

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département du Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT

En Génie de l'Environnement

OPTION
Génie de l'Environnement

Présentée
Par

CHAFIA ZEDDAM
Magister en Génie de l'Environnement de l'ENP

Intitulé

Étude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des simulants liquides alimentaires

Soutenue publiquement le 03/06/2012 Devant le jury composé de :

Président	Mr R. KHERBACHI	Professeur ENP
Rapporteur	Mme N. BELHANECHÉ-BENSAMRA	Professeur ENP
Examinatrice	Mme A. SERIER	Professeur UMBB
Examinatrice	Mme F. BENTAHAR	Professeur USTHB
Examineur	Mr H. KHALAF	Professeur USDB
Examineur	Mr A. AOUABED	Professeur USDB
Invité	Mr T. AHMED ZAID	Professeur ENP

ENP2012

الرحيم الرحمان الله لبسم

Dédicaces

A ma noble Maman qui
m'a inculqué deux principes :

Ne jamais abandonner.

Travailler d'avantage, meilleurs seront
les jours à venir.

A mon Père.

A Mes frères et sœurs: Rédha, SidAli,
Nabil, Samir, Habiba et Kind.

A mes très chers neveux : Amine, Marwa,
Safa, Besma et Kamel qui prendront la
relève in chaa Allah.

Remerciements

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma gratitude à ma directrice de thèse madame N.BELHANECHÉ professeur au département du génie de l'environnement de l'ENP.

Je remercie le professeur RABAH KHERBACHI qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des membres du jury les professeurs, madame Aïcha SERIER, madame Fatiha.BENTAHAR, monsieur HUSSEIN.KHALAF, monsieur Ali AOUABED et monsieur Toudert. Ahmed ZAID pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et leurs remarques pertinentes et constructives.

A toi Mounira amie et sœur qui est un modèle de sagesse et de patience toute ma gratitude pour ton aide, sans toi je n'aurais jamais pu avancer.

Pareillement un immense merci à mes collègues et amies Nacera, Linda, Faiza, Zoubida, Nadjet, Karima et toutes les personnes qui se sont investies dans ce projet.

J'adresse un large merci à l'ensemble du personnel du département de chimie Industrielle de l'université Saad Dahleb de Bida, particulièrement à Monsieur OUHALIMA Belkacem, à mon cher frère Rachid DAHMOUCHE, Nafissa TERADIT, Zahéra AIT ALI, Mouloud.

Je remercie également le professeur madame Lan TIGZERT directrice du laboratoire LEMP, de l'Ecole supérieure d'ingénieurs en emballage et conditionnement de Reims de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Mes remerciements sont adressés à madame Nathalie CHOISELLE et Monsieur Philippe DONY techniciens au Laboratoire d'Etudes des Matériaux Polymères d'Emballage (LEMPE) pour leur aide et assistance technique.

Enfin, j'exprime ma profonde gratitude à mes parents, particulièrement toi MAMAN c'est grâce à ton soutien, ton amour, et ton courage que j'en suis arrivée à ce résultat aujourd'hui. Merci à vous mes frères et sœurs Rédha, Sid Ali, Nabil, Habiba et Hind pour m'avoir toujours soutenue et encouragé dans mes choix.

ملخص

هذا العمل هو مساهمة في دراسة ظاهرة التفاعل محتويات/ الحاويات تحت عوامل الفيزيائية والكيميائية (تركيز المواد المضافة، طبيعة السوائل الغذائية، ودرجة الحرارة) التي تديرها. العديد من النقاط قد نقشت:

– هجرة مثبت الحرارة (organoetain) من PVC الصلب و مرن بوجود DEHP و DBP في الهكسين والإيثانول المائي وغير مائي.

– الهجرة المضاد للأوكسدة BHT من PS في السوائل المذكورة.

تطبيق الدراسة الهجرة في الغذاء :جبن المعبأ في PVC وPS. أجريت الاختبارات الهجرة في 4 و 40 و 24 و 70 درجة مئوية مع تركيزات مختلفة من المواد المضافة. برهن الإنتقال المادة من PVC و PS من خلال عبر التحليل الطيفي IRTF. أظهرنا وجود (organoetain) في السوائل الغذائية عبر التحليل الطيفي المرئي في 490 nm بعد تفاعل etain مع dithizone. أما DBP، DEHP و BHT فقد برهن وجودهم بـ HPLC و CPG. تظهر النتائج أن الهجرة أعلى يتوافق مع أكبر درجات الحرارة، أصغر جزء مائي في السوائل الغذائية و أعلى الانحدار التركيز يسرع الهجرة

الكلمات مفتاح : PVC ، PS ، ملين، مستقر للحرارة ، الهجرة .

Résumé:

Le travail réalisé est une contribution à l'étude du phénomène des interactions contenant-contenu (emballage/aliment) et des paramètres physicochimiques (concentration des additifs, nature des simulants liquides, température) qui le gouvernent. L'étude porte plusieurs volets :

- La migration d'un stabilisant thermique (organoetain) du PVC rigide et plastifié par le DEHP et le DBP dans l'hexane et l'éthanol aqueux et non aqueux.
- La migration du BHT un antioxydant du PS dans les mêmes simulants.
- Une application de l'étude de la migration à un aliment : fromage au contact du PVC et PS.

Les essais de migration ont été effectués à 4, 24, 40 et 70°C avec différentes concentrations d'additifs. Le transfert de matière a été suivi dans les films plastiques par la spectroscopie IRTF. Dans les simulants liquides l'organoetain a été mis en évidence par la spectroscopie dans le visible à 490 nm après complexation de l'étain par le dithizone. La chromatographie en phase liquide et gazeuse a été appliquée à la quantification des plastifiants DEHP, DBP et au BHT dans les simulants liquides.

Les résultats obtenus montrent que la migration la plus importante correspond aux températures les plus élevées. La fraction aqueuse du simulant alimentaire freine la migration et un gradient de concentration élevé l'accélère.

Mots clé : PVC, PS, plastifiant, stabilisant thermique, antioxydant, migration.

Abstract

This work concern studying food packaging interactions phenomenon and physicochemical parameters (additives concentration, nature of liquids simulants, temperature) that govern. The study has several sections: the migration of a heat stabilizer (organotin) of rigid PVC and plasticized with DEHP and DBP in hexane aqueous and non-aqueous ethanol as food simulants liquids. In the second part we have treated the migration of BHT antioxidant of PS in the same simulations. An application of migration study to food: cheese in contact with PVC and PS. The migration tests were carried at 4, 24, 40 and 70 ° C with various concentrations of additives. The mass transfer was followed in the plastic films by FTIR spectroscopy. In liquid simulants, the organotin was identified by visible spectroscopy at 490 nm after complexation of tin by dithizone. Gas and liquid Chromatography was applied to the plasticizers DEHP, DBP and BHT. The results show that migration is the highest at elevated temperatures. The food aqueous fraction of simulant reduces migration and a high concentration gradient accelerates it.

Key words: PVC, PS, plasticizer, heat stabilizer, antioxidant, migration.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<i>Liste des figures</i>	I
<i>Liste des tableaux</i>	VI
<i>Liste des abréviations</i>	IX
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I :

INTERCATIONS CONTENANT/ CONTENU :

MIGRATION, REGLEMENTATION ET ANALYSE DU RISQUE

I.1. Introduction	3
I.2. Les additifs usuels des matières plastiques.....	3
I.2.1-Les stabilisants	5
I.2.1.1. Les antis oxydants	5
I.2.1. 2. Les stabilisants thermiques	7
I.2.2. Les plastifiants	9
I.2.3. Les lubrifiants	10
I.2.4. Les colorants et les pigments	11
I.2.5. les absorbeurs UV.....	12
I.3. Compatibilité emballages plastiques et aliments.	13
I.4. Définition de la migration.....	13
I.4.1. La migration globale.	13
I.4.2. La migration spécifique.	13
I.5. Aspects réglementaires.....	14
I.6. Aspects toxicologiques des additifs.	15
I.6.1. Toxicité des antioxydants.	15
I.6.2. Toxicité du stabilisant thermique	17
I.6.3. Toxicité des absorbeurs de rayons ultraviolets.....	18
I.6.4. Toxicité des plastifiants.	19

I.7. Le contrôle de l'alimentarité d'un matériau de conditionnement, Analyse du risque.....	21
I.7.1. Analyse du risque	22
I.7.1.1. Doses	23
I.7.1.2. Effet.....	24
I.7.1.3. Gestion des risques.....	24
I.8. Réglementations et lois en vigueur.....	24
I.9. Etude et tests de migration.	27
I.9. 1. Liquides simulateurs.	27
I.9.2. Conditions d'essai : durées et températures	29
I.9.3. Etude des interactions contenu contenant.....	30
I.9.3.1.Influence du milieu simulateur.....	30
I.9.3.2.Influence de la quantité et la nature des additifs utilisés.....	31
I.9.3.3.. Influence de la température et de la durée de contact	33
I.10. Modélisation mathématique du phénomène de diffusion.....	35
I. 10.1. Définition.....	35
I. 10.1.1. Diffusion moléculaire.....	35
I. 10.1.2. diffusion turbulente	35
I. 10.2. Les lois de la diffusion.	35
I. 10.2.1.La première loi de Fick.....	36
I. 10.2.2.La deuxième loi de Fick	37
I. 10.2.3. La traversée de l'interface.....	38
I. 10.2.4. Transport au sein des phases.	39
I. 10.2.5. Mise en évidence des types de transfert.....	41
I. 10.3. Diffusion d'un additif d'un film en PVC au contact d'un milieu liquide.....	41
I. 10.3.1.Hypothèses simplificatrices	41
I. 10.3.2.la distribution initiale de l'additif est uniforme dans le matériau (C_i) et les concentrations aux faces sont égales à C_l	42
I. 10.3.3.Intégration de l'équation de diffusion	42
I. 10.4. Modèle d'Arrhenius.	44
I. 10.5. Modèles mathématiques et prédiction de la migration.....	44

Chapitre II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

II.1. Produits utilisés	46
II.2. Formulations réalisées	48
II.3. Préparation des films	49
II.4. Protocole des tests de migration	49
II.4.1. Conditions d'essai	49
II.4.2. Dispositif de migration	50
II.5. Etude du phénomène de migration.	51
II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	52
II.5.2. Spectroscopie dans l'UV-Visible	52
II.5.3. Chromatographie en phase gazeuse	53
II.5. 4. Chromatographie liquide à haute performance	54
II.6. Essais de photodégradation.....	56

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MIGRATION DES ADDITIFS (STABILISANT THERMIQUE, PLASTIFIANTS) DU PVC DANS LES SIMULANTS LIQUIDES ALIMENTAIRES ET LE FROMAGE

III.1.Introduction.....	57
III.2.Caractérisation des deux additifs, de la résine de base et des films des différentes formulations.....	57
III.2.1. Caractérisation des additifs par la spectroscopie IRTF.....	57
III.2.1.1. Plastifiants DBP et DEHP.....	57

III.2.1.2. Stabilisant thermique IRGASTAB MOK 17	58
III.2.2. Caractérisation des additifs par spectroscopie dans l'UV-visible.....	59
III.2.3. Caractérisation des additifs par CPG.....	61
III.2.4. Caractérisation du PVC, des films rigides et souples par spectroscopie IRTF.....	62
III.3. Etude de la migration des deux additifs des films en PVC au contact des milieux liquides considérés.....	65
III.3.1. Migration globale dans le cas des films en PVC.....	65
III.3.1.1. Etude de la variation de masse des films.....	65
III.3.1.1.1. Influence de la température.....	66
III.3.1.1.2. Influence de la nature du milieu simulateur	67
III.3.1.1.3. Influence de la concentration de l'additif dans les formulations souples et rigides	70
III.4. Etude de la migration globale par la spectroscopie IRTF appliquée aux films souples.....	72
III.5. Étude de la migration spécifique des additifs des films en PVC au contact des milieux liquides considérés	78
III.5.1. Migration du stabilisant thermique	78
III.5.1.1. Migration du stabilisant thermique par la spectroscopie IRTF appliquée aux films rigides FR _{4,5}	78
III. 5.1.2. Migration du stabilisant thermique par spectroscopie dans le visible à 490nm	83
III.5.2. Migration spécifique du plastifiant.....	88
III.5.2.1. Cinétique de migration du plastifiant dans les liquides simulateurs suivie par CPG.....	88
III.5.2.2. Cinétique de migration du plastifiant dans les liquides simulateurs suivie par spectroscopie IRTF.....	91
III.5.3. Etude comparative des taux de migration du plastifiant mesurés par spectroscopie IRTF appliquée aux films et par la CPG mesurés dans les simulants liquides	91
III.5.3.1. Cas des essais réalisés à 70°C.....	92

III.5.3.2. Cas des essais réalisés à 40°C pendant 10 jours.....	93
III.6. Application des modèles mathématiques à la migration du stabilisant thermique et du plastifiant DBP	95
III.6.1. Modèle de Fick.....	95
III.6.1.1. Cas du stabilisant thermique IRGASTAB MOK 17.....	95
III.6.1.2. Cas du plastifiant DBP.....	97
III.6.2. Modèle de Peringer.....	98
III.6.3. Modèle d'Arrhenius.....	99
III.7. Application des essais de migration dans deux aliments (huile d'olive et fromage) et simulant liquide (éthanol aqueux à 50%) au contact de films souples alimentaires à 4°C.....	102
III.7.1. Migration dans l'huile d'olive et l'éthanol aqueux à 50%	102
III.7.2. Essais de migration dans le fromage au contact des films F'S _{4,5} ³⁰	104
III.8. Conclusion.	105

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MIGRATION DES ANTIOXYDANTS PHENOLIQUES DU PS DANS DES SIMULANTS ALIMENTAIRES LIQUIDES

IV.1. Introduction.....	106
IV.2. Caractérisation spectroscopique et chromatographique des deux additifs et des films des différentes formulations considérées	106
IV.2. 1. Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la spectroscopie IRTF.....	106
IV.2. 2. Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la spectroscopie dans l'ultraviolet.....	107
IV.2. 3. Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la HPLC.....	108
IV.2. 4. Comparaison des spectres IRTF des films PS sans additifs, PS- BHT et PS- Irganox 1010	109
IV.3. Etude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 vers quelques liquides simulateurs d'aliment et le fromage par la spectroscopie IRTF appliquée aux films.....	111

IV.3. 1. Etude de la migration du BHT à 40°C et 70 °C réalisée avec le procédé 1....	111
IV.3.1.1. Cas de l'huile d'olive à 70°C	112
IV.3.1.2. Cas de l'huile d'olive à 40°C.....	113
IV.3.1.3. Cas de l'hexane à 40 et 70°C.	115
IV.3.1.4. Cas de l'éthanol pur à 40 et 70°C.	117
IV.3.1.5. Cas de l'eau distillée à 40 et 70°C.	119
IV.3.2. Etude de la migration du BHT à 4°C, 40°C et 70 °C réalisée avec le procédé 2	122
IV.3. 2.1. Cas des essais à 70°C dans l'hexane	122
IV.3. 2.2. Cas des essais dans l'éthanol pur à 70°C	123
IV.3. 2.3. Cas des essais à 4, 40 et 70°C dans l'éthanol aqueux à 45%	125
IV.3. 2.4. Cas de l'eau distillée	127
IV.4. Comparaisons des deux procédés 1 et 2 (avantages et inconvénients)	128
IV.5. Étude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 réalisée avec des films F ₅ et F' ₅ au contact du fromage à 4°C par la spectroscopie IRTF.....	129
IV.6. Estimation des taux de migration ψ (%) du BHT dans quelques simulants liquides selon le procédé 1 par la spectroscopie UV à 276 nm et la HPLC.....	132
IV.6.1. Cas des essais avec le procédé 1.	132
IV.6.2. Cas des essais avec le procédé 2.	133
IV.7. Approche mathématique de la migration du BHT dans l'hexane à 70°C au contact des films F ₁	135
IV.7.1. Détermination du coefficient de diffusion	135
IV.7.2. Détermination de l'énergie d'activation du BHT dans l'hexane au contact des films F ₁	137
IV.8. Etude de la migration des produits de dégradation du BHT dans l'hexane à 70°C.....	137
IV.8.1. Etude de la photodégradation du BHT	138
IV.8.1.1. Par spectroscopie IRTF.....	138
IV.8.1.2. par chromatographique HPLC.....	138
IV.8.2. Etude cinétique de la photodégradation des films en PS-BHT	139
IV.8.2.1. Cas des carbonyles [1665; 1800] cm ⁻¹	141

IV.8. 2.2. Cas des Hydroxyles [3660- 3444] cm^{-1}	142
IV.8.3. Etude de la migration des produits de dégradation du BHT à partir des films F ₅ au contact de l'hexane à 70°C.	144
IV.9. Conclusion.....	146
CONCLUSION GENERALE	147
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	152
ANNEXES.....	165

Liste des figures

Figure I.1. Ensemble de méthodes alternatives pouvant garantir l'alimentarité d'un matériau.

Figure I.2. Phénomène de transfert.

Figure I.3. Courbes représentatives des trois types de diffusion : -a- ; Fickienne, -b- : pseudo-Fickienne, -c-, -d- : non Fickienne ou anormale.

Figure I-4. Schéma d'un système de diffusion : film plastique d'épaisseur L, avec concentration initiale uniforme et les concentrations constantes et égales aux faces.

Figure II.1. Dispositif pour les essais de photodégradation et l'analyse des films Fi par la spectroscopie IRTF.

Figure III-1. Spectres IRTF du DEHP et du DBP.

Figure III-2. Spectre IRTF du Stabilisant thermique (IRGASTAB MOK 17).

Figure III-3. Spectres UV-Visible des mélanges IRGASTAB MOK 17/ éthanol /violet de catéchol.

Figure III- 4. Evolution des bandes d'absorption du violet de catéchol et du complexe organoétain formé en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

Figure III- 5. Evolution des bandes d'absorption du complexe organoétain-dithizone formé en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

Figure III- 6 : Chromatogrammes des plastifiants DBP, DEHP (a) et du stabilisant thermique l'IRGASTAB MOK 17 (b).

Figure III-7. Spectre IRTF de la résine PVC

Figure III- 8. Spectres IRTF des films rigides FR_x et évolution de la bande carbonyle en fonction du % de l'IRGASTB MOK 17.

Figure III- 9. Evolution de l'aire de la bande carbonyle à 1730 cm^{-1} de l'IRGASTAB 17 MOK en fonction de sa concentration en % dans les films de PVC.

Figure III-10. Spectres IRTF des films souples ($FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$, $FS_{4,5}^{50}$) et rigides $FR_{4,5}$.

Figure III-11. Evolution de l'aire de la bande carbonyle à 1740 cm^{-1} du plastifiant (DBP ou DEHP) en fonction de sa concentration en % dans les films.

Figure III-12. Influence de la température sur l'évolution de la perte de masse des films souples $FS_{4,5}^{50}$ dans différents milieu simulateurs.

Figure III-13. Influence de la température sur l'évolution de la perte de masse des films rigides $FR_{4,5}$ dans l'hexane et l'éthanol.

Figure III-14. Taux de variation de masse des films souples $FS_{4,5}^{50}$ et rigides $FR_{4,5}$ au contact de différents liquides simulateurs à 40 et 70°C.

Figure III-15. Evolution de la perte de masse des films souples ($FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$ et $FS_{4,5}^{50}$) et rigides ($FR_{1,5}$, $FR_{2,5}$, $FR_{3,5}$, $FR_{4,5}$) dans l'hexane (-a-, -b-) et l'éthanol(-c-).

Figure III-16. % perte de masse en fonction de la concentration des additifs. -a- : FR_x (0% DBP; x %); -b-: FS_x^{50} (50% DBP, x%); -c-: $FS_{4,5}^y$ (y % DBP; 4,5%).

Figure III-17. Spectres IRTF des films rigides ($FR_{4,5}$) et souples ($FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$, $FS_{4,5}^{50}$) avant les essais de migration.

Figure III-18. Modifications spectrales de la bande carbonyle des films souples $FS_{4,5}^{50}$ avant et après deux jours au contact des liquides simulateurs à 40°C.

Figure III- 19. Evolution de la migration globale dans l'éthanol, l'hexane et l'éthanol aqueux à 50% au contact des films $FS_{4,5}^{50}$ à 40°C.

Figure III- 20. Evolution des taux de migration globale dans l'hexane au contact des films FS_x^{50} à 40°C.

Figure III-21. Evolution de la migration globale dans l'éthanol et l'éthanol aqueux au contact des films $FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$ et $FS_{4,5}^{50}$ à 70°C par gravimétrie et l'IRTF.

Figure III- 22. Spectres IRTF des films $FS_{4,5}^{30}$ au contact de l'éthanol à 70 pendant différents temps en minutes (mn).

Figure III- 23. Taux de migration ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films $FR_{4,5}$ au contact de l'éthanol et de l'hexane basée sur la bande 1730 cm^{-1} .

Figure III-24.Spectres IRTF des films $FR_{4,5}$ au contact de l'éthanol à 40 et 70°C enregistrés à différents temps

Figure III-25. Evolution des taux de migration ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'hexane

Figure III-26. % de migration de l'IRGASTAB 17 MOK à partir des films FR_x %.

Figure III-27. Influence de la concentration initiale de l'IRGASTAB MOK 17 sur sa cinétique de migration dans l'hexane au contact des films rigides FR_x et souples FS_x^{50} à 40°C.

Figure III-28. Variation des taux de migration ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 à la fin des essais dans l'hexane en fonction de sa concentration C (%) dans le cas des films rigides FR_i et souples FS_x^{50} à 40°C.

Figure III-29. Influence de la concentration du plastifiant sur la cinétique de migration de l'IRGASTB MOK 17 dans l'éthanol dans le cas des films rigides $FR_{4,5}$ et souples $FS_{4,5}^x$ à 40 et 70°C.

Figure III-30. Influence de la nature du milieu simulateur sur la cinétique de migration de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films souples FS_{4,5}⁵⁰.

Figure III-31. Influence de la nature du milieu simulateur sur la cinétique de migration de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films souples FR_{4,5} à 40°C.

Figure III-32. Evolution des taux de migrations ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 obtenus à l'équilibre dans les simulants liquides au contact des films souples FS_{x4,5}⁵⁰ en fonction de la fraction alcool.

Figure III-33. Influence de la concentration du plastifiant DBP sur les taux de migration dans l'éthanol à 70°C pendant 2 heures estimés par CPG.

Figure III- 34 .Influence de la teneur en eau dans l'éthanol sur la migration spécifique du plastifiant DBP au contact des films FS_{4,5}⁵⁰ à 40 et 70°C estimée par la CPG.

Figures III- 35. Evolution des taux de migration τ (%) du DBP mesurés par spectroscopie IRTF à 744; 1579 et 1599 cm⁻¹ dans l'hexane et l'éthanol au contact des films FS_{4,5}⁵⁰.

Figure III-36. Taux τ (%) de migration du DBP obtenus par spectroscopie IRTF à 1579 cm⁻¹ et CPG dans le cas des essais dans l'éthanol et l'éthanol aqueux à 50% au contact des films souples à 70°C.

Figure III-37. Comparaison des taux de migration du plastifiant DBP à partir des films FS_{4,5}⁵⁰ au contact de l'hexane, de l'éthanol non aqueux et aqueux à 50 %, pendant 10 jours à 40°C.

Figure III-38. Variation du coefficient de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'hexane et l'éthanol déterminé par spectroscopie UV-visible à 490 nm.

Figure III-39. Variation des coefficients de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17 en fonction de la température.

Figure III-40. Variation du coefficient de diffusion du plastifiant DBP en fonction de la température.

Figure III-41. Taux de migration du DEHP et de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'huile d'olive et l'éthanol aqueux à 50 % dans le cas des films F'S_{4,5}³⁰ à 4°C.

Figure III-42. Spectres IRTF du film F'S_{4,5}³⁰ au contact du fromage pendant une et deux semaines à 4°C.

Figure III-43. % de diffusion du DEHP dans le fromage à partir des films F'S_{4,5}³⁰ au contact du fromage pendant une et deux semaines à 4°C.

Figure IV.1. Spectres IRTF du BHT et de l'Irganox 1010.

Figure IV.2. Spectres UV du BHT et de l'Irganox 1010 en solution dans l'hexane (ou l'éthanol)

Figure IV. 3. Chromatogrammes du BHT (-a-) et de l'Irganox 1010 (-b-)

Figure IV.4. Spectres IRTF des films F_1 et F_1' .

Figure IV.5. Evolution de l'aire des bandes d'absorption IRTF caractéristiques en fonction du % d'additif dans les films :-a- : F_1 BHT (OH et C-H aromatique),b- : Irganox 1010 (OH et C=O)

Figure IV.6. Spectres IRTF des films F_5 avant et après les essais de migration dans l'huile d'olive à 70°C.

Figure IV.7. Evolution du % de diffusion du chloroforme (1217 cm^{-1}) et du BHT (bande OH : 3638 cm^{-1}) dans l'huile d'olive au contact des films F_5 à 70°C.

Figure IV.8. % de migration du chloroforme (à 1217 cm^{-1}) et du BHT (à 3638 cm^{-1}) dans l'huile d'olive au contact des films F_5 à 40°C.

Figure IV.9. Spectres IRTF des films F_5 avant et après les essais de migration dans l'huile d'olive à 40°C.

Figure IV.10. Spectres IRTF des films F_5 au contact de l'hexane à 70°C

Figure IV.11. Evolution du % de migration du BHT dans L'hexane à 70°C au contact des films F_5

Figure IV.12. Spectres IRTF des films F_5 au contact de l'hexane à 40°C.

Figure IV.13. Spectres IRTF des films F_5 au contact de l'éthanol pur à 40 et 70°C.

Figure IV.14. % de migration chloroforme (à 1217 cm^{-1}) et du BHT (à 3638 cm^{-1}) dans l'éthanol au contact des films F_5 à 40°C et 70°C.

Figure IV-15. Spectres IRTF des films F_5 au contact de l'eau distillée à 40°C.

Figure IV-16. Spectres IRTF des films F_5 au contact de l'eau distillée 70°C

Figure IV-17. Evolution du % de migration du BHT dans l'eau distillée à 40 et 70°C au contact des films F_5

Figure IV-18. Spectres IRTF d'un film F_5 au contact de l'hexane à 70°C.

Figure IV-19. Evolution du % de migration du BHT dans le cas des essais réalisés selon le procédé 2 avec des films F_1 et F_5 au contact de l'hexane à 70°C.

Figure IV-20. Evolution des taux de migration ψ (%) du BHT dans l'éthanol à 70°C au contact des films F_1 , $F_{2,5}$ et F_5 .

Figure IV-21. Spectres IRTF d'un film F_1 au contact de l'éthanol pur à 70°C.

Figure IV-22. % d'évolution de l'aire de la bande OH caractéristique de l'éthanol ayant diffusé dans les films F_1 à 70°C.

Figure IV.23. Taux de migration ψ (%) du BHT à partir des films F_5 au contact de l'éthanol aqueux 45% à 4°, 40° et 70°C réalisée dans le cas du procédé 2.

Figure IV-24. Taux de migration ψ (%) du BHT à partir des films F_1 au contact de l'éthanol aqueux 45% à : -a-: 40 °C, -b-: 70°C dans le cas du procédé 2.

Figure IV-25. Taux de migration ψ (%) du BHT et du chloroforme dans l'eau distillée au contact des films : -a- : $F_{2,5}$ à 40°C, -b-: F_5 à 40°C, -c-: F_1 à 70°C, -d- : F_5 à 70°C dans le cas des essais réalisés selon le procédé 2.

Figure IV-26. Spectres IRTF des films F_5 (5% BHT) au contact du fromage pendant :

-a- : une semaine, -b- : trois semaines à 4°C.

Figure IV-27. Spectres IRTF des films F'_5 (5% Irganox 1010) au contact du fromage pendant :

-a- : une semaine, -b- : trois semaines à 4°C.

Figure IV-28. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF des films F_5 et F'_5 au contact du fromage à 4°C.

Figure IV-29. Taux de migration ψ (%) du BHT dans l'hexane au contact des films F_1 obtenus par la HPLC et la spectroscopie UV à 276 nm selon le procédé 1.

Figure IV-30. Taux de migration ψ (%) du BHT dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% à 70°C au contact des films F_1 obtenu par la HPLC (procédé 2).

Figure IV-31. Cinétiques de migration du BHT dans l'hexane à 70°C au contact des films F_1 obtenues par la HPLC avec les deux procédés (1et 2).

Figure III-32. Valeurs de M_t/M_∞ du BHT migré dans l'hexane au contact des films F_1 .

Figure IV-33. Variation de $\ln D$ en fonction de $1/T$ dans le cas des films F_1 au contact de l'hexane.

Figure IV- 34. Spectres IRTF des antioxydants avant et après rayonnement UVB.

Figure IV- 35. Chromatogrammes du BHT non dégradé et dégradé : -a-: 0 heures UVB, -b-: 18heures UVB (détection à 276 nm), -c-: UVB (détection à 447 nm).

Figure IV-36. Spectres IRTF des films F_i soumis à la photodégradation.

Figure IV-37. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF C=O au cours de la photodégradation des films $F_{0,5}$, F_1 , F_2 et F_5 .

Figure IV-38. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF OH et -O-O-H au cours de la photodégradation des films $F_{0,5}$, F_1 , F_2 et F_5

Figure IV- 39. Chromatogramme des produits de dégradation du BHT ayant migré dans l'hexane à 70°C au contact des films F_5 avec le procédé 1.

Figure IV-40. Evolution de l'aire du pic à tr 4,8 mn détecté à 447 nm du BHT dégradé dans l'hexane au contact des films F_5 à 70°C.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principaux additifs et adjuvants.

Tableau I.2. Quelques plastifiants utilisés dans le domaine des emballages alimentaires.

Tableau I.3. Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires.

Tableau I-4. Quelques pigments organiques et minéraux admis dans les emballages alimentaires.

Tableau I.5. Etudes toxicologiques conseillées pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE.

Tableau I.6. Limites de migration (LMS) de quelques stabilisants thermiques du PVC exprimées en mg/Kg d'étain.

Tableau I.7. Concentrations urinaires ($\mu\text{g/L}$) des principaux métabolites des phtalates mesurées dans la population américaine âgée de 6 ans et plus.

Tableau I.8. Liquides simulateurs à utiliser pour les essais de migration.

Tableau I.9. Exemples de correspondance entre milieux simulateurs et aliments réels tirés de la classification conventionnelle des aliments.

Tableau I.10. Conditions des essais de migration.

Tableau I.11. Coefficients de diffusion du plastifiant dans l'isopropanol (cm^2/s).

Tableau I.12. Influence de la taille des molécules du plastifiant sur la vitesse de migration.

Tableau I.13. Comparaison des taux de migration des additifs du PVC, du PEHD et du PS dans l'huile de coprah (HC) et le HB307.

Tableau I.14. Coefficients de partage du BHT entre le et des aliments gras et aqueux à 40°C .

Tableau I.15. Valeurs des paramètres A'_p et τ pour les polyoléfines.

Tableau I.16. Valeurs des paramètres A_p^* et τ pour le polystyrène.

Tableau I.17. Valeurs des paramètres A_p^* et τ pour le PVC.

Tableau II.1. Produits chimiques.

Tableau II-2. Résines de base et additifs utilisés dans les formulations des films.

Tableau II-3. Formulations préparées à base de PVC (pour 100g de PVC).

Tableau II-4. Formulations préparées à base de PS (pour 100g de PS).

Tableau II.5. Liquides simulateurs d'aliments utilisés.

Tableau III.1. Comparaison des taux de variation de masse obtenus à 40° C et 70°C avec les films rigides FR₅ et souples FS₅⁵⁰ au contact de quelques milieux liquides simulateurs étudiés.

Tableau III-2 .Taux de migration globale (%) dans l'hexane à 40°C en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

Tableau III-3 .Taux de migration spécifique ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'hexane et l'éthanol.

Tableau III.4.Taux de migration ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 à la fin des essais dans l'hexane au contact des films souples et rigides en fonctions de sa concentration dans les films C (%) à 40°C.

Tableau III.5. Taux ϕ (%) de migrations de l'IRGASTAB MOK 17 obtenus à l'équilibre dans l'éthanol dans le cas des films souples et rigides en fonction de la concentration C du plastifiant (%).

Tableau III.6.Taux de migrations spécifique ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 obtenus à l'équilibre dans l'éthanol au contact des films souples FS_{x4,5}⁵⁰ correspondant à différentes fractions alcool.

Tableau III.7. Taux de migration τ (%) du plastifiant DBP atteints à l'équilibre au cours des essais avec les films FS_{4,5}⁵⁰ au contact de quelques simulants liquides estimés par la CPG.

Tableau III.8. Comparaison des taux de migration τ (%) du plastifiant DBP obtenus à la fin des essais par CPG et par spectroscopie IRTF.

Tableau III.9. Coefficients de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17.

Tableau III.10. Coefficients de diffusion du DBP déterminés par le modèle de Fick.

Tableau III.11. Coefficients de diffusion D de l'IRGASTAB MOK 17 déterminés par le modèle de Piringier.

Tableau III.12. Coefficients de diffusion du DBP déterminés par le modèle de Piringier.

Tableau III.13. Valeurs des énergies d'activation de l'IRGASTAB MOK 17.

Tableau III.14. Valeurs des énergies d'activation du DBP.

Tableau III.15.Coefficients de diffusion du DEHP et de l'IRAGASTAB MOK 17 dans l'huile d'olive et l'éthanol aqueux au contact des films F'S_{4,5}³⁰ à 4°C.

Tableau IV.1. % de régression de l'aire de quelques bandes d'absorption IRTF d'un film F₅ au contact de l'eau distillée au bout de 60mn à 70°C.

Tableau IV.2. Avantages et inconvénients des procédés 1 et 2.

Tableau IV.3. Les % de migration obtenu dans l'hexane au contact des films F_1 selon le procédé 1.

Tableau IV.4. Valeurs des coefficients de diffusion du BHT dans l'hexane au contact des films F_1 .

Tableau IV.5. Attribution des groupements C=O formés au cours de la photodégradation des films F_i .

Liste des abréviations

BBP	:	Phtalate de mono-benzyl:
BHA	:	Butyle hydroxyanisole
BHT	:	Butyle hydroxytoluène
C	:	Concentration
°C	:	Degrés Celsius
C _p _i	:	Coupelle
CEE	:	Communauté économique européenne
CPG	:	Chromatographie en phase gazeuse
D	:	Coefficient de diffusion
DBP	:	Dibutyle phtalate (ou Phtalate de butyle)
DEHA	:	2-éthylhexyle adipate
DEHP	:	2-éthylhexyle phtalate
DEP	:	Diéthyle phtalate
DINP	:	Di-isononyle phtalate
DIDP	:	Di-isodécyle phtalate
DJA	:	Dose journalière admise
E _A	:	Energie d'activation
FDA	:	Food Drug Administration
F _i	:	Formulation
FR	:	Formulation (rigide)
FS	:	formulation (souple)
HPLC (CPLh)	:	Chromatographie en phase liquide a haute performance
IRTF	:	Infra rouge a transformée de fourrier
K	:	Coefficient de partage

DL ₅₀	:	Dose létale médian
CL ₅₀	:	Concentration létale médiane
LMS	:	Limites de migration spécifique
NA	:	Normes algériennes
PE	:	Poly éthylène
PVC	:	Polychlorure de vinyle
PP	:	Polypropylène
PS	:	Polystyrène
ppm	:	Partie par million
R	:	Constante des gaz parfait
UV	:	Ultra-violet
T	:	Température
TBHQ	:	Tertiare-Butyl Hydroquinone

INTRODUCTION GENERALE

La présence, dans les aliments ou l'environnement, de faibles quantités de produits potentiellement toxiques est-elle dangereuse pour l'homme? En l'absence de certitudes scientifiques, peut-on établir une réglementation ?

C'est la raison pour laquelle des unités de recherches scientifiques se penchent davantage sur la sécurité et la qualité des aliments conditionnés pour protéger la santé du consommateur, tout en apportant un soutien aux industries agro-alimentaires et le conditionnement. En effet, l'emballage joue un rôle révélateur et indicateur du niveau de vie des sociétés. Il est considéré comme la résultante inéluctable des sociétés de consommation de masse. Par ses fonctions technologiques et marketing, l'emballage rend la vie peu astreignante, il serait alors indispensable pour le consommateur. Pourtant, il peut entraîner des nuisances dommageables qu'il faut regarder de très près, même si on ne peut pas prouver, parfois, l'existence d'une relation de cause à effet entre l'exposition à une substance et l'apparition d'une maladie pour les faibles doses.

C'est dans ce contexte que l'étude des interactions contenu contenant s'est étendue du domaine alimentaire au pharmaceutique, suite aux preuves scientifiques apportées à la fin des années 60 impliquant l'emballage comme source de contamination des aliments [1]. Depuis, une réglementation a commencé à être élaborée par le législateur. C'est à la même époque que fut publiée l'édition 1969 du livre de J.Crank intitulé " Diffusion in Polymers " [2]. En 1975, est parue la seconde édition du livre sous le titre " The Mathematics of Diffusion " du même auteur [3]; édition qui a été la source de calculs et compilations qui ont conduit à l'établissement d'une banque de données, ce qui a aidé le législateur à établir les limites de migrations spécifiques des additifs des matières au contact des aliments, et cela à partir des travaux des laboratoires du secteur public spécialisés dans le contrôle de la qualité -expertise alimentaire ainsi que des résultats publiés des recherches scientifiques.

Beaucoup de travaux ont traité la migration des additifs du PET [4-9], du PVC, notamment, les plastifiants et les stabilisants thermiques [9-22], des antioxydants et les absorbeurs UV des polyoléfines (PEHD et PP) [10-23] et du PS comme le BHT, l'Irganox 1010, l'Irganox 1076, le Chimassorb 81 et l'Irgafos 168 [24-36].

Notre contribution dans cette thématique a porté sur quatre volets :

1. L'étude de l'influence des plastifiants du PVC tels que le DBP et le DEHP de la famille des phtalates sur la migration d'un stabilisant thermique l'IRGASTAB 17 MOK de la famille des organoétains. Le DBP n'est pas agréé alimentaire mais intervient dans beaucoup de jouets en PVC souple. Le second a été longtemps autorisé dans les emballages, les films alimentaires étirables, les gants, les poches à sang, les cathéters et les tubulures d'hémodialyse.

2. L'étude de la migration de deux antioxydants phénoliques, le BHT et l'Irganox 1010 du PS.

3. L'étude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 dans le cas d'une application alimentaire: le fromage.

4. L'étude du comportement d'un antioxydant phénolique (le BHT) sous l'effet des rayonnements UVB ainsi que la migration des produits de dégradation du BHT contenu dans le PS soumis aux rayonnements UVB.

Pour cela, des milieux liquides simulateurs d'aliments ont été utilisés notamment, l'hexane, l'éthanol pur et aqueux à différents % d'eau, l'huile d'olive et, enfin, un aliment, le fromage. Nous avons également tenu compte de l'influence de la fraction aqueuse dans le simulant alimentaire éthanol fixée à (50; 75, 85 et 97%).

Les tests de migration ont été réalisés en variant la concentration des additifs dans les films ainsi que la température (4°C, 24°C, 40°C et 70°).

Pour l'identification des espèces migrantes, et le suivi de leurs cinétiques de migration dans les simulants et les films, nous avons fait appel à des techniques chromatographiques (CPG et HPLC) et spectroscopiques (IRTF et UV-visible).

Le présent mémoire comporte quatre chapitres. Le premier chapitre concerne les interactions contenant/ contenu (migration, réglementation et analyse du risque). La méthodologie expérimentale est présentée dans le deuxième chapitre.

Les résultats et leurs discussions sont données dans les chapitres trois et quatre qui traitent, respectivement, de la migration des additifs du PVC et du PS.

Enfin une conclusion est donnée

Chapitre I :

***INTERCATIONS CONTENANT/ CONTENU :
MIGRATION, REGLEMENTATION ET
ANALYSE DU RISQUE***

Chapitre I : INTERCATIONS CONTENANT/ CONTENU : MIGRATION, REGLEMENTATION ET ANALYSE DU RISQUE

I.1. Introduction.

Le choix d'un emballage alimentaire (plastique, métallique, bois, papier, ou verre) implique la connaissance de la composition du matériau sélectionné.

Les matières plastiques peuvent contenir deux groupes de produits de nature- non polymère [37]:

- a. Des additifs intentionnels ou adjuvants qui servent 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 antioxydants, les absorbeurs des rayonnements ultraviolets, les stabilisants, les colorants, etc....
- b. Des additifs non intentionnels tels que :
 - Les résidus de polymérisation (monomères, catalyseurs, solvants),
 - Les impuretés des produits de base (métaux lourds),
 - Toute substance dérivée des polymères et additifs formée lors de la fabrication des emballages, de leur utilisation ou par les traitements de stérilisation, par le contact avec l'oxygène de l'air lors du stockage ou par des effets d'irradiation.

La migration de ces substances est possible en l'absence des aliments, mais négligeable dans ces conditions. Cependant, elle peut être accélérée par la nature des aliments solides riches en matières grasses et liquides (eau, acides, huiles) qui peuvent pénétrer dans les emballages en matières plastiques, entraînant une dilatation de ceux-ci. Les additifs vont se répartir entre les deux phases : le milieu liquide pénétrant dans la paroi et celui au contact de la paroi de l'emballage [38-40].

I.2. Les additifs usuels des matières plastiques

Les matières plastiques étant rigides, elles présentent l'inconvénient d'adhérer aux parois métalliques une fois chauffées, leur stabilité à la chaleur est limitée. De ce fait leurs propriétés sont améliorées par l'ajout d'une série d'additifs et d'adjuvants. L'incorporation d'adjuvants (faibles doses sans influence sur les propriétés finales) et d'additifs (doses plus

élevées pouvant modifier les caractéristiques) est généralement opérée par malaxage avec le polymère brut, au dessus de sa température de ramollissement. Dans le cas des polymères préparés en solution, le mélange est parfois réalisé à l'état liquide. Quant aux poudres, elles sont souvent mélangées en l'état puis extrudées sous formes de granulés [41-43]. Le tableau I.1 regroupe les différents additifs incorporés aux matières plastiques et leurs effets.

Tableau I.1. Principaux additifs et adjuvants [42].

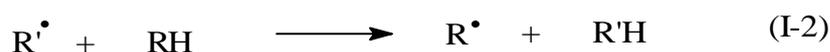
Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques	% d'emploi usuels
Plastifiant	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, sebaçates stéarates, glycols	PVC souple, cellulosique	< 50% 10à 20%
Stabilisant	Retarder le vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de Pb, Ba, Ca, Sn, stéarates, huiles de soja époxydées	Vinyliques	< 5%
Antioxydant	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques	Polyoléfines, styréniques	< 5%
Colorant	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydes métalliques, Cd, Fe, Cr, Mb, Ti...) Pigments organiques (noir de carbone, diazoïques.....)	Toutes	< 1%
Anti-UV	retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, Benzotriazoles, salicylates organiques	PVC, polyoléfines	
Antistatique	Dissiper l'énergie électrostatique en accélérant la décharge	Alkylphenols, alkylsulphonates, dérivés amines et amides	PVC, styréniques, polyoléfines	
Lubrifiant	le moulage, rendre les surfaces lisses et brillantes	Stéarates de butyles, acides palmitiques et stéariques	PS, PVC, PE, PP	

I.2.1-Les stabilisants

I.2.1.1. Les antis oxydants

Ce sont des stabilisants qui agissent directement contre la dégradation thermooxydante. Ils sont utilisés pour retarder l'oxydation des matériaux plastiques possédant des insaturations (C=C) dans leur structure chimique. L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaîne comprenant plusieurs étapes (amorçage, propagation conversion radicalaire, décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes). Une description sommaire des différentes phases en question est donnée ci-dessous (équations I-1 à I-9) [41-44].

- **Amorçage** : réaction directe du substrat et de l'oxygène moléculaire. C'est une réaction endothermique et très lente aux basses températures. Le processus peut être accéléré par la présence d'amorceurs spécifiques (peroxydes, composés azoïques) présents comme impuretés ou introduits comme additifs [44].



- **Conversion des radicaux** : c'est une étape où la majeure partie de l'oxygène moléculaire est consommée dans le processus d'oxydation. Elle est appelée étape de stabilisation du fait que le radical R-O-O[•] est très stable en dessous de 300-400 °C. Cependant, la vitesse de la réaction dépend de la concentration en l'oxygène qui aurait diffusé à l'intérieur du polymère. Dans une atmosphère très peu oxygénée, la réaction I-4 est suffisamment lente pour que la dépolymérisation, le transfert et le pontage deviennent plus favorables [44].



- **Propagation** : la formation des hydroperoxydes est intramoléculaire.



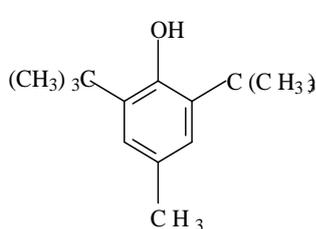
- Décomposition des hydroperoxydes et ramification des chaînes** : c'est une réaction essentielle dans la dégradation oxydante, elle est considérée comme un amorçage. Elle peut être unimoléculaire ou bimoléculaire. Les radicaux RO^\bullet et HO^\bullet peuvent réagir à leur tour avec le polymère (équations I-7 et I-8) [44].



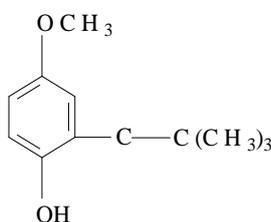
- Terminaison** : Si la pression en oxygène est suffisante, les terminaisons ont lieu par rencontre de radicaux RO^\bullet et RO_2^\bullet car la réaction de R^\bullet avec O_2 est très rapide. Si la pression en oxygène est faible, les terminaisons par rencontre de radicaux deviennent importantes [44].



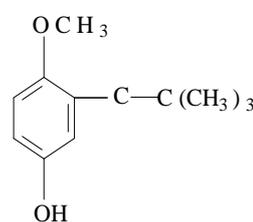
Les antioxydants les plus utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que dans le domaine de l'emballage sont les amines aromatiques, les thiazoles naphtylaminés secondaires, les dérivés d'oximes, les dérivés phénoliques et le noir de carbone. Les structures chimiques de quelques antioxydants phénoliques sont données ci-dessous [43]:



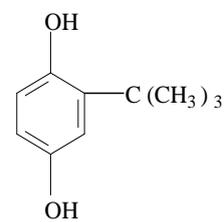
BHT



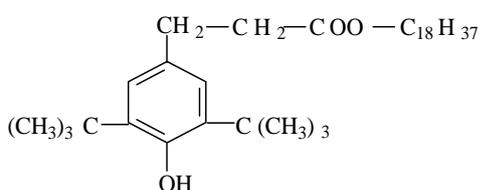
3- BHA



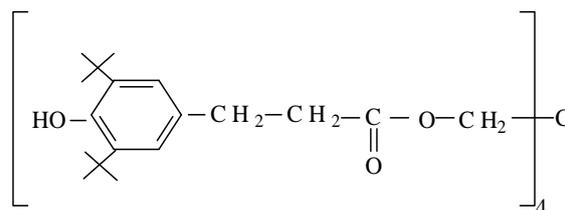
2- BHA



TBHQ



IRGANOX 1076



IRGANOX 1010

I.2.1. 2. Les stabilisants thermiques

La dégradation du haut polymère sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machine de transformation ou dans les conditions d'utilisation est retardée et même empêchée par l'adjonction de stabilisants thermiques [45].

Les pratiques standards de l'industrie amènent généralement les stabilisants à s'ajouter aux polymères lors d'une phase de mélangeage précédant la mise en œuvre. Ils peuvent être utilisés seuls ou en combinaison en quantités généralement faibles. Généralement, le terme stabilisant thermique est spécifique au chlorure de polyvinyle [23, 41-46].

La complexité du mécanisme de dégradation du PVC amène à exiger un stabilisant qui aurait les fonctions multiples suivantes [46, 47]:

- Le blocage des chlores labiles (empêcher la formation de HCl et de doubles liaisons et globalement ralentir la déshydrochloruration).
- L'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la déshydrochloruration.
- Le blocage si possible des polyènes conjugués et la diminution de la coloration du PVC.
- Le blocage des radicaux responsables de l'oxydation du polymère.

Le choix du stabilisant va se faire sur la base de certaines considérations techniques de performance, de comportement, mais aussi de critères économiques. Dans tous les cas, pour un stabilisant thermique les propriétés suivantes sont nécessaires :

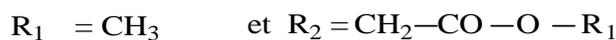
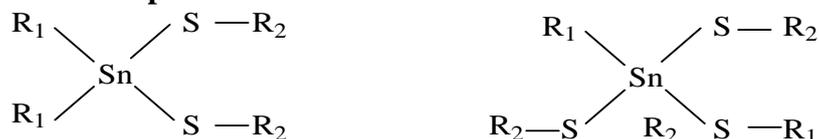
- Les performances propres du stabilisant.
- La compatibilité avec la mise en œuvre (stabilité intrinsèque à la température de mise en œuvre et cisaillement mécanique au cours de la transformation).
- La faible volatilité.
- La compatibilité avec les autres additifs.
- La compatibilité avec l'application finale (transparence, couleur, odeur).
- La compatibilité d'usage (par exemple la non-toxicité agréée par les législations gouvernementales).
- La tenue à long terme (résistance à la migration, résistance à la chaleur ou aux UV).
- Le rapport coût/performance le plus faible possible.

Un intérêt particulier est réservé aux stabilisants de nature organostanniques dans le domaine alimentaire car ils sont les stabilisants les plus efficaces et les plus universellement

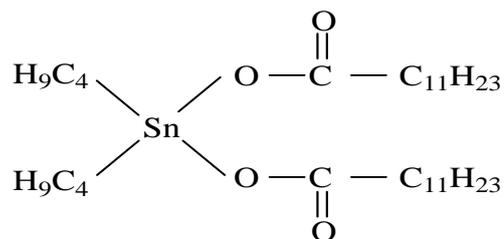
utilisés pour le PVC particulièrement sous leur forme mercaptan. Les organoétains sont utilisés purs mais peuvent être parfois dilués avec des huiles ou des mercaptans pour diminuer le taux d'étain et par conséquent le coût.

La structure chimique de quelques stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires en PVC est donnée ci-dessous [43, 46, 47].

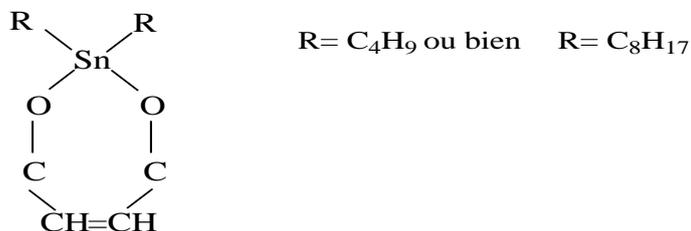
– **Mercaptoétains**



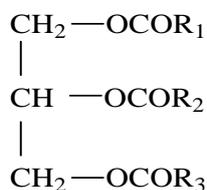
– **Dilaurates de dibutylétains**



– **Maléates d'étain**



– **Huile de soja epoxydée**



I.2.2. Les plastifiants

Le plastifiant a un double rôle ; d'une part, il facilite le travail de la matière plastique (en permettant d'abaisser la température de façonnage), d'autre part, il donne à cette matière plastique une souplesse et une fragilité moindre. Son adjonction à la résine augmente l'allongement permanent et élastique.

La liste des plastifiants est longue et variée, elle comporte, entre autres, des esters phosphoriques, phtaliques, glycoliques d'acides gras (adipates, sebaçates, stéarates,...) ainsi que des dérivés aromatiques chlorés. Ils sont le plus utilisés dans les résines vinyliques, l'acétate de cellulose, le polystyrène et les caoutchoucs synthétiques.

Quant au polyéthylène, la plasticité est obtenue par l'incorporation du polyisobutylène [43, 49]. Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié [50].

Le PVC est la matière plastique qui utilise la plus grande quantité de plastifiants de toutes sortes (85%) environ. 35 autres polymères se partagent l'utilisation d'un peu plus de 10 % des plastifiants [49].

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement en fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé. Dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables [50]:

- Excellente compatibilité plastifiant - polymère.
- Action plastifiante efficace.
- Permanence raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit.
- Stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV etc..) pour assurer une mise en œuvre sans décomposition notable et une longévité souhaitée pour le produit plastifié.

Parmi les plastifiants commercialisés un grand nombre est interdit dans le domaine alimentaire [43]. Le tableau I.2 regroupe les plastifiants longtemps autorisés dans le domaine de l'emballage alimentaire [43, 48].

Tableau I.2. Quelques plastifiants utilisés dans le domaine des emballages alimentaires [43,48].

Types de plastifiants	Structure
Phtalate d'éthyle	$C_6H_4-(COO-C_2H_5)_2$
Phtalate de butyle	$C_6H_4-(COO-C_4H_9)_2$
Phtalate d'heptyle	$C_6H_4-(COO-C_7H_{15})_2$
Phtalate d'octyle (DOP) ou phtalate de 2-éthylehexyle (DEHP)	$C_6H_4-(COO-C_8H_{17})_2$

I.2.3. Les lubrifiants

Le comportement des lubrifiants vis-à-vis du polymère dépend de la polarité de l'additif et de la résine de base. On distingue deux types de lubrifiants:

- Les lubrifiants externes, dont le rôle est de diminuer les frictions interfaciales et d'éviter le collage, la stagnation et la décomposition, ils sont utilisés aux taux de 0,2 à 0,5 % [43].
- Les lubrifiants internes qui diminuent la viscosité du haut polymère à l'état fondu et réduisent les forces de cisaillement, ils sont employés aux taux de 1% [43]. Le tableau I.3 regroupe la liste de certains lubrifiants utilisés dans les emballages alimentaires [50].

Tableau I.3. Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires [50].

Types d'effets lubrifiant	Nature chimique
Interne	Copolymère éthylène
	Vinylacétate
Externe	Polyéthylène
Interne	Monostéarate de glycérol
Interne	Alcool gras
Externe	Acide stéarique
Interne / Externe	Ester d'acide gras
Externe	Acide stéarique
	Ester d'acide gras
Interne / Externe	Esters gras de polyols à masses moléculaires élevées

I.2.4. Les colorants et les pigments

Les matières colorantes se divisent en deux groupes :

- Matière soluble dans les substrats et les solvants appelée colorant se présentant sous forme de poudre noire ou de couleur.
- Matière insoluble dans les substrats et les solvants appelée pigment se présentant sous forme de poudre noire ou de couleur.

Les colorants et les pigments doivent nécessairement répondre aux conditions de pureté requise en ce qui concerne les métaux lourds et les amines aromatiques [43]. Ils doivent satisfaire les exigences suivantes: l'esthétique, la sécurité, la stabilité chimique et la non toxicité [52]

Les substances colorantes (colorants et pigments) se distinguent par une dénomination internationale composée de lettres suivies de chiffre(s), appelée Numéro de couleur index (CI) [52]. Ainsi : la première lettre du numéro CI est :

- P (pigments) pour les pigments,
- S (solvant) pour les colorants.

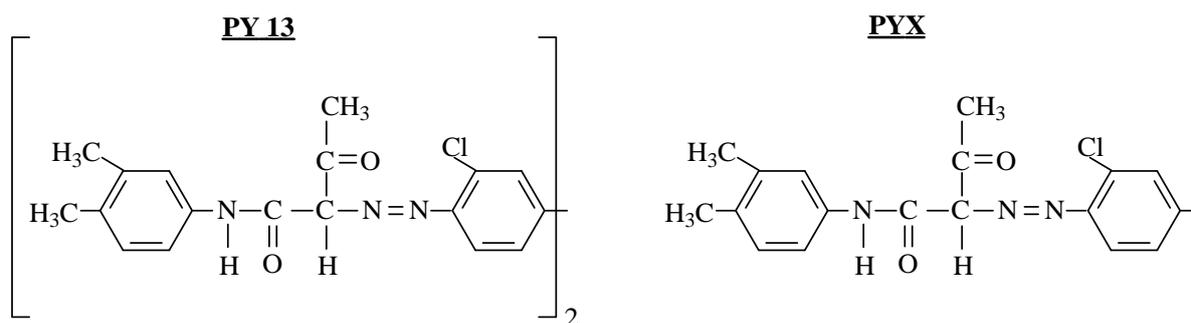
La seconde lettre est l'indicateur de couleur :

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

Le tableau I-4 donne à titre d'exemple certains pigments organiques et minéraux autorisés dans les emballages destinés à être mis au contact des aliments.

Tableau I-4. Quelques pigments organiques et minéraux admis dans les emballages alimentaires [52].

Pigments organiques		Pigments minéraux	
N° couleurs index	Composition	N° couleurs index	Composition
PY 13	Azoïque	PY 35 et PY 37	CdS, CdS.CdSe
PY X	Azoïque	-	Oxydes de fer: $x\text{FeO}_3$, $y \text{FeH}_2\text{O}$ $\text{FeO}_3\text{Fe}_3\text{O}_4$
PR 48-1	Azoïque	-	Sulfure d'étain : SnS



I.2.5. les absorbeurs UV

Les absorbeurs sont classés en trois familles bien distinctes. Ils ont la propriété d'absorber le rayonnement ultraviolet de 300 à 400 nm, il s'agit des [43]:

- dérivés du benzotriazole : se présentent sous forme de poudres cristallines connues sous le nom de Tinuvin, les plus utilisés sont le Tinuvin 326 et le Tinuvin 327.
- dérivés de la benzophénone : ils se présentent sous forme d'une poudre insoluble ou très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol et le méthanol.

– salicylates organiques: se présentent sous forme de cristaux incolores fondant à 43°C, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éthanol, le benzène et les matières grasses, très solubles dans l'éther et le chloroforme.

I.3. Compatibilité emballages plastiques et aliments

La compatibilité des matières plastiques et de leurs constituants avec les aliments se traduit par une inertie chimique vis-à-vis du contenu.

Le contact des denrées alimentaires avec les matières plastiques ne se limite pas à l'emballage conditionné tel qu'il est offert sur le marché. Il faut considérer également les différents stades précédant la commercialisation tels que : la production, la préparation, le stockage, le transport et la distribution. De ce fait, beaucoup d'interactions peuvent surgir affectant les propriétés organoleptiques de l'aliment (modification de l'odeur, du goût ou de l'aspect). Ces interactions sont classées en 4 types [38-39]:

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

I.4. Définition de la migration

L'inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de migration signifiant conventionnellement : un passage de composants migrant depuis le matériau vers le produit alimentaire [38].

I.4.1. La migration globale.

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques [38].

I.4.2. La migration spécifique.

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances très majoritaires vers l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés est

effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet. Elle s'efforce de qualifier et d'identifier chaque élément migrant [38]. Au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques apportent des informations importantes. La migration spécifique doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable [12, 39, 40].

I.5. Aspects réglementaires

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

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

Pour que ces deux objectifs soient atteints, des règles ont été fixées sous forme de directives, notamment, dans le cadre de la communauté économique européenne (CEE). La réglementation suivie, actuellement, consiste à harmoniser les législations dans ce secteur pour, non seulement, protéger la santé du consommateur, mais aussi pour éliminer les entraves techniques aux échanges commerciaux internationaux. Le principe fondamental concerne l'inertie des matériaux entrant en contact avec les denrées alimentaires. Des directives spécifiques relatives aux emballages alimentaires ont été élaborées. Elles comportent notamment [43, 53-57] :

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

La mise sur le marché d'un nouveau matériau impliquant de nouveaux monomères ou additifs doit être précédée d'une étude toxicologique dont l'ampleur dépend des migrations spécifiques de ces substances comme l'illustre le tableau I-5.

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

Si la migration spécifique de la substance est inférieure à 0,05 mg /kg d'aliment ou de simulateur, son emploi pourra être autorisé s'il est démontré qu'elle n'est pas mutagène.

- Le dossier toxicologique demandé est beaucoup plus important pour des substances dont la migration atteint 5 mg/ kg.

Tableau I.5. Etudes toxicologiques conseillées pour l'admission d'une nouvelle substance en liste positive de la CEE [54].

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

I.6. Aspects toxicologiques des additifs

Les additifs sont des substances obtenues par synthèse organique faisant appel à un certain nombre de composés. La composition chimique des additifs peut donc contenir des résidus (ou impuretés) à caractères toxiques.

I.6.1. Toxicité des antioxydants

Les antioxydants dont la liste s'allonge sans cesse appartiennent à plusieurs groupes chimiques. Les plus utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que dans le domaine de l'emballage d'une manière générale sont [43, 58-60]:

Les amines aromatiques, même au taux de 0,1% dans la matière plastique entraînent la formation de nitrosamines dont certaines sont toxiques, parfois mutagènes et cancérigènes telles que les dérivés dialkylés (dimétylnitrosamine, diétylnitrosamine et dibutlnitrosamine). D'autres dérivés aminés tels que la paraphénylènediamine et l'hexaméthylènedianiline sont hépatotoxiques et cancérigènes [43, 58-60]:

Le noir de carbone est un antioxydant qui préserve les hauts polymères de l'action de la lumière et, plus particulièrement, des radiations ultraviolettes. Le noir de carbone est un noir de fumée spécial, provenant de la combustion partielle de gaz naturels ou d'hydrocarbures par trois procédés. Ainsi, les noirs de carbone obtenus peuvent se différencier par la taille de leurs particules, la teneur en matières volatiles et leur pouvoir d'adsorption.

Sur le plan toxicologique, les noirs de carbone peuvent renfermer des substances formées à la faveur des déshydrogénations et des polymérisations qui s'effectuent au cours de la combustion des produits carbonés telles que le méthylcholantène et un carbure cancérigène (le 3,4 benzo-pyrène).

La question qui se pose est donc de savoir si le contact d'un matériau renfermant le noir de carbone avec l'aliment est susceptible de polluer cet aliment par la migration du 3-4 benzo-pyrène. En fait, des études toxicologiques ont montré que le grand pouvoir adsorbant du noir de carbone fait perdre aux substances adsorbées (le 3,4 benzo-pyrène et le méthylcholantène) leur pouvoir cancérigène [43]. Quant aux dérivés phénoliques, des études toxicologiques ont été réalisées sur le BHT, le BHA, l'Irganox 1010, l'Irganox 1076 et le TBHQ dont les résultats sont cités ci-dessous [62-68] :

- i. BHT (N° CAS : 126-37-0) [61-66].
 - LMS = 3mg /kg,
 - Toxicité orale aiguë, DL₅₀ (souris): 2000 mg/kg, DJA: 0,3 mg/kg de poids corporel,
 - Favorise le cancer des poumons,
 - Toxicité sur les poumons exacerbée par le BHA, même si ce dernier ne provoque pas de dommages aux poumons,
 - Congestion hypertrophie, effet hémorragique, altère le taux de cholestérol,
 - Diminution de l'efficacité du système immunitaire,
 - Augmente la toxicité de plusieurs composés chimiques,
 - Endommage l'ADN des organes gastro-intestinaux.

- ii. BHA (N° CAS 25013-16-5) [61-66].
 - Toxique pour la peau, le foie et les reins,
 - Augmente le risque de cancer,
 - Hypertrophie du foie, perturbateur hormonal,
 - Retarde la croissance cellulaire,
 - Accentue les réactions allergiques, neurotoxique,

iii. TBHQ (N° CAS 68816-56-8) [61].

DJA: 0,2 mg/kg de poids corporel

L'administration par voie orale du TBHQ à des souris a conduit à la formation de micronoyaux au niveau de la moelle dans une étude sur deux. Ce produit peut causer de la sensibilisation croisée avec l'hydroxyanisole butyle(BHA) et l'hydroxytoluène butyle (BHT). Le TBHQ subit un métabolisme oxydatif se transformant en ter-butylquinone à la fois par voie enzymatique et auto-oxydation

iv. Irganox 1010 (N° CAS 6683-19-8) [67-68].

LMS = 60 mg/kg,

Toxicité orale aiguë DL₅₀ : 5000 mg/kg (souris, rats),

Toxicité cutanée aiguë DL₅₀ 3160 mg/kg (lapins),

Toxicité aiguë par inhalation CL₅₀ pendant 1heure > 46 mg/L (Rats),

Carcinogénicité : sans effet observé à 10,000 ppm,

Mutagenicité: aucun signe,

Reproduction: sans effet observé à 10,000 ppm sur deux générations de rats soumis à une diète,

Tératogénicité: Aucun signe d'effet tératogène ou embryotoxique chez des rates et des souris en gestation ayant reçu des doses dépassant les 1000 mg / kg par gavage pendant deux semaine.

v. Irganox 1076 (N° CAS : 2082-79-3) [67].

LMS = 6mg/kg,

Toxicité orale aiguë DL₅₀: > 10000 mg/kg (souris, rats),

Toxicité cutanée aiguë DL₅₀ : > 2000 (mg/kg) (lapins),

Toxicité aiguë par inhalation CL₅₀ pendant 1heure > 46 mg/L (Rats),

Toxicité : sans effet observé à 500 ppm; à 300 mg / kg une hypertrophie hépatocytaire minime a été observé.

I.6.2. Toxicité des stabilisants thermiques

Les dérivés organostanniques et les mercaptoétains sont les plus utilisées dans le domaine des emballages alimentaires en PVC. Le tableau I.6 regroupe les limites de migration spécifiques de quelques stabilisants thermiques de la famille des organoétains.

Leur toxicité est liée aux dérivés trialkylés et tétraalkylés souvent présents dans le stabilisant comme impuretés, ce sont des substances généralement très toxiques ayant une action marquée sur le système nerveux central [43].

Tableau I.6. Limites de migration (LMS) de quelques stabilisants thermiques du PVC exprimées en mg/kg d'étain [69].

Stabilisant thermique	Limite de migration spécifique LMS (mg/kg)
Diméthylétain bis(<i>isooctyl mercaptoacetate</i>)	0.18
Di- <i>n</i> -octyl étain bis(<i>isooctyl mercaptoacetate</i>)	0.04 mg/kg
Monométhyl étain tris (<i>isooctyl mercaptoacetate</i>)	0.18 mg/kg
Mono- <i>n</i> -octyl étain tris(2-ethylhexyl mercaptoacetate)	1.2 mg/kg
Di- <i>ndodecyl</i> étain di(<i>isooctylmercaptoacetate</i>)	12 mg/kg

Par contre, les dérivés dialkylés sont moins toxiques, ils occasionnent surtout des troubles du système hépatique, cette toxicité décroît avec l'allongement de la chaîne alkyle, tel est le cas des dérivés dioctyliques, ce qui favorise leur utilisation dans le domaine des matériaux destinés au contact des denrées alimentaires ; il faut rappeler que la présence du soufre augmente la toxicité [43]. Il est important de signaler que l'étain n'a pas été à l'origine d'une intoxication mortelle chez l'homme. Cependant il a été observé des irritations du tube digestif, des nausées et des vomissements. Il peut être dans certains cas fixé par les os, causant ainsi une calcémie et inhibant la fixation du calcium. Les teneurs limites fixées par le codex alimentaire sont de 250 mg / kg pour les fruits et les légumes et de 150 mg/kg pour les jus de fruits.

I.6.3. Toxicité des absorbeurs de rayons ultraviolets

- dérivés du benzotriazole :

Au bout de deux ans d'essai sur des rats, les études toxicologiques aux doses variant entre 0,3 et 0,5% dans la matière plastique ont montré l'absence de capacité cancérogène.

- dérivés de la benzophénone :

Leur toxicité peut se manifester par une modification de la formule sanguine (en particulier les leucocytes et les érythrocytes) et les lésions du foie et des reins.

- salicylates organiques :

Ils sont peu toxiques. Cependant, un léger retard de croissance a été observé chez les animaux soumis à un régime alimentaire contenant 1 % de salicylates organiques [43].

I.6.4. Toxicité des plastifiants.

Vu la diversité des substances plastifiantes, il serait difficile de donner une idée générale de la toxicité de substances aussi variées ; mais néanmoins on peut retenir certaines remarques [43]:

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

b- A l'intérieur de chaque groupe, c'est la fonction alcool de ces esters qui aura une influence sur le caractère toxicologique, celui-ci peut varier sensiblement suivant qu'il s'agit de phtalates de méthyle, d'éthyle ou de butyle [43].

c- En dehors de l'action physiologique de leur sous-groupe, certaines substances possèdent des propriétés toxicologiques qui leurs sont propres. En effet, en 1996, une étude comparative a été réalisée au Japon sur le pouvoir inhibiteur de certains plastifiants du développement cellulaire in vitro [70].

d- Le pouvoir cancérigène, lui non plus, ne paraît être facilement prévisible. On le rencontre dans certaines familles de substances chimiques plutôt que dans d'autres. Selon une étude publiée en 2003 par un groupe de chercheurs allemands, 12 % de la population générale excéderait la dose journalière tolérable par ingestion qui est recommandée par la Communauté Européenne pour le DEHP (37 µg/kg poids/jour). L'absorption cutanée des phtalates, bien que possible, est une voie encore mal documentée.

La libération de phtalates par la voie intraveineuse, lors de l'utilisation de certains dispositifs médicaux (sacs de sang, tubulures, etc.), représenterait une autre voie d'exposition non négligeable pour certains sous-groupes de la population. On constate ainsi que l'usage très répandu de ces produits favorise une exposition par diverses voies.

Le DEHP a été détecté dans le plasma sanguin des femmes enceintes ainsi que dans le cordon ombilical du fœtus. La mesure des métabolites urinaires réalisée chez 60 femmes enceintes de New York et de Cracovie en Pologne a également révélé une exposition au DEP, DBP, BBP et DEHP à des concentrations considérables. Le document signale que l'inhalation de phtalates, par l'usage des produits domestiques et cosmétiques dans les maisons, est une voie significative d'exposition de la population [71].

Les principaux effets des phtalates qui ont été rapportés dans les études expérimentales réalisées auprès de différentes espèces animales sont l'atrophie testiculaire, une atteinte hépatique, une baisse de la fertilité, une diminution du poids fœtal, une augmentation de la masse des reins, une activité anti-androgène ainsi que des effets tératogènes (à des doses très élevées) [43,53-57].

L'exposition au DEHP et au DINP a été associée à une augmentation de l'incidence d'adénome (tumeur des glandes) et de carcinome hépatocellulaire (cancer du foie) chez les rongeurs [14, 15]. Un des mécanismes proposés pour expliquer ce phénomène observé chez ces animaux est une prolifération des peroxyosomes et des organelles cellulaires, lequel processus ne serait pas activé chez les primates et les humains. Plusieurs avis de spécialistes signalent qu'il ne faut pas ignorer le potentiel cancérigène des phtalates chez l'humain. L'usage de divers équipements médicaux suscite beaucoup d'inquiétude quant aux effets possible du DEHP sur le développement des enfants mâles nés prématurément qui requièrent des soins prolongés. L'US-FDA ainsi que la Communauté européenne sont également préoccupés par l'utilisation des équipements médicaux contenant du DEHP et le risque d'atteinte hépatique chez les jeunes bébés [71].

Des taux assez élevés des métabolites du DBP et du DEP ont été observés chez les femmes, notamment celles en âge de procréer (tableau I-7). L'absorption cutanée des phtalates à courtes chaînes tels le DEP, le DBP et le BBP est également une autre hypothèse avancée pour expliquer ces résultats [71].

Un cas d'urticaire généralisé et d'un angio-œdème facial a été recensé en Italie chez un enfant après avoir manipulé une feuille plastique souple connue sous le nom adigraf utilisé dans les activités scolaires (dessin et décoration). Elles sont constituées de chlorure de polyvinyle (PVC) contenant le di-(2-éthylhexyl) adipate (DEHA), du carbonate de calcium, du dioxyde de silicium, un pigment vert et un mélange de stéarates de Ca / Zn et de l'huile de

soja époxydée. L'allergie est due au DEHA car les tests effectués sur les autres additifs n'ont pas donné des réactions allergiques [72].

Tableau I.7. Concentrations urinaires ($\mu\text{g/L}$) des principaux métabolites des phtalates mesurées dans la population américaine âgée de 6 ans et plus [71].

Métabolites des phtalates (abréviation du phtalate correspondant)	Valeur médiane en $\mu\text{g/L}$	
	Homme	Femme
Phtalate de mono-éthyle (DEP)	154	174
Phtalate de mono-butyle (DBP)	23,1	30
Phtalate de mono-benzyl (BBP)	17,7	16,0
Phtalate de mono-2-éthylhexyle (DEHP)	3,40	3,0

I.7. Le contrôle de l'alimentarité d'un matériau de conditionnement, Analyse du risque

« La description d'un protocole expérimental général valable pour tous les matériaux entrant en contact avec des aliments s'avère impossible. En effet, chaque grande classe de matériaux (plastiques, verre, céramique, métal,...) nécessite l'élaboration de méthodes parfaitement adaptées mettant en évidence son inertie ».

Le contrôle de l'alimentarité d'un emballage plastique repose sur [40, 74]:

- l'identification de la nature de la matière plastique (résine de base),
- l'identification des constituants (additifs et impuretés, produits de dégradation),
- des tests de migration par contact du matériau d'emballage avec des aliments ou leurs simulants.

Une démarche illustrée par la figure I-1 a été adoptée pour le contrôle de la conformité d'un matériau plastique [40].

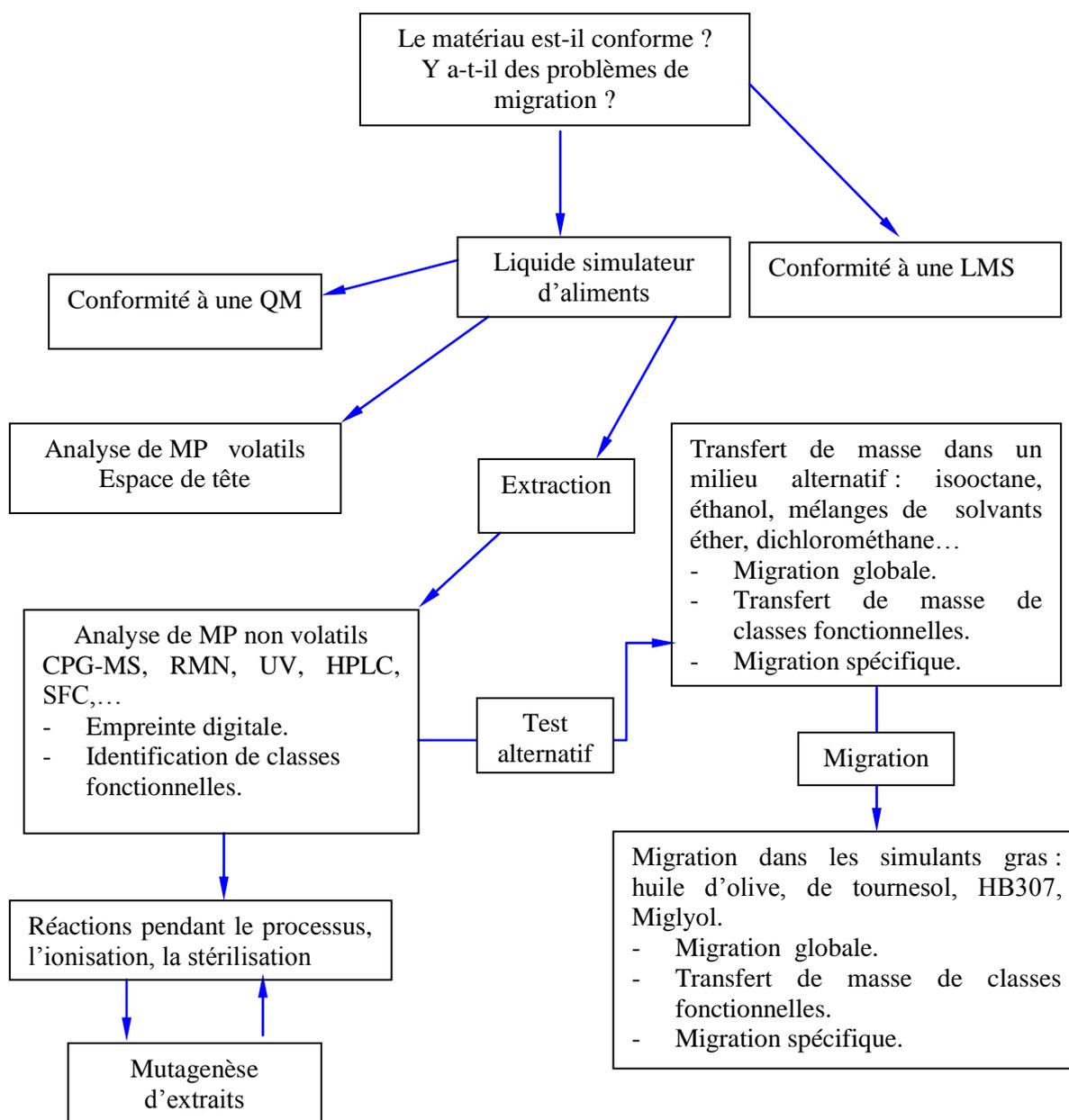


Figure I.1. Ensemble de méthodes alternatives pouvant garantir l'alimentarité d'un matériau [40].

I.7.1. Analyse du risque

L'analyse du risque est liée à des données toxicologiques qui permettent de classer un produit alimentaire, pharmaceutique, cosmétique ou un matériau de conditionnement. Aussi, des doses limites de diverses substances ont été fixées afin d'éviter tout risque [74].

I.7.1.1. Doses

i. Apport journalier maximal théorique (AJMT)

C'est une prévision de l'apport maximum journalier, faite en supposant que les concentrations de la substance sont égales à la teneur réglementaire maximale autorisée, et que la consommation journalière moyenne d'aliments par personne est de 25 g d'aliments solides par kilogramme de poids corporel et de 100 ml d'aliments liquides (lait non compris) par kilogramme de poids corporel. Généralement, elle est exprimée en milligrammes de substance par personne [74].

ii. Dose journalière admissible (DJA)

C'est l'estimation de la dose présente dans les aliments ou l'eau de boisson, exprimée en fonction du poids corporel, qui peut être ingérée tous les jours pendant toute la vie, sans risque appréciable pour la santé du consommateur, compte tenu de tous les facteurs connus au moment de l'évaluation. Elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel [74].

iii. Dose journalière tolérable (DJT)

C'est la dose présente dans les aliments ou l'eau boisson, exprimée en fonction du poids corporel, qu'il est toléré d'ingérer tous les jours pendant toute la vie, sans risque appréciable pour la santé du consommateur, compte tenu de tous les facteurs connus au moment de l'évaluation. Généralement, elle est réservée aux contaminants et est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel [74].

iv. Dose sans effet observé (DSEO)

C'est la dose maximale d'une substance qui, lors d'études expérimentales sur l'animal, s'est avérée ne pas causer d'effets observables (altération morphologique, capacité fonctionnelle, croissance, développement, durée de vie de l'animal). Généralement, elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel et par jour [74].

v. Dose sans effet indésirable observé (DSEIO)

Dose maximale d'une substance qui, lors d'études expérimentales sur l'animal, s'est avérée ne pas causer d'effets toxiques détectables. Généralement, elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel et par jour [74].

vi. Dose minimale ayant un effet observé (DMEO)

Dose minimale testée d'une substance qui, lors d'études expérimentales sur l'animal, peut causer des effets observables (altération morphologique, capacité fonctionnelle, croissance, développement, durée de vie de l'animal). Généralement, elle est exprimée en milligrammes de substance par kilogramme de poids corporel et par jour [74].

vii. Evaluation des risques

Processus scientifique comportant les étapes suivantes :

- a) identification des dangers,
- b) caractérisation des dangers,
- c) évaluation de l'exposition
- d) caractérisation des risques.

I.7.1.2. Effet

Dans le contexte de l'analyse du risque sanitaire dans les aliments, on entend par effet un changement biologique dans l'organisme, dans un organe ou dans un tissu biologique [74].

i. Effet déterministe

Un effet pour lequel il est possible de définir un seuil d'exposition en deçà duquel l'effet biologique n'est plus observé [74].

ii. Effet probabiliste ou stochastique

Un effet pour lequel on considère qu'il n'est pas possible de définir un seuil d'exposition en deçà duquel l'effet biologique n'est plus observé [74].

I.7.1.3. Gestion des risques

Processus consistant à mettre en balance les différentes politiques possibles, compte tenu des résultats de l'évaluation des risques et, le cas échéant, à choisir et mettre en œuvre des mesures de contrôle appropriées, y compris des mesures réglementaires [74].

I.8. Réglementations et lois en vigueur

Le choix d'un emballage alimentaire (plastique, métallique, bois, papier, et verre) implique la connaissance de la composition du matériau sélectionné. Sur le plan international,

l'autorisation des additifs doit faire l'objet d'une évaluation par le comité scientifique. Ce comité fixe, si besoin est, une limite (dose journalière tolérable) dépendant de la nature de la substance en prenant en compte un facteur de précaution de 100. Cette restriction permet d'établir une limite de migration spécifique de la dite substance dans les aliments et de migration globale de l'ensemble des additifs. Des directives de la communauté économique européenne ont défini la notion de migration, les conditions des tests et la nature des simulants alimentaires que nous résumons par :

La directive 90/128/CEE qui est une directive spécifique de la directive cadre 89/109/CEE pour les matériaux et objets en matière plastique; elle comporte une liste positive des monomères et des substances de départ et des additifs autorisés. Cette directive définit également les limites de migration de toutes ces substances [75-77].

Plusieurs modifications de cette directive ont été publiées; il s'agit des directives: 92/39/CEE, 93/9/CEE, 95/3/CEE, 96/11/CEE, 1999/91/CE, 2001/62/CE et 2002/17/CE. La directive 90/128/CEE et les 7 avenants ont été abrogés par la directive 2002/72/CE qui a été ensuite modifiée par les directives: 2004/19/CE, 2005/79/CE, 2007/19/CE et 2008/39/CE [77-91].

Depuis le 1er juillet 2008, la nouvelle directive européenne 2007/19/CE impose à tous les états membres de la CEE d'interdire la fabrication et l'importation dans l'union, des objets destinés à entrer en contact avec les aliments et pouvant relarguer des phtalates [90].

La directive 2007/19/CE renforce ainsi la précédente directive 2002/72/CE, en ajoutant deux nouvelles exigences [90, 91].

- Une limite de migration spécifique (LMS) pour les phtalates,
- L'utilisation de l'éthanol 50% comme simulant des produits laitiers à la place de l'eau distillée.

Chaque tuyau destiné au contact avec les denrées alimentaires doit donc, à partir du 1er juillet 2007, remplir les trois conditions suivantes:

1. Etre constitué uniquement de substances autorisées par la liste positive de la directive 2007/19/ CE.
2. Présenter une migration globale inférieure à 10 mg/dm² de surface, mesurée avec les simulants suivants :

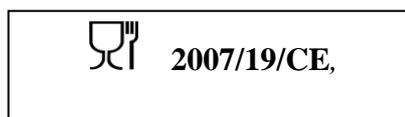
Simulants	Aliments simulés
A : Eau distillée	pour les liquides alimentaires aqueux (ex : jus de fruits)
B : Acide acétique 3 %	pour les liquides alimentaires acides ou alcoolisés titrant moins de 5%
C : Ethanol 15 %	pour les liquides alimentaires alcoolisés
D : Huile d'olive ou ses substituts	pour les produits gras (ex : huiles alimentaires)
D (b) : Ethanol 50 %	pour les produits laitiers

3. Justifier d'un taux de phtalates par kilo de simulant, inférieur à :

9 mg/kg \Rightarrow pour le DINP et le DIDP

1,5 mg/kg \Rightarrow pour le DEHP (ou DOP)

Afin de faciliter l'identification et la lisibilité, le numéro de la nouvelle directive a été accolé au logo verre + fourchette, sur le marquage **des tuyaux et l'étiquette** des emballages. Sur les étiquettes, l'ajout d'un logo supplémentaire indique que ces tuyaux sont sans phtalates.



La Directive 2005/84/CE du Parlement européen et du Conseil du 14 décembre 2005 modifiant pour la vingt-deuxième fois la directive 76/769/CEE interdit l'utilisation de certaines catégories de phtalates pour la fabrication des jouets et des articles de puériculture destinés aux enfants. Elle s'applique aux substances chimiques suivantes: le di (2-éthylhexyl) phtalate (DEHP), le dibutyl phtalate (DBP) et le butyl benzyl phtalate (BBP) [89].

A l'échelle Nationale, le journal officiel de la république algérienne JORA N°38 du 7 Rajab 1431 (20 juin 2010) aborde la problématique par une réglementation que nous résumons par les points ci-dessous [92]:

Objet et domaine d'application.

L'objet du présent règlement technique est de fixer les caractéristiques techniques des contenants utilisés pour l'entreposage, le stockage et le transport des produits de la pêche et de l'aquaculture.

Le présent règlement technique s'applique pour l'ensemble des produits de la pêche et de l'aquaculture pour l'entreposage, le stockage, le transport et la vente. A cet effet, les références NA (normes algériennes) prévoient des mesures quant aux matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires:

- **NA 15180** : Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matière plastique - Partie 1. Guide pour le choix des conditions et des méthodes d'essai en matière de migration globale.
- **NA 15195** : Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Substances dans les matières plastiques sujettes à des restrictions :

Partie 1 : Guide des méthodes d'essai pour la migration spécifique dans les denrées alimentaires et les simulants alimentaires de substances contenues dans les matériaux plastiques, détermination des substances dans les matières plastiques et choix des conditions d'exposition aux simulants d'aliments.

NA 15188 : Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires - Matière plastique.

Partie 9 : Méthodes d'essais pour la migration globale dans les simulants aqueux par Remplissage.

I.9. Etude et tests de migration.

I.9. 1. Liquides simulateurs.

Lorsqu'il y a impossibilité d'effectuer des essais de migration sur le produit alimentaire lui-même, la détermination des taux de migration se fera sur les quatre liquides simulateurs

donnés dans les tableaux I.8 et I.9 [40, 93]. Ces derniers donnent respectivement, les liquides simulateurs et un exemple de correspondance entre milieu simulateur et aliment réel.

Tableau I.8. Liquides simulateurs à utiliser pour les essais de migration [40,93].

liquides simulateurs	Dénomination
Eau distillée (A)	A
Acide acétique à 3%	B
Alcool éthylique à 15 %	C
Huile d'olive	D

Tableau I.9. Exemples de correspondance entre milieux simulateurs et aliments réels tirés de la classification conventionnelle des aliments* [40].

Exemples de produits alimentaires	Liquides simulateurs			
	A	B	C	D
Lait fermenté tel que le yaourt, le lait battu et leurs associations avec des fruits et dérivés de fruits.	X X	- -	- -	- -
Fromages fondus, crèmes acides	X (a)	X (a)	-	-
Jus de fruits, marinades, vinaigre	-	X	-	-
Boissons alcoolisées et liqueurs	-	-	X	-
Légumes frais	X	-	-	-
Corps gras et graisses	-	-	-	X
Poissons	X	-	-	X/3
Pomme de terre frites	-	-	-	X/5
(a) n'utiliser qu'un seul des deux simulants liquides indiqué : - Si le pH de la denrée alimentaire est supérieur à 4,5 utiliser le simulateur A. - Si le pH de la denrée alimentaire est inférieur à 4,5 utiliser le simulateur B.				

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

Remarque : lorsque pour des raisons techniques (liées à la méthode d'analyse) à justifier, il est préférable d'utiliser un autre liquide simulateur, celui-ci sera constitué d'un mélange standard de triglycérides synthétiques ou d'huile de tournesol. D'autres mélanges de solvants organiques peuvent être utilisés tels que : l'isooctane, l'hexane, l'éthanol 96 %, l'éthanol / eau (v/v : 15/85 ; 25/75 ; 50/50) [40].

La FDA accorde l'utilisation de milieux simulateurs gras volatils et que l'on note simulants alternatifs de corps gras [29].

I.9.2. Conditions d'essai : durées et températures

Les expérimentations doivent être faites sur l'emballage ou à défaut l'objet et dans les conditions d'emploi réel de cet emballage. Les conditions sont regroupées dans le tableau I.10. Si le matériau ou l'objet peut être utilisé dans n'importe quelles conditions de durée et de température en contact de l'aliment, seuls les essais de 10 jours à 40°C et de 2 heures à 70°C seront effectués car ils sont considérés comme étant les plus sévères [40].

Tableau I.10. Conditions des essais de migration [40].

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essais
<p>Durée de contact</p> <p>$t < 5$ minutes</p> <p>$5 \text{ min} < t \leq 0.5$ heures</p> <p>$0.5 \text{ heures} < t \leq 1$ heures</p> <p>$1.0 \text{ heures} < t \leq 2$ heures</p> <p>$2 \text{ heures} < t \leq 4$ heures</p> <p>$\text{heures} < t \leq 24$ heures</p> <p>$t > 24$ heures</p>	<p>Durée des essais</p> <p>5 minutes</p> <p>0.5 heures</p> <p>1 heures</p> <p>2 heures</p> <p>4 heures</p> <p>24 heures</p> <p>10 jours</p>
<p>Température de contact</p> <p>$T < 5$ °C</p> <p>5 °C < $T \leq 20$ °C</p> <p>20 °C < $T \leq 40$ °C</p> <p>40 °C < $T \leq 70$ °C</p> <p>70 °C < $T \leq 100$ °C</p> <p>100 °C < $T \leq 121$ °C</p> <p>121 °C < $T \leq 130$ °C</p> <p>130 °C < $T \leq 150$ °C</p> <p>$T > 150$ °C</p>	<p>Température des essais</p> <p>5 °C</p> <p>20 °C</p> <p>40 °C</p> <p>70 °C</p> <p>100 °C ou température à reflux</p> <p>121 °C*</p> <p>130 °C*</p> <p>150 °C**</p> <p>175 °C**</p>

* Utiliser le simulateur C à la température de reflux.

** En plus des simulateurs A, B et C utilisés de manière appropriée à 100 °C ou à température de reflux, utiliser le simulateur D à 150 °C ou à 175 °C.

Remarque : si l'application de ces essais provoque des modifications physiques (ou autres) de l'emballage plastique, des conditions plus appropriées à ces cas spécifiques doivent être recherchées [40].

I.9.3. Etude des interactions contenu contenant

Les nombreux travaux publiés montrent l'importance des facteurs influençant d'une manière ou d'une autre la migration globale et la migration spécifique. Il s'agit du système polymère / additif / aliment –simulant et des conditions opératoires.

I.9.3.1. Influence du milieu simulateur

BANER et BIEBER [94] ont montré que la quantité de substance migrante dans le cas d'un simulant alternatif des corps gras est plus importante que celle retenue pour un aliment, cette grande migration est due essentiellement à la solubilité de l'additif dans le simulant gras. Ils ont constaté que l'éthanol et le mélange éthanol /eau sont de très bons simulants alternatifs des corps gras pour différents plastiques.

TILL [13] approuve l'éthanol à 50% comme un meilleur simulant des corps gras au contact du PVC plastifié.

PETERSON et TOGESKOV [14] ont utilisé l'éthanol et l'isooctane comme simulants alternatifs des corps gras pour des essais au contact du PVC plastifié avec le DEHA. La migration du plastifiant trouvée, dépasse de loin les 10 mg/dm², limite de migration globale. Après 10 jours dans l'éthanol à 40°C et 2 jours dans l'isooctane à 20°C, les taux obtenus sont respectivement 5 et 3 fois plus grands que la limite autorisée.

GALOTTO et GUARDA [95] ont comparé la migration globale du PVC dans l'éthanol à 95% et l'huile d'olive. Les essais de migration ont été réalisés à 40°C pendant 10 jours suivis d'un chauffage aux micro-ondes pendant quelques minutes. Ils ont constaté que la migration globale dans l'huile d'olive est beaucoup plus importante que celle dans l'éthanol à 95%.

ZEDDAM [15] a suivi la cinétique de migration d'un stabilisant thermique (Newstab 1383) du PVC souple et rigide par la spectroscopie dans le visible en utilisant le violet de catéchol à 552 nm. La migration du Newstab 1383 trouvée est plus importante dans les simulants des corps gras (huile de tournesol) que dans les simulants aqueux (éthanol à 15%, acide acétique à 3%).

LAOUFI [16] a comparé la migration du DEHP du PVC plastifié à 50% au contact de quelques solvants organiques et huiles végétales. Il s'agit de l'éthanol, n-hexane, n-propanol, n-heptane, huile de tournesol et huile de colza. Les taux de migration les plus élevés sont obtenus dans l'ordre suivant: n-hexane, n-propanol, n-heptane, éthanol, huile de tournesol et l'huile de colza.

Les protocoles d'essais de migration précédents (avant 1988) recommandaient l'utilisation du n-heptane comme simulant alternatif des corps gras. En Avril 2002 la FDA, et vu son caractère exagératif de la migration vis à vis des plastiques relativement aux huiles utilisées, ne recommande plus l'utilisation du n-heptane comme simulant alternatif des corps gras lors des essais de migration [96]. Cependant, au National Institute of Standards and Technology (ex bureau national des normes), l'éthanol à 95% est recommandé comme simulant alternatif des corps gras pour les polyoléfines et l'éthanol à 50% est recommandé comme meilleur simulant des corps gras pour le PVC rigide [96].

I.9.3.2. Influence de la quantité et la nature des additifs utilisés

OUAHMED et al [97] ont trouvé que le taux de migration du plastifiant dans l'huile de tournesol à 45°C au contact des films en PVC souple augmente avec la concentration du plastifiant. Les valeurs enregistrées sont de l'ordre de 2, 3 et 9% pour des teneurs en DEHP dans les films de 40, 50 et 60%.

ATEK et al. [17, 19] ont étudié par la spectroscopie IRTF la migration de l'huile de tournesol époxydée utilisée comme stabilisant thermique de PVC rigide. Les spectres des films en PVC enregistrés à différents temps de contact dans l'éthanol aqueux à 15% et l'huile de tournesol ont mis en évidence la diminution des bandes d'absorption caractéristiques de l'additif en question.

PAPASPYRIDES [98] a effectué des essais de migration avec du PVC plastifié au DOP à (40%, 70%, 100%) au contact de l'isopropanol, simulant alternatif des corps gras

recommandé par la CEE, en faisant varier l'épaisseur des films les courbes de la perte de masse du plastifiant en fonction du temps pour des films en PVC plastifiés à 40 % ont bien montré l'évolution de la migration avec l'épaisseur des films. Les coefficients de diffusion obtenus avec les films de différentes épaisseurs sont donnés dans le tableau I.11.

Tableau I.11. Coefficients de diffusion du plastifiant dans l'isopropanol (cm^2/s) [98].

Coefficient de diffusion D_i (cm^2/s)	Epaisseur du film (mm)	Concentration initiale en plastifiant (%)		
		40	70	100
D_1	1	$6,11.10^{-9}$	$1,67.10^{-8}$	$3,21.10^{-8}$
D_2	2	$4,32.10^{-9}$	$1,59.10^{-8}$	$2,78.10^{-8}$
D_3	3	$3,43.10^{-9}$	$1,28.10^{-8}$	$2,39.10^{-8}$

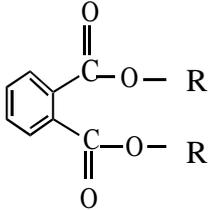
Il a été constaté que le taux de migration du plastifiant augmente avec sa concentration dans les films en PVC pour des essais réalisés avec un simulant ou avec l'aliment lui-même [23, 98-103].

KIM [104] a réalisé, dans l'éthanol aqueux, des essais de migration du DEHP du PVC souple à différents % de plastifiant. Il a trouvé que la migration pour un rapport PVC/DEHP égale à 30/70 est plus importante que celle obtenue pour un rapport PVC/DEHP égal à 40/60. Les coefficients de diffusion du plastifiant obtenus selon la loi de Fick sont respectivement $8,29.10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$ et $4,77.10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$. Ainsi, lorsque le rapport PVC/DEHP passe de 40/60 à 30/70, la valeur du coefficient de diffusion du DEHP est pratiquement deux fois plus importante, ce résultat est valable quelle que soit la durée de l'essai de migration réalisé au cours de cette étude [104].

MARCILLA [105] a comparé la vitesse de migration de deux familles de plastifiants (les phtalates et les citrates). Il a constaté, d'une part, que la migration des citrates est plus

grande que celle des phtalates. D'autre part, la vitesse de migration évolue dans le sens inverse de la taille de la molécule de l'additif. En effet comme l'illustre le tableau I.12, les résultats montrent que la vitesse de migration d'un plastifiant dialkyle devient 25 fois plus grande lorsque le nombre de carbones est réduit de 10 à 4.

Tableau I.12. Influence de la taille des molécules du plastifiant sur la vitesse de migration [105].

Phtalates de dialkyle	Nombre d'atomes de carbone du radical R	Facteur de migration
	<p>10 (decyle)</p> <p>8 (octyle)</p> <p>4 (butyle)</p>	<p>1</p> <p>4</p> <p>25</p>

KAMPOURIS [106] a suivi la migration du dibutyl phtalate (DBP) dans l'huile d'olive à 30°C pour des concentrations en plastifiant égales à 20%, 40% et 60%. Les résultats ont montré que les taux les plus importants correspondent à la formulation la plus riche en DBP.

STOFFERS [107] a trouvé avec du PVC souple, mis au contact de l'huile d'olive à 40°C, une migration de l'ordre de 10,2 mg/dm²; valeur égale au seuil autorisé (10 mg/dm²). Quant à la migration du stabilisant thermique (un organoétain) utilisé dans le PVC rigide, la migration obtenue, dans le même liquide à 100°C, est de 0,429 mg/dm²; valeur très inférieure à la limite autorisée.

I.9.3.3.. Influence de la température et de la durée de contact

Plusieurs travaux publiés ont montré que la vitesse de migration varie avec la température et la durée de contact [15-17, 23, 104].

FIGGE [108] a également étudié l'effet de la température sur la migration de plusieurs additifs du PVC rigide (l'Ionox 330, l'acide stéarique amide, le stéarate de n-butyle et le

stabilisant thermique IRGASTAB 17 MOK du PVC) rigide dans quelques milieux simulateurs d'aliments (l'huile de tournesol, le n-heptane, l'huile de coprah (HC) et le HB 307 qui est un produit synthétique utilisé comme simulant de matière grasse). Le tableau I.13 résume les taux de migration de quelques additifs présents dans le PVC, le PEHD et le PS dans l'huile de coprah (HC) et le HB 307.

Tableau I.13. Comparaison des taux de migration des additifs du PVC, du PEHD et du PS dans l'huile de coprah (HC) et le HB307 [108].

Films testés	Additifs	% de migration des additifs		
		Durée de contact : 30 jours à 20°C		Durée de contact : 10 jours à 40°C
		HC	HB 307	HB 307
PVC	IRGASTAB 17 MOK – [¹⁴ C]	0,010	0,014	0,012
PEHD	Ionox 330-[¹⁴ C]	0,080	0,120	0,106
	Acide stéarique [1- ¹⁴ C]	3,86	3,84	3,66
PS	Ionox 330-[¹⁴ C]	4,89	4,76	5,58
	Stéarate de n-butyl [1- ¹⁴ C]	5,27	5,42	5,76

KIM [104] a mis en évidence l'influence de la durée de contact sur la migration du plastifiant dans un mélange éthanol/eau à 40°C. Les résultats obtenus montrent que, plus la durée de contact est longue, plus la migration est importante et finit par atteindre un équilibre décrit par un palier, chose qu'on ne peut pas observer avec des essais de courte durée à cette température. Il a aussi étudié l'influence de la variation de la température et de la durée de contact sur la migration du plastifiant dans un mélange éthanol /eau. Il a constaté que le taux

de migration le plus élevé est obtenu à la température la plus grande et au temps de contact le plus long (60°C pendant 50 jours).

LAOUFI [16] a également mis en évidence l'effet de la température sur la migration du DEHP à partir du PVC souple à 50 % et cela dans plusieurs milieux simulateurs d'aliments à 25°C et 45°C.

ORIOU [23] a mis en évidence l'influence de la température en considérant une gamme comprise entre 50°C et 67°C. Les résultats obtenus indiquent que le taux de migration atteint 70% à une température de 67°C, alors qu'il ne dépasse pas les 20% pour une température de l'ordre de 50°C.

I.10. Modélisation mathématique du phénomène de diffusion

I.10.1. Définition

La diffusion est un phénomène thermodynamique résultant d'un gradient de potentiel chimique. Un constituant d'un système migre depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une région où sa concentration est moindre. Les transferts n'ont lieu que s'il y a un gradient de concentration [109].

Pour les solides, la diffusion correspond à des sauts effectués par des atomes dans les défauts cristallins sous l'effet de l'agitation thermique [110].

Le transfert de matière peut avoir lieu soit sous l'effet d'un mouvement brownien, il s'agira alors d'une diffusion moléculaire, soit sous l'effet d'une turbulence à l'intérieur du fluide et dans ce cas on aura une diffusion turbulente [3, 109].

I.10.1.1. Diffusion moléculaire

Elle résulte de l'agitation thermique des molécules et se réalise à l'échelle moléculaire. On observe ce mode de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou elle est animée d'un mouvement laminaire.

Cette diffusion est donc due à la possibilité qu'ont les molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres. Elle tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentrations des différents constituants; c'est ce que précisent les lois de Fick [112].

I. 10.1.2. diffusion turbulente

Elle s'observe lorsque le transfert de matière s'effectue au sein d'une phase en mouvement turbulent. Elle est accompagnée d'un déplacement de matière à l'intérieur d'une phase. Ce type de transfert peut être naturel (provoqué par un gradient de concentration) ou forcé (provoqué par un facteur extérieur au système tel que l'agitation) [113].

I.10.2. Les lois de la diffusion.

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides, mais se généralisent aux milieux gazeux et solides.

L'hypothèse fondamentale de Fick est que la diffusion d'un corps pur obéit à des lois de même nature que celles qui régissent la propagation de la chaleur (lois de Fourier) exprimée par la relation (I-10) [3, 109-116].

Où:

$$\phi = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (-I-10)$$

λ : Conductivité de chaleur ($W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$).

ϕ : Densité du Flux de chaleur en $W \cdot m^{-2}$.

$\frac{\partial \theta}{\partial x}$: gradient de température ($^\circ C \cdot m^{-1}$)

I. 10.2.1. La première loi de Fick

La principale caractéristique de la diffusion est la diffusivité moléculaire D qui exprime la mobilité des espèces migrantes par la relation (I-11).

Pour un flux de particules (molécules, atomes ou ions) passant à travers une surface dans un espace (x, y, z). La variation de la concentration correspondant à ce flux par unité de temps à travers la surface considérée s'écrit [3]:

$$F = \left[-D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \left[-D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \left[-D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (-I-11)$$

D : Constante appelée coefficient de diffusion ou diffusivité, exprimé en cm^2/s .

F : Le flux de particules, exprimé en nombre de particules ou moles par unité de surface et par unité de temps.

C : concentration de l'espèce migrante, x, y et z : directions de l'espace

Le signe moins de l'équation est dû au fait que le processus de diffusion a lieu dans le sens de la diminution de la concentration du composé qui diffuse.

Cette relation exprime donc, en régime permanent, l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal repartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène) [3].

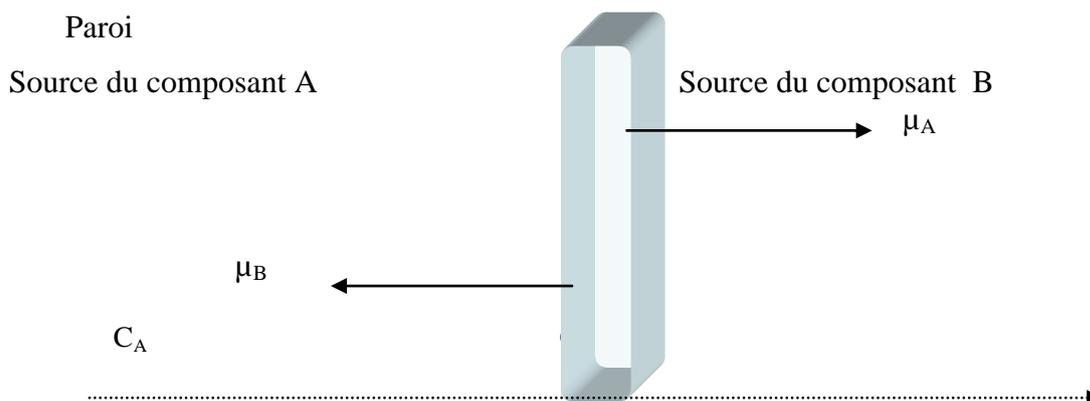


Figure I.2. Phénomène de transfert .

Avec : C_A et C_B concentrations molaires, respectives des constituants A et B.

μ_A et μ_B les vitesses respectives des constituants A et B.

I.10.2.2. La deuxième loi de Fick

En régime transitoire, le gradient de la concentration est exprimé par la deuxième loi de Fick (équation I-12), sous sa forme la plus générale qui s'écrit [3, 109-116]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (-I-12)$$

Avec :

D : Coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

C : Concentration de cette espèce.

x, y, z : Directions de l'espace.

Cette loi est traitée différemment selon que le coefficient D est considéré comme une constante ou non. Dans le cas où la diffusion se fait suivant une seule direction et si le coefficient de diffusion est constant, elle peut se réduire à l'équation (I-13), couramment utilisée :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \quad (-I-13)$$

D'une manière générale, le transfert d'une substance d'un milieu A vers un milieu B comporte trois étapes:

- Le transfert au sein du milieu A.
- La traversée de l'interface.
- Le transfert au sein du milieu B.

Il y'a donc deux processus distincts: Les transferts au sein des deux phases et la traversée de l'interface [109-115].

I.10.2.3. La traversée de l'interface

Si le coefficient D gouverne l'étape de la diffusion, la traversée de l'interface est régie par le coefficient de partage K. Il sera donc un facteur déterminant dans l'étude de la migration des additifs du polymère vers le simulant ou l'aliment (équation I-14). Dans ce cas il est défini comme étant le rapport des concentrations de l'additif dans le polymère (P) et dans l'aliment (A) à l'équilibre (temps ∞) [3, 116].

$$K_{P/A} = \frac{C_{i,\infty}^P}{C_{i,\infty}^A} K_{P/A} \quad (-I-14)$$

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

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

La valeur du coefficient de partage K dépend de la polarité du simulant alimentaire. Il a été constaté que le coefficient de partition des additifs des matières plastiques est élevé dans les simulants aqueux mais faible dans les corps gras [23, 116]. En effet, la polarité des additifs et des corps gras est comparable à celle des polymères. De ce fait, la solubilité des additifs dans les polymères et les corps gras sont assez proches. Le tableau I.14 regroupe les valeurs

des coefficients de partage du BHT entre le polypropylène et des aliments gras et aqueux à 40°C.

Tableau I.14. Coefficients de partage du BHT entre le polypropylène et des aliments gras et aqueux à 40°C [23].

Nature de l'aliment/simulant	Coefficient de partage $K_{P/A}$
Lait à 30 % matière grasse	0,363
Lait à 10 % matière grasse	1,010
Lait à 7,5 % matière grasse	1,300
Lait à 3,5 % matière grasse	9,100
Lait à 1,5 % matière grasse	22,800
Lait à 0,1 % matière grasse	304,000
Jus d'orange	505,000
Jus de pamplemousse	4130,000
Eau déminéralisée	35900,000

I.10.2.4. Transport au sein des phases.

Le transfert 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.

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. En effet, plusieurs expériences ont montré que la migration des petites molécules des polymères vers les simulants liquides présentaient parfois un comportement non Fickien. Dans ces conditions, il a été observé une absorption du solvant par le polymère et gonflement de ce dernier [3,115, 118]. Pour de tels systèmes, il existe trois types de diffusion [3]:

- Diffusion Fickienne ou pseudo-Fickienne : la vitesse de diffusion est plus petite que la relaxation du polymère qui traduit le transfert du liquide dans le polymère entraînant son gonflement.
- Diffusion non-Fickienne ou anormale lorsque les vitesses de diffusion et de relaxation sont comparables.
- La vitesse de diffusion est importante comparée à la vitesse de relaxation.

Les différents types de diffusion sont représentés par la figure I.3 où les courbes (a, b, c, d) décrivent les quantités migrées d'un additif en fonction de la racine carrée du temps [3].

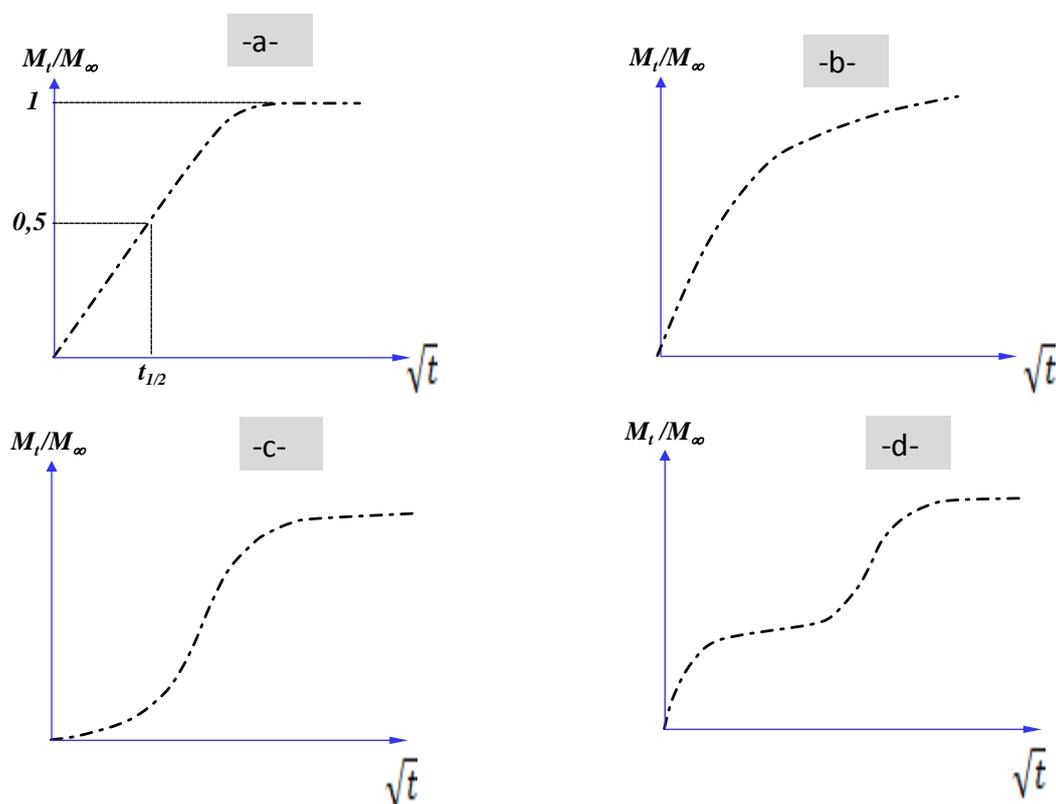


Figure I.3. Courbes représentatives des trois types de diffusion [3]
 -a- ; Fickienne, -b- : pseudo-Fickienne, -c-, -d- : non Fickienne ou anormale.

I.10.2.5. Mise en évidence des types de transfert

Selon Crank [3], le transfert peut être contrôlé, soit par la traversée de l'interface, soit par le transfert au sein d'une phase, c'est-à-dire par diffusion. C'est la linéarité des courbes représentatives de la quantité de matière échangée (M_t) en fonction de la racine carrée du temps qui montre que les transferts sont contrôlés par la diffusion. En effet, la nature de la diffusion (fickienne, pseudo-fickienne ou anormale) est caractérisée par l'allure de la courbe.

Pour une diffusion fickienne (figure I-3a), la figure représentative de $M_t = f(t^{1/2})$ est linéaire jusqu'à l'équilibre.

Lorsque la linéarité de la courbe est obtenue dans un intervalle de temps très court, la diffusion est alors pseudo-fickienne (figure I-3b). Pour mieux cerner le phénomène de migration, plusieurs cas ont été étudiés en adoptant le modèle mathématique qui convient à chaque situation, notamment :

- Le migrant est peu soluble dans l'aliment ou le simulant [119].
- Le liquide n'est pas agité ou il possède une grande viscosité [23].
- Absorption du liquide avec gonflement du polymère [115, 120]

I.10.3. Diffusion d'un additif d'un film en PVC au contact d'un milieu liquide

I.10.3.1. Hypothèses simplificatrices

Pour pouvoir résoudre l'équation (I-4) il faut poser les hypothèses suivantes :

-Le film de PVC est suffisamment mince pour considérer que les molécules diffusantes entrent et sortent par deux plans parallèles du film ($x=0$ et $x= L$) et que les quantités diffusées par les autres côtés sont négligeables (diffusion unidirectionnelle) [116].

-Deux phénomènes de diffusion ont lieu simultanément dans le film. L'additif migre du PVC dans le liquide simulateur pendant que celui-ci pénètre dans le polymère; ces deux transferts sont contrôlés par un régime transitoire.

-Le coefficient de diffusion est supposé constant [115, 116].

-Le processus n'est pas compliqué par un phénomène de relaxation importante du polymère résultant du gonflement provoqué par la pénétration du liquide dans le PVC [115].

I.10.3.2. La distribution initiale de l'additif est uniforme dans le matériau (C_i) et les concentrations aux faces sont égales à C_l

La figure 1-4 schématise un système de diffusion dans le cas d'un film en matière plastique au contact d'un milieu liquide.

$$\begin{aligned}
 t = 0 & \quad 0 < x < L & \quad C = C_i \\
 t \geq 0 & \quad x = 0 & \quad C = C_l \\
 & \quad x = L \text{ (épaisseur du film)}
 \end{aligned}$$

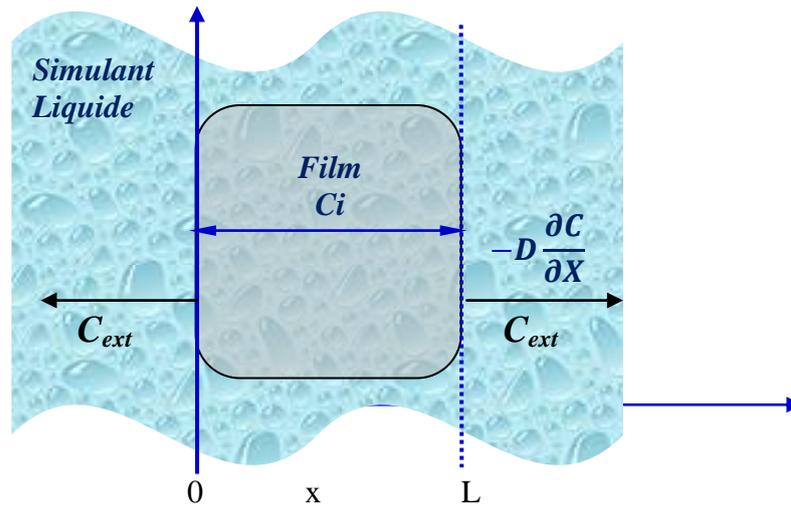


Figure I-4. Schema d'un système de diffusion : film plastique d'épaisseur L, avec concentration initiale uniforme et les concentrations constantes et égales aux faces [116].

I.10.3.3. Intégration de l'équation de diffusion

Les hypothèses précédentes permettent la résolution de l'équation (I-15) soit par la transformée de Laplace, soit par la méthode de séparation des variables. La solution sous les conditions aux limites retenues se présente sous la forme d'une série trigonométrique obtenue par la méthode de séparation des variables [116].

$$\frac{C_1 - C_{x,t}}{C_1 - C_i} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{L} \cdot \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot Dt \right] \quad (I-15)$$

Où:

$C_{x,t}$ représente la concentration dans le film au temps t et à l'abscisse x, D le coefficient de diffusion

Les quantités d'additif m_t et m_∞ qui migrent vers le liquide à partir du film après un temps t et à l'équilibre (temps infini) sont liées par l'équation (I-16) bien connue [116] :

$$\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot D t\right) \quad (\text{I-16})$$

La série exprimée par l'équation (I-16) étant convergente, seul le premier terme est significatif pour des temps longs puisque la partie exponentielle tendra très rapidement vers zéro. Aussi, pour $n = 0$ on a dans le:

✓ **Cas des temps longs**

$$\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot D t\right) \quad (\text{I-17})$$

Le coefficient de diffusion D sera évalué à partir de l'équation (I-9) [116]:

$$\text{Log} \left[\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} \right] = \text{Log} \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2}{L^2} \cdot D t \quad (\text{I-18})$$

$$\Rightarrow P = \frac{\pi^2 \cdot D}{L^2} \quad (\text{I-19})$$

P est la pente de la courbe représentative de : $\text{Log} \left[\frac{m_\infty - m_t}{m_\infty} \right] = f(t)$

L'erreur relative sur m_t/m_∞ est estimée à 1/1000 en utilisant l'équation (I-17) au lieu de l'équation (I-16) quand $M_t/M_\infty < 0,55$.

✓ **Cas des temps courts** [116, 117]:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \cdot \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I-20})$$

$$P = \frac{4}{L} \cdot \left[\frac{D}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I-21})$$

P est la pente de la courbe représentative de : $\frac{m_t}{m_\infty} = f(t)$

L'erreur relative sur M_t/M_∞ en utilisant l'équation (I-20) est:

- de 1/1000 quand $m_t/m_\infty \leq 0,5$
- de 1/100 quand $m_t/m_\infty \leq 0,63$

I.10.4. Modèle d'Arrhenius.

L'influence de la température sur le phénomène de diffusion est traduit par l'équation I-22 qui montre l'étroite relation entre la température (K), l'énergie d'activation E_a (J/mol) et le coefficient de diffusion (cm^2/s) d'une espèce migrante [3, 116, 121, 122]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{I} - 22)$$

Où, R (8,32 J/mol K) est la constante des gaz parfaits, D_0 le coefficient de diffusion correspondant à une température élevée. Il est déterminé à partir des données expérimentales.

I.10.5. Modèles mathématiques et prédiction de la migration

Des modèles mathématiques ont été développés dont le siège est la seconde loi de Fick pour prédire la migration [118, 119, 121-129]. Cranck a résumé la quantité d'une espèce migrante par l'équation (I-23) [104, 123].

$$m_t = 2C_{p0} \cdot \sqrt{\frac{D_p t}{\pi}} \quad (\text{I} - 23)$$

Où, m_t : la quantité de l'espèce migrante, C_{p0} : la concentration de l'espèce migrante dans le polymère ou film plastique alimentaire, t : le temps et D_p : coefficient de diffusion de l'espèce migrante déterminé à partir de la relation (I-24) ou modèle de Piringer [108, 121-129] :

$$D_p = 10^4 \exp\left(A_p - 0,135Mr^{\frac{2}{3}} + 0,003Mr - \frac{10454}{T}\right) \quad (\text{I} - 24)$$

Où, M_r : poids moléculaire de l'espèce migrante, T : température en Kelvin.

$$A_p = A'_p - \frac{\tau}{T} \quad (\text{I-25})$$

A_p et A'_p : Paramètres spécifiques au polymère.

τ : Facteur lié à l'énergie d'activation E_A de l'espèce migrante de telle sorte qu'on ait :

$$E_A = 10454 + \tau \quad (\text{I-26})$$

Les valeurs de A'_p et τ sont donnés dans les tableaux I.15, I.16 et I.17.

Tableau I.15. Valeurs des paramètres A'_p et τ pour les polyoléfines [108, 125, 126]

Polymer	A'_p	τ
PEBD	11,5	0
PEHD	14,5	1577
PP	13,1	1577
PP (caoutchouc)	11,5	0

Tableau I.16. Valeurs des paramètres A'_p et τ pour le polystyrène [108, 125, 126]

Polymère	A'_p	τ
PS	-1	0
HIPS	1	0
SBS	10,5	0

Tableau I.17. Valeurs des paramètres A'_p et τ pour le PVC [108, 121-124]:

Polymère	A'_p	τ
PVC rigide	-1	0
PVC souple	$A_{P'}(\text{PVC}) = -1 + 0,52 \cdot (\% \text{ plastifiant})$	0

Chapitre II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Chapitre II

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Le travail expérimental effectué dans l'étude du phénomène des interactions contenu- contenant est basé sur des essais de migration (films plastiques / milieux liquides). A cet effet, des films ont été préparés et une série de milieux simulateurs a été sélectionnée. Les différentes démarches suivies (méthodes de caractérisation et identification, étude cinétique, etc.) sont toutes décrites dans ce chapitre.

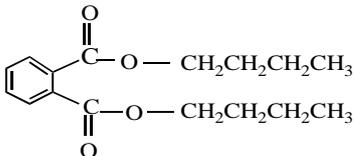
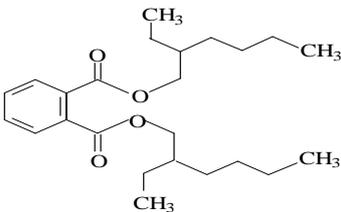
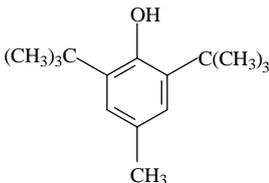
II.1. Produits utilisés

Une série de produits a été utilisée dans l'étude expérimentale. L'ensemble des solvants utilisés pour la préparation des milieux simulateurs et des films sont donnés dans le tableau II-1. Les résines polymères et les additifs sont donnés dans le tableau II-2.

Tableau .II-1. Produits chimiques.

Produit	Formule chimique	N° CAS	Densité	Marque/ Pureté
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	64-17-5	0,809	Panreac- Quimica 96%
Hexane	C ₆ H ₁₄	110-54-3	0,660	Merck 98,5%
Dithizone	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S	60-10-6	1,048	Prolabo 99%
Violet de catéchol	C ₁₉ H ₁₄ O ₇ S	115-41-3		Prolabo
Acide acétique	CH ₃ COOH	64-19-7	1,082	Panreac-Quimica 99,7%
Tetrahydrofuranne	C ₄ H ₈ O	109-99-9	0,89	Merck 99,5%
Chloroforme	CHCl ₃	67-66-3	1,4892	Merck
Huile d'olive				Ghosn Ezzeytoun
Bromure de potassium spectroscopique	KBr	7758-02-3	2,75	Sigma Aldrich
Méthanol	CH ₃ OH	67-56-1	0.791	Sigma Aldrich

Tableau II-2. Résines de base et additifs utilisés dans les formulations des films

Produits	Aspect /Formule développée	Nom commercial	N° CAS	fournisseur
Polychlorure de vinyle (PVC)	Poudre blanche $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	SHEINTECH	9002-86-2	USA
Stabilisant thermique Organo-étain	Liquide incolore $\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \quad \text{S} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	IRGASTAB MOK 17	15571-58-1	CIBA GEIGY (Suisse)
Plastifiant Dibutyl phtalate	Liquide Incolore 	PALATINOL AH-L	84-74-2	BASF (Allemagne)
Plastifiant Diethyl hexyl phtalate	Liquide Incolore 	PALATINOL AH-L	117-81-7	BASF (Allemagne)
Polystyrène (PS)	Granulés blancs $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Polystyrène		Atofina (France)
2,6-Di-tert-butyl- p-crésol	Cristaux blancs 	BHT	128-37-0	LLUCH Essence (France)
Pentaerythritol tetrakis (3-(3,5-di- tert-butyl-4- hydroxyphenyl) propionate)	Poudre blanche $\left[\begin{array}{c} \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_2(\text{t-Bu})_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_4$	Irganox 1010	6683-19-8	Sigma Aldrich

II.2. Formulations réalisées

Les films sont composés d'une résine et d'additifs ajoutés à différents %. Ainsi, les tableaux II-3 et 4 regroupent respectivement, l'ensemble des formulations préparées à base de polychlorure de vinyle et de polystyrène.

Tableau. II-3. Formulations préparées à base de PVC (pour 100g de PVC).

Formulations	additifs		
	% IRGASTAB 17MOK	% DBP	% DEHP
FR (rigide)			
FR _{0,75}	0,75	0	0
FR _{1,5}	1,5	0	0
FR _{2,5}	2,5	0	0
FR _{3,5}	3,5	0	0
FR _{4,5}	4,5	0	0
FS (souple)			
F'S _{4,5} ³⁰	4,5	--	30
FS _{4,5} ³⁰	4,5	30	
FS _{4,5} ⁴⁰	4,5	40	
FS _{0,75} ⁵⁰	0,75	50	
FS _{1,5} ⁵⁰	1,5	50	
FS _{2,5} ⁵⁰	2,5	50	
FS _{3,5} ⁵⁰	3,5	50	
FS _{4,5} ⁵⁰	4,5	50	

Tableau II-4. Formulations préparées à base de PS (pour 100g de PS).

% de BHT Formulation	0 F ₀	0,5 F _{0,5}	1 F ₁	2 F ₂	2,5 F _{2,5}	3,5 F _{3,5}	5 F ₅	9 F ₉
% d'Irganox 1010 Formulation	0	0,5 F' _{0,5}	1 F' ₁	2 F' ₂	-	-	5 F' ₅	-

II.3. Préparation des films

Les films sont préparés par un mélange (résine + additifs). L'ensemble est dissout dans du tétrahydrofurane (THF) pour les films en PVC (solution A) et dans le chloroforme (CHCl_3) pour les films en PS (solution B). Une agitation magnétique pendant 24 heures homogénéise chaque mélange incolore (A et B) ainsi obtenu.

Des quantités liquides de mêmes masses sont prélevées de chaque solution et sont versées séparément sur des supports en verre (boîtes de pétri). Le solvant est alors évaporé à température ambiante pendant 24h. Les films sont placés dans une étuve à 60°C afin d'éliminer toute trace de THF ou le CHCl_3 .

Dans les films transparents et lisses obtenus, nous avons découpé des carrés de dimensions ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) qu'on dénommera éprovettes, de masses moyennes respectives ($0,0500\text{g} \pm 0,009 \text{ g}$) et ($0,0567 \text{ g} \pm 0,003 \text{ g}$) pour le PVC et le PS, l'épaisseur des films mesurée à l'aide d'un palmer est en moyenne de ($120\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$).

II.4. Protocole des tests de migration

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE [54, 55, 130, 131] qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, températures et durées de contact.

II.4.1. Conditions d'essai

- i. les milieux liquides ou simulants alimentaires :

Des mélanges liquides ont été utilisés à la place des produits alimentaires réels, principalement pour surmonter les problèmes analytiques liés à la composition complexe des aliments. Le tableau II-5 regroupe les différents milieux retenus.

- ii. Températures, durées des essais.
 - Temps courts : 2 heures à 4° ; 24° ; 40° , 70°C . Les prélèvements sont effectués toutes les 12 minutes.
 - Temps longs : 10 jours à 4° et 40°C . Les prélèvements sont effectués toutes les 24 heures.

Tableau II.5. Liquides simulateurs d'aliments utilisés [90, 130, 131]

Liquide simulateur d'aliment	Exemple de produits alimentaires simulés
Hexane, Ethanol pur, huile d'olive	Denrées grasses
Ethanol aqueux (v/v): (50/50	Aliments moyennement gras, lait
Ethanol aqueux (v/v): (25/75)	Simulant des denrées alcoolisées
Ethanol aqueux (v/v): (15/85)	Simulant des denrées alcoolisées
Eau distillée	Eau minérale

Par ailleurs, des essais de migration ont été effectués avec le fromage à croute rouge importé de la Hollande, de marque Frico et d'une teneur de 40% en matière grasse.

II.4.2. Dispositif de migration

On appellera dispositif de migration l'ensemble flacons, films plastiques, aliment et/ ou liquide simulant alimentaire. Deux procédés d'essais de migration ont été adoptés. Il s'agit :

i. Procédé 1: le dispositif de migration est constitué de 10 flacons à fermeture hermétique contenant chacun 10 ml de simulant liquide dans lequel est immergé un film plastique. Ainsi, on a eu 10 échantillons liquides et 10 films à étudier pour chaque essai étalé sur 2 heures ou 10 jours à une température donnée.

ii. Procédé 2: le dispositif de migration est constitué d'un seul flacon contenant 10 ml ou est immergé un film en polystyrène de formulation Fi. L'essai se déroule en renouvelant le milieu liquide toutes les 12 minutes et les 24 heures pour les essais correspondant aux temps courts et longs respectivement. Aussi, on a eu 1 film et 10 échantillons liquides à analyser pour chaque essai effectué.

iii. Procédé 3 : le dispositif est composé de 3 cellules (A, B et C). Chaque cellule comporte 3 portions carrées de fromage à croute rouge de marque Frico d'une teneur de 40% en matière grasse et de dimensions (4x4 cm², d'épaisseur 0,5cm) et 6 films plastiques de dimension (4x4 cm², épaisseur 120µm). Un film est alors déposé sur une

face carré de la portion alimentaire. Les durées de contact sont de une, deux et trois semaines. Ainsi :

- ✓ la cellule A : 3 portions de fromage sont mises au contact des films en PVC souple à 30% contenant 4,5% d'IRGASTAB MOK 17.
- ✓ la cellule B : 3 portions de fromage sont mises au contact des films en PS contenant 5% de BHT.
- ✓ la cellule C : 3 portions de fromage sont mises au contact des films en PS contenant 5% d'Irganox 1010.

Après prélèvement des films selon les procédés 1 et 2, un séchage est effectué pendant 15 mn à 60°C.

II.5. Etude du phénomène de migration.

La migration des additifs des formulations en PVC souple et rigide FSx, FRx et en PS Fi a été suivie dans :

a. Les films par :

– Gravimétrie : variation de la masse des films au cours des essais

qui traduirait la migration globale dans le cas des films souples FSx et la migration spécifique dans le cas des films rigides FRx et Fi. Le taux de variation de la masse des films désigné par σ (%) est exprimé par l'équation II-1 :

$$\sigma(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (\text{II-1})$$

Où, m_0 et m_t représentent respectivement la masse du film avant et après l'essai de migration. Une balance de marque Sartorius analytic A200 S-*F1 et de précision 0,1mg a été utilisée.

– Spectroscopie IRTF : les films sont analysés avant (témoin) et après les essais.

Les modifications spectrales décrites par une diminution des bandes caractéristiques d'absorption des additifs traduiraient une perte de ceux-ci et une augmentation correspondrait à un transfert du simulant dans le film plastique.

b. Les liquides sont analysés par la CPG, la HPLC et la spectroscopie UV-visible. Les conditions analytiques pour chaque technique instrumentale sont définies comme suit:

II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été appliquée aux films plastiques (souples, rigides et résine de base), aux deux additifs et aux milieux liquides simulateurs non aqueux.

L'appareil est un spectrophotomètre de marque SHIMADZU de type FTIR 8900. Le traitement des données a été effectué par le logiciel IRsolution.

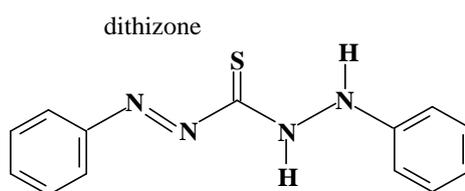
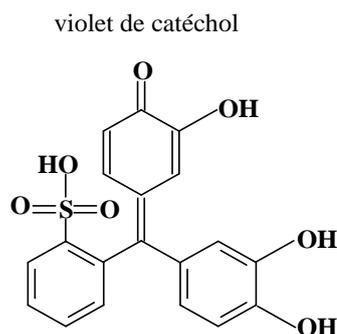
Des pastilles de KBr ont été utilisées pour l'analyse des additifs utilisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Résolution : 2 cm^{-1} .
- Nombre de scans : 40.
- Domaine de fréquence: $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

II.5.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible a été utilisée pour caractériser le stabilisant thermique et l'étude cinétique de sa migration. L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU de type UV-1601. Le maximum d'absorption a été fixé par un balayage de la zone spectrale comprise entre [200, 800] nm appliquée aux mélanges étalons.

i. le visible : est destiné à l'analyse de l'organoétain IRGASTAB 17 MOK qui donne des complexes bleu avec le violet de catéchol et rouge avec la dithizone absorbant à 490 et 590 nm, respectivement.



Les solutions de dithizone et de violet de catéchol sont préparées à raison de 0,001 g dans 100 ml d'éthanol chacune et à renouveler chaque semaine [132,133].

- **Caractérisation de l'IRGASTAB 17 MOK**

Une série de solutions S_i d'IRGASTAB 17 MOK dissout dans l'éthanol pur (absolu) ont été préparées dont la gamme de concentrations est comprise entre $[10^{-4} - 0,125]$ g/L. Le volume de chaque solution S_i est de 30 ml, il est divisé en deux. Une première fraction de 15 mL (désignée par S'_i) est destinée aux tests avec le violet de catéchol, la seconde fraction de 15 ml (désignée par S''_i) est réservée aux essais avec la dithizone. Aussi :

- ☒ 0,3 ml violet de catéchol sont ajoutés à 5ml de solution S'_i .
- ☒ 0,5 ml de dithizone sont ajoutés à 5ml de solution S''_i .

Les absorbances obtenue sont utilisées également pour établir la courbe l'étalonnage qui va permettre de quantifier la migration de l'IRGASTAB 17 MOK .

- **Analyse des échantillons liquides**

Les échantillons liquides de l'ensemble des essais de migration ont été analysés en prenant 5 ml d'échantillon liquide des essais de migration et 0,5 ml de dithizone. Une mesure de l'absorbance a été effectuée à 490 nm, maximum d'absorption du complexe rouge caractéristique des organoétains.

Remarque

Les volumes de dithizone et du violet de catéchol ont a été sélectionnés suite à une étude d'optimisation. Pour cela, plusieurs volumes de la solution de dithizone ont été ajoutés à 5 ml de la solution mère S_M à 0,25 g/l d'IRGASTAB 17 MOK dans l'éthanol pur. Pour chaque mélange, on mesure l'absorbance à 490 nm. Le volume est fixé lorsque l'absorbance demeure constante. La même opération est effectuée avec le violet de catéchol et une nouvelle solution S_M d'IRGASTAB 17 MOK, l'absorbance est mesurée à 590 nm caractéristique du complexe bleu ainsi formé.

- ii. **L'UV** : est destiné aux DBP, DEHP, BHT et l'IRGANOX 1010. C'est des composés phénoliques absorbant à 276 nm selon la littérature [8,31].

II.5.3. Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été utilisée d'une part, pour la caractérisation du DBP, du DEHP, de l'IRGASTAB 17 MOK ainsi que pour l'étude cinétique de la migration spécifique du plastifiant dans les différents milieux liquides simulateurs, d'autre part.

L'appareil est de marque Shimadzu GC 17A relié à un intégrateur de marque Shimadzu CR 8A. Le détecteur est à ionisation de flamme.

La colonne est de type SE 30 dont les caractéristiques sont :

- Longueur : 25m
- Diamètre : 0,25mm
- Phase stationnaire : silicone gomme SE 30 (100 % méthyle) CP Sil 5.

Le gaz vecteur est l'azote ; pour les besoins de l'injection, une micro seringue de 0,2 µl a été utilisée. Les conditions opératoires sont:

- Température de la colonne : $T_c = 250^{\circ}\text{C}$
- Température du détecteur : $T_d = 320^{\circ}\text{C}$
- Température de l'injecteur : $T_{inj} = 300^{\circ}\text{C}$
- Débit du gaz vecteur : 24 L /min pour une pression de 80 KPa
- Sensibilité : 1230
- Atténuation : 4
- Volume injecté: 0,04µl.

II.5. 4. Chromatographie liquide à haute performance

Les composés seront identifiés en fonction de leur temps de rétention. Ainsi, elle a été appliquée pour:

- La caractérisation du BHT et l'irganox1010.
- L'étude cinétique du BHT et de ses produits de dégradation dans l'hexane et l'éthanol pur mis au contact des films en PS.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU avec détecteur UV-Visible de type SPD-10AV VP, une pompe de type LC-10AT VP et un dégazeur de type DGU-14A.

Les conditions opératoires sont:

- Colonne: C18
- Phase mobile: (méthanol grade HPLC, eau)
- Débit: 0,8 ml/min

- Volume d'injection: 20 μ l
- Longueur d'onde: 276 nm et 444 nm.

Remarque :

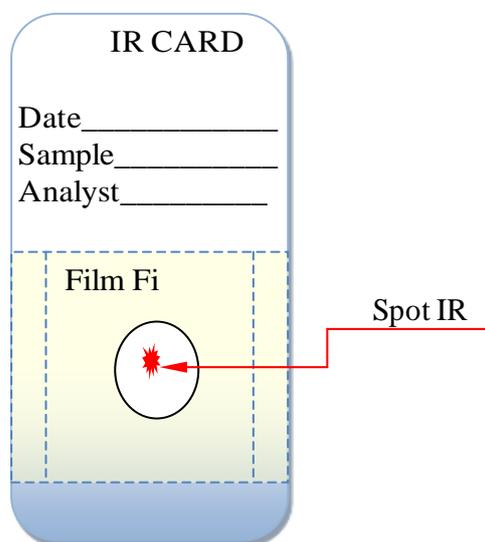
Pour la quantification de la migration des additifs dans les simulants liquides, nous avons utilisé les courbes d'étalonnage données en annexe A1.

II.6. Essais de photodégradation

Les essais de photodégradation ont été effectués dans un Q-panel (appareil de vieillissement accéléré des matières plastiques équipé de 10 lampes UV-B) sur une durée de 20 heures. La température de la chambre de photooxydation est de 49°C. Les tests ont été appliqués aux films de PS F_i et aux cristaux de BHT.

☒ Cas des films F_i :

Quatre films en PS correspondant aux formulations $F_{0,5}$, F_1 , F_2 , F_5 contenant 0,5; 1 ; 2 et 5% de BHT, respectivement. Les films (préparés selon le mode décrit dans le § II.3) ont une épaisseur moyenne de 80 μ m sont fixées sur un support en carton (IR CARD) présentant au centre une ouverture dont les dimensions sont adaptées au support d'échantillons de l'appareil (figure II.1). Ainsi, le spot IR arriverait sur le même point au cours de toutes les analyses effectuées, ce qui faciliterait l'étude cinétique de la dégradation des films. Les spectres IRTF des films F_i sont enregistrés avant (à t_0) et après les essais de photodégradation à des temps réguliers t_i avec un pas de 30 mn.



Dispositif pour les essais de photodégradation et l'analyse des films F_i par la spectroscopie IRTF.

☒ Cas des cristaux de BHT : dans quatre coupelles (Cp_1 , Cp_2 , Cp_3 , Cp_4) en aluminium nous avons déposé 1g de BHT. L'ensemble est placé dans le Q-panel dans les mêmes conditions que les films Fi . Cependant, le retrait des coupelles Cp_1 , Cp_2 , Cp_3 , Cp_4 est effectué après (18h, 24h, 48h et 72h) d'irradiation, respectivement.

La dégradation a été suivie en premier lieu par la spectroscopie IRTF en utilisant des pastilles de KBr à raison de 0.0010 g de BHT non dégradé et photodégradé pour 0,1 g de KBr. En second lieu, nous avons pris de chaque coupelle Cp_i une masse de 4,5 mg d'antioxydant que nous avons dissout dans 2 ml de méthanol de grade HPLC. Les solutions ainsi préparées sont analysées par la HPLC à 276 nm et 447 nm.

Chapitre III :

***ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MIGRATION
DES ADDITIFS (STABILISANT THERMIQUE,
PLASTIFIANTS) DU PVC DANS LES SIMULANTS
LIQUIDES ALIMENTAIRES ET LE FROMAGE***

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MIGRATION DES ADDITIFS (STABILISANT THERMIQUE, PLASTIFIANTS) DU PVC DANS LES SIMULANTS LIQUIDES ALIMENTAIRES ET LE FROMAGE

III.1.Introduction

L'étude cinétique de la migration globale et spécifique des additifs du PVC a été effectuée en faisant appel à la chromatographie en phase gazeuse, les spectroscopies dans UV-visible et l'infrarouge. La comparaison des résultats obtenus va permettre de sélectionner la technique la mieux adaptée pour la quantification des espèces migrantes dans les milieux simulateurs considérés.

Une analyse chromatographique a été effectuée également pour caractériser les deux additifs et définir les meilleures conditions opératoires,

III.2.Caractérisation des deux additifs, de la résine de base et des films des différentes formulations

Les spectroscopies IRTF et UV-visible ont été utilisées pour la caractérisation des additifs, Ainsi, on a pu :

- Identifier les groupements fonctionnels constituant les espèces étudiées.
- Observer les modifications spectrales en fonction de la concentration des additifs dans les films.

III.2.1. Caractérisation des additifs par spectroscopie IRTF

III.2.1.1. Plastifiants DBP et DEHP

Les plastifiants dont les structures chimiques sont rappelées sur les figures comportent deux groupements carbonyles C=O, un noyau aromatique et quatre fonctions C-O. Les spectres IRTF donnés en figure I-1 mettent en évidence les groupements en question [134] .

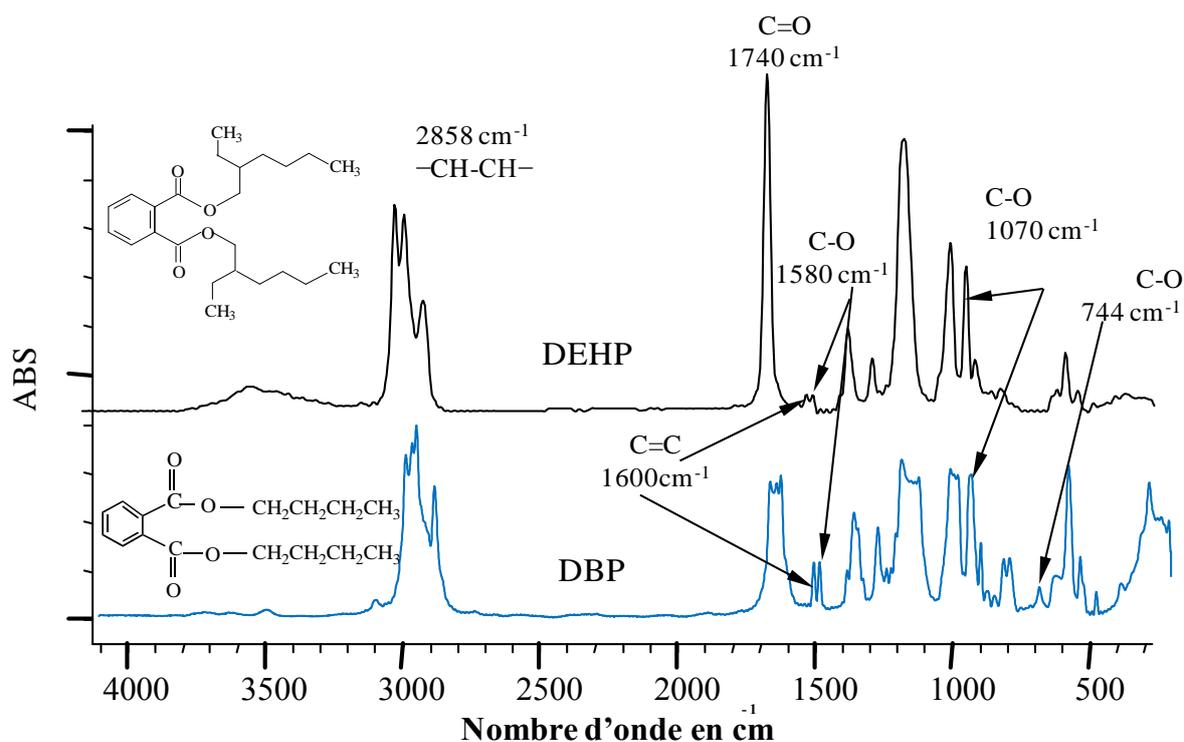
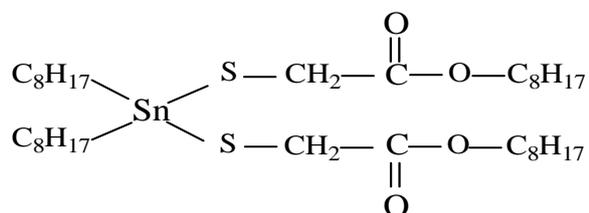


Figure III-1. Spectres IRTF du DEHP et du DBP.

III.2.1.2. Stabilisant thermique IRGASTAB MOK 17

Les groupements fonctionnels présents dans la structure chimique du stabilisant thermique (IRGASTAB MOK 17) donnée ci-dessous sont identifiés dans le spectre illustré par la figure III-2.



Ainsi, on note la présence de deux bandes carbonyles C=O à 1732 cm^{-1} ; et 1710 cm^{-1} et de deux bandes d'absorption à 1293 et 1185 cm^{-1} , respectivement, attribuées aux liaisons -S-C et -C-Sn caractéristiques des mercapto-etains [134].

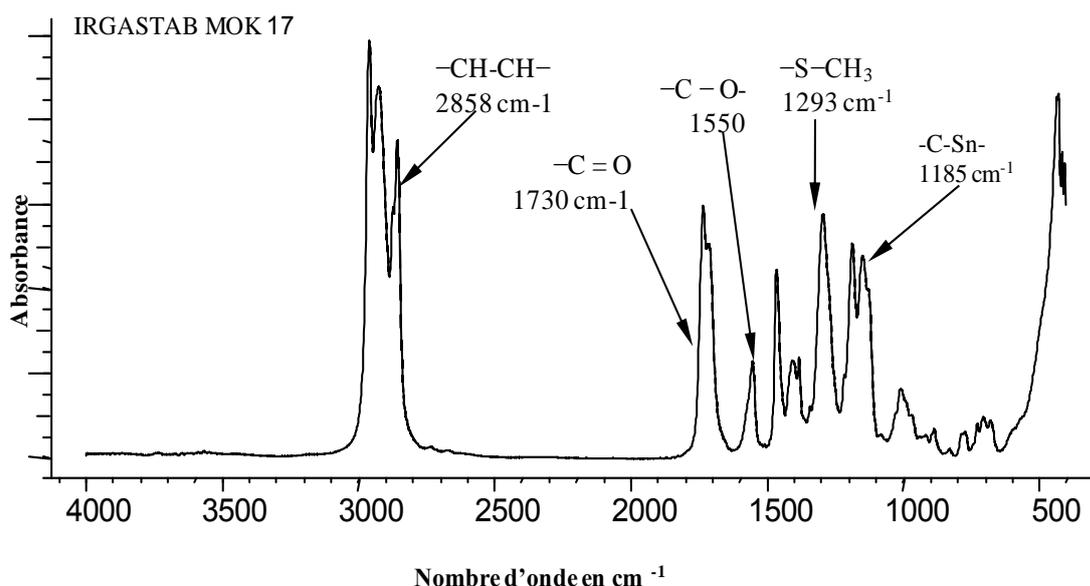


Figure III-2. Spectre IRTF du Stabilisant thermique (IRGASTAB MOK 17)

III.2.2. Caractérisation des additifs par spectroscopie UV-visible

Les plastifiants DBP et DEHP et le stabilisant thermique ont été dissous séparément dans un solvant polaire (éthanol absolu) et un solvant apolaire (hexane). Les solutions de plastifiant sont analysées par un balayage de la zone UV comprise entre [200-350] nm. Les spectres enregistrés (voir annexe A2) montrent une absorbance à 276 nm attribuée au noyau aromatique.

Quant au stabilisant thermique, la caractérisation est basée sur la complexation de l'étain par le violet de catéchol et la dithizone :

- le violet de catéchol forme un complexe bleu caractéristique des organoétains [131,132].

Les spectres enregistrés pour différentes concentrations de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'éthanol sont représentés par la figure III-3. Ils montrent une série de trois bandes d'absorption à 280 nm, à 445 nm et 590 nm. Les deux premières sont spécifiques au violet de catéchol, la troisième correspondant au complexe bleu organoétain formé entre l'IRGASTAB 17 MOK et le violet de catéchol.

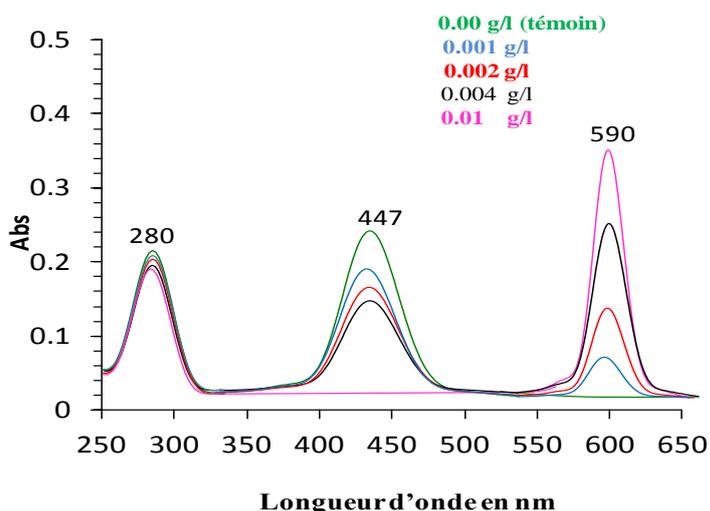


Figure III-3. Spectres UV-Visible des mélanges IRGASTAB MOK 17/ éthanol /violet de catéchol

L'évolution des ces bandes pour une gamme de concentration [0; 0,01] g/l d'IRGASTAB MOK 17 est illustrée par la figure III- 4. Elle permet de visualiser la consommation du réactif au profit de la formation du complexe bleu qui se traduit par la régression des bandes à 280 nm et 445 nm et l'augmentation de la bande à 590 nm.

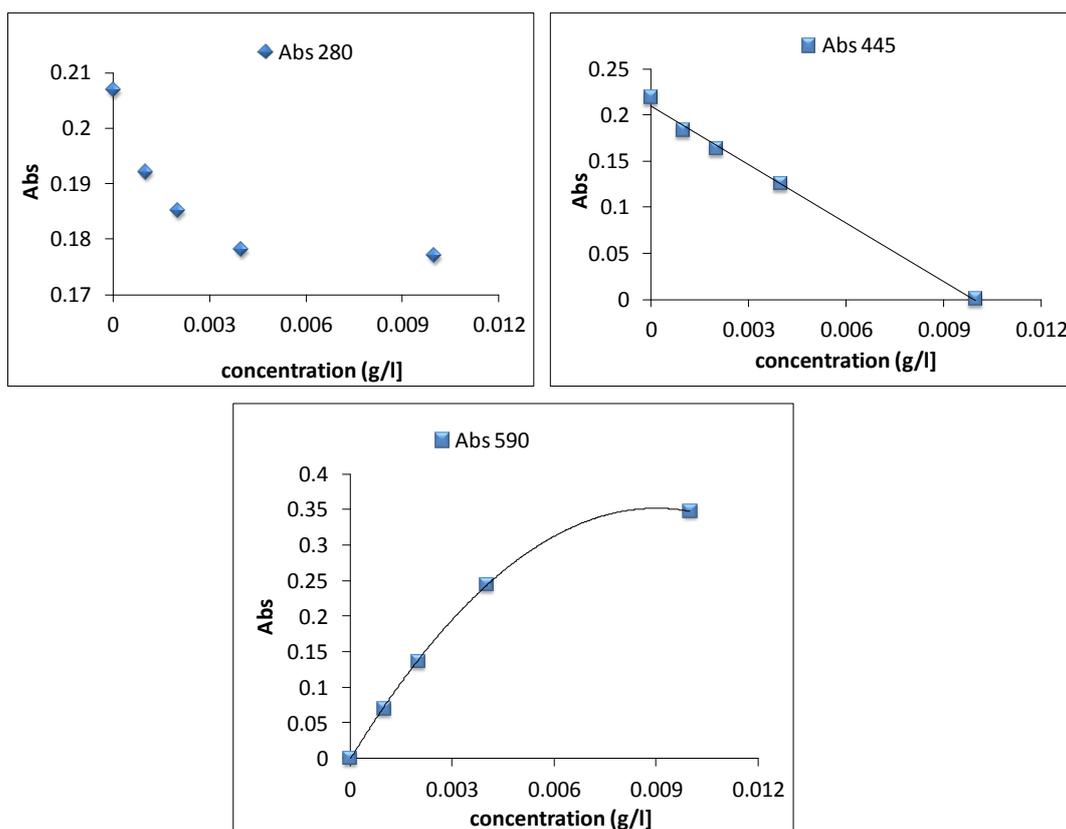


Figure III- 4. Evolution des bandes d'absorption du violet de catéchol et du complexe organoétain formé en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

–la dithizone forme un complexe rouge caractéristique des métaux organiques et inorganiques absorbant à 490 nm [98,99]. Le spectre enregistré met en évidence une bande à 275 nm liée au noyau aromatique de la molécule dont l'intensité reste pratiquement constante pour la même gamme de concentration [0; 0,01] g/l. Une seconde bande à 475 nm de faible intensité est observée initialement, elle est associée aux complexes organométalliques formés par l'ensemble des métaux résiduels contenus dans le solvant (éthanol). L'intensité de la bande à 475 nm augmente avec la concentration de l'IRGASTAB 17MOK. Elle est déplacée vers 490 nm lorsque la concentration dans l'éthanol atteint 0,04 g/l. C'est à ce maximum d'absorption que le stabilisant thermique va être identifié et quantifié dans les simulants liquides des essais de migration (Figure III- 5).

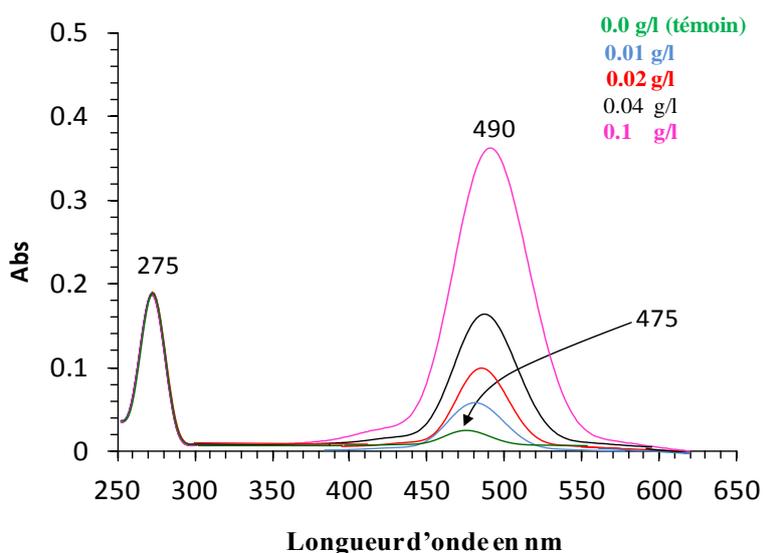


Figure III- 5. Evolution des bandes d'absorption du complexe organoétain-dithizone formé en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

III.2.3. Caractérisation des additifs par CPG

Le premier chromatogramme représenté par la figure III-6a correspond respectivement aux deux plastifiants, le DEHP étant plus lourd sort après le DBP. Le second chromatogramme (figure III-b) est constitué de trois pics sortant respectivement à 1,33 mn (majoritaire), 1,63 mn et 1,79 mn. Le pic majoritaire serait caractéristique du stabilisant thermique. Par contre les deux autres de faible hauteur seraient associés probablement à des impuretés présentes dans l'additif en question.

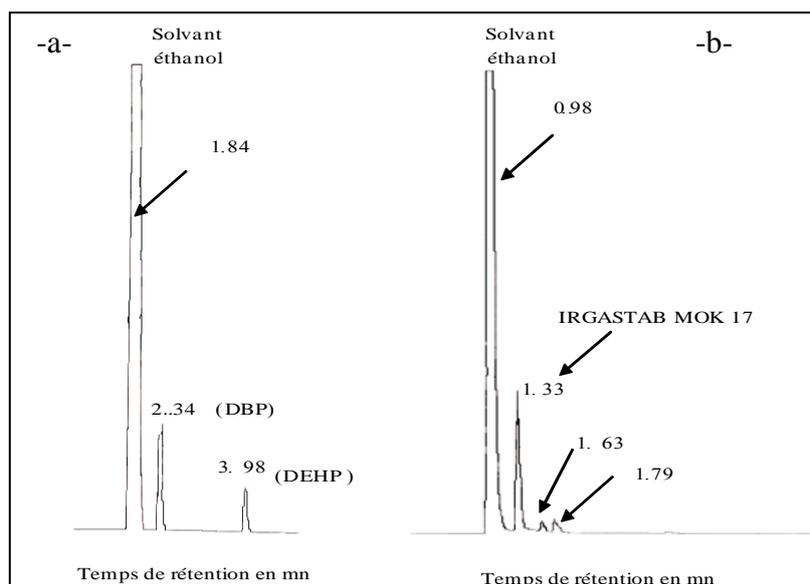


Figure III- 6 : Chromatogrammes des plastifiants DBP, DEHP (a) et du stabilisant thermique l'IRGASTAB MOK 17 (b).

III.2.4. Caractérisation du PVC, des films rigides et souples par spectroscopie IRTF

La figure III-7 correspond au spectre de la résine de base le PVC, Elle met en évidence les liaisons $-C-Cl$ caractéristiques du PVC à 700 cm^{-1} et 614 cm^{-1} [134].

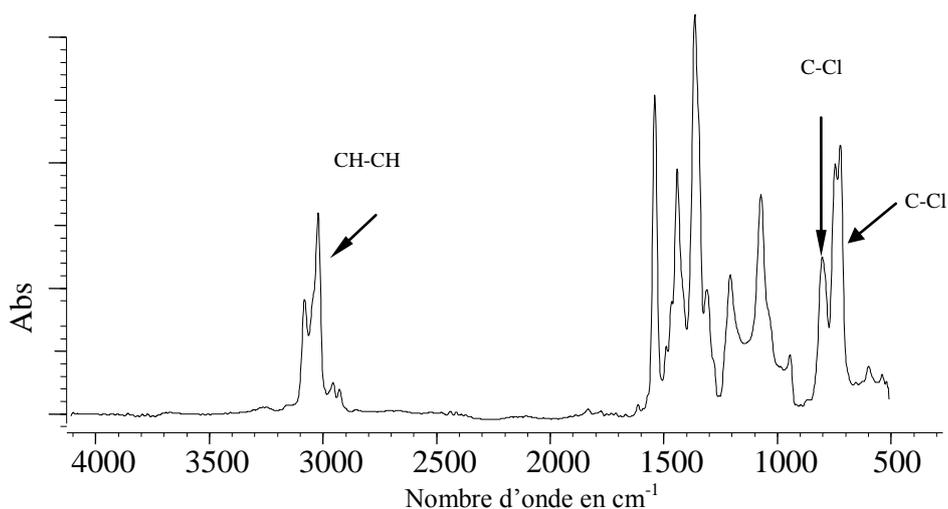


Figure III-7. Spectre IRTF de la résine PVC.

- Films rigides

Les formulations des films rigides diffèrent par la concentration de l'IRGASTAB MOK 17. C'est par rapport à la bande carbonyle et celle du groupement C-O que la

comparaison a été faite. Ainsi, nous avons représenté l'évolution de la bande (C=O) à 1730 cm^{-1} pour les formulations rigides (figure III-8).

La figure III-9 illustre la représentation graphique de la variation de l'aire de la bande carbonyle à 1730 cm^{-1} en fonction du % de l'IRGASTAB MOK 17. Elle montre une bonne linéarité et, de ce fait, la loi de Ber Lambert est applicable dans cet intervalle de concentration.

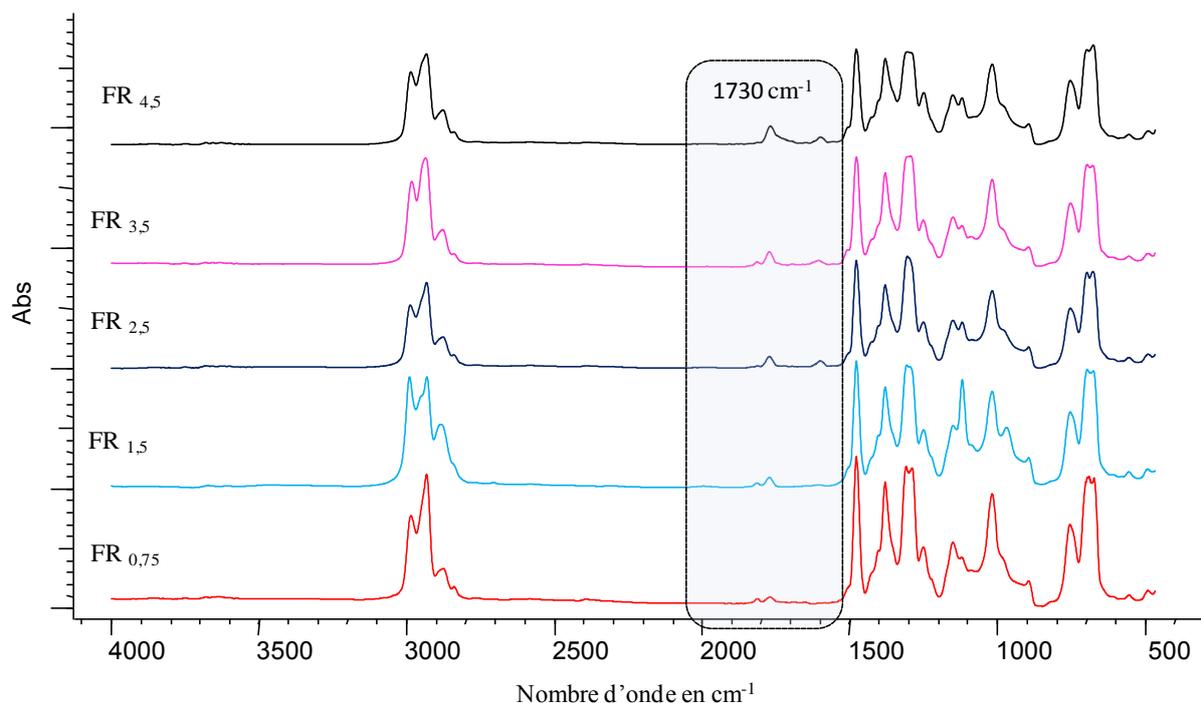


Figure III- 8. Spectres IRTF des films rigides FR_x et evolution de la bande carbonyle en fonction du % de l'IRGASTB MOK 17.

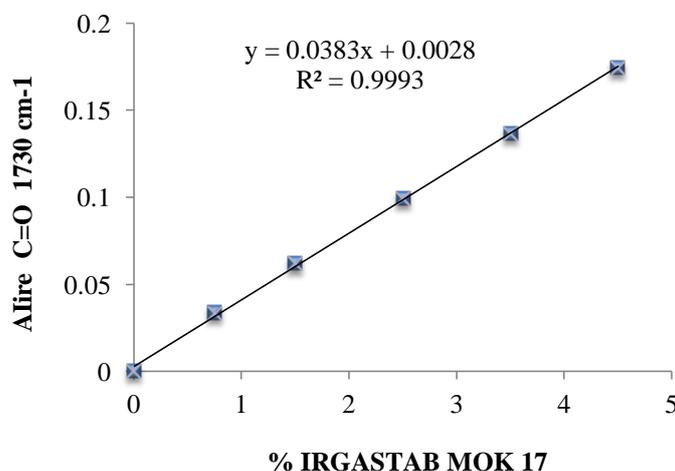


Figure III- 9. Evolution de l'aire de la bande carbonyle à 1730 cm^{-1} de l'IRGASTAB MOK 17 en fonction de sa concentration en % dans les films de PVC.

-Cas des films souples

Les films souples correspondent à trois formulations $FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$, $FS_{4,5}^{50}$ contenant toutes 4,5% d'IRGASTAB 17MOK, mais différant par la concentration du plastifiant (30%, 40%, 50% du DBP). Les spectres de ces films illustrés par la figure III-10 se distinguent des précédents (films rigides) par une série de bandes spécifiques aux plastifiants phtalates. Il s'agit du doublet à 1599 et 1580 cm^{-1} , des bandes C-O- à 1070 , 1040 et 744 cm^{-1} .

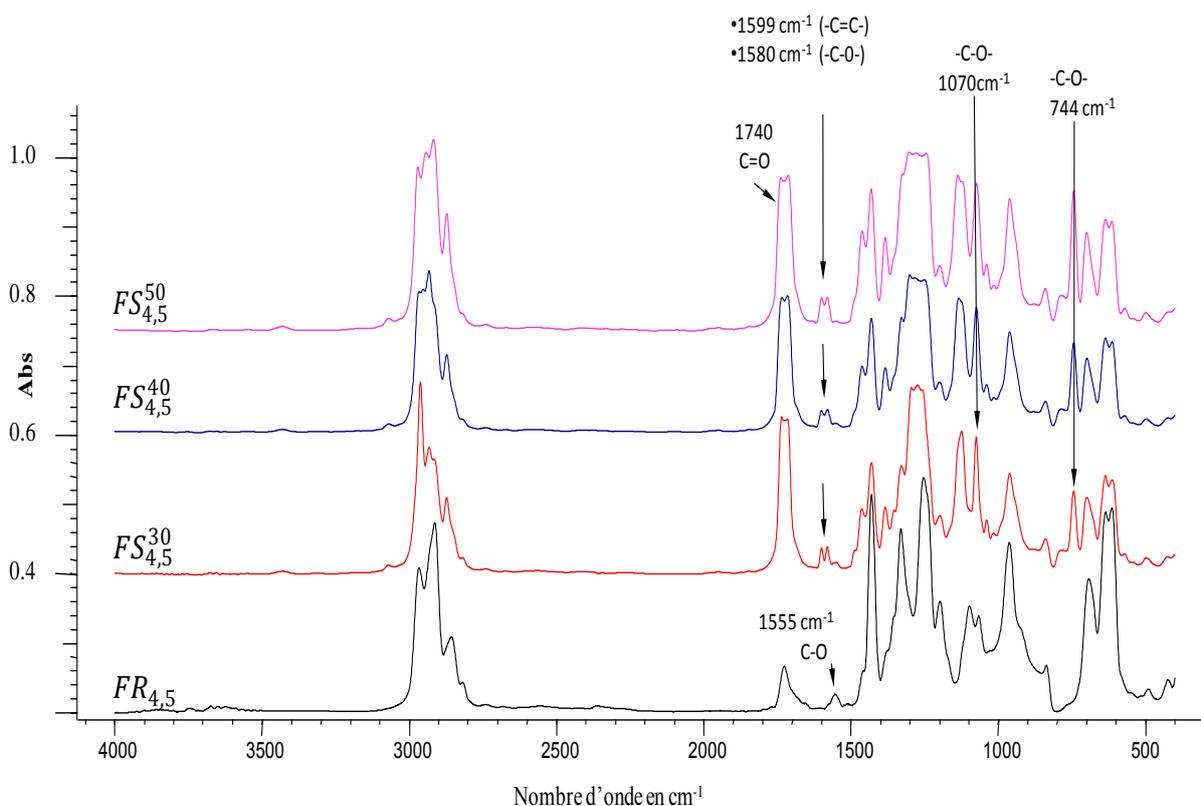


Figure III-10. Spectres IRTF des films souples ($FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$, $FS_{4,5}^{50}$) et rigides $FR_{4,5}$.

Les modifications de ces bandes après contact des films plastiques avec les milieux liquides révéleraient un phénomène d'interactions matière plastique /milieux liquides. Ces interactions se traduiraient par la double migration des additifs du PVC vers le liquide et du milieu simulateur liquide vers la matrice polymère [40, 116].

Par ailleurs, nous avons illustré par la figure III-11 le tracé de l'évolution de l'aire de la bande carbonyle entre $[1680-1800]$ cm^{-1} qu'on désignera par 1740 cm^{-1} dans le cas des deux plastifiants en fonction de leurs concentrations (%) dans les films, l'allure de la courbe est parabolique.

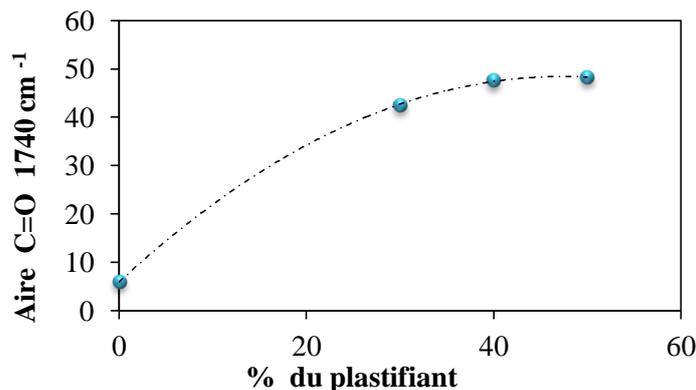


Figure III-11. Evolution de l'aire de la bande carbonyle à 1740 cm⁻¹ du plastifiant (DBP ou DEHP) en fonction de sa concentration en % dans les films.

La migration des additifs depuis les films plastiques vers les liquides serait décrite par la diminution de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de chaque additif. Par contre la migration du milieu simulateur dans le film se manifesterait:

- Soit par l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique du liquide simulateur dans les spectres IRTF des films.
- Soit par l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption communes aux additifs et milieux simulateurs dans les spectres IRTF des films.

III.3. Etude de la migration des deux additifs des films en PVC au contact des milieux liquides considérés

III.3.1. Migration globale dans le cas des films en PVC

La migration globale qui traduit le transfert de l'ensemble des additifs a été suivie par une étude:

- gravimétrique basée sur la pesée des films avant et après les essais de migration et l'évolution de la perte de masse des films plastiques au cours du temps.
- spectroscopique IRTF : la régression au cours du temps d'une bande commune aux deux additifs dans les spectres des films souples.

III.3.1.1. Etude de la variation de masse des films

La perte de masse des films déterminée par l'équation 1 dépend des paramètres physicochimiques comme la température, les % d'additifs dans les films et la nature des

simulants liquides. Aussi, nous avons étudié l'influence de ces paramètres sur la variation gravimétrique.

III.3.1.1.1. Influence de la température

La variation de masse observée après les essais de migrations a été représentée graphiquement en fonction de la durée de contact. Les figures III-12 et III-13 donnent une idée sur l'allure des courbes et les taux de perte de masse sous l'effet de la température. Aussi, les films souples $FS_{4,5}^{50}$ au contact de l'éthanol non aqueux perdent 27 et 30% de leur masse à 40° et 70°C, respectivement. Dans l'éthanol aqueux à 50%, les taux de perte de masse sont de 22 et 27,1 %. Dans l'éthanol aqueux à 25%, ils sont de 3,2 et 4,1 % et ils passent de 1,6 à 3 % dans l'éthanol aqueux à 15% à 40° et 70°C, respectivement (figure III-12).

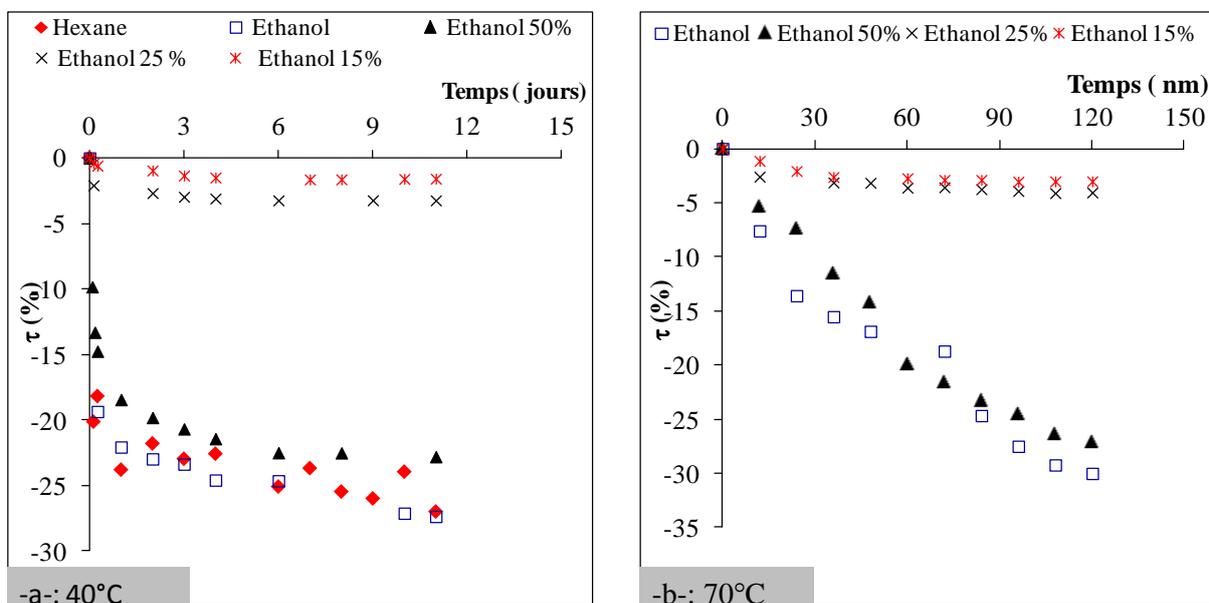


Figure III-12. Influence de la température sur l'évolution de la perte de masse des films souples $FS_{4,5}^{50}$ dans différents milieux simulateurs.

Avec les films rigides $FR_{4,5}$, (Figure III-13) les résultats obtenus montrent que les taux de perte de masse les plus faibles correspondent à 4°C. Cependant, nous avons remarqué qu'à 40°C les % dépassent ceux enregistrés à 70°C. Cet état de fait serait associé à la forte diffusion des solvants dans les films et qui ont été mal éliminés par séchage des films après les essais de migration, ce qui masque la réelle perte de masse. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par la spectroscopie IRTF où une augmentation de l'intensité devrait être observée.

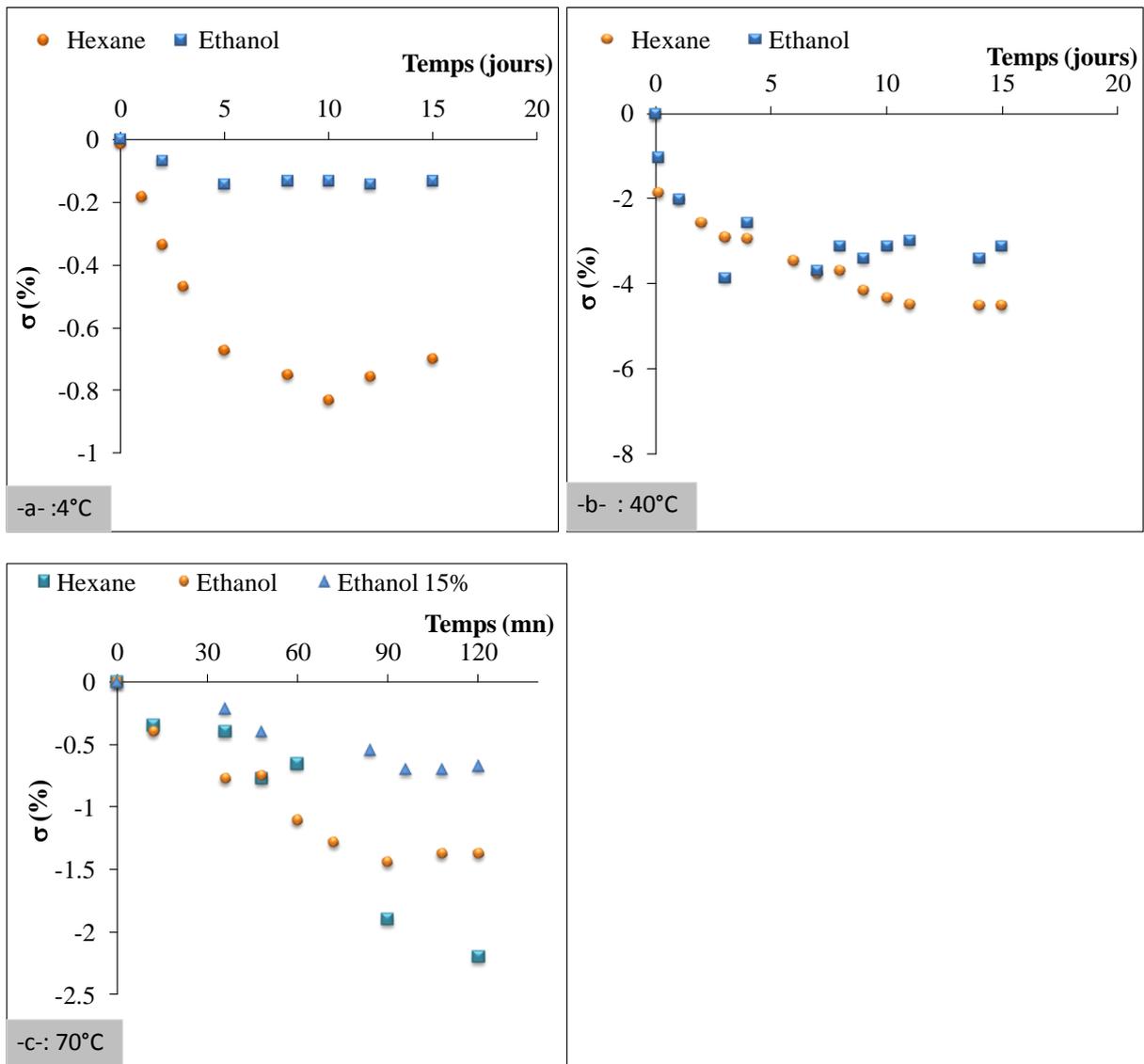


Figure III-13. Influence de la température sur l'évolution de la perte de masse des films rigides FR_{4,5} dans l'hexane et l'éthanol.

III.3.1.1.2. Influence de la nature du milieu simulateur

L'influence de la nature du milieu simulateur a été également étudiée en comparant les taux de perte de masse des films de la même formulation. Ainsi, comme le montre la figure III.14, nous remarquons que la perte de masse la plus élevée correspond à l'hexane et l'éthanol non aqueux dans le cas des films $FS_{4,5}^{50}$. Elle devient plus faible lorsque la teneur en eau du simulant liquide augmente. A titre d'exemple, au contact de l'éthanol aqueux à 15% et l'éthanol non aqueux, les films souples $FS_{4,5}^{50}$ perdent 3% et 30 % de leur masse, respectivement, à la fin des essais de migration à 70°C. Avec les films rigides FR_{4,5}, les taux

de perte de masse atteignent 0,69; 1,4 et 2,27 % dans l'éthanol aqueux à 15%, l'éthanol et l'hexane, respectivement.

A 40°C, on note un saut de perte de masse de 1,6 % à 27,15% en passant de l'éthanol aqueux 15% à l'hexane au contact des films souples $FS_{4,5}^{50}$. Bien que la perte de masse traduise la migration globale, les résultats obtenus donnent une idée sur l'affinité des espèces migrantes vers les simulants organiques. Ce qui est confirmé par les données de la littérature qui mentionnent que la migration des additifs des matières plastiques est importante dans les milieux organiques simulants des aliments gras [95,15, 102, 103].

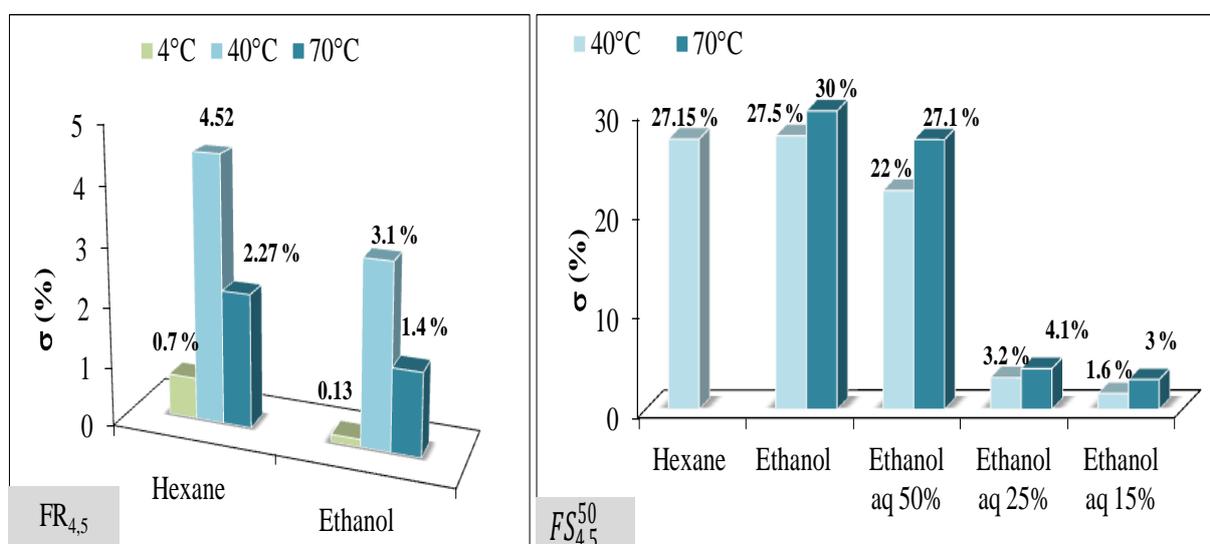


Figure III-14. Taux de variation de masse des films souples $FS_{4,5}^{50}$ et rigides $FR_{4,5}$ au contact de différents liquides simulateurs à 40 et 70°C.

Afin de mieux observer l'influence de la composition chimique du liquide simulateur, nous avons regroupé dans le tableau III.1 les taux de variation de masse pour quelques essais réalisés dans différents liquides à 40 et 70°C au contact des films souples et rigides. Aussi, nous avons constaté qu'à 40°C, les taux de perte de masse des films souples $FS_{4,5}^{50}$ au contact de l'éthanol aqueux à 15% sont 1,5 fois moins élevés qu'à 70°C, les valeurs passent de 1,6 à 3%. Dans l'éthanol aqueux à 25 et 50% et l'éthanol au contact des mêmes films $FS_{4,5}^{50}$, nous avons observé une différence entre les valeurs de l'ordre de 0,9 et 5,1 et 2,5 lorsque la température croit de 40° à 70°C, respectivement.

Dans l'hexane au contact des films rigides FR_{4,5}, les taux de perte de masse sont 2 fois plus élevés à 40° qu'à 70°C, les valeurs obtenues passent de 4,63 à 2,27 %. Cet écart serait associé à un effet de masquage dû à la présence d'une fraction d'hexane ayant fortement diffusé dans les films à 70°C qu'à 40°C et que, les conditions de séchage des films n'ont pas permis son élimination totale après les essais de migration.

Tableau III.1. Comparaison des taux de variation de masse obtenus à 40° C et 70°C avec les films rigides FR₅ et souples FS₅⁵⁰ au contact de quelques milieux liquides simulateurs étudiés.

Milieux simulateurs	Formulations	% de perte de masse (essais à 70°C)	% de perte de masse (essais à 40°C)
Ethanol 15%	FR ₅	0,69	--
	FS _{4,5} ⁵⁰	3,0	1,6
Ethanol 25%	FS _{4,5} ⁵⁰	4,1	3,2
Ethanol 50%	FS _{4,5} ⁵⁰	27,1	22,0
Ethanol	FR _{4,5}	1,4	3,1
	FS _{4,5} ³⁰	9,6	-
	FS _{4,5} ⁴⁰	17,0	-
	FS _{4,5} ⁵⁰	30,0	27,5
hexane	FR _{0,75}	-	-
	FR _{1,5}	-	3,74
	FR _{2,5}	-	4,00
	FR _{3,5}	-	4,46
	FR _{4,5}	2,27	4,63
	FS _{0,75} ⁵⁰	-	22,6
	FS _{1,5} ⁵⁰	-	23,06
	FS _{2,5} ⁵⁰	-	24,5
	FS _{3,5} ⁵⁰	-	25,91
	FS _{4,5} ⁵⁰	-	27,15

III.3.1.1.3. Influence de la concentration de l'additif dans les formulations souples et rigides

La perte de masse est synonyme d'un relargage des additifs dans les milieux liquides au contact des films. Théoriquement, plus la masse de l'additif est importante, plus grand sera le transfert de matière dans un volume de liquide bien défini. Toutefois, cette diffusion n'est pas infinie, elle est gérée par un gradient de concentration qui sous entend qu'un équilibre devrait être atteint selon les lois de la diffusion [70,73]. La figure III-15 (a,b,c) illustre l'influence de la concentration de l'additif sur la perte de masse. Les résultats obtenus montrent que la perte de masse augmente avec la concentration des additifs dans les films et cela aussi bien à 40°C qu'à 70°C et qu'il s'agisse de films souples ou rigides.

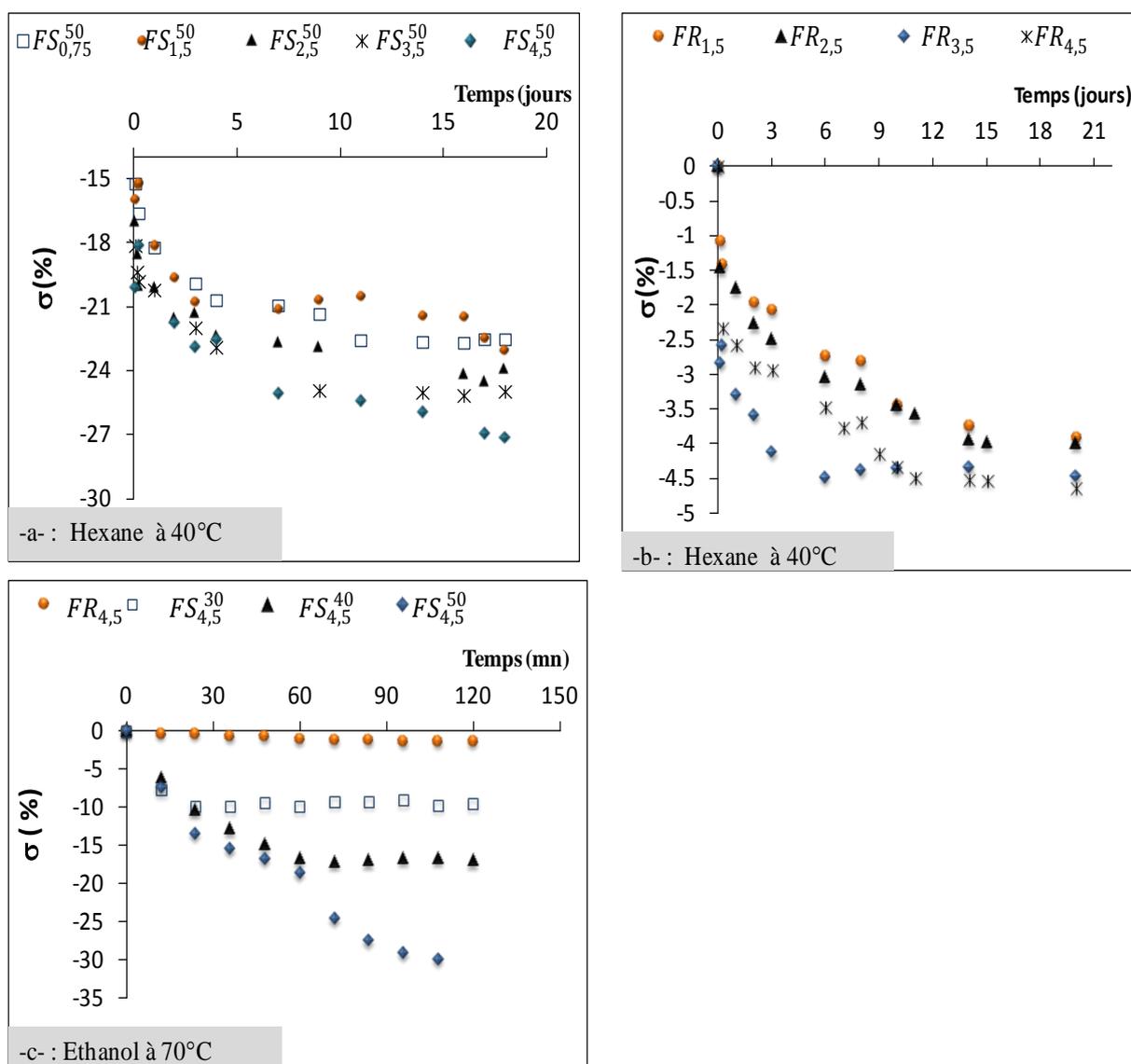


Figure III-15. Evolution de la perte de masse des films souples $FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$ et $FS_{4,5}^{50}$ et rigides ($FR_{1,5}$, $FR_{2,5}$, $FR_{3,5}$; $FR_{4,5}$) dans l'hexane (-a-, -b-) et l'éthanol(-c-).

Par ailleurs, on a noté que la présence du plastifiant accentue la perte de masse. A titre d'exemple, à 40°C le % obtenu dans l'hexane au contact des films souples $FS_{4,5}^{50}$ est de 27% à la fin des essais, il est 7 fois plus élevé que celui relevé dans le cas des films rigides $FR_{4,5}$ qui est de 3,91% (figure III-15-b, c).

Afin de mieux visualiser l'influence de la concentration des additifs sur le taux de migration, nous avons représenté graphiquement les valeurs de σ (%) obtenues à l'équilibre en fonction de la concentration de chaque additif utilisé. Ainsi à 40°C, dans l'hexane au contact des films souples FS_x^{50} (50% DBP ; x % d'IRGASTAB MOK 17) et des films rigides FR_x l'évolution de σ (%) semblerait être linéaire (figure III-16-a,b). Dans l'éthanol à 70°C au contact des films souples FS_x^{50} la variation σ (%) serait exponentielle (figure III-16-c).

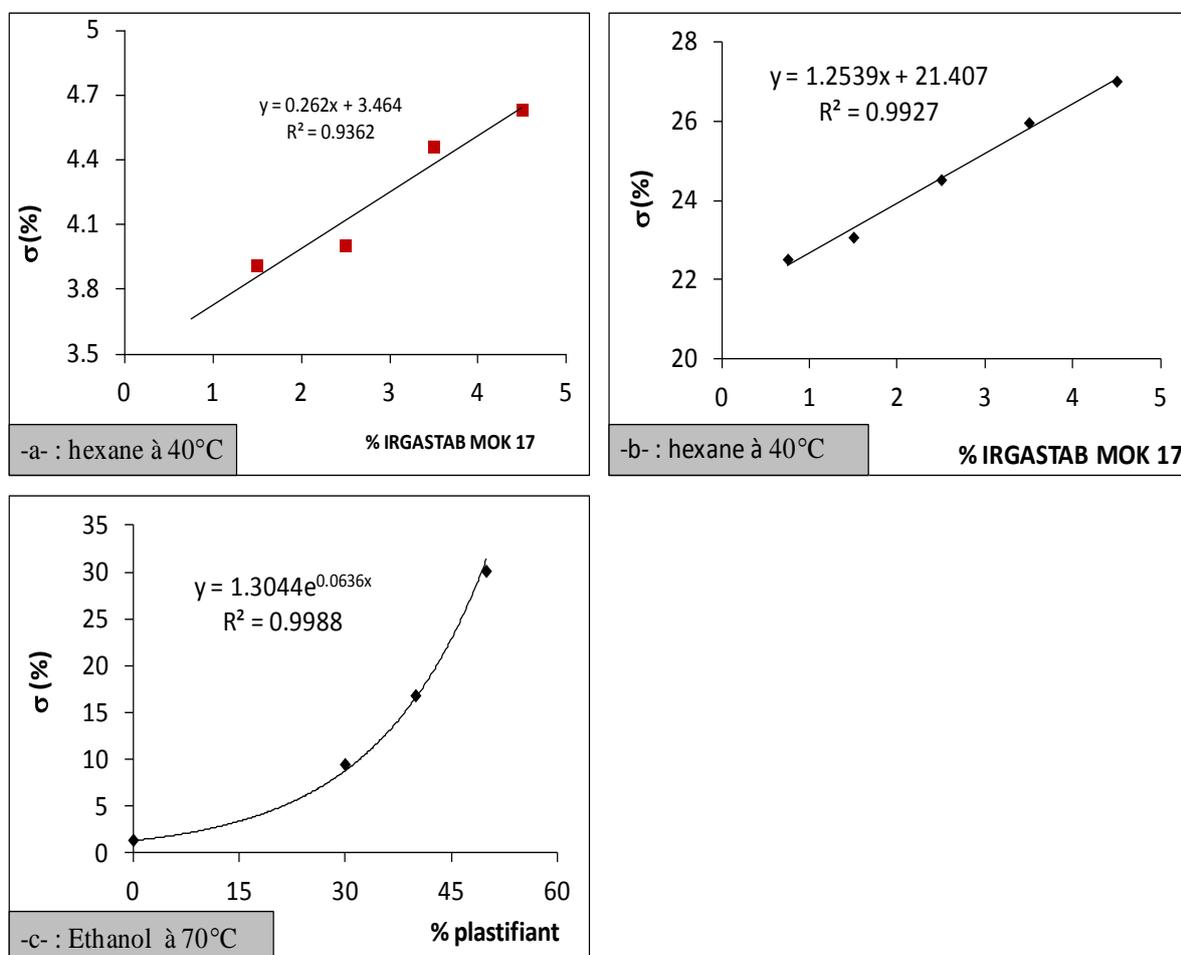


Figure III-16. % perte de masse en fonction de la concentration des additifs.
 -a- : FR_x (0% DBP; x %); -b-: FS_x^{50} (50% DBP, x%); -c-: $FS_{4,5}^y$ (y % DBP; 4,5%)

III.4. Etude de la migration globale par la spectroscopie IRTF appliquée aux films souples

Les deux additifs possèdent en commun la fonction carbonyle dont les maxima d'absorption sont 1710 cm^{-1} et 1732 cm^{-1} pour le stabilisant thermique et 1745 cm^{-1} pour le plastifiant. De ce fait, et comme le montre la figure III-17, les spectres IRTF des films correspondant aux formulations $\text{FS}_{4,5}^{30}$, $\text{FS}_{4,5}^{40}$, $\text{FS}_{4,5}^{50}$ et $\text{FR}_{4,5}$ présentent dans la zone d'absorption des carbonyles une bande large due au chevauchement des bandes caractéristiques des deux additifs.

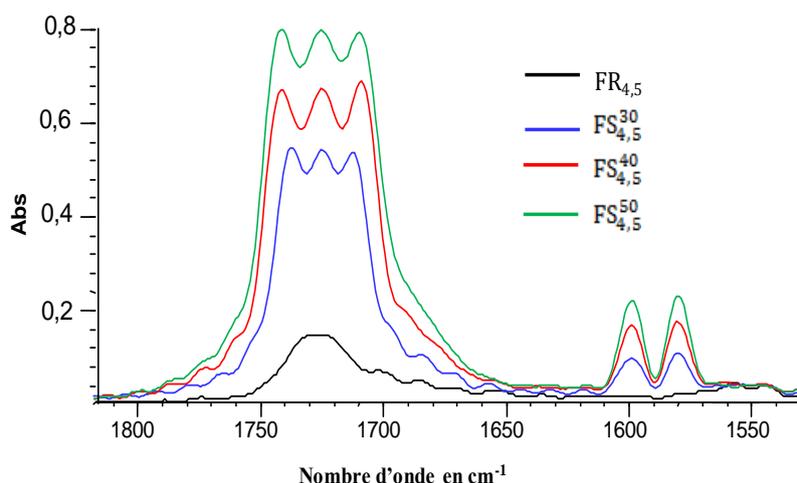


Figure III-17. Spectres IRTF des films rigides ($\text{FR}_{4,5}$) et souples ($\text{FS}_{4,5}^{30}$, $\text{FS}_{4,5}^{40}$, $\text{FS}_{4,5}^{50}$) avant les essais de migration.

Au contact des liquides simulateurs et aux températures considérées, nous avons noté des modifications spectrales dans la zone des carbonyles qui se traduisent par la diminution de l'intensité et de l'aire des bandes d'absorption. A titre d'exemple, ces dernières sont illustrées par la figure III-18-(a, b, c, d, e, f) dans le cas des essais de migration avec les différents milieux simulateurs considérés, réalisés à 40°C .

Les spectres IRTF des films $\text{FS}_{4,5}^{50}$ enregistrés avant et après les essais de migration montrent une diminution de l'absorbance de la bande des carbonyles. Après une migration de deux jours dans l'éthanol et l'hexane, la bande en question présentant initialement trois maxima régresse et devient une bande à maximum unique (figure III-18-a, f). Dans le cas de l'éthanol aqueux (50%), elle devient une bande à deux maxima (figures III-18-b). Par contre

dans l'éthanol aqueux (25% et 15%), on observe uniquement une diminution de l'aire de la bande d'absorption des carbonyles (figures III-18-c, d).

Ces observations sont attribuées à l'affinité des deux additifs vis-à-vis des solvants organiques simulants des aliments riches en matières grasses. Les mêmes constatations sont notées dans le cas des essais réalisés à 70°C dans l'éthanol pur et aqueux (96% ; 50 % ; 25 % ; 15 %).

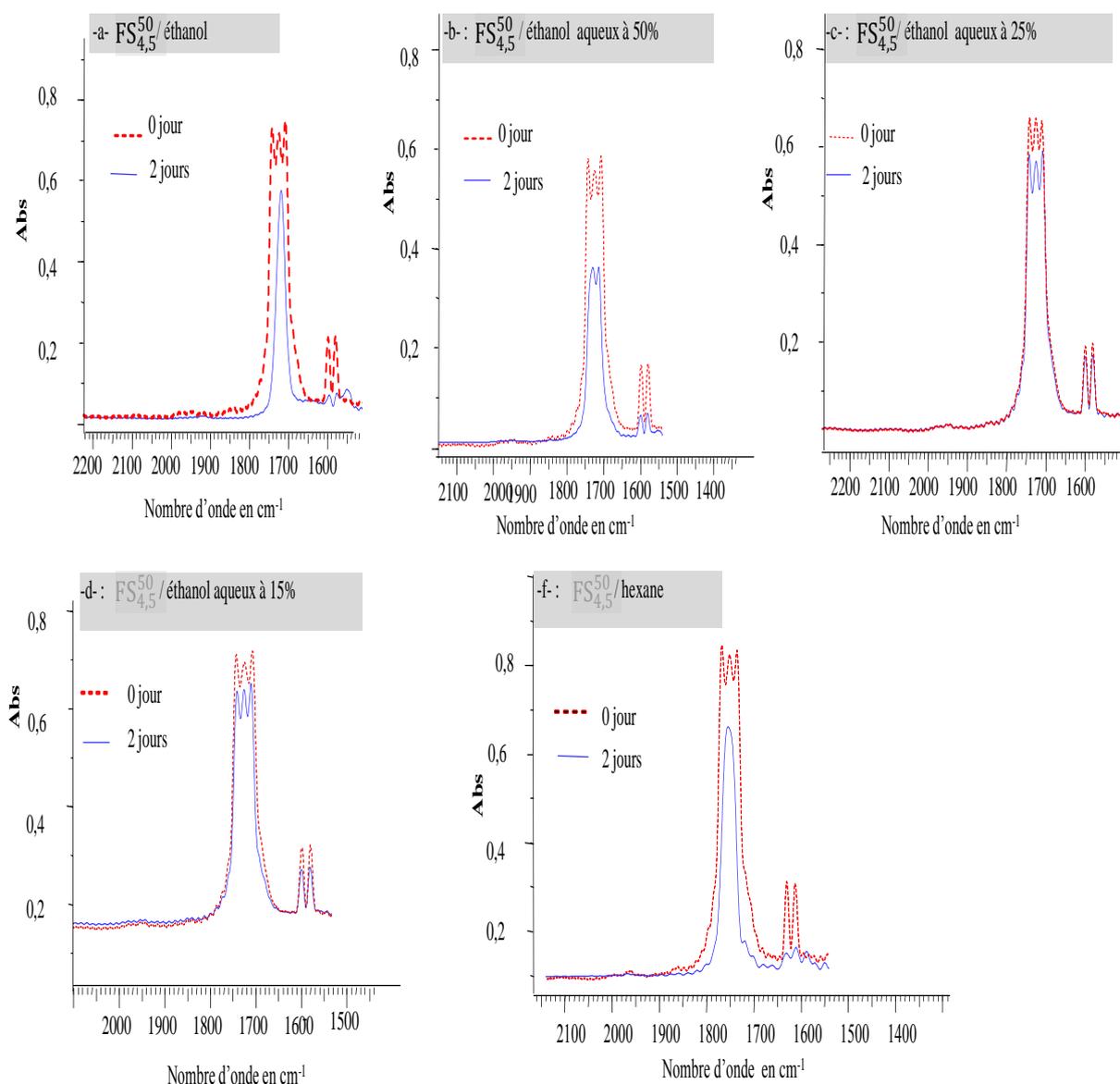


Figure III-18. Modifications spectrales de la bande carbonyle des films souples $FS_{4,5}^{50}$ avant et après deux jours au contact des liquides simulateurs à 40°C.

La migration globale a été estimée par l'intégration de l'aire de la zone carbonyle entre [1680-1800] cm^{-1} que l'on désignera par la bande à 1740 cm^{-1} et cela avant et après les essais de migration. Aussi, les % de régression de l'aire en question traduisent les taux χ (%) de relargage des deux additifs en même temps.

Les valeurs de la migration globale M_g et M'_g déterminées respectivement par la spectroscopie IRTF et la gravimétrie sont exprimées par les équations III-1 et III-2; les valeurs obtenues sont, par la suite, comparées et représentées graphiquement.

$$M_g = \chi(\%) \times M \quad \text{(III-1)}$$

$$M'_g = m_i - m_f \quad \text{(III-2)}$$

Où, M_g : migration globale en (g)

M : $m_{IRGASTAB\ 17\ MOK} + m_{DBP}$

m_i et m_f sont les masses du film avant et après l'essai de migration, respectivement,

a-Essais de migration à 40°C

Les résultats obtenus à 40°C dans l'éthanol aqueux à 50 % montrent que la gravimétrie donne des valeurs en moyenne trois fois plus élevées que celles déterminées par la spectroscopie IRTF à 1740 cm^{-1} (figure III-19-a). Cet écart serait associé à la fraction résiduelle d'eau présente par diffusion dans les films mal séchés, et que la spectroscopie IRTF n'identifie pas. De ce fait, un gonflement des films conduit à l'augmentation des absorbances et masquerait la réelle perte des additifs, Dans l'éthanol non aqueux les valeurs semblent se rejoindre à partir du sixième jour (figure 19-b).

Quant à l'hexane, les données gravimétriques M'_g n'ont pas la même allure graphique que celles obtenues par la spectroscopie IRTF, c'est certainement la présence également de l'hexane dans les films non éliminé par séchage et que nous n'avons pas identifié par la spectroscopie IRTF qui fait que la perte de masse semble demeurer constante.

Néanmoins, nous avons observé une discrète convergence à la fin de l'essai (figure 19-c). Par ailleurs, nous avons relevé les plus faibles valeurs spectroscopiques dans l'éthanol aqueux à 50%. D'un autre côté, nous avons essayé de voir si la spectroscopie IRTF pouvait

mettre en évidence l'influence de la concentration du stabilisant thermique sur la migration globale estimée à 1740 cm^{-1} en observant les spectres des films.

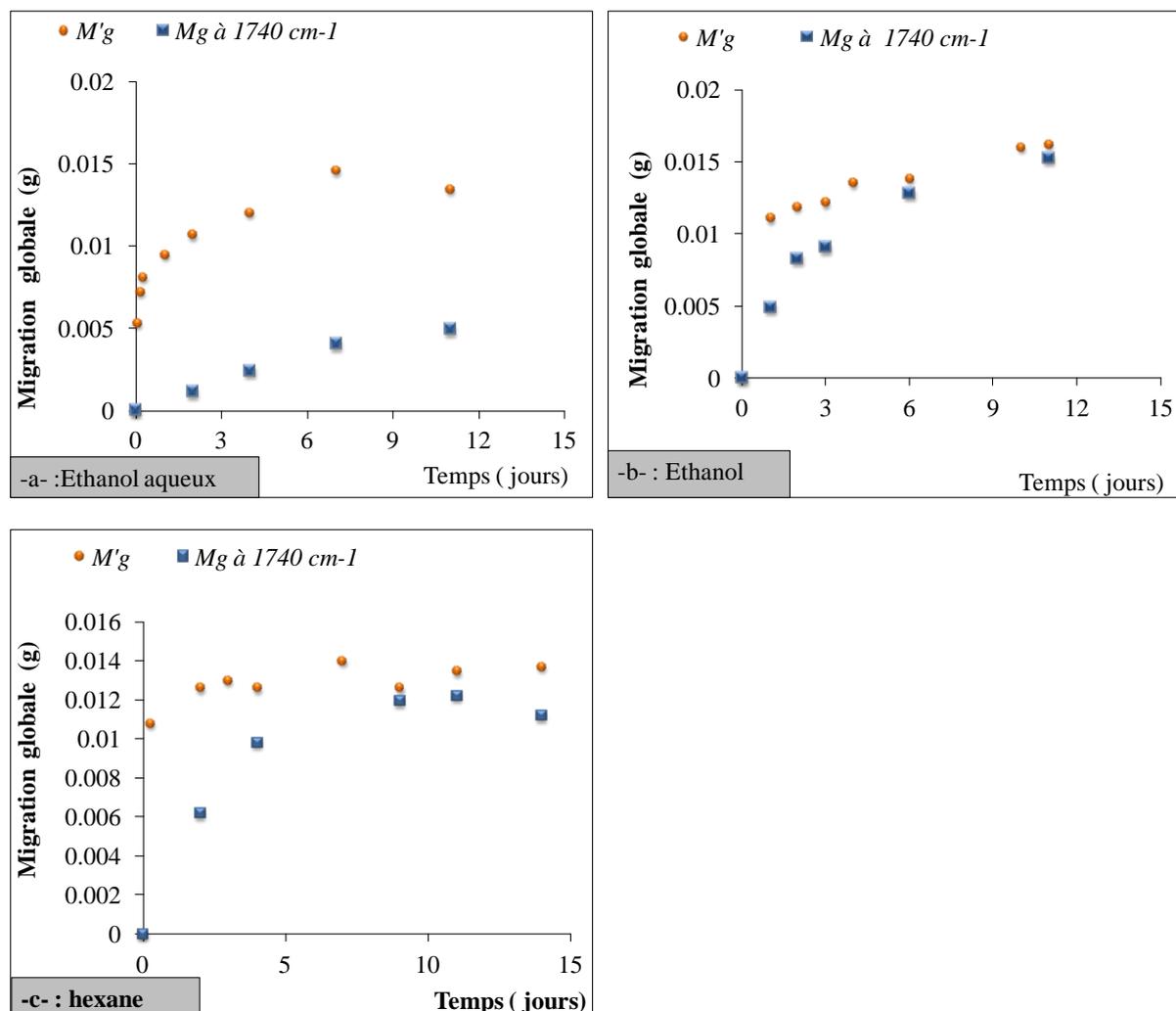


Figure III- 19. Evolution de la migration globale dans l'éthanol, l'hexane et l'éthanol aqueux à 50% au contact des films $FS_{4,5}^{50}$ à 40°C .

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III- 20 et les valeurs de la migration globale observées à la fin des essais réalisés dans l'hexane au contact des films souples FS_x^{50} avec [$x = 0,75; 1,5; 2,5; 3,5$ et $4,5$ %) sont regroupées dans le tableau III-2. Nous avons remarqué que les valeurs des taux de migration globale passent de 48,23 à 63,15 % lorsque la concentration de l'IRGASTAB 17 MOK croit de 0,75 à 4,5 % dans les films. Cependant, les taux de migration globale correspondant aux films $FS_{0,75}^{50}$, $FS_{1,5}^{50}$ sont très proches, ils convergent vers une valeur moyenne de l'ordre de 48,5%. Dans le cas des films $FS_{3,5}^{50}$, $FS_{4,5}^{50}$ les taux de migration globale oscillent vers une valeur moyenne de 63,13 % .

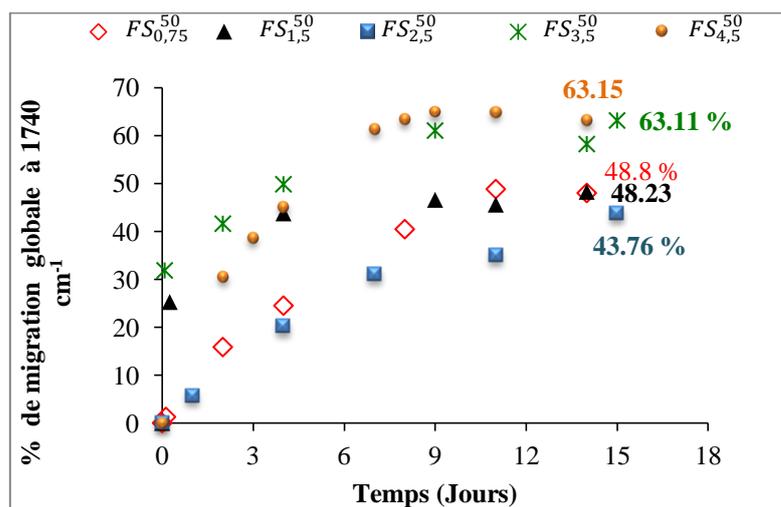


Figure III- 20. Evolution des taux de migration globale dans l'hexane au contact des films FS_x^{50} à 40°C.

Dans le cas des films $FS_{2,5}^{50}$, nous avons noté la plus petite valeur par rapport à l'ensemble. Cette anomalie serait également liée à la présence d'une quantité d'hexane non éliminé par séchage des films après les essais de migration.

Tableau III-2 .Taux de migration globale (%) dans l'hexane à 40°C en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

Formulations	$FS_{0,75}^{50}$	$FS_{1,5}^{50}$	$FS_{2,5}^{50}$	$FS_{3,5}^{50}$	$FS_{4,5}^{50}$
%	48,23	48,8	43,76	63,11	63,15

b- Essais de migration à 70°C

Quant aux résultats des essais réalisés à 70°C, nous avons noté une meilleure convergence des résultats pour les trois cas illustrés par la figure III-21 (a,b,c,d). Cependant, nous avons souligné une anomalie dans le cas des films $FS_{4,5}^{30}$ au contact de l'éthanol (figure III-21-d), elle est due à la présence d'une quantité d'éthanol dans les films comme le montre la figure III- 22.

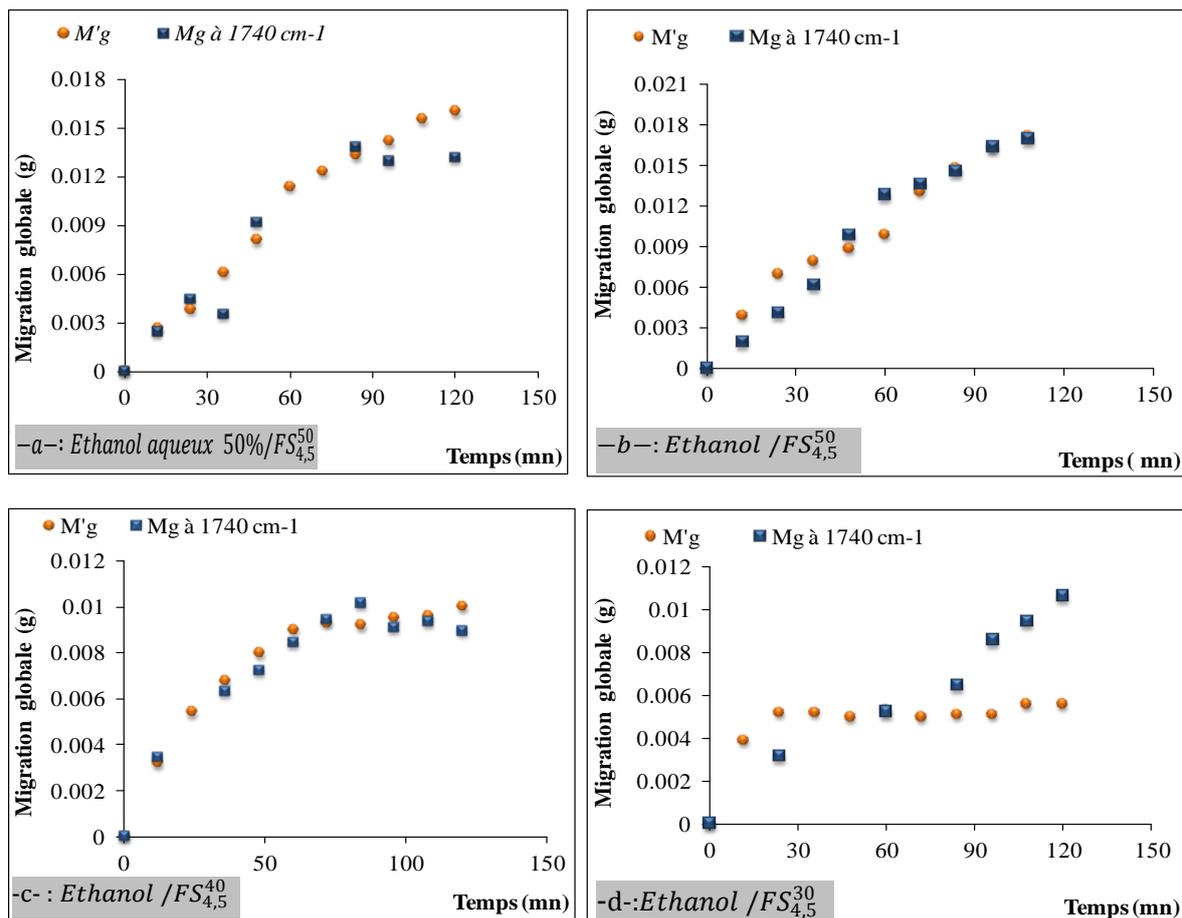


Figure III-21. Evolution de la migration globale dans l'éthanol et l'éthanol aqueux au contact des films $FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$ et $FS_{4,5}^{50}$ à 70°C par gravimétrie et l'IRTF.

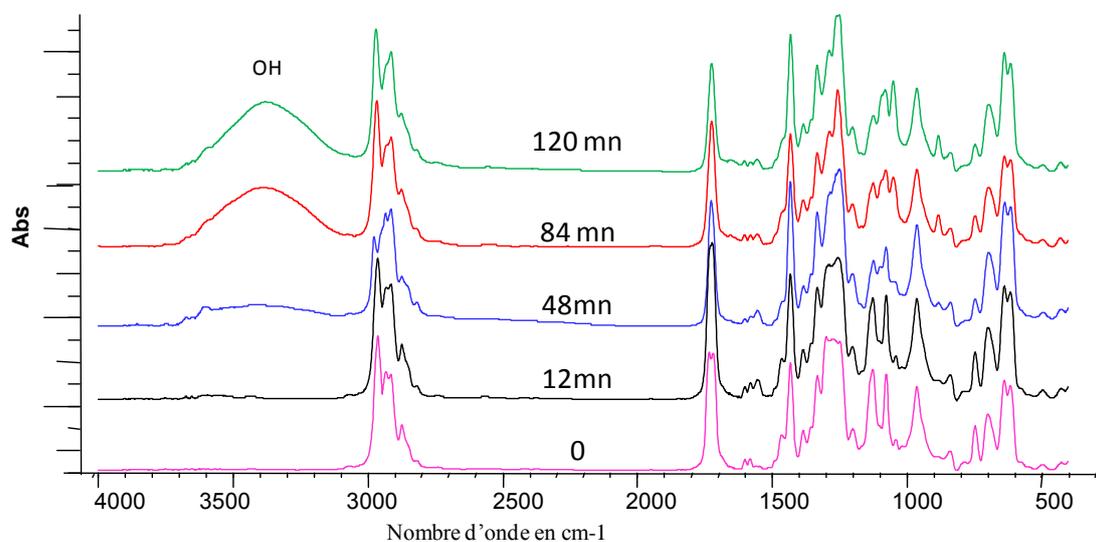


Figure III- 22. Spectres IRTF des films $FS_{4,5}^{30}$ au contact de l'éthanol à 70°C pendant différents temps en minutes (mn).

Nous tenons à rappeler que les films sont séchés, pesés puis analysés par la spectroscopie IRTF. Au cours de ces manipulations les films se cassent car ils perdent leur souplesse suite à la migration du plastifiant, des parties sont alors irrécupérables. Aussi, une nouvelle pesée serait inefficace, la réelle perte de masse (ou la migration) calculée serait masquée; c'est la raison pour laquelle nous avons fait appel à d'autres techniques analytiques pour estimer la migration spécifique de chaque additif et de comparer par la suite les migrations globales déterminées par les différentes méthodes adoptées.

III.5. Étude de la migration spécifique des additifs des films en PVC au contact des milieux liquides considérés

III.5.1. Migration du stabilisant thermique

La migration du stabilisant thermique dans les liquides simulateurs au contact des films rigides a été étudiée par les spectroscopies IRTF et dans le visible à 490 nm. Dans le premier cas, c'est l'évolution de la bande carbonyle à 1730 cm^{-1} et 1555 cm^{-1} qui a été étudiée. Nous tenons à signaler qu'avec les films souples l'étude n'a pas été possible par la spectroscopie IRTF car la bande des carbonyles représente la migration globale, la bande caractéristique 1555 cm^{-1} n'est pas visible dans les spectres, même avec la formulation la plus concentrée en IRGASTAB 17 MOK.

III.5.1.1. Migration du stabilisant thermique par la spectroscopie IRTF appliquée aux films rigides FR_{4,5}

i. Influence de la température et de la nature du liquide simulateur

Les taux de migration spécifique φ (%) sont déterminés à partir du rapport des aires A et A' des bandes 1730 et 1435 cm^{-1} obtenues respectivement à $t_0=0$ (avant les essais) et après un temps de séjour t_i du film dans le milieu simulateur. Le calcul des taux de migration spécifique φ (%) fait appel aux équations III-3, III- 4 et III-5:

$$\varphi(\%) = 100 - \left(\frac{R_i}{R_0} \times 100 \right) \quad (\text{III} - 3)$$

$$\text{à } t_0 = 0, \quad R_0 = \frac{A_{1730}}{A_{1435}} \quad (\text{III} - 4)$$

$$\text{à } t_i \neq 0, \quad R_i = \frac{A'_{1730}}{A'_{1435}} \quad (\text{III} - 5)$$

Conformément aux données de la littérature [12, 13, 15-18, 23, 136, 137], la migration ou la diffusion d'une espèce dans un milieu liquide est liée à la nature et la température de celui-ci. Comme l'illustre la figure III-23, les % de migration les plus élevés sont obtenus à 70°C.

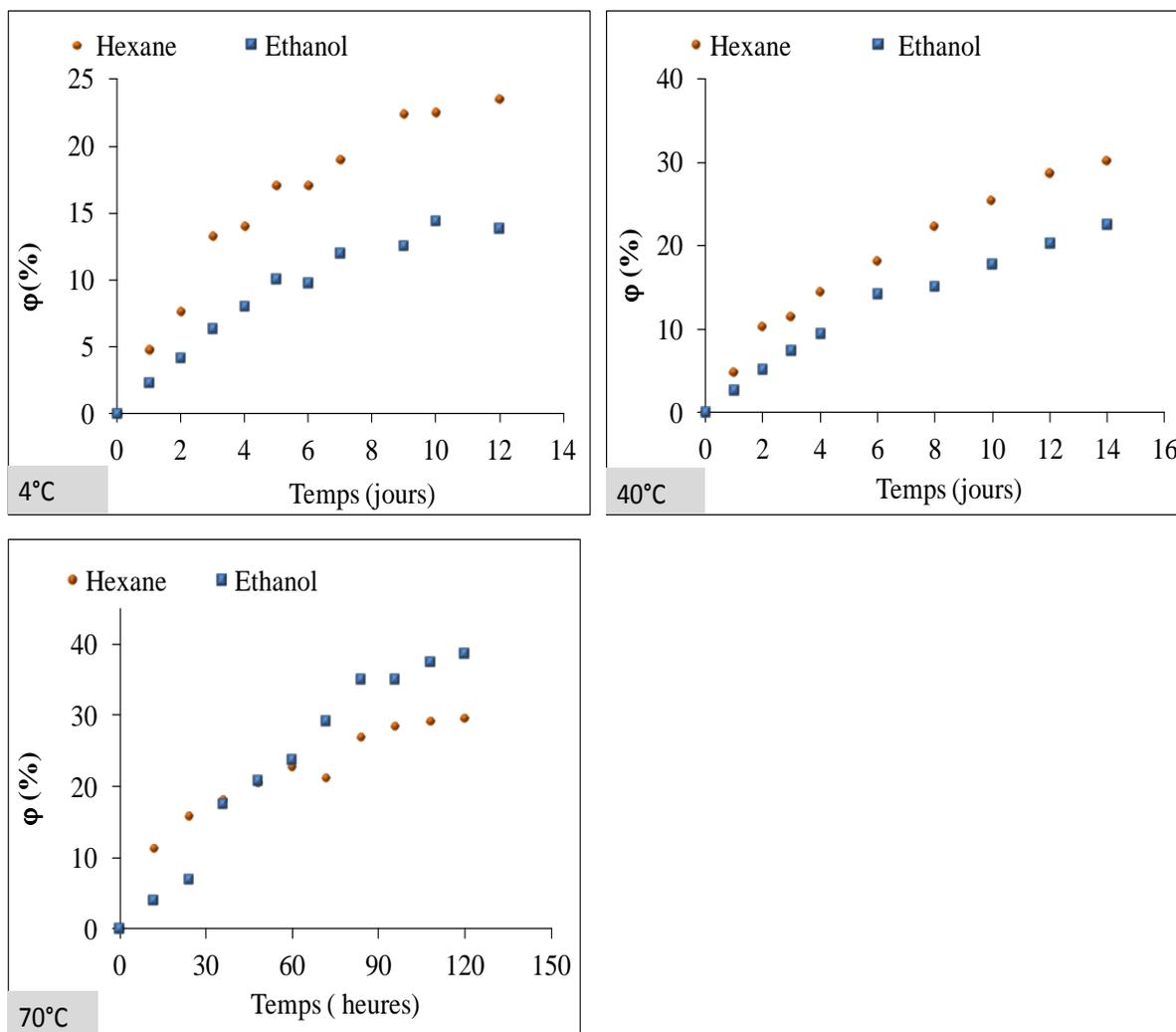


Figure III- 23. Taux de migration ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films FR_{4,5} au contact de l'éthanol et de l'hexane basée sur la bande 1730 cm⁻¹.

Nous tenons à signaler que la migration a lieu dans les deux sens (les liquides vers les films plastiques et les additifs des films vers les liquides), elle est gouvernée par un gradient de concentration et influencée par les mêmes paramètres, notamment la température [3,12, 13, 15-18, 23, 116]. Les valeurs des taux de migration spécifique ϕ (%) de l'IRGASTAB 17 MOK obtenus à l'équilibre dans l'hexane et l'éthanol sont regroupées dans le tableau III-3.

Nous remarquons que dans l'éthanol à 4°C la migration spécifique est 1,6 et 2 fois plus faible que celles obtenues à 40°C et 70°C, respectivement.

Tableau III-3 .Taux de migration spécifique ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'hexane et l'éthanol.

Températures	4°C	40°C	70°C
ϕ (%) Hexane	23,52	30,14	38,6
ϕ (%) Ethanol	13,77	22,41	29,43

Dans l'hexane, les taux de migration obtenus à 4°, 40° et 70°C sont de 23,52% , 30,14 % et 38,6 %, respectivement.

L'étude des spectres IRTF des films FR_{4,5} dans la zone d'absorbance entre [3000-4000] cm⁻¹ nous a permis d'observer le développement d'une nouvelle bande à 3400 cm⁻¹ (figure III-24). Elle est associée à la bande OH de l'éthanol ayant fortement migré dans les films à 40° qu'à 70°C. Cette constatation traduit beaucoup plus l'effet de la durée de contact que l'influence de la température sur la diffusion de l'éthanol.

Quant à la nature chimique du milieu, c'est dans l'hexane qu'on a obtenu les plus grands taux de migration à 4 et 40°C, ce qui était prévisible car nous avons remarqué que l'IRGASTAB 17 MOK est plus soluble dans l'hexane que dans l'éthanol. En effet, nous avons pu dissoudre totalement 0,1mg d'IRGASTAB MOK 17 dans 10 ml d'hexane, alors que dans l'éthanol, nous avons eu une solubilisation partielle qui se traduit par l'apparition de deux phases et cela avec les mêmes proportions que celles utilisées dans l'hexane.

Par ailleurs, à 70°C, nous avons observé des taux plus faibles dans l'hexane que dans l'éthanol. Ceci serait dû à la présence d'une quantité résiduelle d'hexane dans les films séchés après les essais de migration.

Il est important de signaler qu'il est difficile de contrôler l'élimination des traces d'hexane à partir des films plastiques vu que ce dernier ne présente que de bandes CH-CH communes avec le PVC. Par contre, avec l'éthanol c'est la disparition de la bande OH entre [3220; 3600] cm⁻¹ qui indiquerait son évaporation totale.

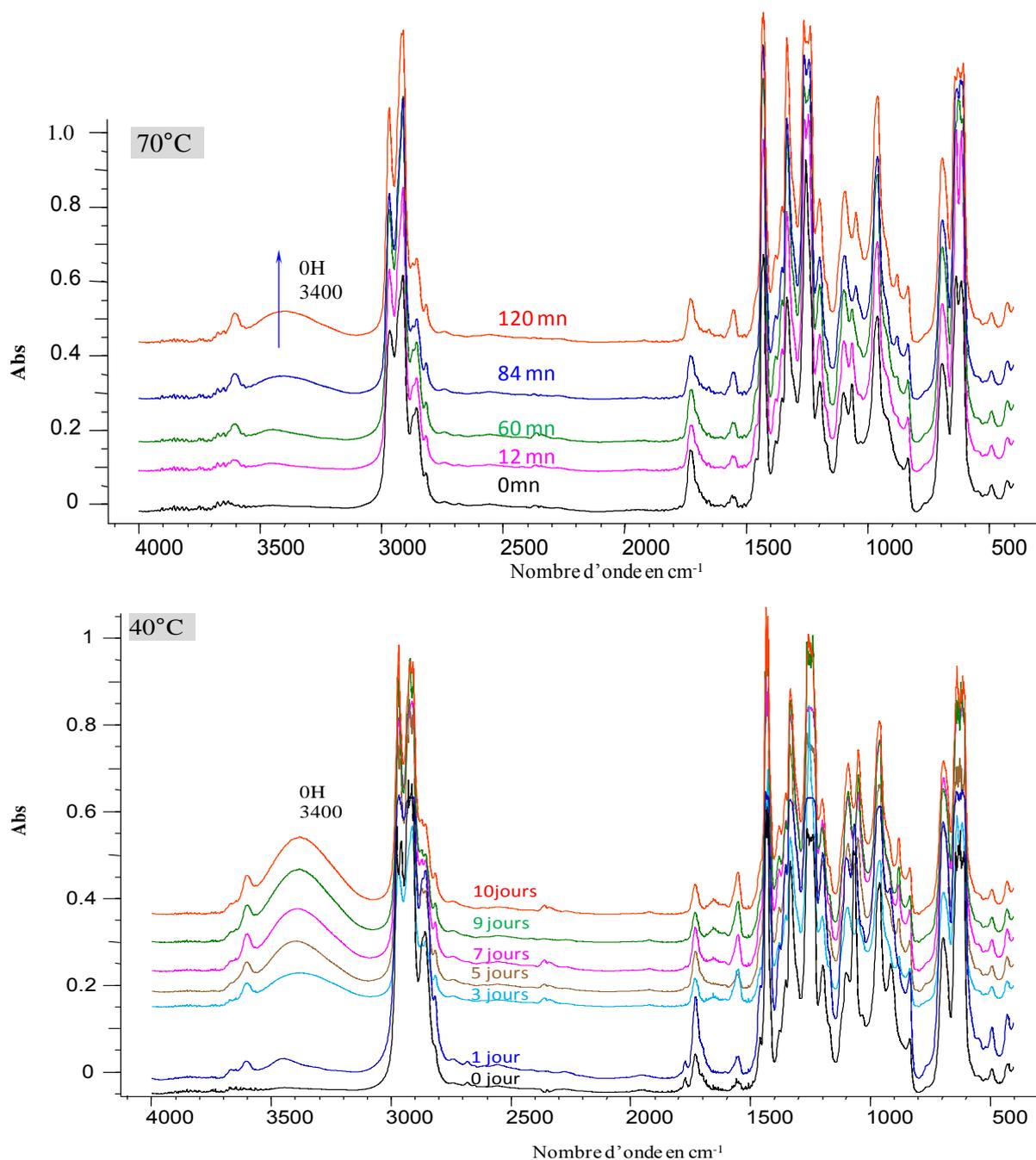


Figure III-24. Spectres IRTF des films FR_{4,5} au contact de l'éthanol à 40 et 70°C enregistrés à différents temps.

Rappelons que la présence des simulants liquides dans les films tend à modifier leur aspect physique (épaississement des films). Selon la littérature, la deuxième loi de Fick n'est plus valable lorsque le transfert de matière dans le polymère s'accompagne d'un changement de dimensions du solide [115,120]. Aussi, des fluctuations auraient été observées dans le cas des films FR_{1,5} et FR_{3,5} soumis à un court séchage dans l'étuve pendant 15 mn à 60 °C. La figure III-25 donne une idée sur l'évolution des taux de migration présentant des anomalies.

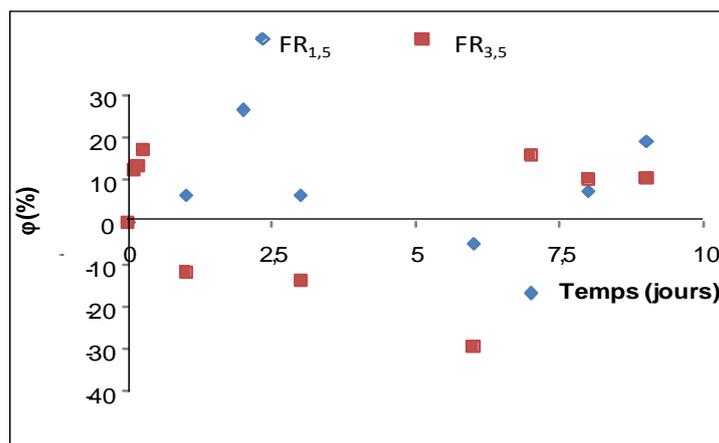


Figure III-25. Evolution des taux de migration ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'hexane à 40°C au contact des films FR_{1,5}% et FR_{3,5}% soumis à un court séchage.

ii. Influence de la concentration en stabilisant thermique des films rigides FR_x% dans l'hexane à 40°C

Des essais de migration ont été réalisés à 40°C dans l'hexane au contact des films rigides FR_x% contenant différentes concentrations ($x = 0,75\%$; 2,5 % et 4,5 %) d'IRGASTAB 17 MOK. Comme il a été mentionné précédemment, plus la concentration de l'additif augmente, plus grand serait le gradient de concentration dans les simulants liquides, par voie de conséquence plus importante serait la diffusion. Comme le présente la figure III-26 les films FR_{4,5}% conduisent à la migration relative la plus élevée [23, 95-104]. A titre d'exemple, 3,89; 4,85 et 14,44 % de l'IRGASTAB MOK 17 migrent dans l'hexane à 40°C au contact des films FR_{0,75} FR_{2,5} et FR_{4,5}, respectivement.

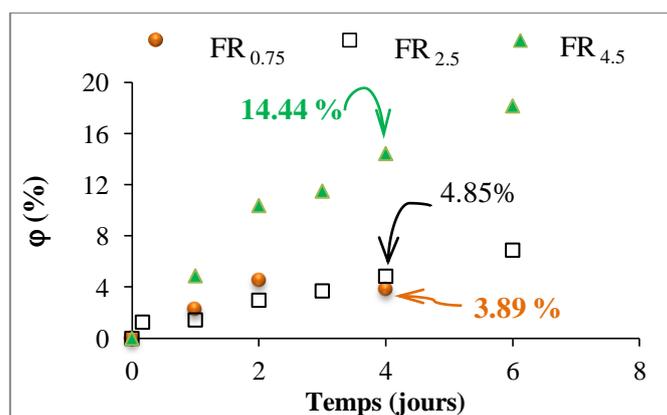


Figure III-26. % de migration de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films FR_x%

au contact de l'hexane déterminés par la spectroscopie IRTF à 1730 cm^{-1} à 40°C .

III. 5.1.2. Migration du stabilisant thermique par spectroscopie dans le visible à 490 nm

La migration spécifique du stabilisant thermique IRGASTAB MOK 17 a été étudiée pour l'ensemble des échantillons liquides des essais réalisés à 40°C et à 70°C au contact des films souples et rigides.

i. Influence de la concentration de l'additif sur la migration et la présence du plastifiant

☒ Cas des essais dans l'hexane à 40°C

Comme le montre la figure III-27, à titre d'exemple, les taux de migration obtenus augmentent avec la concentration de l'IRGASTAB MOK 17 dans les films rigides et souples. Parallèlement, la présence du plastifiant à 50% dans les films souples accélère la migration. Aussi, dans l'hexane à 40°C au contact des films souples $\text{FS}_{4,5}^{50}$, on a noté des taux en moyenne 2,25 fois plus élevés par rapport aux films rigides $\text{FR}_{4,5}$.

Pour les concentrations de stabilisant thermique comprises entre [1,5-3,5] %, les films souples conduisent à un taux de diffusion $\varphi(\%)$ en moyenne 4 fois plus grand que celui des films rigides. Les taux en question obtenus à l'équilibre pour chaque formulation sont regroupés dans le tableau III.4 et illustrés par la figure III-28. Une allure respectivement linéaire et parabolique est obtenue pour les films rigides et souples.

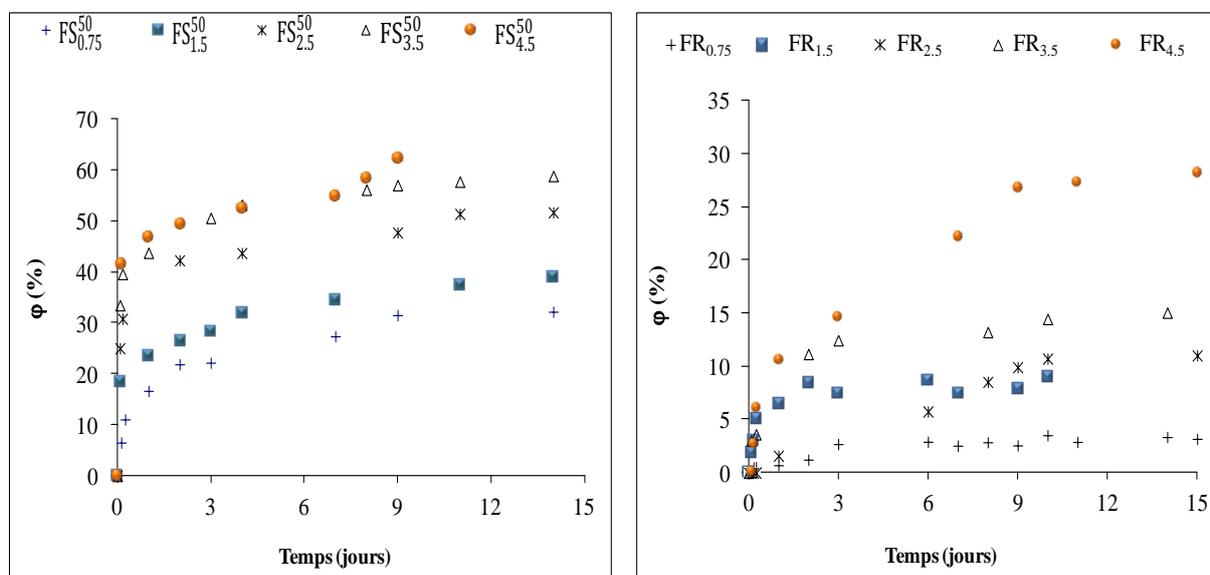


Figure III-27. Influence de la concentration initiale de l'IRGASTAB MOK 17 sur sa cinétique de migration dans l'hexane au contact des films rigides FR_x et souples FS_x⁵⁰ à 40°C.

Tableau III.4. Taux de migration φ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 à la fin des essais dans l'hexane au contact des films souples et rigides en fonctions de sa concentration dans les films C (%) à 40°C.

C(%)	φ(%)	
	FR _x	FS _x ⁵⁰
0,75	3,6	34,2
1,5	9,49	40,80
2,5	11,71	53,63
3,5	16,5	61,85
4,5	28,72	64,83

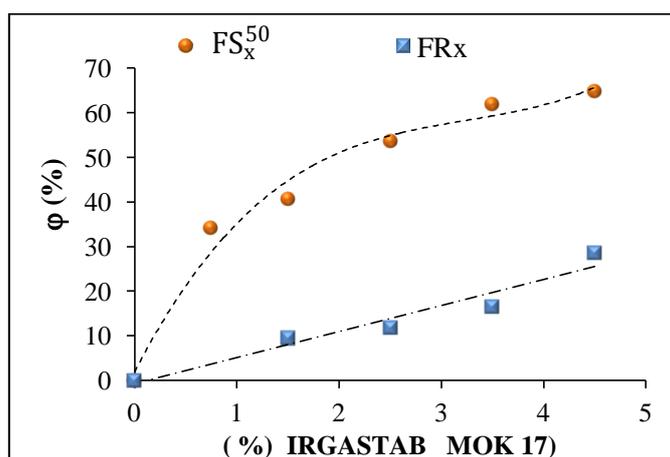


Figure III-28. Variation des taux de migration φ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 à la fin des essais dans l'hexane en fonction de sa concentration C (%) dans le cas des films rigides FR_x et souples FS_x⁵⁰ à 40°C.

☒ Cas des essais dans l'éthanol à 40 et 70 °C

Dans l'éthanol, nous avons fait varier la teneur en plastifiant et maintenu constant le % du stabilisant thermique dans les films. La représentation graphique des taux de migration obtenus à 40 et 70°C est illustrée par la figure III- 29 qui montre que la diffusion de l'additif la plus importante correspond aux films les plus souples (contenant 50% de plastifiant) [15-18, 23, 95, 97, 99, 102, 103].

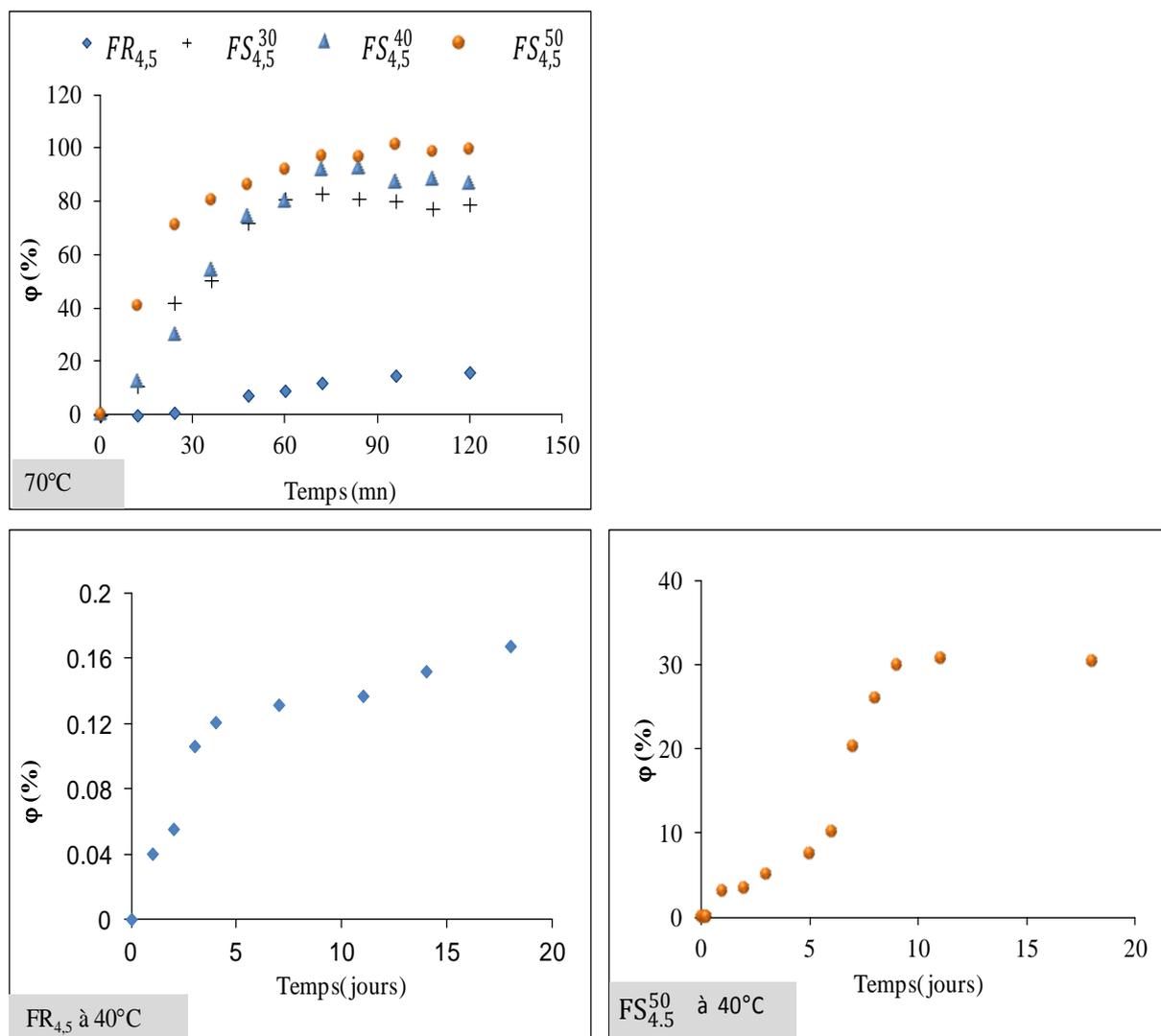


Figure III-29. Influence de la concentration du plastifiant sur la cinétique de migration de l'IRGASTB MOK 17 dans l'éthanol dans le cas des films rigides FR_{4,5} et souples FS_{4,5}^x à 40 et 70°C.

Pour mieux matérialiser l'influence du plastifiant sur le phénomène de migration de l'IRGASTAB MOK 17, nous avons regroupé et représenté graphiquement les valeurs des taux ϕ (%) obtenus à l'équilibre dans le tableau III-5 et cela en fonction de la concentration du plastifiant.

L'évolution des taux de migration obtenus à l'équilibre suit une allure parabolique à 70°C. Par ailleurs, l'effet de la température sur le phénomène de diffusion est assez marqué. Ainsi, les taux relevés passent de 0,17 à 16,12 % dans le cas des essais avec les films rigides et de 30,79 à 99,52%, dans le cas des films souples. Pour ce dernier cas les valeurs sont majorées de 3 fois; de ce fait toute la quantité a diffusé dans le simulant liquide au bout de 2 heures.

Tableau III.5. Taux ϕ (%) de migrations de l'IRGASTAB MOK 17 obtenus à l'équilibre dans l'éthanol dans le cas des films souples et rigides en fonction de la concentration C du plastifiant (%).

Formulations	ϕ (%)			
	FR _{4,5}	FS _{4,5} ^X		
% DBP	0	30	40	50
40°C	0,17	-	-	30,79
70°C	16,12	79,04	86,86	99,52

- Influence de la nature du milieu simulateur sur la migration du stabilisant thermique

L'un des paramètres qui gouverne le phénomène de diffusion serait la solubilité des additifs dans les liquides simulateurs [40]. La plupart des additifs des matières plastiques sont très peu ou pas soluble dans l'eau. Aussi, la fraction aqueuse dans le simulant gras gênerait la diffusion. Les figures III-30 et 31 confirment les données de la littérature dans le sens où les taux de migration les plus élevés obtenus à 40°C et 70°C correspondent aux simulants exempts d'eau (hexane et éthanol) [3,12, 13, 15-18, 23, 116].

Pour avoir une idée sur le mode d'évolution des taux de migration spécifique à l'équilibre (à la fin des essais) regroupés dans le tableau III-6 nous avons reporté graphiquement leur variation en fonction de la fraction alcool dans le simulant (figure III-32).

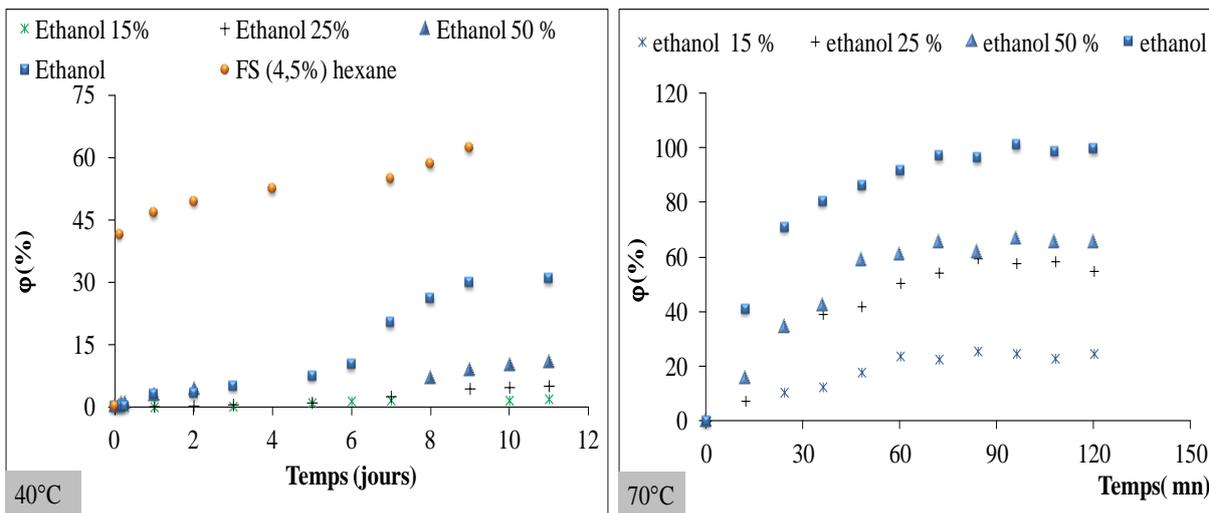


Figure III-30. Influence de la nature du milieu simulateur sur la cinétique de migration de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films souples $FS_{4,5}^{50}$.

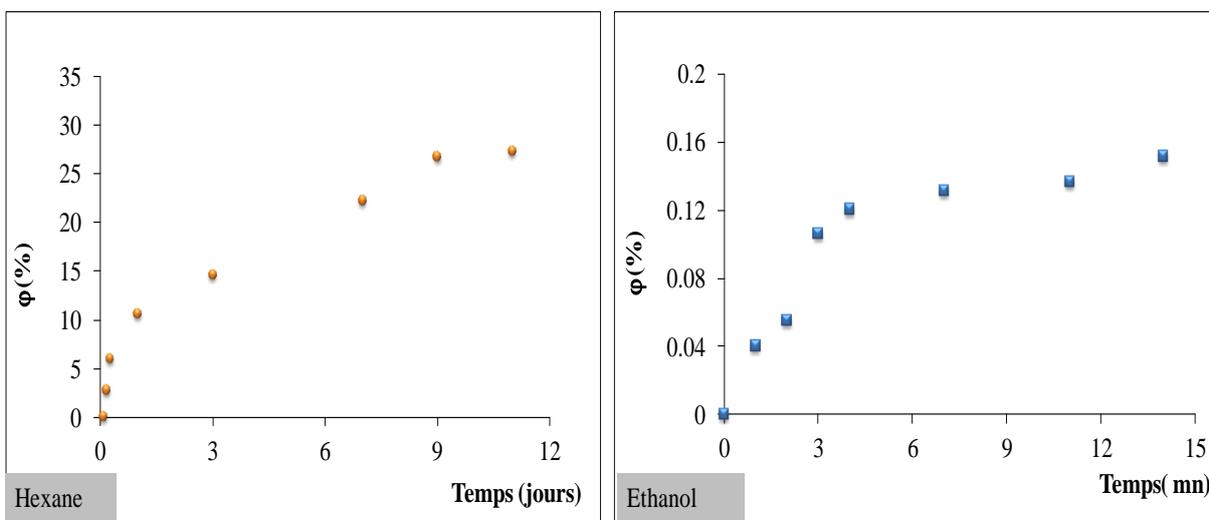


Figure III-31. Influence de la nature du milieu simulateur sur la cinétique de migration de l'IRGASTAB MOK 17 à partir des films souples $FR_{4,5}$ à 40°C.

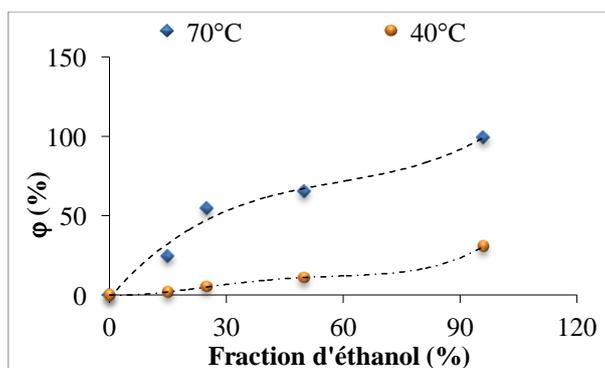


Figure III-32. Evolution des taux de migrations ϕ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 obtenus à l'équilibre dans les simulants liquides au contact des films souples $FS_{x4,5}^{50}$ en fonction de la fraction alcool.

Tableau III.6. Taux de migrations spécifique φ (%) de l'IRGASTAB MOK 17 obtenus à l'équilibre dans l'éthanol au contact des films souples FS_{x4,5}⁵⁰ correspondant à différentes fractions alcool.

	φ (%)				
Fraction d'éthanol	0	15	25	50	99,99
Fraction d'eau	0	85	75	50	0,01
70°C	0	24,71	55	65,56	99,52
40°C	0	1,95	5,1	11	30,78

III.5.2. Migration spécifique du plastifiant

La migration du plastifiant a été suivie dans :

- i. les liquides simulateurs par la CPG dans tous les milieux liquides considérés,
- ii. les films par la spectroscopie IRTF (avant et après) les essais de migration.

L'ensemble des résultats obtenus par la CPG et l'IRTF vont faire l'objet d'une étude comparative pour sélectionner la technique analytique qui serait la mieux adaptée.

III.5.2.1. Cinétique de migration du plastifiant dans les liquides simulateurs suivie par CPG

La migration du plastifiant a été suivie par la CPG dans les milieux simulateurs d'aliments utilisés en tenant compte de quelques paramètres physico-chimique (température, nature du milieu, concentration de l'additif dans les films). Les taux τ (%) de migration ont été calculés suivant l'équation III-6 :

$$\tau (\%) = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \quad (\text{III} - 6)$$

Où, m_t et m_0 représentent respectivement les masses du plastifiant ayant migré dans le liquide et initiale dans le film en PVC.

i. Influence de la concentration du plastifiant DBP

Les tests de migration ont été réalisés dans l'éthanol à 70°C au contact des films FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰ et FS_{4,5}⁵⁰ contenant respectivement 30 %, 40 % et 50 % de DBP. Les quantités de plastifiant ayant migré augmentent avec la concentration du plastifiant comme le montre la figure III-33. Aussi, 82,74 %, 94,57 % et 99,47 % du DBP ont été perdu dans le liquide à des films FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰, FS_{4,5}⁵⁰, respectivement.

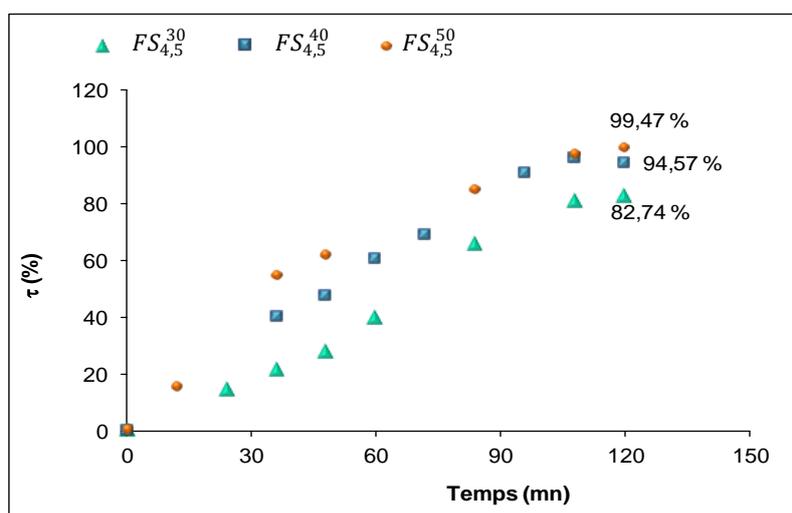


Figure III-33. Influence de la concentration du plastifiant DBP sur les taux de migration dans l'éthanol à 70°C pendant 2 heures estimés par CPG.

Ces résultats concordent avec les données de la littérature mentionnant que la migration augmente avec la quantité de plastifiant dans les films plastiques [16, 23, 97, 116]. En effet, plus le gradient de concentration est important, plus grand sera le transfert jusqu'à ce qu'il y ait un équilibre entre le simulant liquide et les films en PVC [3, 116].

ii. Influence de la nature du milieu simulateur et de la température

La migration du plastifiant a été étudiée dans l'ensemble des milieux liquides considérés au contact des films souples FS_{4,5}⁵⁰. Aussi, la figure III-34 illustre l'évolution des taux de transfert à 40 °C et 70°C. Les résultats obtenus montrent que, plus la teneur en eau augmente dans le simulant liquide, plus la migration du plastifiant est faible. A titre d'exemple, l'éthanol aqueux à 15 % présente un taux de migration 3 fois plus bas que celui de l'éthanol non aqueux dont les valeurs sont 30,35% et 99,47 % respectivement à 70°C.

Dans l'éthanol aqueux à 15 %, l'éthanol et l'hexane, nous avons noté des taux de diffusion de 15,63% ; 33,43 % et 77,48% respectivement à 40°C. Par ailleurs, nous avons remarqué que la température accélère la migration bien qu'à 70°C la durée de contact entre simulant / films soit courte et ce, conformément à la littérature [15-18, 23, 116]. En effet, le plastifiant est perdu à 99,47 % dans l'éthanol, alors que 33,43% de la quantité initiale présente dans les films FS_{4,5}⁵⁰ passent dans le même simulant à 40°C. Les taux de migration τ (%) correspondants à l'équilibre sont regroupés dans le tableau III.7.

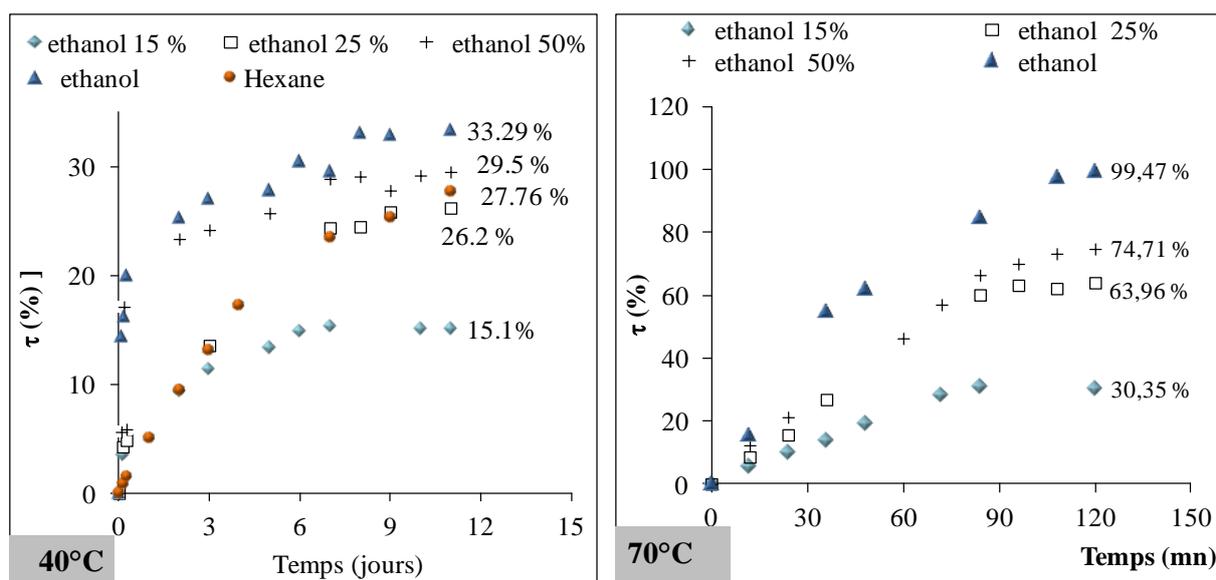


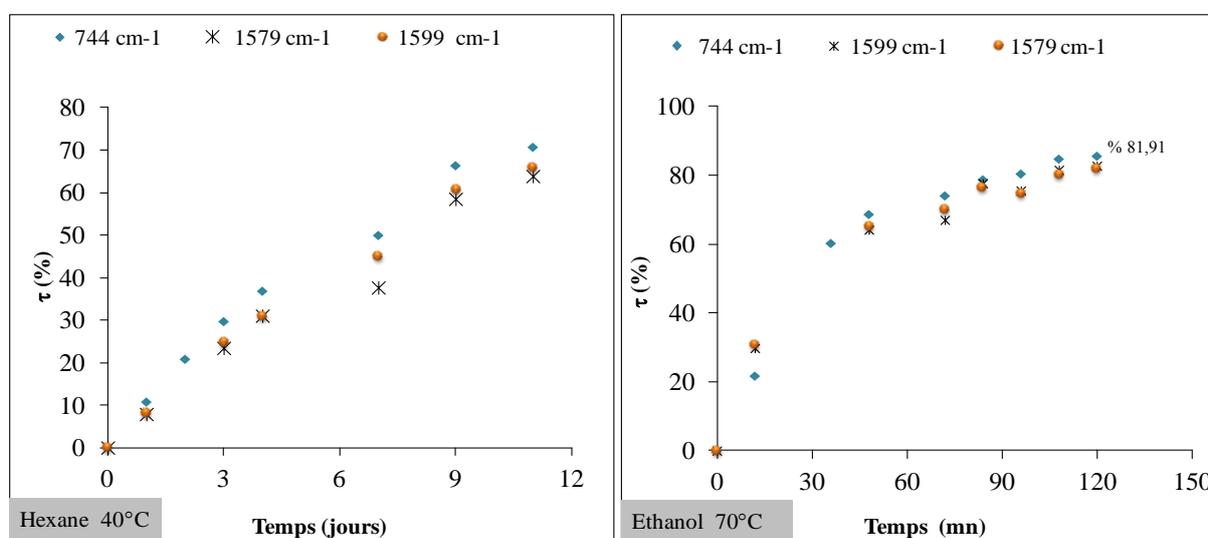
Figure III- 34 .Influence de la teneur en eau dans l'éthanol sur la migration spécifique du plastifiant DBP au contact des films FS_{4,5}⁵⁰ à 40 et 70°C estimée par la CPG.

Tableau III.7. Taux de migration τ (%) du plastifiant DBP atteints à l'équilibre au cours des essais avec les films FS_{4,5}⁵⁰ au contact de quelques simulants liquides estimés par la CPG.

Simulants liquides	$\tau_{40^\circ\text{C}}$ (%)	$\tau_{70^\circ\text{C}}$ (%)
Ethanol 15%	15,10	30,35
Ethanol 25%	26,18	63,96
Ethanol 50 %	29,5	74,71
Ethanol	33,29	99,47
Hexane	27,76	-

III.5.2.2. Cinétique de migration du plastifiant dans les liquides simulateurs suivie par spectroscopie IRTF

L'étude de la migration du plastifiant dans l'hexane (à 40°C), l'éthanol non aqueux et aqueux à 50% au contact des films FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰ et FS_{4,5}⁵⁰ (à 40 et 70°C) est basée sur la variation de l'aire des bandes caractéristiques à 744; 1579 et 1599 cm⁻¹, et cela dans les spectres des films des essais réalisés à 40 et 70°C. La représentation graphique de l'évolution de l'aire des bandes d'absorption en fonction de la durée de contact montre une superposition des trois courbes ($C_{744\text{ cm}^{-1}}$, $C_{1579\text{ cm}^{-1}}$ et $C_{1599\text{ cm}^{-1}}$) dans l'ensemble des essais étudiés. A titre d'exemple, la figure III-35 illustre les taux de migration spécifique du plastifiant obtenus dans l'éthanol à 70°C et l'hexane à 40°C au contact des films FS_{4,5}⁵⁰. Les autres cas sont donnés en annexe A3.



Figures III- 35. Evolution des taux de migration τ (%) du DBP mesurés par spectroscopie IRTF à 744; 1579 et 1599 cm⁻¹ dans l'hexane et l'éthanol au contact des films FS_{4,5}⁵⁰.

III.5.3. Etude comparative des taux de migration du plastifiant mesurés par spectroscopie IRTF appliquée aux films et par la CPG mesurés dans les simulants liquides

En tenant compte des résultats obtenus précédemment (§ III.5.2.2.), nous avons comparé les taux de migration du DBP estimés par la spectroscopie IRTF en sélectionnant la bande 1579 cm⁻¹ et par la CPG appliquée aux films et aux simulants liquides, respectivement.

III.5.3.1. Cas des essais réalisés à 70°C

La représentation graphique (figure III-36) des données spectroscopiques (IRTF) et chromatographiques (CPG) a permis de noter l'écart entre les taux τ_s (%) de migration. Aussi, la CPG donne les taux (%) les plus élevés par rapport à la spectroscopie IRTF particulièrement à la fin des essais, la différence pourrait être associée soit à :

–La forte diffusion du simulant liquide dans les films à 70°C dont l'élimination n'est pas totale. Ainsi, la fraction de solvant résiduelle dans les films augmenterait l'épaisseur des films et par conséquent les absorbances d'après la loi de Beer Lambert $A = \epsilon l C$ (où l représente l'épaisseur du film, C la concentration de l'espèce étudiée, ϵ le coefficient d'extinction molaire). Cet état de fait masquerait toute régression des intensités (ou aires) des bandes due à la diffusion des additifs ainsi que les taux réels de migration.

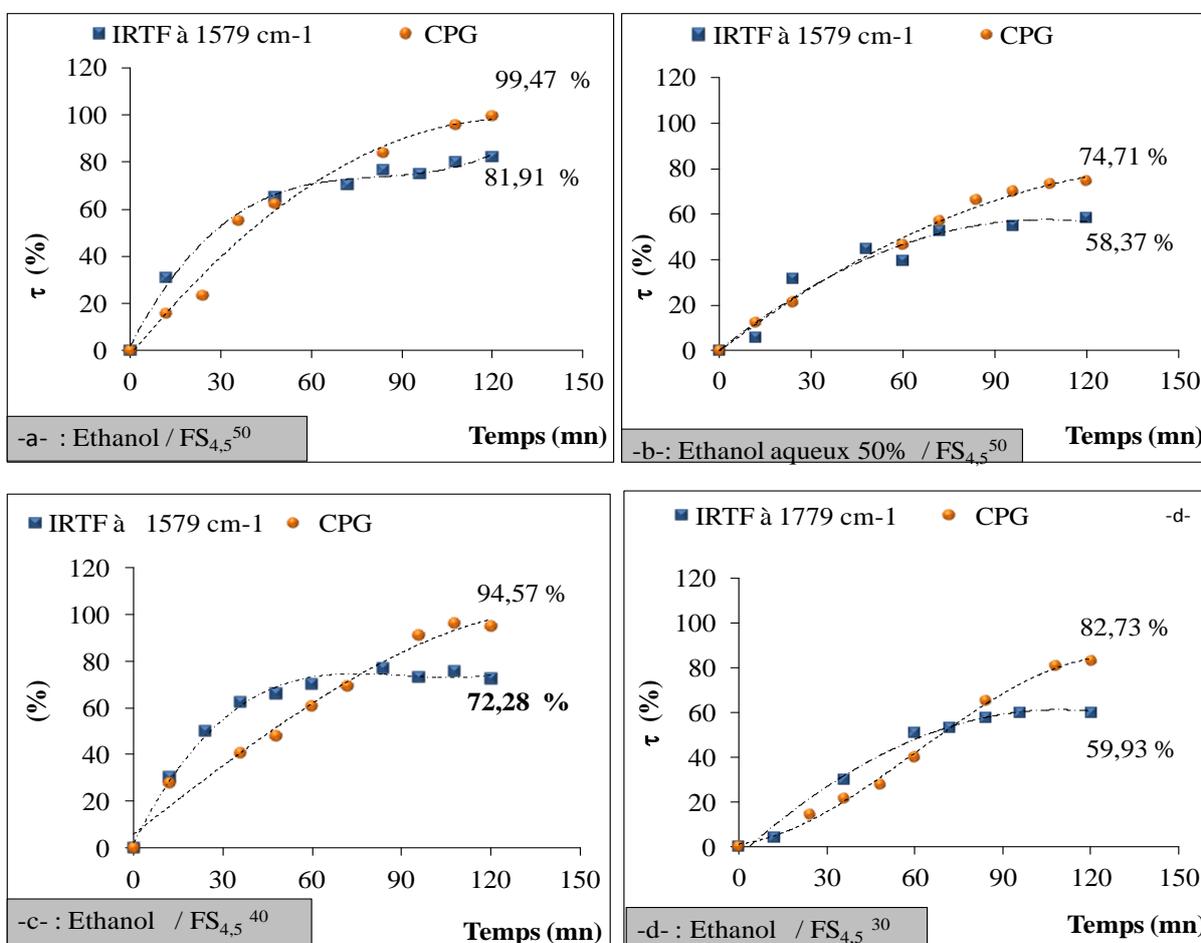


Figure III-36. Taux τ (%) de migration du DBP obtenus par spectroscopie IRTF à 1579 cm^{-1} et CPG dans le cas des essais dans l'éthanol et l'éthanol aqueux à 50% au contact des films souples à 70°C.

– La seconde hypothèse serait l'évaporation du simulant au cours des dosages (ouverture répétée des flacons) qui aurait concentré les échantillons liquides.

Par ailleurs, cette représentation graphique a permis d'observer également que la spectroscopie IRTF confirme les résultats de la CPG, dans le sens où les taux de migration dans l'éthanol augmentent avec la concentration de l'espèce migrante dans les films souples. Comme le montre la figure III-36 (a,c,d) et le tableau III-8, pratiquement 99,47 % ; 94,57 % et 82,73 % de la quantité initiale du plastifiant ont été détectés par la CPG dans l'éthanol au contact des films FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰ et FS_{4,5}⁵⁰ respectivement, alors qu'avec la spectroscopie IRTF les taux détectés sont de 81,92% ; 72,28% et 59,93%.

Dans l'éthanol aqueux à 50% les taux de transfert passent de 58,37% à 74,71% en adoptant la spectroscopie IRTF puis la CPG, respectivement, comme méthodes de détection.

Tableau III.8. Comparaison des taux de migration τ (%) du plastifiant DBP obtenus à la fin des essais par CPG et par spectroscopie IRTF.

Simulants / films	τ (%) _{40°C}		τ (%) _{70°C}	
	CPG	IRTF	CPG	IRTF
Ethanol 50% / FS _{4,5} ⁵⁰	29,5	58	74,71	58,37
Ethanol / { FS _{4,5} ³⁰ FS _{4,5} ⁴⁰ FS _{4,5} ⁵⁰	-	-	82,73	59,93
	-	-	94,57	72,28
	33,43	61	99,47	81,91
Hexane / FS _{4,5} ⁵⁰	27,76	57	-	-

III.5.3.2. Cas des essais réalisés à 40°C pendant 10 jours

Comme le montre la figure III-37, les taux de migration du plastifiant enregistrés à 40°C par la CPG dans l'éthanol aqueux à 50%, éthanol, et l'hexane sont inférieurs à ceux obtenus par spectroscopie IRTF. Deux hypothèses pourraient expliquer cet écart :

- La diffusion du simulant liquide dans les films n'est pas importante ou bien une bonne partie du solvant résiduel s'est évaporée au cours de la conservation des films (pendant 10 jours, durée des essais). Dans ce cas, les calculs seraient faits par rapport à des données spectroscopiques réelles et aucun masquage des taux réels de migration n'aurait été relevé.

- La seconde hypothèse serait associée à la durée de l'essai (10 jours). En effet, la durée étant longue, il y aurait eu une évaporation du simulant liquide à partir des flacons par défaut d'étanchéité au cours de l'essai, le volume ainsi réduit conduirait à un faible gradient de concentration qui fait que l'équilibre serait atteint à des taux compris entre 33% et 47%.

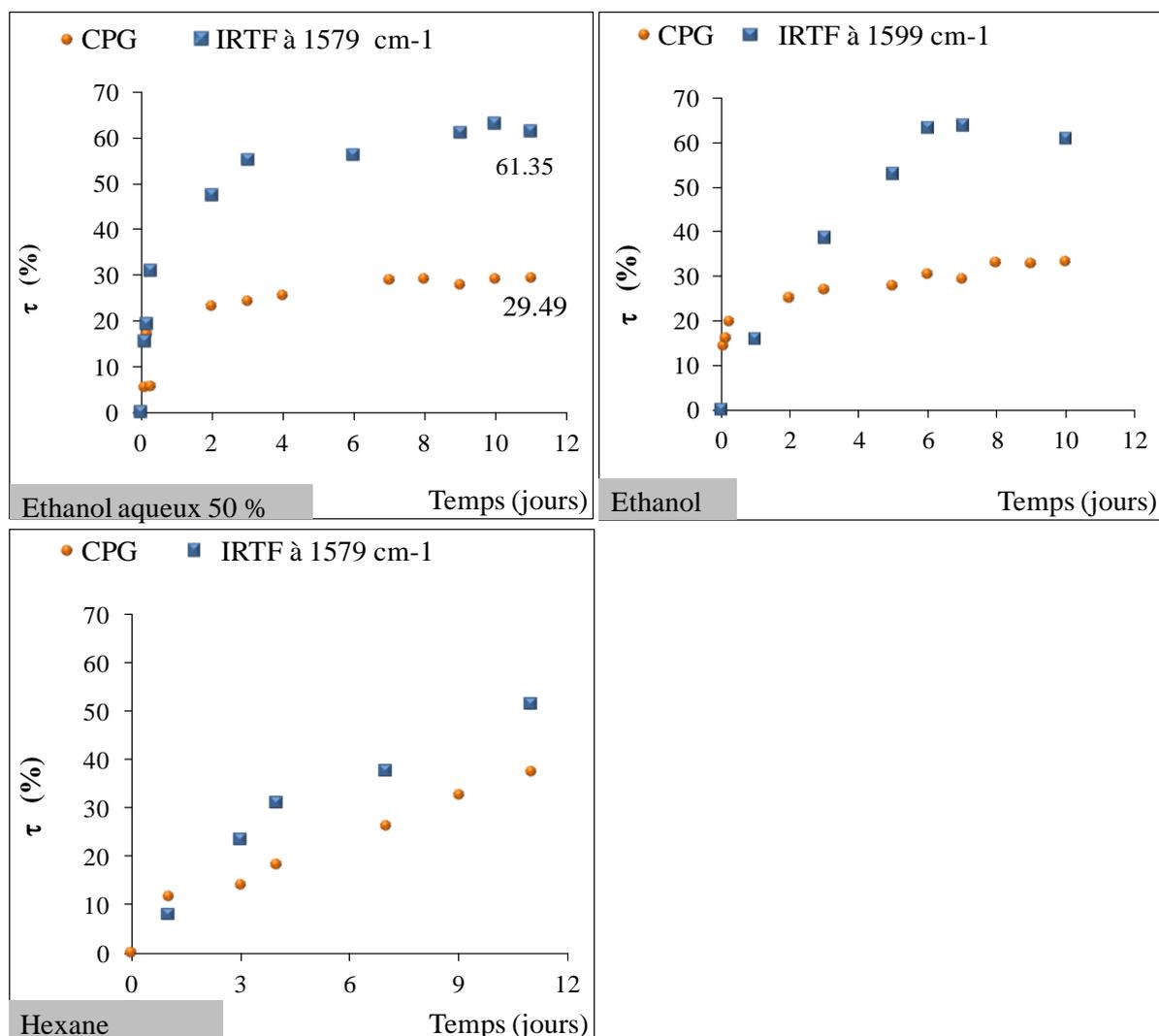


Figure III-37. Comparaison des taux de migration du plastifiant DBP à partir des films FS_{4,5}⁵⁰ au contact de l'hexane, de l'éthanol non aqueux et aqueux à 50 %, pendant 10 jours à 40°C.

III.6. Application des modèles mathématiques à la migration du stabilisant thermique et du plastifiant DBP

De l'ensemble des modèles mathématiques trouvés dans la littérature [118-129], nous avons sélectionné les équations (I-19, I-21), (I-22, I-23, I-24) correspondant aux modèles de Fick, Arrhenius et Piringer.

III.6.1. Modèle de Fick

Nous avons supposé que la migration est Fickienne pour l'ensemble des essais réalisés. Ainsi, nous avons regroupé dans le tableau III.9 les valeurs des coefficients de diffusion calculés en adoptant les équations I-19, I-21 correspondant respectivement, aux temps longs (essais à 4°et 40°C) et courts (essais à 70°C). Par ailleurs, nous avons comparé les coefficients obtenus par les spectroscopies UV-visible à 490 nm et IRTF.

III.6.1.1.Cas du stabilisant thermique IRGASTAB MOK 17

Les résultats obtenus regroupés dans le tableau III.9 mettent en évidence l'influence de la concentration de l'additif, du plastifiant, de la température et de la nature des milieux simulateurs d'aliments. Aussi, nous avons représenté par la figure III-38 (a,b,c) la variation des coefficients de diffusion en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17 et de DBP. A titre d'exemple, les films souples FS_{4,5}⁵⁰ au contact de l'hexane à 40°C, donnent lieu à un coefficient de diffusion 13 fois plus élevé que celui obtenu avec les films FS_{0,75}⁵⁰.

Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi obtenues passent de $1,35.10^{-10}$ cm²/s à $1,76.10^{-09}$ avec les films souples et de $1,43.10^{-10}$ à $2,70.10^{-11}$ cm²/s avec les films rigides lorsque la concentration en IRGASTAB 17 MOK croit de 0,75 à 4,5 %.

Quant à l'influence de la concentration en plastifiant dans les films souples, la valeur du coefficient de diffusion la plus élevée correspond aux films les plus souples FS_{4,5}⁵⁰ (Figure III-38b). Dans le cas de l'éthanol à 70°C mis au contact des films FR_{4,5}, FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰ et FS_{4,5}⁵⁰, les coefficients diffusion D seraient de $1,47 .10^{-9}$, $4,48 .10^{-9}$, $5,23.10^{-9}$ et 7.10^{-9} cm²/s, respectivement.

Par ailleurs, nous avons remarqué que le coefficient de diffusion diminue lorsque la fraction aqueuse du liquide simulateur augmente (figure 38-III-c).

En ce qui concerne la température, les valeurs du coefficient de diffusion D augmentent avec la température. A titre d'exemple, dans l'hexane au contact des films $FR_{4,5}$ les valeurs de D obtenues à 4° , 40° et $70^\circ C$ seraient de $2,69.10^{-11}$; $3,09.10^{-11}$; $3,36.10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivement.

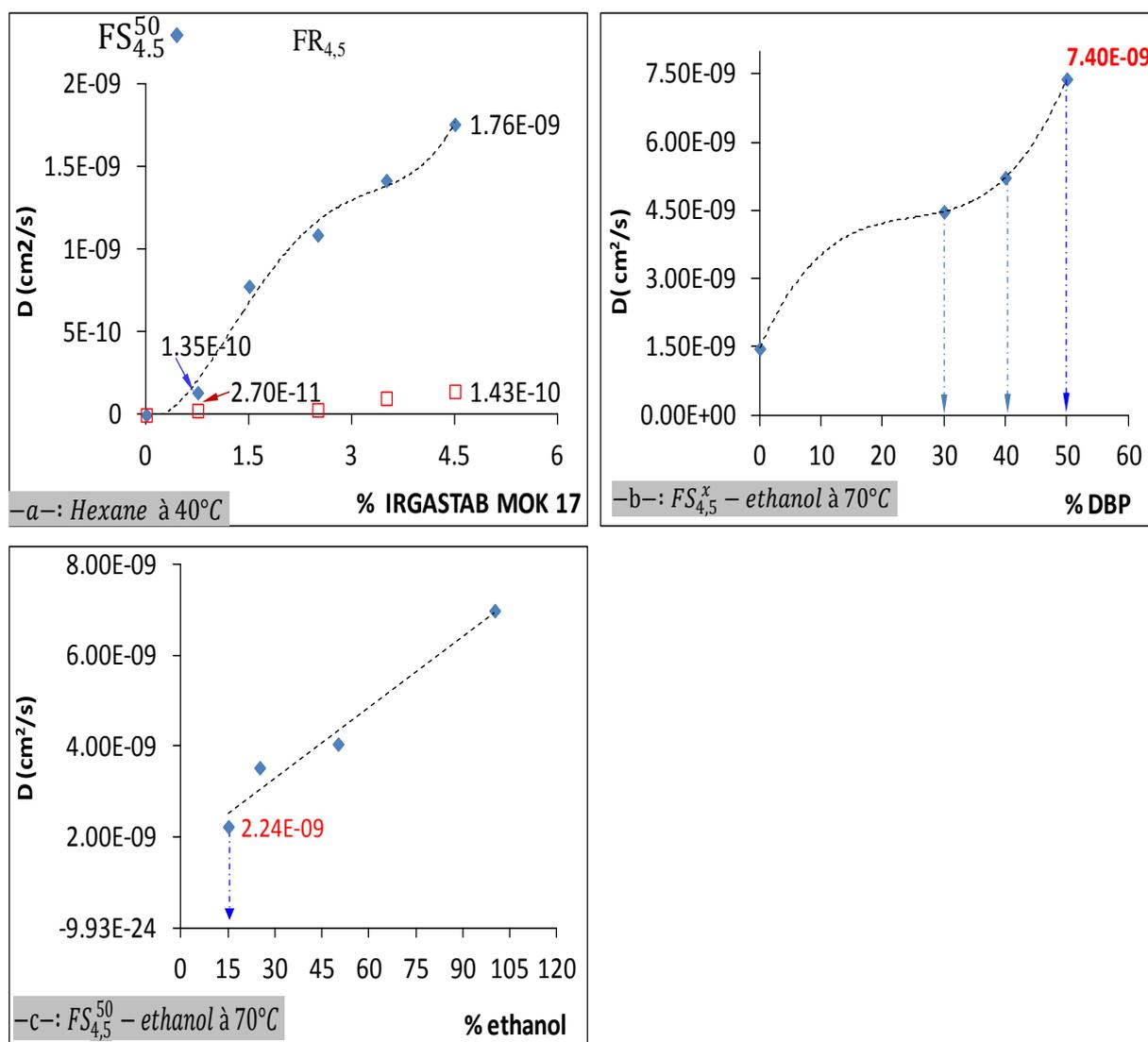


Figure III-38. Variation du coefficient de diffusion de l'IRGASTAB 17 MOK dans l'hexane et l'éthanol déterminé par spectroscopie UV-visible à 490 nm.

Tableau III.9. Coefficients de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17.

Milieu simulateur	Formulation	D _{70°C} équation I-19		D _{40°C} équation I-21		D _{4°C} équation I-21
		Visible 490 nm	IRTF 1730 cm ⁻¹	Visible 490 nm	IRTF 1730 cm ⁻¹	IRTF 1730 cm ⁻¹
Ethanol 15%	FR _{4,5} FS _{4,5} ⁵⁰	0 2,24.10 ⁻⁹		-- 1,3.10 ⁻¹¹		
Ethanol 25%	FS _{4,5} ⁵⁰	3,54.10 ⁻⁹		1,12.10 ⁻¹¹		
Ethanol 50%	FS _{4,5} ⁵⁰	4,06.10 ⁻⁹		1,910 ⁻¹⁰		
Ethanol	FR _{4,5}	1,47.10 ⁻⁹	4,84.10 ⁻⁹	3,4.10 ⁻¹¹	3,53.10 ⁻¹¹	3,33 .10 ⁻¹¹
	FS _{4,5} ³⁰	4,5 .10 ⁻⁹		-		
	FS _{4,5} ⁴⁰	5,23 .10 ⁻⁹		-		
	FS _{4,5} ⁵⁰	7.10 ⁻⁹		2,15.10 ⁻¹⁰		
Hexane	FR _{0,75}	-	-	2,70.10 ⁻¹¹	1,5.10 ⁻¹¹	3,09.10 ⁻¹¹
	FR _{1,5}	-	-	4,32.10 ⁻¹⁰	-	
	FR _{2,5}	-	-	3,10 .10 ⁻¹¹	1,76.10 ⁻¹¹	
	FR _{3,5}	-	-	1,01.10 ⁻¹⁰	-	
	FR _{4,5}	-	3,36.10 ⁻⁹	1,43.10 ⁻¹⁰	3,43.10 ⁻¹¹	
	FS _{0,75} ⁵⁰	-	-	1,35.10 ⁻¹⁰		
	FS _{1,5} ⁵⁰	-	-	7,79.10 ⁻¹⁰		
	FS _{2,5} ⁵⁰	-	-	1,09.10 ⁻⁰⁹		
	FS _{3,5} ⁵⁰	-	-	1,42.10 ⁻⁰⁹		
	FS _{4,5} ⁵⁰	-	-	1,76.10 ⁻⁰⁹		

III.6.1.2.Cas du plastifiant DBP

Les valeurs des coefficients de diffusion du plastifiant (DBP) regroupés dans le tableau III.10 augmentent avec la température. Ainsi, dans le cas des films souples FS_{4,5}⁵⁰ au contact de l'éthanol aqueux à 15 %, 25%, 50% et l'éthanol à 70°C, les coefficients de diffusion sont 6,5; 4,75; 5,32 et 1,6 fois plus élevés que ceux obtenus à 40°C, respectivement.

A titre d'exemple, dans l'éthanol aqueux à 50% au contact des films FS_{4,5}⁵⁰, le coefficient de diffusion du DBP passe de $2,14 \cdot 10^{-10}$ à $1,14 \cdot 10^{-9}$ cm²/s.

Par ailleurs, nous remarquons que les coefficients de diffusion évoluent dans le même sens que la concentration de l'additif (DBP) dans les films. Aussi, dans le cas de l'éthanol à 70°C au contact des films souples, le classement des coefficients en question par ordre croissant serait : D_{30%DBP}, D_{40%DBP}, D_{50%DBP}.

Tableau III.10. Coefficients de diffusion du DBP déterminés par le modèle de Fick.

Milieux simulateurs	Formulations	D _{70°C} équation I-19		DL _{40°C} équation I-21	
		CPG	IRTF 1730 cm ⁻¹	CPG	IRTF 1730 cm ⁻¹
Ethanol 15%	FS _{4,5} ⁵⁰	$1,72 \cdot 10^{-9}$	-	$2,62 \cdot 10^{-10}$	-
Ethanol 25%	FS _{4,5} ⁵⁰	$8,55 \cdot 10^{-10}$	-	$1,8 \cdot 10^{-10}$	-
Ethanol 50%	FS _{4,5} ⁵⁰	$1,14 \cdot 10^{-9}$	$4,27 \cdot 10^{-09}$	$2,14 \cdot 10^{-10}$	$7,30 \cdot 10^{-10}$
Ethanol	FS _{4,5} ³⁰	$6,73 \cdot 10^{-10}$	$2,71 \cdot 10^{-9}$	-	-
	FS _{4,5} ⁴⁰	$2,09 \cdot 10^{-9}$	$5,07 \cdot 10^{-9}$	-	-
	FS _{4,5} ⁵⁰	$3,42 \cdot 10^{-9}$	$5,15 \cdot 10^{-9}$	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$4,38 \cdot 10^{-11}$
Hexane	FS _{4,5} ⁵⁰	-	-	$2,63 \cdot 10^{-10}$	$8,76 \cdot 10^{-11}$

III.6.2. Modèle de Piringier

Le modèle de Piringier exprimé par l'équation I-24 met en évidence l'étroite relation entre la température et le coefficient de diffusion D sans tenir compte de la concentration de l'espèce migrante dans les films et de la nature du milieu simulateur d'aliments. Les tableaux III.11 et III.12 donnent une idée sur la variation du coefficient D de l'IRGASTAB MOK 17 et le DBP en fonction de la température et de la concentration des additifs.

Tableau III.11. Coefficients de diffusion D de l'IRGASTAB MOK 17 déterminés par le modèle de Piringer.

T°C	Dp _{0% DBP}	Dp _{30% DBP}	Dp _{40% DBP}	Dp _{50% DBP}
4	$1,98.10^{-17}$	$1,18.10^{-10}$	$2,14.10^{-08}$	$3,88.10^{-06}$
40	$1,52.10^{-15}$	$9,06.10^{-09}$	$1,64.10^{-06}$	$3,00.10^{-04}$
70	$2,82.10^{-14}$	$1,68.10^{-07}$	$3,049.10^{-05}$	$5,20.10^{-03}$

Tableau III.12. Coefficients de diffusion du DBP déterminés par le modèle de Piringer.

Temperature °C	Dp _{30% DBP}	Dp _{40% DBP}	Dp _{50% DBP}
40	$4,94.10^{-07}$	$8,96.10^{-05}$	$1,62 .10^{-2}$
70	$9,17.10^{-06}$	$1,66.10^{-03}$	3.10^{-1}

Ainsi, nous remarquons que les coefficients de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17 correspondant aux films rigides obtenus par ce modèle sont inférieurs à ceux issus du modèle de Fick pour les trois températures. Par contre, avec les films souples, le modèle de Piringer donne des coefficients de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17 et du DBP plus élevés que ceux obtenus par le modèle de Fick. Ce qui concorde avec les données de la littérature qui mentionne que le modèle de Piringer surestime la migration. Cette situation est qualifiée de "worse case" par l'ensemble des auteurs [107, 118, 121, 124, 126, 129].

III.6.3. Modèle d'Arrhenius

L'équation I-22 exprime la relation entre l'énergie d'activation, la température et le coefficient de diffusion D. L'énergie d'activation E_A est déduite à partir de la pente P' (équation III-7,8) correspondant aux courbes représentatives de log D en fonction de 1/T que

nous avons illustré par les figures III-39, III-40 et cela en considérant les coefficients de diffusion déterminés à partir du modèle de Piringer.

$$\ln D = \log D_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (III - 7)$$

$$P' = \frac{E_A}{R} \quad (III - 8)$$

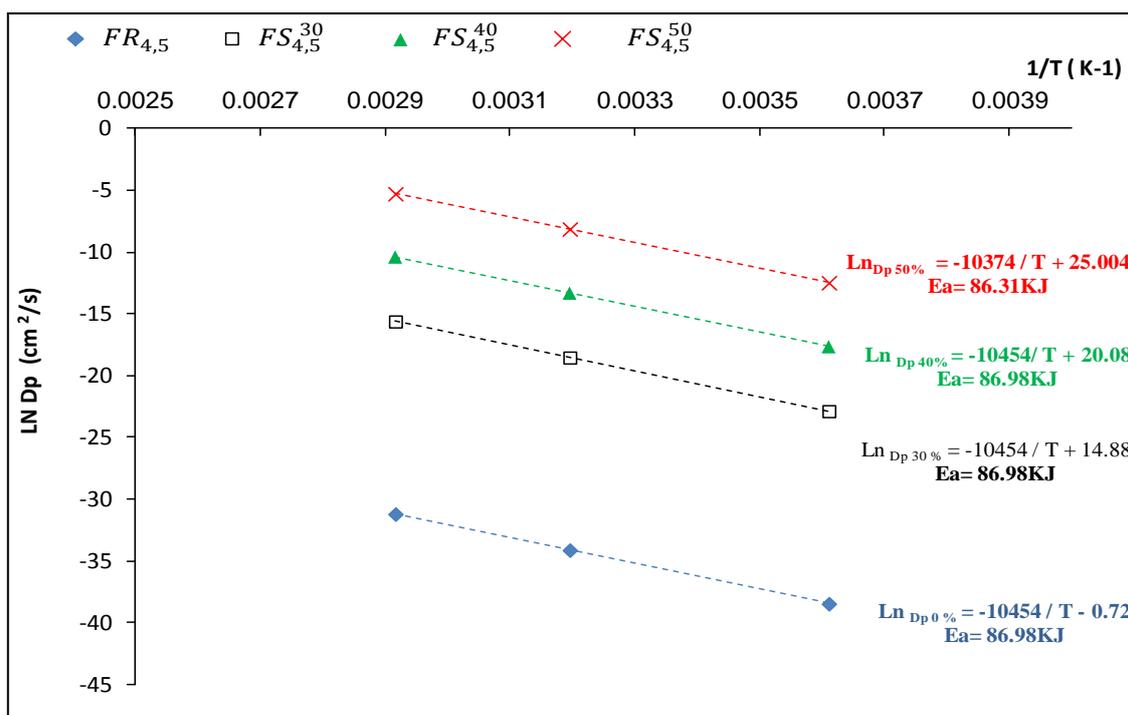


Figure III-39. Variation des coefficients de diffusion de l'IRGASTAB MOK 17 en fonction de la température.

L'ensemble des valeurs des énergies d'activation de l'IRGASTAB MOK 17 calculées sont regroupées dans les tableaux III-13,14. Aussi, le modèle de Fick conduit à des énergies d'activation plus élevées que celle obtenues avec le modèle Piringer. Ce dernier donne lieu à des valeurs des énergies d'activation E_A du stabilisant thermique très proches pour les films rigides et souples ($E_A = 86,98$ KJ).

Tableau III.13. Valeurs des énergies d'activation de l'IRGASTAB MOK 17.

Modèle mathématique	Simulant/ Film	Ea (KJ)	
		à 490 nm	IRTF (1599 cm ⁻¹)
Fick	Hexane / FR _{4,5}	-	50.93
	Ethanol /FR _{4,5}	92.33	58,8
	Ethanol / FS _{4,5} ⁵⁰	172,4	-
	Ethanol aqueux 50 % / FS _{4,5} ⁵⁰	159,73	-
	Ethanol aqueux 25% / FS _{4,5} ⁵⁰	171,40	-
	Ethanol aqueux 15% / FS _{4,5} ⁵⁰	153,31	-
Piringer	FS _{4,5} ⁵⁰		86.31
	FS _{4,5} ⁴⁰		86.98
	FS _{4,5} ³⁰		86.98
	FR _{4,5}		86.98

Quant au plastifiant (DBP), le modèle de Piringer donne une valeur de E_A également de l'ordre de 86.98 KJ qui est supérieure aux valeurs obtenues avec le modèle de Fick appliqué aux données chromatographiques.

Tableau III.14. Valeurs des énergies d'activation du DBP.

Modèle mathématique	Simulant/ Film	Ea (KJ)	
		CPG	IRTF (1599 cm ⁻¹)
Fick	Ethanol / FS _{4,5} ⁵⁰	14,52	141,94
	Ethanol aqueux 50 % / FS _{4,5} ⁵⁰	49,80	52,59
	Ethanol aqueux 25% / FS _{4,5} ⁵⁰	46,39	-
	Ethanol aqueux 15% / FS _{4,5} ⁵⁰	56,03	-
Piringer	FS _{4,5} ⁵⁰		86.98

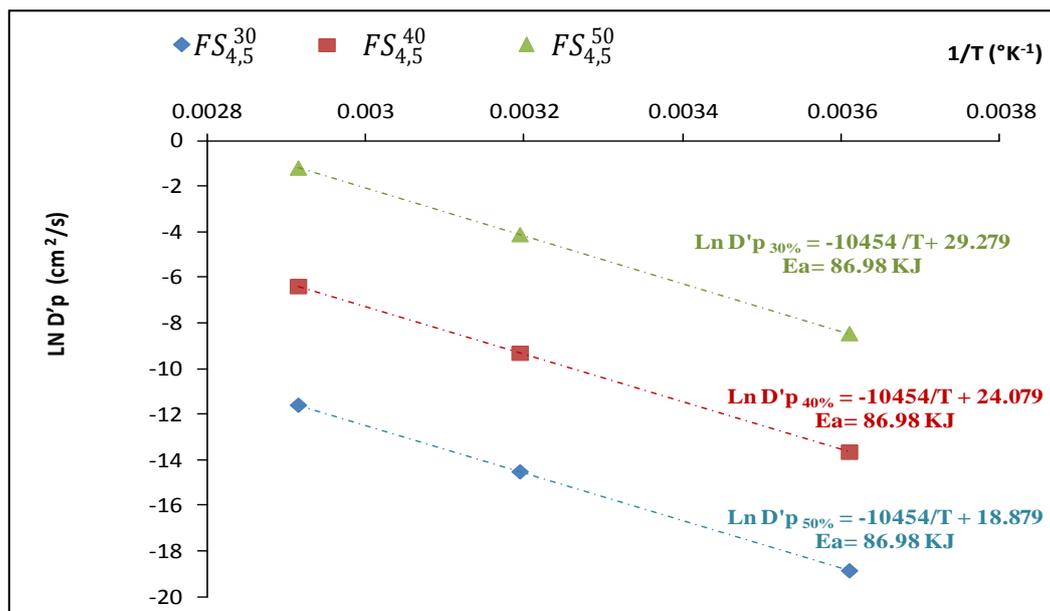


Figure III-40. Variation du coefficient de diffusion du plastifiant DBP en fonction de la température.

III.7. Application des essais de migration dans deux aliments (huile d'olive et fromage) et simulant liquide (éthanol aqueux à 50%) au contact des films souples alimentaires à 4°C

III.7.1. Migration dans l'huile d'olive et l'éthanol aqueux à 50%

L'étude sur le PVC a été clôturée par une application de quelques tests de migration réalisés à 4°C dans l'huile d'olive, l'éthanol aqueux à 50 % et du fromage à croute rouge à 45% de matière grasse.

Les films F'S_{4,5}³⁰ utilisés sont à base de PVC contenant 4,5 % d'IRGASTAB MOK 17 et 30% de DEHP. C'est un plastifiant qui est largement utilisé dans les films alimentaires, les jouets et quelques produits pharmaceutiques (poches à sang et sérum, tubulures pour perfusion et hémodialyse).

Le contrôle de la migration a été effectué par la spectroscopie IRTF en considérant les bandes caractéristiques à savoir (744, 1580 et 1590 cm⁻¹) pour le DEHP et 1555cm⁻¹ pour l'IRGASTAB 17 MOK. Les résultats obtenus illustrés par la figure III-41 montrent des taux de migration τ (%) relativement proches au bout des trois premiers jours.

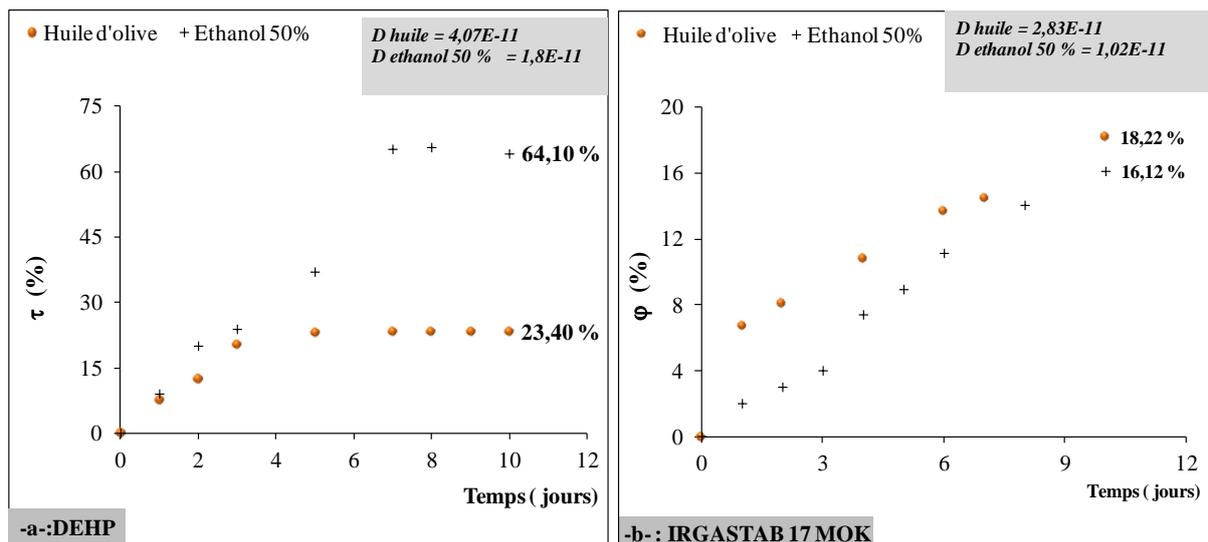


Figure III-41.Taux de migration du DEHP et de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'huile d'olive et l'éthanol aqueux à 50 % dans le cas des films $F'S_{4,5}^{30}$ à 4°C.

Au-delà du quatrième jour, l'écart devient plus marqué; les valeurs notées dans l'éthanol aqueux à 45% et l'huile d'olive pour le plastifiant DEHP sont de 64,10% et 23,40% respectivement à la fin des essais. Quant à l'IRGASTAB MOK 17, les taux obtenus au bout de 6 jours présentent un certain écart. Cependant, à la fin des essais les valeurs de τ (%) deviennent assez proches et atteignent les 16,12% et 18,22 % dans l'huile et l'éthanol aqueux à 50%, respectivement.

Parallèlement, nous avons déterminé les coefficients de diffusion calculés à partir des deux modèles Fick (équation I-19) et Piringer (équation I-24) [116]. Les valeurs des coefficients de diffusions du DEHP ainsi obtenus dans l'huile d'olive et l'éthanol sont données dans le tableau III.15.

Tableau III.15.Coefficients de diffusion du DEHP et de l'IRAGASTAB MOK 17 dans l'huile d'olive et l'éthanol aqueux au contact des films $F'S_{4,5}^{30}$ à 4°C.

Additifs Simulants	D_{DEHP} (cm^2/s)	$D_{\text{IRGASTAB 17 MOK}}$ (cm^2/s)
	Huile	$4,07.10^{-11}$
Ethanol aqueux 45%	$1,8.10^{-11}$	$4,502.10^{-12}$

III.7.2. Essais de migration dans le fromage au contact des films F'S_{4,5}³⁰

La migration du DEHP à partir des films F'S_{4,5}³⁰ a été suivie par la spectroscopie IRTF, les spectres obtenus sont illustrés par la figure III-42. Les résultats montrent une régression des bandes caractéristiques absorbant à 744; 1580 et 1590 cm⁻¹.

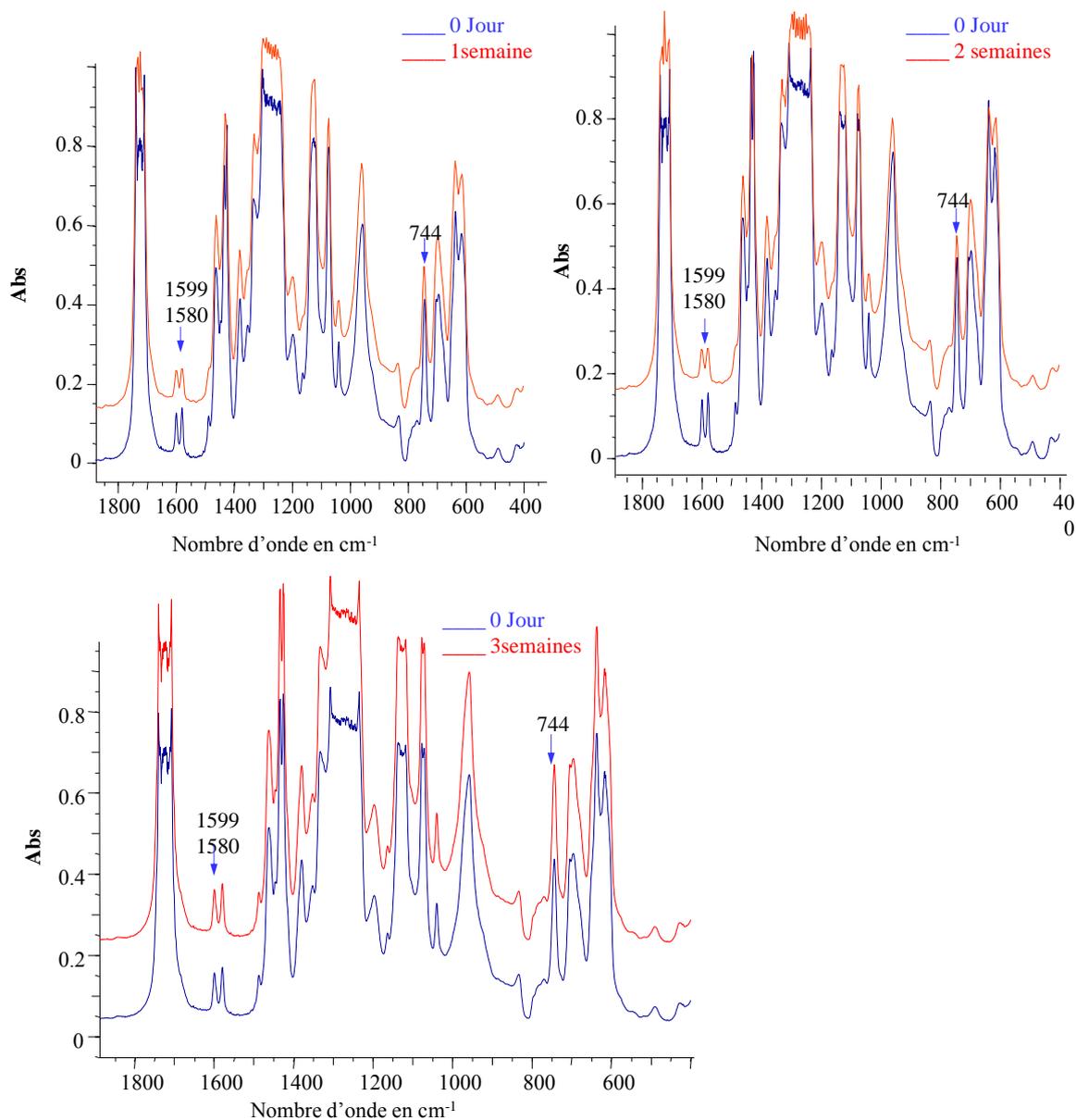


Figure III-42. Spectres IRTF du film F'S_{4,5}³⁰ au contact du fromage pendant une et deux semaines à 4°C.

Bien qu'il s'agisse d'un milieu solide, on assiste à un relargage du DEHP dans le fromage; ce transfert est observé au cours de la première et la deuxième semaine, il est dû à la

présence de la matière grasse ayant exsudé à la surface de l'aliment qui aurait créé un gradient de concentration. Aussi, la figure III-43 donne une idée sur les taux de diffusion du DEHP dans le fromage qui est assez bien décrite au niveau de la bande à 1580 cm^{-1} .

Pour l'échantillon de la troisième semaine, on a observé une augmentation des bandes de vibration en question attribuée au passage de la matière grasse dans le film en PVC que nous n'avons pas pu éliminer.

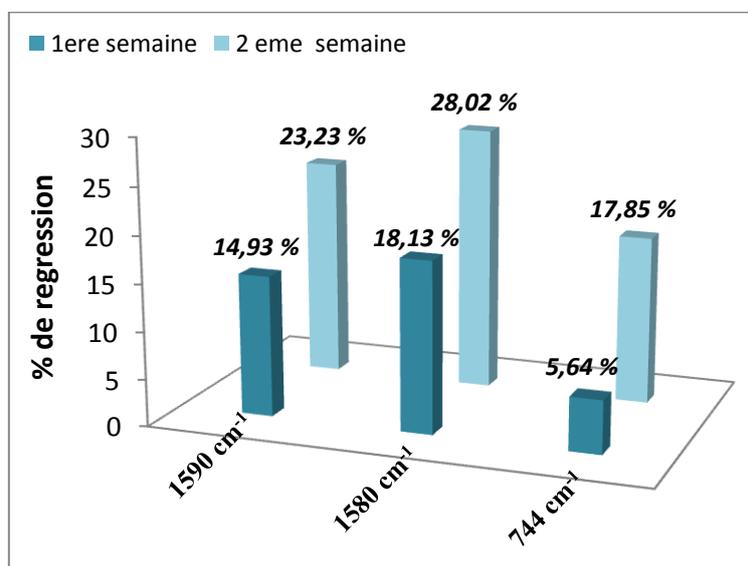


Figure III-43. % de diffusion du DEHP dans le fromage à partir des films $F'S_{4,5}^{30}$ au contact du fromage pendant une et deux semaines à 4°C .

III.8. Conclusion.

L'étude de la migration spécifique du stabilisant thermique IRGASTAB MOK 17, et du plastifiant, DBP, dans l'hexane, l'éthanol et l'éthanol aqueux à 15, 25 et 50 % au contact des films rigides et souples a montré que les taux de migration augmentent avec la concentration de l'additif et la température. Cette observation a été confirmée par la spectroscopie IRTF appliquée aux films. Dans le cas des films souples, la migration globale déterminée par gravimétrie se superpose à celle obtenue par la spectroscopie IRTF à 1745 cm^{-1} bande du groupement $\text{C}=\text{O}$ commun aux deux additifs du PVC. Ce qui permet de proposer cette technique analytique comme méthode d'estimation de la migration globale qui, en général fait appel à la CPG après transformation de l'ensemble des espèces migrantes en esters méthyliques dont la quantification exige un standard.

Chapitre IV

***ETUDE EXPERIMENTALE DE LA
MIGRATION DES ANTIOXYDANTS
PHENOLIQUES DU PS DANS DES
SIMULANTS ALIMENTAIRES LIQUIDES***

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA MIGRATION DES ANTIOXYDANTS PHENOLIQUES DU PS DANS DES SIMULANTS ALIMENTAIRES LIQUIDES

IV.1. Introduction

Le polystyrène est un matériau utilisé dans le conditionnement alimentaire (barquettes, ustensiles de cuisine et biberons plastiques). Le matériau en question est le plus souvent stabilisé par des antioxydants phénoliques comme le BHT, l'Irganox 1010 et l'Irganox 1076. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé cette étude sur la migration du BHT et de l'Irganox 1010 du polystyrène au contact du fromage et quelques liquides simulateurs d'aliments.

Le travail effectué a été basé sur :

- La caractérisation des deux additifs par la spectroscopie dans l'ultraviolet, la spectroscopie IRTF et la HPLC.
- L'application de la spectroscopie IRTF, de la spectroscopie UV et de la chromatographie en phase liquide (HPLC) pour suivre la cinétique de migration dans les milieux simulateurs.

IV.2. Caractérisation spectroscopique et chromatographique des deux additifs et des films des différentes formulations considérées

La caractérisation a été effectuée pour le BHT, l'Irganox 1010 et le polystyrène avec et sans les additifs.

IV.2. 1. Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF du BHT et de l'Irganox 1010 enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} sont donnés par la figure IV.1, qui met en évidence des groupements communs tels que le OH phénolique à 3626 cm^{-1} , le C-O à 1230 cm^{-1} et 867 cm^{-1} . Par ailleurs on observe une bande C=O à 1740 cm^{-1} dans le cas de l'Irganox 1010 conformément à sa structure chimique [134].

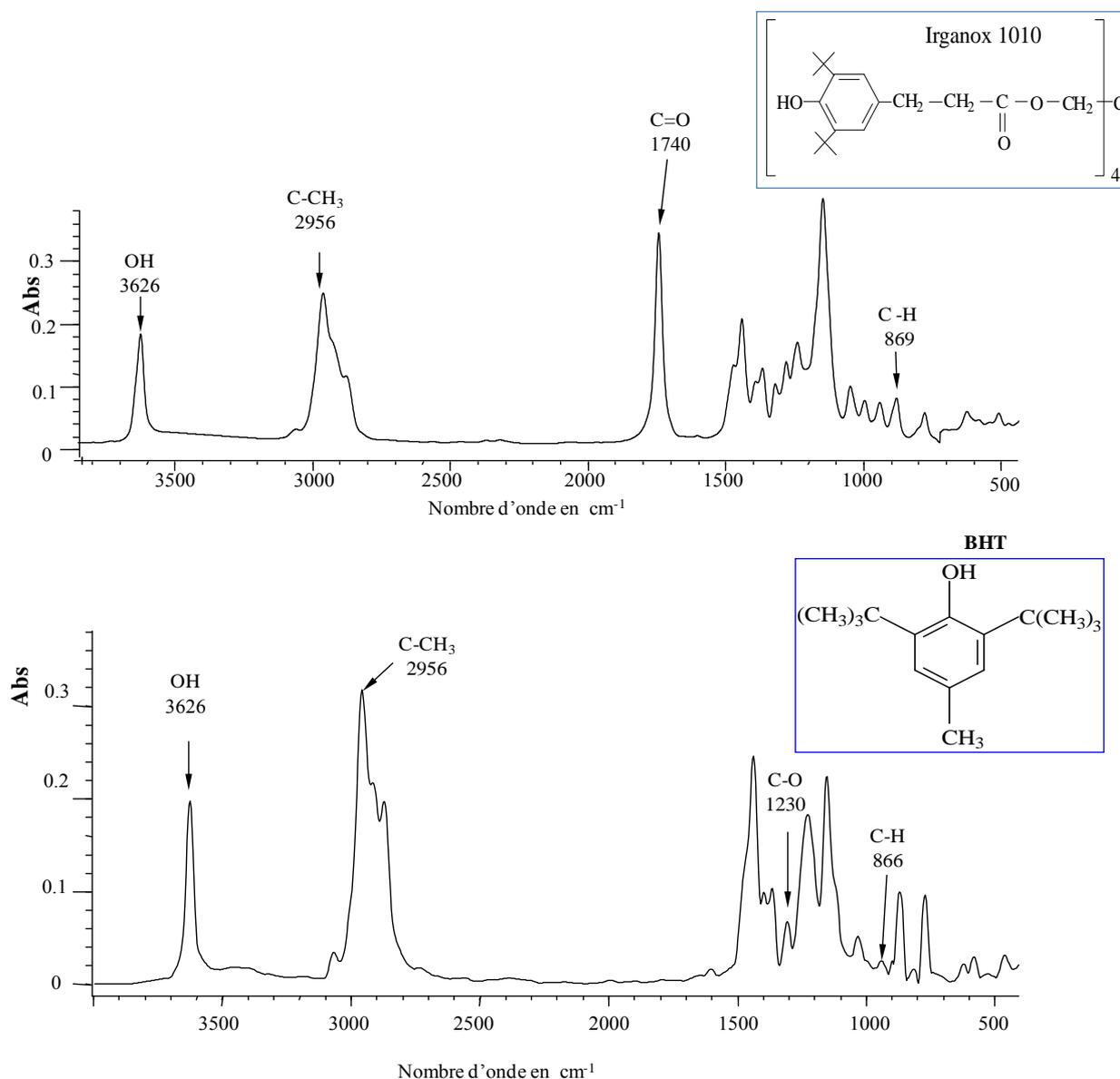


Figure IV.1. Spectres IRTF du BHT et de l'Irganox 1010.

IV.2. 2. Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la spectroscopie dans l'ultraviolet

Les spectres UV illustrés par la figure IV.2 correspondent aux solutions de BHT et d'Irganox 1010 dans l'hexane (ou dans l'éthanol) à raison de 0,3g /L. Ils mettent en évidence un maximum d'absorption commun à 276 nm attribué aux insaturations du noyau aromatique constituant la structure chimique [135].

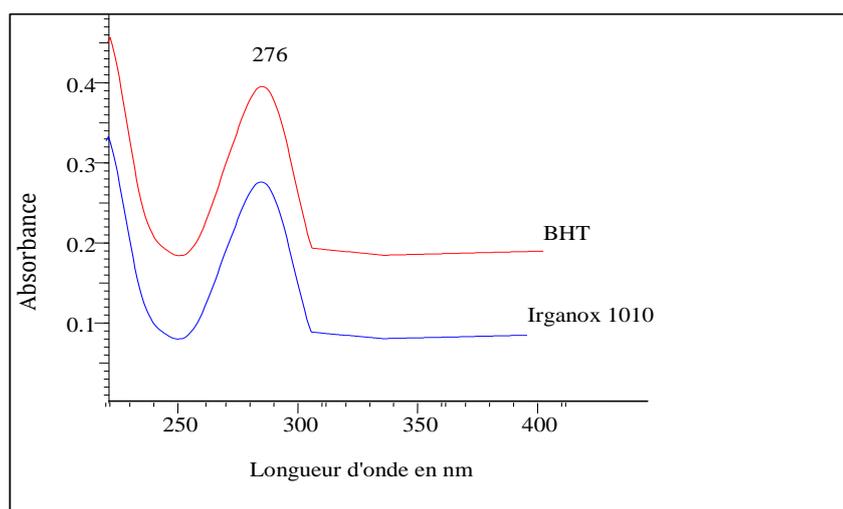


Figure IV.2. Spectres UV du BHT et de l'Irganox 1010 en solution dans l'hexane (ou l'éthanol)

IV.2. 3. Caractérisation du BHT et de l'Irganox 1010 par la HPLC

Les chromatogrammes du BHT et de l'Irganox 1010 sont illustrés par la figure IV.3. Le BHT étant polaire présente un temps de rétention de 2,5 mn, l'Irganox 1010 étant apolaire séjourne plus longtemps dans la colonne C₁₈ et son temps de rétention est de 4,00 mn.

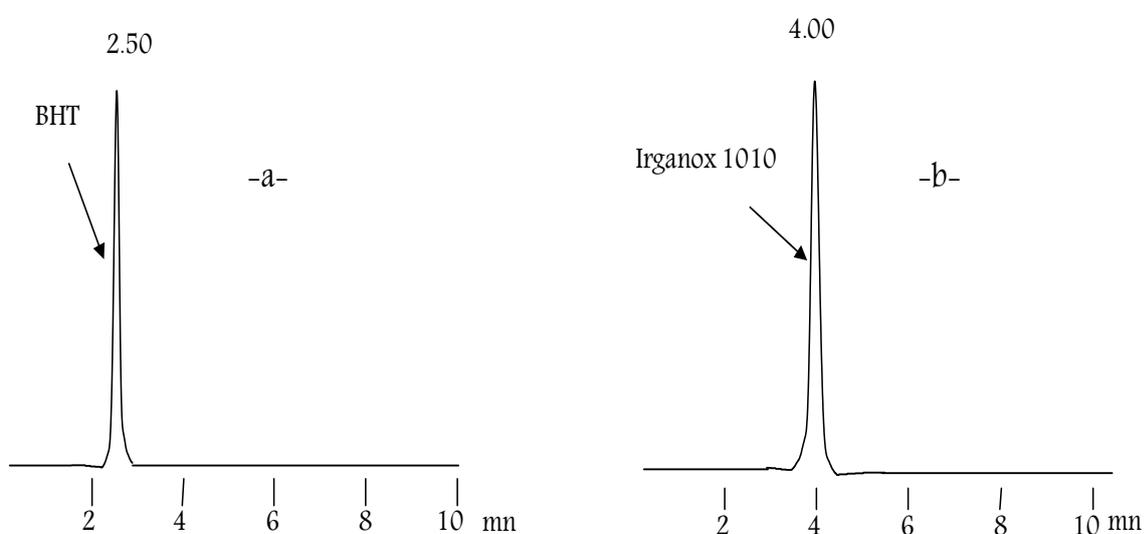


Figure IV. 3. Chromatogrammes du BHT (-a-) et de l'Irganox 1010 (-b-)

IV.2. 4. Comparaison des spectres IRTF des films PS sans additifs, PS- BHT et PS-Irganox 1010

La migration du BHT et de l'Irganox 1010 se traduirait en principe par une diminution de leurs bandes d'absorption caractéristiques C-H aromatique, C=O et OH, respectivement. Pour cette raison, nous avons comparé et représenté par la figure IV.4 (a-e) les spectres IRTF des films en PS avec et sans additif désignés respectivement par F_i ($i= 0$ à 9 % de BHT) et F'_j ($j= 0$ à 5 % d'Irganox 1010). Ainsi, nous observons:

- les bandes C-H aromatique absorbant à 860 et 875 cm^{-1} du BHT et de l'Irganox 1010 qui deviennent apparentes à partir d'une quantité d'additif de 2 et 5% respectivement (figure IV.4 a-b).
- la bande à 1217 cm^{-1} due à la présence d'une quantité résiduelle de chloroforme ayant servi à la préparation des films et qui a été mal éliminé par évaporation au cours du séchage des films F_i et F'_j avant les essais de migration.
- la bande C=O à 1745 cm^{-1} qui marque la présence de l'Irganox 1010 dans les films F_i (figure IV- c).
- la bande OH phénolique qui devient bien marquée à 3638 cm^{-1} pour une concentration de BHT et de l'Irganox 1010 de l'ordre de 0,5% en masse (figure IV.4d-e). Initialement cette bande apparaît à 3626 cm^{-1} dans les spectres du BHT et de l'Irganox 1010 (Figure IV-1), ce déplacement vers les plus faibles longueurs d'onde est attribué aux liaisons hydrogène dans le cas des films F_i et F'_j [134].

Par ailleurs, nous avons remarqué que le spectre du film F_0 (PS sans BHT) présente deux bandes de faible intensité à 3620 et 3648 cm^{-1} (figure IV.4 d,e), elles seraient associées au groupement OH, ce qui supposerait la présence d'additifs de nature inconnue dans le PS (résine de base).

L'évolution de l'aire des bandes caractéristiques OH, C=O et C-H aromatique en fonction du % du BHT et de l'Irganox 1010 dans les films est illustrée par la figure IV.5. Nous remarquons que l'accroissement de la bande OH à 3638 cm^{-1} est plus accéléré que celui de la bande C-H aromatique à 860 cm^{-1} dans le cas des films F_i . Avec les films F'_j , c'est la bande C=O à 1745 cm^{-1} qui progresse plus vite que la bande OH à 3638 cm^{-1} . Par conséquent, c'est par rapport aux bandes OH, CH et C=O que la migration des deux additifs va être étudiée dans les films au contact des liquides simulateurs et du fromage.

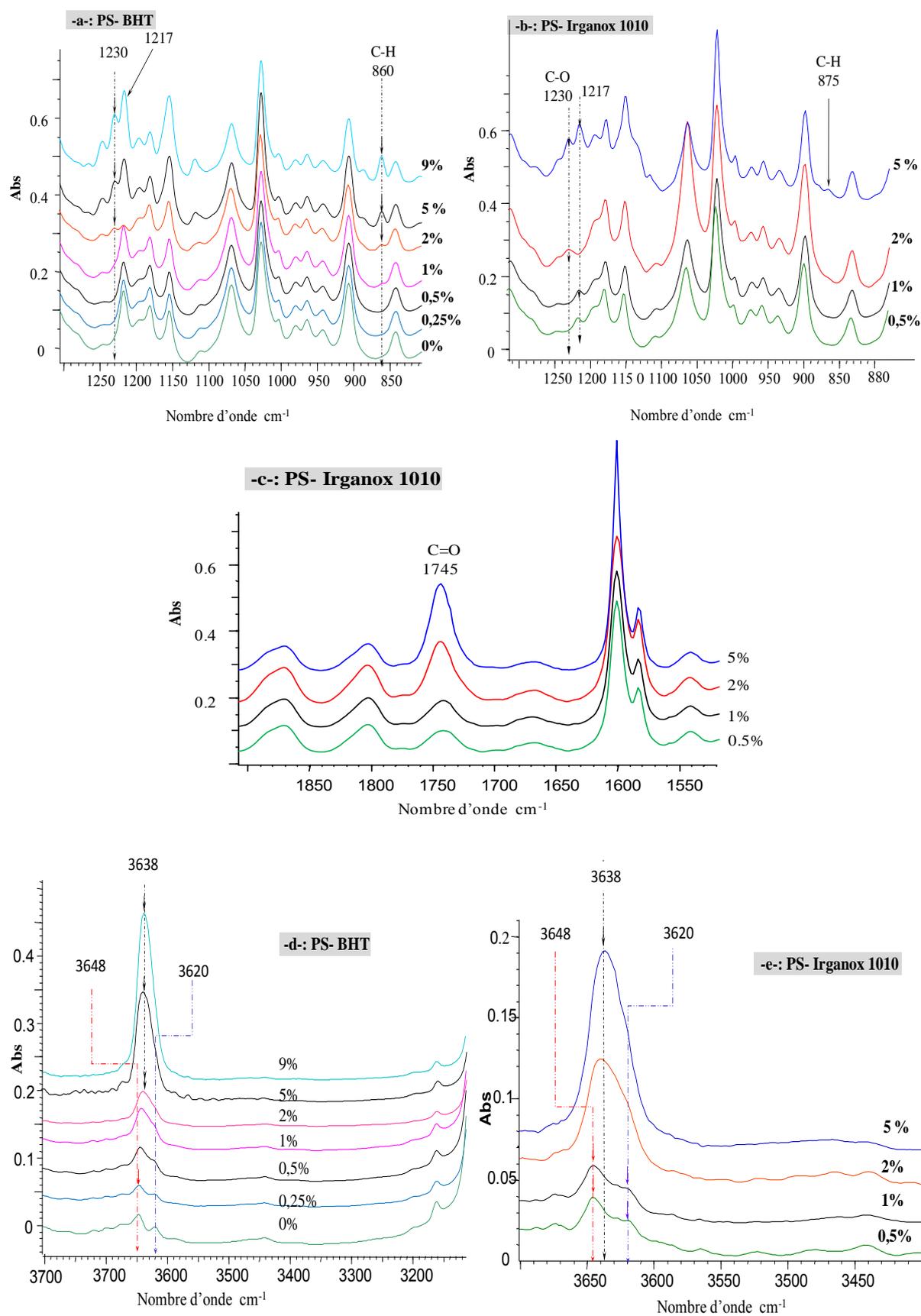


Figure IV.4. Spectres IRTF des films F_i et F_j' .

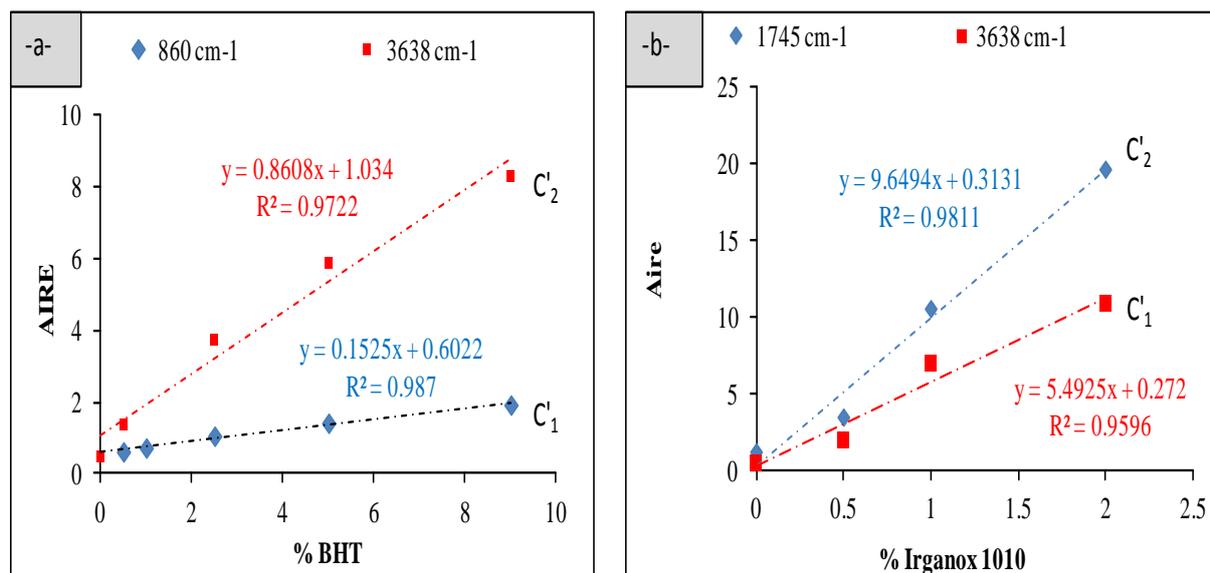


Figure IV.5. Evolution de l'aire des bandes d'absorption IRTF caractéristiques en fonction du % d'additif dans les films :-a- : F₁ BHT (OH et C-H aromatique),b- : F₁' Irganox 1010 (OH et C=O).

IV.3. Etude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 vers quelques liquides simulateurs d'aliment et le fromage par la spectroscopie IRTF appliquée aux films

L'étude spectroscopique IRTF du phénomène de migration du BHT a été appliquée à des films en polystyrène correspondant à la formulation F₅ contenant 5% de BHT, et cela afin d'observer aisément les modifications spectrales après les tests de migration dans la mesure où la technique devrait être adoptée pour la quantification de la migration des additifs. Aussi, nous essayerons de cerner les avantages et les inconvénients de cette méthode instrumentale appliquée à des films préparés par "casting" ayant servi aux tests de migration en considérant le procédé 1 (: 10 films) et le procédé 2 (cellule B : 1 film).

IV.3. 1. Etude de la migration du BHT à 40°C et 70 °C réalisée selon le procédé 1

La première série de tests est réalisée selon le procédé 1 dans l'huile d'olive, l'hexane, l'éthanol pur et l'eau distillée au contact des films F₅.

IV.3.1.1. Cas de l'huile d'olive à 70°C

Les résultats de l'analyse spectroscopique IRTF des films F₅ au contact de l'huile d'olive sont représentés par la figure IV.6. L'observation des zones spectrales [1400; 800] cm⁻¹ et [3800; 3100] cm⁻¹ met en évidence la régression de la bande à 1217 cm⁻¹ attribuée à une quantité résiduelle de chloroforme. Ce dernier diffuse dans l'huile d'olive très rapidement suite à sa grande mobilité dans le polymère liée à son faible poids moléculaire [116].

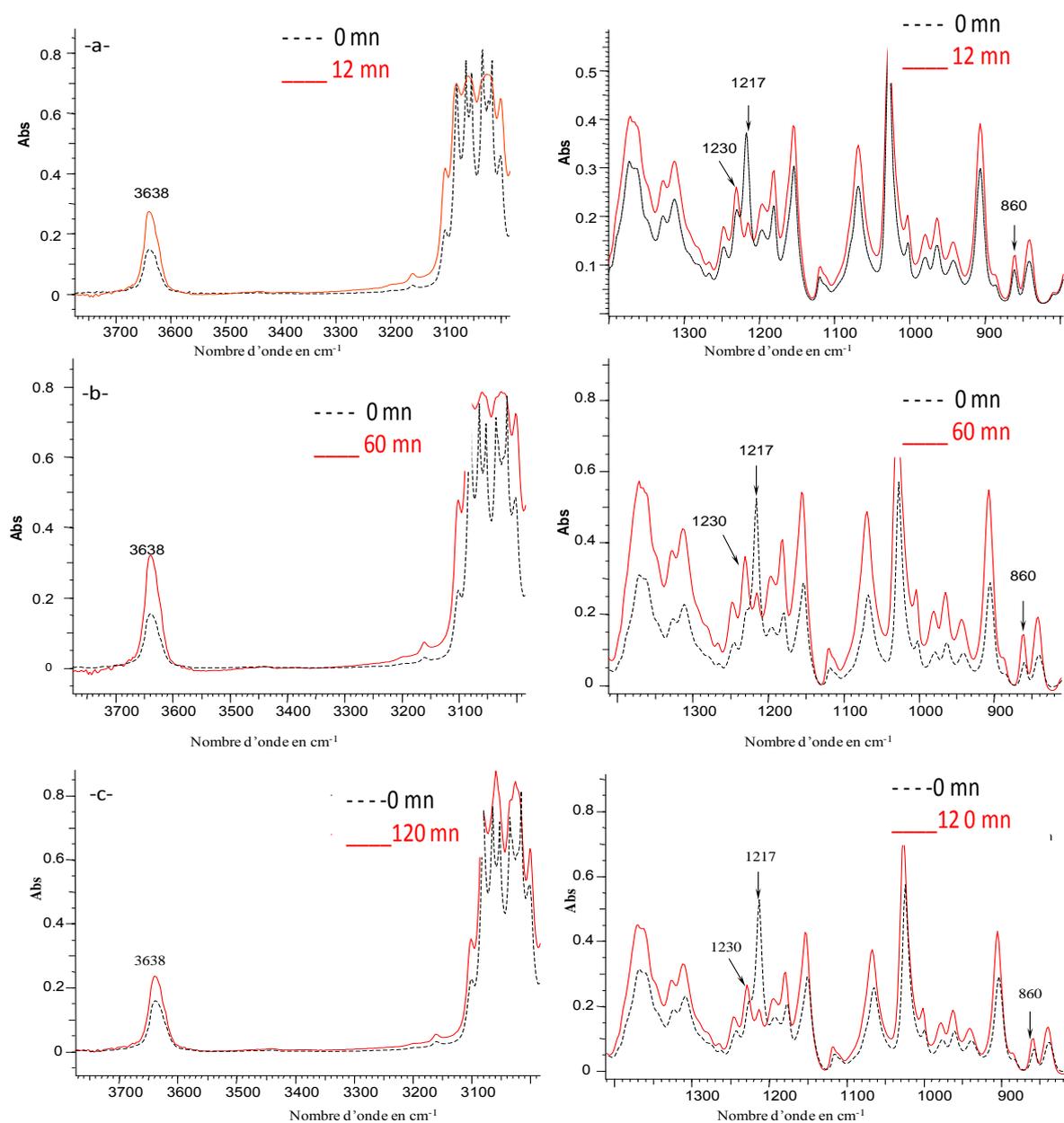


Figure IV.6. Spectres IRTF des films F₅ avant et après les essais de migration dans l'huile d'olive à 70°C.

En effet, nous avons remarqué que 46% et 65% du chloroforme présent dans les films diffusent dans l'huile d'olive au bout de 12 et 60 mn respectivement (figure IV.7).

Parallèlement, nous avons observé une augmentation des autres bandes d'absorption due à la forte migration de l'huile d'olive dans les films à 70°C et qu'il était impossible d'éliminer totalement (figures IV.6 a-f). Par voie de conséquence, la migration du BHT est masquée et la spectroscopie IRTF semble inadéquate pour étudier la cinétique de migration. La représentation graphique de l'évolution de l'aire des deux bandes à 1217 et 3638 cm^{-1} en fonction du temps (figure IV.7) confirme la présence de l'huile d'olive dans les films F_5 qui fait augmenter l'aire de la bande d'absorption OH de 73 % et 104 % après une durée de contact de 12 et 60 mn respectivement .

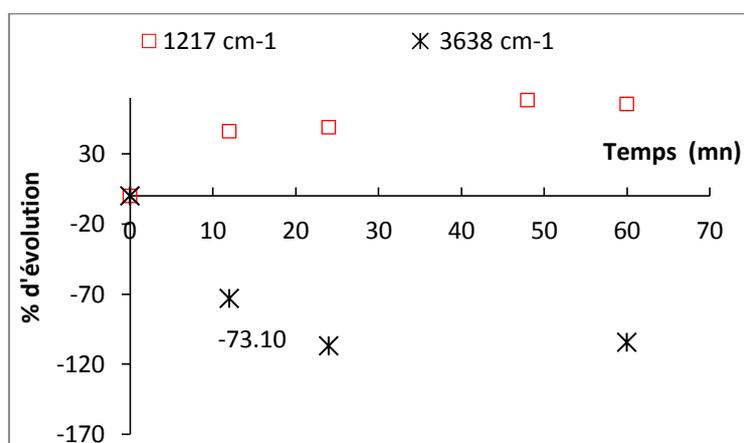


Figure IV.7. Evolution du % de diffusion du chloroforme (1217 cm^{-1}) et du BHT (bande OH : 3638 cm^{-1}) dans l'huile d'olive au contact des films F_5 à 70°C.

IV.3.1.2. Cas de l'huile d'olive à 40°C

Dans le cas des essais réalisés dans l'huile d'olive à 40°C, nous avons pu observer la cinétique de la régression des deux bandes caractéristiques du chloroforme à 1217 cm^{-1} et du BHT (OH) à 3638 cm^{-1} qui traduit leur migration (figures IV.8 et IV.9). Comme précédemment, nous avons noté une plus grande diffusion du chloroforme par rapport au BHT. A la fin de l'essai, les taux de diffusion du chloroforme et du BHT atteignent les valeurs de 68,46 % et 21,5% respectivement, ce qui donne un rapport de proportionnalité de l'ordre de 3,18. Il est important de signaler qu'à 40°C, la diffusion de l'huile d'olive dans les films est considérable, ce qui a gêné l'étude cinétique par la spectroscopie IRTF (Annexe A4).

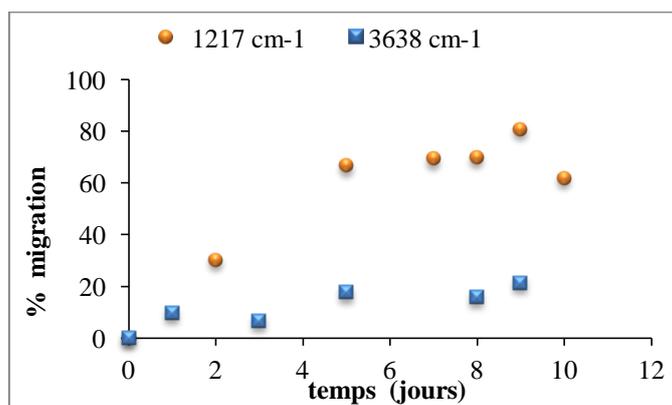


Figure IV.8. % de migration du chloroforme (à 1217cm^{-1}) et du BHT (à 3638cm^{-1}) dans l'huile d'olive au contact des films F_5 à 40°C .

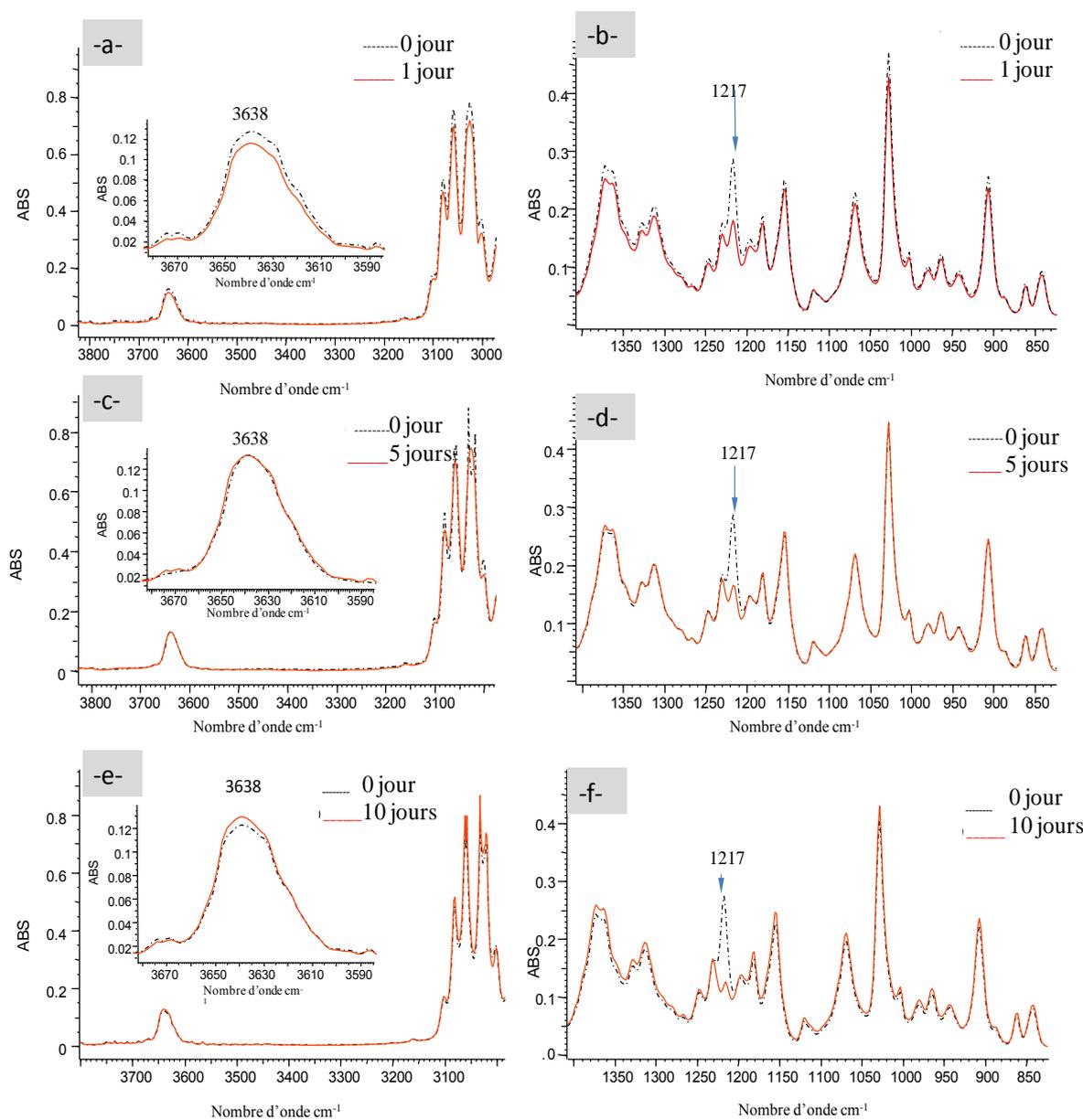


Figure IV.9. Spectres IRTF des films F_5 avant et après les essais de migration dans l'huile d'olive à 40°C .

Une telle différence entre les % enregistrés est prévisible car le poids moléculaire du chloroforme est de 119,5 g/mol, il est donc plus léger et migre plus vite que le BHT dont le poids moléculaire est de 220 g/mol [138].

Nous tenons à signaler que la présence d'une grande quantité de chloroforme dans les films en polystyrène leur confère une souplesse qui disparaît au cours du séchage à 60°C dans l'étuve. De ce fait nous pensons que le solvant joue le rôle d'un plastifiant dont la migration entrainerait celle des additifs présents dans la matrice polymère.

IV.3.1.3. Cas de l'hexane à 40 et 70°C.

– A 70°C :

Les spectres IRTF des films F₅ enregistrés avant et après les tests de migration réalisés dans l'hexane à 70°C sont illustrés par la Figure IV.10. Ils montrent une forte régression des deux bandes caractéristiques OH et C-H à 3640 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹, respectivement, au bout de 12mn (figure IV.10-a,d), elles disparaissent au bout de 36 mn (figure IV.10-c,d), ce qui traduit une perte totale du BHT. Le chloroforme diffuse à 87 % comme l'illustre la figure IV.11.

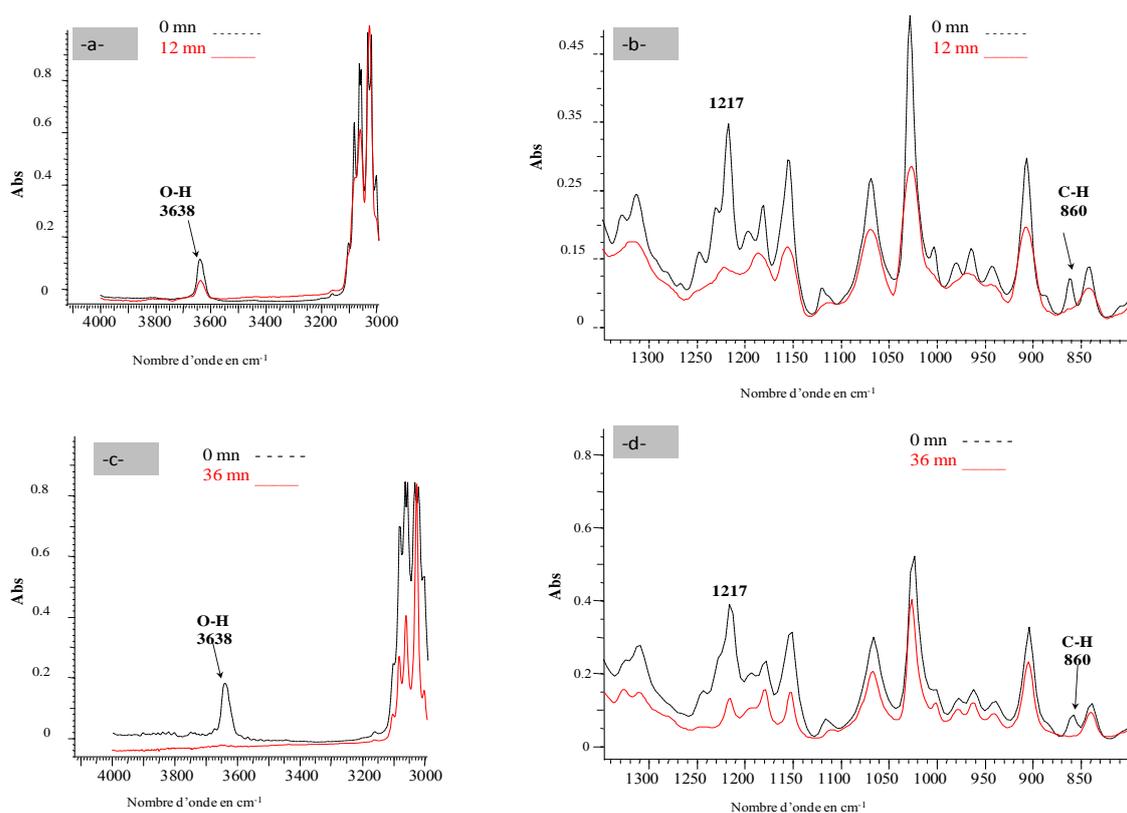


Figure IV.10. Spectres IRTF des films F₅ au contact de l'hexane à 70°C

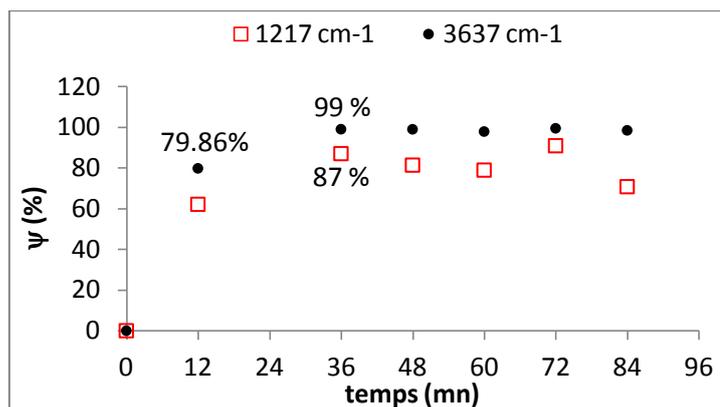


Figure IV.11. Evolution du % de migration du BHT dans l'hexane à 70°C au contact des films F₅

Par ailleurs, nous avons remarqué un changement de l'aspect physique des films; ceux-ci initialement transparents et lisses deviennent complètement opaques et rugueux. Ce qui supposerait qu'une modification de la cristallinité du polystyrène s'est produite. Pour enregistrer les modifications spectrales dues à la migration du BHT, nous avons redissous les films dans le chloroforme et nous les avons analysé une seconde fois par la spectroscopie IRTF.

– A 40°C :

Dans le cas des essais à 40°C, nous avons enregistré les spectres illustrés par la figure IV.12 qui montre une nette diminution de la majeure partie des bandes d'absorption, la disparition de la bande C-H aromatique caractéristique du BHT à 860 et 3638 cm⁻¹ au bout d'un jour. De ce fait il est inutile de prolonger les essais de migration à plus d'un jour, on se limitera donc à quelques heures.

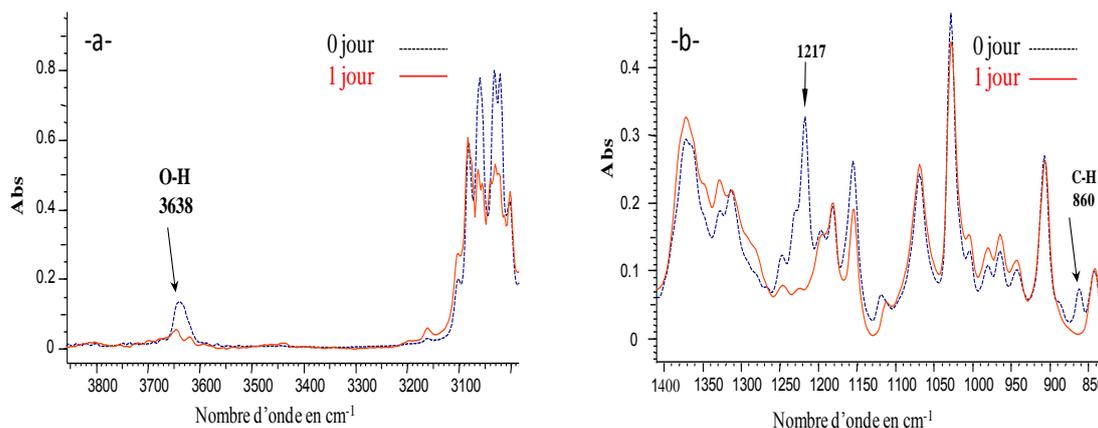


Figure IV.12. Spectres IRTF des films F₅ au contact de l'hexane à 40°C.

IV.3.1.4. Cas de l'éthanol pur à 40 et 70°C.

Les résultats de l'analyse spectroscopique IRTF des films F₅ au contact de l'éthanol à 40 et 70°C sont illustrés par quelques spectres de la figure IV.13. Aussi, on observe une légère augmentation de la bande OH du BHT à 3638cm⁻¹ (figure IV.13a), elle est plus marquée au niveau de la bande C-O à 1230cm⁻¹ adjacente à la bande 1217 cm⁻¹ du chloroforme dont la diffusion quasi-totale est bien révélée au début (12 mn) et à la fin (120 mn) de l'essai réalisé à 70°C (figure IV.13b, d).

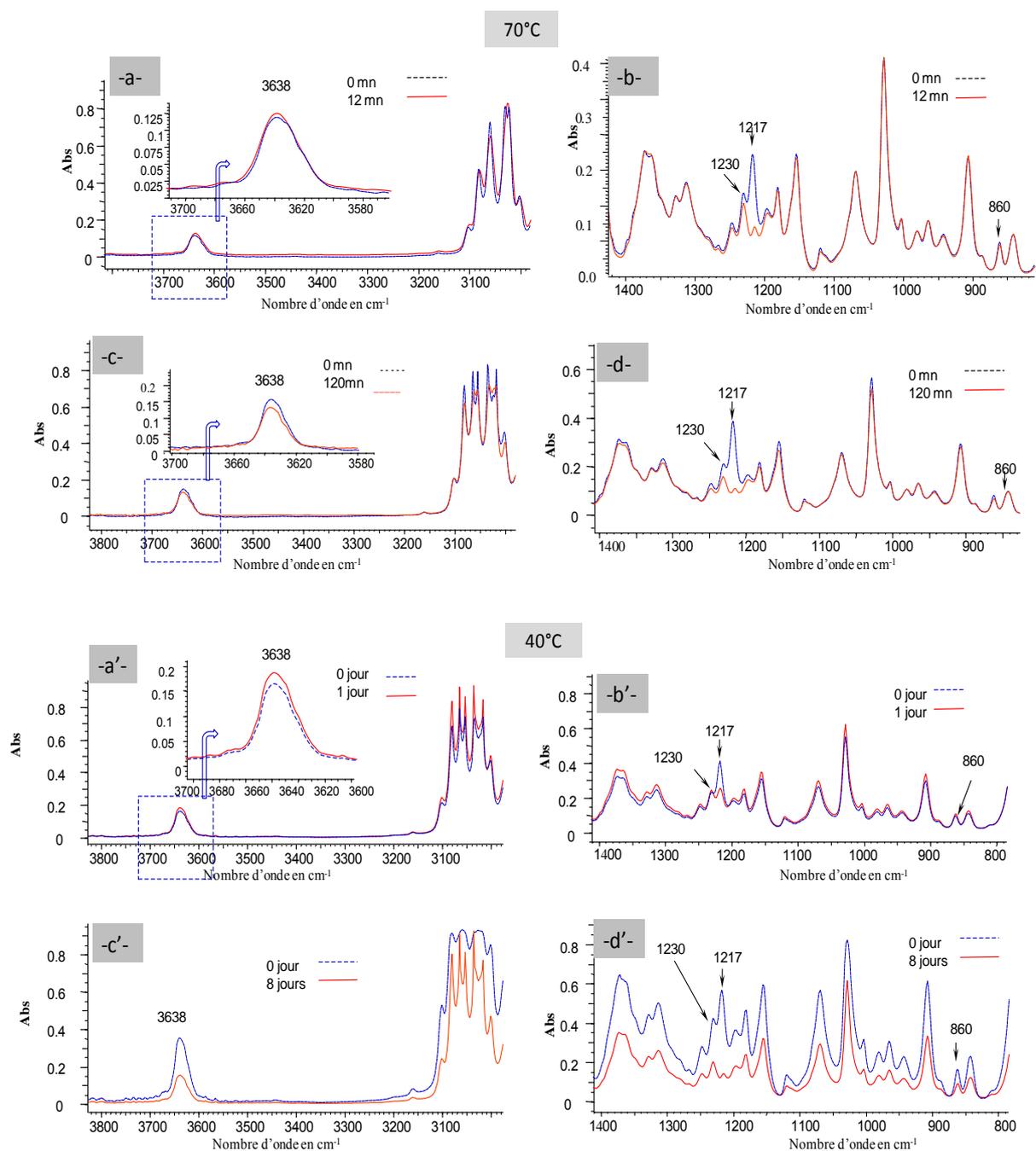


Figure IV.13. Spectres IRTF des films F₅ au contact de l'éthanol pur à 40 et 70°C.

L'augmentation en question masquant la perte du BHT est attribuée à la présence de l'éthanol ayant migré dans les films dont l'élimination est possible par un long séchage (60°C à l'étuve), ce qui permettrait d'observer la diminution de la bande OH comme il est visible sur les spectres enregistrés à la fin de l'essai (120 mn) réalisé à 70°C (figure IV13 c, d).

Dans le cas des essais effectués dans l'éthanol pur à 40°C, nous avons observé également une légère augmentation des deux bandes C-O à 1230 cm⁻¹ et OH du BHT et 3638cm⁻¹ (figure IV-13 a', b') et une régression de la bande 1217cm⁻¹ du chloroforme au bout d'un jour. A la fin de l'essai (au bout de 8 jours) nous avons constaté une diminution importante de l'ensemble des bandes (figure IV.13c', b').

Un séchage prolongé des films nous a permis de suivre la cinétique de migration du BHT par rapport aux deux bandes caractéristique 860 et 3638cm⁻¹ et celle du chloroforme résiduel à 1217 cm⁻¹ présent dans les films. Aussi, par rapport à la bande 860 cm⁻¹ la figure IV.14 montre un taux de diffusion du BHT de l'ordre de 62,26 % et 80,05% à 40 et 70°C, respectivement. Pour le solvant résiduel, le taux de diffusion bascule de 75,83 % à 65,76 % lorsque la température passe de 40 à 70°C.

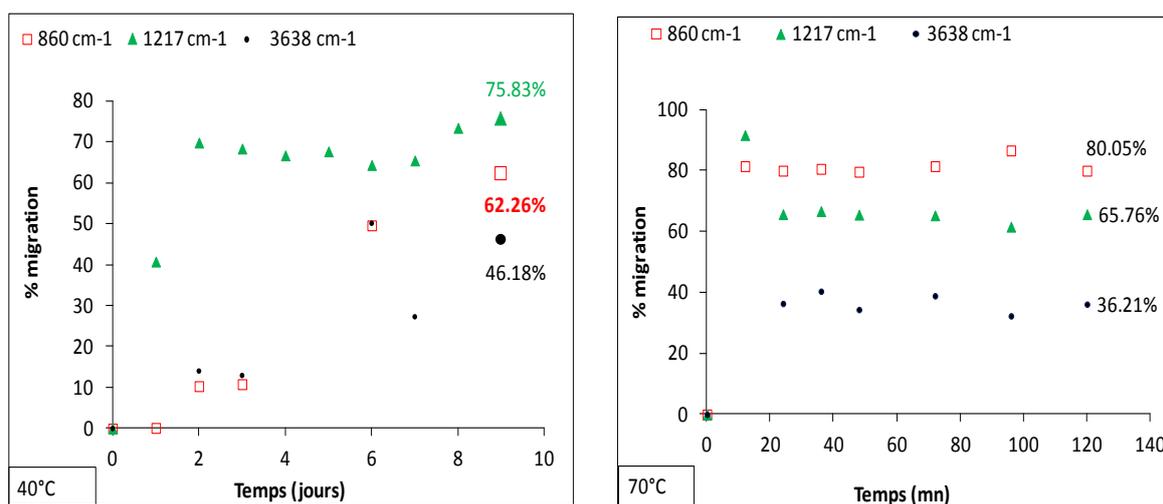


Figure IV.14. % de migration du chloroforme (à 1217cm⁻¹) et du BHT (à 3638 cm⁻¹) dans l'éthanol au contact des films F₅ à 40°C et 70°C.

Nos résultats sont en accord avec les données de la littérature [71] qui signalent que la température accélère la migration. En effet, l'éthanol aurait diffusé en grande quantité dans les films à 70°C, sauf que sa présence n'est pas identifiée par rapport au groupement OH absorbant à 3585cm⁻¹ commun avec le BHT à cause du chevauchement des bandes

hydroxyles, de ce fait sa présence dans les films des essais à 70°C masquerait la réelle perte de l'additif et celle du solvant résiduel.

IV.3.1.5. Cas de l'eau distillée à 40 et 70°C.

Les résultats de l'analyse spectroscopique IRTF des films mis au contact de l'eau à 40 et 70°C sont représentés par les figures IV-15 et IV-16. La diffusion du chloroforme dans l'eau distillée est signalée par la diminution de la bande d'absorption IRTF à 1217 cm⁻¹ (figures IV-15b, d, f et IV-16 b, d).

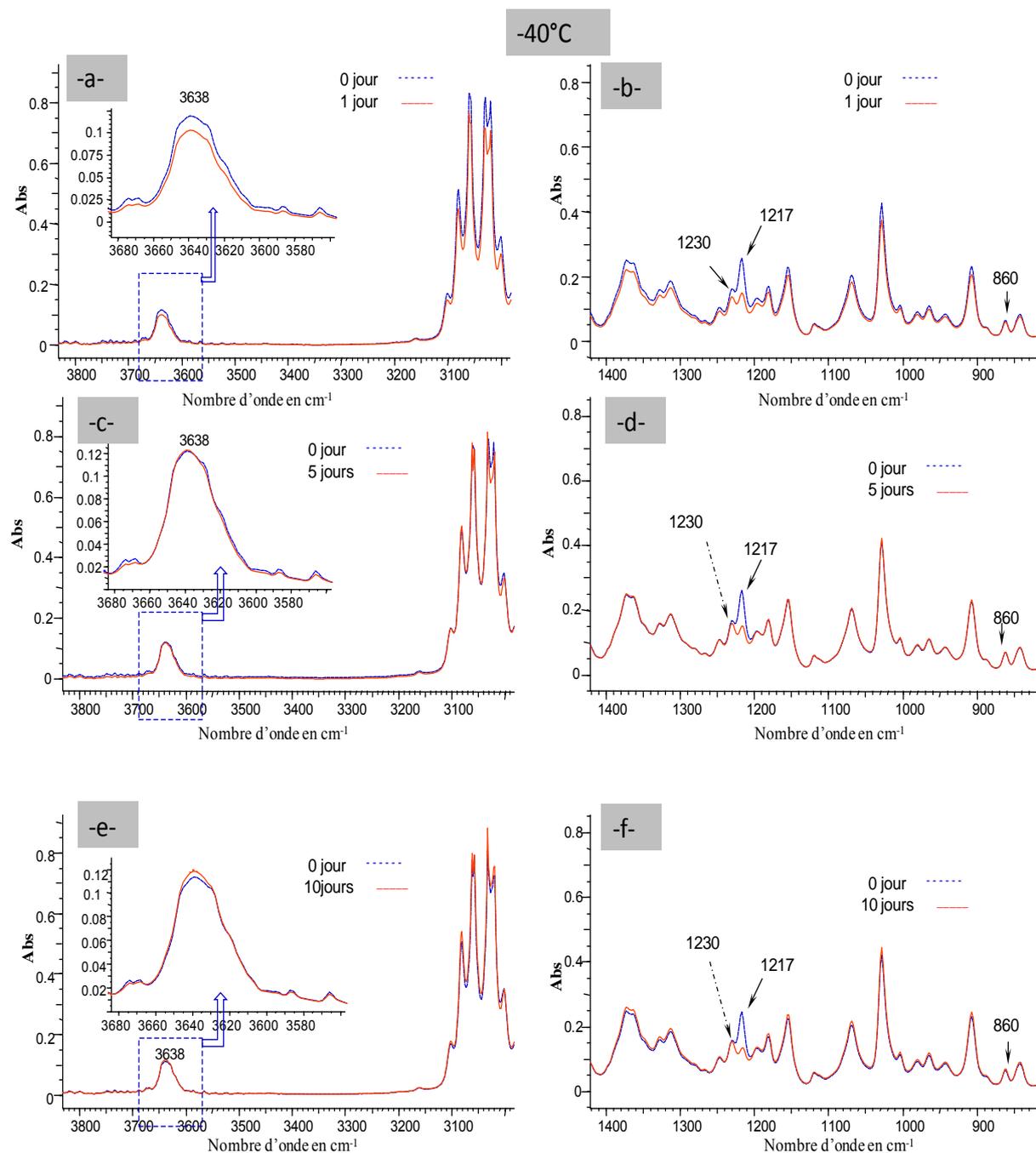


Figure IV-15. Spectres IRTF des films F₅ au contact de l'eau distillée à 40°C.

La présence de l'eau en très faible quantité dans les films se traduit par une légère augmentation de la bande OH à 3638cm^{-1} à 40°C (figure IV.15a, c, e). Cependant, la bande en question devient plus marquée dans le cas de l'essai réalisé pendant 60 mn à 70°C (figure IV-16a). Par ailleurs, nous observons sur les figures IV-16 c,d une forte régression de l'ensemble des bandes d'absorption IRTF des films mis au contact de l'eau à 70°C au bout de 120 mn.

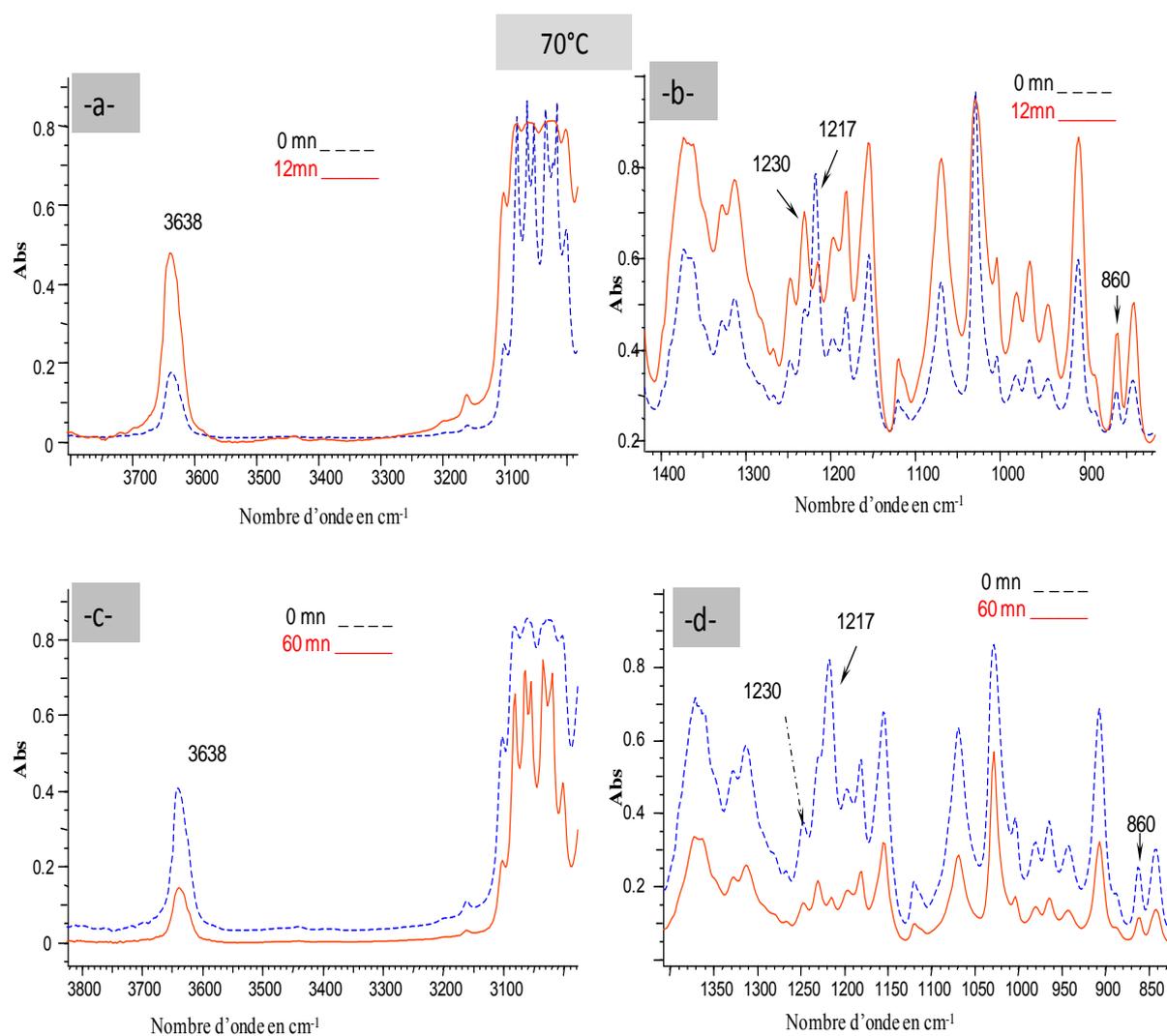


Figure IV-16. Spectres IRTF des films F_5 au contact de l'eau distillée 70°C .

Par ailleurs, la fiche technique du BHT mentionne qu'il est insoluble dans l'eau distillée [139], il serait donc inconcevable de penser que le BHT puisse migrer jusqu'à 31,8% au bout de 60 mn comme il est illustré par la figure IV-17. Celle-ci donne la représentation graphique en fonction du temps de quelques % de migration de l'additif en question dans

l'eau distillée après un séchage prolongé des films. Le BHT qui serait présent dans le simulant aqueux aurait été entraîné par le chloroforme au cours de sa diffusion qui atteint les 81,47% en moyenne. L'hypothèse pourrait être confirmée par une technique analytique très sensible appliquée aux échantillons d'eau distillée mis au contact des films F₅ à 40 et 70°C. Le tableau IV.1 regroupant à titre d'exemple les % de régression de quelques bandes caractéristiques du BHT et du chloroforme confirme cette constatation.

Tableau IV.1. % de régression de l'aire de quelques bandes d'absorption IRTF d'un film F₅ au contact de l'eau distillée au bout de 60 mn à 70°C.

Groupement fonctionnel	Maximum d'absorption (cm-1)	%
C-H aromatique	860	14,45
C-Cl	1217	81
OH	3638	31,8

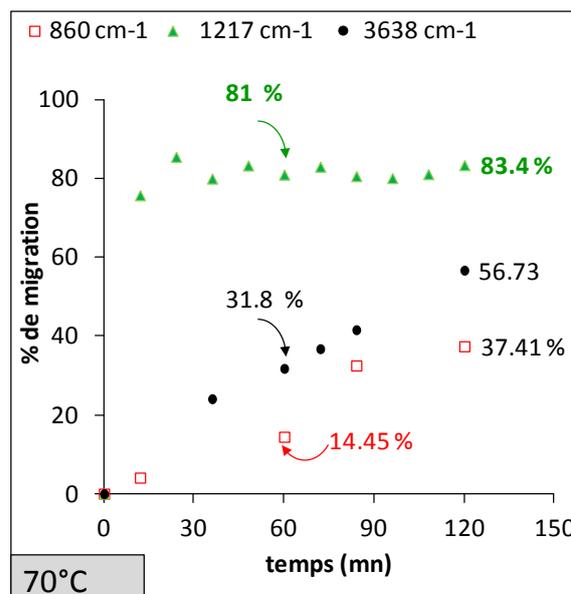
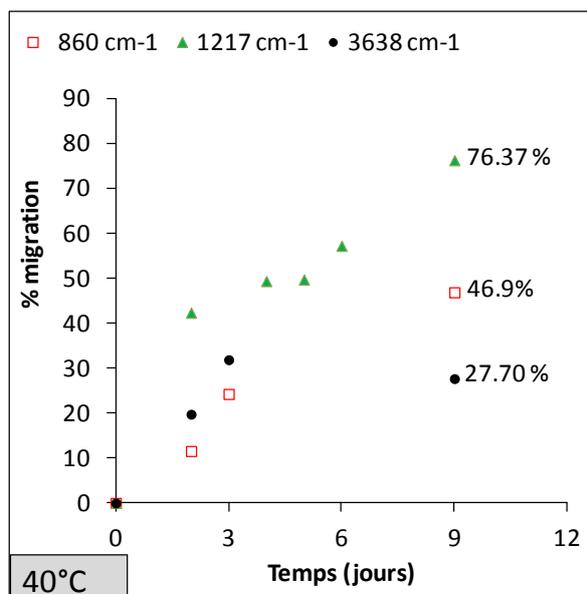


Figure IV-17. Evolution du % de migration du BHT dans l'eau distillée à 40 et 70°C au contact des films F₅

IV.3. 2. Etude de la migration du BHT à 4°C, 40°C et 70 °C réalisée avec le procédé 2

La deuxième série de tests est réalisée avec le procédé 2. Les simulants sélectionnés sont l'hexane, l'eau distillée et l'éthanol à 70°C. Nous tenons à signaler que le procédé 2 reproduirait un emploi répété d'un contenant plastique comme ustensiles de cuisine (bacs ou boîtes destinés au chauffage des aliments dans un four aux micro ondes, gobelets) et certains biberons plastiques en polystyrène d'origine chinoise commercialisés en Algérie.

IV.3. 2.1. Cas des essais à 70°C dans l'hexane

Le renouvellement du liquide simulateur toutes les 12 mn crée constamment un gradient de concentration qui engendre la migration. Sur les figures IV-18 et IV-19 nous remarquons que la diffusion du chloroforme est totale, par contre celle du BHT est de 76 % avec le procédé 2 (figure IV-18), elle est relativement moins importante que celle obtenue avec le procédé 1 qui est de 87% (figure IV-11.).

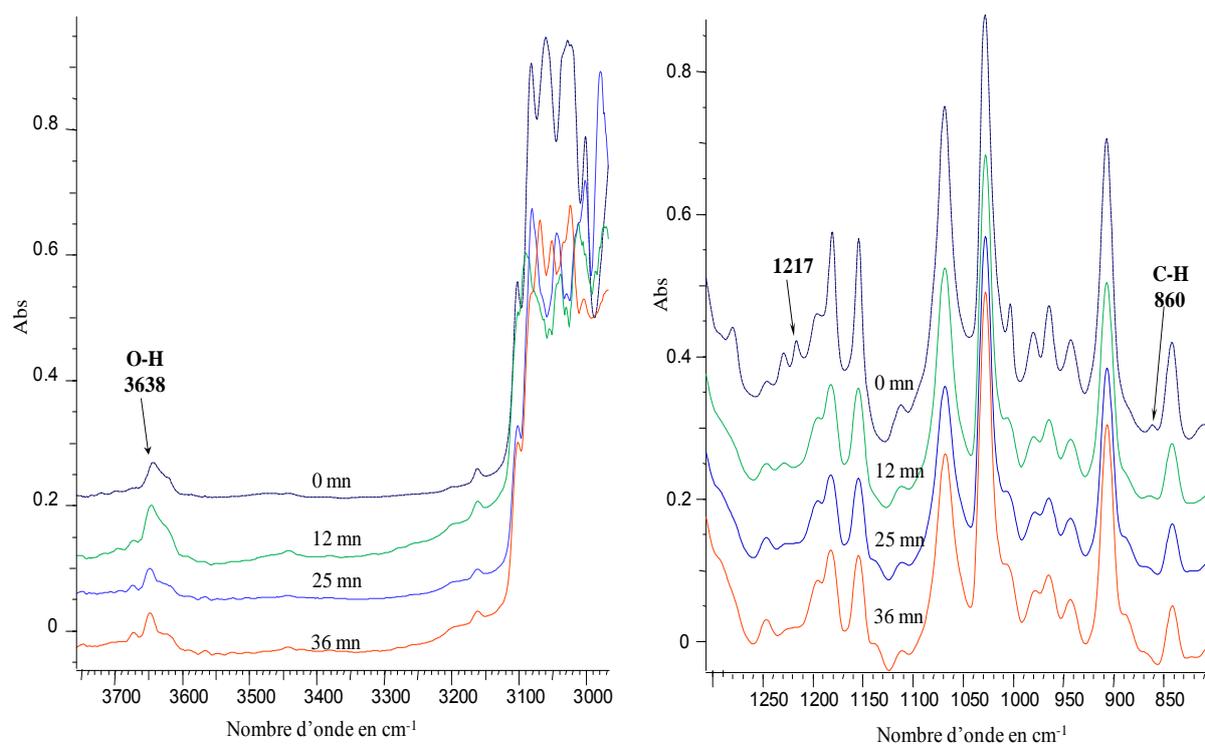


Figure IV-18. Spectres IRTF d'un film F₅ au contact de l'hexane à 70°C.

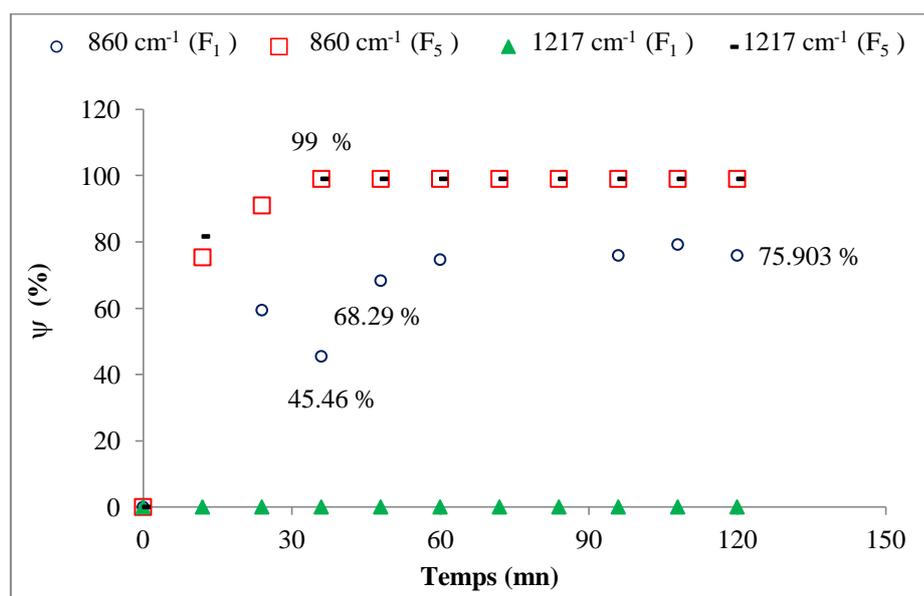


Figure IV-19. Evolution du % de migration du BHT dans le cas des essais réalisés selon le procédé 2 avec des films F₁ et F₅ au contact de l'hexane à 70°C.

IV.3. 2.2. Cas des essais dans l'éthanol pur à 70°C

Comme le montre la figure IV.20, la spectroscopie IRTF permet de suivre la cinétique de diffusion des espèces migrantes. En effet, la courbe représentative de la régression de la bande IRTF 1217 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹ en fonction du temps semble être pseudo-fickienne (figure IV-20 a,c).

Par contre celle du groupement OH absorbant à 3638 cm⁻¹ n'est pas régulière. C'est donc la présence aléatoire de l'éthanol dans les films qui perturbe l'évolution.

D'un autre côté, nous avons essayé d'identifier la présence de l'éthanol dans les films par rapport à la bande hydroxyle à 3588 cm⁻¹ caractéristique du simulant liquide en question suite à sa diffusion. A titre d'exemple les figures IV-21 et IV-22 montrent une augmentation de l'aire de la bande OH caractéristique de l'éthanol qui atteint les 838,13% au bout de 2 heures à 70°C.

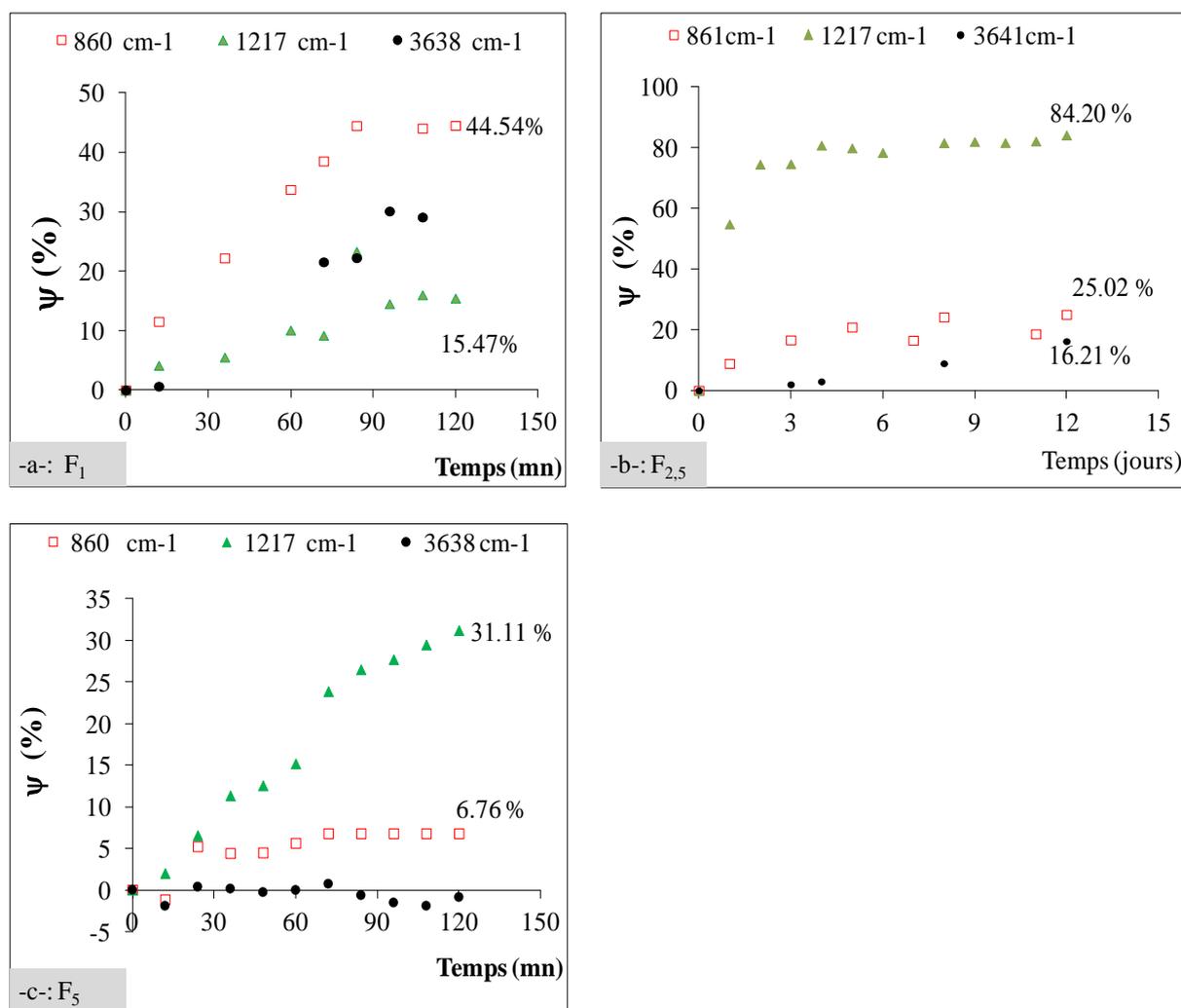


Figure IV-20. Evolution des taux de migration ψ (%) du BHT dans l'éthanol à 70°C au contact des films F₁, F_{2,5} et F₅.

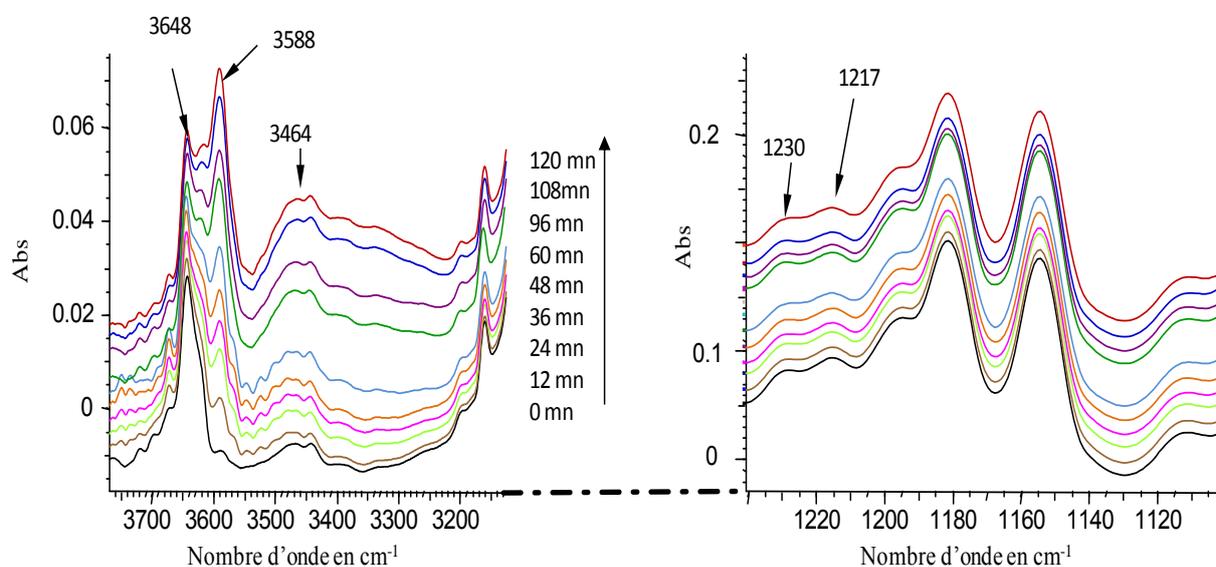


Figure IV-21. Spectres IRTF d'un film F₁ au contact de l'éthanol pur à 70°C.

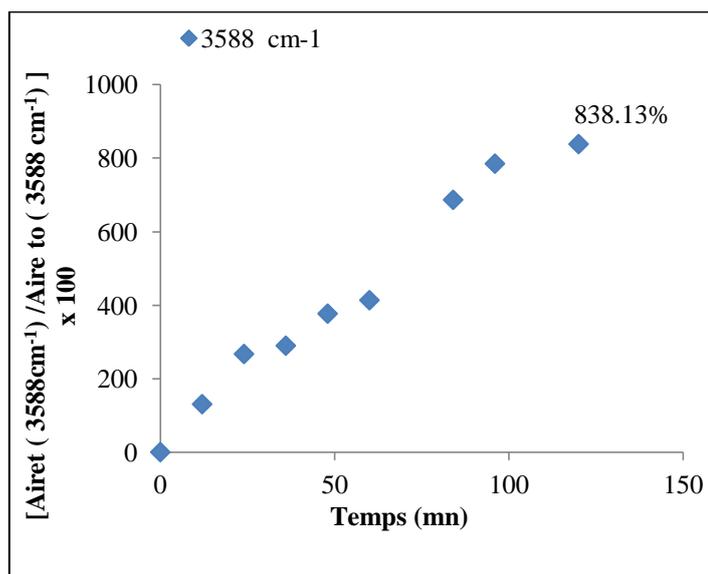


Figure IV-22. % d'évolution de l'aire de la bande OH caractéristique de l'éthanol ayant diffusé dans les films F₁ à 70°C.

IV.3. 2.3. Cas des essais à 4, 40 et 70°C dans l'éthanol aqueux à 45%

Dans le cas de l'éthanol aqueux à 45% au contact des films F₅, on observe une diffusion régulière du chloroforme (1217 cm⁻¹) aux trois températures 4, 40 et 70°C (Figure IV-23 a). Une perte de 57,03 % et 31,26 % est signalée à 40°C et 70°C, bien que la température soit importante, le chloroforme reste présent d'une façon considérable dans les films (Figures IV-23 b, c).

Quant au BHT (860, 3638 cm⁻¹), nous avons enregistré des fluctuations dues à la fraction aqueuse du simulant diffusé dans les films, celle-ci ne peut pas être éliminée par un chauffage des films à 60°C. Les perturbations sont relativement moindres à 70°C puisque les films ont été séchés plus longtemps.

Avec les films F₁, nous avons pu éliminer totalement le chloroforme avant les essais de migration, c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas noté sa présence (Figure IV-24). Pour le BHT, nous avons des taux de migration ψ (%) très proches 31,51 et 31,29 à 40 et 70°C respectivement, c'est toujours à cause de la fraction aqueuse dans les films qui serait plus importante à 70°C.

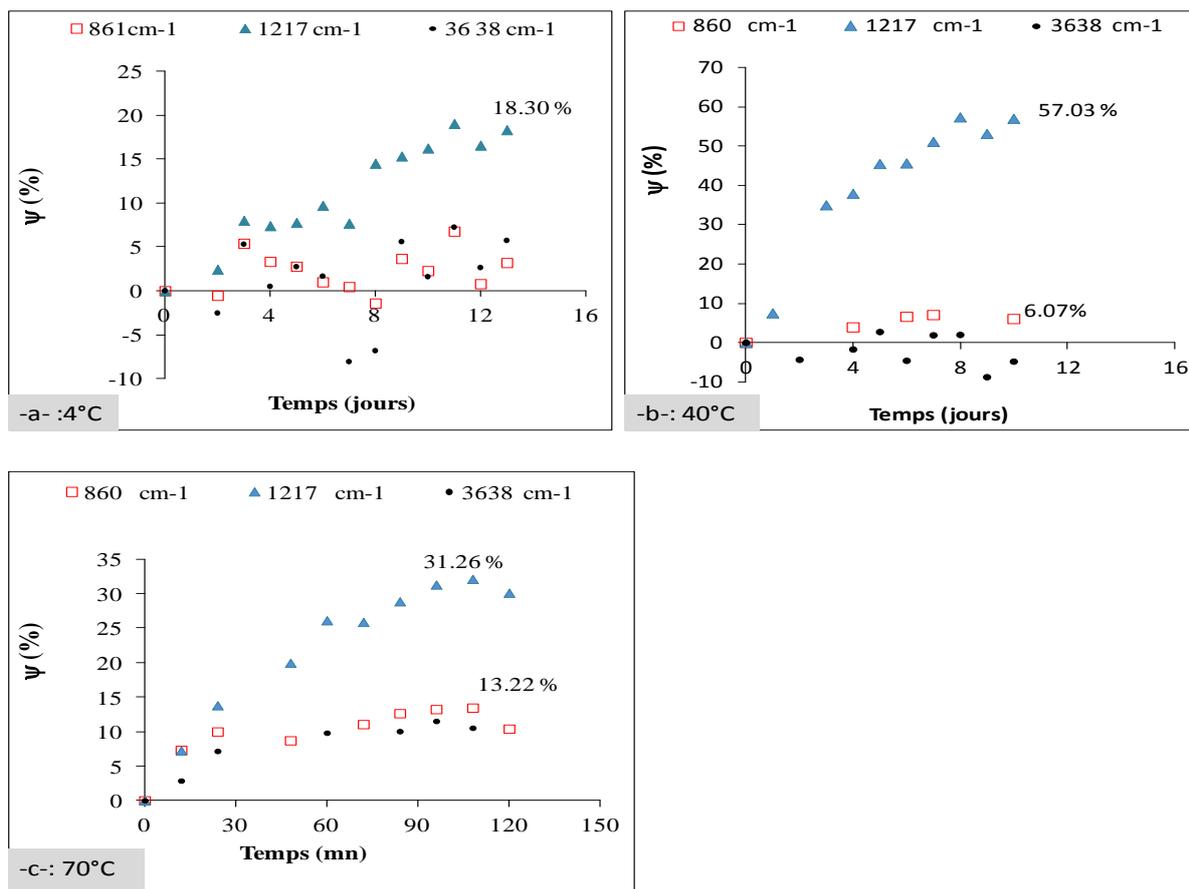


Figure IV.23. Taux de migration ψ (%) du BHT à partir des films F₅ au contact de l'éthanol aqueux 45% à 4°, 40° et 70°C réalisée dans le cas du procédé 2.

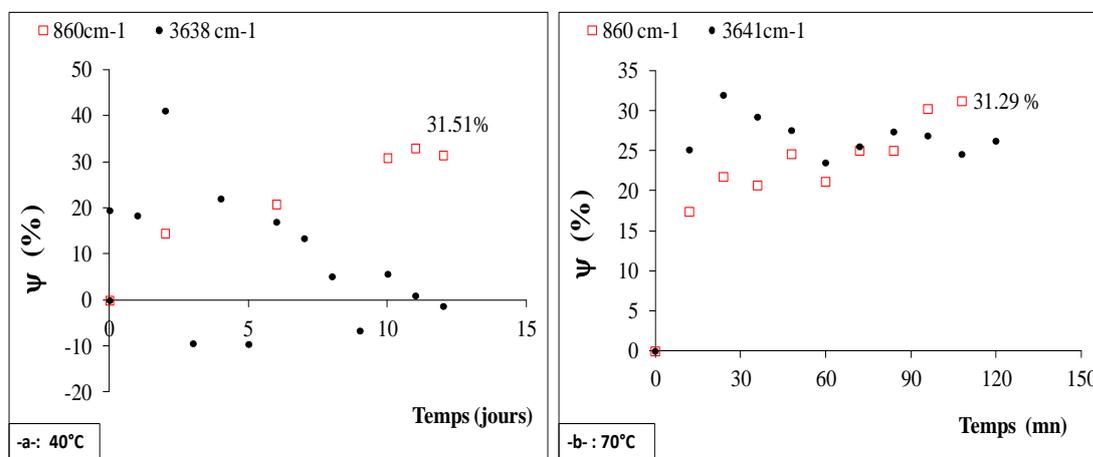


Figure IV-24. Taux de migration ψ (%) du BHT à partir des films F₁ au contact de l'éthanol aqueux 45% à : -a-: 40 °C, -b-: 70°C dans le cas du procédé 2.

Il est important de signaler que les traces d'eau dans les composés chimiques sont identifiées par la spectroscopie IRTF dans la zone des hydroxyles $[3100; 3600] \text{ cm}^{-1}$, c'est ce qui explique les fortes perturbations au niveau de la bande OH et non au niveau de la bande C-H aromatique absorbant à 860 cm^{-1} [134].

IV.3. 2.4. Cas de l'eau distillée

Comme nous l'avons signalé plus haut (essai : F₅ dans l'eau distillée avec le procédé 1) le BHT n'est pas soluble dans l'eau distillée donc il ne devrait pas migrer, les valeurs enregistrées dans le cas de l'essai avec F_{2,5} sont liées à celles du chloroforme (figure IV-25 a).

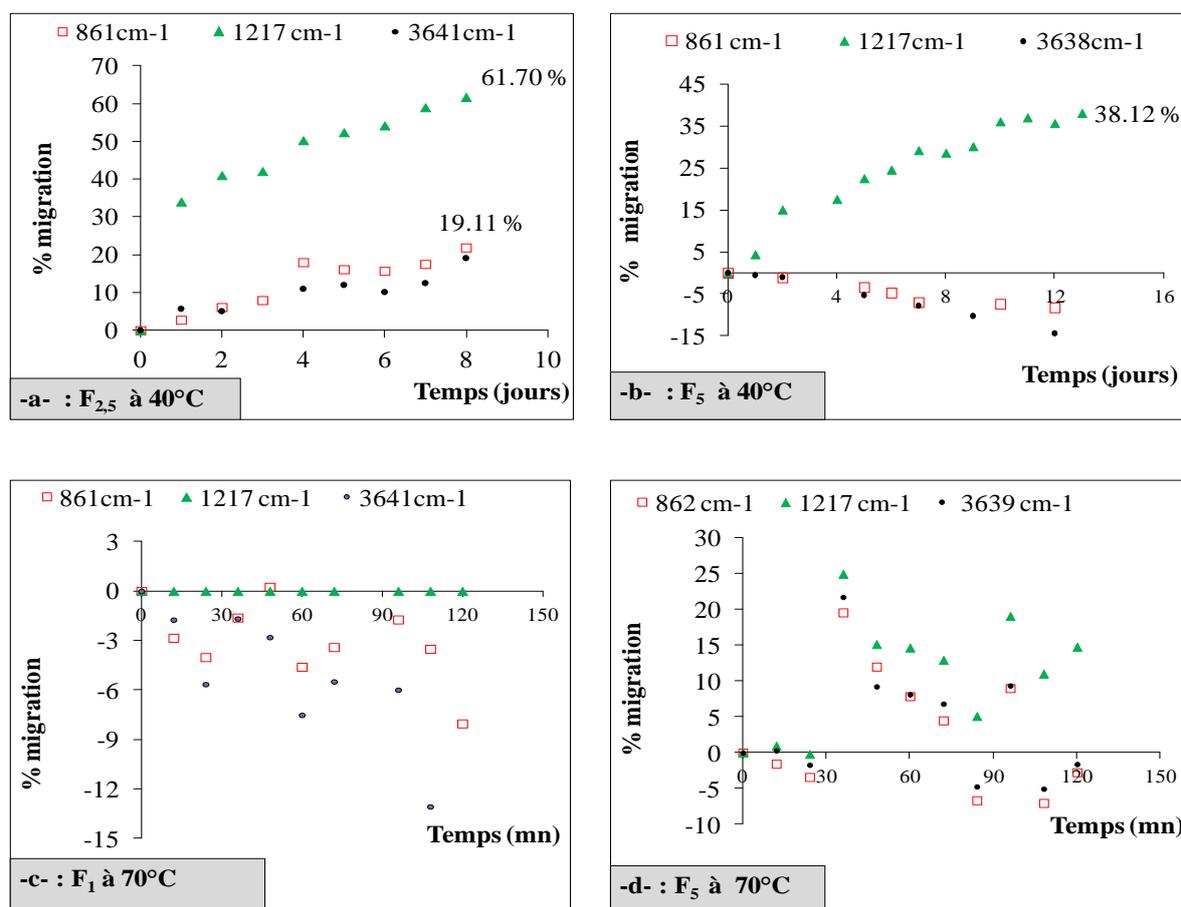


Figure IV-25. Taux de migration du BHT et du chloroforme dans l'eau distillée au contact des films : -a- : F_{2,5} à 40°C, -b- : F₅ à 40°C, -c- : F₁ à 70°C, -d- : F₅ à 70°C dans le cas des essais réalisés selon le procédé 2.

Aussi, deux hypothèses pourraient être envisagées:

- i. la diffusion du chloroforme entrainerait celle du BHT,

ii. la diffusion du chloroforme fait diminuer l'épaisseur des films qui par conséquent se traduit par la diminution de l'ensemble des bandes d'absorption. C'est cet état de fait qui est observé.

IV.4. Comparaisons des deux procédés 1 et 2 (avantages et inconvénients)

En comparant les résultats obtenus avec les deux cellules de migration A et B, nous avons pu noter les avantages et les inconvénients des deux procédés 1 et 2. Il est important de rappeler les points suivants :

- Le procédé 1 : la cellule de migration A est constituée de 10 films de mêmes masses et de mêmes dimensions, ils sont séchés, pesés puis analysés par la spectroscopie IRTF avant et après les tests.
- Procédé 2: la cellule de migration B est constituée d'un film immergé dans un volume de liquide renouvelé constamment. Le film est séché pesé et analysé avant et après son immersion dans le liquide simulateur. Aussi, le tableau IV.2 résume les avantages et les inconvénients de chaque procédé.

Tableau IV.2. Avantages et inconvénients des deux procédés 1 et 2.

Procédé 1	Procédé 2
<ul style="list-style-type: none"> • Chaque film est séché, pesé et analysé : 2 fois • Moindre risque de cassure du film fragilisé par le liquide simulateur très agressif (cas de l'hexane). • 10 points d'acquisition (nombre de spectres). • Le séchage de tous les films avant l'analyse spectroscopique IRTF peut se faire pendant 24 heures à la fin des essais. Aussi, la durée des essais n'est pas allongée. • Possibilité de refaire l'analyse spectroscopique IRTF des films dans le cas où les résultats présenteraient une anomalie suite à un mauvais séchage. • La quantité de solvant résiduel (chloroforme) peut varier d'un film à autre, donc des films de masses variables (une gamme de masses) 	<ul style="list-style-type: none"> • Le film est séché, pesé et analysé : 11 fois • Risque de cassure du film fragilisé par le liquide simulateur très agressif (cas de l'hexane) et les manipulations répétées subies par le film. • Nombre de points d'acquisition pourrait être réduit suite à la cassure du film. • Le séchage du film pendant 24 heures doit se faire avant chaque immersion dans le liquide renouvelé. De ce fait pour avoir 10 points d'acquisition, la durée des essais est allongée de : <ul style="list-style-type: none"> i. 10 jours pour les essais de 2heures à 70°C. ii. 20 jours pour les essais de 10 jours à 4 et 40° C. • impossibilité de refaire l'analyse spectroscopique IRTF des films. • Une seule masse initiale du film pour chaque essai.

En conclusion le procédé serait le mieux adapté pour les tests de migration.

IV.5. Étude de la migration du BHT et de l'Irganox 1010 réalisée avec des films F₅ et F'₅ au contact du fromage à 4°C par la spectroscopie IRTF

Des tests de migration ont été réalisés avec des films F₅ et F'₅ de dimensions 4x 4 cm² contenant 5% de BHT et d'Irganox 1010 au contact d'un fromage de marque Frico à 40% de matière grasse pendant 3 semaines à 4°C. L'analyse par la spectroscopie IRTF des films utilisés a permis de vérifier la perte des additifs durant les 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} semaines. A titre d'exemple, les modifications spectrales observées sont illustrées par les figures IV-26 et IV-27.

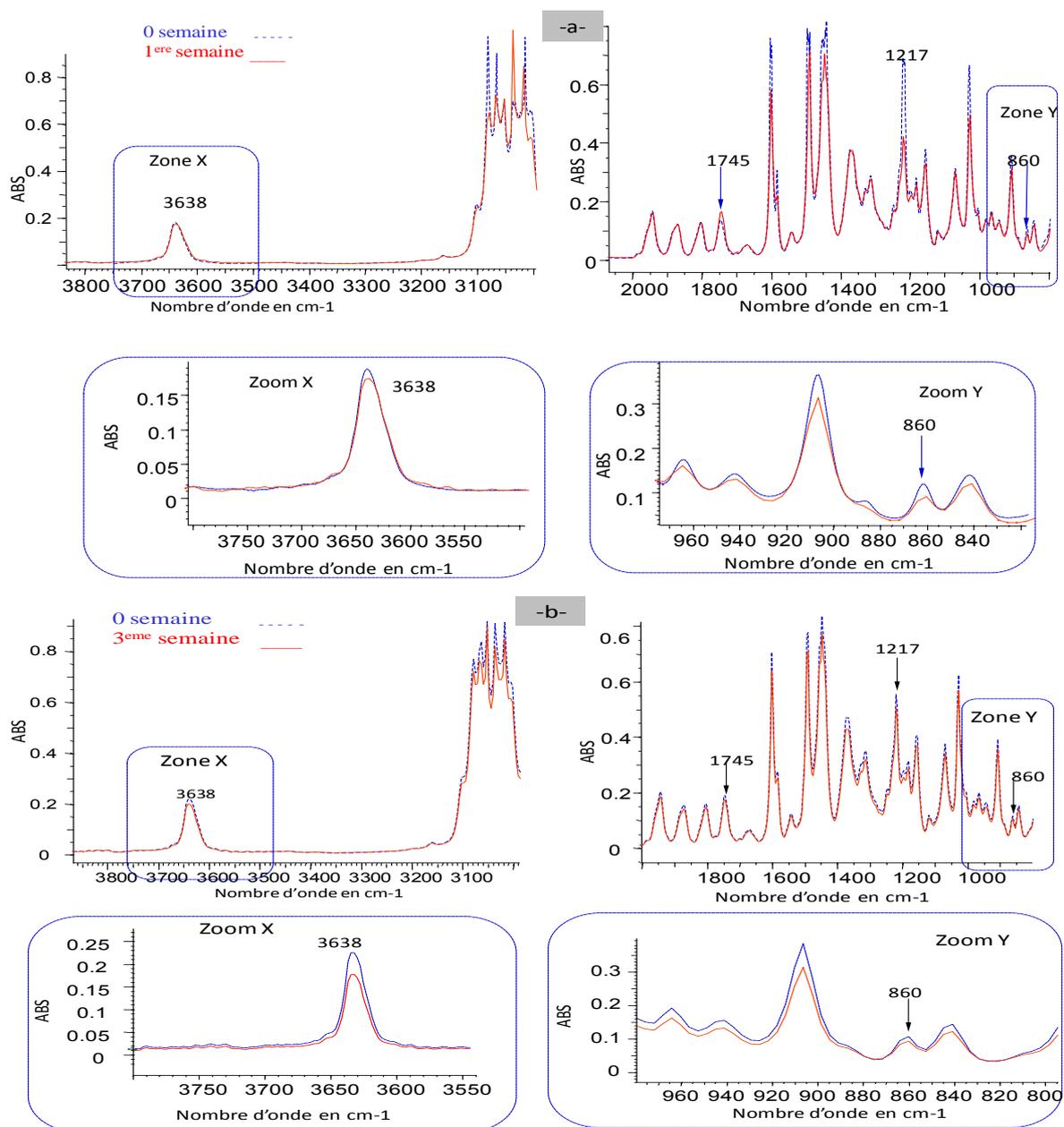


Figure IV-26. Spectres IRTF des films F₅ (5% BHT) au contact du fromage pendant :
-a- : une semaine, -b- : trois semaines à 4°C.

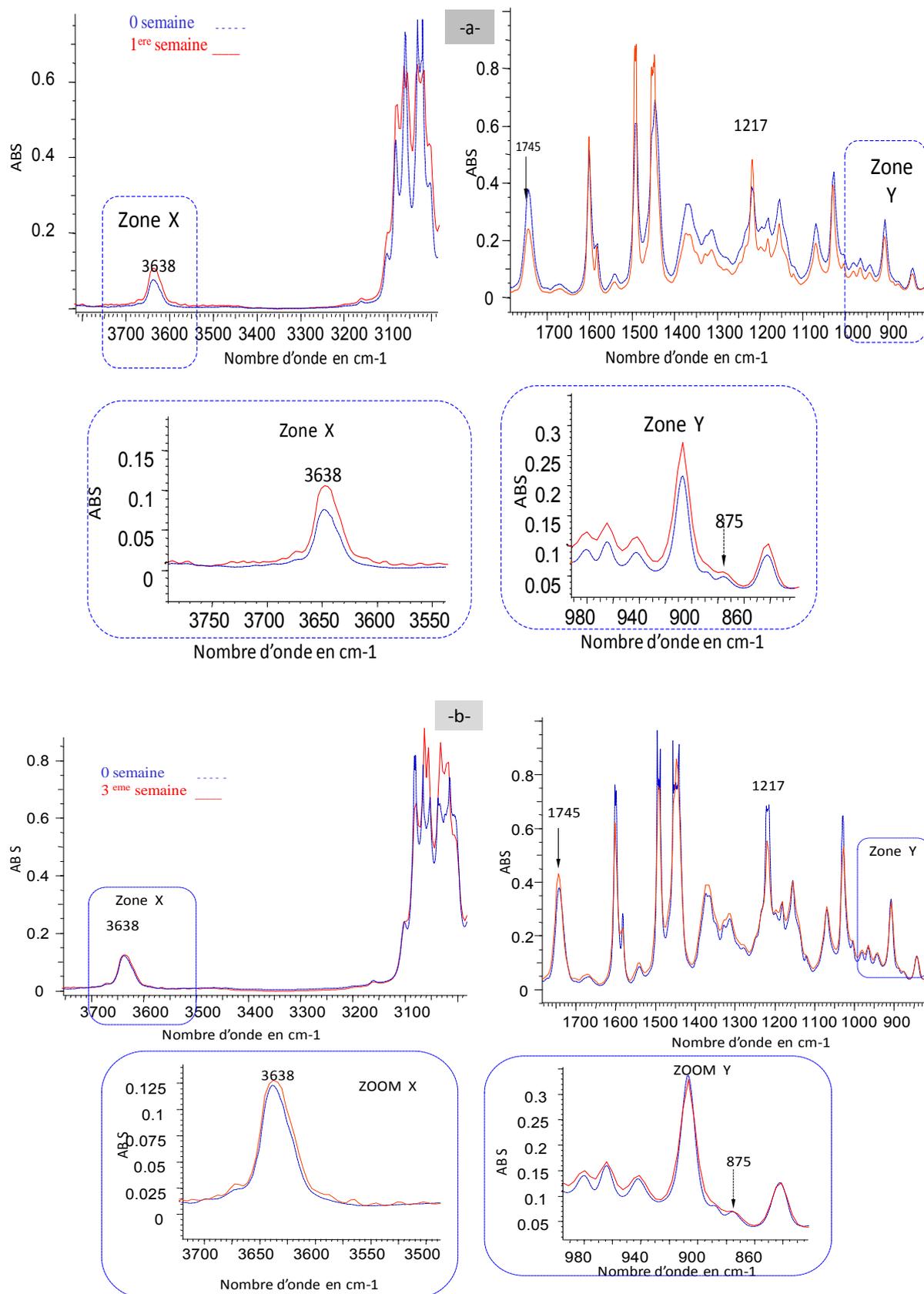


Figure IV-27. Spectres IRTF des films F₅ (5% Irganox 1010) au contact du fromage pendant :
-a- : une semaine, -b- : trois semaines à 4°C.

Les histogrammes représentés par la figure IV-28 (a,b) donnent des % positifs qui traduisent une perte d'additif, les valeurs négatives reflètent le transfert d'un composé à caractère liquide dans les films. Aussi, nous avons noté dans le cas des :

i. **Films F₅ / PS-BHT**: une diminution de certaines bandes d'absorption, notamment, celles qui correspondent à OH phénolique sortant à 3640 cm⁻¹ et C-H aromatique à 860 cm⁻¹. Dans le cas des films F₅, la migration du BHT aurait eu lieu à partir de la 1^{ère} semaine, elle serait plus marquée au bout de la 3^{ème} semaine où la régression des bandes OH, CH et C=O oscillerait vers les 9%.

ii. **Films F'₅ / PS-Irganox 1010**: une augmentation de la bande carbonyle C=O à 1745 cm⁻¹ suite à la diffusion de la matière grasse dans les films au bout de la première et la troisième semaines due à la diffusion de la matière grasse dans les films, elle se fait même remarquer pendant la première semaine par un développement de la bande OH à 3638 cm⁻¹ commune avec la matière grasse du fromage (beurre, huile et margarine) qui serait constituée d'acide gras RCOOH, où le groupement OH acide vibre entre 2500 et 3300 cm⁻¹. Au bout de la troisième semaine nous avons remarqué que la bande OH diminue de 10,52 %, ce qui laisse penser que l'Irganox 1010 aurait migré avec cette proportion.

iii. Une diminution de la bande à 1217 cm⁻¹ du chloroforme qui diffuse dans le fromage à 4°C dans le cas des films F₅ et F'₅ au contact du fromage durant les trois semaines.

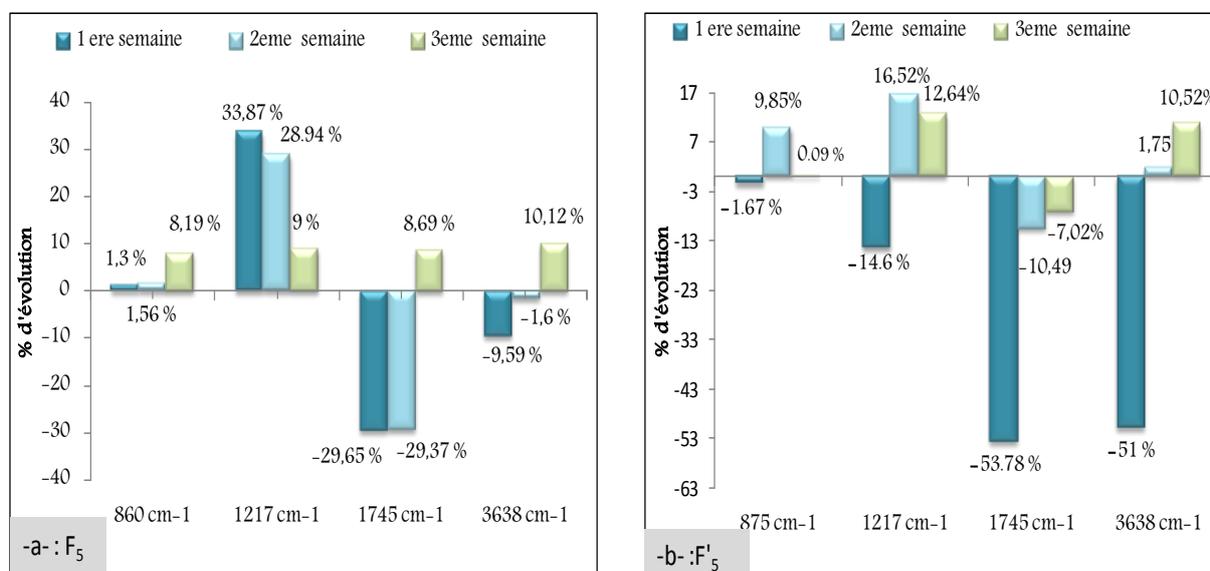


Figure IV-28. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF des films F₅ et F'₅ au contact du fromage à 4°C.

IV.6. Estimation des taux de migration ψ (%) du BHT dans quelques simulants liquides selon les deux procédés 1 et 2 par la spectroscopie UV à 276 nm et la HPLC

La migration du BHT a été suivie dans des échantillons liquides prélevés au cours des tests de migration réalisés selon les procédés 1 et 2 avec les films F₁ et F₁. Il s'agit de l'hexane et de l'éthanol aqueux à 50% aux quatre températures 4, 24, 40 et 70°C.

IV.6.1. Cas des essais avec le procédé 1.

Les % de migration des deux additifs obtenus par la HPLC et la spectroscopie dans l'ultraviolet à 276 nm ont fait l'objet d'une étude comparative. Aussi, la figure IV-29 reproduit les résultats enregistrés par les deux techniques citées.

Les valeurs des % trouvés à 40 et 70°C présentent des écarts assez significatifs, la spectroscopie UV à 276 nm donne des % plus élevés que la HPLC. Cette différence s'expliquerait par le fait que la technique spectroscopique aurait détecté un certain nombre de composés qui existaient initialement dans la résine de base et absorbant à 276 nm sans pour autant les identifier. De ce fait c'est une migration globale que nous avons estimée dans les échantillons liquides par la technique spectroscopique UV. En effet, les chromatogrammes des mêmes échantillons d'hexane mis au contact des films F₁ et F₅ présentaient plusieurs pics à des temps de rétention différents de celui du BHT (tr : 2.9 mn) (annexe A)

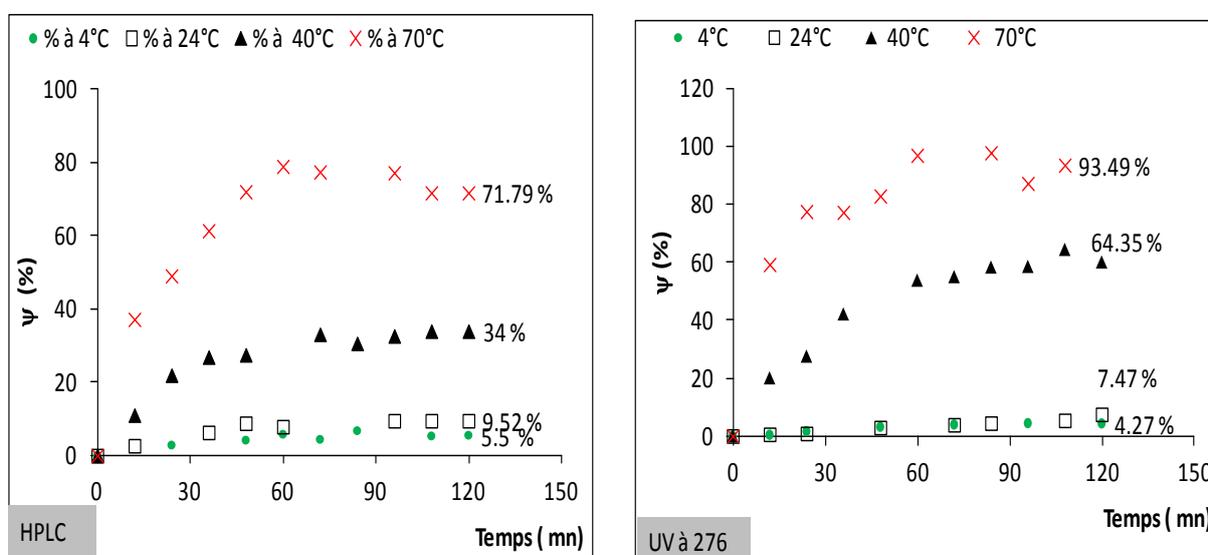


Figure IV-29. Taux de migration ψ (%) du BHT dans l'hexane au contact des films F₁ obtenus par la HPLC et la spectroscopie UV à 276 nm selon le procédé 1.

Quant aux résultats obtenus à 4 et 24°C, les valeurs des taux de migration ψ (%) du BHT trouvées sont du même ordre de grandeur. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à ces deux températures les composés de nature inconnue et initialement présents dans le polystyrène ne migrent pas dans l'hexane. Le tableau IV-3 donne les % enregistrés par les deux techniques à la fin des essais.

Tableau IV.3. Les % de migration obtenu dans l'hexane au contact des films F₁ selon le procédé 1.

Température	ψ (%) UV à 276 nm	ψ (%) HPLC
4	4,27	5,29
24	7,47	9,52
40	64,35	34
70°C	93,49	72

IV.6.2. Cas des essais avec le procédé 2.

Deux tests de migration ont été réalisés à 70°C dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45 % selon le procédé 2. La cinétique de migration a été suivie par la HPLC dont la représentation graphique est illustrée par la figure IV-30.

Nous tenons à rappeler que les masses M_i du BHT migré ont été déterminées dans 10 mL d'hexane renouvelé toutes les 12mn. Par voie de conséquence, les masses migrées m_t à chaque instant t sont calculées comme suit :

$$M_t = \sum_0^{10} M_i$$

Où, le temps t varie de 0 à 120 mn avec un pas de 12mn.

☒ La première observation vise les taux de migration % obtenus dans l'éthanol aqueux à 45% qui sont trop faibles par rapport à ceux trouvés dans l'hexane. A l'équilibre nous avons une diffusion du BHT de 7,74 % qui est loin de celle trouvée par la spectroscopie IRTF qui est de l'ordre de 31,29 % (Figure IV-24-b).

☒ La seconde constatation concerne les quantités de BHT ayant migré dans l'hexane à 70°C avec ce procédé qui donne à la fin de l'essai un taux de 77,95 % décrivant un palier qui débute à partir de 48 mn et un taux de 69,56%, ce qui signifie que la quantité de BHT qui diffuserait après 120 mn ne serait pas détectée par la HPLC dans le cas où le film est immergé dans un volume d'hexane renouvelé (10 mL).

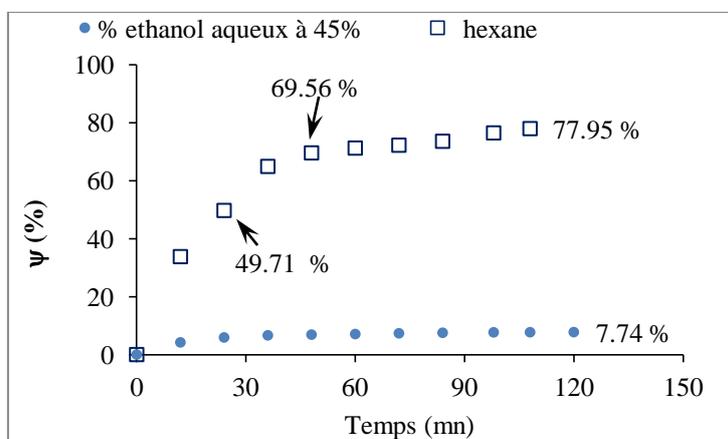


Figure IV-30. Taux de migration ψ (%) du BHT dans l'hexane et l'éthanol aqueux à 45% à 70°C au contact des films F₁ obtenu par la HPLC (procédé 2).

☒ Le troisième point à signaler concerne la parfaite superposition des deux cinétiques de migration obtenues avec les deux procédés (figure IV-31).

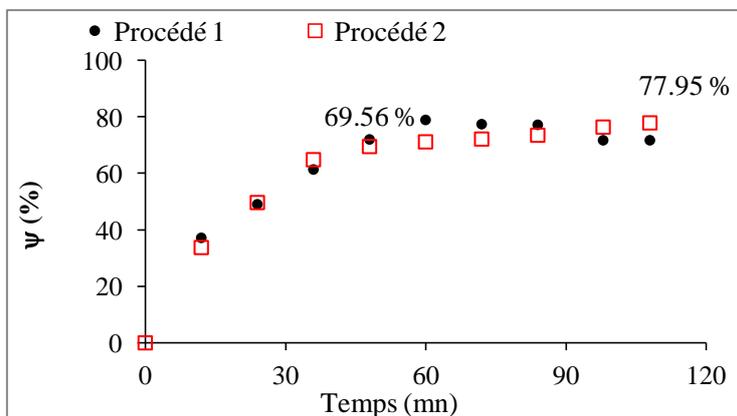


Figure IV-31. Cinétiques de migration du BHT dans l'hexane à 70°C au contact des films F₁ obtenues par la HPLC avec les deux procédés (1 et 2).

Le dernier point se rapporte à l'équilibre (ou le palier) qui apparaît à partir de 48 mn avec 69,56% conformément aux données obtenues par la spectroscopie IRTF illustrées par les

figures IV.18 et IV.19 qui montraient la disparition de la bande caractéristique du BHT à 860 cm^{-1} avec un taux de migration de l'ordre 68,29 % à l'instant cité.

IV.7. Approche mathématique de la migration du BHT dans l'hexane à 70°C au contact des films F₁

IV.7.1. Détermination du coefficient de diffusion

L'approche mathématique consiste à comparer les coefficients de diffusion calculés à partir du modèle de Fick (équation I-21) et de Piringer (équation I-24). Nous l'avons appliquée aux résultats des tests de migration obtenus dans l'hexane au contact des films F₁ dont la concentration en BHT (1%) est utilisée le plus souvent dans l'emballage alimentaire en matière plastique.

Comme le montre le tableau IV.4, les valeurs des coefficients de diffusion estimés selon le modèle de Piringer sont très inférieures à celles obtenues avec le modèle de Fick appliqué aux résultats chromatographiques.

Tableau IV.4. Valeurs des coefficients de diffusion du BHT dans l'hexane au contact des films F₁.

T °C	D (cm ² /s) Fick	D (cm ² /s) Piringer
4	$2,55.10^{-09}$	$2,11.10^{-15}$
24	$3,48.10^{-09}$	$2,68.10^{-14}$
40	$4,00.10^{-09}$	$1,62.10^{-13}$
70	$6,34.10^{-09}$	$3,00.10^{-12}$

Ces valeurs vont être injectées dans l'équation I-23 pour calculer et représenter graphiquement les valeurs du rapport M_t/M_∞ avec M_t et M_∞ qui représentent les masses de BHT présumées migrées à l'instant t et à l'équilibre ($M_t = M_\infty$), respectivement. Les résultats vont être comparés aux valeurs expérimentales. Aussi, la figure IV-32 montre que les états d'équilibre théoriques obtenus à partir des équations I-23 et I-24 et expérimentaux désignés respectivement par les points A et B présentent un écart très important. A titre d'exemple,

avec les valeurs théoriques, l'équilibre serait atteint au bout de 4 et 6 heures pour les tests de migration réalisés à 4°C et 70°C, respectivement. Pour les mêmes températures, l'équilibre est obtenu au bout de 2 heures avec les données expérimentales. Pour cette durée nous remarquons que 67% et 55% du BHT migrent théoriquement (point C) à 4 et 70°C.

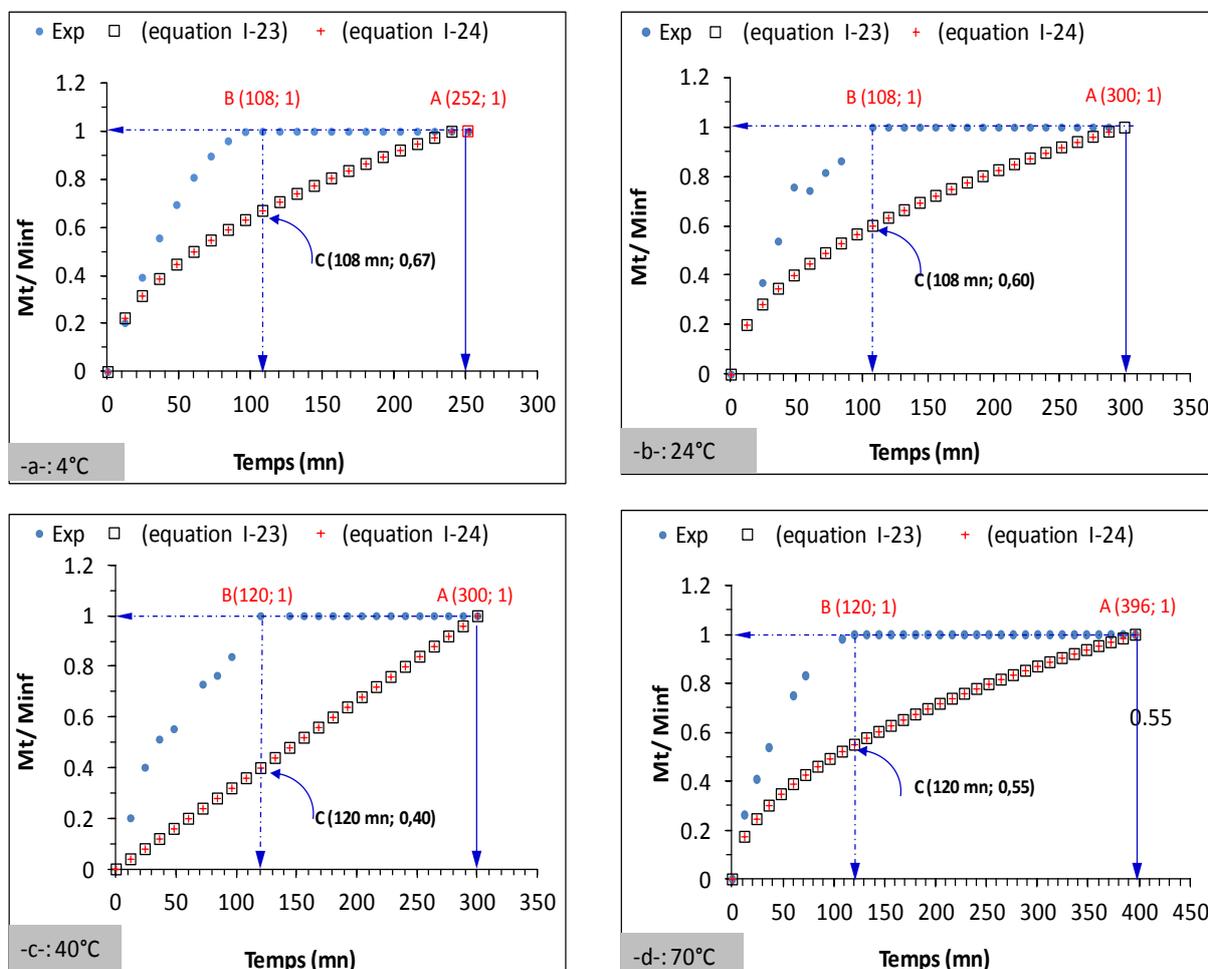


Figure IV-32. Valeurs de M_t/M_{∞} du BHT migré dans l'hexane au contact des films F_1 .

L'écart noté entre les valeurs du rapport M_t/M_{∞} est associé au mode de diffusion observé au cours de nos essais, qui est en réalité soit pseudo fickien soit non fickien (ou anormal) comme il est décrit par la figure I-3b (§.I.9.2.4.). Cependant, le calcul des coefficients de diffusion à partir de l'équation I-21 a été effectué en supposant que la migration était fickienne, par suite la marge d'erreurs sur les valeurs des coefficients de diffusion serait non négligeable par rapport à la valeur réelle. Ainsi, les résultats que nous avons obtenu donnent lieu à une surestimation de la migration due essentiellement à la pénétration de l'hexane, ce qui plastifie le polymère [140].

IV.7.2. Détermination de l'énergie d'activation du BHT dans l'hexane au contact des films F₁

La représentation graphique (figure IV-33) de Ln D en fonction de 1/T (en K⁻¹) obtenus à partir du modèle de Fick nous a permis de calculer l'énergie d'activation E_A du BHT selon l'équation I-22 dont la valeur est de l'ordre de 10,64 K J mol⁻¹, elle est 8 fois plus faible que celle donnée par le modèle de Piringer dont la valeur est de 86,97 KJ mol⁻¹.

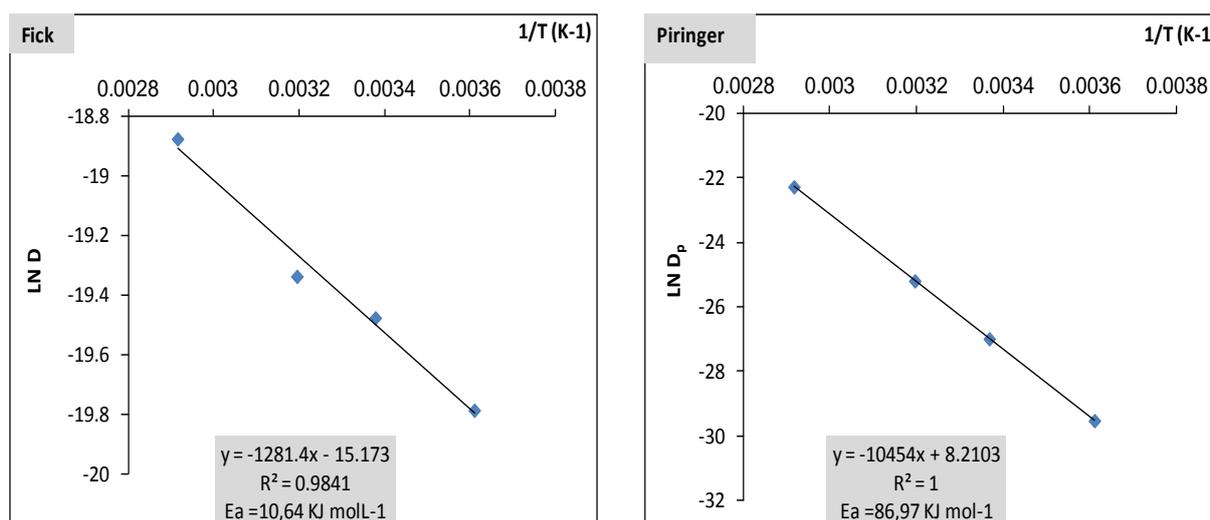


Figure IV-33. Variation de Ln D en fonction de 1/T dans le cas des films F₁ au contact de l'hexane.

IV.8. Etude de la migration des produits de dégradation du BHT dans l'hexane à 70°C.

Un test de migration a été effectué sur les produits de dégradation du BHT à partir des films en polystyrène photodégradés. Avant d'entamer l'étude de la diffusion, nous aborderons, en premier, les résultats des essais de photodégradation effectués sur des cristaux de BHT et des films F₁ soumis à un rayonnement UVB.

Nous rappelons que la durée des rayonnements UVB est de 20 heures pour les films F_i contenant 0,5; 1; 2 et 5% de BHT et de 48 dans le cas des cristaux de BHT placées dans des coupelles en aluminium. Les échantillons ont été analysés par la spectroscopie IRTF et la HPLC à différents temps. Les spectres IRTF enregistrés montrent la formation de nouvelles bandes dont l'aire augmente avec la durée de rayonnement.

IV.8.1. Etude de la photodégradation du BHT

La photodégradation des cristaux de BHT se traduit par un jaunissement de la majeure partie des quantités soumises aux rayonnements UVB, ces dernières ont été analysées par la spectroscopie IRTF et la HPLC à 276 et 447 nm.

IV.8.1.1. Etude spectroscopique IRTF

Les spectres IRTF illustrés par la figure IV- 34 montrent l'apparition de deux bandes à 1756 et 3440 cm^{-1} nouvellement formées et correspondant aux groupements C=O et -O-O-H respectivement [134].

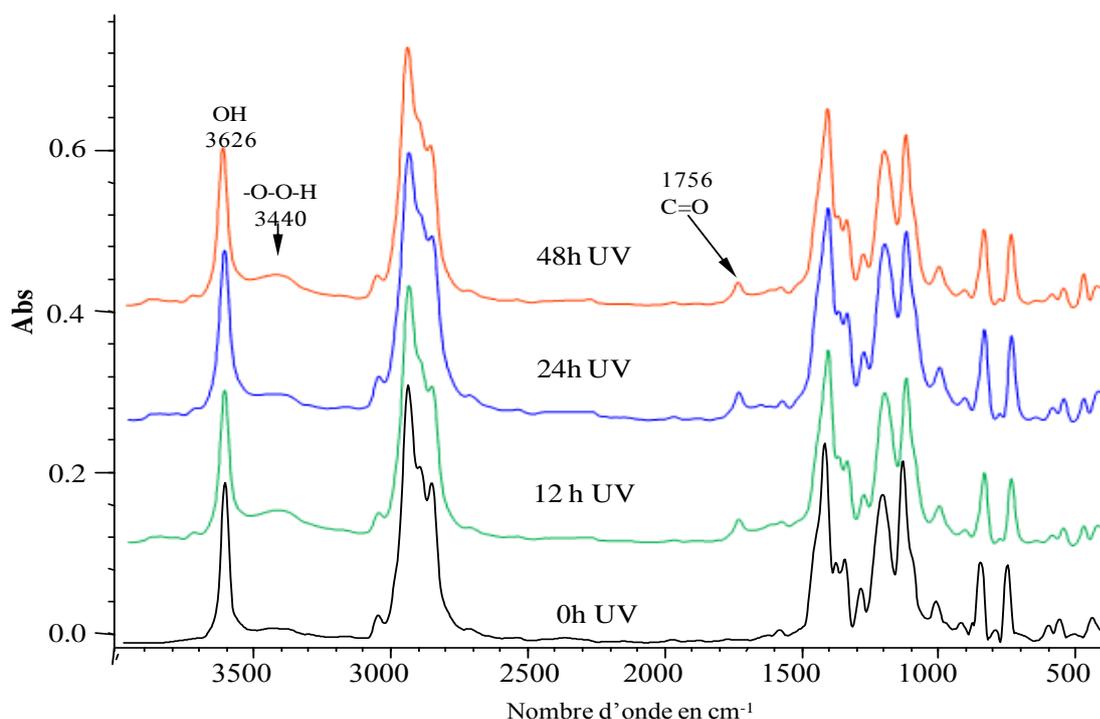


Figure IV- 34. Spectres IRTF du BHT avant et après rayonnement UVB.

IV.8.1.2. par chromatographie HPLC

Des prises d'essai de 4,5 mg de BHT non dégradé (témoin) et dégradé correspondant à (0h, 12h, 24h et 48h) ont été dissoutes dans 2ml de méthanol de grade HPLC. Les solutions obtenues avec le BHT dégradé sont colorées en jaune indiquant ainsi l'état d'oxydation du BHT. Les solutions sont alors analysées par HPLC à 267 nm et 447nm. Les figures illustrent les chromatogrammes du BHT non dégradé (ou témoin t_{0h}) et dégradé (t_{48h}) constitués respectivement, de trois ($tr_1=1,033\text{mn}$, $tr_2=1,856\text{mn}$, $tr_3=2,95\text{mn}$) et quatre pics ($tr_1=1,034\text{mn}$,

$tr_2=1,86mn$, $tr_3=2,95mn$) avec une détection à 276 nm (figure IV- 35 a, b). Quant aux sous produits de dégradation, responsables du jaunissement des films, le chromatogramme obtenu à 447 nm comporte un seul pic dont le temps de rétention est de 4,80 mn.

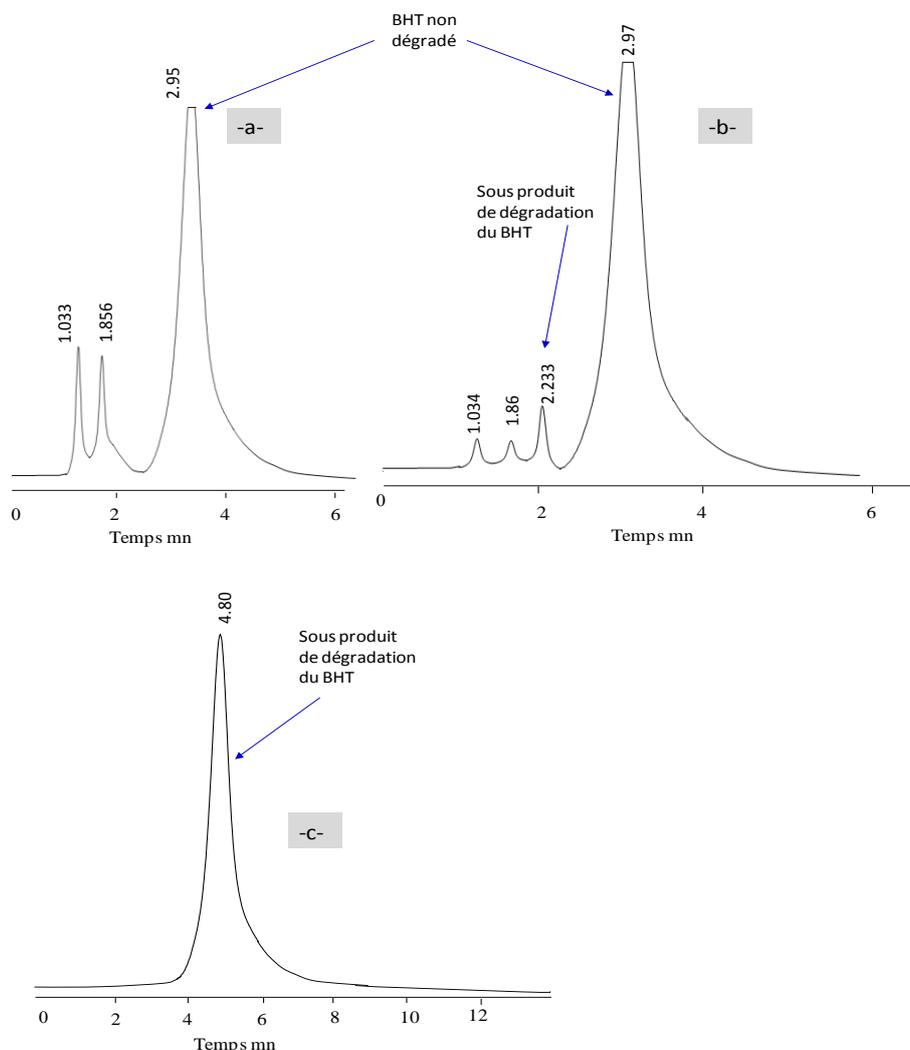


Figure IV- 35. Chromatogrammes du BHT non dégradé et dégradé : -a-: 0 heures UVB, -b-: 48heures UVB (détection à 276 nm), -c-: UVB (détection à 447 nm).

IV.8.2. Etude cinétique de la photodégradation des films en PS-BHT

Les essais de photodégradation réalisés sur les films en polystyrène F_i au cours du temps ont permis de suivre la cinétique de formation des sous produits de dégradation observés par la spectroscopie IRTF. Les modifications spectrales enregistrées pour chaque formulation F_i sont représentées par la figure IV-36, elles traduisent la formation de nouveaux composés carbonyles et hydroxyles responsables de la coloration jaune de tous les films étudiés selon la littérature [141-144].

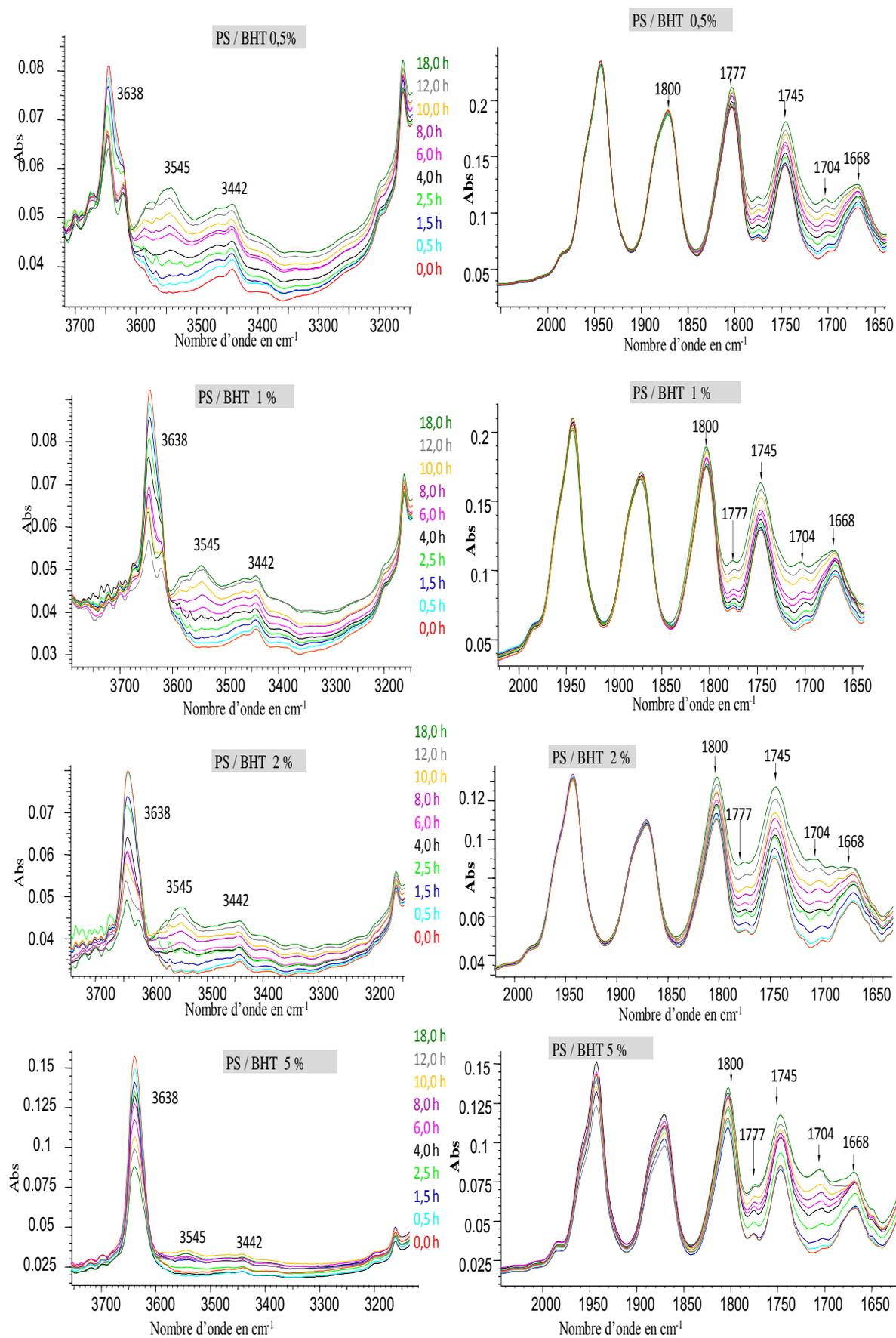
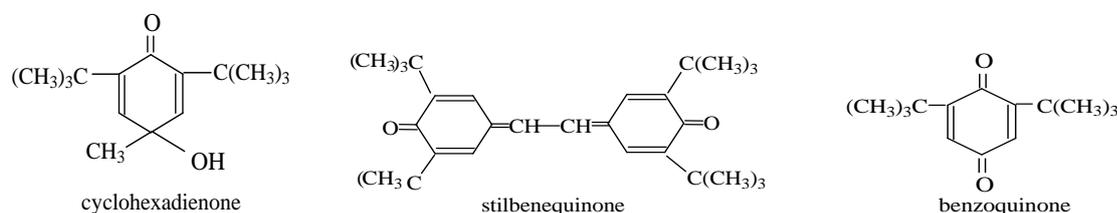


Figure IV-36. Spectres IRTF des films Fi soumis à la photodégradation.

Les produits secondaires d'oxydation du BHT et de l'Irganox 1010 seraient selon la littérature : le cyclohexadienone, le stilbenequinone et le 2,6-ditertbutyl -1,4-benzoquinone. Ce dernier est commun au BHT et à l'Irganox 1010 [138- 141].



Dans le cas de l'irganox 1010, les produits de décomposition résultent de la rupture des radicaux en position ortho et para de la fonction OH.

IV.8.2.1.Cas des carbonyles [1665; 1800] cm⁻¹

Les principaux composés carbonyles formés apparaissent à 1668, 1704, 1745 et 1775cm⁻¹. Aussi, le tableau IV.5 regroupe l'attribution des carbonyles aux composés nouvellement formés au cours de l'oxydation des systèmes étudiés.

Tableau IV.5. Attribution des groupements C=O formés au cours de la photodégradation des films Fi [134].

Maximum d'absorption (cm-1)	1676	1704	1747	1775
Fonction	Quinone, cétone aromatique	Aldéhyde cétone aromatique	Cétone Peroxy acide -CO-OOH	Peroxy acide -CO-OOH γ -lactone

L'évolution des bandes d'absorption IRTF correspondant aux composés carbonyles nouvellement formés suite à la dégradation du BHT par un processus oxydatif est représentée par la figure IV-37.

Les résultats montrent une augmentation de la quantité des composés carbonylés avec la durée de l'exposition et avec la concentration du BHT dans les films Fi. Par ailleurs, nous avons remarqué que :

– le composé carbonylé absorbant à 1775 cm^{-1} est formé en fortes proportions par rapport aux deux autres à 1745 cm^{-1} et à 1668 cm^{-1} ,

– l'évolution du % de formation du composé carbonylé à 1668 cm^{-1} semble atteindre un palier à partir de 12 heures. Alors que les deux autres composés carbonylés absorbant à 1745 et 1775 cm^{-1} se développeraient linéairement.

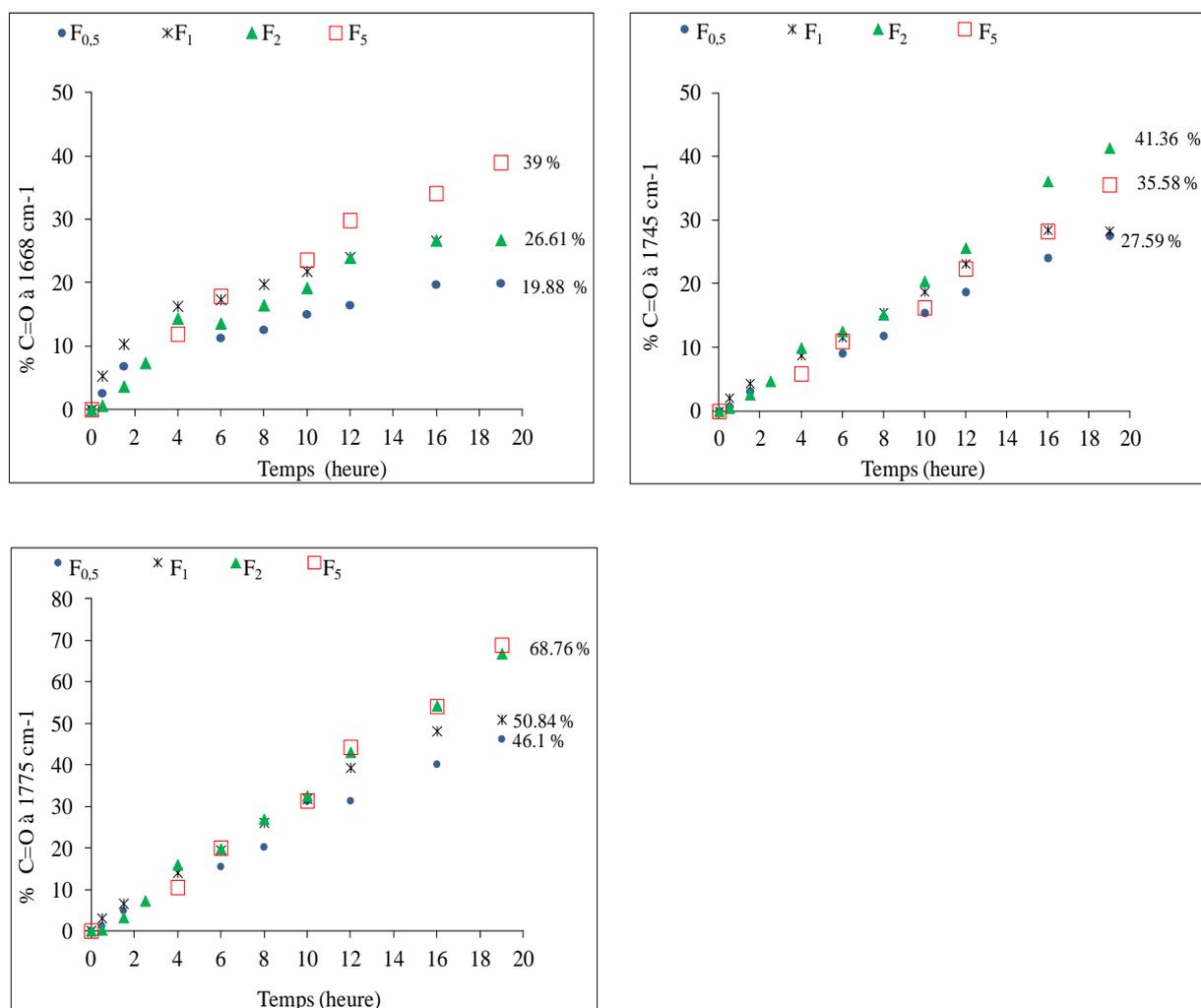


Figure IV-37. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF C=O au cours de la photodégradation des films F_{0,5}, F₁, F₂ et F₅.

IV.8. 2.2. Cas des Hydroxyles [$3660- 3444$] cm^{-1}

La photodégradation de l'ensemble des systèmes considérés se manifeste par la diminution de la bande OH caractéristique du BHT à 3638 cm^{-1} , elle est suivie de la

formation de composés hydroxyles et hydroperoxydes comme produits secondaires d'oxydation. Ces derniers se schématisent par le développement de la zone spectrale entre 3600- 3444 cm^{-1} dont la représentation graphique est illustrée par la figure IV-38. Les taux enregistrés pour les composés hydroperoxyde et hydroxyle à 3441 et 3545 cm^{-1} augmentent avec la durée d'exposition au rayonnement UVB. Par ailleurs, nous remarquons que les taux de progression des bandes OH à 3441 cm^{-1} et à 3545 cm^{-1} correspondant aux films F₅ sont plus élevés que ceux obtenus avec F₁ et F₂ et F₃. Quant à la bande OH à 3638 cm^{-1} , le film F₅ donne les taux en % les plus faibles par rapport à l'ensemble des films étudiés au bout des 12 premières heures, par la suite les valeurs semblent rejoindre celles du film F₁.

Les faibles % de régression de la bande OH dans le cas des films F5 pourraient être associés à la formation d'un sous produit d'oxydation dont la structure chimique possède un groupement OH absorbant au voisinage 3645 cm^{-1} tel que le cyclohexadienone mentionné dans le paragraphe (§ IV.8.2).

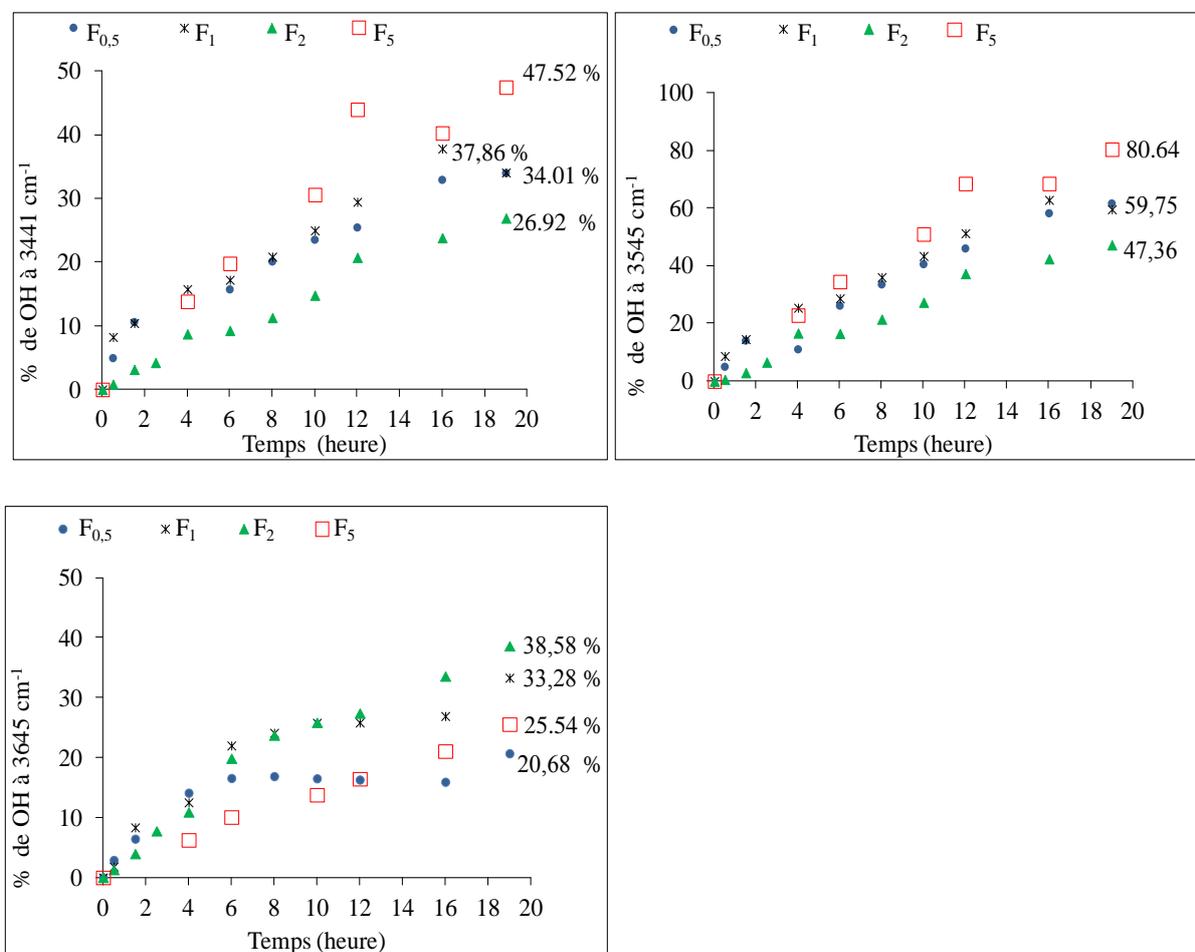


Figure IV-38. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF OH et -O-O-H au cours de la photodégradation des films F_{0,5}, F₁, F₂ et F₅.

Quant à la quantité de BHT consommée au cours de l'oxydation les résultats obtenus donnent lieu à 20,68; 25,54; 33,28 et 38,58 % pour les films F_{0,5}, F₅, F₁ et F₂ qui auraient réagi, respectivement, après 20 heures de rayonnement,

IV.8.3. Etude de la migration des produits de dégradation du BHT à partir des films F₅ au contact de l'hexane à 70°C.

Le test de migration a été réalisé avec des films F₅ au contact de l'hexane à 70°C selon le procédé 1. La cinétique de migration des produits de dégradation BHT dans le liquide a été suivie par la HPLC dont les chromatogrammes obtenus montrent un seul pic à 447 nm sortant à tr = 4,8 mn, il correspondrait à un composé quinone (Pq) responsable du jaunissement des films.

Parallèlement nous avons analysé les mêmes échantillons liquides par la HPLC avec une détection à 276 nm. Aussi, nous avons observé plusieurs pics dont les plus significatifs correspondent à des composés de nature inconnue (Pox₁: tr₂ = 3,70; Pox₂ : tr₃= 4,12; Pox₃ : tr₄= 5,75, tr₅= 6,47 mn) et, parmi lesquels figure le pic à tr₁= 2,90 mn relatif au BHT non dégradé, qui aurait migré avec l'ensemble de ses produits secondaires d'oxydation. La séparation de ces derniers a été difficile avec les conditions chromatographiques adoptées (figure IV-39).

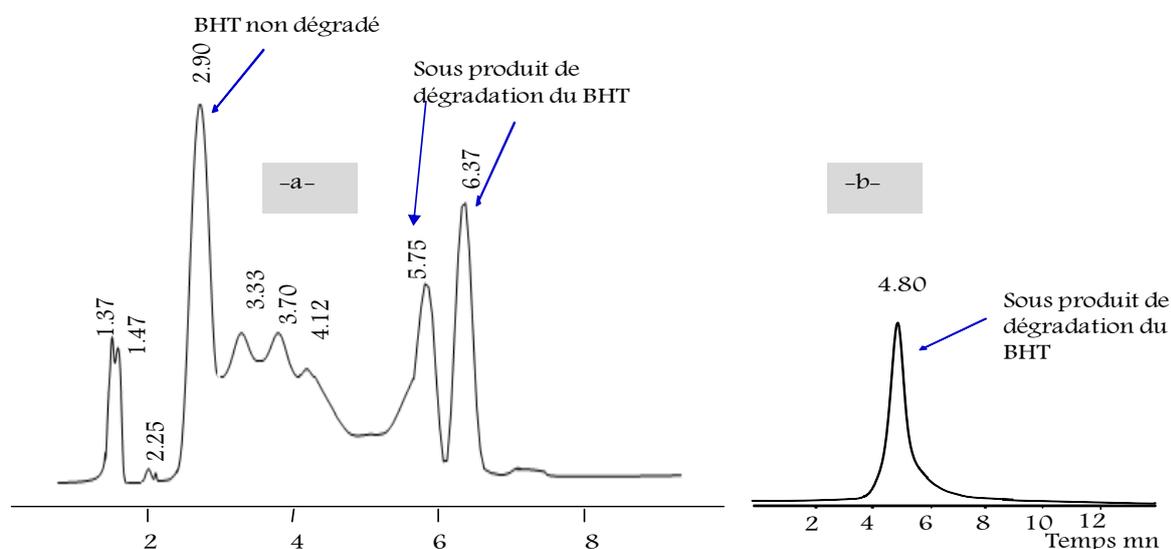


Figure IV- 39. Chromatogramme des produits de dégradation du BHT ayant migré dans l'hexane à 70°C au contact des films F₅ avec le procédé 1.-a-: détection à 276 nm, -b-: détection à 447 nm.

Comme la structure chimique des sous produits de dégradation du BHT reste inconnue, nous nous sommes limités à la représentation graphique en fonction du temps de l'évolution de l'aire des pics à ($tr_1= 2,90$ mn, $tr_4= 5,75$ mn et $tr_5= 6,37$ mn) avec une détection à 276 nm et $tr_6= 4,80$ mn à 447 nm (figure IV- 40).

Le développement de l'aire des pics en question traduit l'augmentation de la concentration des sous produits de dégradation du BHT dans l'hexane suite à leur migration.

Par ailleurs, la comparaison des valeurs de l'aire des pics ($tr_4= 5,75$ mn, $tr_5= 6,37$ mn et $tr_6 = 4,80$ mn) nous a permis de remarquer que le composé quinone ($tr_6 = 4,80$ mn) responsable du jaunissement est minoritaire par rapport aux deux autres produits d'oxydation.

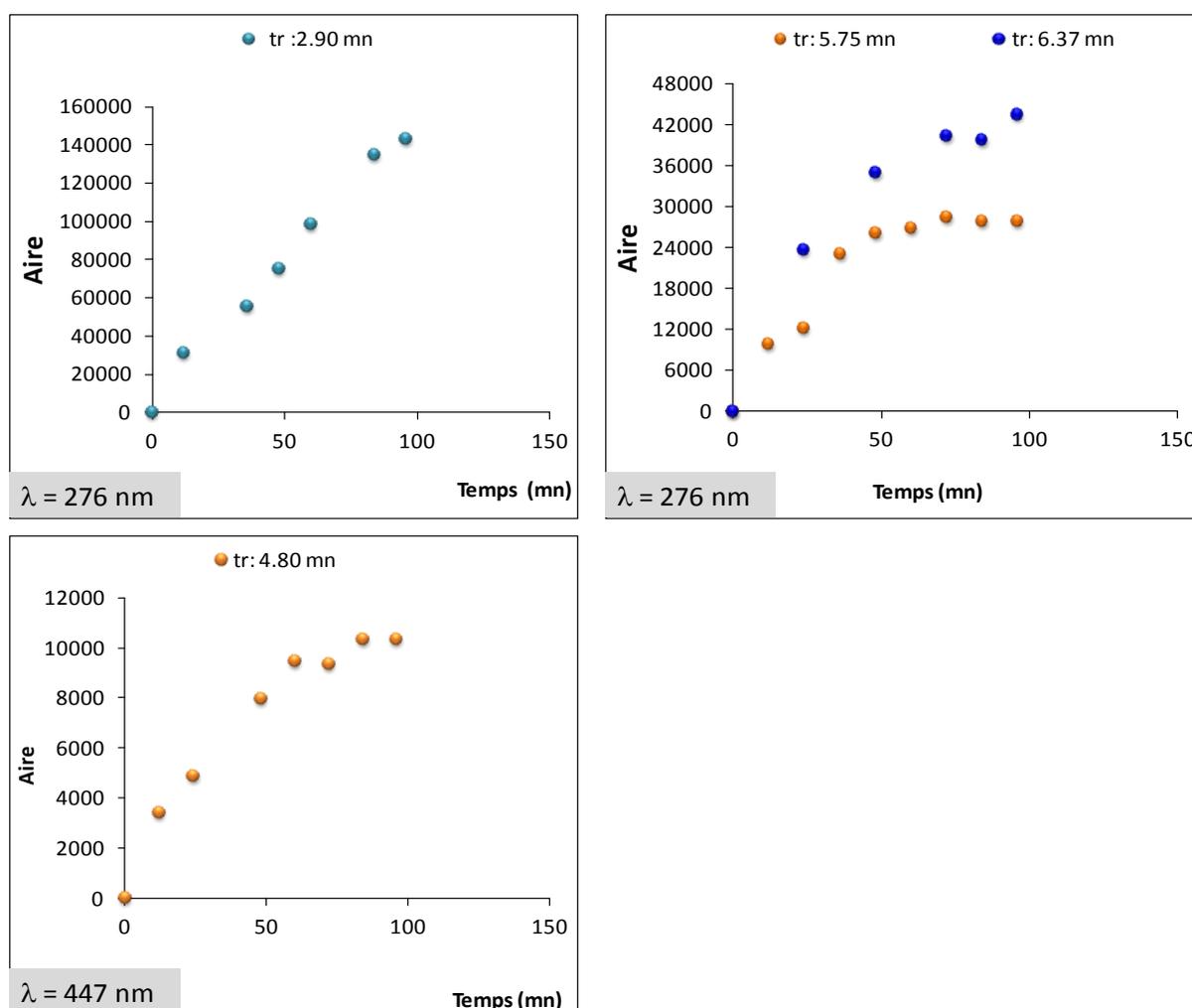


Figure IV-40. Evolution de l'aire du pic à tr 4,8 mn détecté à 447 nm du BHT dégradé dans l'hexane au contact des films F_5 à 70°C.

IV.9. Conclusion

L'étude de la migration du BHT à partir des films en polystyrène dans les différents milieux utilisés en adoptant les deux procédés 1 et 2 nous a permis de connaître les avantages et les inconvénients de chaque procédé. Aussi, le procédé 1 nous offre la possibilité de refaire l'analyse des films par la spectroscopie IRTF dans le cas où les résultats présenteraient une anomalie suite à un mauvais séchage des ces derniers à la fin des essais de migration. Avec le procédé 2, c'est tout l'essai qui devrait être relancé.

Dans le cas du procédé 2, le nombre de points d'acquisition pourrait être réduit suite à la cassure du film. Cependant, il est possible de remplacer le film cassé, de relancer le test pour une durée t_i et compléter ainsi la série de points d'acquisition en adoptant le procédé 1.

Avec le procédé 2, la durée des essais de 2 heures à 70°C et de 10 jours à 4° et 40° C s'étaleraient sur 10 et 20 jours, respectivement

L'analyse des films par la spectroscopie IRTF pourrait être une méthode de quantification de la migration spécifique des additifs à partir des films F_i en PS mis au contact de l'éthanol simulateur d'aliments riches en matière grasse et cela, après un séchage rigoureux des films à la fin des essais. La diffusion des simulants organiques et aqueux dans les films aux températures élevées rend la diffusion des additifs non fickienne

La spectroscopie UV estimerait la migration globale dans le cas où les structures chimiques des additifs possèderaient un noyau aromatique ayant des maxima d'absorption très proches.

Le modèle de Piringer et de Fick donnent des résultats très différents. La migration du BHT est accélérée par l'augmentation de la température. Les taux de migration sont faibles dans les simulants alimentaires fortement aqueux.

La présence du chloroforme dans les films plastifie ces derniers et augmenterait la migration du BHT même dans les simulants aqueux où le BHT insoluble. Par ailleurs, nous avons remarqué des taux de migration aléatoires du BHT dans le cas de plusieurs essais, particulièrement avec le procédé 1 ou les quantités du chloroforme résiduelles dans les 10 films ne sont pas identiques.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'étude réalisée dans le cadre de ce travail a porté sur la migration:

- ✓ des additifs du PVC (stabilisant thermique et plastifiants),
- ✓ de deux antioxydants phénoliques du PS, le BHT et l'Irganox 1010,
- ✓ des produits de dégradation des films en PS contenant 5% de BHT.

Pour cela, des tests de migration ont été réalisés selon les conditions (températures, durées et milieux simulateurs d'aliments) décrites par la législation internationale. Les films utilisés ont été préparés au laboratoire et correspondent aux formulations suivantes:

✓ FR_x en PVC rigide et souple FS_x^y et $F'S_x^y$ plastifié par le DBP à (y %: 30; 40 et 50) et le DEHP à 30%, respectivement, et contenant x % d'IRGASTAB MOK 17 variant de (0,75; 1,5 2,5; 3,5 à 4,5) %.

✓ Fi et F'_5 en PS contenant i % de BHT ($i = 1; 2,5$ et 5%) et 5% d'Irganox 1010, respectivement.

Dans le premier volet nous avons traité l'étude cinétique des migrations globale et spécifique des additifs qui ont été suivies par gravimétrie, spectroscopies UV-visible et IRTF ainsi que par CPG et HPLC.

La migration globale des additifs a été déterminée dans le cas des films FS_x^y en observant la variation de la masse des films au cours du temps à 40 et 70°C, ce qui nous a permis de remarquer que l'augmentation de la concentration du plastifiant DBP dans les films crée un important gradient de concentration dans les simulants liquides, ce qui accentue la migration. Ainsi, dans l'éthanol à 70°C, les taux de perte de masse obtenus avec les films $FR_{4,5}$, $FS_{4,5}^{30}$, $FS_{4,5}^{40}$, $FS_{4,5}^{50}$ sont de 1,4; 9,6 ; 17 et 30%, respectivement. Par ailleurs, nous avons noté que les milieux organiques simulateurs des aliments gras favorisent davantage la migration et la présence d'une fraction aqueuse dans le simulant liquides freine la migration. Aussi, les taux de perte de masse obtenus dans l'éthanol aqueux à 15, 25, 50 et l'hexane à 40°C au contact des films $FS_{4,5}^{50}$ sont de 1,6; 3,2; 22 et 27,15%, respectivement.

D'un autre coté, nous avons étudié la migration globale des additifs des films FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰, FS_{4,5}⁵⁰ par la spectroscopie IRTF en considérant l'évolution de la bande C=O commune au stabilisant thermique l'IRGASTAB MOK 17 et au plastifiant DBP. Les résultats obtenus ont été comparés aux données gravimétriques. Ainsi, nous avons observé une superposition des valeurs gravimétriques et spectroscopiques dans le cas des systèmes (éthanol aqueux à 50%/ FS_{4,5}⁵⁰) et (éthanol/FS_{4,5}⁴⁰, éthanol/ FS_{4,5}⁵⁰) à 70°C.

Dans le cas de l'hexane à 40°C au contact des films FS_{4,5}⁵⁰ la spectroscopie IRTF donne une migration globale 2,4 fois plus grande que celle obtenue par la gravimétrie.

Quant à la migration spécifique du stabilisant thermique, nous avons observé l'influence de l'augmentation de la concentration, de la température de l'additif et du plastifiant ainsi que le % de fraction aqueuse du liquide simulateur. Ainsi, les taux de migration obtenus dans l'hexane à 40°C mis au contact des films FR_{0,75} et FR_{4,5} sont de 3,6 et 28,72 %, respectivement, tandis qu'avec les films souples FS_{0,75}⁵⁰ et FS_{4,5}⁵⁰, les taux de migration respectifs sont de 34,2 et 64,83 %. Par ailleurs, les films souples FS_{4,5}³⁰, FS_{4,5}⁴⁰, FS_{4,5}⁵⁰ ont libéré 79,04 ; 86,86; 99,52% dans l'éthanol à 70°C. Ce qui met en évidence l'effet de la concentration de l'additif, notamment, celle du plastifiant sur la migration.

L'effet de la température a été observé dans l'éthanol où l'additif est perdu à 30,79 et 99,52 % à partir des films souples FS_{4,5}⁵⁰, par contre avec les films rigides FR_{4,5} la migration a atteint 0,17 et 16,12% lorsque la température passe de 40°C et 70°C, respectivement.

La migration spécifique du plastifiant, a été suivie par la CPG dans le cas des échantillons liquides et par la spectroscopie IRTF dans le cas des films FS_{4,5}⁵⁰. Les résultats chromatographiques sont élevés par rapports aux données spectroscopiques dans le cas du système (éthanol/FS_{4,5}⁵⁰) à 70°C, la migration du DBP est de l'ordre 99,47 et 81,92%, respectivement. Par contre à 40°C, nous avons remarqué que les données chromatographiques sont réduites de moitié par rapport aux valeurs spectroscopiques.

Dans le second volet, nous avons étudié la migration spécifique du BHT à partir des films en PS dans quelques milieux liquides. Les résultats des tests de migration réalisés à 4°, 40° et 70° C en adoptant deux procédés 1 et 2 nous ont permis de faire ressortir les

avantages et les inconvénients de chaque procédé. Ainsi, le procédé 1 qui fait appel à 10 films en PS nous offre la possibilité :

- ✓ de corriger les anomalies remarquées au niveau des résultats dues à des erreurs de manipulation (cassure, mauvais séchage des films, perte d'échantillons liquides par évaporation). En effet, nous pouvons relancer les tests pour les échantillons correspondant aux irrégularités observées indépendamment des autres échantillons et compléter la série de points d'acquisition.
- ✓ Une nouvelle analyse des mêmes films par la spectroscopie IRTF peut être effectuée ce qui permet de corriger les fluctuations des résultats suite à un mauvais séchage des films, et cela, sans être obligé de refaire les essais de migration.

Par contre, avec le procédé 2 où un seul film est utilisé par essai, nous avons remarqué que toute erreur de manipulation au début de l'essai se répercuterait immédiatement sur l'ensemble des résultats et réduirait le nombre de points d'acquisition. De ce fait, c'est tout l'essai qui devrait être relancé. Par ailleurs, avec le procédé en question, la durée des essais de 2 heures à 70°C et de 10 jours à 4° et 40° C s'étalerait sur 10 et 20 jours, respectivement.

La migration du BHT a été suivie par les spectroscopies UV-visible à 276nm et IRTF ainsi que la HPLC en adoptant le procédé 1. La comparaison des données spectroscopiques IRTF et chromatographiques a été effectuée. Il en ressort que la spectroscopie IRTF pourrait être une méthode de substitution de la HPLC pour la quantification de la migration spécifique du BHT. Toutefois, les films Fi devraient être bien séchés avant et après les essais de migration afin d'éliminer toute trace de chloroforme et de liquide simulateur ayant diffusé.

L'approche mathématique du phénomène de migration des additifs du PVC (IRGASTB MOK 17, DBP, DEHP) et des antioxydants phénoliques du PS a été basée sur le calcul des coefficients de diffusion et de l'énergie d'activation E_A de chaque additif en adoptant :

- ✓ Le modèle de Fick qui a permis de montrer que les valeurs des coefficients de diffusion augmentent, dans le cas des simulants organiques, avec la température et la concentration de l'additif.
- ✓ Le modèle de Peringer qui a permis de montrer que la migration est surestimée dans le cas des films en PVC souples. Par contre, avec les films en PVC rigides

F_{Rx} ou en PS F_i , les valeurs des coefficients de diffusion sont trop faibles et les quantités de BHT présentes dans les simulants obtenues par calcul à partir de ce modèle sont très inférieures aux valeurs expérimentales.

✓ Quant aux énergies d'activation E_A , le modèle de Peringer a donné la même valeur pour le DBP, l'IRGASTAB 17 MOK et le BHT qui est de 86,97 KJ. Avec le modèle de Fick, les valeurs des énergies d'activation du stabilisant thermique dans l'éthanol au contact des films souples $FS_{4,5}^{50}$ et rigides $FR_{4,5}$ sont de 172,4 et 92.33KJ, respectivement. Ce qui permet d'observer l'effet du plastifiant sur l'énergie d'activation.

L'étude du phénomène de migration a été appliquée dans le cas du fromage à croûte rouge de marque Frico d'origine hollandaise et d'une teneur de 40 % en matière grasse mis au contact des films en PVC souples $F'S_x^y$ et en PS F_5 et F'_5 à 4°C.

La migration du plastifiant à partir des films $F'S_x^y$ a été observée par la spectroscopie IRTF en considérant les trois bandes caractéristique du DEHP à 744; 1580 et 1590 cm^{-1} . Ainsi, la régression de l'aire des bandes en question traduit une perte du DEHP qui atteint 28% pour la bande à 1590 cm^{-1} .

Dans le cas des films F_5 et F'_5 la migration des deux antioxydants phénoliques dans le fromage a été observée par rapport à la bande caractéristique C-H aromatique à 860 et 875 cm^{-1} pour le BHT et l'Irganox 1010, respectivement, ainsi que la bande OH à 3638 cm^{-1} commune aux deux antioxydants. Les résultats obtenus montrent que le BHT est perdu à 9 % en moyenne au bout de deux semaines. Quant à l'Irganox 1010, nous avons noté une régression de 10,52 % au bout de trois semaines.

Dans le dernier volet, nous avons abordé la migration des produits de dégradation du BHT dans l'hexane à 70°C à partir des films F_5 soumis aux rayonnements UVB. L'analyse des films par la spectroscopie IRTF avant et après les essais de photodégradation des films a permis d'observer la formation de produits secondaires d'oxydation. Il s'agit de composés carbonylés et hydroxylés responsables du jaunissement des films F_5 . Ces derniers ont été utilisés dans un test de migration réalisé dans l'hexane pendant 2 heures à 70°C.

L'analyse des échantillons d'hexane par la HPLC a permis d'observer la présence d'un composé quinone à $Tr = 4,8$ mn absorbant à 447 nm responsable du jaunissement des films F_5 . Par contre à 276 nm, nous avons observé en plus du BHT non dégradé à $tr_1 = 2,90$ mn, la

présence d'un certain nombre de composés de natures inconnues à différents temps de rétention ($tr_2 = 3,70$; $tr_3 = 4,12$; $tr_4 = 5,75$, $tr_5 = 6,37$ mn).

En dernier lieu, il est important de citer un point essentiel quant à l'apport de la spectroscopie IRTF dans l'étude des interactions en comparaison avec les techniques chromatographiques. En effet, la spectroscopie IRTF est une technique non destructrice, simple, rapide, économique et quantitative. Ce qui nous permet de proposer cette technique analytique comme méthode d'estimation de la migration globale qui, en général fait appel à la CPG après transformation de l'ensemble des espèces migrantes en esters méthyliques dont la quantification exige un standard.

Dans l'étude de la migration spécifique, la spectroscopie IRTF peut être également une méthode de substitution des techniques chromatographiques (CPG et HPLC) qui sont onéreuses, lentes et difficiles. Elles nécessitent plusieurs essais pour définir les meilleures conditions opératoires qui permettent la séparation des composés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

1. Frawley, J.P., 1967, Scientific evidence and common sense as a basis for food-packaging regulations, *Food and Cosmetics Toxicology*. Vol.5, pp 293-308.
2. Crank, J., 1969, *Mathematics of Diffusion*, first ed, Oxford Science Press, Oxford.
3. Crank, J., 1975, *Mathematics of Diffusion*, second ed., Oxford Science Press, Oxford.
4. Feigenbaum, A., Barthélémy, E., 2006, Afssa Evaluation sanitaire des « matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson, Afssa, pp 1-60.
5. Eberhartinger, S., Steiner, I., Washüttl, J., Kroyer, G., 1990, Study of the migration of acetaldehyde from PET bottles into soft drinks containing carbonic acid, *Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung*. Vol.191, pp 286-289.
6. Sheftel, V., 2000, Indirect Food Additives and Polymers: Polyethylene Terephthalate, Migration and Toxicology. pp 1132-1134.
7. Evandri, M.G., Tucci, P., Bolle, P., 2000, Toxicological evaluation of commercial mineral water bottled in polyethylene terephthalate: a cytogenetic approach with *Allium cepa*, *Food Additives and Contaminants*. Vol. 17, N° 12, pp 1037-1045.
8. Widén, H., Leufvén, A., Nielsen, T., 2004, Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier, *Food Additives and Contaminants*. Vol .21, N° 10, pp 993-1006.
9. Sammona, C., Yarwooda, J., Everall, N., 2000, A FTIR–ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols, *Polymer*. Vol.41, pp 2521–2534.
10. Djilani,S., Bouchami,T.,Krid,F., Boudiaf,N., Messadi, D., 2000, Comparaison des simulations chimique et mathématique de la migration du DOP à partir de disques de PVC plastifié plongés dans des huiles comestibles, *European Polymer Journal* .Vol. 36, N° 9, pp 1981-1987.
11. Fankhauser-Noti, A., Grob, K., 2006, Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oilyfoods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation, *Trends in Food Science and Technology*. Vol. 17, pp 105–112.
12. Ducruet, V., Riquet, A.M., Feigenbaum, A., 1992, Les liquides simulants, contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires: interaction du PVC rigide avec les

esters d'acides gras, *Revue Française des corps gras*, N° 11-12 Novembre-Décembre, pp 317-324.

13. Till, D. E., 1982, Plasticizer migration from polyvinyl chloride film to solvents and foods, *Food and Chemical Toxicology*. Vol.4, pp 95-104.
14. Peterson, J.H., Tøgeskov, P., 2004, Evaluation of retail fresh meat packagings covered with stretch films of plasticized PVC and non-PVC alternatives , *Packaging Technology and science*. Vol.17, pp 53-66.
15. Zeddani, C., 2001, Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments, thèse de magister. Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.
16. Laoufi, N., 1998, Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales, thèse de magister. USTHB.
17. Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., 2005, FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly(vinyl chloride), *European Polymer Journal*. Vol. 41, N°4, pp 707 -714.
18. Boussoum, M.O., Atek, D., Belhaneche-Bensemra, N., 2006, Interactions between poly(vinyl chloride) stabilised with epoxidised sunflower oil and food simulants, *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 91, pp 579-584.
19. Ekelund, M., Azhdar, B., M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde, 2008, Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables, Part 2: Migration of plasticizer, *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 93, pp 1704-1710.
20. Bonini, M., Errani, E., Zerbinati, G., Ferri, E., Girotti, S., 2008, Extraction and gas chromatographic evaluation of plasticizers content in food packaging films, *Microchemical Journal*. 90 31–36.
21. Grob, K., Pfenninger, S., Poh, W., Laso, M., Imhof, D., Rieger, K., 2007, European legal limits for migration from food packaging materials: 1. Food should prevail over simulants; 2. More realistic conversion from concentrations to limits per surface area. PVC cling films in contact with cheese as an example, *Food Control*. Vol.18, pp 201–210.
22. DGCCRF, 24 octobre 2001, Dosage de certains phtalates dans les jouets en PVC souple.
23. Oriol, C., 1997, Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle, thèse de doctorat. université Claude Bernard- Lyon1.

24. Coulier, L., Hub, Orbons, G.M., Rijk, R., 2007, Analytical protocol to study the food safety of (multiple-) recycled high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) crates: Influence of recycling on the migration and formation of degradation products, *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 92, pp 2016-2025.
25. Le Hoang, M.D., Sarbach, C., Prognon, P., Delvordre, A. Mignot, P., Pradeau, D., 1998, Stabilité du chlorhydrate de morphine en solution dans les systèmes PCA portables à usage unique: Interaction contenant-contenu, *Journal de Pharmacie Clinique*. Vol 17, N° 1, 35-39.
26. Roth, T., Aebischer, J.N., Dudler, V., Kuchen A., Zimmermann, H., 2000, Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments: formation et diffusion du p-méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 91, pp 131–145
27. Bertoldo, M., Ciardelli, F., 2004, Water extraction and degradation of a sterically hindered phenolic antioxidant in polypropylene films. *Polymer*.Vol.45, pp 8751–8759.
28. Peringer, O.G., 1994, Evaluation of plastics for food packaging. *Food additives and contaminants*. Vol.11, N°.2, pp 221-230
29. Begley, T.H., 1997, Method and approaches used by FDA to evaluate the safety of food packaging materials. *Food additives and contaminants*. Vol.14, N°6-7 pp 545-553.
30. Till, D.E., Helmroth , E., D.J., Sidman, K.R., 1987, Migration of BHT and Irganox 1010 from low density polyethylene (LDPE) to foods and food simulating liquids. *Food and Chemical Toxicology*. Vol. 25, N° 4, pp 317-326.
31. Dopico-Garcia, M.S., Lopez-Vilarino, J.M., Gonzalez-Rodriquez, M.V., 2003, Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants. *Journal of Chromatography A*. 1018, pp 53-62.
32. Dopico-Garciäa, M. S., Loä Pez-Vilari Ño, J.M., Gonzaä Lez-Rodriäguez, M.V., 2007, Antioxidant Content of and Migration from Commercial Polyethylene, Polypropylene, and Polyvinyl Chloride Packages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.Vol. 55, pp 3225-3231
33. Marcato, B., Guerra, S., Vianello, M., Scalia, S., 2003, Migration of antioxidant additives from various polyolefinic plastics into oleaginous vehicles. *International Journal of Pharmaceutics*. 257, pp 217–225.

34. Benoudhah, A., 1990, Interaction lait- plastique et influence physico-chimique de la concentration de la caséine du lait sur la migration des matériaux. Thèse de doctorat université, Paris sud.
35. Jin Ok Choi, Fumihiko Jitsunari, Fumiyuki Asakawa , Dong Sun Lee , 2005, Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants, Food Additives and Contaminants. Vol. 22, N° 7, pp 693–699.
36. Note d'information n° 2003 – 27, (24 Mars 2003), Direction générale de la concurrence de la consommation et de la répression des fraudes, Ministère de l'Economie des Finances et de l'Industrie. Paris, pp 1-15.
37. Bost, J., 1985, Matières plastiques. Chimie et application, 1^{ère} ed, Technique et Documentation, Paris.
38. Bureau, G., 1996, La neutralité des emballages alimentaires: les évolutions réglementaires, Ind. Alim. Agr, N°4, PP185-188.
39. Hottchkiss, J. H., 1988, An overview of food and packaging interaction, Food Packaging Interaction, ACS symposium series. ACS Books Advisory Board, pp 1-10.
40. Feigenbaum, A., 1998, Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, L'emballage des denrées alimentaires de grandes consommations, Edition Technique & Documentation - Lavoisier, Paris.
41. Fontanille, M., Gnanou, Y., 2002, chimie et physico chimie des polymères, édition Dunod, Paris.
42. Reyne, M., 1991, Les Plastiques dans l'emballage, édition Hermès, Paris .
43. Lefaux, R., 1972, Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire, Compagnie Française d'Édition, Paris.
44. Mercier, J.P., Marechal, E., 1998, chimie des polymères, synthèse, réaction, dégradation, édition Lausanne.
45. Lox, F., Pascat, B., 1998, Qualité des emballages- Migration, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, édition Technique & Documentation Lavoisier, Paris.
46. Girois, S., 2004, Stabilisation du PVC, Techniques de L'ingénieur, A 3232.
47. Weinberg, E-L., Seymour, B., Heat Stabilizers, Additives for plastics, 1978, Vol.1, édition Academic Press, New York.
48. Trotignon, J.P., Verdu, J., 1996, Matières plastiques, édition Nathan, Paris.

49. Verrier, P., 1992, Plastifiants, Techniques de L'ingénieur, A 3231.
50. Carrega, M., 1999, Les polymères de la molécule à l'objet, EDP Sciences, France.
51. Carette, L., 1993, Adjuvants des plastiques, Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs, Techniques de L'ingénieur, A 3236.
52. Defosse, R., 1991, Adjuvants des plastiques. Colorants et pigments, Techniques de L'ingénieur, A 3233.
53. Derache, R., 1986, La sécurité alimentaires et la réglementation européenne, Toxicologie et sécurité des aliments, Edition Technique & Documentation-Lavoisier, pp 577-589, Paris.
54. CEE, 1991, Note for guidance of application for presentation of request for assessment of substance to be used in plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, EEC, DG III, document CS / PM /1025, August,.
55. AFSA, 2000, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, Décision n° 2000-236 du 28 juillet.
56. BOCCRF, 2001, Bulletin Officiel de la de Concurrence, de la Consommation et de la Répression des Fraudes, N° 18 du 31 décembre, NOR : ECOC0100442V.
57. U. S. F.D.A, April 2002, U. S. Food and Drug Administration Centre for Food Safety & Applied Nutrition Office of Food Additive Safety, Guidance for Industry Preparation of Food Contact Notifications and Food Additive Petitions for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations.
58. Blanqua, De., Pascal, G., 1986, Les additifs alimentaires, Toxicologie et sécurité des aliments, Edition Techniques et Documentation-Lavoisier, pp 265-269, Paris.
59. Klein, D., 1981, Composés nitrosés, Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agro-alimentaires, Tome 4, Edition Technique et Documentation-Lavoisier, pp 275-289, Paris.
60. Sen, P., 1988, Migration and formation of N.Nitrosamine from food contact materiel, Food Packaging Interaction, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, pp146-158.
61. OMS/FAO, 1995, Evaluation de certains additifs alimentaires et contaminants, quarante quatrième rapports du comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires, Genève.
62. National Organic Standards Board Technical Advisory Panel Review, 2002, Compiled by OMRI for the USDA National Organic Program Butylated Hydroxytoluene (BHT) Crops, 30, September.

63. Yamaki, K., Taneda, S., Yanagisawa, R., Inoue, K., Takanom H., Yoshino, S., 2007, Enhancement of allergic responses in vivo and in vitro by butylated hydroxytoluene. *Toxicology and Applied Pharmacology*. Vol. 223, N° 2 pp 164–172.
64. Kang, H.G, Jeong S.H., Cho J.H., Kim D.G., Park J.M., Cho M.H., 2005, Evaluation of estrogenic and androgenic activity of butylated hydroxyanisole in immature female and castrated rats, *Toxicology*. Vol 213, N°1-2, pp147-156.
65. Jeong, S.H., Kim B.Y., Kang H.G., Ku H.O., Cho J.H., 2005, Effects of butylated hydroxyanisole on the development and functions of reproductive system in rats, *Toxicology*. Vol. 208, N° pp 149-62.
66. Faine, L.A., Rodrigues H.G., Galhardi, C.M., Ebaid, G.M.X., Diniz Y.S., Fernandes, A.A.H., Novelli, E.L.B., 2006, Butyl hydroxytoluene (BHT)-induced oxidative stress: Effects on serum lipids and cardiac energy metabolism in rats, *Experimental and Toxicologic Pathology*. 57 pp 221–226.
67. Ciba Specialty Chemicals Corporation, MSDS 21-Jan-2004, Material Safety Data Sheet Irganox 1010.
68. Ciba Specialty Chemicals Corporation, MSDS May 2000, Material Safety Data Sheet Irganox 1076.
69. Sidwell, J., 2002, Food Standards Agency, Working party on chemical contaminants from food contact materials and articles annual review of current research projects, Development of multi-methods to determine the migration of plastics' additives included in the 6th amendment to directive 90/128/EEC (Project A03031/32).
70. Mochida, K., Gmyoda, M., Fujita, T., 1996, Acetyl citrate and dibutyl sebaçate inhibit the growth of culture mammalian cells. *Bulletin. Environment Contamination Toxicologic*. 56, pp 636-637.
71. Saint-Laurent, L., Rhains, M., 2004, les phtalates : Etat des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale, communiqué de veille toxicologique, institut national de santé publique, Québec 7 janvier.
72. Minciullo, P.L., M. Patafi, Ferlazzo, B., Saija, A., Cristani, M., Gangemia, S., 2005, A case of contact urticaria due to adigraf, a PVC-made material, *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 20 pp 381–382

- 73.** Normes provisoires applicables aux denrées alimentaires importées, 1995, Ministère du Commerce, Direction de la qualité et de la sécurité des produits, Algérie.
- 74.** Aguilar, F., Joyeux M., 2005, afssa seuil de préoccupation toxicologique pour l'analyse du risque sanitaire des substances chimiques dans les aliments mai.
- 75.** European Commission, File: Practical Guide, SANCO D3/LR D (04.2003), Food contact materials, a practical guide for users of european directives.
- 76.** Pharmacopé Française, 1994, Polyéthylène haute densité pour récipients destinés aux préparations pour administration parentérale.
- 77.** Directive 89/109/CEE, du 21 décembre 1988 relative au rapprochement des législations des États membres concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.
- 78.** Directive 90/128/CEE, de la commission, du 23 février 1990, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- 79.** Directive 92/39/CEE, de la commission du 14 mai 1992 modifiant la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- 80.** Directive 93/9/CEE, de la commission du 15 mars 1993 modifiant la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- 81.** Directive 95/3/CEE, de la commission du 14 février 1995 portant modification de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- 82.** Directive 96/11/CEE, la commission du 5 mars 1996 portant modification de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- 83.** Directive 1999/91/CE, de la commission, du 23 novembre 1999, portant modification de la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- 84.** Directive 2001/62/CE, de la commission du 9 août 2001 modifiant la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

85. Directive 2002/17/CE, de la commission du 21 février 2002 modifiant la directive 90/128/CEE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
86. Directive 2002/72/CE : liste de monomères et autres substances de départ qui peuvent être utilisés pour la fabrication des matériaux et objets en matière Plastique.
87. Directive 2004/19/CE est le deuxième amendement de la directive 2002/72/CE, et qui introduit la notion d'additifs duals et de composants actifs.
88. Directive 2005/79/CE, qui est le troisième amendement de la directive 2002/72/CE, et qui révisé la liste positive des monomères et des additifs.
89. Directive 2005/84/CE du conseil, du 14 décembre 2005, modifiant pour la vingt-deuxième fois la directive 76/769/CEE relative à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (phtalates dans les jouets et les articles de puériculture).
90. Directive 2007/19/CE, de la commission du 2 avril 2007 portant modification de la directive 2002/72/CE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et de la directive 85/572/CEE du Conseil fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
91. Directive 2008/39/CE, qui est le cinquième amendement de la directive 2002/72/CE, et qui révisé la liste positive des monomères et des additifs.
92. JORA N°38 du 7 Rajab 1431 (20 juin 2010.)
93. Directive 85/572/CEE du conseil du 19 décembre 1985 fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
94. Baner, A., Bieber, W., 1992, Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials, Food Additives and Contaminants. Vol. 9, N°2, pp 137-148.
95. Galotto, M.J., Guarda, A., 2004, Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging , Packaging Technology and science. Vol. 17, pp 219-223.

96. Food And Drug Administration (FDA), (April 2002).Guidance for Industry, Preparation of food contact notifications and food additive petitions for food contact substances: Chemistry recommendations", Final guidance.
97. Belhaneche-Bensemra, N., C. Zeddami, C., Ouahmed. S., 2002, Study of the migration of additives from plasticized PVC, *Macromolecule. Symposia*. Vol. 180, N° 1, pp 191-202.
98. Papaspyrides, C.D., Tingas, S.G., 2001, Effect of thermal annealing on plasticizer migration in poly (vinyl chloride)/ Dioctyl phthalate system, *Journal of Applied Polymer Science*.Vol. 79, N° 10, pp 1780-1786.
99. Panagiotis, E.K., Demertzis, G., 1992, Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from food-grade films into ground-meat products, *Food Chemistry*. Vol. 45, pp 163-168.
100. Oi-Wah Lau., Siu-Kay Wong., 1996, Determination of plasticizers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection, *Journal of Chromatography A*. Vol. 37, pp 338-342.
101. Gilbert, J., Castle, L., 1988, Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use, *Food Additives and Contaminants*. Vol.5, pp 513-523.
102. Dedov, A.V., Nazarov, V.G., 2001, Plasticizer migration from poly (vinyl chloride, *Polymer Science*. Vol . 43, pp 9-10.
103. Goulas, A.E., 2000, Migration of di-(ethylhexylexyl) Adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses, *Journal Daily Science*. Vol. 43, pp 1712-1718.
104. Kim, J.H., 2003, DEHP migration behaviour from excessively plasticized PVC sheets, *Bull, Korean. Chem. Soc*, Vol . 24, N° 3, pp 345-349.
105. Marcilla, A., 2004, Study of the migration of PVC plasticizers, *J. Anal. Pyrolysis*. Vol. 71, pp 457-463.
106. Kampouris, E.M., 1996, The migration of plasticizers from poly (vinyl chloride) into edible oils, *Polymer Engineering and Science*, Vol.16, N° 1, pp 59-64.
107. Stoffers, H.N., 2005, Certified reference materials for food packaging specific migration tests: development, validation and modelling, Thesis, Van Wageningen Universiteit.
108. Figge, K., 21 novembre 1978, Migration of component from plastics-packaging material into packed goods- test methods and diffusion model, PIRA- SEMINAR S 13.

109. Mafart, P., 1992, Genie Industriel Alimentaire : tome 2, Techniques séparatives, Edition Technique et Documentation, Lavoisier, Paris.
110. Turq, P., Simonin, J.P., 1990, Mesure des coefficients de diffusion, Techniques de l'ingénieur, p 1515.
111. Béranger, G., 1990, Diffusion dans les métaux, Techniques de l'ingénieur, M55.
112. Lefrancois, B., 1995, Chimie industrielle, édition Technique & Documentation, Paris.
113. Thomson, W.J., 2000, Introduction to transport phenomena, Ed prentice Hall, USA.
114. Bimbernet, J., 2002, Genie des procédés alimentaires, édition Dunod, Paris.
115. Benghalem, A., Bouzon J., 1998, Etude de la limite d'application des lois de Fick, 4^{ème} journée Maghrébine sur la mécanique (25-26 Octobre).
116. Vergnaud, M., 1992, Liquid transport processes in polyméric materials, Modeling and Industrial applications, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
117. Piergiovanni, L., Fava , P., Schiraldi, A., 1999, Study of diffusion through LDPE film of Di-*n*-butyl phthalate, Food Additives and Contaminants. Vol. 16, N° 8, pp 353 – 359.
118. Baner, A., Brandsch, J., 1995, The application of predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulation, Food Additives and Contaminants. Vol.13, N° 5, pp 587-601.
119. Mercer, A., Castel, L., Comyn, J., Gilbert, J., 1990, Evaluation of predictive model of di-(2-ethy hexyl) adipates plasticizer migration from PVC foods, Food additives and contaminants. Vol.7, N° 4, pp 497-507.
120. Bakhouya, A., El Brouzjij, A., Bouzon, J., Vergnaud, J.M., 1992, Process of absorption of liquid by thin sheet of polymer by considering diffusion and change in dimension, Journal of Polymer Science. Vol. 28, N°7, pp 230-236,.
121. Helmroth, E., Rinus Rijk, Y., Dekker, M., Jongen, W., 2002, Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes, Trends in Food Science & Technology. Vol. 13, pp 102–109,
122. Helmroth, E., 2002, Release of additives from packaging plastics, PhD. Thesis, Wageningen University, Netherlands.
123. O'Brien, A., Goodson , A., Cooper, I., 1999, Polymer additive migration to foods a direct comparison of experimental data and values calculated from migration models for high density polyethylene (HDPE), Food Additives and Contaminants. Vol. 16, N° 9, pp 367 - 380

124. Simoneau, C., 2010, Applicability of generally recognised diffusion models for the estimation of specific migration in support of EU Directive 2002/72/EC, EUR 24514 EN.
125. European commission, (04.2003), Health and consumer protection estimation of migration by generally recognised diffusion models in support of EU directive 2002/72/EC (migration modelling) directorate-general, File: Practical Guide SANCO D3/LR D.
126. Brandsch, J., Mercea, P., Rüter, M., Tosa, V., Piringer, O., 2002, Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging, Food additives and contaminants. Vol. 19, N° 1, pp. 29- 41.
127. Begley, T., L. Castle, Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., Mercea, P., Milana, M., O'Brien, A., Rebre S., Rijk, R., Piringer, O., 2005, Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics, Food Additives and Contaminants. Vol. 22, N° 1, pp 73–90
128. Stoffers, N.H., Brandsch, R., Bradley, E. L., Cooper, I., Dekker, M., Stoßmeyer, A., Franz, R., 2005, Feasibility study for the development of certified reference materials for specific migration testing. Part 2: Estimation of diffusion parameters and comparison of experimental and predicted data, Food Additives and Contaminants. Vol. 22, N° 2, pp 173–184
129. Vitrac, O., Challe, B., Leblanc, J. C., Feigenbaum, A., 2007, Contamination of packaged food by substances migrating from a direct-contact plastic layer: Assessment using a generic quantitative household scale methodology, Food Additives and Contaminants. Vol. 24, N° 1, pp 75–94.
130. Directive 93/8/CEE de la commission du 15 mars 1993 modifiant la directive 82/711/CEE du conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires
131. Directive 97/48/CE de la commission du 29 juillet 1997 portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
132. Alexeev, V., Analyse qualitative, 1980, édition MIR, Moscou.
133. Charlot, G., 1978, Dosages absorptiométriques des éléments minéraux, édition Masson, Paris.

134. Socrates, G., 1980, *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley publication, New York.
135. Zerarka, T.C., 1994, *Méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques*, OPU, Alger.
136. Amara, A., 2006, *Eude de la migration de deux additifs des films alimentaires à base de PVC dans différents milieux liquides simulateurs d'aliments, mémoire de magistère*, USDB, Blida.
137. Zeddami, C., Belhaneche-Bensemra, N., 2010, Kinetic study of the specific migration of an organotin heat stabilizer from rigid poly (vinyl chloride) into food simulants by FTIR spectroscopy, *International Journal of Polymeric Materials*, Vol, 59 pp 1–12.
138. Dole, P., Feigenbaum, A., De La Cruz, C., Pastorelli, S., Paseiro, P., Hankemeier, T., Voulzatis, Aucejo, Y., Saillard, S., Papaspyrides, P., 2006, Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers, *Food Additives and Contaminants*. Vol. 23, N° 2, pp 202–211.
139. Sigma aldrich, Fiche technique du BHT
140. Feigenbaum, A., Barthélémy, I., Novembre 2006, Afssa, *Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson*.
141. Kaczmarek, H., S' Wic, Catek, M.G., Kamin' Ska, A., 2004, Modification of polystyrene and poly(vinyl chloride) for the purpose of obtaining packaging materials degradable in the natural environment, *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 83, pp 35-45.
142. Kovaiova, I.J., Rotschova, J., Brede, O, Burgers, M., 1995, The effect of transformation products of the antioxidant BHT on the initial stages of thermo- and photo-oxidation of LDPE, *Revue canadienne de chimie*. Vol.73, N°11, pp 1862-1868.
143. Afsaa-saisine-N°2007-SA-0081, Maisons-Alfort, 26 septembre 2007, de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'emploi des matériaux et objets plastiques ionisés aux doses inférieures ou égales à 10 kGy et destinés au contact des denrées, produits et boissons destinées à l'alimentation : Recommandations.
144. Al-Malaika, S., Issenhutha, S., Burdick, D., 2001, The antioxidant role of vitamin E in polymers V. Separation of stereoisomers and characterisation of other oxidation products of dl-a-tocopherol formed in polyolefins during melt processing, *Polymer Degradation and Stability*. Vol.73, pp 491–503.

Annexes

Annexe A1

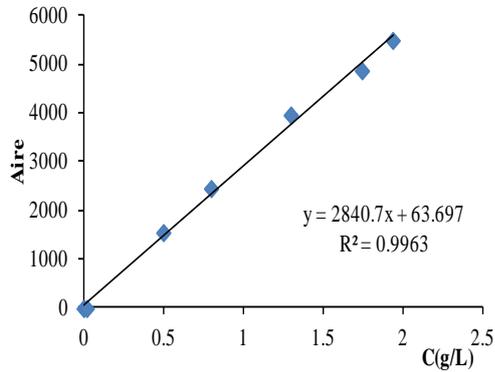


Figure A_{1.1}. Courbe d'étalonnage du plastifiant DBP dans l'hexane par CPG

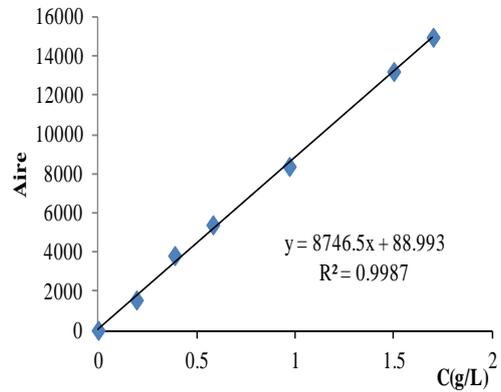


Figure A_{1.2}. Courbe d'étalonnage du plastifiant DBP dans l'éthanol par CPG

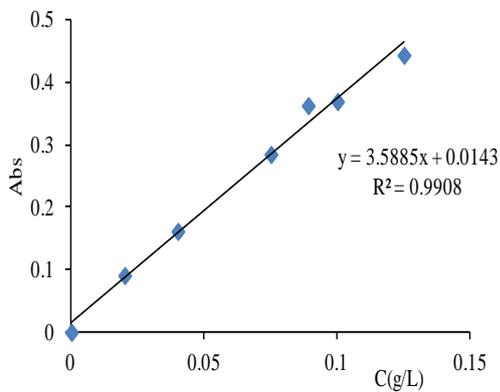


Figure A_{1.3}. Courbe d'étalonnage de l'IRGASTAB MOK 17 dans l'hexane à 490 nm

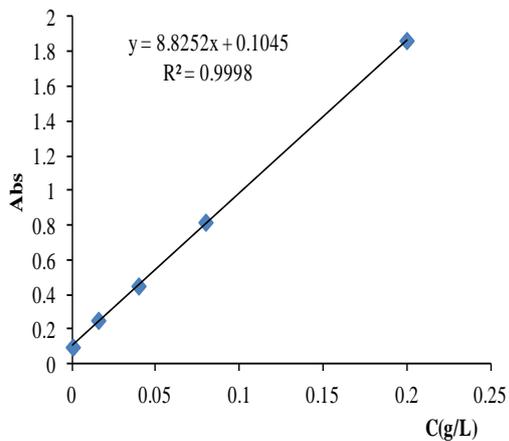


Figure A_{1.4}. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'hexane à 276 nm par spectroscopie UV-visible

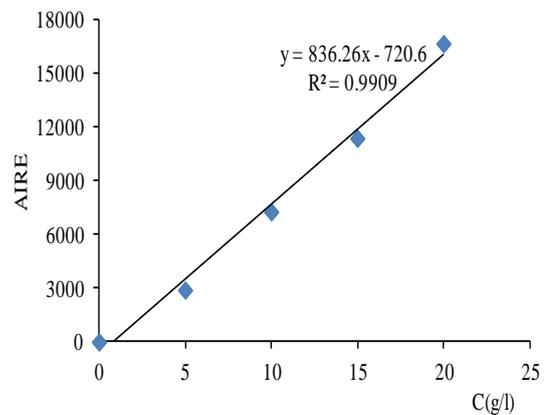


Figure A_{1.5}. Courbe d'étalonnage du BHT dans l'hexane par HPLC (détection à 276nm, pic à tr = 2,90 mn)

Annexe A2

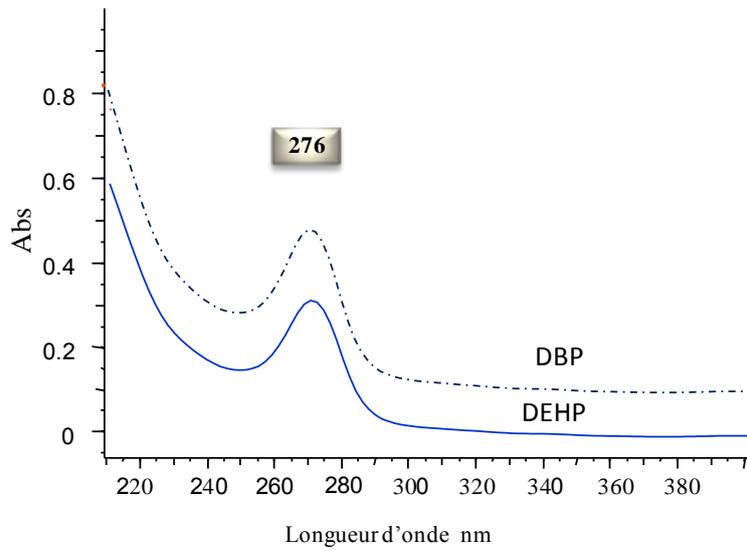


Figure A2.1. Spectres UV des plastifiants DBP et DEHP

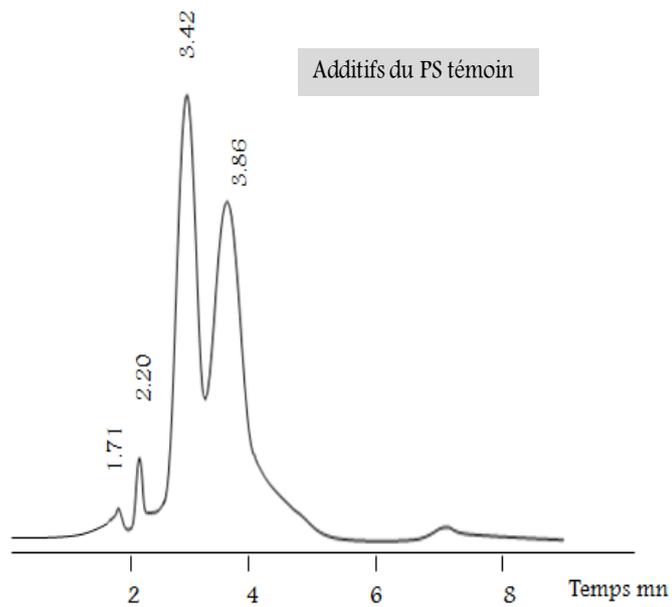


Figure A2.2. Chromatogramme des additifs extraits à partir du PS témoin.

Annexe A3

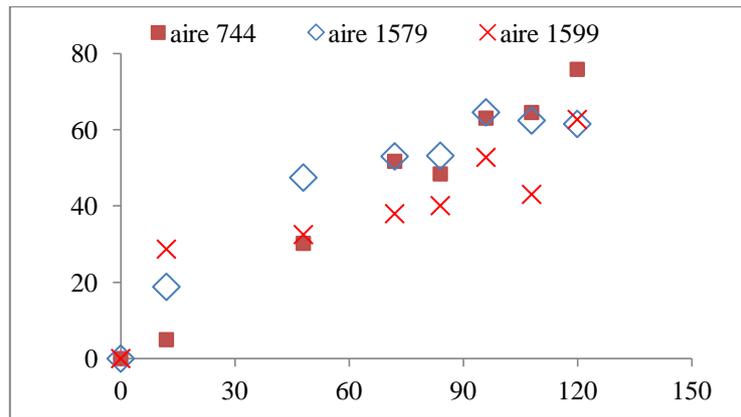


Figure A₃.1. Evolution des taux de migration τ (%) du DBP mesurés par spectroscopie IRTF à 744; 1579 et 1599 cm^{-1} dans l'éthanol au contact des films FS_{4,5}³⁰ à 70°C.

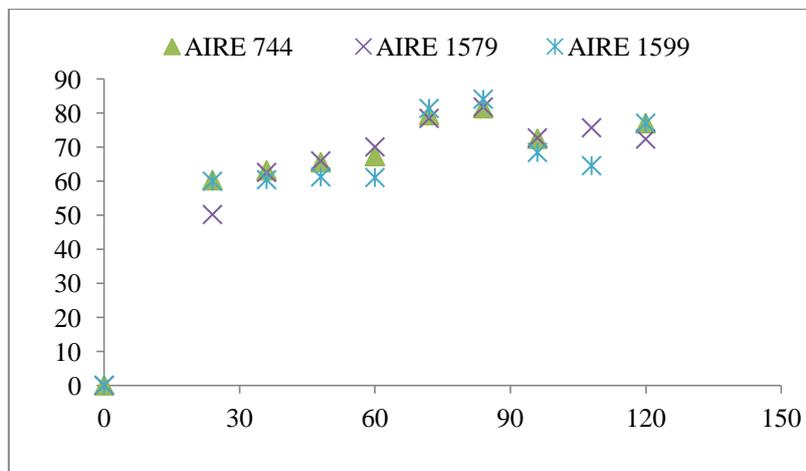


Figure A₃.2. Evolution des taux de migration τ (%) du DBP mesurés par spectroscopie IRTF à 744; 1579 et 1599 cm^{-1} dans l'éthanol au contact des films FS_{4,5}⁴⁰ à 70°C.

Annexe A4

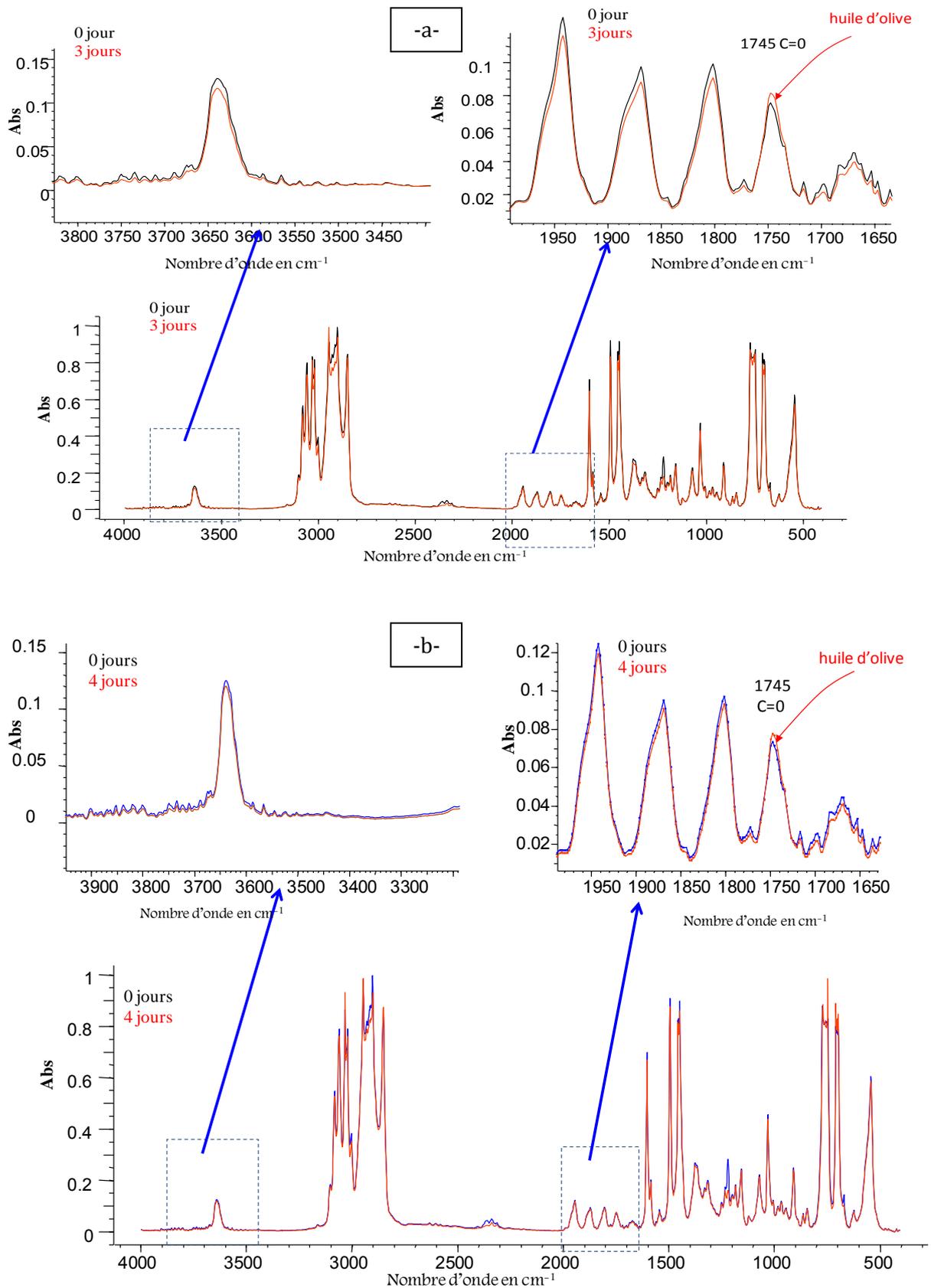


Figure A₄1. Spectres IRTF des films F₅ avant et après les essais de migration dans l'huile d'olive à 40°C.-a-: 3 jours, -b-:4jours.

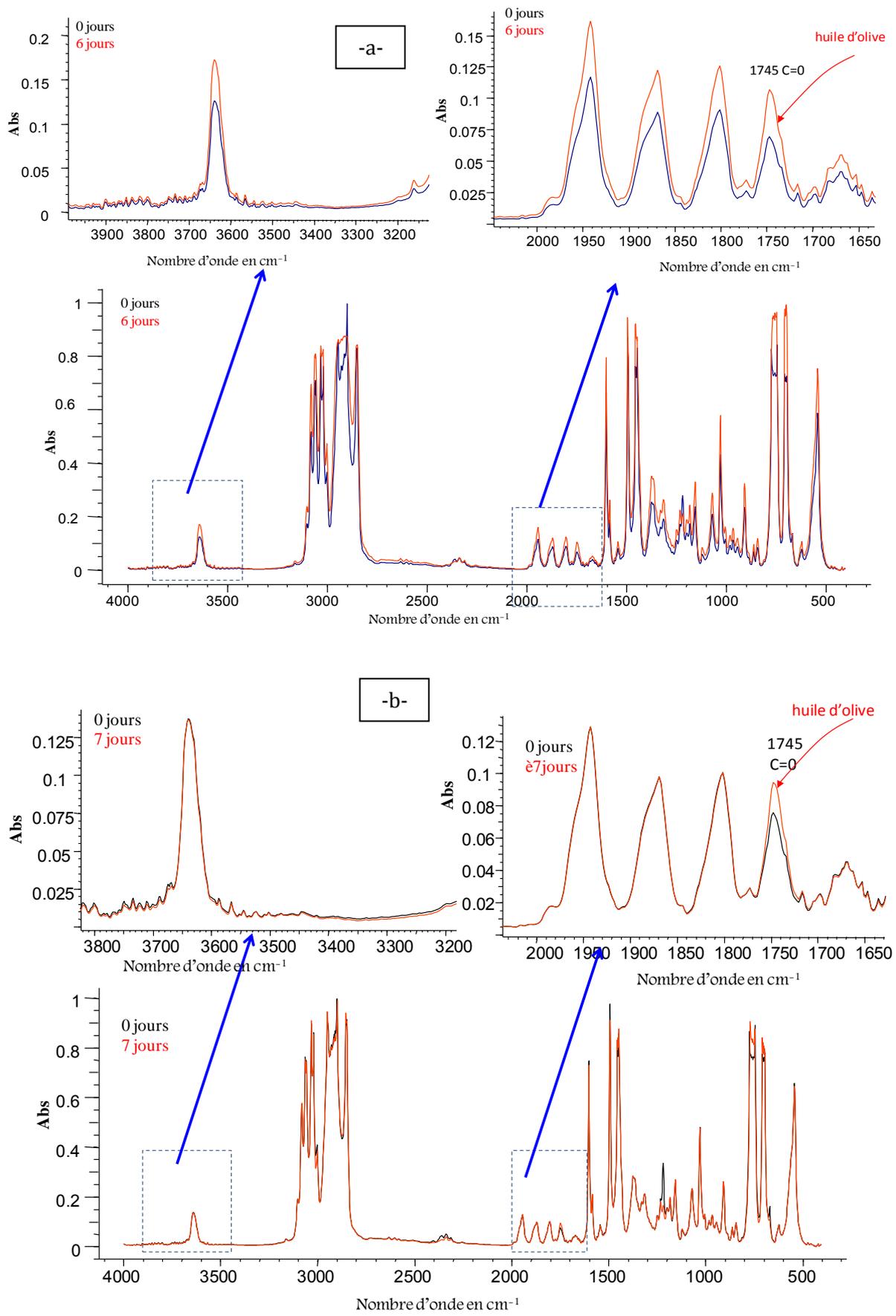


Figure A₄.2. Spectres IRTF des films F₅ avant et après les essais de migration dans l'huile d'olive à 40°C.-a-: 6jours, -b-:7jours.

Annexe A5

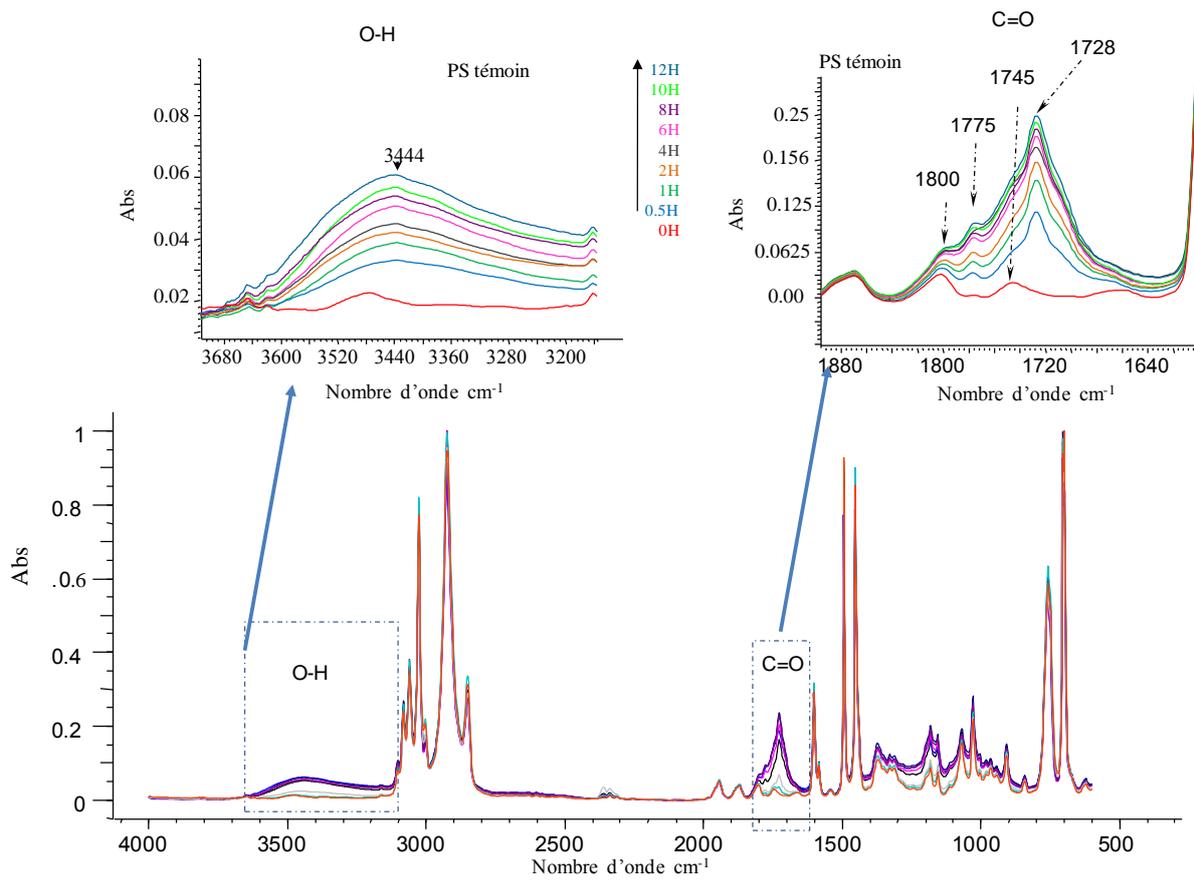


Figure A5.1 Spectres IRTF du PS témoin soumis à la photodégradation

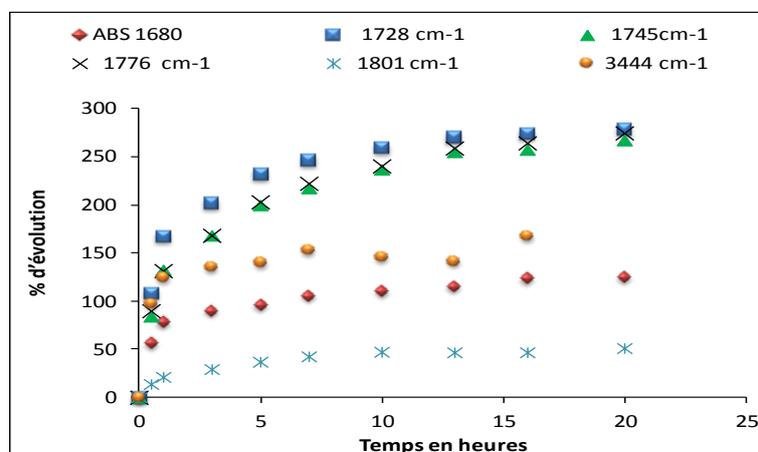


Figure A5.2. Evolution en % des bandes d'absorption IRTF C=O et OH au cours de la photodégradation du PS témoin.