulateurs, variation de masse, SAA, IRTF, CPG, toxicité aiguë,  $DL_{50}$ , test limite.