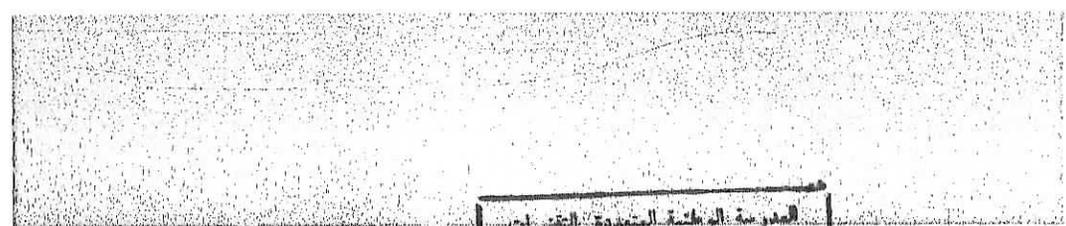




ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département du Génie de l'Environnement

Mémoire du projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en
Génie de l'Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة
BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique



Etude d'interactions contenant-contenant
dans le cas du polychlorure de vinyle
stabilisé par l'huile de tournesol époxydée

Proposé par :
M^{me} N. BELHANECHÉ

Etudié par :
M^r Mohand Ouidir Boussoum

Soutenu le : 02/07/03

Devant le jury composé de :

- | | | |
|-------------------------------|-------------------|---------------|
| M ^r R.KERBACHI | Professeur | Président |
| M ^{me} N. BELHANECHÉ | Professeur | Promotrice |
| M ^{lle} D.ATEK | maître-assistante | Co-promotrice |
| M ^{me} S.BOUCHTAOUI | Chargée de cours | Examinatrice |
| M ^r A.M. CHERGUI | Chargé de cours | Examineur |

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Dedicaces

A mes très chers parents
A ma sœur et mes frères
A ma grand-mère
A tous mes amis (es)

M. Ouidir

remerciements



Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers ma promotrice, madame N.BELHANECHÉ, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour sa disponibilité, sa gentillesse, ses directives judicieuses et son soutien permanent qui m'ont permis de mener à bien le travail qu'elle m'a confié dans un environnement de recherche. Ses critiques toujours constructives sur mon manuscrit m'ont permis également d'améliorer sa qualité.

Je remercie également mademoiselle D.ATEK, enseignante à l'ENP et chercheuse au sein de notre laboratoire pour avoir accepté de co-diriger ce travail. Son aide m'a été très précieuse.

Je tiens aussi à remercier monsieur R.KERBACHI, professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Que madame S.BOUCHTAOUI et monsieur A.M.CHERGUI, chargés de cours à l'ENP acceptent mes profonds remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Qu'il me soit aussi permis de rendre hommage à tous mes enseignants (es) du département de Génie de l'Environnement.

Je remercie vivement monsieur ZAKRI chef de département de Chimie, ainsi que monsieur H.BEN AISSA, de la police scientifique, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par infrarouge à transformée de Fourier au sein de leur laboratoire et pour leurs conseils avisés.

Je remercie également monsieur DJAAFRI, responsable de la spectrométrie d'absorption atomique à l'EPEAL, ainsi que RACHID, enseignant à l'université de Blida, pour m'avoir permis d'effectuer des analyses par cette technique.

Mes sincères remerciements vont à madame LASSAS chef de service au laboratoire de chimie de la société CABEL, pour m'avoir autorisé à préparer les plaques de PVC utilisées lors de cette étude sans oublier les techniciens de ce même laboratoire.

Je suis très reconnaissant à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, particulièrement, madame LARIBI, Sid Ali, Assira, Ali, Hani, à mes camarades de l'ENP, à mes amis (es), pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apporté, me permettant de finir à temps mon travail.

Synthèse bibliographique

1. Introduction générale

Chapitre I : Généralités sur les emballages plastiques

I.1. Introduction	03
I.2. Données de base	03
I.2.1. Prix et utilisation des principaux plastiques	04
I.2.2. Filières et activité plastique	04
I.3. L'emballage et l'homme	06
I.4. Additifs et Adjuvants	07
I.4.1. Stabilisants	08
I.4.2. Lubrifiants	08
I.4.3. Plastifiants	08
I.4.4. Charges	08
I.4.5. Pigments et colorants	08
I.4.6. Autres additifs ou adjuvants	09
I.5. Toxicologie, Environnement, hygiène et sécurité	09

Chapitre II : Interactions matières plastiques/produits alimentaires

II.1. Introduction	11
II.2. Principe de composition	11
II.2.1. Listes positives	11
II.2.2. Critères de pureté	12
II.3. Principe d'inertie et migration	12
II.3.1. Interaction contenant/contenu	12
II.3.2. Compatibilité contenant/contenu	13
II.4. Paramètres influençant les migrations entre aliment et emballage	15
II.5. Surveillance et contrôle	16
II.5.1. Essais de migration	17
II.5.2. Chaîne des responsabilités	17

Chapitre III : Théorie de la diffusion dans les liquides

III.1. Introduction	18
III.2. Théorie de la diffusion dans les liquides	18
III.3. Processus de transfert de matière	19
III.4. Les lois de la diffusion	19
III.4.1. Première loi de Fick	19
III.4.2. Deuxième loi de Fick	19
III.5. Diffusion dans une plaque plane	21
III.5.1. Distribution initiale dans une plaque à pour fonction $F(X)$, la concentration sur Les faces est constante	21
III.5.2. La distribution initiale est uniforme dans le matériau (C_1). les concentrations Au niveau des deux faces sont égales à C_1	22

Chapitre IV : Généralités sur le polychlorure de vinyle

IV.1. Introduction	23
IV.2. Préparation	23
IV.2.1. Polymérisation	23
IV.2.2. Dégradation thermique du PVC	24
IV.2.3. Stabilisation thermique du PVC	25
IV.2.4. Gélification	25
IV.3. Propriétés	26
IV.3.1. La résine	26
IV.3.2. Produits transformés	27

IV.4.Applications du PVC.....	28
IV.5.Le PVC et l'Environnement	28
IV.6.Les mesures de protection et de prévention.....	28
IV.7.Les réglementations existantes concernant le PVC	29

Chapitre V : Description des techniques d'analyses utilisées

V.1.La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	30
V.2.La spectrométrie d'absorption atomique	30
V.2.1.Rappels théoriques.....	30
V.2.2.Appareillage.....	32
V.2.2.1.Générateur de photons	32
V.2.2.2.Générateur d'atomes	32
V.2.3.Principe.....	33

Méthodologie expérimentale

Résultats et discussion

Chapitre VI : Produits utilisés et modes opératoires

VI.1.Produits utilisés.....	34
VI.1.1.La résine de PVC.....	34
VI.1.2.Le plastifiant.....	34
VI.1.3.Les stabilisants thermiques et le lubrifiant.....	35
VI.2.Formulations réalisées et mise en œuvre.....	35
VI.3.Mode opératoire des essais de migration.....	36
VI.3.1.Description de la cellule de migration	37
VI.3.2.Description du dispositif expérimental	38
VI.4. Détermination des propriétés physico-chimique de l'huile d'olive brute (HOB)	39
VI.4.1.Détermination de l'indice de peroxyde	39
VI.4.2. Détermination de l'indice d'acide	39
VI.4.3. Détermination de l'indice d'iode	40
VI.4.4. Détermination de l'indice de saponification	41
VI.4.5.La densité.....	41
VI.4.6.La couleur	42
VI.5.Appareillages et méthodes d'analyse de la migration	42
VI.5.1.La spectrométrie de l'absorption atomique	42
VI.5.2.La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	43

Chapitre VII : Etude préliminaire des interactions

basée sur la variation de masse

VII.1.Caracteristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.....	45
VII.2.Evaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migrations.....	45
VII.2.1.Effet de l'agitation	45
VII.2.2.Effet de la teneur initiale en plastifiant (DOP).....	47
VII.3.Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse	48
VII.3.1.Effets de l'agitation	48
VII.3.2.Effet de la nature du milieu simulateur de l'aliment.....	51
VII.3.3.Effet de la teneur initiale en plastifiant	53
VII.4.Conclusion.....	55

Chapitre VIII : Etude préliminaire des interactions basée sur la spectrométrie d'absorption atomique

VIII.1.Introduction	56
VIII.2.Détermination de la teneur en métaux des additifs et les milieux simulateurs utilisés.....	56
VIII.3.Détermination de la teneur en métaux dans les milieux simulateurs lors des essais de migration à 40 °C pendant 12 jours	57
VIII.3.1.Cas de la formulation plastifiée (45 % en DOP).....	57
VIII.3.2.Cas de la formulation rigide (0 % en DOP).....	59
VIII.4. Conclusion	60
Chapitre IX : Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à l'étude de la migration spécifique	
IX.1.Caractérisation des produits utilisés.....	61
IX.2.Etude du phénomène de migration dans les milieux simulateurs liquides	69
IX.2.1.Etude du phénomène de migration spécifique dans l'éthanol aqueux.....	69
IX.2.1.1.Migration de l'huile de tournesol époxydée lors des essais de migration à 40° C avec et sans agitation	69
IX.2.2. Etude du phénomène de migration spécifique dans l'huile d'olive brute....	76
IX.2.2.1.Migration de l'huile de tournesol époxydée lors des essais de migration à 40° C avec et sans agitation	76
IX.3.Etude du phénomène de migration à partir des films de PVC.....	84
IX.3.1.Identification des additifs à partir des films de PVC.....	84
IX.3.2.Etude du phénomène de migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides	85
IX.4.Conclusion.....	92
Conclusion générale	93
Références bibliographiques.	
Annexes	

La liste des tableaux

Tableau I-1 : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage....	05
Tableau I-2- l'emballage optimum- avantages et inconvénients.....	07
Tableau I-3 : Autres additifs ou adjuvants.....	10
Tableau II-1 : Paramètres influençant les migrations entre aliment et emballage.....	15
Tableau II-2 : Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé.....	17
Tableau IV-1 : Relation entre viscosité intrinsèque, masse moléculaire et application des résines PVC.....	26
Tableau IV-2 : Propriétés distinctives – limites d'utilisation.....	27
Tableau VI-1 : Caractéristiques de la résine de PVC.....	34
Tableau VI-2 : Caractéristiques du plastifiant (DOP)	34
Tableau VI-3 : Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés.....	35
Tableau VI-4 : Les formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PVC).	36
Tableau VI-5 : Gammes de concentration des solutions étalons.	43
Tableau VII-1 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.....	45
Tableau VIII-1 : Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.....	56
Tableau VIII-2 : Eléments détectés dans les échantillons d'huile d'olive brute avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.	57
Tableau VIII-3 : Eléments détectés dans les échantillons d'éthanol avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.	58
Tableau VIII-4 : Eléments détectés dans les échantillons d'huile d'olive brute avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.	59
Tableau IX-1- Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC brute.....	59
Tableau IX-2- Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc.....	61
Tableau IX-3- Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium.....	62
Tableau IX-4- Groupements fonctionnels caractéristiques de la stéarine.....	63
Tableau IX-5- Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée.....	64
Tableau IX-6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du plastifiant.....	65
Tableau IX-7 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile d'olive brute.....	66
Tableau IX-8 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol aqueux.....	67
Tableau IX-9 : Bandes des additifs présents distinctes dans les spectres des formulations plastifiée et rigide.	84

La liste des figures

Figure I-1 Filière et activité plastique.....	06
Figure II-1 : Interaction simulateur/polymère, pénétration à l'équilibre	13
Figure II-2 : Migration spécifique et migration globale.....	15
Figure III-1 : Pénétration d'un polluant au travers de la barrière fonctionnelle	18
Figure III-2 : Diffusion en régime transitoire	20
Figure IV-1 : Réaction de déshydrochloration du PVC.....	24
Figure V-1 : Schéma de montage d'un spectromètre IRTF	31
Figure V-2 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique.....	33
Figure VI-1 : Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes (poinçon).....	37
Figure VI-2 : Schéma représentatif de la cellule de migration	37
Figure VI-3 : Installation expérimentale des essais de migration	38
Figure VII-1- Influence de l'agitation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact dans le cas de la formulation rigide à 40°C.....	46
Figure VII-2- Influence de l'agitation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact dans le cas de la formulation plastifiée à 40°C.....	46
Figure VII-3- Influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C.....	47
Figure VII-4- Influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact sans agitation à 40°C.....	47
Figure VII-5 : Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45% de DOP) dans l'éthanol aqueux à 15 % à 40 °C.....	49
Figure VII-6- Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0% de DOP) dans l'éthanol aqueux à 15 % à 40°C.....	49
Figure VII-7. Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation plastifiée (45% de DOP) dans l'huile d'olive brute à 40°C.....	50
Figure VII-8 : Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0% de DOP) dans l'huile d'olive brute à 40°C.....	50
Figure VII-9- Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45 % de DOP) avec agitation à 40°C....	51
Figure VII-10 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0 % de DOP) avec agitation à 40°C.....	52
Figure VII-11- Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45 % de DOP) sans agitation à 40°C.....	52
Figure VII-12- Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0 % de DOP) sans agitation à 40°C.....	53
Figure VII-13- Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'éthanol à 40°C avec agitation...	53
Figure VII-14-Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'éthanol à 40°C sans agitation.	54
Figure VII-15-Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.....	54
Figure VII-16-Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C sans agitation.....	55
Figure IX-1- Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC).....	61
Figure IX-2- Spectre infrarouge de stéarate de zinc.....	62

Figure IX-3- Spectre infrarouge de stéarate de calcium.....	63
Figure IX-4- Spectre infrarouge de la stéarine.....	64
Figure IX-5- Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée.....	65
Figure IX-6 : Spectre infrarouge de di-octyl-phtalate (DOP)	66
Figure IX-7 : Spectre infrarouge de l'huile d'olive brute.....	67
Figure IX-8 : Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %.....	68
Figure IX-9 : Spectres IRTF des échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) sans agitation à 40 °C.....	69
Figure IX-10 : Spectres IRTF des échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) avec agitation à 40 °C.	70
Figure IX-11 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'éthanol aqueux prélevés avec agitation en fonction du temps de contact en jour (j).....	71
Figure IX-12 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'éthanol aqueux prélevés sans agitation en fonction du temps de contact en jour (j)....	72
Figure IX-13 : Spectres IRTF des échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) avec agitation à 40 °C.	74
Figure IX-14 : Spectres IRTF des échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) sans agitation à 40 °C.	74
Figure IX-15 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'éthanol aqueux prélevés avec agitation en fonction du temps de contact en jour (j).....	75
Figure IX-16 : Spectres IRTF des échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) avec agitation à 40 °C.	76
Figure IX-17 : Spectres IRTF des échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) sans agitation à 40 °C.....	77
Figure IX-18 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'huile d'olive brute prélevés avec agitation en fonction du temps de contact en jour (j).	78
Figure IX-19 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'huile d'olive brute prélevés sans agitation en fonction du temps de contact en jour (j).	79
Figure IX-20 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) avec agitation à 40 °C.	80
Figure IX-21 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) sans agitation à 40 °C.....	81
Figure IX-22 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons de l'huile d'olive brute prélevés avec agitation en fonction du temps de contact en jour (j).	82
Figure IX-23 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm ⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons de l'huile d'olive brute prélevés sans agitation en fonction du temps de contact en jour (j).....	83

Figure IX-24 : Spectres infrarouges des films du PVC seul et avec les formulations plastifiée (F45) et rigide (F0) 84

Figure IX-25 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact avec l'éthanol aqueux sans agitation pendant différents temps de contact en jours (j) 85

Figure IX-26 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact avec l'éthanol aqueux avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 86

Figure IX-27 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'éthanol aqueux sans agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 86

Figure IX-28 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'éthanol aqueux avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 87

Figure IX-29 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 87

Figure IX-30 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 88

Figure IX-31 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact sans l'huile d'olive brute avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 88

Figure IX-32 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact sans l'huile d'olive brute avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)..... 89

Figure IX- 33: Variation des rapports Absorbance (a, b, c, d, e) en fonction du temps de contact avec l'éthanol dans la formulation plastifiée à 40 °C..... 90

Figure IX- 34 : Variation des rapports Absorbance (a, b, c, d, e) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute dans la formulation plastifiée à 40 °C. 91

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction générale

L'emballage à travers sa diversité, ses performances, son coût et l'attrait qu'il peut présenter vis-à-vis des consommateurs constitue une image et une sûreté pour les industries agro-alimentaires.

Un des rôles essentiels d'un emballage alimentaire est d'assurer une bonne protection au produit contenu. Devant la multiplicité des produits, les contraintes de conservation, les commodités d'utilisation et aujourd'hui les exigences liées à l'environnement, il existe une grande variété de matériaux, de systèmes d'emballage faisant partie de notre vie [1].

En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème du contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment [2].

Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant ; en d'autres termes, la flaveur ou l'arôme d'un aliment est susceptible de passer du produit vers l'extérieur (il y a alors perte aromatique). Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit [3].

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

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

En outre, la réglementation envisage deux notions [5] :

- La migration globale qui évalue la masse de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants ;
- Les migrations spécifiques qui, au contraire, visent à identifier et à estimer quantitativement chaque élément migrant.

Notre travail s'inscrit justement dans l'optique de mettre en évidence la migration d'additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée, d'étudier les facteurs favorisant ce processus et enfin d'identifier les substances migrantes.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un

projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (PNR) [6]. Son principal objectif est l'obtention d'un additif (stabilisant thermique) non toxique, à partir d'une matière première locale qui est l'huile de tournesol. Cet additif est destiné à l'industrie des matières plastiques, en général, et à celle des emballages plastiques, en particulier, ceux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires, des produits pharmaceutiques, cosmétiques, ...

En outre, dans le domaine de la production des additifs, la tendance actuelle est de développer de nouveaux produits **propres** ou **verts**, c'est-à-dire non toxiques et ne provoquant pas de nuisances pour l'environnement lors du rejet des matériaux hors usage à l'état de déchets. Ainsi, on tend vers le remplacement des stabilisants à base de métaux lourds tels que le plomb, largement utilisés jusqu'à présent [7].

Des études préliminaires [8, 9] ont permis, tout d'abord, de mettre en évidence les propriétés de l'HTE en tant que stabilisant thermique du PVC. L'étude de son alimentarité a été abordée par D.ATEK [10] dans le cas du PVC rigide. Une étude de toxicité aiguë de l'HTE a été effectuée. Elle a permis d'avancer la non toxicité de la substance à court terme [10].

Dans le cadre de ce travail, des formulations souple et rigide ont été réalisées. Deux taux de plastifiant (di-octyl-phtalate) ont été considéré (0 et 45 %). Des essais de migration ont été effectués dans deux milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15%, avec et sans agitation. Le phénomène de migration a été analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC en contact avec les deux milieux simulateurs à la température de 40 °C ainsi qu'à l'aide de deux techniques d'analyse (infrarouge à transformée de Fourier ou IRTF et spectrométrie d'absorption atomique ou SAA).

Chapitre I

***Généralités sur les
emballages plastiques***

I-1- INTRODUCTION :

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

Il est en quelque sorte le dernier «maillon» de la chaîne de fabrication d'un produit alimentaire [11].

L'emballage est devenu un sujet de réflexion, de travail à part entière : il forme avec le produit alimentaire, un ensemble fusionné ; on n'imaginerait pas actuellement de lancer un nouveau produit sans élaborer- dans la même démarche- un nouvel emballage qui va contribuer à donner à ce produit une identité, une personnalité, mais également une qualité, une durée de vie, une sécurité pour le consommateur. Avant de devenir un déchet dont il faut se préoccuper, cet emballage aura rempli plusieurs fonctions dont le consommateur final n'a pas toujours conscience [12].

I-2- DONNEES DE BASE :

Pour bien mesurer l'importance des matériaux de synthèse, il faut savoir que leur production annuelle mondiale a aujourd'hui largement dépassé celle des métaux.

On distingue deux groupes de matières plastiques qui se différencient par leurs constitutions, leurs mises en forme et leurs utilisations : les thermoplastiques (TP) qui représentent l'essentiel du marché et les thermodurcissables (TD) dont l'emploi a décliné, mais qui conservent une place importante dans l'application sous forme de composites [13].

I-2-1- PRIX ET UTILISATION DES PRINCIPAUX PLASTIQUES :

Que l'on s'intéresse au secteur des emballages au niveau mondial ou local, au bout de la chaîne, ce sont les consommateurs qui donnent leur avis sur la qualité de l'emballage, les opportunités d'achats, le calcul du prix de revient ou encore les aspects marketing.

Pour les entreprises de transformation, la recherche d'un meilleur rapport qualité/prix est toujours la question-clef en matière d'emballage comme en matière de produits alimentaires.

Dans le monde, l'industrie de l'emballage réalise un chiffre d'affaires estimé à 2000 milliards de francs français, emploie plus de 5 millions de personnes dans 100000 entreprises et représente, selon les pays concernés, de 1,5 à 3% du produit intérieur brut (PIB) [14].

Le tableau I-1 donne une idée sur quelques matières utilisées dans le domaine de l'emballage [15].

I-2-2- FILIERE ET ACTIVITE PLASTIQUES :

On rencontre dans l'industrie des plastiques quatre types d'intervenants essentiels : les producteurs, les constructeurs, les moulistes et les transformateurs. D'autres activités sont également indirectement intéressées par les matériaux de synthèse.

La figure I-1 résume à la fois la filière structurelle et les métiers ou activités liés [16].

Tableau I-1 : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage[15].

Polymères	Symboles	Applications	Formules
Polyéthylène	PEBD (basse densité) PEHD (haute densité)	- Sacs de grande contenance : farine, sucre... - Corps creux : bouteilles de lait pasteurisé, flaconnages souples pour pharmacie. - Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelées...	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n\text{-}$
Polypropylène	PP	- Film d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscuits, purée, chips... - Enveloppement des fleurs.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ CH_3
Polychlorure de vinyle	PVC	- Corps creux : bouteilles alimentaires(eaux minérales, huiles...) - Films étirables domestiques pour viande, légumes, fromages.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ Cl
Polyvinylidène	PVDC	- Complexe papier pour produits sensibles à l'humidité (biscuit). - Complexe pour viande, fromage.	$-\text{[CH}_2\text{-C]}_n\text{-}$ Cl Cl
Polystyrène	PS	- Pots produits laitiers - Bi-orienté(OPS) pour les barquettes transparentes.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n\text{-}$ 
Pellicule cellulosique		Applications essentielles : substituée au PP bi-orienté pour film(biscuit, confiseries, pâtes alimentaires)	

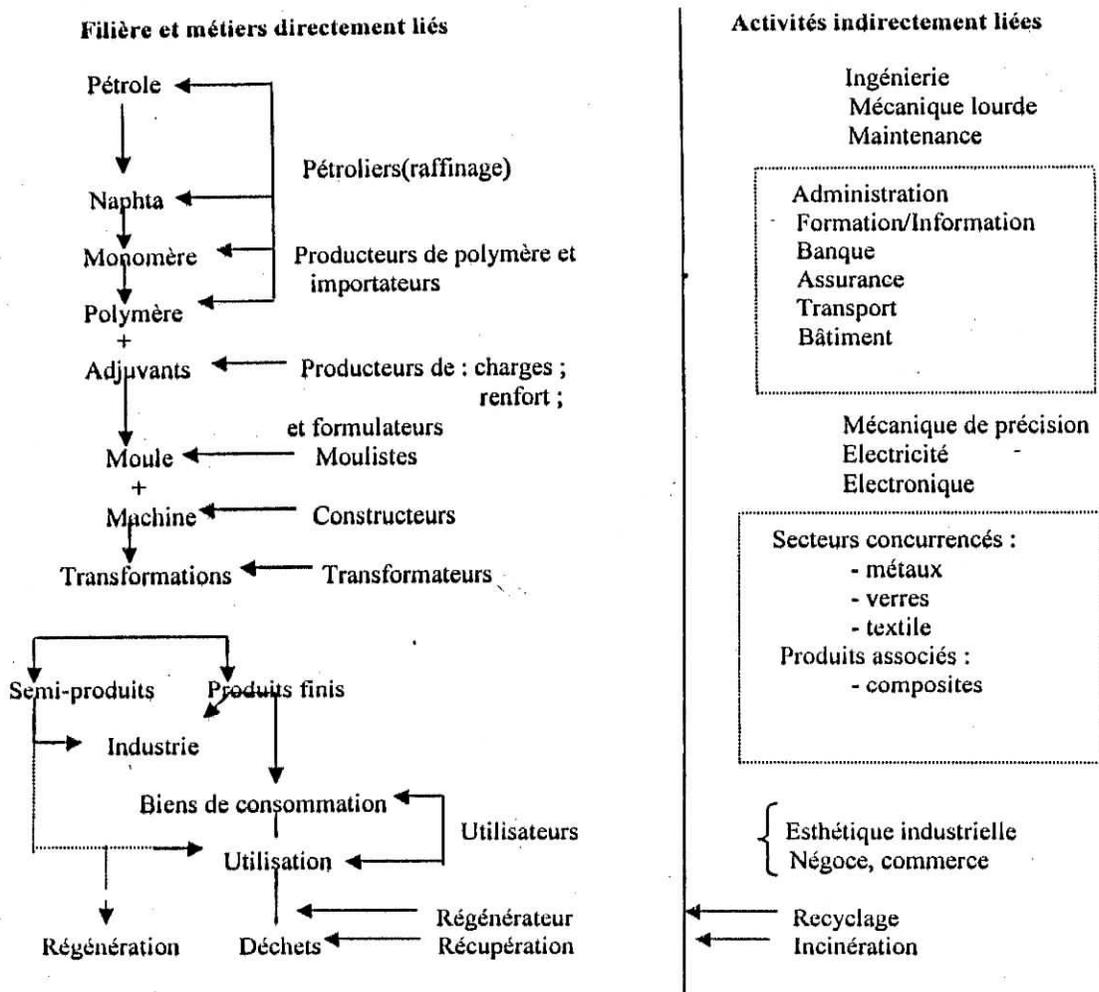


Figure I-1 : filière et activité plastiques [16].

I-3- L'EMBALLAGE ET L'HOMME :

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

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

Pour cela, il doit préserver les différentes qualités du produit jusqu'à sa consommation, qualités hygiéniques (non-toxicité), nutritionnelles (valeur énergétique, teneur en vitamines, acides gras insaturés, etc.), organoleptiques (goût, odeur, couleur, texture) et technologiques (aptitude à la transformation).

L'emballage a une fonction «marketing», il a aussi une fonction économique et commerciale. C'est la carte de visite du produit. L'emballage informe le consommateur sur la composition du produit, les précautions d'emploi, la marque et sa conformité à la réglementation[17].

Le tableau I-2 résume les avantages et les inconvénients de l'emballage optimum[18].

Tableau I-2- l'emballage optimum- avantages et inconvénients [18].

avantages	inconvénients
Conserve le produit adéquatement . améliore les distances. . améliore la mise en marché. Coût technologique plus rentable. . les ventes augmentent. . diminue les pertes. . garantir une qualité stable. . une durée de vie connue. . nouveau marché. . image de qualité supérieure. Connaissances nouvelles acquises en technologie.	Coûts additionnels. . recherche et développement. . qualité à maintenir. Besoins différents pour chaque produit. Besoins nouveaux d'entraînement, en perfectionnement, engager un nouveau spécialiste. Affecté par lois et règlements. Perception d'achat du consommateur.

I-4- ADDITIFS ET ADJUVANTS :

Les additifs ont un rôle de plus en plus important dans les matières plastiques où ils permettent d'obtenir des propriétés nouvelles, en plus de faciliter leur mise en œuvre.

I-4-1- STABILISANTS :

Ce sont des composés que l'on met dans la résine, afin de lui conférer une stabilité accrue vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet).

L'efficacité des stabilisants dépend de leur nature chimique et de leur mode d'action ainsi que leur association provoquant souvent un effet de synergie. Ils sont généralement utilisés à un taux de 1 à 5%.

A titre d'exemple, on peut citer [19, 20] :

- les sels minéraux(carbonates, sulfates, silicates, phosphates) de métaux tels que le plomb, étain, calcium... ;
- les sels organiques de métaux : stéarate de calcium, stéarate de zinc, thioglycolate d'étain... ;
- les composés organiques : époxydes, phosphites....

I-4-2- LUBRIFIANTS :

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

Le rôle du lubrifiant (paraffines, cires de polyéthylène, acides gras...) est donc de maîtriser et régulariser ces forces de frottement [19,20].

I-4-3- PLASTIFIANTS :

Ils se présentent généralement sous forme liquide plus au moins fluide, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis. Les principaux sont les phtalates organiques. Ils sont utilisés à un taux de 50% en moyenne pour les produits souples [19, 20].

I-4-4- CHARGES :

Elles sont incorporées aux mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis. Leur taux d'utilisation est variable en fonction de l'application.

On trouve en général : le carbonate de calcium, le kaolin, le talc.... [19, 20].

I-4-5- PIGMENTS ET COLORANTS :

Ajoutés à faibles doses en général, ces adjuvants permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue. Ils sont utilisés à un taux variant de 1 à 5%.

Ils se classent en plusieurs catégories [19, 20] :

- colorants organiques de type azoïque ;
- pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome...).

I-4-6- AUTRES ADDITIFS OU ADJUVANTS :

Du point de vue mise en œuvre des polymères, il existe encore d'autres additifs ou adjuvants parfois employés à fortes doses (réticulants, solvants, gonflants pour mousse), mais plus généralement entrant en faible proportion dans le polymère (< 2%). Ce sont les produits résumés dans le tableau I-3 [16].

I-5- TOXICOLOGIE, ENVIRONNEMENT, HYGIENE ET SECURITE :

La toxicologie alimentaire est bien différente de la toxicologie d'urgence car il ne s'agit pas de l'ingestion de substances ponctuelles ou de courte durée, de type accidentel ou non ; mais il s'agit de consommations répétées, une vie entière durant de quantités minimales de nombreuses substances qui ont été autorisées par le législateur. De plus, à côté des additifs alimentaires, et aussi des contaminants qui sont le plus souvent les produits naturels, il existe des problèmes particuliers, d'ordre chimique, avec les matériaux au contact de l'aliment [21].

Le sort de certains emballages étant d'être jetés après usage, une attention particulière a été portée sur leur élimination propre.

La production, la transformation et l'utilisation des emballages doivent être considérées sous l'angle de la protection de la santé et la sécurité des travailleurs et des utilisateurs. Dans toutes ces applications, les problèmes de sécurité et hygiène doivent être traités en priorité, c'est-à-dire avant la prise en considération de toute autre propriété ou caractéristique, même très favorable, des matériaux utilisés.

Tableau I-3 : Autres additifs ou adjuvants [16].

TYPE D'ADDITIFS ET ADJUVANTS	EFFETS	NATURE DES ADDITIFS OU ADJUVANTS	MATIERES PLASTIQUES LES INCORPORANT
Réticulants	Donner une structure tridimensionnelle par réticulation	Anhydrides phtaliques Polyamines aliphatiques Sels de zirconium Dérivés d'étain	Polyesters Epoxydes Silicones Polyuréthannes
Gonflants	Apporter une structure cellulaire	Pentanes Bicarbonates de sodium Dichlorofluorométhane	Thermoplastique allégé Mousse PSE Mousse PU
Solvants	Faciliter l'enduction ou l'imprégnation	Très nombreux	Plastisols PVC Cellulosiques Aminoplastes
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones Benzotriazoles Salicylates organiques	
Désodorisants	Détruire ou changer l'odeur résiduelle	Alamasks	
Tensioactifs	Emulsionnant, dispersant, antistatique...	Anioniques (alkylsulfates...)	
Démoulants	Faciliter la séparation du moule	cires, paraffines, stéarates...	} Pratiquement toutes

PSE : polystyrène expansé.

PU: polyuréthane.

PVC: polychlorure de vinyle.

Chapitre II

*Interactions matières
plastiques /produits
alimentaires*

II-1- INTRODUCTION :

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces polymere-polymere et emballage-aliment contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité sanitaire des aliments emballés. Dans le cadre réglementaire européen, la sécurité sanitaire des aliments emballés repose sur un principe d'inertie des emballages, c'est-à-dire sur l'absence de migration ou le faible niveau de migration vers l'aliment des substances contenues dans l'emballage [22].

Dans le domaine de l'emballage en général et celui des produits alimentaires en particulier, on entend par le terme migration le transfert de substances provenant de la paroi de l'emballage vers le produit emballé par des effets de nature physico-chimiques.

En réalité, le phénomène de migration ne se présente pas uniquement dans le sens de l'emballage vers le produit emballé : inversement, l'adsorption et même l'absorption de certains composés des produits emballés à la surface ont été mentionnés ; parfois une diffusion s'effectue à travers la paroi de certains emballages [23].

De ce fait beaucoup d'interactions peuvent surgir et affecter les propriétés organoleptiques de l'aliment. Ces interactions sont classées en quatre types [24] :

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

II-2- PRINCIPE DE COMPOSITION :

II-2-1- LISTES POSITIVES :

On peut éliminer les possibilités d'utilisation de substances dangereuses ou nocives pour la santé [25] :

- en interdisant individuellement l'emploi de ces dernières ;
- en imposant comme règle que **tout ce qui n'est pas formellement autorisé est interdit**, et, pour ne pas freiner l'innovation, dresser la liste des produits dont l'usage est autorisé.

Ces listes positives peuvent présenter un aspect qualitatif (nature des produits) et quantitatif (taux limite de l'emploi).

Lors de l'établissement de celles relatives aux plastiques, on peut [25] :

- répertorier soit les monomères et substances de départ, soit les polymères qu'ils permettent d'obtenir ;
- classer les additifs soit par fonction technologique (stabilisation, lubrification, plastification, etc.), soit par ordre alphabétique général, soit par famille de polymère avec lesquels ils sont utilisés.

II-2-2- CRITERES DE PURETE :

Il s'agit des spécifications analytiques, fixées réglementairement ou non, pour des matières, matériaux ou additifs, et relatives à [25] :

- la nature de leurs impuretés éventuelles : traces de monomères résiduels, de métaux lourds ;
- leur pourcentage maximal admissible, ou au contraire, le taux minimal de pureté admissible du produit, de façon à connaître les seuils de concentration des impuretés au-dessous desquels la présence éventuelle de traces résiduelles ne présente plus de danger.

II-3- PRINCIPE D'INERTIE ET MIGRATION :

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

II-3-1- INTERACTION CONTENANT/CONTENU :

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

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré (figure

II-1), et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux [26].

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

Cette simulation [25] :

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

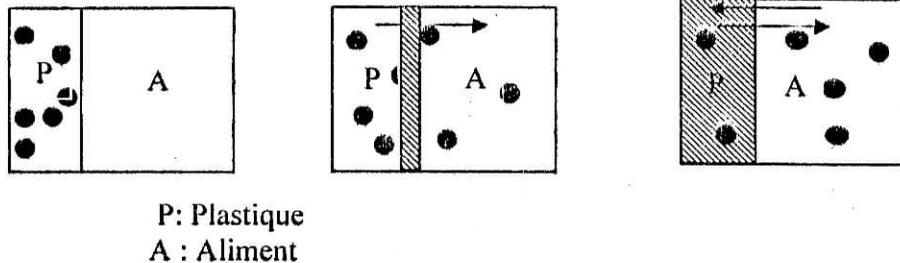
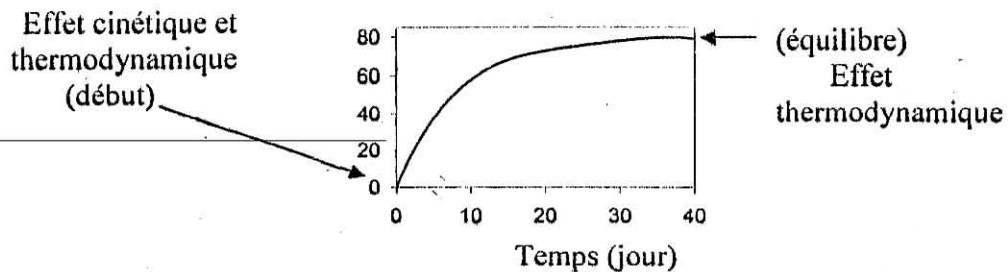


Figure II-1: Interaction simulateur / polymère; pénétration à l'équilibre [26]

II-3-2- COMPATIBILITE CONTENANT/CONTENU :

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

Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables, mais elles

entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique. Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants technologiques qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [27].

Le terme **migration** désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en **mg/kg** d'aliment ou en **mg/dm²** de surface en contact avec l'emballage. On distingue deux types de migrations (figure II-2) [28] :

- la migration spécifique d'une substance donnée, qui est un critère toxicologique ; cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable ;
- la migration globale est la masse totale cédée par un emballage aux aliments à son contact. Elle est donc égale à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé. La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [29].

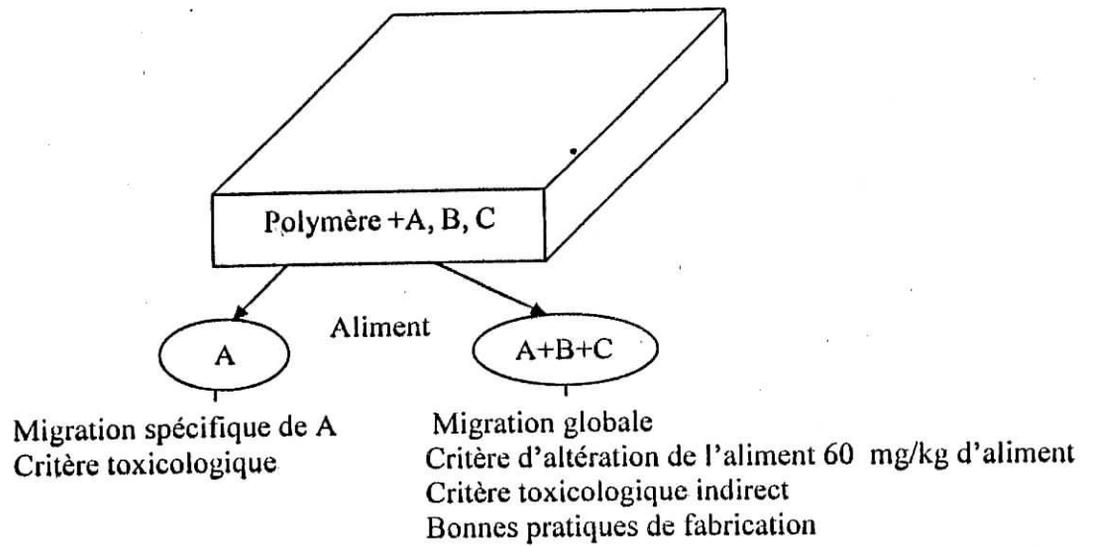


Figure II-2- Migration spécifique et migration globale [28].

II-4- PARAMETRES INFLUENCANT LES MIGRATIONS ENTRE ALIMENT ET EMBALLAGE :

De nombreux paramètres influencent les migrations entre aliment et emballage (Voir tableau II-1).

Tableau II-1 : Paramètres influençant les migrations entre aliment et emballage [30].

Système aliment/emballage	Aliment	Emballage
Contact direct ou non	Teneur en matière grasse	Surface d'échange
Température de conservation ou de cuisson en contact	Diffusivité	Masse, volume
Durée de conservation	Masse, volume	Diffusivité
Coefficient de partage		Epaisseur du film
		Nature et concentration du migrant

II-5- SURVEILLANCE ET CONTRÔLE :

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de la salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [31] :

- réaliser l'aptitude à l'emploi ;
- ne pas nuire à la santé du consommateur.

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

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

II-5-1- ESSAIS DE MIGRATION :

La migration de composés de l'emballage vers l'aliment constitue un risque important du point de vue de la sécurité alimentaire. Consciente de ce risque toxicologique, l'Europe communautaire a établi des directives générales, parues dans le Journal Officiel de la Communauté Européenne et applicables à tous les matériaux, comme les directives 89/109 et 85/572 concernant la neutralité emballage/aliment et la migration globale. Une limite de migration globale (LMG) de l'emballage vers l'aliment est ainsi fixée à 10 mg/dm² ou 60 mg par kg (50 mg par kg d'aliment aux Etats-Unis). En plus de ces directives générales, des dispositions spécifiques ont été prises par matériau ou par migrant. Des limites de migration spécifique (LMS) sont définies pour chaque molécule toxique susceptible de migrer. A titre d'exemple, les directives 83/221 et 83/338 donnent la liste des substances autorisées dans la fabrication des pellicules cellulosiques et imposent une LMS pour deux composants. Pour les plastiques, la liste positive et la LMG des migrants possibles sont données par la directive 90/128 [32, 33]. Par ailleurs, la directive 93/8 définit les conditions opératoires pour la mesure des migrations et les liquides simulateurs d'aliment [31] :

- eau distillée,
- acide acétique à 3%,
- alcool éthylique à 15% ;

- l'huile d'olive ou l'huile de tournesol .

Des propositions tendent aujourd'hui à remplacer l'huile d'olive par un simulant synthétique.

Les conditions expérimentales des tests de migration sont présentées dans le tableau II-2 [34].

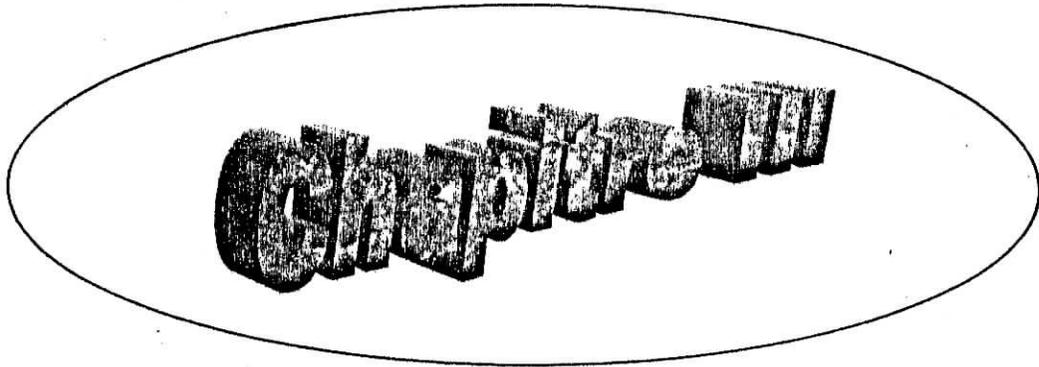
Tableau II-2 : Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé [34].

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

II-5-2- CHAINE DES RESPONSABILITES :

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

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



*Théories de la
diffusion dans les
liquides*

III-1- INTRODUCTION:

La fabrication des polymères modernes requiert l'emploi de nombreux additifs. Les matériaux plastiques utilisés dans l'emballage alimentaire ne font pas exception.

Les additifs peuvent diffuser hors de l'emballage et se retrouver dans les aliments. Ce problème d'origine technique a de toute évidence des conséquences sanitaires. En particulier, les additifs qui sont de par leur fonction (p. ex. : antioxydant, stabilisant lumière) destinés à réagir et à se transformer. Les fortes contraintes mécaniques et les hautes températures auxquelles sont soumis les matériaux plastiques pendant la mise en œuvre ainsi que certaines conditions d'utilisation peuvent très bien induire une modification chimique des additifs [35].

III-2-THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES LIQUIDES :

Le processus de diffusion aura lieu tant qu'un gradient de concentration sera présent. Ce processus de diffusion se termine lorsque pour un produit (par exemple un additif), un équilibre s'établit entre la concentration des deux phases (la paroi de l'emballage et l'espace à l'intérieur ou à l'extérieur de l'emballage). Il est d'ailleurs plus correct de dire qu'une diffusion s'effectuera à partir du milieu de potentiel chimique le plus élevé jusqu'au moment où une valeur moyenne constante sera atteinte [36].

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

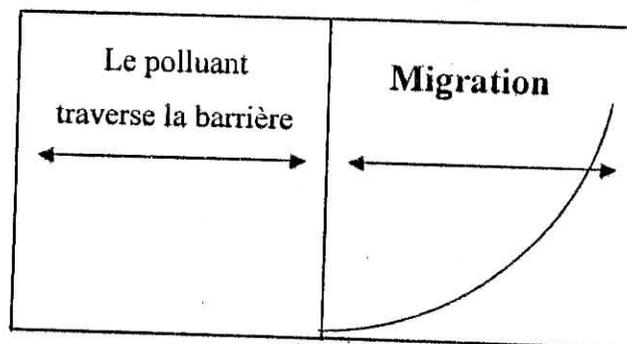


Figure III.1. - Pénétration d'un polluant au travers de la barrière fonctionnelle [23].

III -3- PROCESSUS DE TRANSFERT DE MATIERE :

Lors du transfert de matière, une substance qui migre d'une phase A vers une phase B passe successivement par les étapes suivantes [37] :

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

III-4- LES LOIS DE LA DIFFUSION :

III-4-1- Première loi de FICK :

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

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

J: Flux de matière

D :Coefficient de diffusion de la substance considérée

C: Concentration de la substance dans la matière plastique

dX: l'épaisseur de la matière plastique

La relation n'est expérimentalement linéaire que dans les écarts de concentrations faibles [38].

III-4-2- Deuxième loi de FICK :

En régime transitoire, c'est à dire lorsque le flux varie avec le temps, il faut compléter l'équation de Fick par une équation bilan, pour des espèces conservatrices, c'est l'équation de continuité [39] :

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

Démonstration :

Considérons un cylindre parallèle à la direction de la diffusion et dont la section est l'unité, soit un petit volume limité par les plans P et P' d'abscisse x et x+dx à travers lesquels

les flux de particules dirigés de gauche à droite valent respectivement $J(x)$ et $J(x+dx)$. La quantité de matière accumulée pendant l'intervalle de temps dt dans le cylindre limité par P et P' vaut :

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

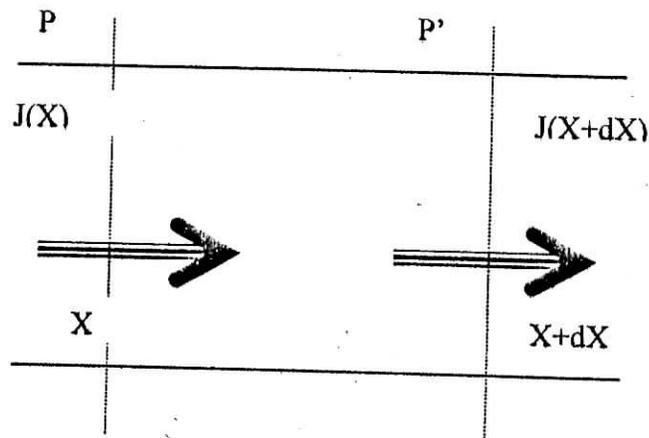


Figure III.2. - DIFFUSION EN REGIME TRANSITOIRE [39].

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

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

en égalant les expressions (3) et (4), on obtient :

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

en injectant l'équation (1) dans l'équation (5), on obtient :

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

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

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

où :

D : coefficient de diffusion de la substance qui migre ;

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

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

III - 5- DIFFUSION DANS UNE PLAQUE PLANE :

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

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

III-5-1- LA DISTRIBUTION INITIALE DANS LA PLAQUE A POUR FONCTION F(X), LA CONCENTRATION SUR LES FACES EST CONSTANTE :

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

La solution de l'équation (7) est une série trigonométrique, obtenue par la méthode de séparation des variables.

$$C_{x,t} = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{X}{L} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (C_2 \cos n\pi - C_1) \sin \frac{n\pi X}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} D t\right) + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi X}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} D t\right) \int_0^L f(X') \sin \frac{n\pi X'}{L} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{L^2} D t\right) \quad (III - 8)$$

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

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

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

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

$$C_{x,t} = C_1 - \frac{4C_1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi X}{L} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t \right] \quad (III-9)$$

III-5-2-LA DISTRIBUTION INITIALE EST UNIFORME DANS LE MATERIAU (C_i). LES CONCENTRATIONS AU NIVEAU DES DEUX FACES SONT EGALES A C_1 :

Ce cas est très fréquent : le matériau ($0 < x < L$) est initialement à une concentration uniforme (C_i) et la concentration aux faces est maintenue constante (C_1) durant tout le processus [41].

$$\begin{array}{lll} \text{Conditions initiales :} & t = 0 & 0 < x < L \quad C = C_i \\ \text{Conditions aux limites :} & t > 0 & \begin{cases} x = 0 \\ x = L \end{cases} \quad C = C_1 \end{array}$$

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

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

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

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} D t \right] \quad (III-11)$$

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



Chantre IV

*Généralités sur le
polychlorure de
venyle*

❖ Polymérisation en suspension :

La polymérisation du chlorure de vinyle dispersé en fines gouttelettes dans l'eau est activée par des **amorceurs solubles dans le monomère**. Le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage.

❖ Polymérisation en masse :

Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants, la difficulté étant d'évacuer la chaleur de réaction. Le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre.

IV-2-2- DEGRADATION THERMIQUE DU PVC :

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

Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1%, il y a perte des propriétés mécaniques du matériau [43]. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation.

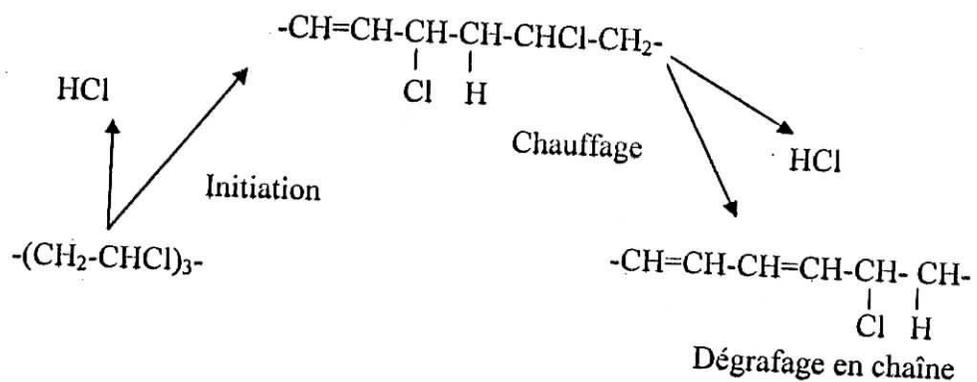
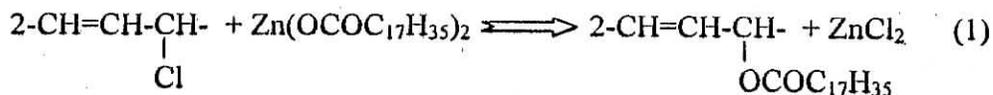


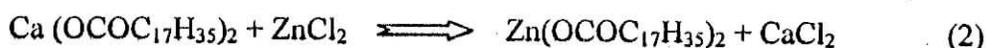
Figure IV-1 : réaction de déshydrochloration du PVC [10]

IV-2-3- STABILISATION THERMIQUE DU PVC :

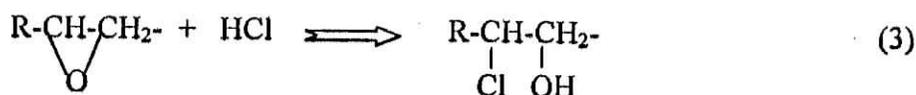
La faible stabilité thermique du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre. Les composés époxy sont connus comme stabilisants organiques du PVC. Ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le PVC et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible. Ils sont utilisés en combinaison avec les carboxylates métalliques avec lesquels ils présentent des effets de synergie. Les stabilisants à base de stéarates de Ca et de Zn sont agréés alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ d'HCl en chaîne [8, 9, 43] :



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



Les stéarates de Zn et de Ca en présence de l'huile de tournesol époxydée (HTE) ont présenté un excellent effet stabilisant [43]. Cet effet de l'HTE sur la dégradation thermique du PVC peut être considéré comme résultant de la réaction facile de l'HCl avec le groupe époxy (réaction 3), ce qui a pour conséquence de réduire son effet catalytique sur la dégradation thermique.



IV-2-4- GELIFICATION :

Le PVC se représente comme une poudre blanche qui doit subir une gélification pour le rendre utilisable en faisant associer au PVC [41] :

- ✓ **des stabilisants** qui permettent d'absorber l'acide chlorhydrique (HCl) qui se forme lors d'une chauffe de PVC ;
- ✓ **des lubrifiants** qui évitent au PVC de coller aux parois métalliques chaudes ou qui diminuent le frottement interne de la masse plastifiée ;
- ✓ **des plastifiants** qui diminuent les forces de liaisons intermoléculaires et qui modifieront la rigidité de l'objet fini.

La part des additifs varie entre 10 et 25% en poids par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 60% pour les produits souples [19].

IV-3- PROPRIETES :**IV-3-1- LA RESINE :**

Le PVC en poudre est caractérisé essentiellement par son poids moléculaire, correspondant au degré de polymérisation. La majorité des PVC commercialisés ont une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) de 60 000 à 150 000 et une masse moléculaire en nombre (M_n) de 30 000 à 80 000 [44].

Les résines de PVC se présentent sous forme de poudres blanches généralement inodores et insipides.

Les propriétés des résines de PVC dépendent très largement de la technique de polymérisation. Selon leurs applications spécifiques, on peut classer les résines comme suit [19] :

- les résines à usage général (90% de la consommation) proviennent de tout mode de polymérisation. Elles sont transformables par extrusion, calandrage, soufflage et injection ;
- les résines dispersées, caractérisées par leur finesse de grain (0,5 à 2 μ) dérivent des procédés de polymérisation en émulsion et en micro-suspension. Leur débouché principal concerne la fabrication des plastisols ;
- les résines de mélange, obtenues par polymérisation en suspension, sont caractérisées par des grains de poudre de dimensions comprises entre 10 et 100 μ .

Au niveau des propriétés physico-chimiques, la masse moléculaire est un paramètre qui affecte les caractéristiques de la transformation et donc les propriétés mécaniques du produit final. Le tableau IV-1 montre la corrélation entre la viscosité intrinsèque (mesurée en solution diluée), la masse moléculaire moyenne et le type d'application qui en résulte [45].

Tableau IV-1 : Relation entre viscosité intrinsèque, masse moléculaire et application des résines PVC [45].

Viscosité intrinsèque	Masse moléculaire	Application potentielle
0,5-0,8	Faible	Moulage
0,8-1,0	Moyenne	Extrusion, calandrage
1,0-1,2	Elevée	Extrusion(isolation de câbles)
1,2-1,4	Très élevée	Plastification

IV-3-2- PRODUITS TRANSFORMES :• **MASSE VOLUMIQUE :**

La masse volumique des objets à base de PVC varie en moyenne entre 1 et 2 g/cm³ à la température ambiante [20].

La densité des mélanges non plastifiés (rigides) est d'environ 1,4, et pour les mélanges plastifiés varie entre 1,2 et 1,3. Cependant, l'addition de charge a pour effet d'augmenter la densité jusqu'à 2 [46].

• **RESISTANCE AUX AGENTS CHIMIQUES :**

Le PVC non plastifié possède une excellente résistance à de nombreux produits chimiques, ce qui permet de l'utiliser dans une gamme étendue d'applications. A l'inverse, le PVC non plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques, chlorés) et est attaqué par le brome et le fluor.

Le tableau IV-2 regroupe les avantages et les inconvénients du PVC souple et rigide [16, 46].

Tableau IV-2 : propriétés distinctives → limites d'utilisation. [16, 46].

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

IV-4- APPLICATIONS DU PVC :

Le PVC est le polymère qui couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi un des plus utilisés avec une consommation mondiale de 20 millions de tonnes [35].

Parmi ses nombreuses applications, on peut citer [35, 42, 46] :

- **Emballage** : flacons, bouteilles, films thermoformés pour le conditionnement des aliments ou la réalisation de blisters.
- **Bâtiment** : tubes rigides et raccords, revêtement des sols et des murs, volets roulants.
- **Câbles électriques** : isolation de câbles de moyenne et basse tension.
- **Plasticulture** : films, réserves d'eau, tubes pour irrigation et drainage...
- **Applications médicales** : matériels de transfusion et de perfusion, tables de radiologie imperméables aux rayons X.

IV-5- LE PVC ET L'ENVIRONNEMENT :

Les impératifs d'environnement et de sécurité des consommateurs peuvent faire bon ménage si les matériaux sont parfaitement optimisés.

L'apparition de matériaux de synthèse comme le PVC a permis, aux emballages notamment, de mieux répondre aux besoins et aux contraintes de la vie moderne. Comme le sort des emballages est d'être jetés après usage, une attention particulière est portée sur leur destruction.

Pour le traitement des déchets, certaines solutions ont été déjà adoptées telles que le recyclage matière et l'incinération avec ou sans récupération de chaleur [47, 48].

IV-6 – LES MESURES DE PROTECTION ET DE PREVENTION :

Le PVC est un polymère stable, non toxique et biologiquement inerte. Néanmoins trois aspects doivent être surveillés au stade de la transformation dans les entreprises de plasturgie [19] :

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

IV-7- LES REGLEMENTATIONS EXISTANTES CONCERNANT LE PVC :

- ◆ Décret 12/3/1980 portant règlement d'administration publique relatif aux mesures de protection des travailleurs contre les risques présentés par le chlorure de vinyle monomère (CVM).
- ◆ Directive 80/766/CEE du 28/07/80 concernant la méthode pour le contrôle de la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle.
- ◆ Directive 81/432/CEE du 29/04/81 concernant la méthode pour le contrôle du chlorure de vinyle cédé par les matériaux et objets aux denrées alimentaires.
- ◆ Décret 24/04/1990 fixant le principe d'inertie ou de compatibilité avec l'aliment, le principe de composition (liste positive), les règles d'étiquetage (mention «pour contact alimentaire »)[49].

Chapitre V

*Description des
techniques
d'analyse utilisées*

V-1- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :

La technique à transformée de Fourier est un développement ultérieur de la spectroscopie IR grâce aux possibilités des techniques informatiques modernes d'enregistrement et de traitement de grandes quantités de données.

Son principe de base est la saisie simultanée de toutes les fréquences du spectre IR dans le détecteur qui rend superflu le scan des longueurs d'ondes qui nécessitait du temps [50].

Cette technique nécessite un tout autre appareillage, qui est représenté sur la figure V-1. La pièce principale est constituée par un interféromètre de Michelson. Le rayonnement IR entrant rencontre dans cet interféromètre une plaque semi-transparente (KBr ou CSI stratifié avec du germanium) qui fait fonction de «séparateur» de rayonnement. Une moitié de la lumière est déviée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile dont la distance à la plaque de l'interféromètre peut varier.

Les deux miroirs réfléchissent le rayonnement sur la plaque où se produit l'interférence. Le signal obtenu est comparable à l'information modulée dans un émetteur radio ou une fréquence porteuse. Le rayonnement modulé est conduit maintenant à travers l'échantillon où il est absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. Le détecteur enregistre la lumière IR comme interférogramme, transforme les signaux optiques en signaux électriques et les conduit vers l'enregistreur des données [51].

V-2- LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE :

La spectrométrie d'absorption atomique (Saa) permet de doser dans pratiquement toute espèce d'échantillon, un ou plusieurs éléments prédéfinis choisis dans une liste en contenant environ 70 (métaux ou non-métaux) [52].

V-2-1- RAPPELS THEORIQUES :

L'absorption d'un photon de fréquence ν par un atome n'est possible que si la différence d'énergie entre le niveau initial E_0 et le niveau supérieur E_1 après absorption correspond à une transition entre deux niveaux énergétiques de cet atome [53].

Le signal mesuré par l'appareil traduit l'absorbance de l'élément dans la flamme. Celle-ci dépend du nombre d'atomes N_0 restés à l'état fondamental sur le trajet optique. Là s'arrête la comparaison avec la relation de BEER et LAMBERT.

On fait uniquement des mesures comparatives avec des solutions d'étalonnage :

$$A=K \cdot C \text{ où :}$$

A : absorbance ; C : concentration de l'élément ; K : coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie [52].

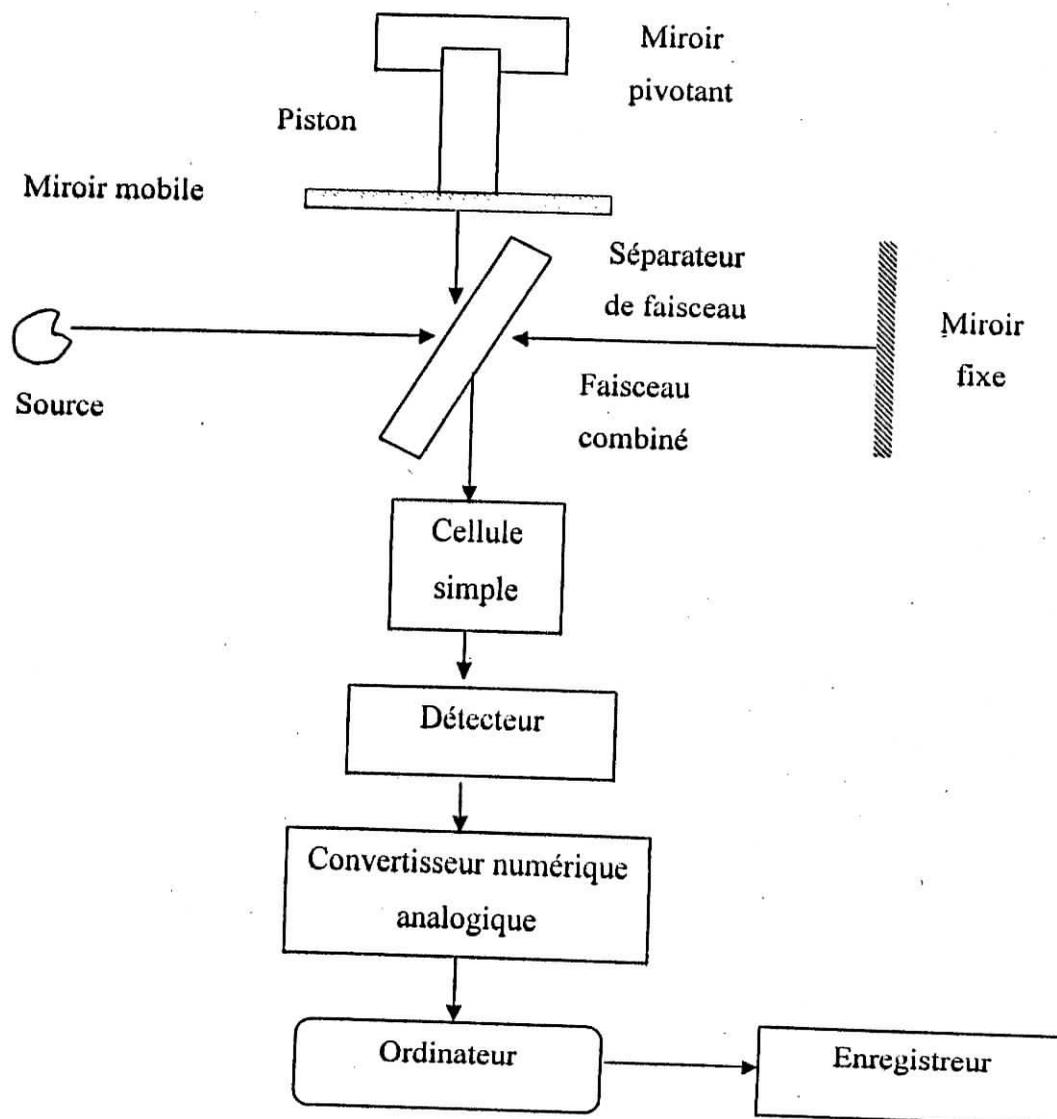


Figure V-1- Schéma de montage d'un spectromètre IRTF [51]

V-2-2-APPAREILLAGE :

L'application de la Saa à l'analyse quantitative élémentaire nécessite [53] :

- Un générateur de photons de fréquence ν fonction de l'élément à analyser
- Un générateur d'atomes constituant la cellule d'absorption ;
- Un ensemble de mesure qui permet d'évaluer les grandeurs des flux absorbés.

V-2-2-1- GENERATEUR DE PHOTONS :

Les sources d'émission doivent être stables dans le temps, présenter une luminance élevée pour le spectre de l'élément avec un fond continu faible et enfin avoir une durée de vie assez longue.

Les lampes à cathode creuse répondent à ces caractéristiques pour de nombreux métaux. Elles sont formées d'une cathode creuse et d'une anode, placées dans une atmosphère gazeuse pure (argon ou néon) sous une pression de quelques centaines de pascals.

Une tension de 400 à 500 v entre anode et cathode provoque une décharge électrique utilisée pour la vaporisation du métal constituant la cathode et pour l'excitation des vapeurs produites.

V-2-2-2- GENERATEUR D'ATOMES :

L'objectif de ce module de base est obtenir à partir d'une concentration d'éléments une densité volumique d'atomes aussi élevée que possible avec une très faible vitesse de propagation dans le flux lumineux.

La flamme reste la source d'atomisation la plus utilisée. L'échantillon est nébulisé dans une flamme, il y a désolvation puis une partie de particules solides produites sera réduite, par effet thermique, à l'état d'atomes susceptibles d'absorber.

Les mélanges les plus utilisés en absorption atomique sont [53] :

- air-acétylène, cette flamme peut être aisément rendue réductrice ou oxydante ;
- protoxyde d'azote-acétylène, cette flamme chaude et réductrice favorise la décomposition des complexes et limite les interactions.

V-2-3- PRINCIPE :

Une source d'émission émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser (figure V-2). Cette radiation est modulée mécaniquement ou électriquement, puis elle traverse la vapeur atomique de l'échantillon à analyser, Elle est partiellement absorbée par les atomes de

l'élément à analyser, puis isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique.

Un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation traite le signal dû à la radiation provenant de la source d'émission, la valeur de l'intensité de ce signal amplifié avant et après l'absorption permet de déterminer la quantité de l'élément contenue dans l'échantillon.

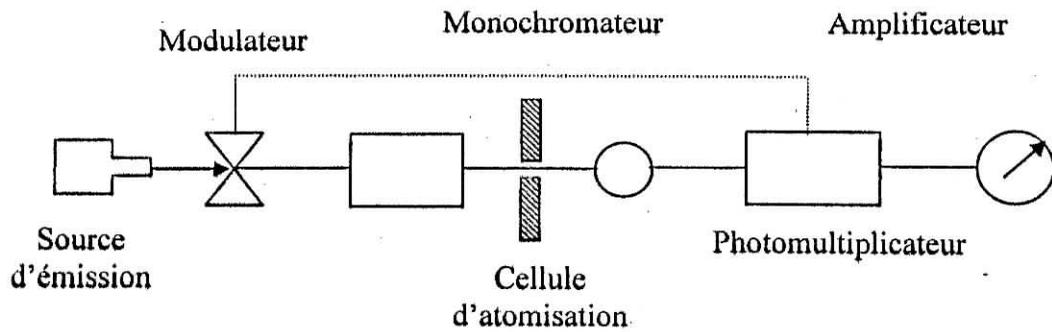


Figure V-2 : Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique [53]

Chapitre VI

*Produits utilisés et
modes opératoires*

VI-1- PRODUITS UTILISES :**VI-1-1- LA RESINE DE PVC :**

VICIR S1200 est une résine de PVC produite par la société CIRES du Portugal, polymérisée en suspension, de valeur K-Wert de 70, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Ces caractéristiques sont regroupées dans le tableau VI-1 [54].

Tableau VI-1 : Caractéristiques de la résine de PVC [54].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Poudre blanche
Viscosité	ASTM D 1243	/	0,96 – 1,01
Valeur de K- Wert	DIN 53 726	/	68 – 70
Densité	ASTM D 1895	g/cm ³	0,44- 0,52
Teneur en matières volatiles	CIRES 03.05	%	Max. 0,3

VI-1-2- LE PLASTIFIANT :

Le di-octyl-phtalate (DOP) est une substance de volatilité faible, produite par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP). Les principales caractéristiques de DOP sont résumées dans le tableau VI-2 [55].

Tableau VI-2 : Caractéristiques du plastifiant (DOP) [55].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Aspect	/	/	Liquide huileux limpide
Masse moléculaire	/	g/mol	390,6
Densité à 20°C	ASTM D1 045-86	g/ml	0,983 – 0,987
Acidité	ASTM D1 045-86	g/KOH/g	< 0,1
Couleur	ASTM D1 045-86	APHA	Max. 40
Viscosité à 20°C	ASTM D 445-88	Cst	80 – 85
Teneur en ester	Chromatographie	%	99,5 – 99,8
Point d'inflammabilité	D93-90	°C	≥190
Teneur en eau	ASTM E203-90 Karl Fisher	%	< 0,1

FONTIJNE) à 70°C sous une pression de 300 KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2mm environ).

TableauVI-4 :les formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PVC).

Formulations		Teneur (% en poids)
F 0	- PVC	100
	- Stéarate de calcium	1
	- Stéarate de zinc	1
	- Stéarine	1
	- Huile de tournesol époxydée	5
	- Di-octyl-phtalate (DOP)	0
F 45	- PVC	100
	- Stéarate de calcium	1
	- Stéarate de zinc	1
	- Stéarine	1
	- Huile de tournesol époxydée	5
	- Di-octyl-phtalate (DOP)	45

VI-3- MODE OPERATOIRE DES ESSAIS DE MIGRATION :

Une fois les plaques réalisées, les pastilles destinées à subir les essais de migration ont été découpées à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure VI-1. Ce moule a été réalisé dans l'atelier de mécanique de l'école nationale polytechnique. Ces pastilles ont une épaisseur de $(2 \pm 0,1)$ mm et un diamètre de $(17 \pm 0,1)$ mm.

Les essais ont porté sur une durée de 12 jours à la température de 40 °C avec et sans agitation. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur a été réalisé quotidiennement pour les 4 essais. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque prélèvement ; pour ce faire, une balance analytique de marque SARTORIUS et de précision 0,0001 a été utilisée. Ainsi il a été possible d'étudier l'effet de l'agitation et celui de la nature du milieu simulateur sur le phénomène migratoire. Les variations de masse des éprouvettes ont été suivies en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs d'aliment considérés à savoir :

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

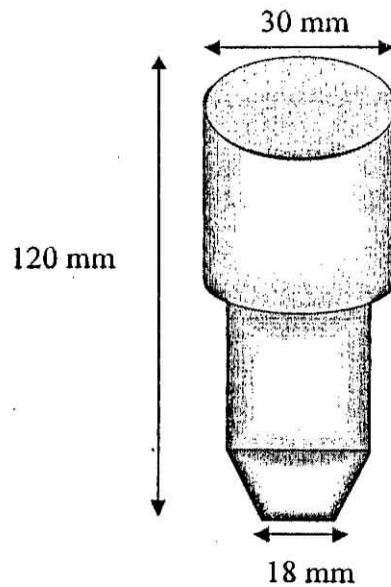


Figure VI-1 : Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes (poinçon).

VI-3-1-DESCRIPTION DE LA CELLULE DE MIGRATION :

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

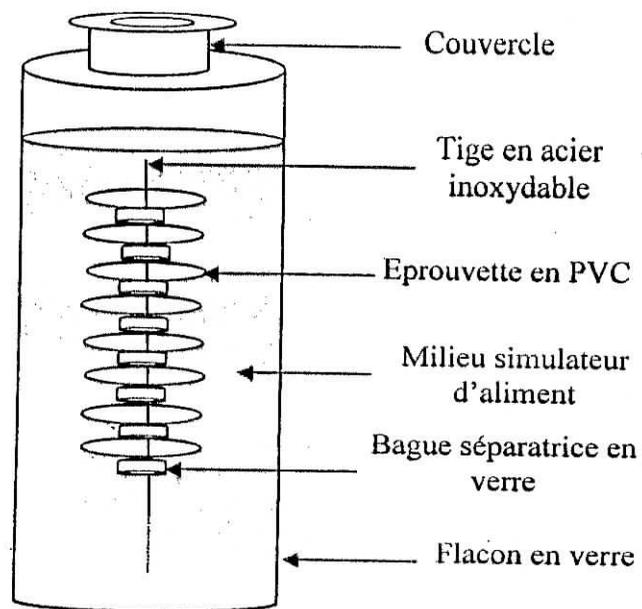


Figure VI.2 : Schéma représentatif de la cellule de migration

VI-3-2-DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL :

Le dispositif expérimental représenté dans la figure VI-3 est constitué d'un bain-marie. Il est également équipé d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermocouple assurant respectivement l'agitation et le réglage de la température.

La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.

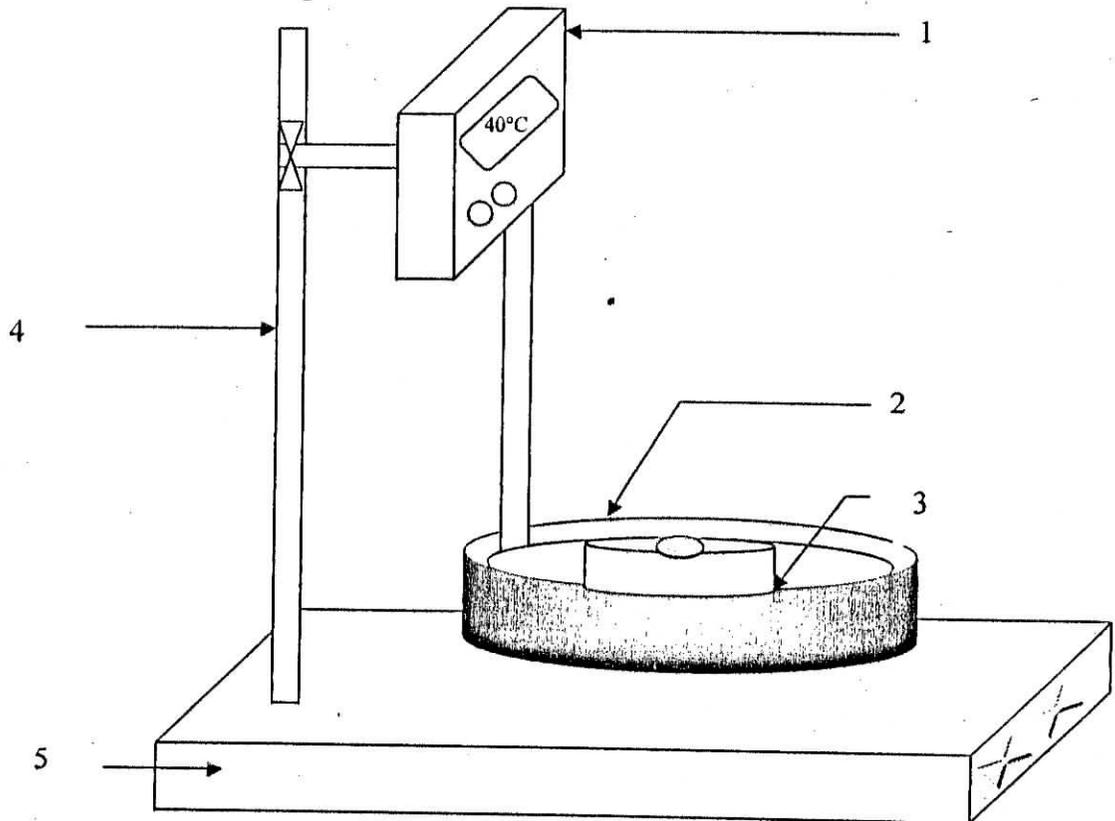


Figure VI.3: Installation expérimentale des essais de migration.

- 1 : Thermomètre à contact
- 2 : Bain-marie
- 3 : Cellule de migration
- 4 : Support de fixation
- 5 : Agitateur magnétique chauffant.

VI-4- DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE D'OLIVE BRUTE (HOB) :

VI-4-1- DETERMINATION DE L'INDICE DE PEROXYDE :

C'est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon exprimée en milli-équivalent d'oxygène actif par kg de corps gras. La détermination de l'indice de peroxyde (I_p) est effectuée selon la norme ISO 3960 [56].

a) Réactifs utilisés :

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

b) Mode opératoire :

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

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

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

I_p : indice de peroxyde.

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

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

P : prise d'essai en gramme.

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

VI-4-2- DETERMINATION DE L'INDICE D'ACIDE :

On entend par «indice d'acide» d'un corps gras le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras. La détermination de l'indice d'acide (I_A) est effectuée selon la norme ISO-660 [57].

a) Réactifs utilisés :

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

b) Mode opératoire :

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

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

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

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

I_A : indice d'acidité.

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

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

P : prise d'essai en gramme.

VI-4-3- DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE :

C'est la quantité de monobromure d'iode, exprimée en gramme d'iode, absorbée par 10 g de corps gras. La détermination de l'indice d'iode (I_I) est effectuée selon la norme ISO-3961 [58].

a) Réactifs utilisés :

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

b) Mode opératoire :

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

L'indice d'iode est calculé selon la relation suivante :

$$I_i = [(V-V_0).T.12,69] / P \text{ -----(VI-3)}$$

I_i : indice d'iode

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

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

T : normalité du thiosulfate de sodium.

P : prise d'essai en grammes.

VI-4-4- DETERMINATION DE L'INDICE DE SAPONIFICATION :

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaire pour saponifier un gramme de corps gras. La détermination de l'indice de saponification (I_s) est effectuée selon la norme NFT 60-206 [59].

a) Réactifs utilisés :

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

b) Mode opératoire :

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

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

$$I_s = [(V - V_0).T.56,1] / P \text{ -----(VI-4)}$$

I_s : indice de saponification

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

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

T : normalité de l'acide sulfurique.

P : prise d'essai en gramme.

VI-4-5- LA DENSITE :

Peut être définie par la formule suivante :

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

VI-4-6- LA COULEUR :

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

VI-5- APPAREILLAGES ET METHODES D'ANALYSE DE LA MIGRATION :

VI-5-1- LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (Saa) :

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

a) Matériel utilisé :

- Le spectromètre utilisé est de marque PYE UNICAM SP9.
- La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 100 ml.

b) Mode opératoire :

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

- ❖ Peser 10 g d'huile dans un ballon à col rodé ;
- ❖ Ajouter 5 ml d'acide sulfurique ;
- ❖ Relier le réfrigérant à reflux au ballon, faire bouillir durant une demi-heure à 100°C sous agitation ;
- ❖ Ajouter quelques millilitres d'eau distillée ;
- ❖ Filtrer la solution avec du papier filtre dans une fiole de 100 ml de capacité ;
- ❖ Compléter la fiole jusqu'à 100 ml avec de l'eau distillée.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont les chlorures (CaCl_2 , NaCl_2 , CdCl_2 , MgCl_2 , KCl_2 et ZnCl_2). Pour chaque élément dosé, on utilise une lampe à cathode creuse appropriée.

Les gammes de concentrations pour chaque série de solutions étalons sont données dans le tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Gammes de concentration des solutions étalons.

Type de solution	Gamme de concentration ($\mu\text{g/ml}$)
CaCl_2	[0,2 – 20]
ZnCl_2	[0,2 – 15]
CdCl_2	[0,1 – 10]
NaCl_2	[0,2 – 10]
MgCl_2	[0,2 – 15]
KCl_2	[0,2 - 10]

VI-5-2- LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER :

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

a) Matériel utilisé :

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

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

b) Mode opératoire :

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

La technique HATR (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des échantillons liquides et des pâtes. Elle consiste à étaler l'échantillon sur la face

supérieure d'un cristal transparent ZnSe, parallélépipédique dont l'épaisseur est soigneusement choisie par le constructeur (PIKE technologie) et d'indice de réfraction relatif élevé. Ce cristal est éclairé par la source sous un angle d'incidence qui dépend de l'angle critique de chaque matériau. La lumière subit plusieurs réflexions/absorptions à l'intérieur du cristal avant d'être recueillie.

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

0,22 à 0,24 mg de la pastille plastifiée (45% de DOP) et 0,06 à 0,075 mg de la pastille rigide (0% de DOP) sont dissouts dans 5 ml de tetrahydrofuranne (THF). Après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur un support en verre et on laisse le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure. Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé et mis entre deux disques de KBr (méthode sandwich) afin d'obtenir le spectre correspondant à cet échantillon. Nous avons eu recours à cette méthode car l'analyse directe de la pastille en PVC s'est avérée impossible du fait de son épaisseur (2 mm).

chapitre VII

*Etude préliminaire
des interactions
basées sur la
variation de masse*

VII-1- CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE

D'OLIVE BRUTE :

L'huile d'olive brute utilisée comme milieu simulateur liquide a d'abord été caractérisée. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau VII-1 où figurent également les valeurs correspondantes requises par les normes algériennes. Il en ressort que l'huile d'olive utilisée présente des caractéristiques conformes aux normes citées.

Tableau VII-1 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.

Propriétés physico-chimiques	Normes requises algérienne (NA 1166)	Valeur déterminée
Densité relative (20°C/eau à 20°C)	0,910 – 0,916	0,896
Indice d'acide (mg KOH / g d'huile)	Max. 6,6	2,69
Indice d'iode (még d'O ₂ / kg d'huile)	75 – 94	83,07
Indice de saponification (mg KOH / g d'huile)	184 – 196	187,5
Indice de peroxyde (még d'O ₂ actif / kg d'huile)	Max. 20	8
Couleur LOVIBOND, cellule 1 inch (2,54 cm)	Huile claire, de couleur jaune à vert.	Jaune : 9,4 Rouge : 1 Bleu : 0

VII-2- EVALUATION DE L'EVOLUTION DE L'INDICE DE PEROXYDE

LORS DES ESSAIS DE MIGRATION :

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

VII-2-1- Effet de l'agitation :

Les figures VII-1 et VII-2 illustrent respectivement l'influence de l'agitation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact dans le cas des éprouvettes plastifiées et rigides à 40°C.

En observant ces deux figures VII-1 et VII-2 respectivement, on remarque que l'allure de toutes ces courbes est croissante, ce qui signifie que l'état d'oxydation de l'huile a

augmenté. De plus, les valeurs de l'indice de peroxyde obtenu dans le cas des échantillons d'huile ayant été en contact avec la formulation plastifiée sont relativement plus élevés que ceux obtenus dans le cas de la formulation rigide.

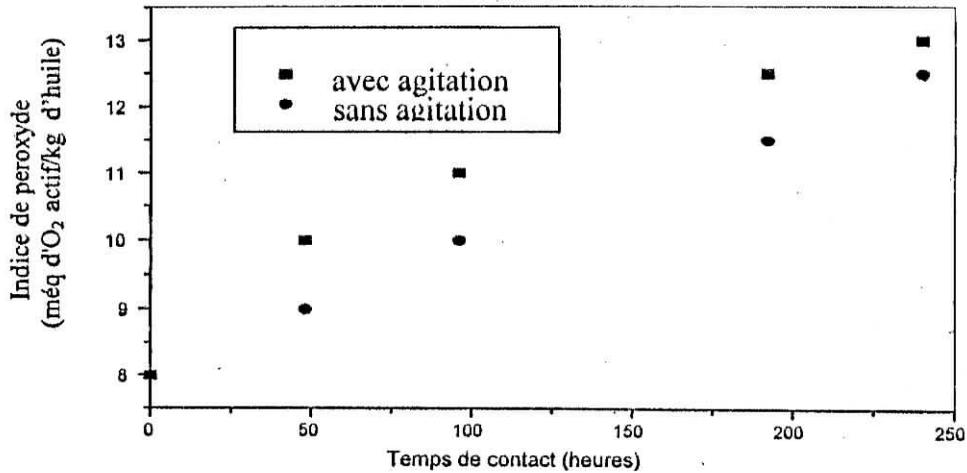


Figure VII-1- Influence de l'agitation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact dans le cas de la formulation rigide à 40°C.

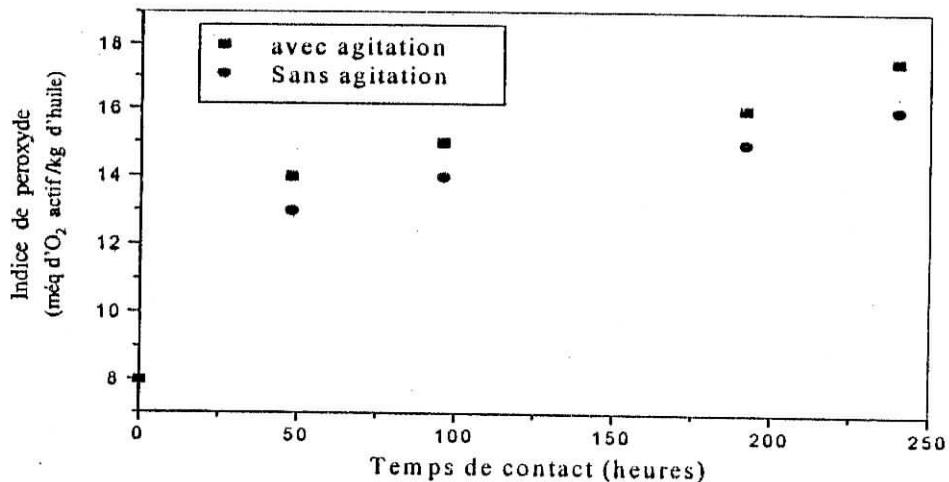


Figure VII-2- Influence de l'agitation sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact dans le cas de la formulation plastifiée à 40°C.

VII-2-2- Effet de la teneur initiale en plastifiant (DOP) :

Les figures VII-3 et VII-4 représentent, respectivement, l'effet de la teneur initiale en plastifiant sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec et sans agitation à 40 °C.

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

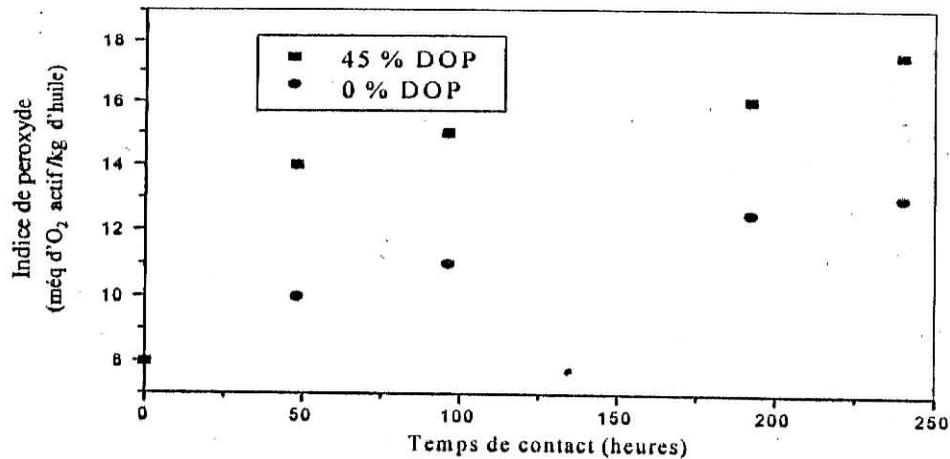


Figure VII-3- Influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C.

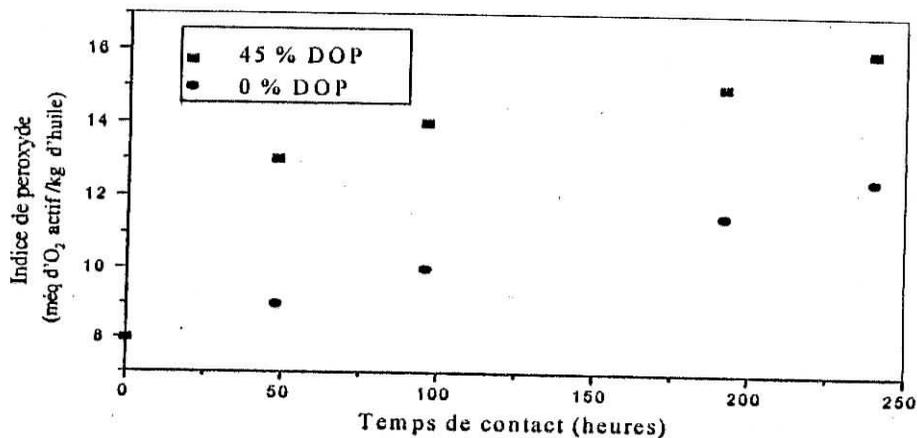


Figure VII-4- Influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact sans agitation à 40°C.

L'indice de peroxyde en fonction du temps de contact sans agitation à 40°C.

En analysant les résultats obtenus, nous remarquons que l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact lors des essais de migration à 40 °C est plus notable dans le cas des échantillons d'huile ayant été en contact avec la formulation plastifiée, ce qui pourrait être lié à une éventuelle migration de l'huile de tournesol qui y serait plus importante.

VII-3- ETUDE PRELIMINAIRE DE LA MIGRATION GLOBALE BASEE SUR LA VARIATION DE MASSE :

Après chaque prélèvement effectué sur les deux formulations, les pastilles de PVC sont essuyées puis pesées. L'évolution du taux de variation des masses des éprouvettes $(m_t - m_0)/m_0$ en fonction du temps de contact (en heures) a été suivie, où m_0 représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et m_t représente la masse de la pastille prélevée au temps t après essuyage en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse m_t soit constante.

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

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

VII-3-1- EFFET DE L'AGITATION :

Les figures VII-5 et VII-6 illustrent, respectivement, l'influence de l'agitation sur le taux de variation de la masse des éprouvettes plastifiées (45% en DOP) et rigides (0% en DOP) à 40°C pendant 12 jours dans le cas de l'éthanol aqueux à 15%.

En observant les courbes des figures VII-5 et VII-6, et bien que les taux de variation de masse soient faibles, on remarque que l'allure de toutes ces courbes est croissante, ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit. De plus l'écart entre les courbes (avec et sans agitation) pour les deux formulations n'est pas

assez important durant les 5 premiers jours de contact, cependant au-delà de cette période, cet écart devient plus notable.

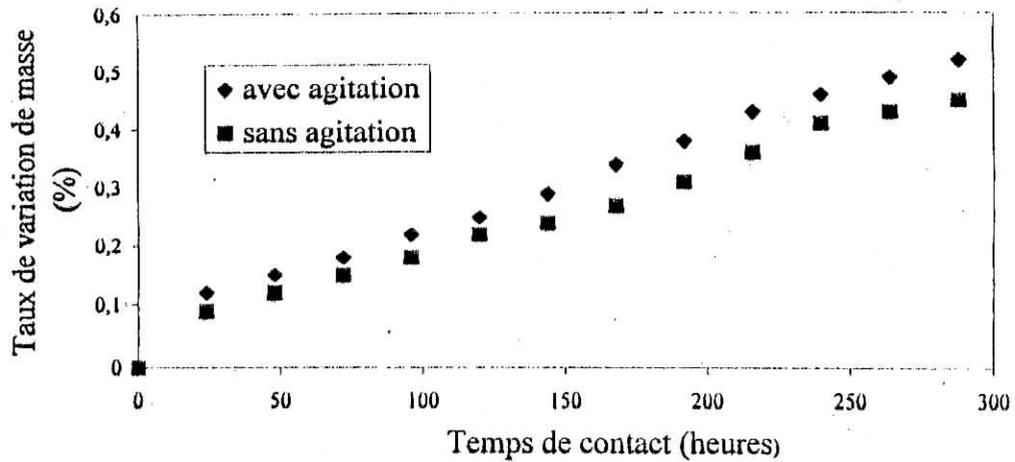


Figure VII-5 : Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45% de DOP) dans l'éthanol aqueux à 15 % à 40 °C.

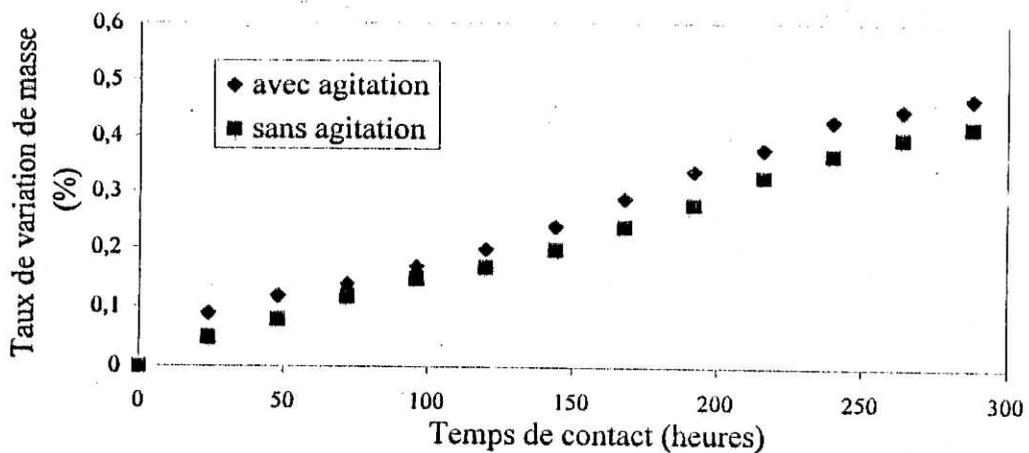


Figure VII-6- Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0% de DOP) dans l'éthanol aqueux à 15 % à 40°C.

Les figures VII-7 et VII-8 représentent, respectivement, l'influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes des deux formulations F45 et F0 à 40°C pendant 12 jours dans l'huile d'olive brute (HOB).

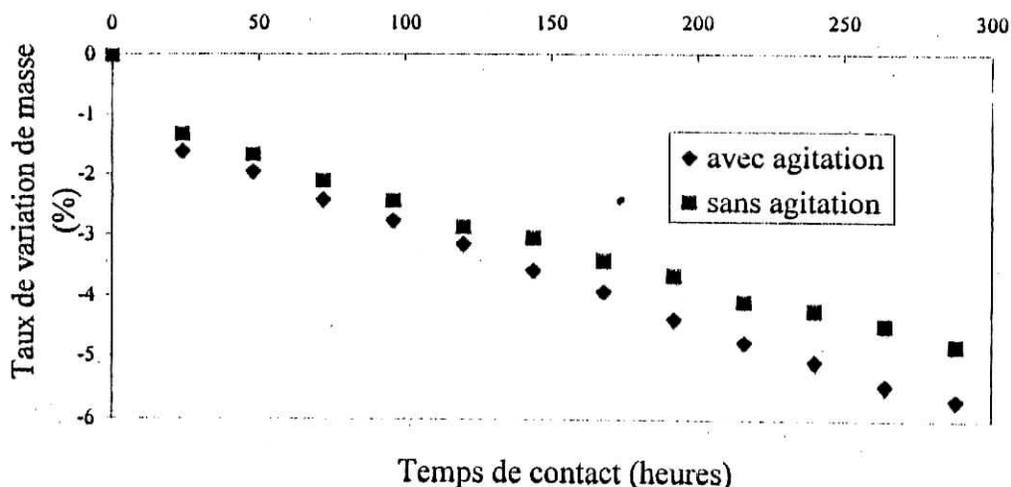


Figure VII-7. Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation plastifiée (45% de DOP) dans l'huile d'olive brute à 40°C.

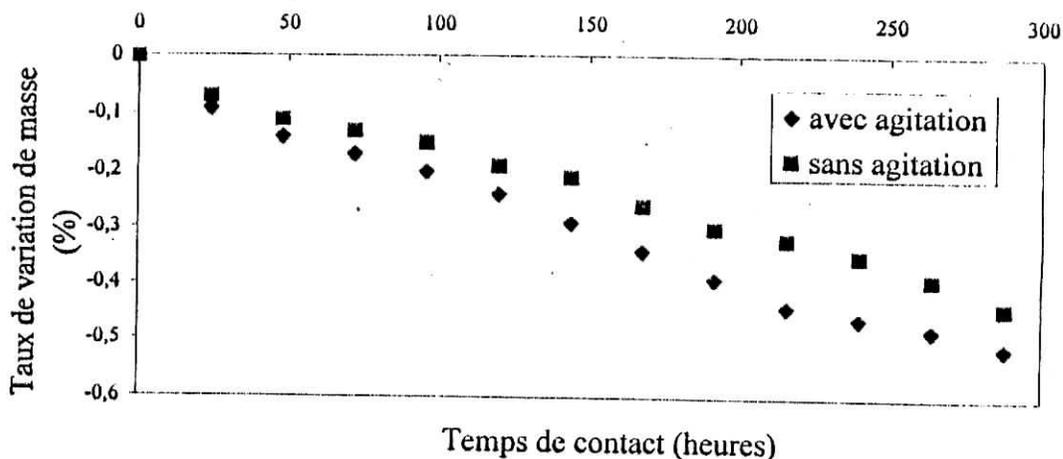


Figure VII-8 : Influence de l'agitation sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0% de DOP) dans l'huile d'olive brute à 40°C.

Les courbes des figures VII-7 et VII-8 présentent une allure décroissante, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le milieu simulateur. Cependant, la cinétique de diminution est beaucoup plus marquée dans le cas de la formulation plastifiée comparativement à celle observée avec la formulation rigide.

Les résultats obtenus montrent nettement que l'agitation influe sur la variation de masse dans les deux milieux simulateurs considérés.

En effet, l'agitation agit sur la migration par le renouvellement de la surface de contact de la matière plastique. Il se crée ainsi un gradient de concentration de l'additif entre la couche liquide et le PVC.

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

VII-3-2- EFFET DE LA NATURE DU MILIEU SIMULATEUR D'ALIMENT :

Les figures VII-9, VII-10, VII-11 et VII-12 représentent respectivement l'effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation F45 et F0 avec et sans agitation à 40°C pendant 12 jours.

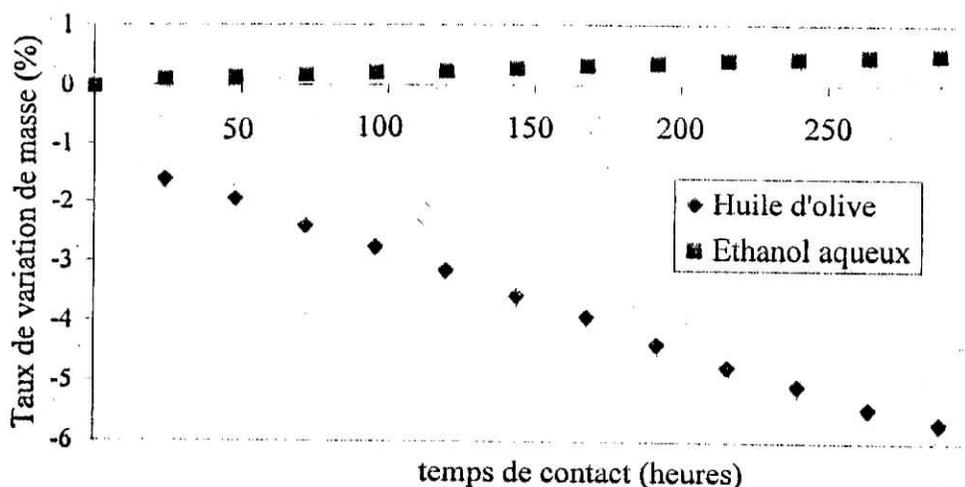


Figure VII-9- Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45 % de DOP) avec agitation à 40°C.

En observant ces 4 figures, on peut noter que le taux de variation de masse augmente progressivement pour l'éthanol au début des premiers jours des essais de migration avec agitation, puis reste constant, ce qui reflète le phénomène de pénétration du liquide simulateur vers les éprouvettes ; cette dernière est due à la faible viscosité de la solution éthanol. Dans le cas de l'huile d'olive brute, on observe une diminution du taux de variation de masse tout au long des essais de migration avec et sans agitation, ce qui permet de supposer qu'il y a eu effectivement migration d'une certaine quantité d'additifs des éprouvettes vers le milieu liquide.

En comparant les courbes des figures VII-9 à VII-12, il ressort que la migration dans l'huile d'olive est relativement importante, du fait que les triglycérides sont susceptibles

d'interagir avec les polymères lipophiles principalement utilisés dans l'emballage alimentaire et sont bons solvants des migrants organiques, qu'ils soient peu polaires ou apolaires.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par D. ATEK [10], et donc nous permettent de conclure que le milieu simulateur a une réelle influence sur le phénomène migratoire.

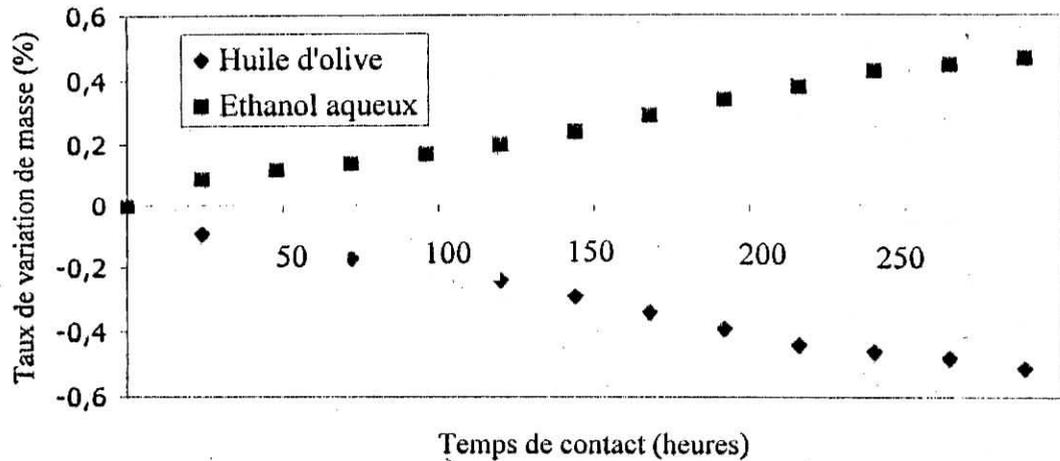


Figure VII-10 : Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0 % de DOP) avec agitation à 40°C.

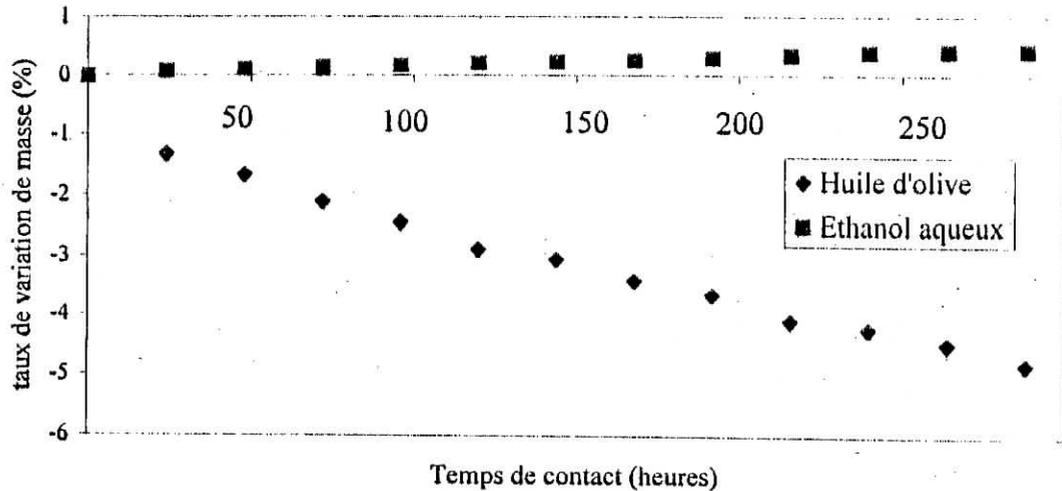


Figure VII-11- Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes plastifiées (45 % de DOP) sans agitation à 40°C.

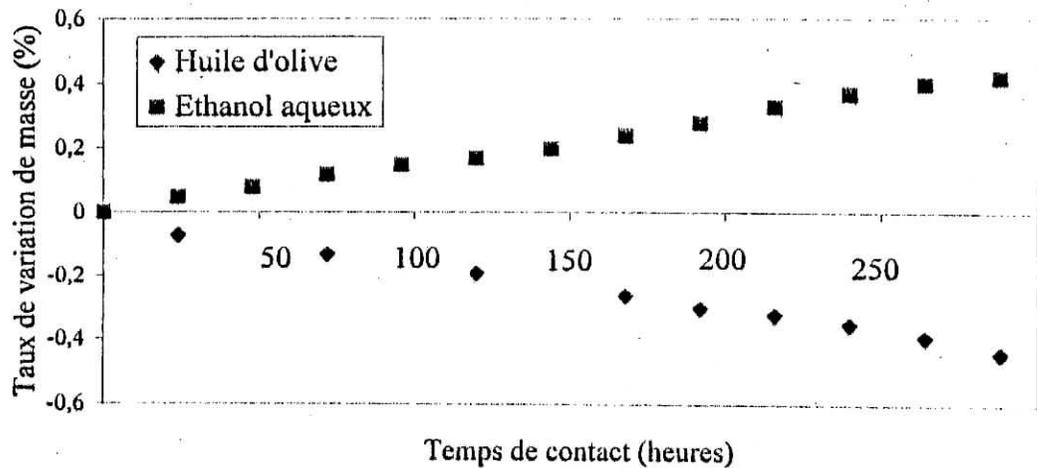


Figure VII-12- Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des éprouvettes rigides (0 % de DOP) sans agitation à 40°C.

VII-3-3- EFFET DE LA TENEUR INITIALE EN PLASTIFIANT :

Les figures VII-13, VII-14, VII-15 et VII-16 illustrent, respectivement, l'influence de la teneur initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de masse des éprouvettes en contact avec les deux milieux simulateurs (éthanol et l'huile d'olive brute) avec et sans agitation à 40°C.

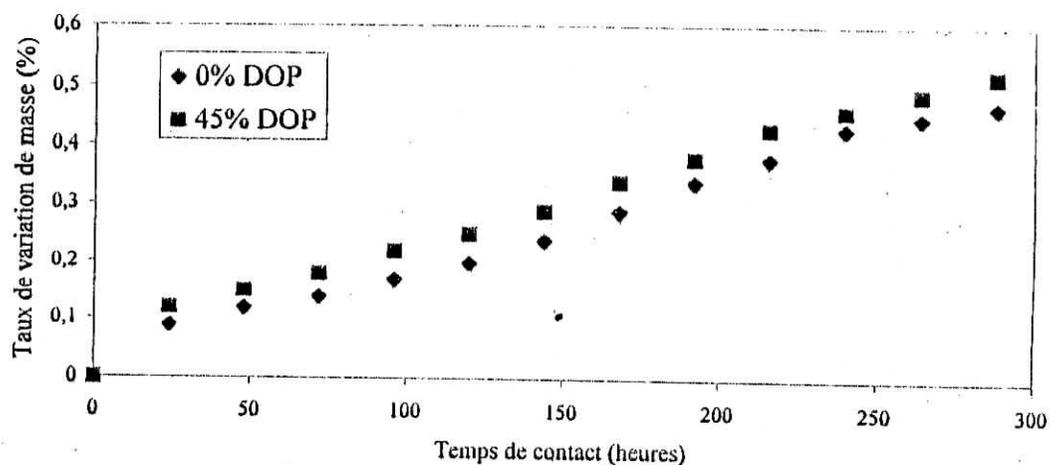


Figure VII-13- Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'éthanol à 40°C avec agitation.

Lorsque les plastifiants sont incorporés en quantité importante, leur transfert est important dans le milieu simulateur d'aliment. Ceci est vérifié dans le cas des deux figures VII-15 et VII-16. Par ailleurs, le fait que les taux de variation de masse des éprouvettes les

plus faibles sont obtenus dans le cas de la formulation qui ne comporte pas du tout de plastifiant et qu'ils augmentent pour celle qui comporte le plastifiant vient confirmer l'effet d'entraînement de la migration du plastifiant sur celle des autres additifs présents.

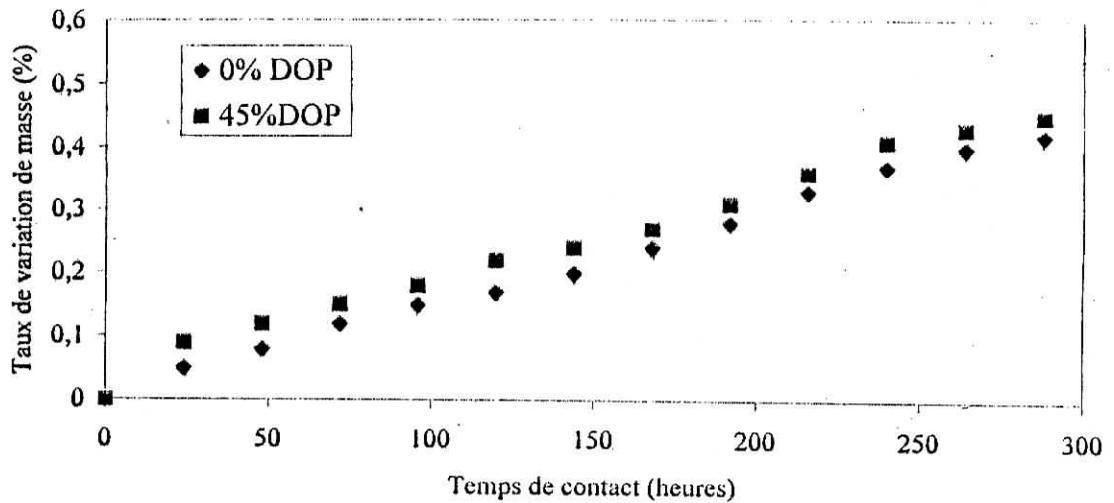


Figure VII-14-Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'éthanol à 40°C sans agitation.

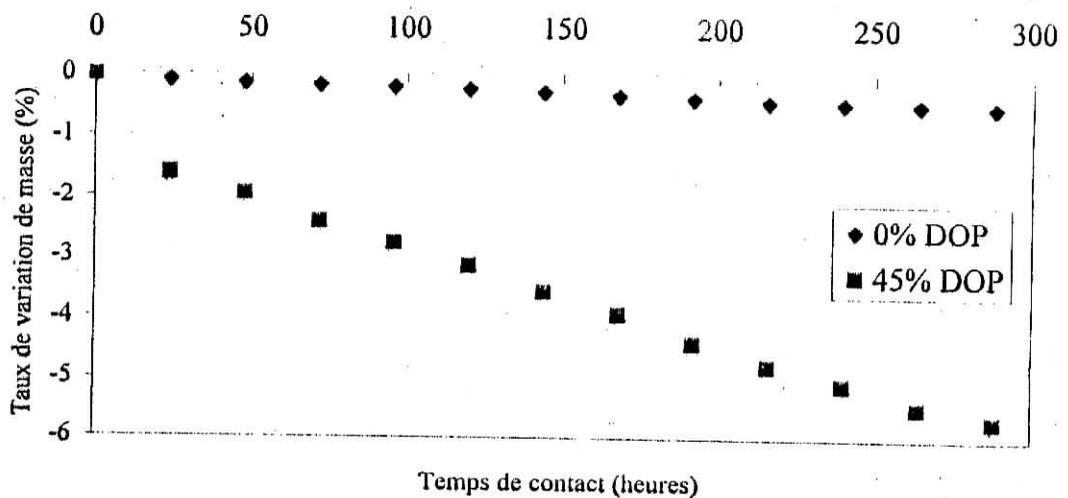


Figure VII-15-Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C avec agitation.

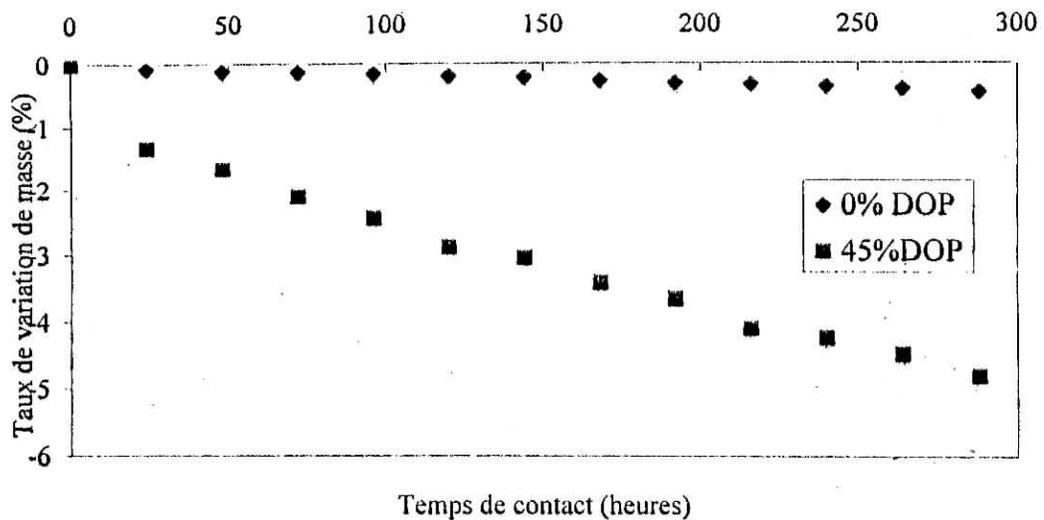


Figure VII-16-Effet de la concentration initiale en plastifiant (DOP) sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'huile d'olive brute à 40°C sans agitation.

VII-4- CONCLUSION :

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

Dans le premier cas, les indices de peroxyde les plus importants ont été trouvés dans les échantillons d'huile d'olive brute mis en contact avec les éprouvettes plastifiées, ce qui nous donne une preuve indirecte sur la migration de l'huile de tournesol époxydée.

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

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons conclure que tous les facteurs étudiés ont une réelle influence sur le phénomène d'interaction contenu/contenant.

Chapitre VIII

***Etude préliminaire des
interactions basées sur
la spectrométrie
d'absorption atomique***

VIII-1- INTRODUCTION :

Le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des échantillons liquides prélevés lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans les additifs, à savoir, le sodium (Na), le zinc (Zn), le potassium (K), le cadmium (Cd) et le magnésium (Mg).

VIII-2- Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés :

La spectrométrie d'absorption atomique (Saa) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux des différents additifs entrant dans les deux formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15%.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VIII-1.

Tableau VIII-1 : Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

Teneurs (mg/l)	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]
Huile d'olive brute	17,28	ND	ND	ND	0,46
Ethanol	ND	ND	ND	ND	ND
Huile de tournesol époxydée	15,26	4,97	53,46	ND	0,91
Stéarate de zinc	6,60	50,00	1,35	ND	0,27
Stéarate de calcium	7,46	ND	7,33	ND	0,43
Stéarine	5,05	4,00	1,52	ND	ND
Di-octyl-phtalate	ND	ND	ND	ND	ND

ND :non détecté

De ce tableau, il ressort que l'huile de tournesol époxydée contient du Mg, du Na, du K et du Zn, alors que l'huile d'olive brute ne contient que du Na et du K. Ces métaux peuvent être d'origine naturelle.

On remarque l'absence de ces métaux dans le cas du plastifiant et de l'éthanol aqueux.. Le Cd est absent dans les deux milieux simulateurs ainsi que dans tous les additifs.

Quant aux autres additifs, on remarque que le stéarate de calcium contient, en plus de ça, qui entre dans sa formulation chimique, du Zn qui est lié au processus de fabrication et le stéarate de zinc ne contient que du Zn, qui entre dans sa formulation chimique. Par contre, le lubrifiant (la stéarine) contient du Na, du Zn et du Mg en faible quantité.

VIII-3-Détermination de la teneur en métaux dans les milieux simulateurs lors des essais de migration à 40°C pendant 12 jours :

La SAA a permis de détecter et de doser les éléments présents dans les différents échantillons d'huile d'olive brute et d'éthanol aqueux prélevés au bout du 1^{er}, 6^{ème} et 12^{ème} jour des essais de migration à 40 °C avec et sans agitation.

VIII-3-1 Cas de la formulation plastifiée (45% en DOP) :

a) Cas de l'huile d'olive brute (HOB) :

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII-2 .

Tableau VIII-2 : Eléments détectés dans les échantillons d'huile d'olive brute avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l (sans agitation)					Teneurs en mg/l (avec agitation)				
	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]
0	17,28	ND	ND	ND	0,46	17,28	ND	ND	ND	0,46
1	8,48	22,77	3,38	ND	0,44	12,82	32,41	4,36	ND	0,64
6	13,92	6,87	4,26	ND	0,42	14,86	15,00	6,38	ND	0,58
12	13,96	1,45	7,82	ND	0,37	19,04	3,82	10,04	ND	0,44

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

- D'une façon globale, les teneurs en métaux mesurés pour les essais avec agitation sont supérieures à celles correspondant aux essais sans agitation.

- Le Zn n'est pas présent dans le témoin, mais détecté dans les échantillons prélevés ; ceci serait dû à une éventuelle migration de l'HTE, du stéarate de Zn et de la stéarine.

- Le Zn et le K sont présents dans le milieu simulateur considéré, mais les teneurs correspondantes détectées sont inférieures à celles trouvées dans le liquide témoin dans le cas de Na. Par contre, les teneurs en K sont du même ordre de grandeur que celle du témoin.

- Le Cd est absent dans le milieu simulateur ainsi que dans les échantillons prélevés lors des essais de migration.

Enfin, le Mg qui n'est pas présent initialement dans le témoin a été détecté dans tous les échantillons d'huile prélevés et sa teneur augmente en fonction du temps de contact. Comme cet élément est présent dans l'HTE ainsi que dans les stéarates de Zn et de Ca et la stéarine, donc sa présence dans les échantillons d'huile prélevés ne peut être lié qu'à une migration éventuelle de ces additifs.

b) Cas de l'éthanol aqueux à 15% :

Le tableau VIII-3 regroupe les teneurs des métaux détectés dans l'éthanol en fonction du temps de contact à 40°C avec et sans agitation.

Tableau VIII-3 : Eléments détectés dans les échantillons d'éthanol avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l (sans agitation)					Teneurs en mg/l (avec agitation)				
	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]
0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	2,37	ND	ND	ND	ND	8,91	ND	ND

D'après le tableau VIII-3, on peut constater que mis à part le Mg qui n'est détecté qu'au bout du 12^{ème} jour, aucun autre élément n'a été détecté pendant les essais de migration. Ce dernier peut provenir de l'HTE, des stéarates de Zn et de Ca ainsi que de la stéarine.

La comparaison des résultats des tableaux VIII-2 et VIII-3 permet de noter que les teneurs en métaux mesurées dans l'HOB sont plus élevées que celles mesurées dans l'éthanol, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur ainsi que de l'agitation sur le phénomène de migration comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variations des masses des éprouvettes.

VIII-3-2 Cas de la formulation rigide (0 % en DOP) :**a) Cas de l'huile d'olive brute (HOB) :**

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VIII-4.

Tableau VIII-4 : Eléments détectés dans les échantillons d'huile d'olive brute avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l (sans agitation)					Teneurs en mg/l (avec agitation)				
	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]
0	17,28	ND	ND	ND	0,46	17,28	ND	ND	ND	0,46
1	9,57	21,59	2,99	ND	0,52	11,25	27,09	3,25	ND	0,53
6	14,16	10,75	3,65	ND	0,50	18,45	14,58	5,09	ND	0,52
12	14,93	1,01	7,16	ND	0,36	18,83	1,08	8,16	ND	0,47

Des résultats du tableau VIII-4, nous déduisons les mêmes observations pour l'évolution des teneurs en métaux dans le cas de la formulation plastifiée. de plus, c'est cette dernière qui présente des teneurs en métaux plus importantes que dans le cas de la formulation rigide, ce qui explique l'influence de la teneur initiale du plastifiant (DOP) sur la migration des métaux détectés.

b) Cas de l'éthanol aqueux à 15% :

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

Les résultats obtenus dans le cas de la formulation rigide sont similaires à ceux de la formulation plastifiée lors des essais de migration dans l'éthanol avec des teneurs plus importantes dans le cas de cette dernière ce qui reflète l'influence de la teneur initiale du DOP.

Tableau VIII-5 :Elements detectés dans les échantillons d'éthanol avec et sans agitation lors des essais de migration à 40 °C.

Temps (jours)	Teneurs en mg/l (sans agitation)					Teneurs en mg/l (avec agitation)				
	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]	[Na]	[Zn]	[Mg]	[Cd]	[K]
0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12	ND	ND	1,8	ND	ND	ND	ND	5,43	ND	ND

VIII-4- CONCLUSION :

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

Chapitre IX

*Application de la
spectroscopie
infrarouge à
transformée de Fourier*

IX-1- CARACTERISATION DES PRODUITS UTILISES :

IX-1-1- Le polychlorure de vinyle (PVC) :

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

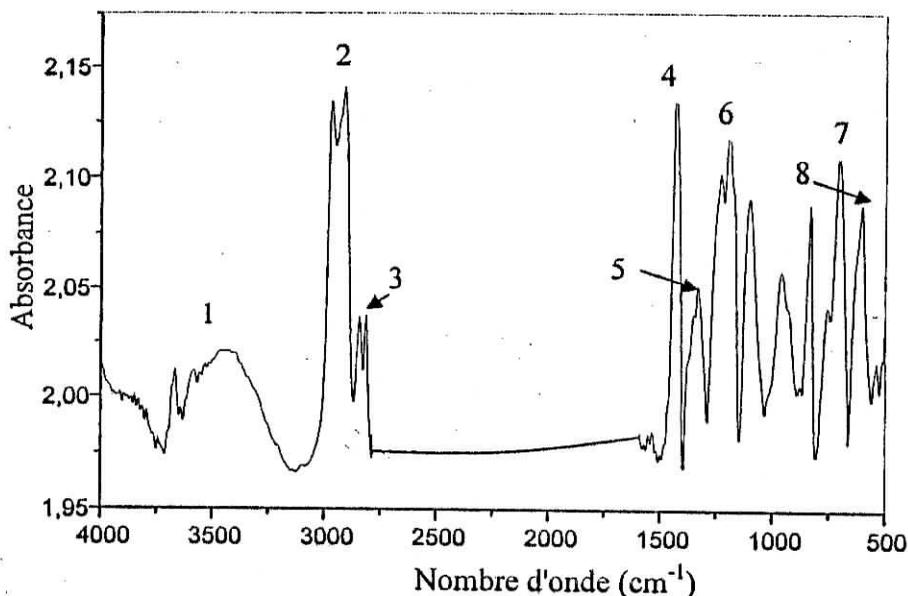


Figure IX-1- Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC)

Tableau IX-1- Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC brute [60].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration, et attribution
1	3641,1-3141,5	Elongation de (O-H)
2	2968,1-2911,7	Elongation de (C-H) dans les groupements CH ₃ et CH ₂
3	2843,2-2819	Elongation de (CH ₂)
4	1432,5	Déformation de (CH ₂)
5	1399,9-1287	Déformation symétrique de (C-H) dans CH ₃ et CH ₂
6	1284-1146	Déformation de (C-H)
7	807,22-662,09	Rotation de (CH ₂)
8	705,24	Elongation de (C-Cl)

VIII-2- Le stéarate de zinc :

La figure IX-2 représente le spectre infrarouge du stéarate de zinc entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau IX-2 [48, 49].

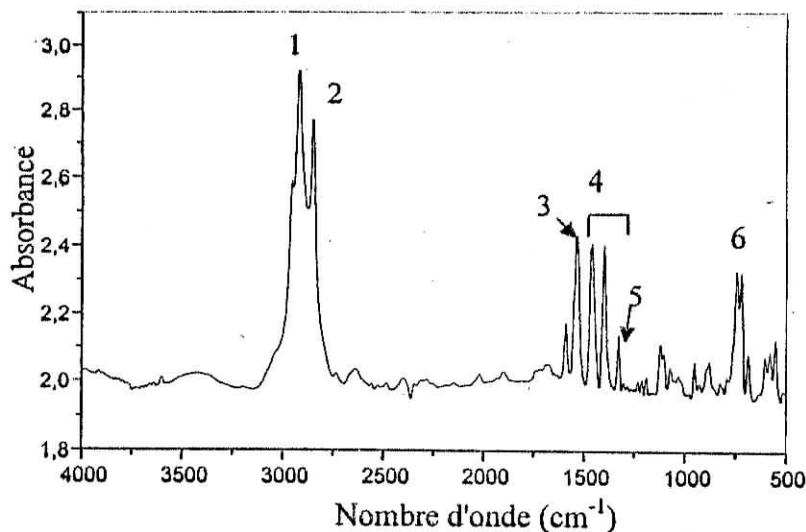


Figure IX-2- Spectre infrarouge de stéarate de zinc

Tableau IX-2- Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de zinc [48, 49].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2952,8-2918	CH (méthyle, méthylène)
2	2848,9	O-CH ₂
3	1589,9	C = O insaturé
4	1536,4	Vibration de déformation de COO (ester)
5	1326,4 } 1399,6 }	Vibration d'élongation de C-O
6	743,46-722,54	(CH ₂) _n , n > 3

VIII-1-3- Le stéarate de calcium :

La figure IX-3 représente le spectre infrarouge du stéarate de calcium et le tableau XI-3 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [48, 49].

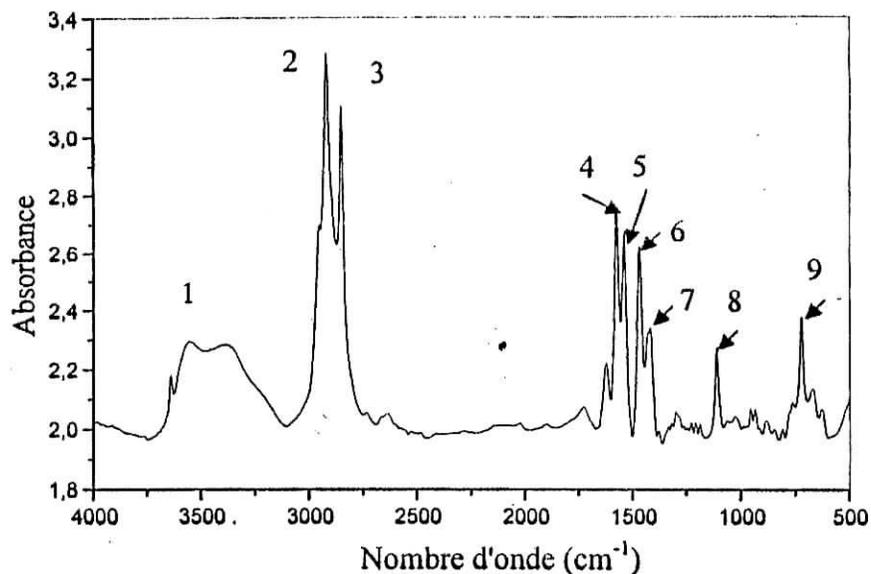


Figure IX-3- Spectre infrarouge de stéarate de calcium

Tableau IX-3- Groupements fonctionnels caractéristiques du stéarate de calcium [48,49].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	3640,4	Vibration d'élongation de O-H
2	2919,9	Vibration d'élongation de -C-H
3	2850,2	
4	1575,7	Vibration d'élongation de C = O (ester insaturé)
5	1541	
6	1470	Vibration de déformation de (C-H) dans H-C-H
7	1422,9	-C-O saturé
8	1111,9	
9	722	(CH ₂) _n , n>3

VIII-4- La stéarine :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure IX-4 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (la stéarine) utilisé dans notre étude et que nous avons résumé dans le tableau VIII-4 [48, 49].

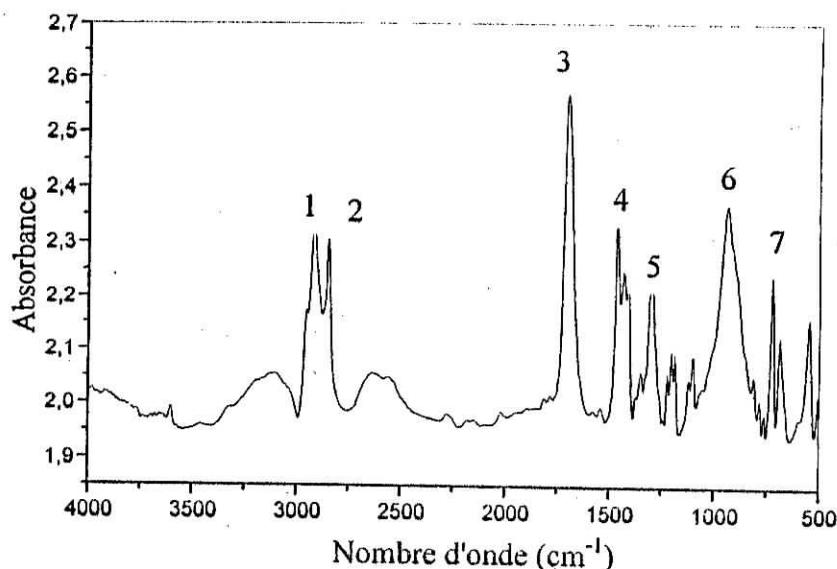


Figure IX-4- Spectre infrarouge de la stéarine

Tableau IX-4- Groupements fonctionnels caractéristiques de la stéarine [48, 49].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2917,7	Vibration d'élongation de O-H (dimères)
2	2849,8	Vibration d'élongation de -C-H
3	1702,5	Vibration d'élongation de C = O (dimères saturés)
4	1465	Vibration de déformation de (C - O ; O-H)
5	1298,7	-C-O ; -CH ₂ -
6	938,06	Vibration de déformation de (O-H)
7	724,09	(CH ₂) _n , n>3

VIII-1-5- L'huile de tournesol époxydée (HTE) :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure IX-5 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du stabilisant thermique (HTE) utilisées dans cette étude et que nous avons résumé dans le tableau IX-5 [61].

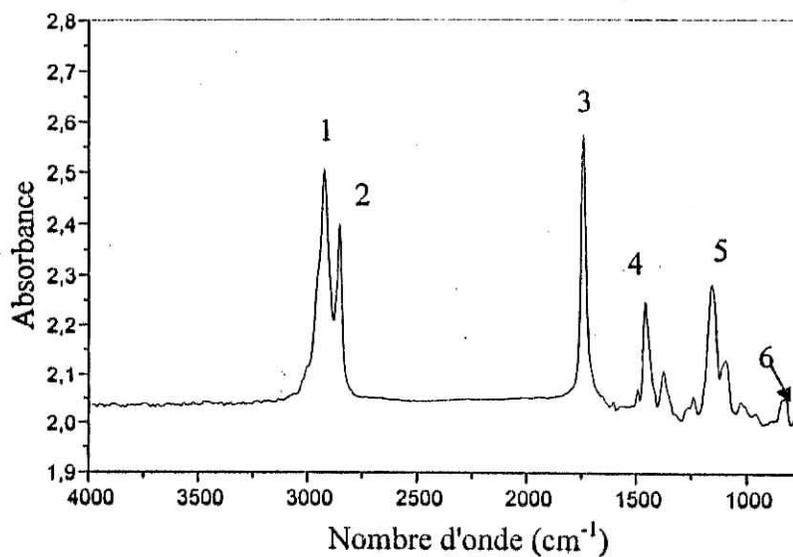
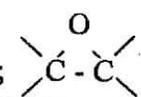


Figure IX-5- Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée

Tableau IX-5- Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée [61].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2923,9	Vibration d'élongation de C-H
2	2855,1	Vibration d'élongation de C-H
3	1742,5	C = O (ester insaturé)
4	1460,2	Vibration de déformation de CH ₂
5	1158	C-O (ester)
6	729,68	(CH ₂) _{n>4} ; -CH = CH- (cis) ; 

IX-1-6- Le plastifiant :

La figure IX-6 représente le spectre infrarouge du plastifiant (di-octyl-phtalate : DOP) et le tableau IX-6 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [48, 49].

La formule semi-développée du DOP est la suivante :

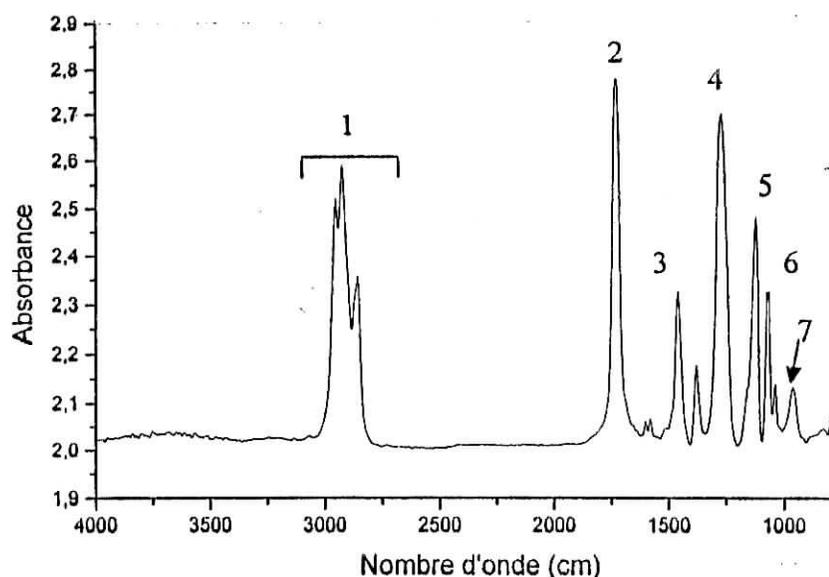
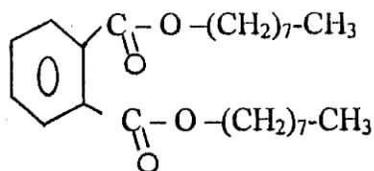


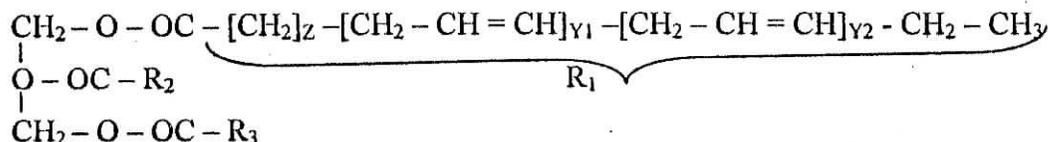
Figure IX-6 : Spectre infrarouge de di-octyl-phtalate (DOP)

Tableau IX-6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du plastifiant [48,49].

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2925,8-2859,6	Vibration d'élongation de (-C-H (CH ₃) ; O-H (dimères))
2	1729,8	C = O (ester insaturé)
3	1461,2-1380	Vibration de déformation -C - H (CH ₃ , CH ₂) ; O-H
4	1271,2	Vibration d'élongation -C-O (acides)
5	1124	Vibration d'élongation -C - O (alcool secondaire, alkyl)
6	962,55	Vibration de déformation -CH = CH ₂ ; O-H
7	741,38	Vibration de déformation (CH ₂) _{n>4} , -CH=CH-(cis), 5H adjacents

IX-1-7- L'huile d'olive brute :

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



Dans laquelle R_2 , R_3 sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents du point de vue du nombre de doubles liaisons avec R_1 .

La figure IX-7 représente le spectre infrarouge de l'huile d'olive brute utilisée comme milieu simulateur et le tableau IX-6 regroupe les principales bandes caractéristiques de cette dernière [61].

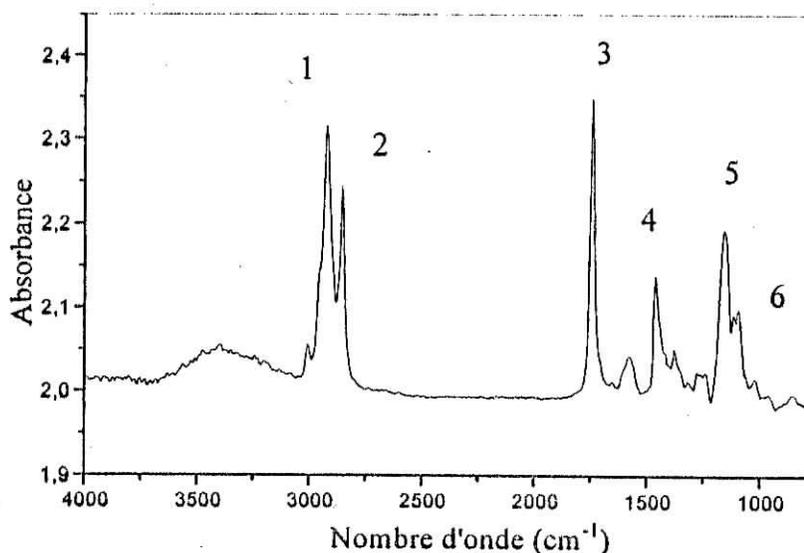


Figure IX-7 : Spectre infrarouge de l'huile d'olive brute

Tableau IX-7 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile d'olive brute.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe ment caractéristique
1	2922,1	Vibration d'élongation de C-H
2	2853,3	Vibration d'élongation de C-H
3	1743,3	C = O (ester insaturé)
4	1460,2	Vibration de déformation de CH ₂
5	1158,5	C-O (ester secondaire)
6	720	(CH ₂) _{n>3} ; -CH = CH- (cis)

IX-1-8- L'éthanol :

Le spectre infrarouge représenté sur la figure IX-8 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du l'éthanol aqueux à 15 % utilisé comme milieu simulateur et que nous avons résumé dans le tableau IX-8 [48, 49].

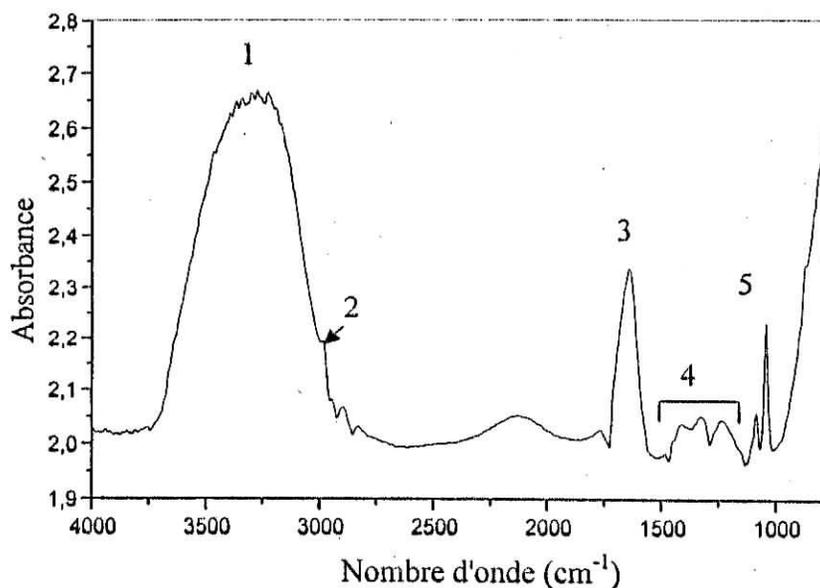


Figure IX-8 : Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %

Tableau IX-8 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol aqueux [48, 49].

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

IX-2- ETUDE DE PHENOMENE DE MIGRATION DANS LES MILIEUX SIMULATEURS LIQUIDES :

IX-2-1- Etude de phénomène de migration spécifique dans l'éthanol aqueux :

IX-2-1-1- Migration de l'huile de tournesol époxydée lors des essais de migration à 40 °C avec et sans agitation :

a) Cas des échantillons d'éthanol ayant été en contact avec les pastilles plastifiées (46 % en DOP) :

Sur les figures IX-9 et IX-10, nous avons superposé les spectres infrarouges du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'éthanol aqueux à 15 % ayant été en contact avec la formulation plastifiée avec et sans agitation à 40 °C pendant 12^{ème} jour, 6^{ème} jour et 1^{ère} jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour : éthanol brut).

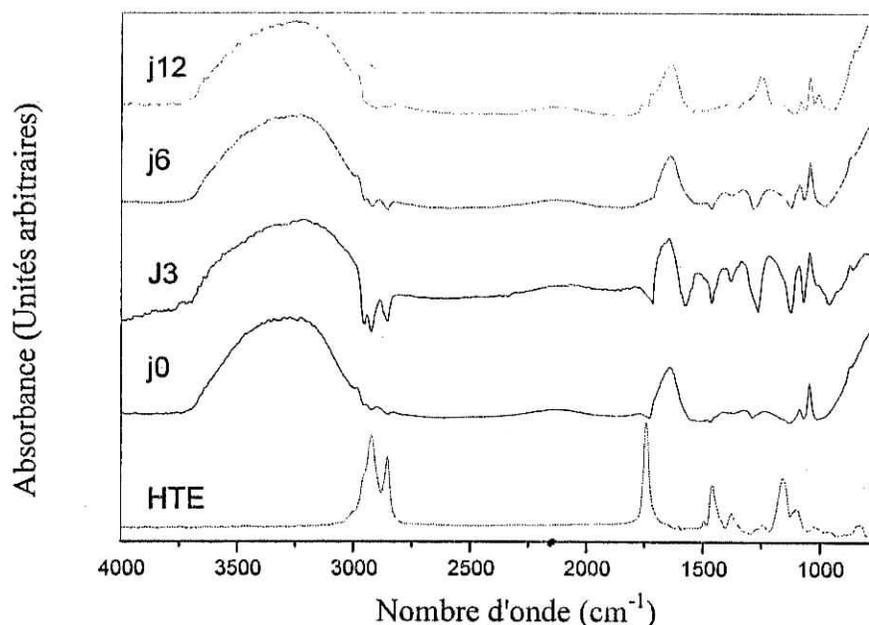


Figure IX-9 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) sans agitation à 40 °C.

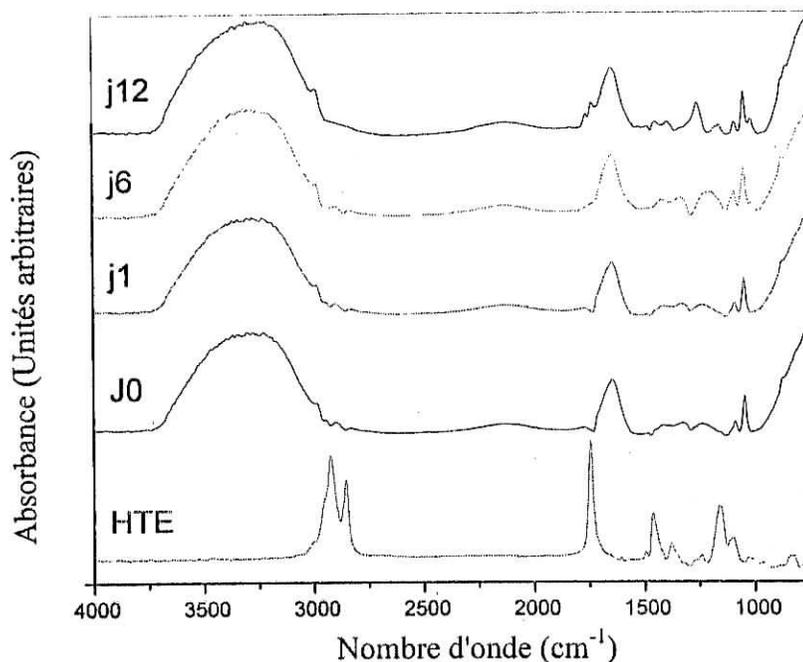


Figure IX-10 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) avec agitation à 40 °C.

L'étude des spectres IRTF montre un élargissement de l'ensemble des bandes et on remarque également l'absence de toute bande caractéristique de l'additif. Mais le traitement des spectres à l'aide du logiciel Grams 386 a permis de repérer respectivement les bandes de vibrations de groupement carbonyle (ester) sortant à $1738,9 \text{ cm}^{-1}$.

Les figures IX-10 et IX-11 illustrent les spectres IRTF des échantillons d'éthanol prélevés lors des essais de migration avec et sans agitation à 40 °C. La différence entre les spectres obtenus pour l'éthanol témoin (0 jour) et l'ensemble des échantillons commence à partir du 12^{ème} jour. Elle se manifeste par un déplacement de la position des bandes de l'ordre de $1745,1 \text{ cm}^{-1}$ pour les échantillons qui sont soumis sous l'agitation et de l'ordre de 1759 cm^{-1} sans agitation vers les fréquences les plus faibles. L'origine de ce déplacement pourrait être attribué à la migration de l'HTE dans l'éthanol aqueux à 15 %.

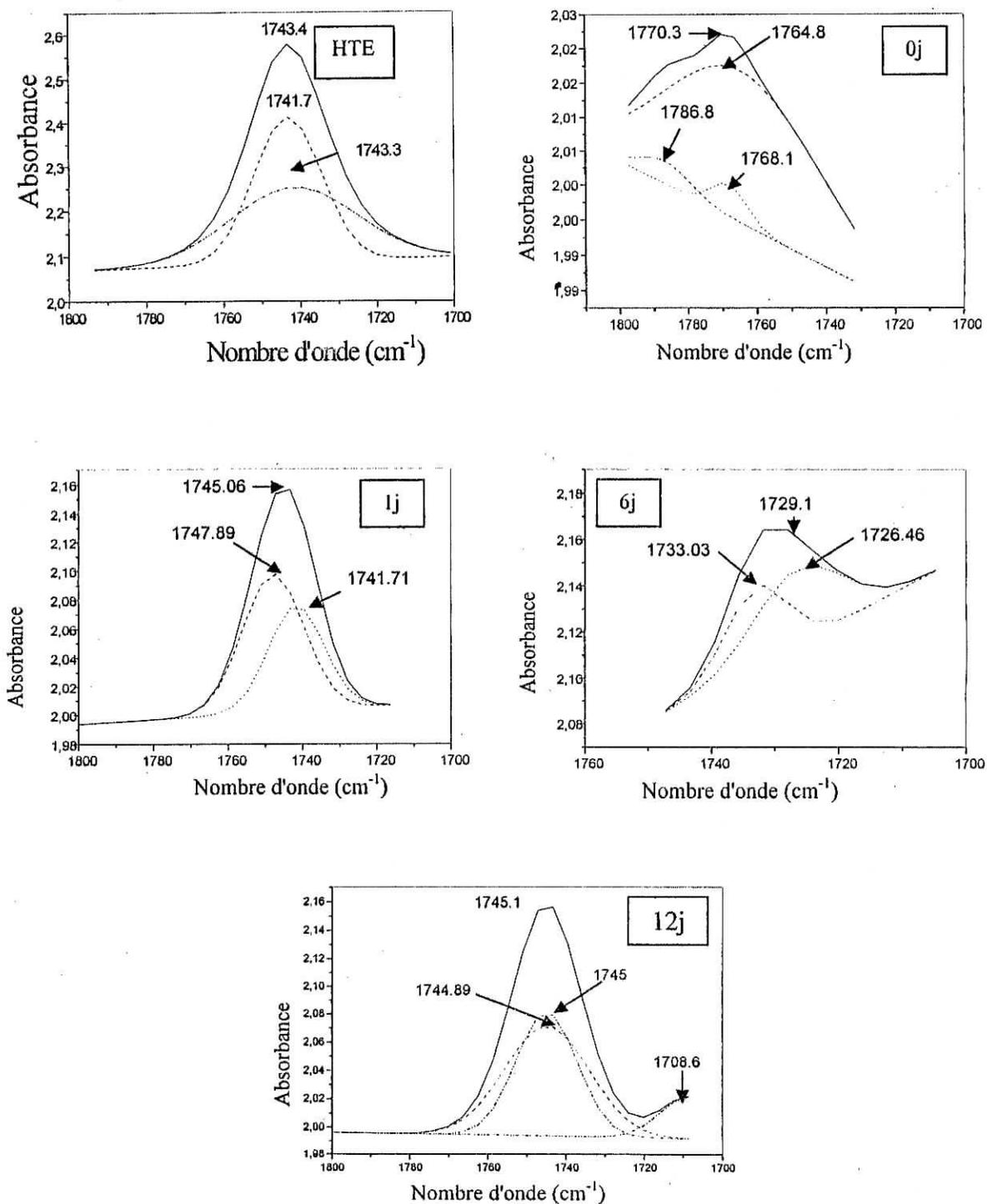


Figure IX-11 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'éthanol aqueux prélevés avec agitation en fonction du temps de contact en jour (j).

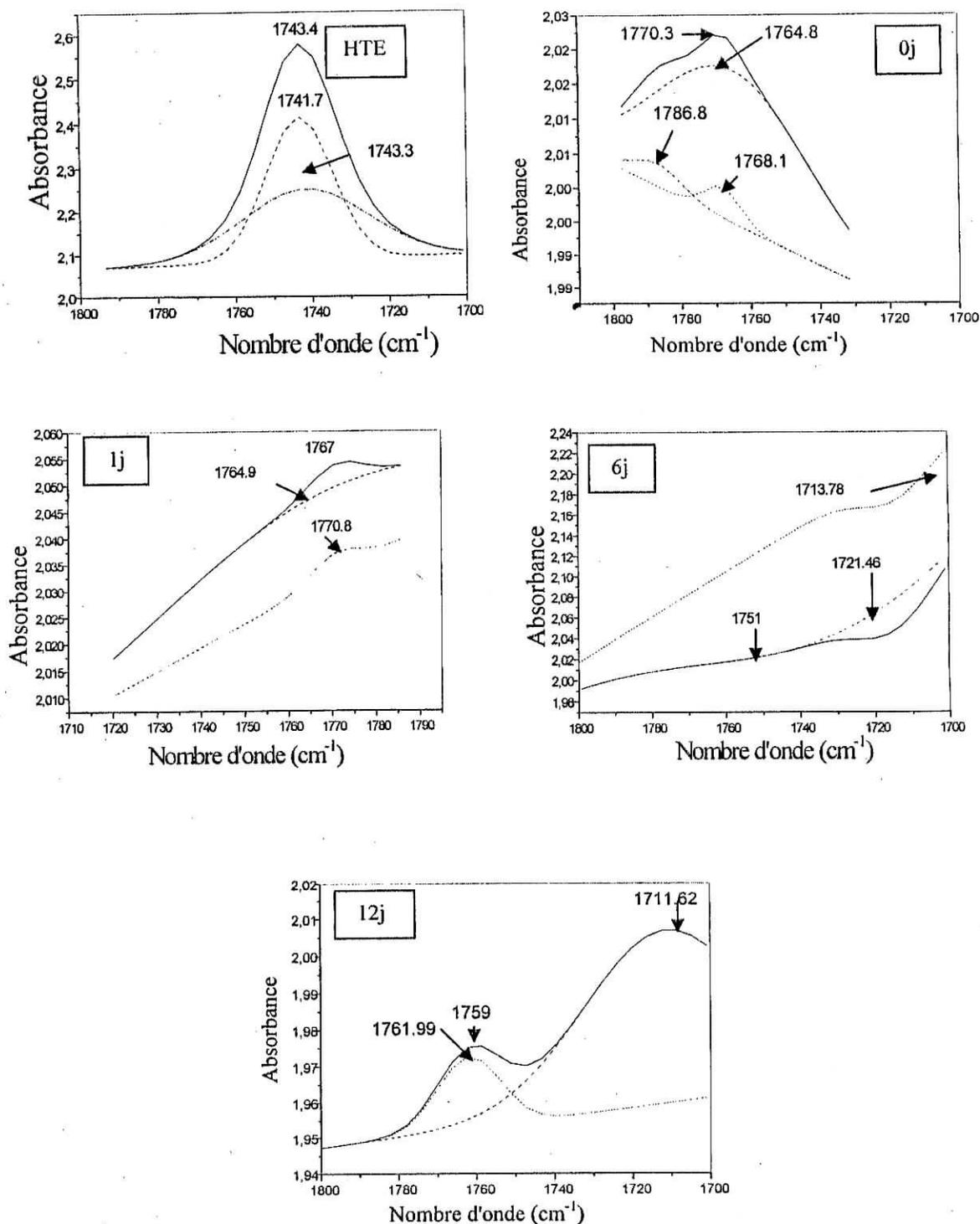


Figure IX-12 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'éthanol aqueux prélevés sans agitation en fonction du temps de contact en jour (j).

Bien que les données spectrales soient traitées à l'aide du logiciel Grams 386 décrit en annexe, permet de différencier entre l'échantillon témoin (0 jour) et sels ayant été prélevé lors des essais de migration avec agitation à 40 °C. La déconvolution de la bande localisée à 1738,9 cm^{-1} montre que :

- La bande de l'HTE à 1738,9 cm^{-1} relève l'existence de 2 bandes localisées à 1741,7 cm^{-1} et une autre bande à 1743,3 cm^{-1} . La bande à 1741,7 cm^{-1} est la plus intense.
- La bande de témoin (0 jour) à 1770,3 cm^{-1} montre la présence de 3 bandes localisées à 1764,8 cm^{-1} , 1786,8 cm^{-1} et 1768,1 cm^{-1} . La bande la plus intense est localisée à 1764,8 cm^{-1} .
- Les bandes des échantillons du 1^{ère} jour et 6^{ème} jour montrent la présence de 3 bandes.
- Concernant la bande représentant l'échantillon du 12^{ère} jour, sa déconvolution révèle l'existence de 3 bandes dont la fréquence de vibration est localisée à 1745,1 cm^{-1} , 1744,89 cm^{-1} et 1741,71 cm^{-1} . La bande la plus intense est celle localisée à 1747,89 cm^{-1} .

Le déplacement des maxima d'absorption de la bande carbonyle (ester) aussi bien dans le cas des échantillons d'éthanol prélevés lors des essais de migration avec et sans agitation à 40 °C après différents temps de contact que dans le cas des bandes obtenues par déconvolution laissant supposer l'existence d'interaction entre l'HTE et l'éthanol.

b) Cas des échantillons d'éthanol ayant été en contact avec les pastilles rigides (0 % en DOP) :

Les figures IX-13 et IX-14 représentent, respectivement, la superposition des spectres infrarouges du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'éthanol aqueux à 15 % ayant été en contact avec la formulation plastifiée avec et sans agitation à 40 °C pendant 12^{ème} jour, 6^{ème} jour et 1^{ère} jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour : éthanol brut).

Les spectres obtenus par l'analyse IRTF dans le cas des échantillons ayant été en contact avec la formulation rigide sans agitation possèdent des bandes très larges dont l'interprétation est gênée par la teneur en eau contenue dans le simulant (85 %). Les spectres correspondant au mélange et à l'éthanol seul ne présentaient aucune différence.

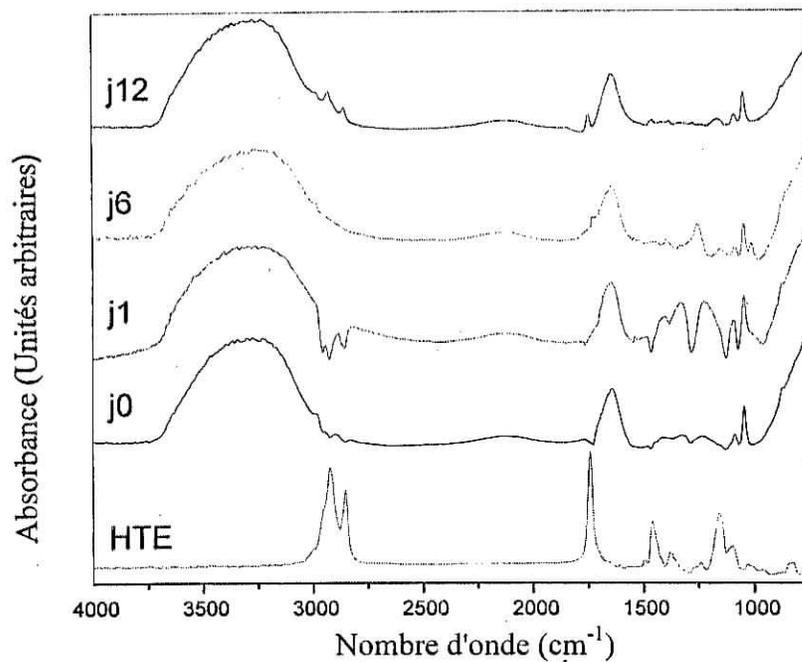


Figure IX-13 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) avec agitation à 40 °C.

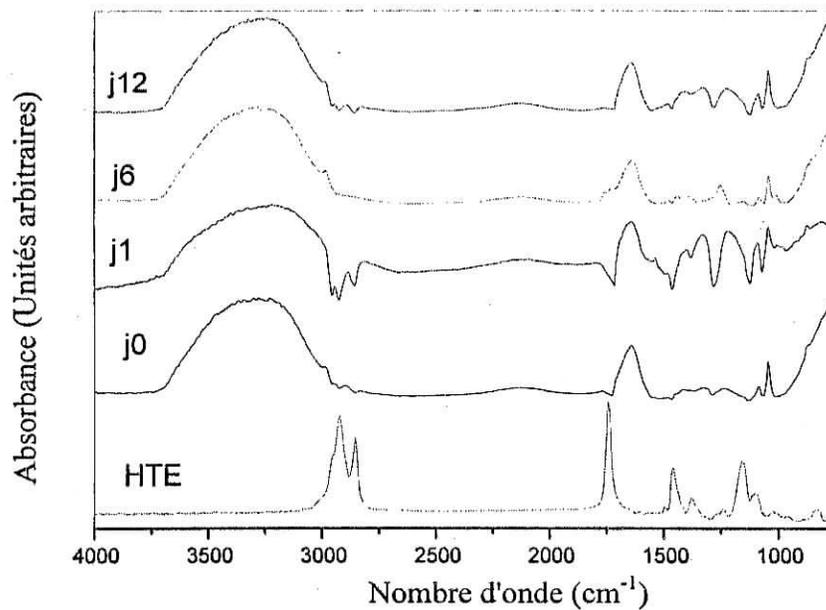


Figure IX-14 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'éthanol prélevés au bout de différents temps de contact sans en jour (j) sans agitation à 40 °C.

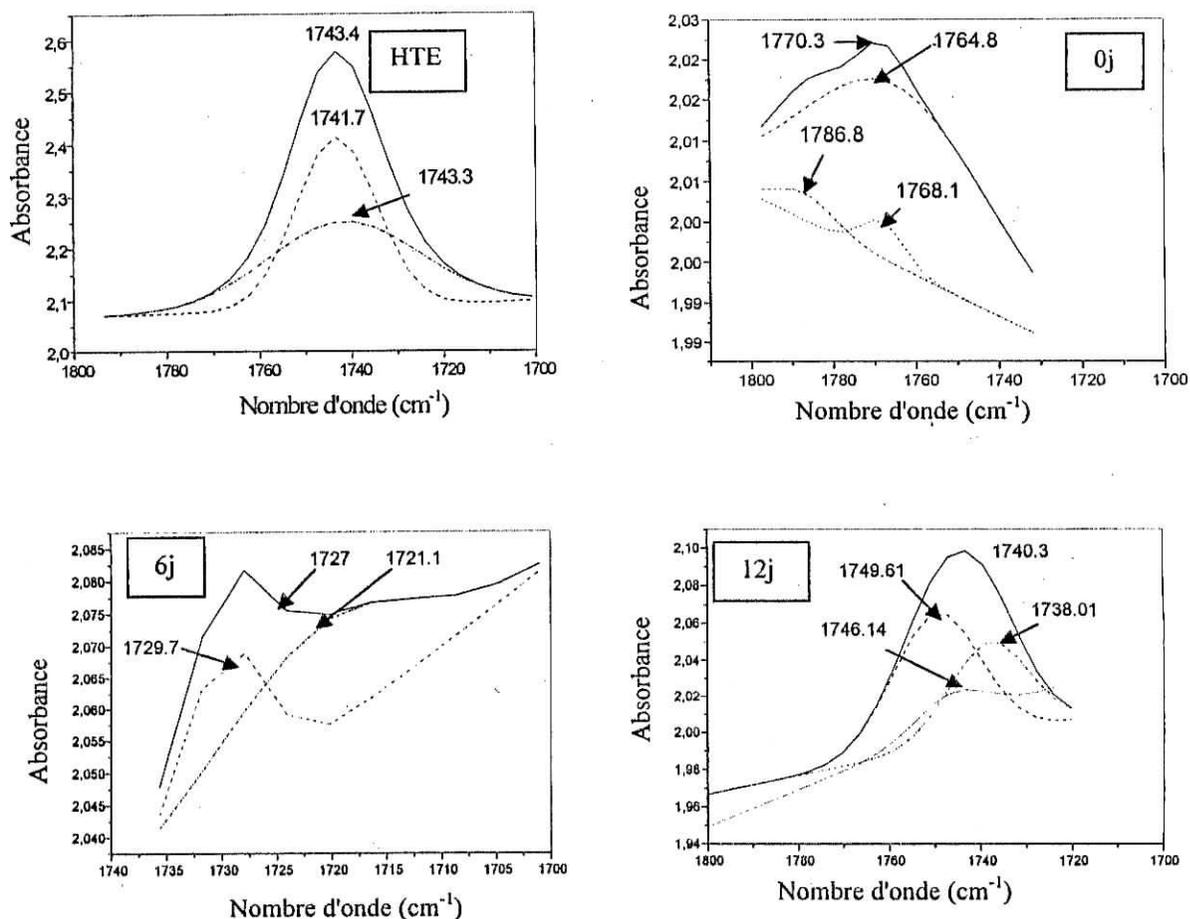


Figure IX-15 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'éthanol aqueux prélevés avec agitation en fonction du temps de contact en jour (j).

La déconvolution de la bande localisée à 1738,9 cm⁻¹ montre que :

- La bande de témoin (0 jour) à 1770,3 cm⁻¹ montre la présence de 4 bandes localisées à 1770,3 cm⁻¹, 1764,8 cm⁻¹, 1786,8 cm⁻¹ et 1768,1 cm⁻¹. La bande la plus intense est localisée à 1764,8 cm⁻¹.
- La bande de l'échantillon du 6^{ème} jour montre la présence de 3 bandes et la plus intense est celle localiser à 1729,7 cm⁻¹.
- La bande représentant l'échantillon du 12^{ère} jour, sa déconvolution révèle l'existence de 4 bandes dont la fréquence de vibration est localisée à 1740,3 cm⁻¹, 1749,61 cm⁻¹, 1738,01 cm⁻¹ et 1746,14 cm⁻¹ qui est la plus intense.

IX-2-2- Etude du phénomène de migration spécifique dans l'huile d'olive brute :

IX-2-2-1- Migration de l'huile de tournesol époxydée lors des essais de migration à 40 °C avec et sans agitation :

a) Cas des échantillons d'huile d'olive brute ayant été en contact avec les pastilles plastifiées (40 % en DOP) :

Les figures IX-16 et IX-17 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouge du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'huile d'olive brute ayant été en contact avec la formulation plastifiée à 40 °C pendant 12^{ème} jour, 6^{ème} et 1^{ère} jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

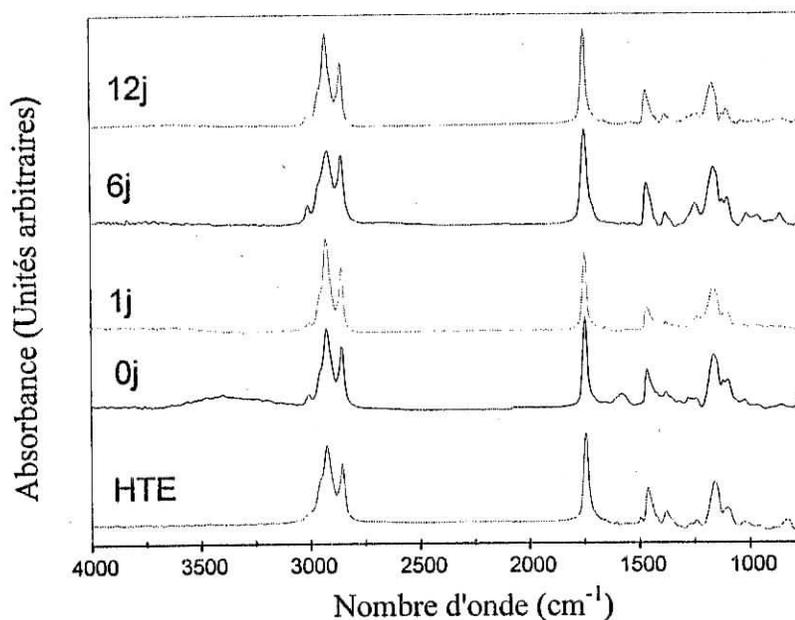


Figure IX-16 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) avec agitation à 40 °C.

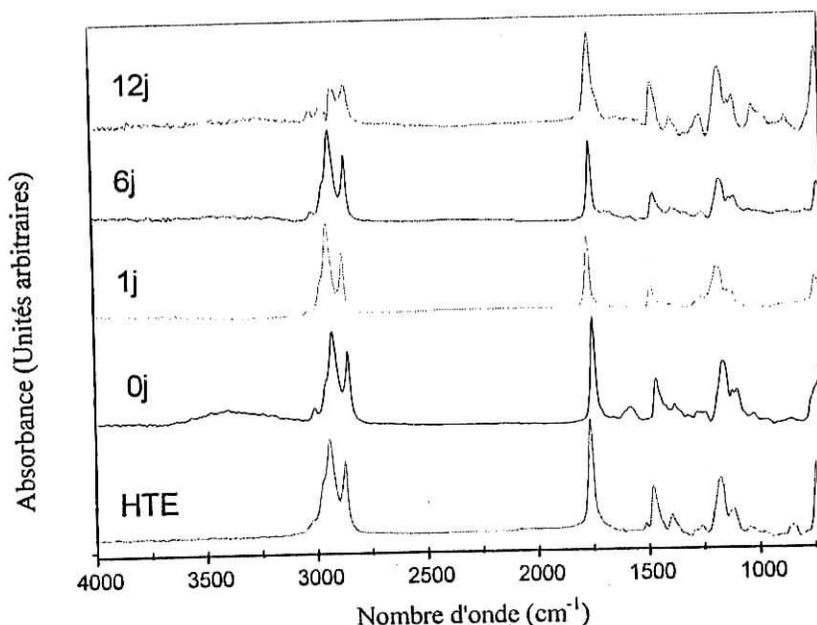


Figure IX-17 : Migration de l'HTE dans les échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) sans agitation à 40 °C.

La déconvolution de la bande localisée à $1738,9 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas des échantillons d'huile ayant subi les essais de migration avec agitation montre que :

- La bande de l'HTE à $1738,9 \text{ cm}^{-1}$ révèle l'existence de 2 bandes localisées à $1741,7 \text{ cm}^{-1}$ et à $1743,3 \text{ cm}^{-1}$. La bande à $1741,7 \text{ cm}^{-1}$ est la plus intense.
- La bande du témoin (0 jour) à $1743,3 \text{ cm}^{-1}$ montre la présence de 3 bandes localisées à 1742 cm^{-1} , $1748,4 \text{ cm}^{-1}$ et $1720,1 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense est localisée à 1742 cm^{-1} .
- La bande de l'échantillon du 1^{er} jour montre la présence de 4 bandes et la plus intense est celle localisée à 1742 cm^{-1} ; par contre, la bande de l'échantillon du 6^{ème} jour se compose de 3 bandes, la plus intense est celle qui se situe à $1743,9 \text{ cm}^{-1}$.
- Concernant la bande représentant l'échantillon du 12^{ème} jour, sa déconvolution révèle l'existence de 2 bandes dont la fréquence de vibration est localisée à $1743,9 \text{ cm}^{-1}$ et à $1743,4 \text{ cm}^{-1}$. La bande la plus intense est celle localisée à $1743,9 \text{ cm}^{-1}$.

Les modifications observées par rapport au spectre du témoin reflète la migration de l'HTE dans les échantillons d'huile prélevés de l'HOB.

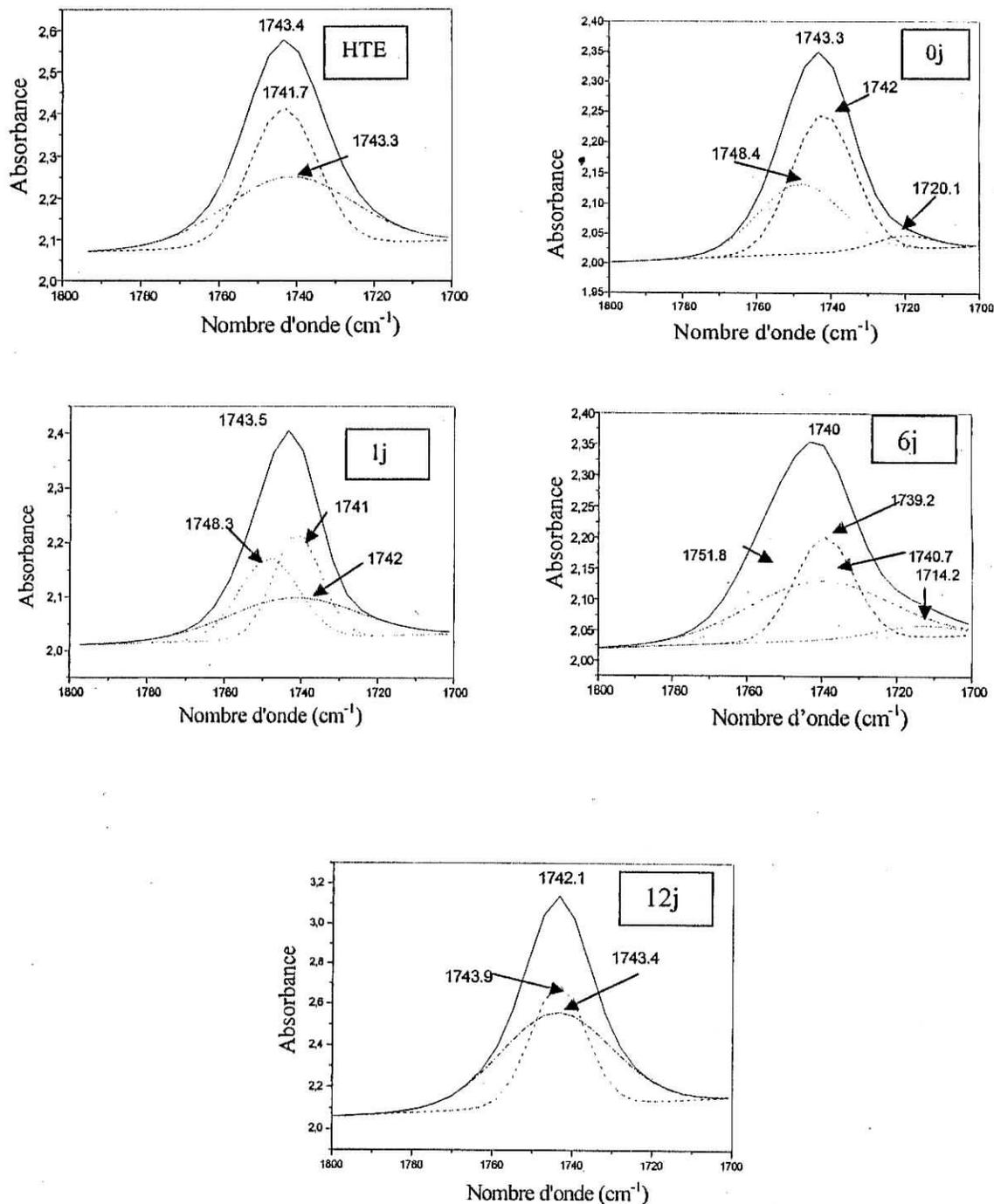


Figure IX-18 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'huile d'olive prélevés en fonction du temps de contact en jour (j) avec agitation.

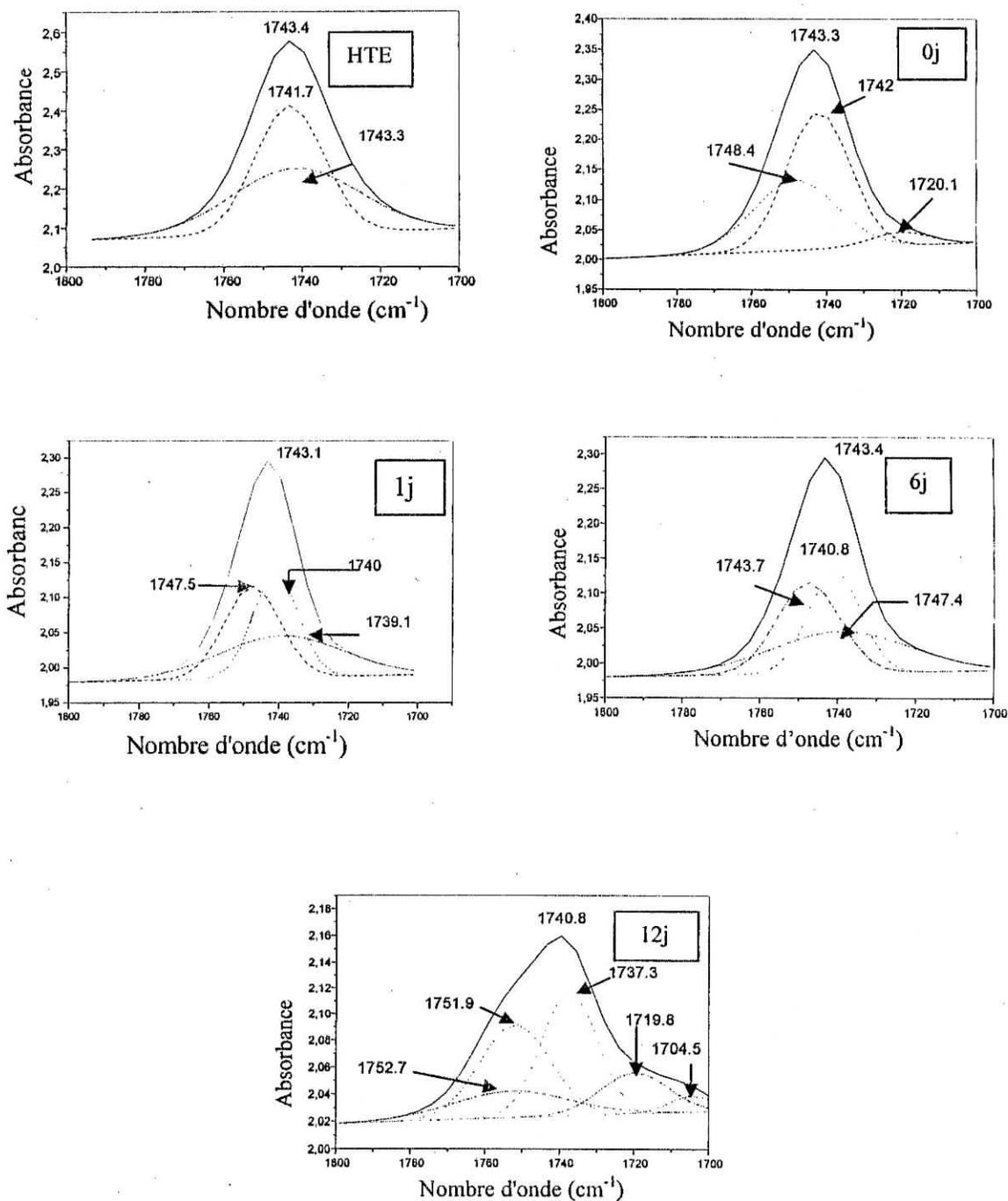


Figure IX-19 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'huile d'olive prélevés en fonction du temps de contact en jour (j) sans agitation.

La déconvolution de la bande carbonyle localisée entre 1700 et 1800 cm^{-1} correspondant à la figure IX-19 montre que :

- La bande du témoin (0 jour) à 1743,3 cm^{-1} est constituée de 3 bandes localisées à 1742 cm^{-1} , 1748,4 cm^{-1} et 1720,1 cm^{-1} . La bande la plus intense est localisée à 1742 cm^{-1} .
- Les bandes des échantillons du 1^{ère} jour et 6^{ème} jour montrent la présence de 3 bandes. Concernant la bande représentant l'échantillon du 12^{ère} jour, sa déconvolution révèle l'existence de 5 bandes dont la plus intense est localisée à 1737,3 cm^{-1} .

a) Cas des échantillons d'huile d'olive ayant été en contact avec les pastilles rigides (0 % en DOP) :

Les figures IX-19 et IX-20 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouge du stabilisant thermique (HTE) et des échantillons d'huile d'olive brute ayant été en contact avec la formulation rigide à 40 °C pendant 12 jours, 6 jours et 1 jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

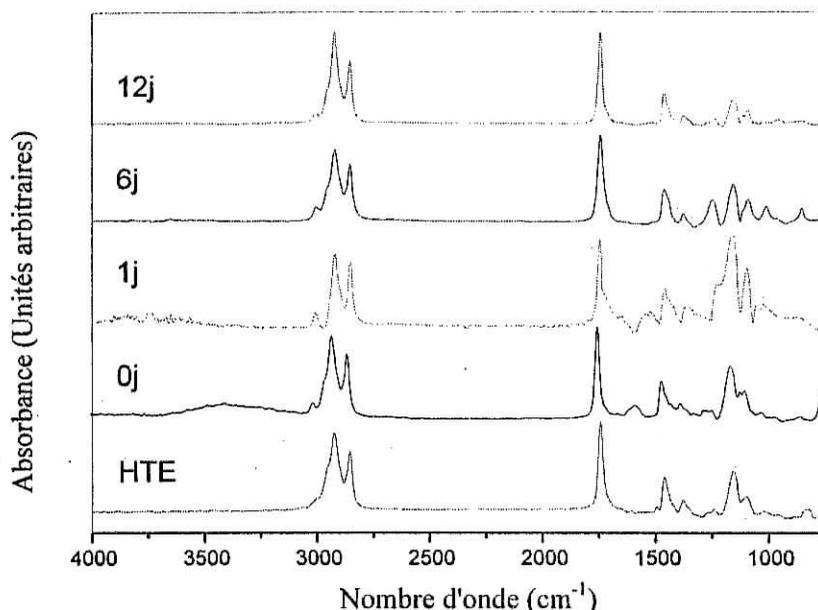


Figure IX-20 : Spectres IRTF des échantillons d'huile d'olive prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) avec agitation à 40 °C. cas de la formulation rigide.

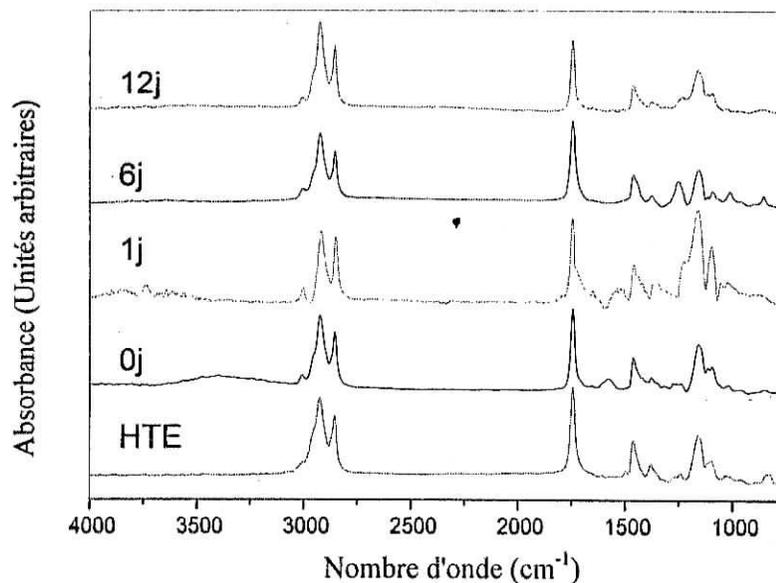


Figure IX-21 : Spectres IRTF des échantillons d'huile d'olive brute prélevés au bout de différents temps de contact en jour (j) sans agitation à 40 °C.

La déconvolution de la bande carbonyle localisée entre 1700 et 1800 cm^{-1} dans le cas des échantillons d'huile ayant été en contact, avec agitation, montre que :

- La bande de l'HTE à 1743,4 cm^{-1} révèle l'existence de 2 bandes localisées à 1741,7 cm^{-1} et une autre bande à 1743,3 cm^{-1} . La bande à 1741,7 cm^{-1} est la plus intense.
- La bande du témoin (0 jour) à 1743,3 cm^{-1} montre la présence de 3 bandes localisées à 1745 cm^{-1} , 1748,4 cm^{-1} et 1720,1 cm^{-1} . La bande la plus intense est localisée à 1742 cm^{-1} .
- La bande de l'échantillon du 1^{er} jour, avec l'agitation, montre la présence de 3 bandes et la plus intense est celle localisée à 1750,2 cm^{-1} ; par contre, l'échantillon du 1^{er} jour, sans agitation, se compose de 5 bandes et la plus intense est celle qui se situe à 1735,8 cm^{-1} .
- La bande du 6^{ème} jour, sans agitation, est composée de 3 bandes et la plus intense est localisée à 1741,3 cm^{-1} .
- Concernant la bande représentant l'échantillon du 12^{ème} jour, sa déconvolution dans le cas sans agitation révèle l'existence de 3 bandes dont la fréquence de vibration est localisée à 1747,1 cm^{-1} , 1740,4 cm^{-1} et à 1740,1 cm^{-1} . La bande la plus intense est celle localisée à 1747,1 cm^{-1} .

Les modifications observées par rapport au spectre du témoin pourraient être la migration de l'HTE dans les échantillons prélevés d'huile.

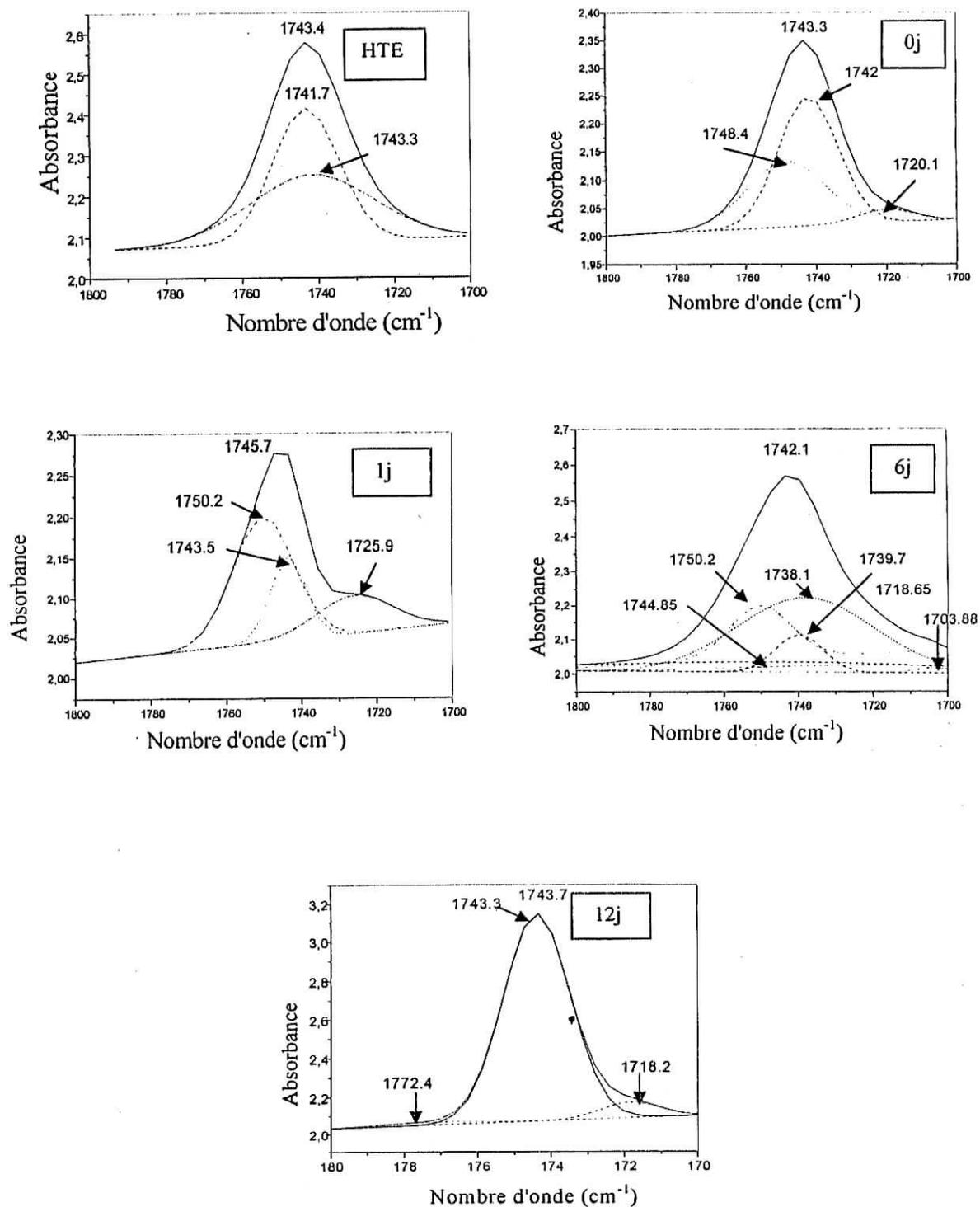


Figure IX-22 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm⁻¹ des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons d'huile d'olive brute prélevés, avec agitation, en fonction du temps de contact en jour (j).

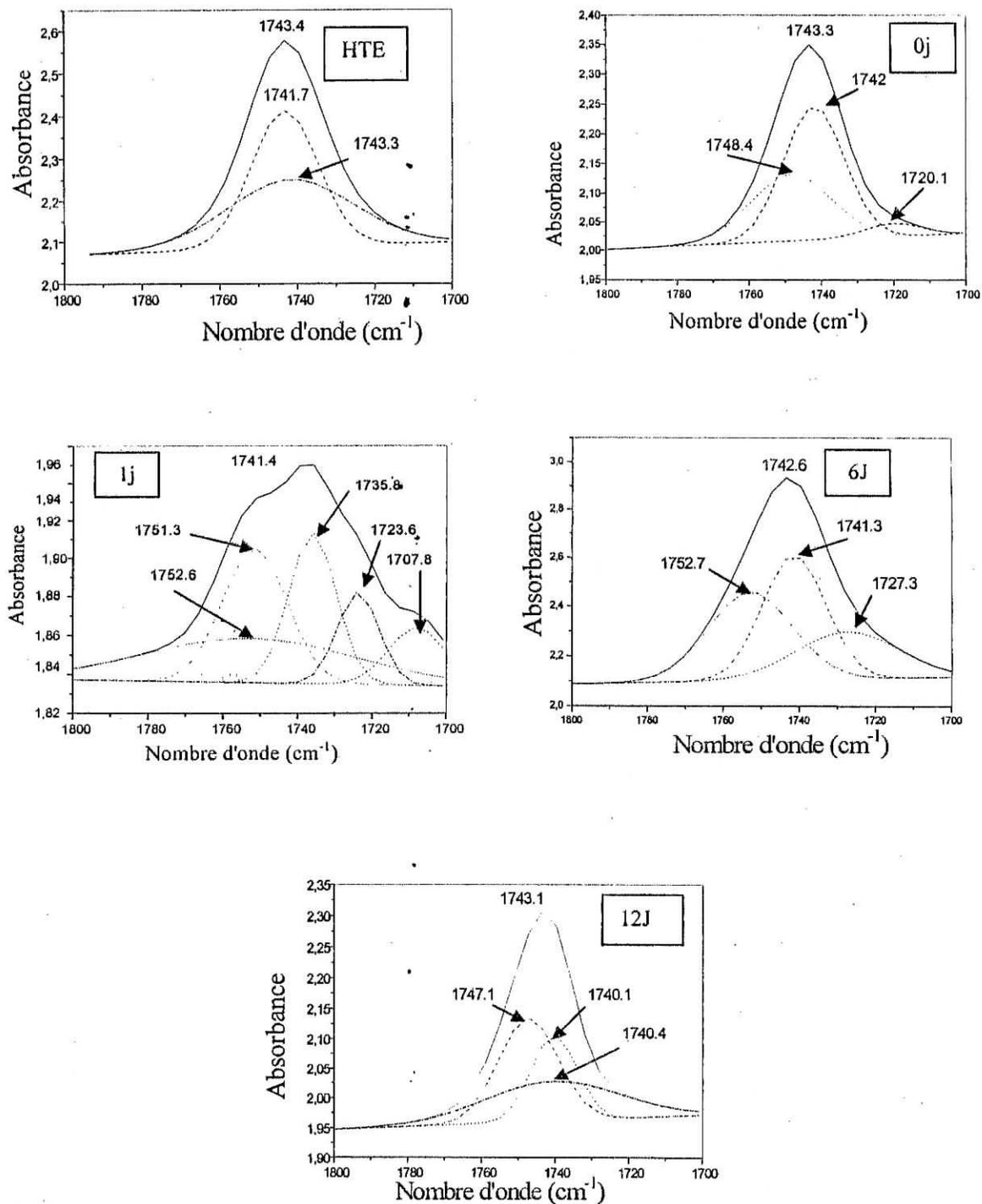


Figure IX-23 : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800 – 1700 cm^{-1} des spectres IRTF de l'HTE et des échantillons de l'huile d'olive brute prélevés, sans agitation, en fonction du temps de contact en jour (j).

IX-3- ETUDE DU PHENOMENE DE MIGRATION A PARTIR DES FILMS DE PVC :

IX-3-1- Identification des additifs à partir des films de PVC :

La figure IX-24 représente la superposition des spectres infrarouges du PVC seul et des formulations étudiées (F45 et F0).

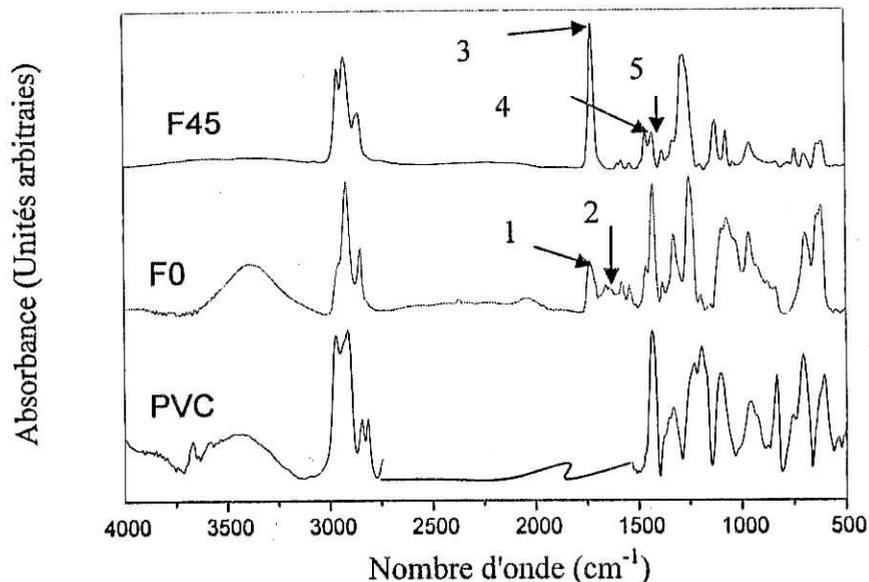


Figure IX-24 : Spectres infrarouges des films du PVC seul et avec les formulations plastifiée (F45) et rigide (F0)

En comparant le spectre du PVC seul avec ceux des deux formulations rigide et plastifiée, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau IX -9 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans les deux spectres des formulations F0 et F45 et absentes dans celui du PVC seul en les attribuant à chaque additif présent.

Tableau IX-9 : Bandes des additifs présents distinctes dans les spectres des formulations plastifiée et rigide.

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe caractéristique	Additif
1	1739,5	C = O (ester)	HTE
2	1578	C = O (ester)	Stéarate de Ca
3	1723,4	C = O (ester)	DOP
4	1537,7	COO (ester)	Stéarate de Zn
5	1461,1	CH ₂	HTE, stéarate de Zn

IX-3-2- Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides :

Les figures IX-25 à IX-32 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouges du lubrifiant (DOP) à ceux des pastilles ayant été en contact avec l'éthanol aqueux et l'huile d'olive brute avec et sans agitation à 40 °C pendant 12 jours, 9 jours, 6 jours, 3 jours et 1 jour ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

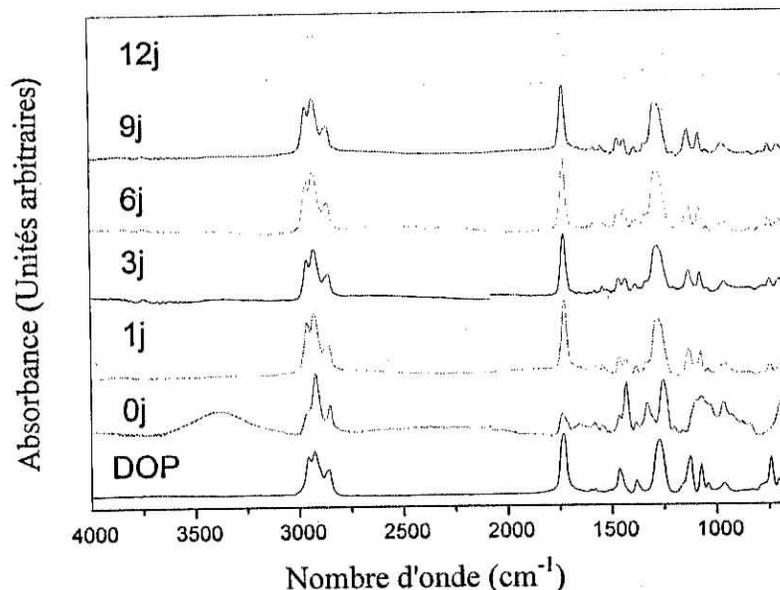


Figure IX-25 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact avec l'éthanol aqueux sans agitation pendant différents temps de contact en jours (j)

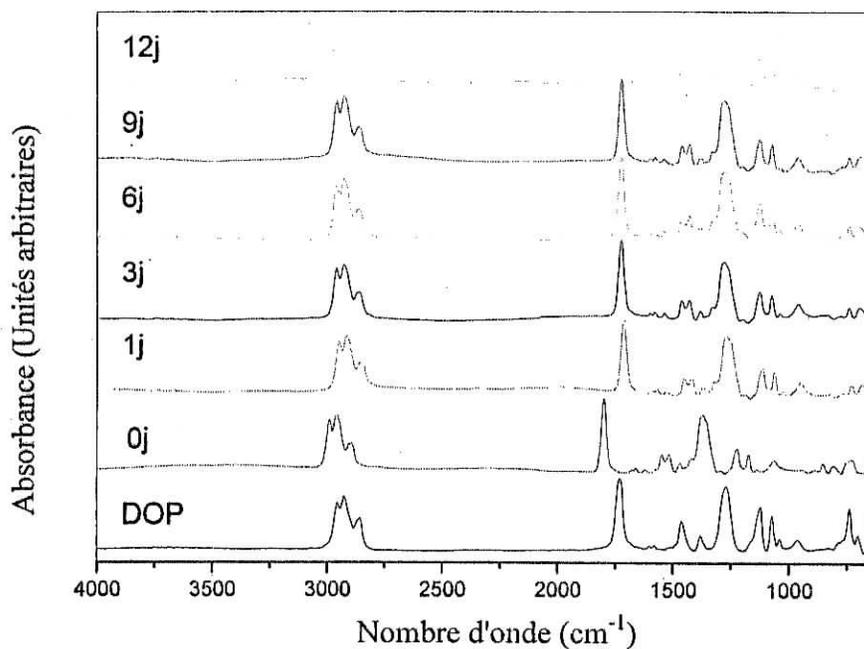


Figure IX-26 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact avec l'éthanol aqueux avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)

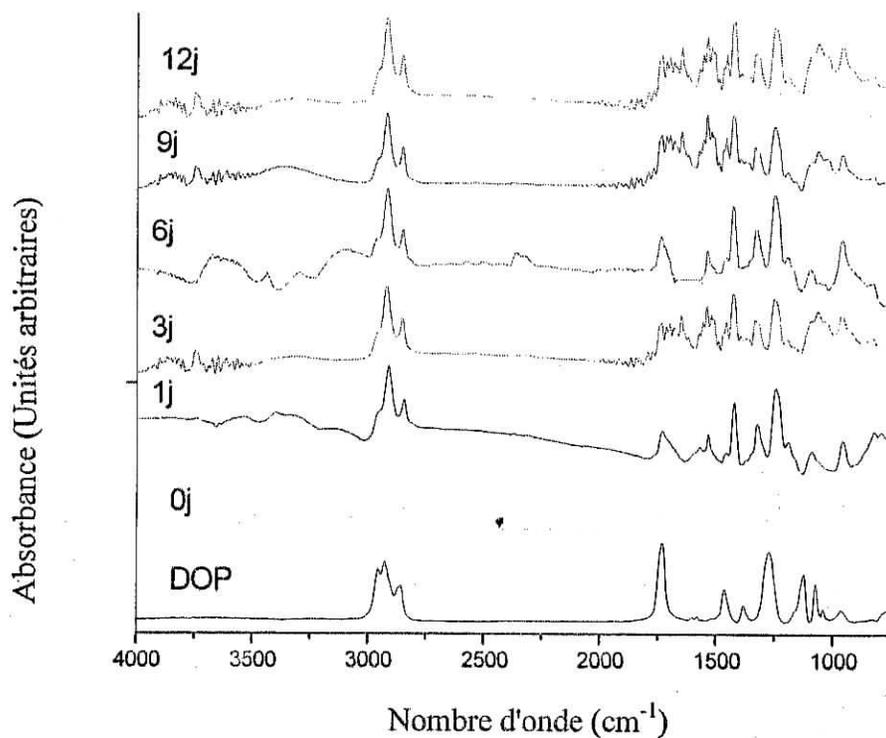


Figure IX-27 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'éthanol aqueux sans agitation pendant différents temps de contact en jours (j)

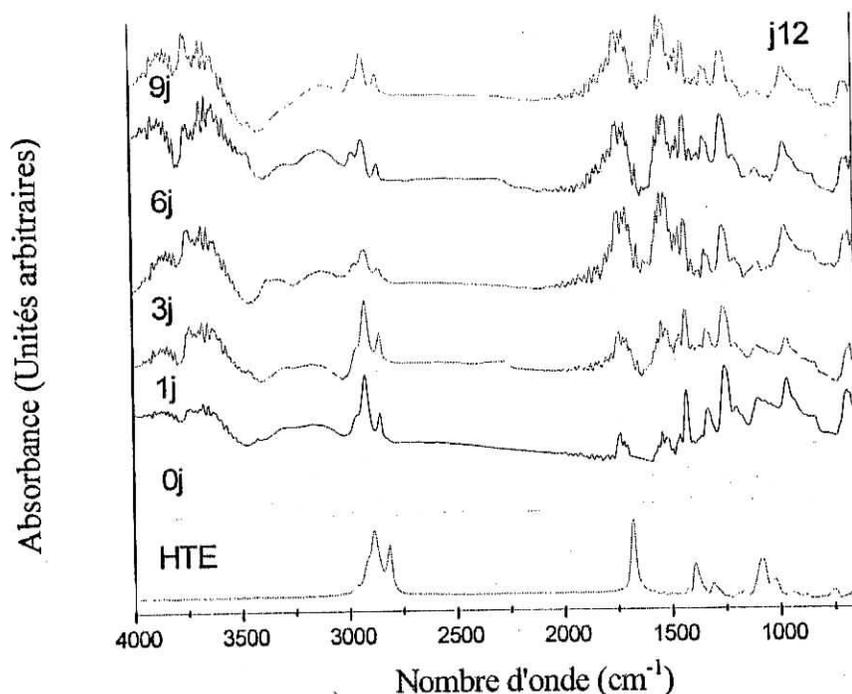


Figure IX-28 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'éthanol aqueux avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j)

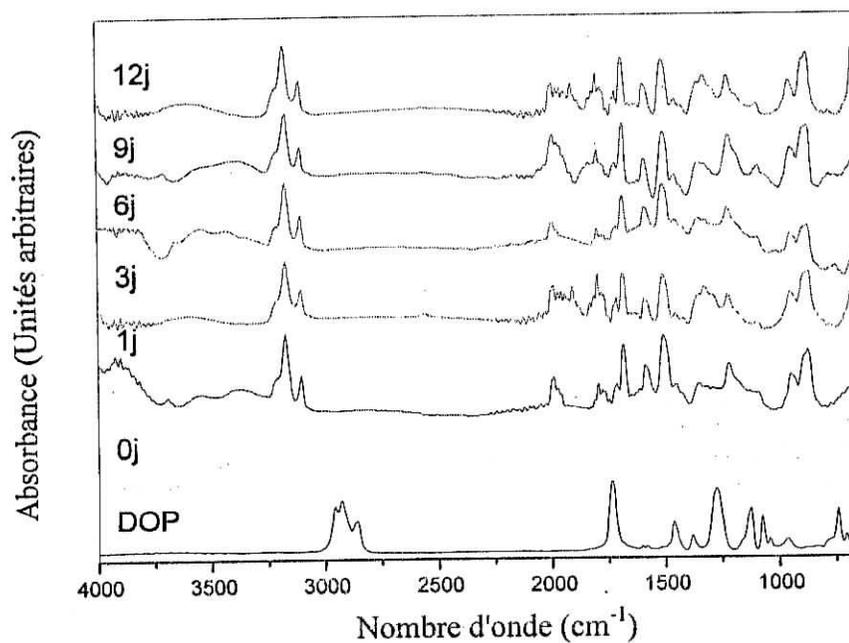


Figure IX-29 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'huile d'olive brute sans agitation pendant différents temps de contact en jours (j).

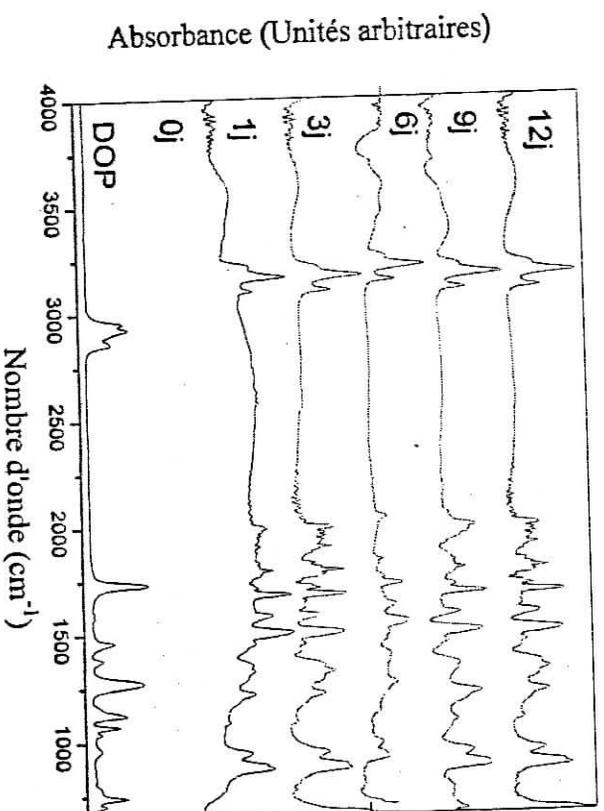


Figure IX-30 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation rigide ayant été en contact avec l'huile d'olive brute avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j).

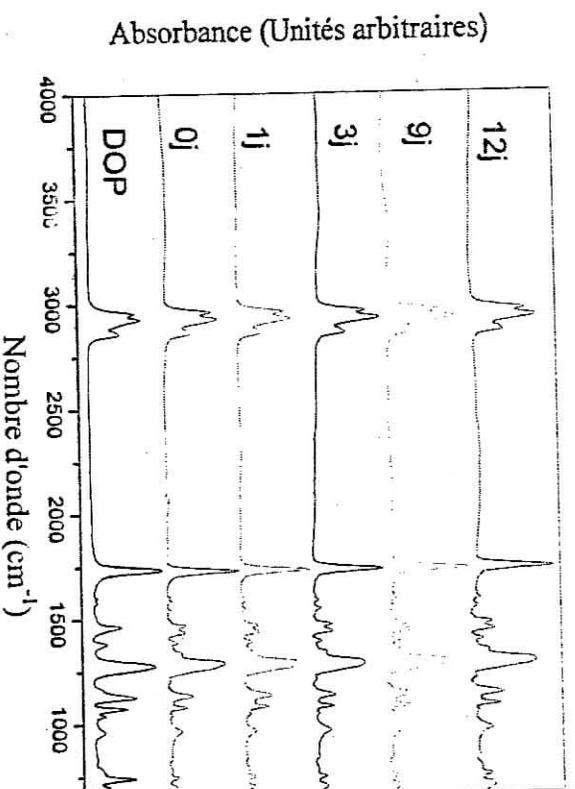


Figure IX-31 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact sans l'huile d'olive brute avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j).

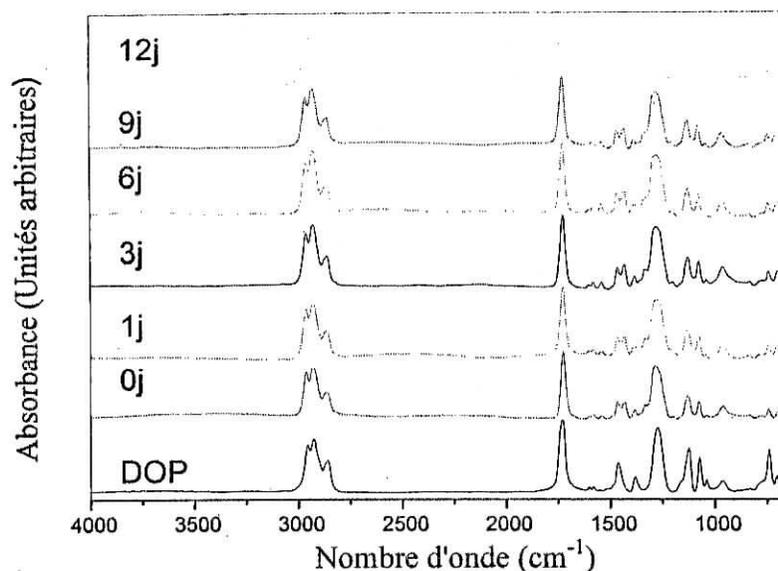


Figure IX-32 : Spectres infrarouges globaux du DOP et des pastilles de PVC de la formulation plastifiée ayant été en contact sans l'huile d'olive brute avec agitation pendant différents temps de contact en jours (j).

Sachant que la bande à 1432 cm^{-1} correspond à la liaison CH_2 dans le PVC [60], nous allons faire une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents en calculant les rapports d'absorbance suivants à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 1 jour, 3 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours :

A $1739,5/A\ 1432,5$: migration de l'HTE.

A $1577,5/A\ 1432,5$: migration du stéarate de calcium.

A $1538,9/A\ 1432,5$: migration du stéarate de zinc.

A $1461,7/A\ 1432,5$: migration de l'HTE et du stéarate de zinc.

A $1126,2/A\ 1432,5$: migration du plastifiant (DOP)

Les figures IX-33 et IX-34 illustrent les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en heures) avec les deux milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés avec et sans agitation.

Il est à noter que seuls les spectres des figures IX-23, IX-24, IX-29 et IX-30 seront traités car leur ligne de base est correcte et ils ne présentent pas de bandes parasites liées à l'absorption du CO_2 et de H_2O .

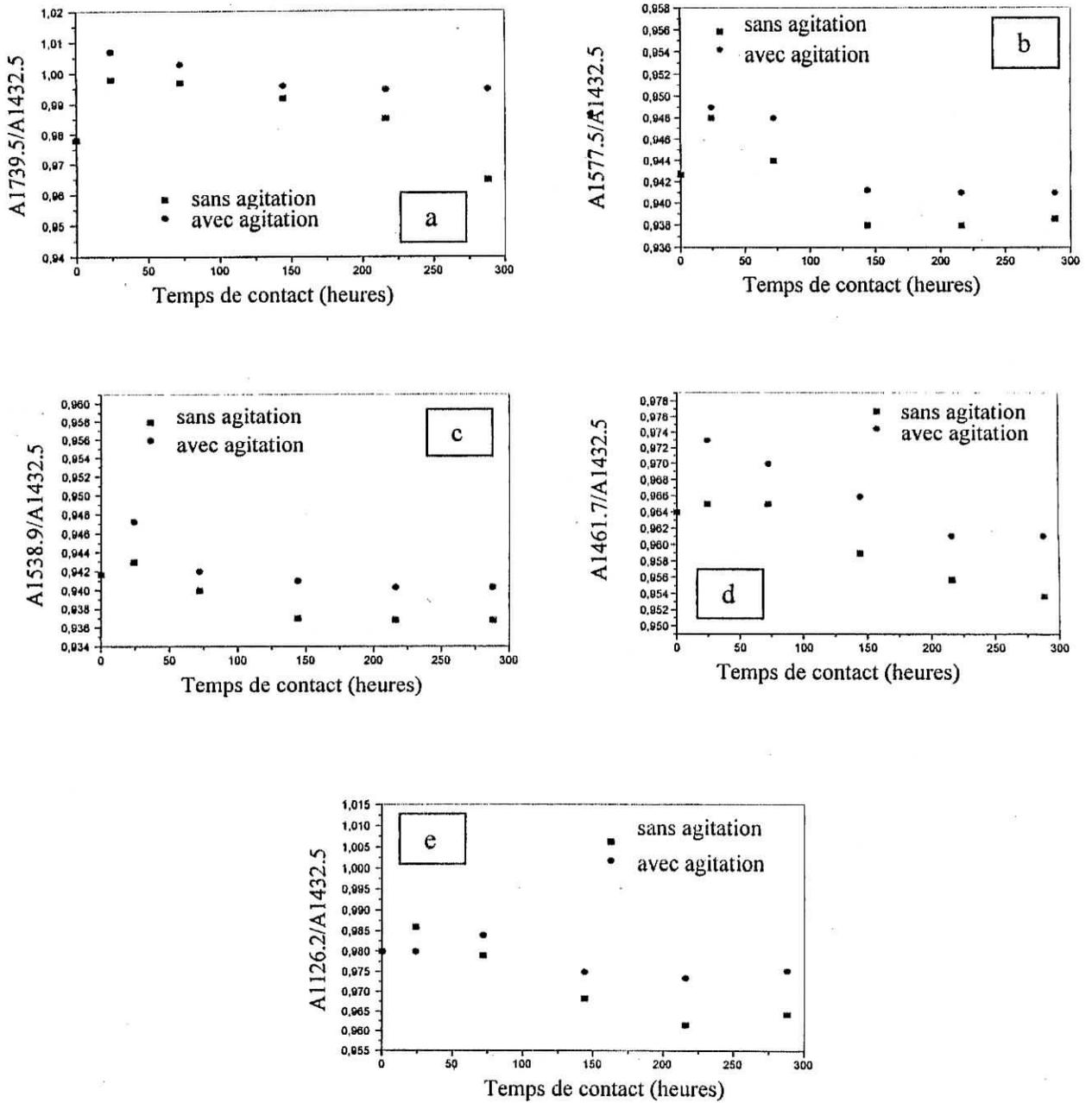


Figure IX-33 : Variation des rapports d'absorbances (a, b, c, d, e) en fonction du temps de contact avec l'éthanol dans la formulation plastifiée à 40 °C

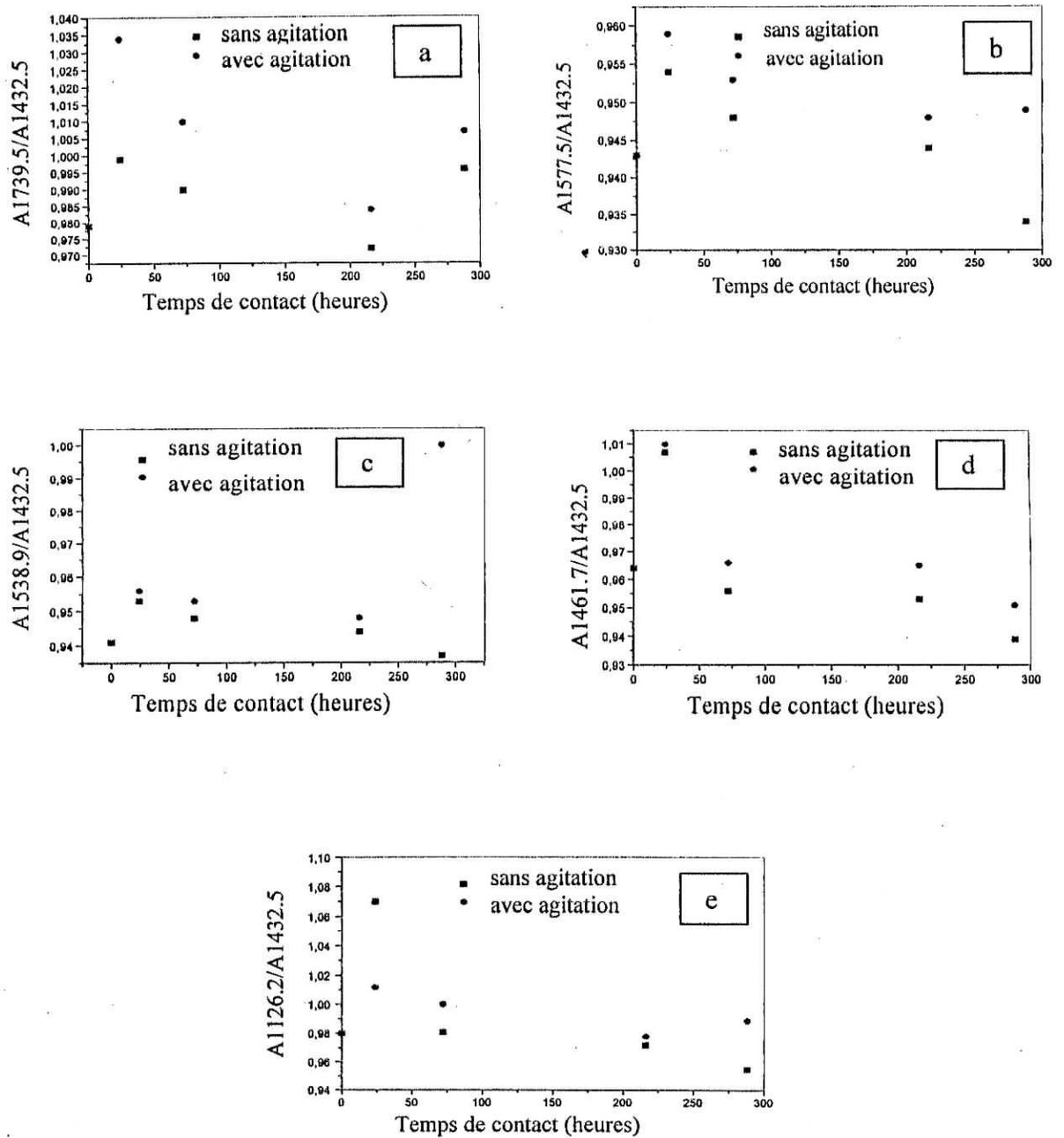


Figure IX-34 : Variation des rapports d'absorbances (a, b, c, d, e) en fonction du temps de contact avec l'huile d'olive brute dans la formulation plastifiée à 40 °C.

D'une façon générale, toutes les courbes présentent des allures décroissantes, ce qui met en évidence la migration spécifique des différents additifs présents.

Toute fois, des fluctuations sont observées. Elles pourraient être liées aux conditions d'analyse et la présence de l'humidité.

IX.-4 :CONCLUSION :

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus par la SAA et les calculs des taux de variation de masse des éprouvettes ainsi que l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE :

Les phénomènes de transfert de masse aux interfaces emballage-aliment contribuent fortement aux propriétés de barrière et de sélectivité des emballages, ainsi qu'à la sécurité des aliments emballés. C'est dans ce cadre que s'est inscrit ce travail au cours duquel on s'est intéressé à l'étude des interactions contenant/contenu concernant les emballages plastiques à base de PVC stabilisé par les stéarates de Zn et de Ca et l'huile de tournesol époxydée (HTE).

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

Une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes ayant été en contact avec les deux milieux simulateurs considérés ainsi que l'étude de l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact été effectuée.

Différentes techniques d'analyse telles que la Saa et l'IRTF ont été utilisées pour mettre en évidence le phénomène de migration.

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

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

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

- En fait, le taux de variation de masse reflète la migration globale des additifs qui a lieu. De nombreuses réglementations limitent généralement cette migration globale, pour les emballages alimentaires à 10 mg /dm² ou 60 mg/kg d'aliment. Le calcul des valeurs de migration globale dans cette étude est estimé à 3,90 mg /dm² et à 3,99 mg /dm² de la surface de l'emballage pour les échantillons d'huile d'olive dans le cas de la formulation rigide sans et avec agitation respectivement et à 9,54 mg /dm² et à 9,65 mg /dm² dans le cas de la formulation plastifiée sans et avec agitation respectivement, donc les valeurs de la migration

se situent en dessous de la limite recommandée. Ainsi, on considère que l'emballage ne provoque pas une altération de l'aliment (adultération).

- La Saa a permis de mettre en évidence les migrations des additifs présents. Les teneurs les plus élevées ont été déterminées dans le simulateur gras, lors des essais avec agitation et dans le cas de la formulation plastifiée, ce qui montre l'influence de ces facteurs sur la migration spécifique comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variations de masse des éprouvettes ainsi que lors de l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact.

- La migration de l'HTE dans le simulateur aqueux considéré n'a pu être détectée que pour les essais de migration réalisés sous agitation à 40°C avec la formulation plastifiée (45 % en DOP).

- Concernant la technique IRTF qui allie la sensibilité à l'avantage d'être non destructive car les échantillons ne subissent aucun traitement avant l'analyse, elle a permis de caractériser tous les additifs entrant dans les deux formulations dans un premier temps.

- Ce sont les calculs basés sur les rapports d'absorbances qui ont permis de confirmer les migrations des additifs présents, notamment l'HTE, la stéarine, les stéarates de Zn et de Ca et le plastifiant dans le cas de la formulation plastifiée avec agitation dans le cas de l'huile d'olive.

- L'application de l'IRTF à l'analyse des échantillons de simulateurs liquides prélevés s'est avérée complexe et délicate à cause de la similitude des spectres obtenus en fonction du temps de contact avec les pastilles de PVC. La déconvolution de certaines bandes caractéristiques grâce au logiciel Grams, a permis de constater le déplacement des maxima d'absorption aussi bien dans le cas des échantillons liquides prélevés après différents temps de contact que dans le cas des bandes obtenues par la déconvolution laissant supposer l'existence d'interaction entre l'HTE et l'huile d'olive.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre les formulations considérées et les simulateurs gras et aqueux utilisés, et que des facteurs tels que le temps de contact, l'agitation, la teneur en plastifiant ainsi que la nature du simulateur ont une réelle influence. En vue d'approfondir l'étude et estimer quantitativement la migration spécifique de l'HTE, d'autres techniques analytiques devraient être utilisées telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou le couplage de la CPG avec la spectrométrie de masse.

References
bibliographies

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] : J.C.Lhugnenot, « La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires », Ind.Alim.Agr., numéro 4, PP 189-190, Avril (1996).
- [2] : C.Bohatier, V.vernat- Rossi, C.bryesse, «caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile », Ind.Alim.Arg, PP849-852, novembre (1995).
- [3] : C.Durand, «Généralités sur la permeabilité aux aromes », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 211-215,avril (1996).
- [4] : S.Brun, «les matériaux en contact avec les aliments », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1983).
- [5] : F.LOX & B.Pascot, «l'emballage des denrées alimentaires de grande consommation », TEC &DOC, PP 57-97, Paris (1989).
- [6] : Projet de recherche N° AE 197/05 intitulé «Epoxydation de l'huile de tournesol et applications », Premiers Programmes Nationaux de Recherche (PNR1), (1998-2001).
- [7] : Livre vert de la communauté européenne COM (2000) 469, 26/07/2000.
- [8] : M.T.Benaniba, «Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », Thèse de doctorat d'état, Université de Sétif,(2003).
- [9] : M.T.Benaniba, N.Belhaneche-Bensemra, G.Gelbard, «Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », Polym.Degr & Stab, N° 74, PP 501-505 (2001).
- [10] : D.Atek, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2002).
- [11] : N.Gontard, « L'emballage des denrées alimentaires », document de cours, ENSIA-SIARC, Paris(1998).
- [12] : G. Bureau, « L'emballage alimentaire : une évolution sous contrôle » Ind.Alim.Agr, N° 4 , PP 117-184, avril (1996).
- [13] : M.Reyne , « Aspects technico-économique de l'utilisation des plastiques », techniques de l'ingénieur, AM3020, PP 1-12, Avril (2002).
- [14] : J.P. Pothet, «Les emballages : séchage des produits alimentaires à haute teneur en eau en Afrique francophone », séminaire international , Ouagadougou, 21-24 Avril (1997).
- [15] : M.Reyne , «Les plastique dans l'emballage », édition HERMES, Paris (1991).
- [16] : M.Reyne , « Les plastiques : polymères , transformations et applications », édition HERMES, Paris (1991).
- [17] : J.P. Pothet, « L'emballage des produits alimentaires », capture par mémo web à partir de : http://www.great.org/tpa/bulletins/_8K, Paris (1999).
- [18] : G.Bureau , G Dayon, « L'emballage : un choix complexe sur la protection et la préservation des aliments », Ind.Alim.Agr, N°4, PP201, Avril (1996).
- [19] : D Guillot, « Le PVC en questions », capture par mémo web à partir de : http://www.arbez.com/pdf/pvc_quest.pdf, Paris (1998).
- [20] : D. Ausseur, « Poly(chlorure de vinyle) », techniques de l'ingénieur, AM 3325 , PP 1-14, Avril (2002).
- [21] : P. Fritsch, « Risques toxicologiques », édition Lavoisier,TEC & DOC, Paris (1989).

- [22] : P.P.Klemchuk, P-L.Horng, «Transformation products of hindered phenolic antioxidants and colour development in polyolefins », Polym.Deg.Stab.34, PP333-346, (1991).
- [23] : G. Bureau, J.L. Multon, «L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation »édition Lavoisier, TEC & DOC , Paris (1989).
- [24] : G.Brureau, « La neutralité des emballages alimentaires : les évolutions réglementaires », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 185-188, Avril (1996).
- [25] : F.Dechamps, « plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », techniques de l'ingénieur, AM 3840, PP 1-9, Avril (2002).
- [26] : M. Hamdani, A.Feigenbaum, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », communication présentée le 14 février 1996, Paris.
- [27] : A-M.Riquet, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris (1998).
- [28] : V.Ducruet, A-M.Riquet, A.Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », conférence présentée aux journées Chevreul AFECG, étude et recherche, (1992).
- [29] : O.Vitrac, «Modification des propriétés de surface des matériaux d'emballages par des traitements plasma : Application à l'étude des transferts aux interfaces Emballage-Aliment », Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 89, PP 327-338 (1998).
- [30] : S.Desobry, «Interaction emballages/Produits laitiers », capture par le mémo web à partir de [http://www.ensaia.inpl-nancy.fr/News/laitsante/resume%20stephane 20% DESOBRY.htm](http://www.ensaia.inpl-nancy.fr/News/laitsante/resume%20stephane%20DESOBRY.htm), (2003).
- [31] :P.Camus, « Inertie des matériaux aux contacts des produits alimentaires », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [32] : M.Hamdani, A.Fbaum, « Migration from plasticized PVC media: importance of simulant selectivite for the choice of volatile fatty simulant », Food Add.Contamin, 13 (6), PP 717-730, Paris (2001).
- [33] : E.Monroy, N.Wolff, V.Ducruet & A.Feigenbaum, « A FTIR method for the determination of total specific migration of aromatic plasticizers from PVC » , Analisis 21, PP 221-226, Paris (1993).
- [34] : Journal Officiel des Communautés Européennes, commission Martin BANGEMANN, Paris, juillet (1997).
- [35] : T.Roth, V.Dudler, «Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments : formation et diffusion du p-méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène », MfH.Lebensun.Hyg.91, Paris, Mars (2000).
- [36] : J.L.Multon, «Additifs et auxiliaire de fabrication dans les industries agroalimentaires », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1989).
- [37] : C.Oriol, «Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle », thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, Paris (1997).
- [38] : F.Lox, «Echange entre le produit alimentaire et son emballage : migration », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1989).

- [39] : R-S.Brodsky, H-C.Hershey, « Transport phenomena, a unified approach » ,Mc-Graw-Hill, Inc, New York (1994).
- [40] : J. Crank, «The mathematics of diffusion », Clarendson Press, Oxford (1975).
- [41] : J.M.Vergnaud, « liquide transport processus in polymeric materials » , Modiling & Industrial Application, Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey (1992).
- [42] : J.P.Trotignon, J.Verdu, « Précis de matières plastiques » , édition Fernand Nathan, Paris (1984).
- [43] : J.Bost, « Matières plastiques », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1985).
- [44] : M.T.Benaniba, N. Belhaneche-bensemra, « Applications de l'huile de tournesol époxydée à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », A.J.O.T, International Publication, série A, Vol.15, N°1, PP 79-84 (2002).
- [45] : J.P.Arlie, « Les thermoplastiques de grand tonnage », édition Technip, Paris (1987).
- [46] : G.Chréien, « Initiation aux plastiques et aux composites », TEC & DOC, Paris (1991).
- [47] : D.Ausseur, «Le polychlorure de vinyle », techniques de l'ingénieur, A 3326, PP 1-10, (1990).
- [48] : A. Feigenbaum, J.M.Vergnaud, «Emballages plastiques, recyclage et sécurité alimentaire », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 195-197, Avril (1996).
- [49] : F. Gady, «Les réglementations relatives à l'emballage », capture par mémo web à partir de : http://www.univ-reins.fr/URF/fr/doc/ch1_regle.htm, (2002).
- [50] : M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », édition Masson, Paris (1997).
- [51] : R.M-Silverstein, Fx.Webster, « Spectrometric identification of organic compounds », 6^{ème} édition/P.Cm, New york (1998).
- [52] : F.Rouessac, «Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes », 4^{ème} édition, DUNOD, Paris (1998).
- [53] : G.Linden, «Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires », édition Lavoisier, Paris (1991).
- [54] : Fiche technique, «Processing & properties : suspension PVC polymers », Portugal, (2001).
- [55] : Fiche technique, «Plastimed 2001-DOP », Tunisie (2001).
- [56] : Norme internationale ISO 3960-1977, «Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras ».
- [57] : Norme internationale ISO 3961-1979, «Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».
- [58] : Norme internationale ISO 66-1999, «Détermination de l'indice d'acide des corps gras », 1996.
- [59] : Norme NFT 60-206, «Détermination de l'indice de saponification des corps gras », 1995.
- [60] : S.Krimm, V.L.Flott, J.J.Shipman & A.R.Berens, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », J.Polym.Sci :Part A, Vol 1, PP 2621-2650 (1997).
- [61] : M.D.Guillén, N.Cabo, « Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats », J. Sci. Food Agric. 0022-5142, (1997).



Annexe

Annexe A1 : Tableau du taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation rigide (0 % en DOP) dans les deux milieux simulateurs considérés sans et avec agitation à 40°C en fonction du temps de contact (en jours).

Temps de contact (jours)	Huile d'olive brute (HOB)		Ethanol aqueux à 15 %	
	Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation
1	-0.07	-0.09	0.05	0.09
2	-0.11	-0.14	0.08	0.12
3	-0.13	-0.17	0.12	0.14
4	-0.15	-0.20	0.15	0.17
5	-0.19	-0.24	0.17	0.20
6	-0.21	-0.29	0.20	0.24
7	-0.26	-0.34	0.24	0.29
8	-0.30	-0.39	0.29	0.34
9	-0.32	-0.44	0.33	0.38
10	-0.35	-0.46	0.37	0.43
11	-0.39	-0.48	0.40	0.45
12	-0.44	-0.51	0.42	0.47

Annexe A2 : Tableau du taux de variation de masse des éprouvettes de la formulation plastifiée (45 % en DOP) dans les deux milieux simulateurs considérés sans et avec agitation à 40°C en fonction du temps de contact (en jours).

Temps de Contact (jours)	Huile d'olive brute (HOB)		Ethanol aqueux à 15 %	
	Sans agitation	Avec agitation	Sans agitation	Avec agitation
1	-1.32	-1.62	0.09	0.12
2	-1.66	-1.94	0.12	0.15
3	-2.10	-2.41	0.15	0.18
4	-2.43	-2.76	0.18	0.22
5	-2.87	-3.14	0.22	0.25
6	-3.4	-3.57	0.24	0.29
7	-3.41	-3.92	0.27	0.34
8	-3.65	-4.38	0.31	0.38
9	-4.09	-4.75	0.36	0.43
10	-4.23	-5.06	0.41	0.46
11	-4.47	-5.44	0.43	0.49
12	-4.80	-5.67	0.45	0.52

Présentation du logiciel GRAMS 386 tm version 3.01B

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

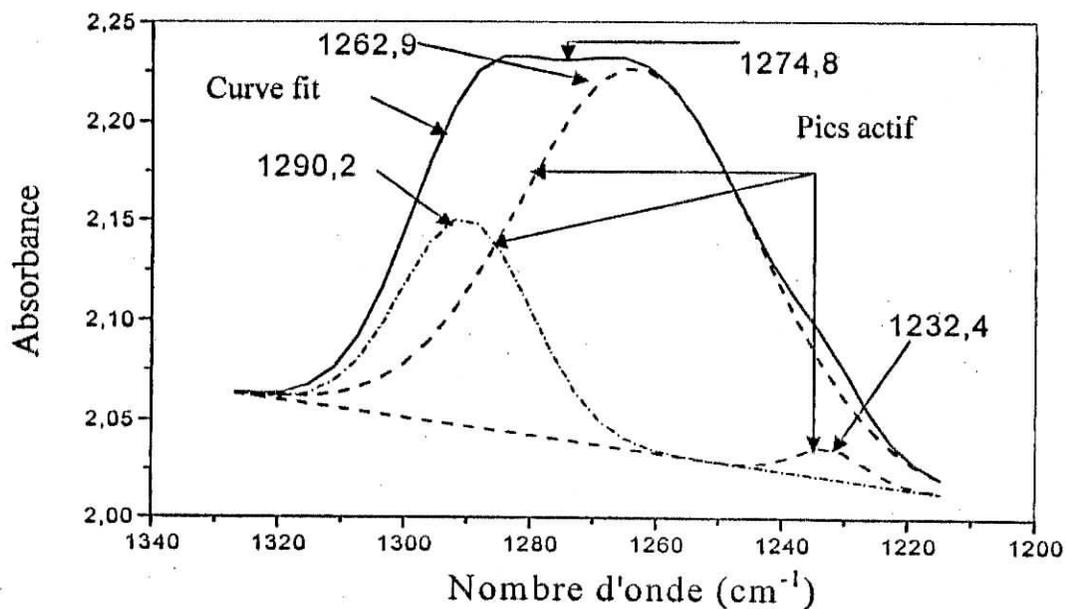


Figure A3 : Traitement par **Curve fit** d'une bande localisée entre 1340-1200 cm^{-1} .

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des interactions contenant - contenu dans le cas du polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE) en présence des stéarates de Ca et de Zn. L'HTE est un nouveau stabilisant thermique destiné à l'industrie des matières plastiques, notamment les emballages alimentaires. Pour cela, des essais de migration ont été faits dans deux simulateurs d'aliments huile d'olive et éthanol aqueux).

Une étude préliminaire basée sur l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile en fonction du temps de contact ainsi que la variation de masse des pastilles de PVC au contact a d'abord été effectuée.

Ensuite il a été procédé à l'identification des espèces susceptible de migrer par deux techniques d'analyse (la spectrométrie d'absorption atomique (Saa) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'influence de la nature du milieu simulateur, de la teneur initiale en plastifiant (DOP), de l'agitation et du temps de contact a été considérée.

Mots clés : PVC, migration globale, migration spécifique, huile de tournesol époxydée, Saa, IRTF.

Abstract :

This work concerns the study of the interactions packaging/contents in the case of the polyvinyl chloride (PVC) stabilized with epoxidised sunflower oil (ESO) in the presence of the Zn and Ca stearates. The ESO is a new thermal stabilizer for plastics materials, particularly those used in contact with foods.

For that purpose, migration testing were done by using two food simulants (olive oil and aqueous ethanol). A preliminary study based on the evolution of the peroxide index of olive with time and on the variation of the mass of PVC samples with the time of contact was done. After that, it was proceeded to the identification of the components which were able to migrate by using two analytical methods (atomic absorption spectrometry (aaS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

The influence of the nature of liquid simulant, of the initial concentration of plasticizer (DOP), of agitation and the time of contact was considered.

Key words: PVC, global migration, specific migration, epoxidised sunflower oil, aaS, FTIR.

ملخص:

مضمون هذه الأطروحة تتمحور حول دراسة التفاعلات محتوي - حاوي، للحاويات البلاستيكية من نوع PVC الذي تم تثبيته بواسطة زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا.

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

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

تأثير عدة عوامل كالتهييج، التركيز الابتدائي لـDOP، طبيعة الوسط التشبيهي الغذائي و مدة الاتصال قد تم التطرق إليها.

كلمات أساسية:

PVC، النزوح النوعي، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، زيت الزيتون، IRTF، SAA