

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ibn Khaldoun–Tiaret  
Faculté des Sciences de la nature et de la vie  
Département Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Ecologie et environnement

Spécialité : Ecologie fondamentale et appliquée

Présenté par :

M<sup>lle</sup> CHEIKH Karima

M<sup>lle</sup> DAHAMNI Kheira

M<sup>lle</sup> GASMI Asmaa

*Thème*

**Evaluation de la contamination liée aux biberons  
et application du traitement au laser en vue de la réduire**

Soutenu publiquement le 10/072018

**Jury:**

President: M<sup>r</sup> MILOUA

Encadreur: M<sup>r</sup> M.O.BOUSSOUM

Examineur: M<sup>me</sup> BENARRABA

MCA, U.Tiaret

MCA, U.Tiaret

MAA, U. Tiaret

Année universitaire 2017– 2018

## **Remerciements**

*Avant tout nous remercions **ALLAH** le tout puissant de nous avoir donné le courage la patience et la santé durant toutes ces années d'études et que grâce à lui ce travail a pu être réalisé.*

*Tout d'abord nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements et nos sincères gratitude à notre promoteur monsieur*

***M.O.BOUSSOUM**, qui nous a aidé dans la réalisation de ce travail par leurs précieux conseils ses encouragements qu'il n'hésitera jamais à nous proposer dans les moments difficiles et ses efforts immenses qui ont contribué dans la bonne marche de ce travail.*

*Un grand remerciement à **Mr.R.MILOUA** et à **M<sup>lle</sup> R. BENARABA** pour l'intérêt qu'elles ont bien voulu porter à ce travail en acceptant de le juger.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements à **Mr. Ridha** et **Mr. Mostapha**, pour leur aides et toutes les ressources qu'ils ont mis à notre disposition, nous remercions ainsi tous les techniciens des laboratoires de technologie alimentaire, de biotechnologie, d'écologie végétale et de physiologie végétale de la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie ainsi au laboratoire de recherche de génie physique de département de physique de la faculté des Sciences de la Matière, de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour le temps qu'elle a consacré pour nous.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ce qui m'a encouragé durant toute la période*

*d'étude, et pour les sacrifices consentis,*

*A ce qui m'a toujours voulu que je sois la meilleure A ma mère et mon*

*père*

*A ma chère sœurs : Roumaïssa et a mes adorables frères : Ahmed et*

*Bachir.*

*A tous mes très chères amis.*

*A tous mes collègues de promotion écologie fondamentale et appliquée.*



# KARIMA

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*À ce qui m'a encouragé durant toute la période  
d'étude, et pour les sacrifices consentis,*



*À ce qui m'a toujours voulu que je sois la meilleure À ma mère et mon  
père a ma grande mère*

*À mes chères sœurs et a mes adorables frère.*

*À toutes mes tentes, et mes oncles et tous mes cousins et cousines*

*Et surtout Yahya, Anfel, Maria, Maram et Marwa.*

*À tous mes très chère amis : Khalida, Ibrahim, AËK, Kheir eddine.*

*À tous mes collègues de promotion écologie fondamentale et appliquée.*

**Asmaa**

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*À ce qui m'a encouragé durant toute la période*

*d'étude, et pour les sacrifices consentis,*

*À ce qui m'a toujours voulu que je sois la meilleure À ma mère et mon  
père*

*À mon frère : Hakim*

*À mes chères sœurs : Fatiha, Fatima, Mahdjouba, Malika, Hafsa.*

*À toutes mes tentes, et mes oncles et tous mes cousins et cousines*

*À tous ma très chère amis : Sihem,*

*À tous mes collègues de promotion écologie fondamentale et appliquée.*



# **Kheira**

# Sommaire

Liste des abréviations	i
Liste des figures et schémas	ii
Liste des tableaux	iii
Introduction	
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1. Emballage alimentaire en plastique	3
I.2. Principales familles d'emballages en plastique	3
I.2.1. Thermoplastiques	3
I.2.2. Thermodurcissables	3
I.2.3. Elastomères	3
I.3. Principaux matériaux utilisés dans l'emballage alimentaire	3
I.3.1. Poly téréphtalate d'éthylène (PET ou PETE)	3
I.3.2. Polyéthylène haute densité (HDPE)	3
I.3.3. Polychlorure de vinyle (PVC)	3
I.3.4. Polyéthylène basse densité (LDPE)	4
I.3.5. Polypropylène (PP)	4
I.3.6. Polystyrène (PS)	4
I.3.7. Polycarbonate (PC)	4
I.4. Additifs	4
I.4.1. Stabilisants	4
I.4.2. Lubrifiants	4
I.4.3. Plastifiants	4
I.4.4. Charges	4
I.4.5. Solvants	5
I.5. Bisphénol A	5
I.5.1. Propriétés physicochimiques	5
I.5.2. Procédée de production	6
I.5.3. Usage	7
I.5.4. Toxicité de BPA	8
I.6. Interactions contenant/contenu dans l'emballage	8
I.6.1. Perméation	8
I.6.2. Sorption	8
I.6.3. Migration	9
I.6.3.1. Migration globale	9
I.6.3.2. Migration spécifique	10
I.7. Facteurs influençant la migration	10
I.7.1. Nature du matériau	10
I.7.2. Temps	10
I.7.3. Température	10
I.7.4. Nature des aliments	10
I.8. Effets de la migration	10
I.9. Réglementation, évaluation des risques et contrôles	10

I.10. Approches pour diminuer la migration des additifs	11
<b>Chapitre II : Méthodologie Expérimentale</b>	
II.1. Produits utilisés	14
II.2. Matériels et appareillages utilisés	14
II.3. Mode opératoire des essais de migration	15
II.3.1. Evolution du Ph.	16
II.3.2. Variation du taux d'humidité	16
II.3.3. Variation de masse	17
II.4. Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration	17
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier	17
II.4.2. Spectrophotomètre à flamme	17
II.4.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	18
II.4.4. Spectroscopie Raman	20
II.4.5. Microscopie à balayage électronique	21
<b>Chapitre III : Résultats et discussion</b>	
III.1. Etude de la migration globale	22
III.1.1. Variation du Ph	22
III.1.1.1. Influence de la nature du milieu (aliments et milieux simulateur)	23
III.1.1.2. Influence du traitement par Laser	24
III.1.1.3. Influence de l'agitation	25
III.1.2. Variation du taux d'humidité	26
III.1.2.1. Influence de la nature du milieu (aliments et milieux simulateur)	26
III.1.2.2. Influence du traitement par laser	27
III.1.2.3. Influence de l'agitation	28
III.1.3. Variation de perte de masse	29
III.1.3.1. Influence de la nature du milieu (aliments et milieux simulateurs)	29
III.1.3.2. Influence du traitement par Laser	31
III.1.3.3. Influence de l'agitation	32
III.1.4. Estimation de la migration globale	33
III.2. Etude de la migration spécifique	34
III.2.1. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	34
III.2.1.1. Identification du polymère	34
III.2.1.2. Cas des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs	37
III.2.1.3. Cas des pastilles ayant été en contact avec les aliments	42
III.3. Analyse de la migration par le RAMAN	45
III.3.1. Etude de la migration par spectroscopie Raman	45
III.3.2. Analyse morphologique des pastilles de BPA par le Raman	51

III.4 : Analyse par spectrophotométrie à flamme	56
III.5 : Analyse des interactions par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	59
III.6. Analyse morphologique par le MEB	68
Conclusion	
Références bibliographique Annexe	

## *Liste des abréviations*

**BPA** : Bisphénol A

**$\tau$  (%)**: Taux de variation de masse

**H(%)**: Taux de variation d'humidité

**n-hep**: n-heptane

**E.d** : Eau distillée

**AA** : Acide acétique

**CG/SM**: Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse

**IRTF**: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**S.T** : sans traitement

**T** : avec traitement

**Ag** : Agitation

**S. ag** : sans agitation

**HSE** : huile de soja époxyde

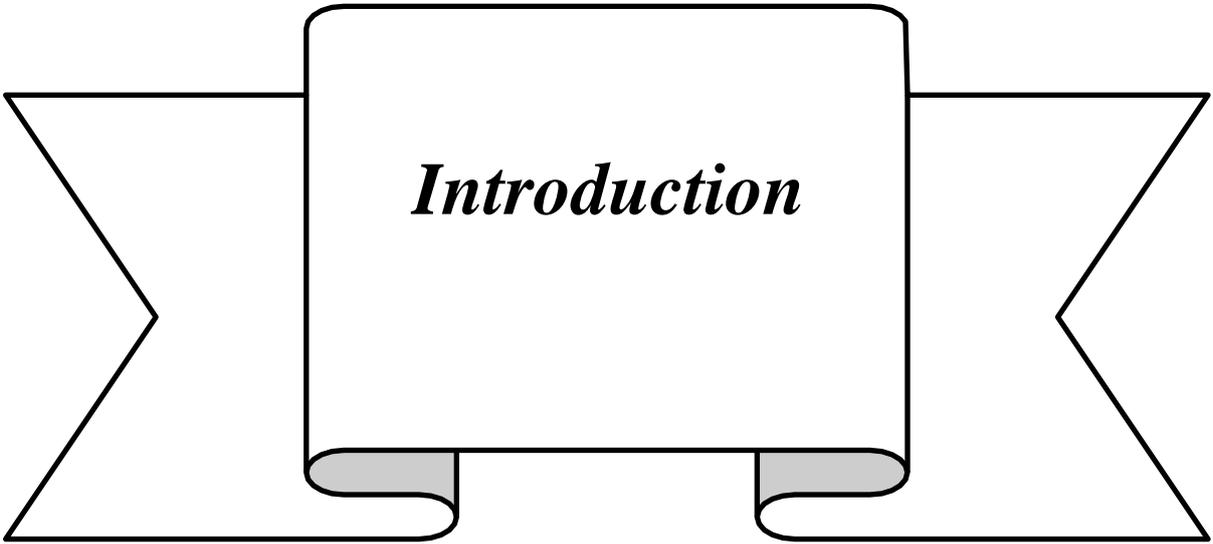
## *Liste des figures*

<b>Fig.I.1</b> : Structure chimique de BPA	05
<b>Fig.I.2</b> : Polymérisation de bisphénol A	07
<b>Fig. I.3</b> : Interactions Emballage/Produit/Environnement	09
<b>Fig.II.1</b> :.Dispositif expérimental (Laser)	15
<b>Fig. II.2</b> : : Schéma représentatif de la cellule de migration	16
<b>Fig. II.3</b> : Installation expérimentale des essais de migration	16
<b>Fig. II.4</b> : le Spectrophotomètre à flamme	18
<b>Fig. II.5</b> Schéma d'un appareil de SOXHLET	19
<b>Fig. II.6</b> : Spectroscopie Raman	20
<b>Fig. II.7</b> .Microscope électronique à balayage	21
<b>FigIII. 1</b> : Variation du pH en fonction du temps de contact	23
<b>Fig.III.2</b> : Evolution pH en fonction de temps	25
<b>Fig.III.3</b> :Evolution pH en fonction de temps	25
<b>Fig.III.4</b> : Variation du taux d'humidité en fonction du temps	26
<b>Fig.III.5</b> : taux d'humidité en fonction du temps	28
<b>Fig.III.6</b> : variation de taux d'humidité en fonction d'humidité	29
<b>Fig.III.7</b> : Variation de taux de perte de masse	30
<b>Fig.III.8</b> : variation des taux de perte de masse en fonction du temps	31
<b>Fig.III.9</b> : variation de taux de perte de masse en fonction	32
<b>Fig. III.10.</b> : Superposition de spectre infra rouge de BPA	35
<b>Fig.III.11</b> : Superposition du spectre infrarouge des pastilles BPA dans le cas de l'acide acétique	38
<b>Fig.III.12</b> : Superposition du spectre infrarouge des pastilles en BPA dans le cas de n-heptane	39
<b>Fig. III.13</b> : Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de l'acide acétique (avec etsans traitement	40
<b>Fig. III.14</b> : Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de N-heptane (avec et sans traitement)	41

<b>Fig.III.15:</b> Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Eau distillé (avec et sans traitement)	41
<b>Fig.III.16 :</b> Superposition des spectres infrarouge des pastilles BPA dans les aliments (Sans et avec traitement)	42
<b>Fig. III.17 :</b> Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Eau minérale (avec et sans traitement)	43
<b>Fig. III.18.</b> Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Jus (avec et sans traitement)	44
<b>Fig. III.19.</b> Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Lait (avec et sans traitement)	44
<b>Fig.III.20 :</b> Superposition des spectres RAMAN des pastilles en BPA dans le cas Acide	46
<b>Fig.III.21 :</b> Superposition des spectres RAMAN des pastilles de BPA dans le cas n-heptane	47
<b>Fig.III.22 :</b> Superposition des spectres RAMAN des pastilles de BPA dans le cas Eau distillé	48
<b>Fig.III.23 :</b> des pastilles de BPA dans le cas d'aliments	49
<b>Fig.III.24 :</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec l'acide acétique	53
<b>Fig.III.25 :</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec le N-heptane	54
<b>Fig.III.26:</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec l'eau distillé	55
<b>Fig.III.27 :</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec l'eau	56
<b>Fig.III.28 :</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec le jus	56
<b>Fig.III.29 :</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec le lait	57
<b>Fig. III.30:</b> Chromatogramme et la fragmentation de pic standard de l'étalon mixte	60
<b>Fig.III.31 :</b> Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec les aliments	61

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques du Bisphénol A	06
<b>Tableau I .2:</b> Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé	11
<b>Tableau II .1</b> : Formules des milieux simulateurs utilisés	14
<b>Tableau II.2</b> : Matériels et appareillages utilisés	14
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs de la migration globales (aliments et milieux simulateurs)	34
<b>Tableau.III.2</b> : groupements fonctionnelles caractéristiques de BPA	36
<b>Tableau III.3.3</b> : Taux de migration spécifique par le Raman dans les milieux simulateurs et les aliments à 37°C en fonction du temps de contact (jours)	51
<b>Tableau III.3.4</b> : Taux de migration spécifique par le Raman dans les aliments à 37°C en fonction du temps de contact (heures)	51
<b>Tableau III.4.1</b> Teneurs résiduelles des éléments métalliques (mg/L)	58
<b>Tableau III.4.2</b> Teneurs résiduelles des éléments métalliques (mg/L) et la fragmentation de témoin	58



***Introduction***

## Introduction

---

Le développement de l'industrie depuis le 18<sup>ème</sup> siècle a profondément transformé le mode de vie de nos civilisations. Cela a permis d'améliorer notre confort, de consommer une nourriture sans dangers biologiques, d'augmenter fortement l'espérance de vie, de lutter de manière plus efficace contre les maladies... Aujourd'hui, au quotidien, des produits issus de l'industrie sont utilisés.

La population générale est quotidiennement exposée directement ou indirectement à de nombreuses substances chimiques présentes dans son environnement, se retrouvant surtout dans l'alimentation, l'eau, l'air, le sol et les produits de consommation. Les effets potentiels de l'exposition à des mélanges de ces substances sur l'être humain et leur impact sur l'environnement constituent une préoccupation majeure pour de nombreux pays dans le monde. Cette problématique peut être améliorée par une compréhension de la variation de la dose interne due à l'interaction entre les produits, et le développement de nouvelles méthodologies d'évaluation des risques (L.J.Casarett *al.*, 2007).

Le bisphénol A (BPA) est un produit chimique largement utilisé avec un éventail d'applications dans une variété d'industries, favorisant ainsi l'exposition de la population générale.

Le problème de la toxicité des mélanges de produits chimiques a été depuis longtemps un grand défi pour les toxicologues et les organismes de réglementation. Des interactions métaboliques peuvent se produire lorsque deux composés sont en cas d'exposition, sous de telles conditions, les contaminants peuvent interagir entre eux et moduler les effets toxicologiques auxquels chacun d'eux est normalement associé. En effet, l'état devient gravement problématique à partir du moment où ces interactions entraînent une élévation des doses internes.

Depuis des siècles, emballer les aliments est une nécessité à la découverte de l'évolution et des fonctions de l'emballage alimentaire ainsi que de son recyclage (G.Audrey, 2012). Les emballages ont pour rôle de contenir le produit, de le préserver de toute contamination, de permettre son transport, sa distribution, son stockage, son étalage, son utilisation et enfin sa disposition finale (N.Benslimane, 2013).

Lorsqu'un produit est mis en contact avec un matériau, des transferts de molécules peuvent se produire :

- Du matériau (additifs, monomères résiduels, produits de dégradation du polymère, etc.) vers le produit c'est la migration.
- Du produit (arômes, tensioactifs, solvant, principe actif, etc.) vers le matériau, c'est le phénomène désorption.

# Introduction

---

- Du produit vers le milieu extérieur, c'est la perméation.

De multiples travaux ont été consacrés à l'étude de la migration (**J.H.Peter, 1998 ; A.O.Earls *al* 2003 ; A.Mrcilla *al* 2004 ; J.H. Petersen *al* 1997**) mais peu ont traité des méthodes de la réduire (**M.O.Boussoum *al* 2015 ; M.O.Boussoum *al* 2012 ; M.O.Boussoum *al* 2011**).

Dans le cadre de se présent travail, nous avons cherché à identifier la nature de matériau utilisé dans la fabrication des biberons, à identifier, à quantifier les substances migrantes et à réduire le phénomène migratoire en modifiant la surface du polymère par réticulation en utilisant un traitement par laser. Cette méthode vise à rapprocher les chaînes moléculaire du polymère augmentant sa cohésion diminuant ainsi le volume libre et crée un réseau tridimensionnel qui jouera le rôle d'une barrière empêchant les additifs contenus dans l'emballage de migrer vers l'aliment et vice versa, que l'aliment ne pénètre à l'intérieur du polymère.

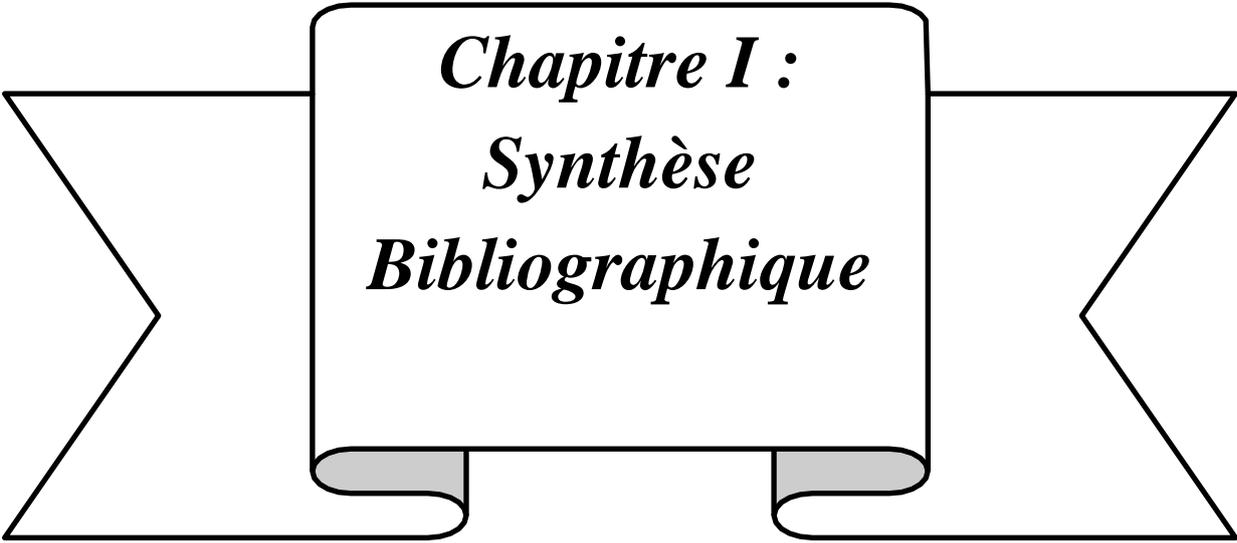
Des essais de migration dans les aliments (eau minérale, lait, jus) et dans trois milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'eau distillée, le n-heptane et l'acide acétique à 3% avec et sans agitation à 37 °C ont été effectués.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de BPA en contact avec les milieux, la variation du pH et du taux d'humidité en fonction du temps de contact ainsi qu'à l'aide des techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (ATR), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et la spectroscopie Raman. Enfin la caractérisation de la morphologie des pastilles a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le présent mémoire est constitué de deux parties :

- ✓ La première partie comporte des rappels bibliographiques sur le BPA, les emballages alimentaires, étude des interactions et les méthodes de la réduction du phénomène migratoire ;
- ✓ La deuxième partie traite de la méthodologie expérimentale qui regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses utilisées, résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion est donnée.



*Chapitre I :*  
*Synthèse*  
*Bibliographique*

## **I.1. Emballage alimentaire en plastique**

Moyens indispensables de protection, de conservation, de transport, d'information, d'usage des aliments, les emballages sont omniprésents dans la vie du consommateur. Dans ce secteur des conditionnements alimentaires, le plastique a conquis une place prépondérante (**A.Feigenbaum., 1996**).

Polymère ou matière plastique : vaste gamme de matériaux extraits artificiellement de substances organiques et formés par chauffage. Substance composée de molécules de masse moléculaire élevée (macromoléculaires), généralement constituée par la répétition d'atomes ou de groupes d'atomes (**E.Boehm et al 2012**).

## **I.2. Principales familles d'emballages en plastique**

Trois grandes familles peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères

### **I.2.1. Thermoplastiques**

Les composés thermoplastiques sont pour la plupart constitués des enchaînements «Unidimensionnels», résultant de l'association de molécules simples (**R.Farhi., 2006**).

### **I.2.2. Thermodurcissables**

Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : Ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion (**M.Durpeux., 2005**).

### **I.2.3. Elastomères**

Ils ont les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Ils ont une contrainte : ils peuvent se déformer. Ils ont une bonne élasticité, grâce à la vulcanisation qui consiste à cuire avec différents agents chimiques pour les rendre flexibles (**N.Bensliman, 2013**).

## **I.3. Principaux matériaux utilisés dans l'emballage alimentaire**

**I.3.1. Poly téréphtalate d'éthylène (PET ou PETE)** souvent utilisé pour les bouteilles de boisson gazeuse, d'huile de cuisine, etc. .

**I.3.2. Polyéthylène haute densité (HDPE)** souvent utilisé pour les bouteilles de détergent, jus de fruit, contenants pour congélation, chaudières, barils et bouchons.

**I.3.3. Polychlorure de vinyle (PVC)** est le 2<sup>ème</sup> plastique le plus utilisé dans le monde (20% de l'ensemble des plastiques) après les polyéthylènes (32%) utilisé pour des bouteilles

et pots de miel, confiture et mayonnaise avec une excellente transparence.

**I.3.4. Polyéthylène basse densité (LDPE)**, généralement utilisé pour certains sacs ou emballages plastiques (bouteilles comprimables, bouchons ou capsule)

**I.3.5. Polypropylène (PP)** utilisé pour certaines tasses pour enfants, gourdes souples réutilisables pour sportifs, récipients alimentaires réutilisables, pots de yogourts, de lait et de margarine.

**I.3.6. Polystyrène (PS)** utilisé principalement pour les gobelets et contenants thermoformés ou pour injection.

**I.3.7. Polycarbonate (PC)** utilisé pour les biberons et certaines tasses pour bébé en polycarbonate translucide et rigide (**N.Bensliman, 2013**).

## **I.4. Additifs**

Comme additifs, on peut citer :

### **I.4.1. Stabilisants**

L'adjonction de ces produits au polymère ou mélange polymère a pour but de ralentir, retarder ou inhiber les processus responsables de la dégradation des matières plastiques sous l'action de la chaleur, de la lumière, des agents oxydants, de l'eau etc. (**M.Carrega., 2009**).

### **I.4.2. Lubrifiants**

L'addition de lubrifiants à usage externe a pour but d'éviter que le polymère ou mélange polymère n'adhère au métal des outillages, elle facilite donc la mise en œuvre et le démoulage [**Krawczak et al., 2003**].

### **I.4.3. Plastifiants**

Substances de volatilités faibles ou négligeables, incorporées à un plastique, destinées à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité (**P.Verrier., 1992**).

### **I.4.4. Charges**

Sont des substances organiques ou minérales, végétales, ou synthétiques qui ajoutées aux polymères ou mélange polymère, permettent d'en modifier les propriétés physiques, thermiques mécaniques ou simplement d'en abaisser le prix de revient (**Trotigno et al., 2006**).

### **I.4.5. Solvants**

Les solvants sont, avec les monomères, les produits les plus dangereux : par leur quantité, par volatilité, par leur action sur l'organisme (inhalation et contact cutané) et par les risques

d'inflammation et d'explosion des vapeurs qu'ils peuvent émettre parfois dès la température ambiante (J.Mercier., 1996).

## I.5. Bisphénol A

### I.5.1. Propriétés physicochimiques

Bisphénol A (BPA, 2,2-bis (4-hydroxyphényl) propane est un composé de deux cycles aromatiques reliés par un pont carbone. C'est un composé organique aromatique issu de la réaction entre deux équivalents de phénol et un équivalent d'acétone; la réaction est catalysée par l'acide chlorhydrique ou par une résine de polystyrène (Flint *et al.* 2012). Le BPA est utilisé principalement comme monomère dans la polymérisation de deux matières plastiques : le polycarbonate et les résines époxy (Vandenberg *et al.* 2007 ; Flint *et al.* 2012).

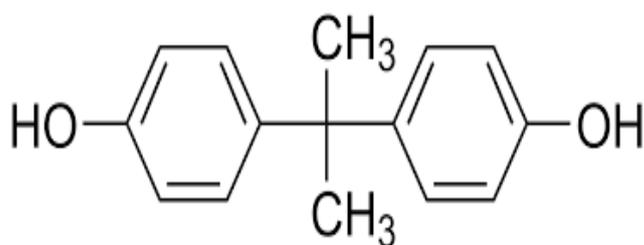


Fig. I.1 : Structure chimique de BPA

Les propriétés physico-chimiques du bisphénol A sont présentées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques du Bisphénol A (INRS., 2010; Saal *et al.*, 2012)

Propriétés chimique	Bisphénol A
Formule chimique brute	$C_{15}H_{16}O_2$
Poids moléculaire (g/mol)	228,3
N°CAS (Chemical Abstract Service)	80-05-7
Point de fusion (°C)	150-157°C
Solubilité dans l'eau (mg/l)	120-300 à 25°C à pH=7
Log $K_{ow}$	3.32-3.4
Pression de vapeur (Pa)	$5,3 \cdot 10^{-6}$ Pa à 25°C
Densité liquide	1.1 à 1.2
Constante d'ionisation (pKa)	9.73 (9.6-10.2)
Coefficient de partage (sang/plasma)	0.67-1.1

### I.5.2. Procédée de production

- Le BPA est produit à partir de phénol et d'acétone par une réaction de condensation catalysée par un alcalin au laboratoire et industriellement par un acide.

- Deux procédés de fabrication existent, le plus classique opère en phase liquide homogène, le seconde utilise une catalyse hétérogène présentant les caractéristiques suivantes :

- Les échangeurs d'ions acides qui ont des atomes de soufre bivalents sont plus souvent utilisés que les acides minéraux.

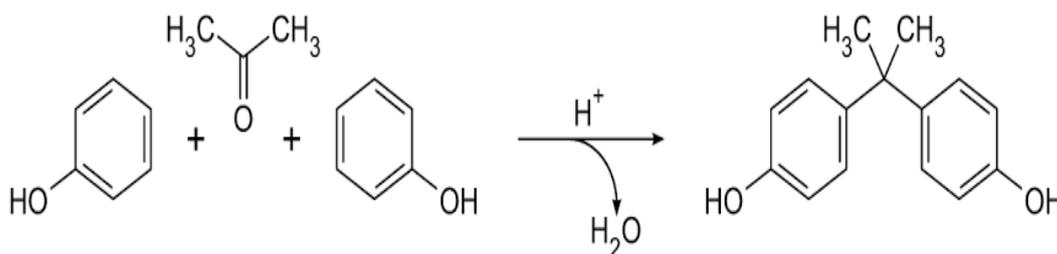
- Le phénol est utilisé en excès en tant que solvant pour éviter la formation de produits de densité élevés.

L'acétone et le phénol sont injectés dans un réacteur rempli d'échangeur cationique. La conversion du BPA a lieu à environ 75°C. Le mélange est ensuite concentré par la libération de l'eau et de l'acétone sous pression réduite. Lors du refroidissement, le BPA cristallise. Il est alors lavé avec du phénol qui est par la suite distillé sous pression réduite. Le BPA produit avec ce protocole est d'une très grande pureté. La réaction mise en œuvre est présentée dans la figure I.2.

Cette réaction de condensation génère l'isomère 4,4' présentée ci-dessus, correspondant au BPA, et l'isomère 2,4' <sup>18</sup> dans des quantités variables.

La quantité époxyde (sous forme de perles) peut contenir jusqu'à 5% de l'isomère 2,4' alors que la qualité polycarbonate (sous forme d'écailles) plus restrictive ne peut contenir plus de 0,2%.

Le 4,4 -isopropylidène diphénol est le composé communément appelé bisphénol A (BPA ou DPP), Le 2,4- isopropylidène diphénol est un isomère du BPA. Un isomère est un composé de même masse moléculaire mais dont la ramification des groupements d'atomes le constituant est différente.(J.M.Bregon., 2016)



**Fig. I.2 :** Polymérisation de bisphénol A

### I.5.3. Usage

Le BPA est plus connu des bisphénols et est utilisé dans la fabrication de matières

plastiques.

✓ **Matière premier utilisée dans la fabrication de certains plastiques (polycarbonate)**

Le BPA est principalement utilisé comme matière première pour la production de polycarbonate. Adapté au contact alimentaire, le PC est utilisé notamment dans les récipients pour aliments et boissons : vaisselle, ustensiles de cuisine, réservoirs des distributeurs d'eau, etc. son extraordinaire résistance thermique en fait un matériau adapté à un usage au four à micro -ondes.

✓ **Substance utilisée dans les revêtements**

Le deuxième emploi le plus fréquent du BPA est la fabrication des résines qui sont notamment utilisées comme couche de protection intérieur des boites de récipients destinés aux aliments , boissons et autres liquides . Les résines liquides sont mélangées à des durcisseurs et appliquées à la surface de boites de conserve, de sorte à former un film de protection synthétique. Les résines à base de BPA servent aussi à la fabrication de plombages dentaires et de teintures et sont utilisées pour revêtir les circuits imprimés des ordinateurs et d'autres équipements électroniques.

✓ **Substance utilisée comme additif**

Le BPA est par ailleurs utilisé comme additif, par exemple dans la fabrication d'encre d'imprimerie, de produits ignifuges pour le traitement de certains plastiques, notamment du PVC, afin d'en ralentir le vieillissement. Cependant, ces produits ne contiennent du BPA qu'en quantités relativement faibles (**EFSA., 2006 ;Plastics Europe 2007 ;AFD ; D.M.Goldinger et al 2015**).

#### **I.5.4. Toxicité de BPA**

Cette molécule a la capacité d'interférer avec le fonctionnement normal du système hormonal et par conséquent d'avoir des impacts délétères sur un large spectre de fonctions de l'organisme ou également sur sa descendance (**Kamrin., 2004**).

Une étude réalisée par l'équipe de recherche de Braniste sur des rats révèle que le bisphénol A peut avoir des conséquences sur la fonction intestinale, en utilisant des doses inférieures à celle définie comme dose de référence sans effet nocif observé.

Il agit sur l'épithélium intestinal, diminue la perméabilité et l'échange (eau, sels minéraux) nécessaires à l'équilibre. L'exposition périnatale au BPA pourrait bloquer le développement des défenses immunitaires intestinales à l'âge adulte, modifiant ainsi leur capacité à reconnaître ultérieurement les substances potentiellement nuisibles pour l'organisme (**Braniste et al., 2010**).

## **I.6. Interactions contenant/contenu dans l'emballage**

L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques. (**L.Kenkol ., 2004**).

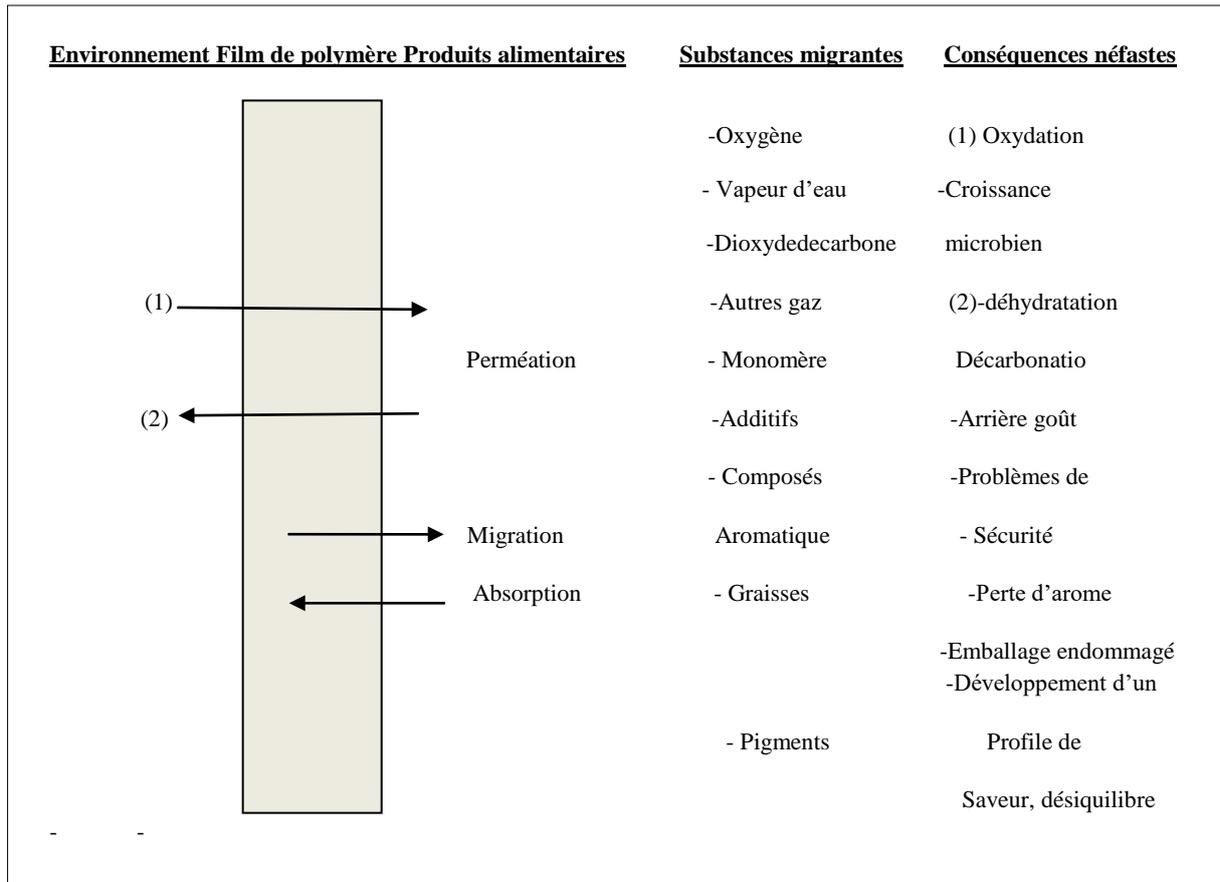
Trois types d'interactions sont possibles entre l'emballage et l'aliment (figure I.3) : la perméation, la sorption et la migration.

### **I.6.1.Perméation**

Se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'O<sub>2</sub> vers l'aliment, le CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment (**Severain et al., 2011**).

### **I.6.2. Sorption**

Est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Le processus de sorption peut induire une perte des arômes de l'aliment et entraîner une modification structurale du polymère.



**Fig. I.3.**Interactions Emballage/Produit/Environnement.

La migration des constituants de l’emballage vers le produit conditionné est un autre type d’échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire (C.Simoneau., 2008).

### **I.6.3. Migration**

Est le terme générique employé généralement pour désigner le transfert de substances chimiques d’un matériau vers un aliment (C.Simoneau., 2008).

#### **I.6.3.1. Migration globale**

La quantité maximale de substances non volatiles qui migrent dans les aliments, aussi appelée «migrat». Il s’agit d’une propriété du matériau et le seuil admis est Independent de la toxicité du migrat (P.Sauvegrain., 2014).

### **I.6.3.2. Migration spécifique**

Désigne la quantité d'une substance particulière qui migre dans les aliments, aussi désignée comme un migrant, et dont le seuil admis est en principe déterminé à partir de la toxicité connue de la substance (P.Sauvegrain., 2014).

## **I.7. Facteurs influençant la migration**

Les paramètres influençant les migrations d'additifs sont regroupés comme suit :

### **I.7.1. Nature du matériau**

Ce sont surtout les produits alimentaires liquides qui contrôlent les différentes formes de migrations. Les possibilités suivantes peuvent se présenter : La paroi entre en réaction avec le contenu : emballage métallique. La paroi se présente comme échangeur d'ions : les verres d'emballage. La paroi absorbe les liquides qui augmentent ainsi la migration des constituants : plastique, papier.

**I.7.2. Temps** : plus la durée de contact est élevée plus la migration aura lieu.

**I.7.3. Température** : T° élevé : mouvement rotatoire (additifs) : passe dans l'aliment.

**I.7.4. Nature des aliments** : acidité : le produit peut oxyder l'emballage (métaux)

## **I.8. Effets de la migration**

Le transfert d'additifs de la matière plastique vers le contenu (aliment ou boisson) pourrait entraîner :

- De la modification organoleptique de l'aliment
- Perte de vitamines, perte des conservateurs alimentaires pouvant entraîner des contaminations bactériologiques surtout si l'emballage n'est pas assez perméable et étanche.
- Des cancers divers dans le cas des phtalates.

## **I.9. Réglementation, évaluation des risques et contrôles**

En cas d'incident toxicologique, la responsabilité est toujours attribuée à celui qui a produit et emballé l'aliment. C'est pourquoi les industriels de l'agroalimentaire demandent de plus en plus souvent à leurs fournisseurs de plastiques de certifier que ces matériaux sont conformes à la réglementation européenne. De tels certificats ne constituent toutefois pas une garantie totale, car:

- La réglementation définit très bien les phénomènes de migration, mais pas les autres

interactions;

- Le fabricant de plastiques ne peut garantir que la matière première qu'il fournit;
- Le fabricant de plastiques effectue des tests sur des simulateurs d'aliments et dans des conditions standard de température et de durée de contact (tableau I.2), qui ne recouvrent pas l'ensemble des conditions réelles d'utilisation.
- La migration spécifique d'un constituant donné, qui doit être telle que le consommateur n'ingère pas des quantités supérieures à la dose journalière tolérable;
- La migration globale est de 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau ou de 60 mg/kg d'aliment ; au-delà, l'altération de l'aliment est jugée inacceptable, même en l'absence d'effet toxicologique ou organoleptique (M.ALLAIN., 1993)

**Tableau I.2 :** Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé (M .Bangemann., 1997).

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

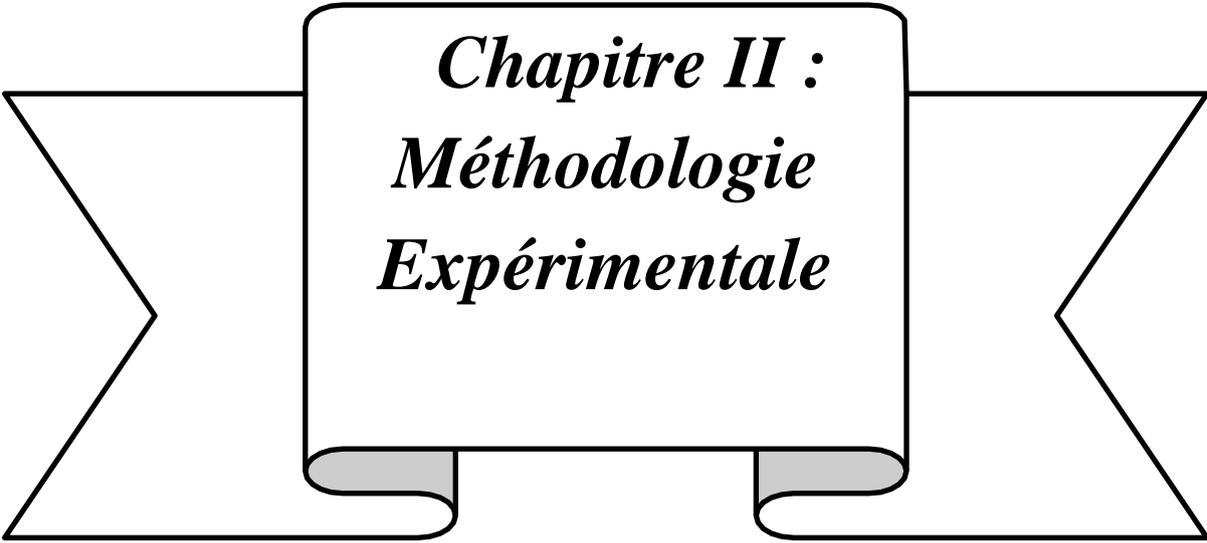
### **I.10. Approches pour diminuer la migration des additifs**

De multiples travaux ont été consacrés à l'étude de migration mais peu ont traité des méthodes de la réduire. Les principales méthodes qui ont été proposées afin de diminuer la migration des plastifiants sont (M.Bangemann., 1997) :

#### 1. La modification de surface

- a) Réticulation de surface ;

- b) Modification de l'hydrophilie/lipophilie de la surface ;
  - c) Revêtement de la surface ;
  - d) Extraction à partir de la surface.
2. L'utilisation de plastifiants polymériques permanents,
  3. L'utilisation d'autre plastifiant,
  4. L'utilisation d'autre polymère.



*Chapitre II :  
Méthodologie  
Expérimentale*

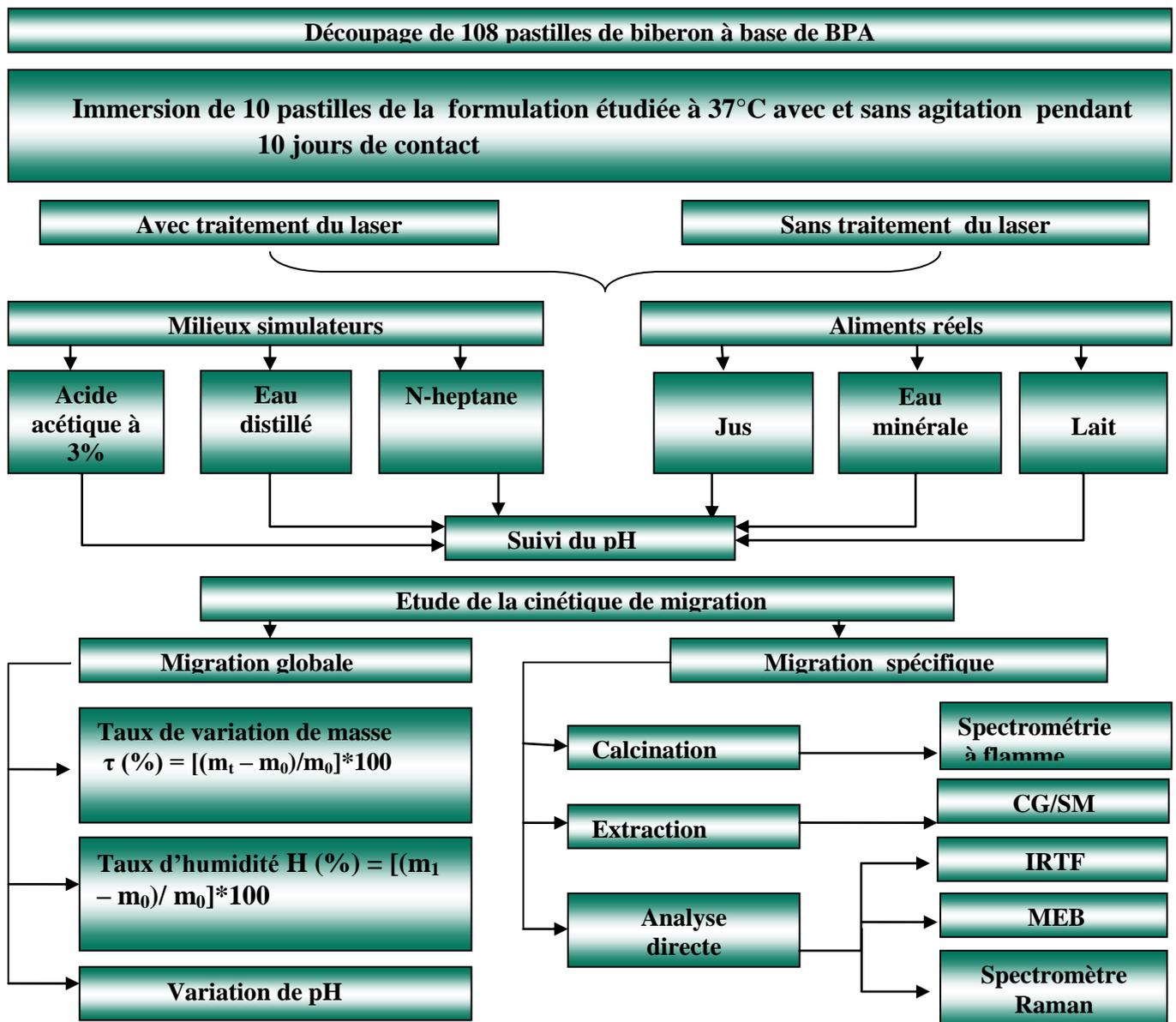
## Objectif

Les objectifs de notre travail consistent à identifier la nature de matériau utilisé ; identifier et quantifier les substances migrantes, tester le procédé de traitement par laser afin de réduire la contamination des aliments par les biberons à base de bisphénol a (PBA).

## Durée et lieu de travail

Notre travail expérimental a été réalisé au sein des laboratoires de technologie alimentaire, de biotechnologie, d'écologie végétale et de physiologie végétale de la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie ainsi au laboratoire de recherche de génie physique de département de physique de la faculté des Sciences de la Matière, de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret sur une période allant de 18/02/2018 jusqu'à 31/05/2018.

Ce travail est résumé dans l'organigramme suivant :



### II.1. Produits utilisés

A titre d'une étude comparative entre les aliments à savoir, le lait de marque Biomil, l'eau minérale et le jus d'orange de Rami et leurs milieux simulateurs (eau distillée, n heptane et acide acétique à 3%) a été réalisée. Les formules chimiques des milieux simulateurs utilisés sont regroupées dans le tableau I.1.

**Tableau II .1 : Formules des milieux simulateurs utilisés**

Milieux simulateurs	Formules	Aspects
Eau	H <sub>2</sub> O	Liquide
n-heptane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Liquide transparent
Acide acétique à 3%	CH <sub>3</sub> COOH	Liquide transparent

### II.2. Matériels et appareillages utilisés

Nous exposons l'appareillage adopté ainsi que le matériel utilisé, permettant d'exploiter les propriétés remarquables de l'approche étudiée dans le processus de réduction du phénomène migratoire, qui sont regroupés dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 : Matériels et appareillages utilisés**

Matériels	Appareils
Balance analytique (KERN)	Laser
Four à moufle (Memmert)	CG /SM
Rota-vapeur (Heidolph)	IRTF
Soxhlet (behr)	RAMAN
pH mètre (LEYBOLD-HERAEUS)	MEB
	Spectrométrie à flamme

### II.3. Dispositif expérimental de traitement au laser

Le dispositif expérimental de traitement au laser est de marque (Leybold Didactic 471830) de type : Néons argon représenté sur la figure II.1. La source de rayonnement se fait grâce au champ électrique E dû à la différence de potentiel entre les spires de la bobine et au champ magnétique dû à la variation alternative du courant de la bobine.

Dans notre étude, nous avons suivi un seul paramètre qui est le temps d'exposition, la distance et la puissance étant fixées, respectivement à 17cm de la source et 1 mW.



**Fig. II 1.**Dispositif expérimental (Laser). (Benabdallah .K *al.*, 2016)

D'importantes étapes ont été suivies pour le bon déroulement du système :

- Placer l'échantillon sur le support à une distance de 17cm,
- Allumer la lampe UV, Après traitement:
- Eteindre la lampe UV,
- Retourner l'échantillon et suivre les mêmes étapes décrites.

A noter que les pastilles de BPA ont été traitées des deux côtés pendant une durée de 30mn pour chaque côté, vu que les deux faces sont mises en contact avec le milieu simulateur.

### **II.3. Mode opératoire des essais de migration**

Les tests de migration sont réalisés selon la littérature et les recommandations des directives 93/8/CEE et 97/48/CE (CEE, 1991 ; CEE, 1997) qui fixent les conditions d'essai, à savoir liquides simulateurs, températures et durées de contact.

Les essais de migration s'effectuent sur une durée de 10 jours avec et sans agitation à une température de 37°C. La cellule de migration (figure II. 2) est constituée d'un flacon en verre de capacité de 100 ml à fermeture hermétique, dans lequel dix pastilles de BPA de la même formulation, séparées les unes des autres par des bagues en verre et insérées dans une tige en acier inoxydable, sont immergées dans 100 ml de liquide simulateur d'aliment.

Les échantillons sont prélevés toutes les 24 heures (un disque de BPA pour 10 ml de milieu simulateur) s'effectue quotidiennement. Il est à noter qu'après chaque prélèvement les pastilles sont essuyées avec du papier absorbant puis pesées à l'aide d'une balance analytiques de précision 0,0001g a été utilisée, ce qui permet de suivre les variations de masse des pastilles en fonction du temps de contact, et donc de quantifier le taux de migration globale.

L'installation expérimentale des essais de migration est illustrée dans la figure II.3.

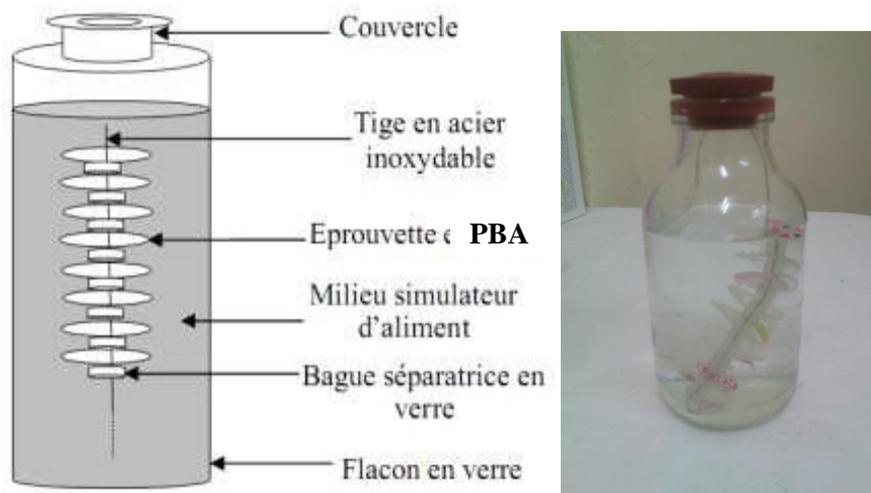


Fig. II. 2 : Schéma représentatif de la cellule de migration



Fig. II.3 : Installation expérimentale des essais de migration.

### II.3.1. Evolution du pH

Le pH du milieu simulateur a été suivi afin de suivre son évolution lors des essais de contact des pastilles de BPA avec les six milieux en fonction du temps.

### II.3.2. Variation du taux d'humidité

La variation du taux d'humidité [H(%)] est une caractéristique qui informe sur le comportement de la pastille vis-à-vis du milieu simulateur liquide. Ce rapport est donné par la relation :

$$H (\%) = [(m_1 - m_0) / m_0] * 100 \dots\dots\dots (I.1) \text{ où}$$

$m_t$  : masse de pastille prélevée au temps  $t$  après essuyage.

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

### II.3.3. Variation de masse

Pour l'identification de la nature du phénomène se produisant lors du contact des éprouvettes de BPA avec les milieux simulateurs d'aliments, l'évolution du taux de variation de masse [ $\tau$  (%)] en fonction du temps de contact en jours a été suivie avec :

$$\tau(\%) = [(m_t - m_0)/m_0] * 100 \dots \dots \dots (I.2) \text{ où}$$

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

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

## II.4. Appareillages et méthodes d'analyse du phénomène de migration

### II.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**) a été appliquée aux pastilles plastiques (souples et résine de base), aux additifs et aux milieux liquides simulateurs. Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Le spectromètre utilisé est de marque **Nicolet 6700 FT-IR (produit de laser class 1)** relié à un ordinateur doté d'un logiciel GRAMS par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Résolution :  $4 \text{ cm}^{-1}$
- Nombre de scans : 16.
- Domaine de fréquence :  $(4000 - 650) \text{ cm}^{-1}$

Les échantillons prélevés durant les essais de migration ont été analysés directement par la technique de l'ATR

### II.4.2. Spectrophotomètre à flamme

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser des éléments métalliques. L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental. Cette méthode est qualitative et relative, elle nécessite alors l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Le spectrophotomètre à flamme de type JENWAY – PFP7Flamme (figure II.4) a été utilisé dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons.



**Fig. II.4:** le Spectrophotomètre à flamme

#### ✓ Mode opératoire

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante (**R.M-Silverstain *al.*, 1998**)

- Peser une prise d'essai de 0.2 g de la pastille dans un creuset en porcelaine.
- Introduire le creuset dans un four à moufle à 900°C pendant deux heures jusqu'à l'obtention d'une cendre blanche.
- Attaquer le résidu (cendre) avec un mélange de 0.75ml d'acide sulfurique et 0.25ml d'acide nitrique supra pur.
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 10 ml avec le même solvant (**M.O.Boussoum., 2012**).
- La lecture de la teneur des différents éléments se fait en absorbance. La concentration est obtenue après avoir établi une courbe d'étalonnage.

#### **II.4. 3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse**

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier et de quantifier le plastifiant et le stabilisant ayant migré lors des essais. Pour se faire on s'est basés sur les conditions opératoires optimales déterminées par M.O. BOUSSOUM (**M.O.Boussoum *al.*, 2017**) pour l'analyse du plastifiant à savoir : le type d'injection à adopter, le choix de l'étalon ainsi que la détermination du solvant d'extraction.

#### ✓ Matériels utilisés

Le chromatographe et de spectromètre de masse utilisés sont de marque Perkin Elmer. La

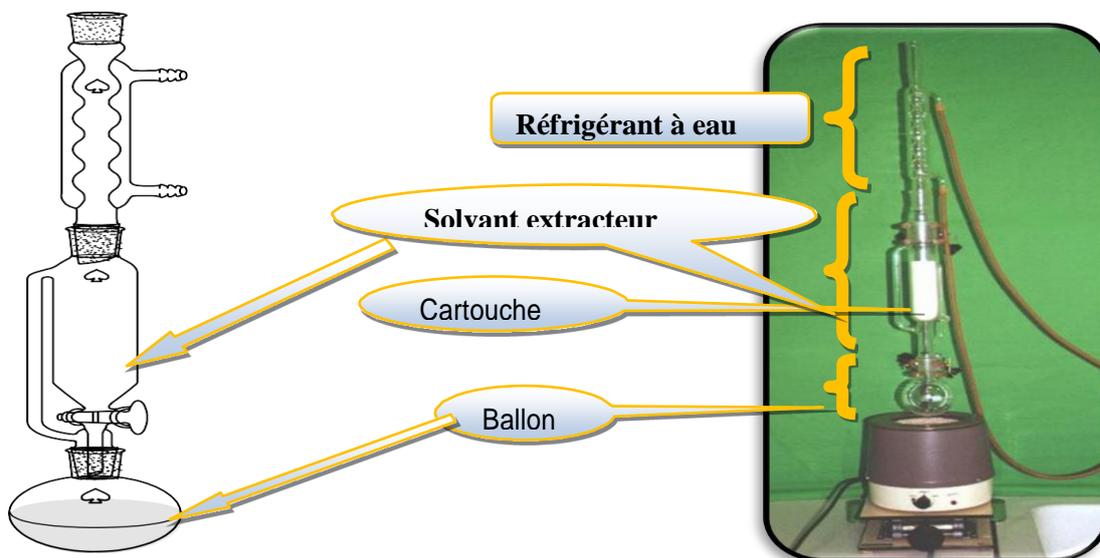
colonne de séparation est une colonne capillaire, apolaire DB5 de longueur de 30 m et de diamètre de 0,25mm. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

✓ **Mode opératoire**

Pour la détermination quantitative des esters méthyliques contenus dans la formulation étudiée, il a été nécessaire de les extraire de la pastille de BPA. Pour cela, nous avons procédé à une extraction solide liquide en utilisant un Soxhlet, Le dispositif d'extraction est représenté sur la figure II.5. On distingue trois parties dans le montage :

- Le ballon qui contient le solvant (la quantité de solvant est  $\frac{3}{4}$  du volume du ballon).
- L'extracteur de soxhlet : assure le meilleur contact possible entre le solvant et le solide placé dans la cartouche.
- Un réfrigérant à eau.

Le solide (0,2 g de la pastille) à extraire est placé dans la cartouche d'extraction. Le solvant (chloroforme), contenu dans un ballon, est porté à ébullition par un chauffe- ballon, ce qui le transfère dans la partie supérieure. Là, il est condensé grâce à un réfrigérant situé en haut de l'installation et s'accumule autour et à l'intérieur de la cartouche. Lorsque le solvant atteint le niveau supérieur du siphon, le mélange est renvoyé dans le ballon par différence de pression, où il est à nouveau évaporé. Plusieurs cycles d'extraction sont ainsi effectués, la durée d'extraction est fixée à 6 heures.



**Fig. II.5.** Schéma d'un appareil de SOXHLET. Chadouli .M *al.* , 2017

#### II.4.4.Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman (figure II.5) est une méthode d'analyse non destructive basée sur l'observation des photons diffusés inélastiquement par un matériau suite à l'interaction entre ce dernier et les photons incidents.



**Fig. II. 6:** Spectroscopie Raman

L'analyse d'un spectre Raman nous fournit plusieurs informations sur le matériau étudié, en particulier :

- sa composition chimique à travers la position des raies;
- sa structure cristalline à travers la largeur à mi-hauteur des pics;
- l'état de contrainte à travers le déplacement des pics;
- la concentration des molécules à travers l'intensité d'un pic.

Le spectromètre RAMAN utilisé est de marque HORIBA, modèle XPLORA relié à un ordinateur avec lequel les différents traitements informatiques ont été réalisés. Les conditions opératoires sont :

- Source d'extinction monochromatique
- Puissance de sortie réglable entre 20 mW et 400mW
- Source d'excitation monochromatique : laser en Argon ( $Ar^+$ ) émettant à 532nm

Les pastilles de plastique une fois découpées en cercle et après avoir subir les essais de migration, sont analysées directement.

Les taux de migration spécifique des additifs  $\delta$  (%) sont déterminés à partir du rapport des aires A et A' des bandes obtenues respectivement à  $t_0 = 0$  (avant les essais) et après un

temps de séjour  $t_i$  de l'éprouvette dans le milieu simulateur, le calcul des taux de migration spécifique  $\delta$  (%) fait appel à l'équation :  $\delta(\%) = 100 - (A_{pic}/A'_{témoin} * 100)$

#### II.4.5. Microscopie à balayage électronique

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat.

Les échantillons de BPA ont été analysés après métallisation par un microscope électronique à balayage de marque PHILIPS de type XL ESEM en mettant une quantité d'argent dans un creuset en tantale (Ta) et évaporer l'Ag par chauffage électrique sous vide ( $P=10^{-5}$  mbar). L'Ag évaporé se dépose sur l'échantillon placé au-dessus. L'évaporateur utilisé est de marque UNIVEX300 LEYBOLD



*Chapitre III :  
Résultats et  
Discussions*

L'importance de l'étude de tous les acteurs susceptibles d'agir sur le processus migratoire dans le cas des polymères au contact de milieux liquides a souvent été signalée. Cependant, l'interaction emballage-aliment étant une opération de transfert de matière, il est souhaitable de pouvoir estimer l'ampleur, tout au moins relative, des résistances qui peuvent contrôler les vitesses des transferts. Ceci nécessite la connaissance, dans la matrice du polymère, des profils de concentration réels des composés échangés, et leur évolution avec le temps (M.O.Boussoum., 2012).

Dans le présent chapitre, les interactions entre les pastilles de biberons, les aliments et leurs milieux simulateurs ainsi l'application d'une méthode de réduction de la migration par laser sont étudiés et ce en basant sur :

- ✓ L'évolution du pH des milieux aqueux en fonction du temps de contact
- ✓ Etude de la cinétique de migration par la détermination du taux de variation de masse et du taux d'humidité.
- ✓ Une étude basée sur différentes méthodes d'analyse, à savoir, l'IRTF, spectrophotomètre à flamme, la CG/SM, le MEB et le Raman.

### III.1. Etude de la migration globale

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

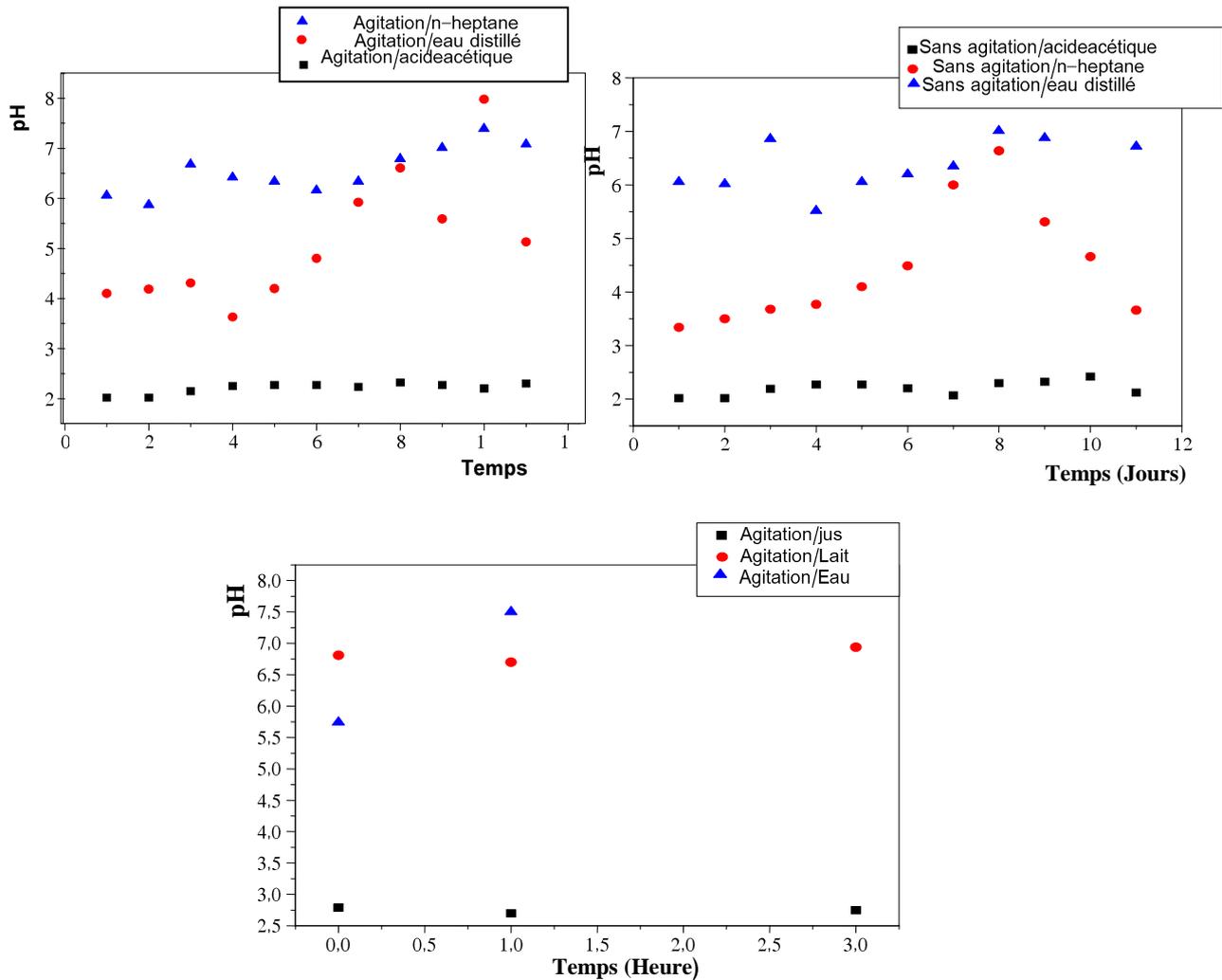
#### III.1.1.Variation du pH

Le pH est un facteur très important à prendre en compte dans le mécanisme de migration. Il agit à la fois sur la spécification du contenu en solution, et sur le comportement chimique du contenant ainsi par voie de conséquence sur le mécanisme de pénétration (Chadouli et al., 2017).

L'objectif de cette étude est de pouvoir suivre l'évolution du pH des aliments (jus, lait, eau) et leurs milieux simulateurs (acide acétique à 3%, n-heptane, eau distillée) en fonctions du temps de contact lors des essais de migration. Une variation de ce dernier pourrait être liée au fait qu'ils y aient interactions entre les pastilles de biberons et les milieux liquides.

##### III .1.1.1. Influence de la nature du milieu

La figure III. 1 illustre l'influence des milieux sur l'évolution du pH en fonction du temps de contact.



**Fig. III. 1 :** Variation du pH en fonction du temps de contact.

Les résultats illustrés par la figure III.1 montrent que le pH de l'acide acétique à 3% a augmenté au cours du temps par rapport au pH initial, cette variation pourrait être liée au fait qu'il y ait interactions entre les biberons/milieu liquide et au transfert éventuel de certains composés des pastilles vers le milieu. Par contre, dans le cas de n-heptane et l'eau distillée, nous constatons que le pH entraîne une augmentation progressive au bout des quatre premiers jours de contact, et au-delà de cinquième jours, une diminution de ce paramètre a eu lieu. Ceci peut être expliqué par la capacité d'absorption de n-heptane sur la surface des pastilles. Quand le pH diminue, l'effet de relargage des additifs augmente donc sont étroitement associés aux ions hydroniums (M.Chadouli., 2017).

Les résultats montrent que les allures des courbes des pastilles ayant subi une agitation sont légèrement supérieures par rapport à ceux des pastilles qui ne sont pas agitées. De plus, les résultats montrent que les allures des courbes des pastilles ayant subi le traitement sont

légèrement inférieurs par rapport à ceux des pastilles non traitée par le laser dans les trois milieux simulateurs, cela signifie que le traitement a un effet sur la variation du pH

### III.1.1.2. Influence de l'agitation

La figure III.2 présente l'influence de l'agitation sur le pH des milieux en fonction de temps.

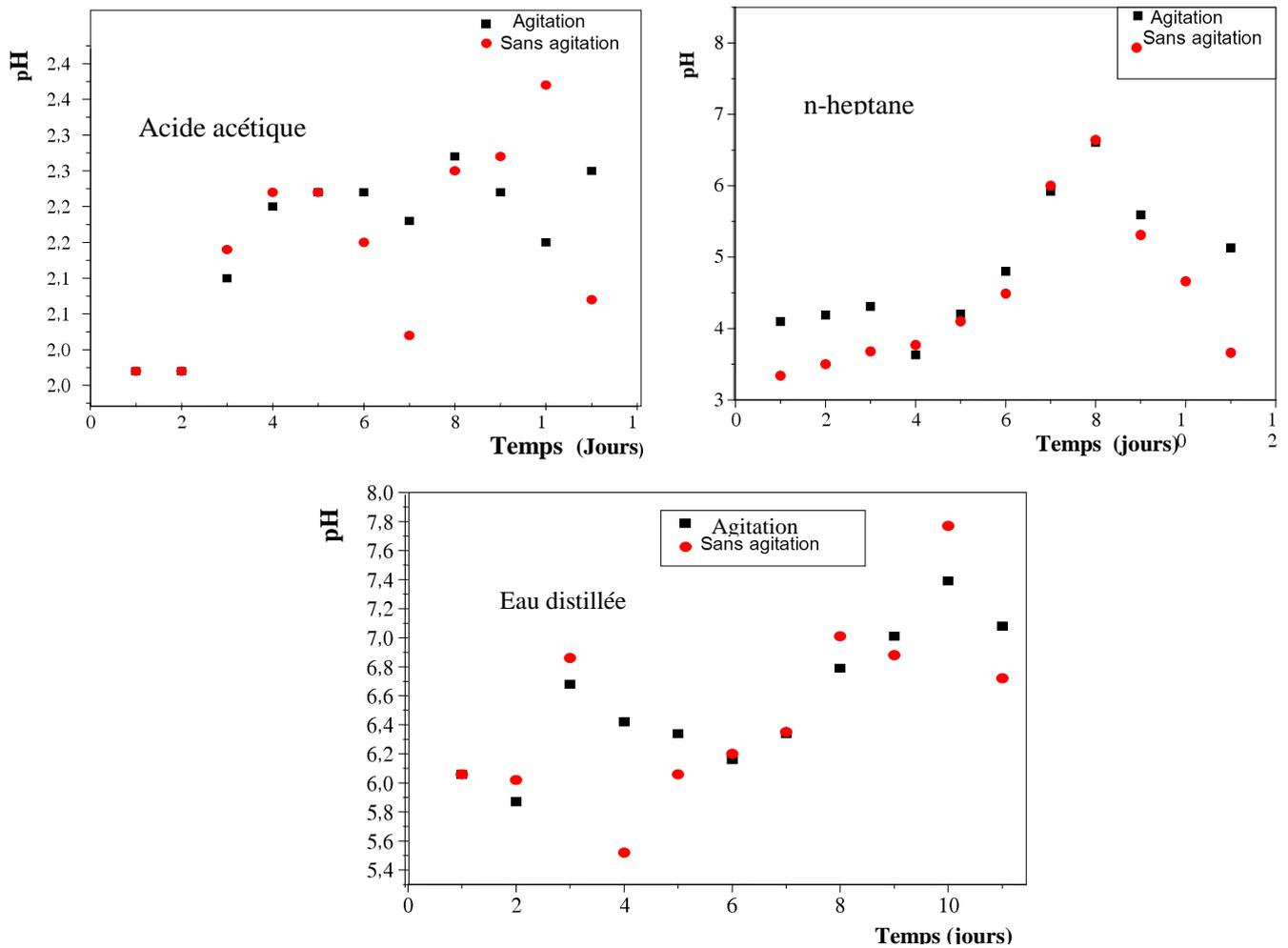


Fig.III.2: Evolution pH en fonction de temps

### III.1.1.3. Influence du traitement par Laser

La figure III.3 présente l'influence du traitement au laser sur le pH des milieux en fonction de temps.

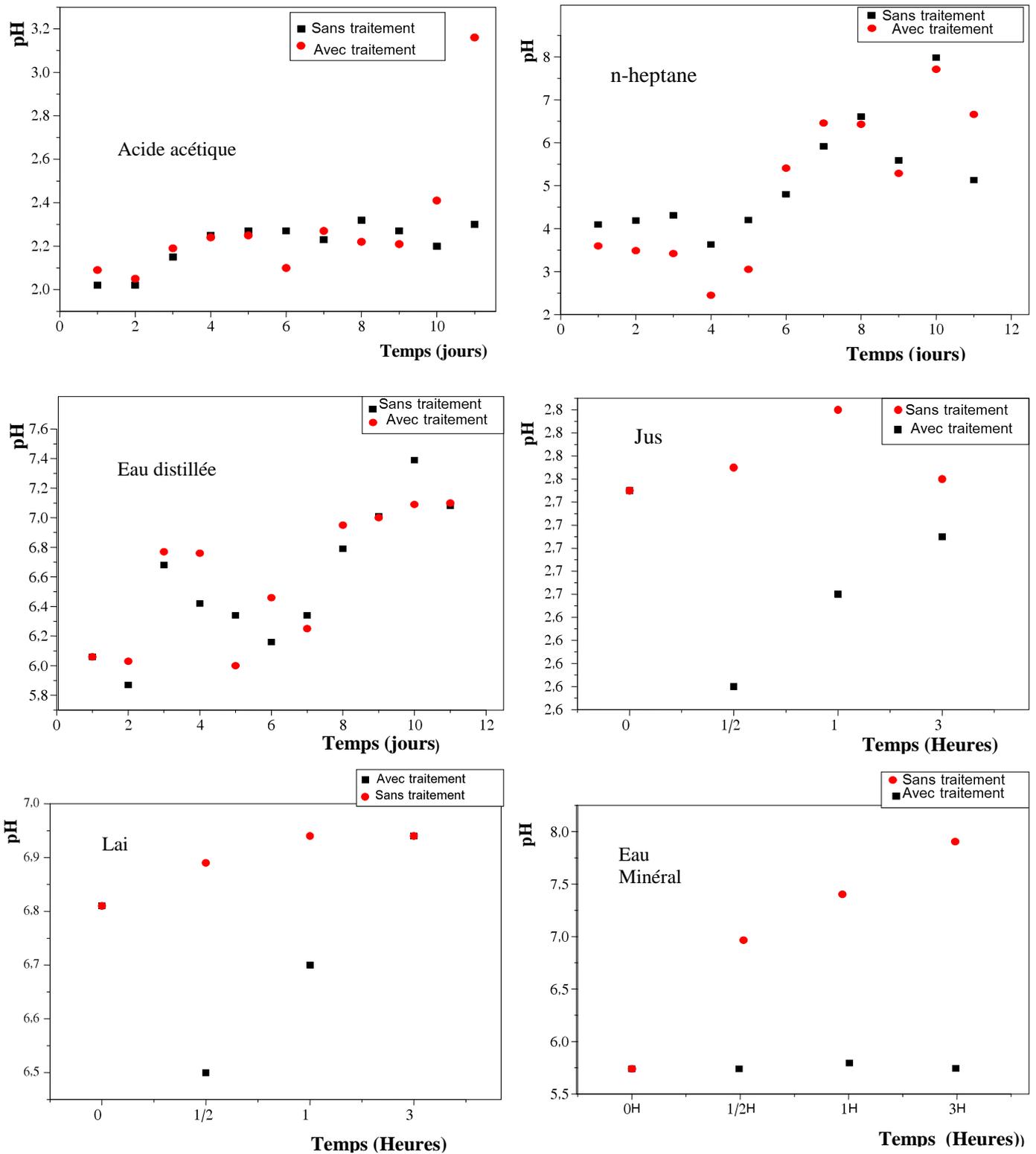


Fig.III.3 : Evolution pH en fonction de temps

### III.1.2.Variation du taux d'humidité

La variation du taux d'humidité (H(%)) est une caractéristique qui informe sur le comportement des pastilles vis-à-vis du milieu simulateur liquide et des aliments.

#### III.1.2.1.Influence de la nature du milieu

L'influence de la nature du milieu a été étudiée en comparant les taux d'humidité des pastilles de BPA.

La Figure III .4 : influence de la nature du milieu sur l'évolution du taux d'humidité en fonction du temps de contact. Ainsi, étant donné les caractéristiques du milieu simulateur aqueux, la pénétration du liquide dans la pastille est favorisée et l'emporte sur la migration des additifs vers le milieu. Par ailleurs, un plastifiant rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la Tg du matériau en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-diluant (K.Benabdallah et al., 2016).

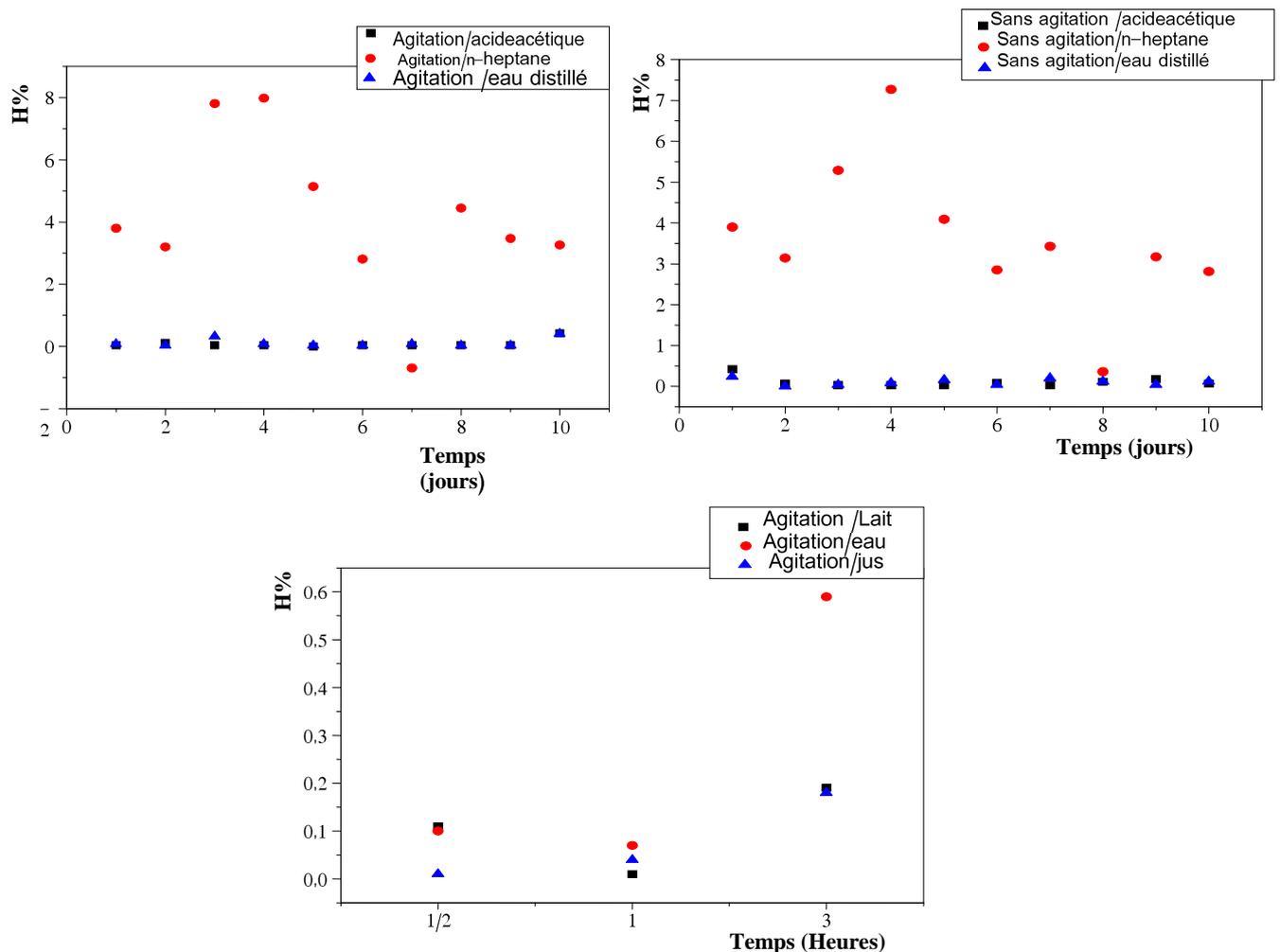


Fig.III.4 : Variation du taux d'humidité en fonction du temps.

Du 1<sup>er</sup> au 6<sup>ème</sup> jour l'allure des courbes est croissante, ce qui indique qu'il y a eu une pénétration du liquide dans les pastilles de BPA, Au-delà de 6eme jour l'allure est décroissante, ce qui indique qu'il y a eu une migration ; ce phénomène est provoqué par les interactions intermoléculaires dues à la saturation des pores.

Ce phénomène est facilité par la polarité, la faible masse et la faible viscosité de milieu simulateur. Ainsi, étant donné les caractéristiques du milieu simulateur aqueux, la pénétration du liquide dans la pastille est favorisée et l'emporte sur la migration des additifs vers le milieu simulateur. Par ailleurs, un plastifiant rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la Tg du matériau en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-diluant (K.Benabdallah et al.,2016).

### III.1.2.2.Influence de l'agitation

La figure III.5 : Illustre l'influence de l'agitation sur l'évolution du taux d'humidité en fonction du temps de contact

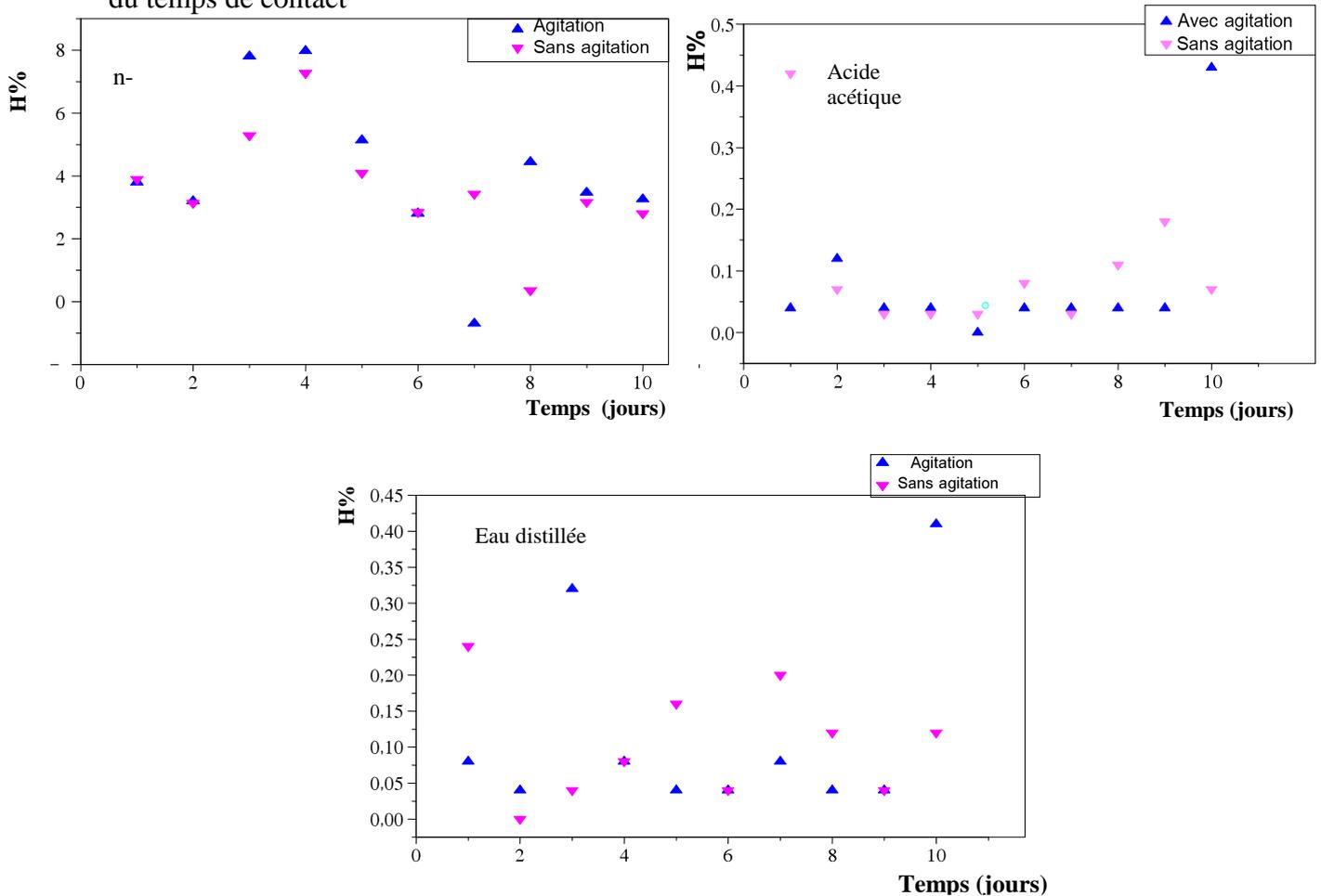


Fig.III.5 : variation de taux d'humidité en fonction d'humidité

On remarque que l'allure de toutes ces courbes est croissante dès les cinq premiers jours de contact, 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 la formulation n'est pas assez important durant les 5 premiers jours de contact, cependant au-delà de cette période, cet écart devient plus notable. Elles présentent une allure décroissante, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le contenu.

Les résultats obtenus montrent nettement que l'agitation influe sur la variation de masse, d'humidité et du pH dans les aliments et leurs 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 BPA.

### **III.1.2.3. Influence du traitement par laser**

La figure III.5 : présente l'influence de la méthode du traitement au laser sur le taux d'humidité des pastilles en fonction de temps.

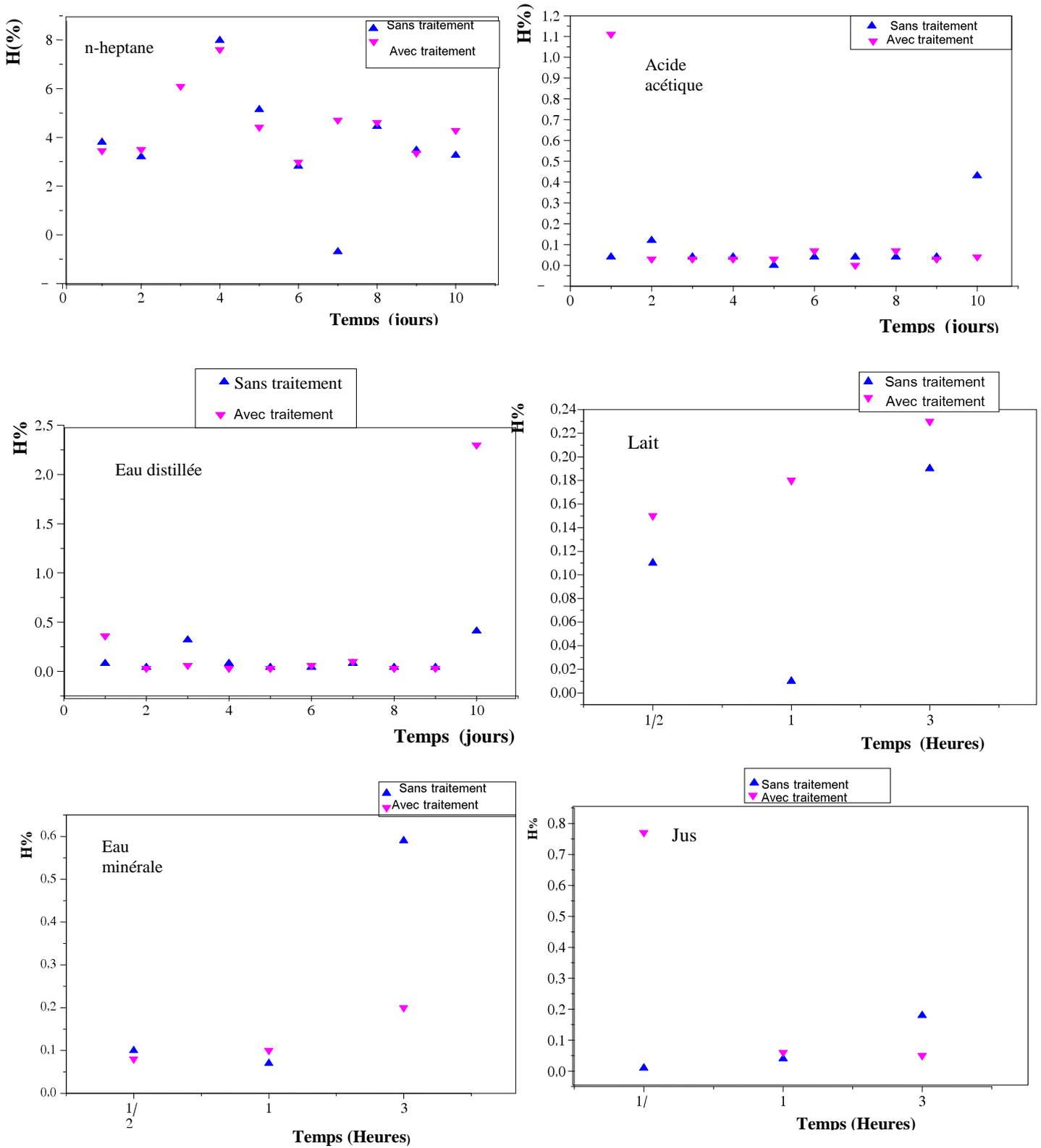


Fig.III.6 : taux d’humidité en fonction du temps

Les courbes des pastilles ayant subi le traitement sont légèrement inférieurs par rapport à ceux des pastilles non traitée par le laser dans les trois milieux et cela signifie que le traitement a un

effet sur la diminution de taux d'humidité.

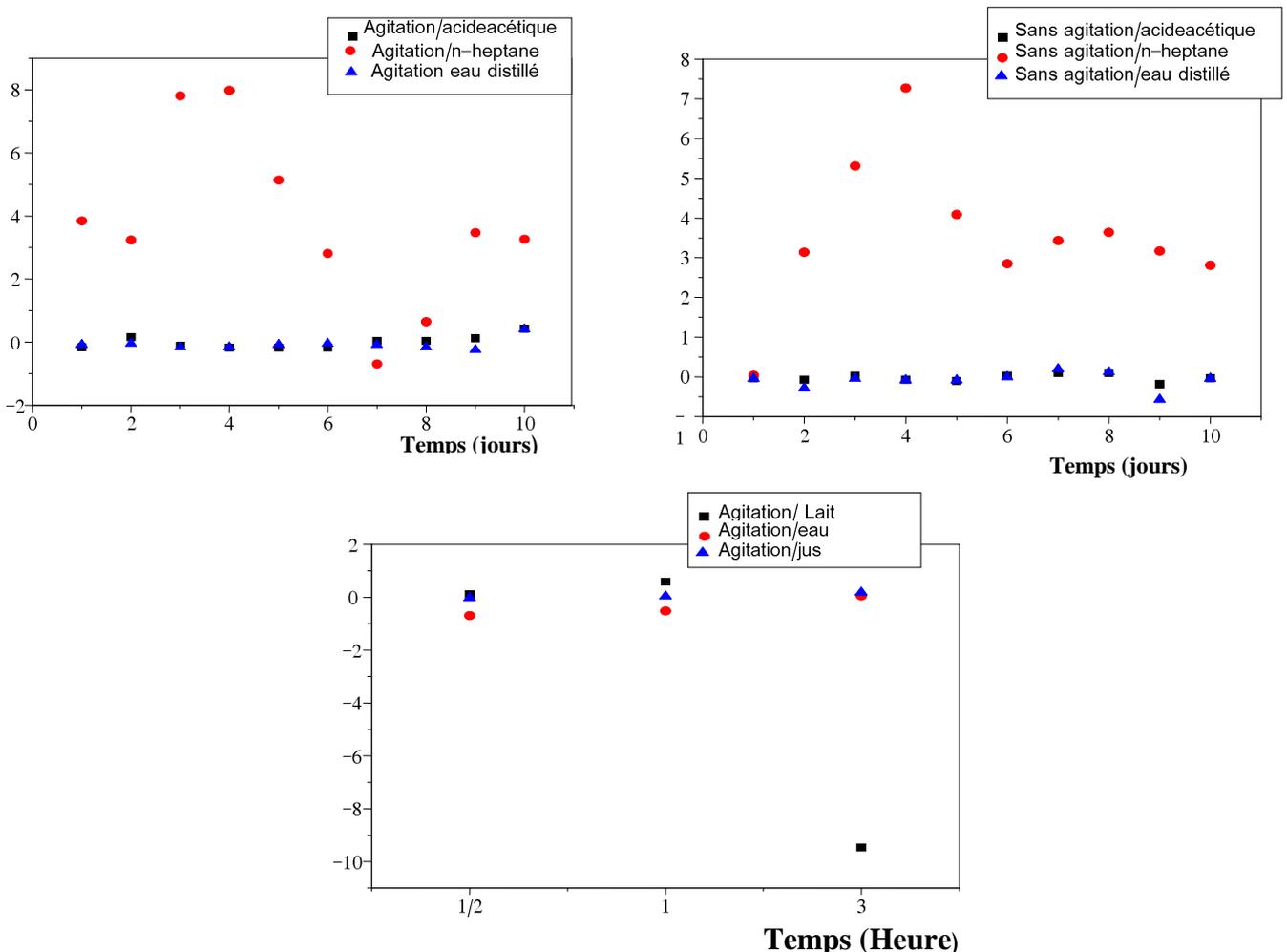
### III.1.3. Variation de perte de masse

L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans l'identification de la nature du phénomène qui se produit entre les différents milieux simulateurs et les aliments les pastilles de BPA étudiées.

#### III.1.3.1. Influence de la nature du milieu

L'influence de la nature du milieu simulateur a été étudiée en comparant les taux de perte de masse pastilles de BPA.

Figure III .7: influence de l'agitation et de la nature du milieu simulateur sur l'évolution du taux de perte de masse en fonction du temps de contact.



**Fig.III.7 :** Variation de taux de perte de masse

En observant cette figure, on peut noter que le taux de perte de masse, peut remarquable ou augmente légèrement pour l'acide acétique et l'eau distillée au début des premiers jours des essais de migration avec agitation et sans agitation (c'est presque stable ou négligeable),

Dans le cas du n- heptane une croissance du premier jour jusqu'au quatrième jour est observée, ce qui reflète le gonflement des éprouvettes et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit, suivi par une diminution.

**Baner et Bieber (A.Baner ;W.Bieber., 1992)** ont montré que la quantité de substance migrante dans le cas d'un simulant alternatif des corps gras est plus importante que celle retenue pour un aliment, cette grande migration est due essentiellement à la solubilité de l'additif dans le simulant gras. Ils ont constaté que l'éthanol et le mélange éthanol /eau sont de très bons simulants alternatifs des corps gras pour différents plastiques.

**Till(D.E.Till.,1982)** approuve l'éthanol à 50% comme un meilleur simulant des corps gras au contact du PVC plastifié.

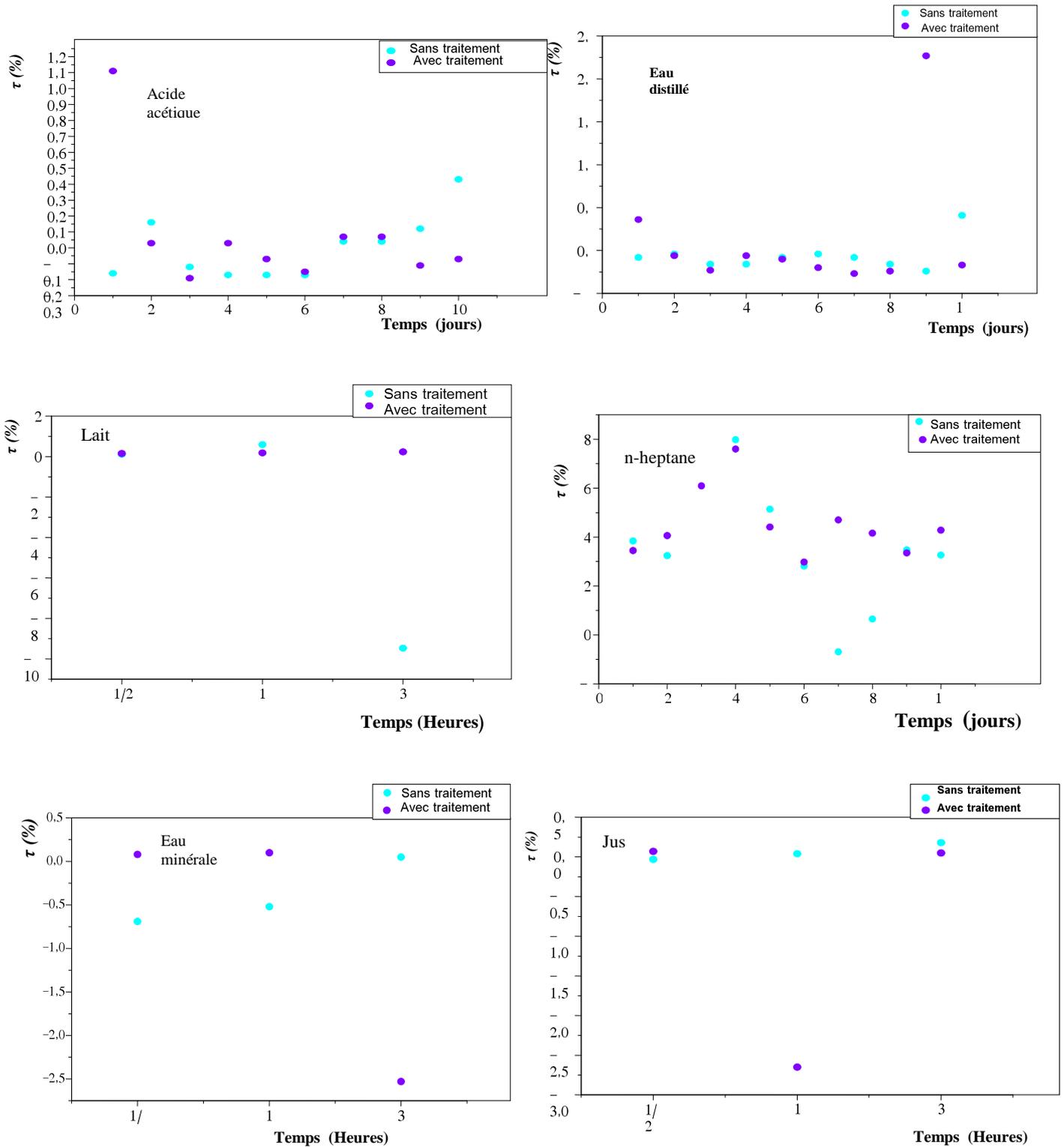
Peterson et Togeskov (**J.H.Peterson;P. Togeskov., 2004**) ont utilisé l'éthanol et l'isooctane comme simulants alternatifs des corps gras pour des essais au contact du PVC plastifié avec le DEHA. La migration du plastifiant trouvée, dépasse de loin les 10 mg/dm<sup>2</sup>, limite de migration globale. Après 10 jours dans l'éthanol à 40°C et 2 jours dans l'isooctane à 20°C, les taux obtenus sont respectivement 5 et 3 fois plus grands que la limite autorisée.

Galotto et Guarda (**M.J.Galotto, A. Guarda., 2004**) ont comparé la migration globale du PVC dans l'éthanol à 95% et l'huile d'olive. Les essais de migration ont été réalisés à 40°C pendant 10 jours suivis d'un chauffage aux micro-ondes pendant quelques minutes. Ils ont constaté que la migration globale dans l'huile d'olive est beaucoup plus importante que celle dans l'éthanol à 95%.

### **III.1.3.2.Influence du traitement par Laser**

Nous avons choisi de travailler à un temps d'exposition de 30min pour une puissance de 60 W.

La figure III.8 : présente l'influence de la méthode du traitement au laser sur le taux de perte masse des pastilles en fonction de temps.



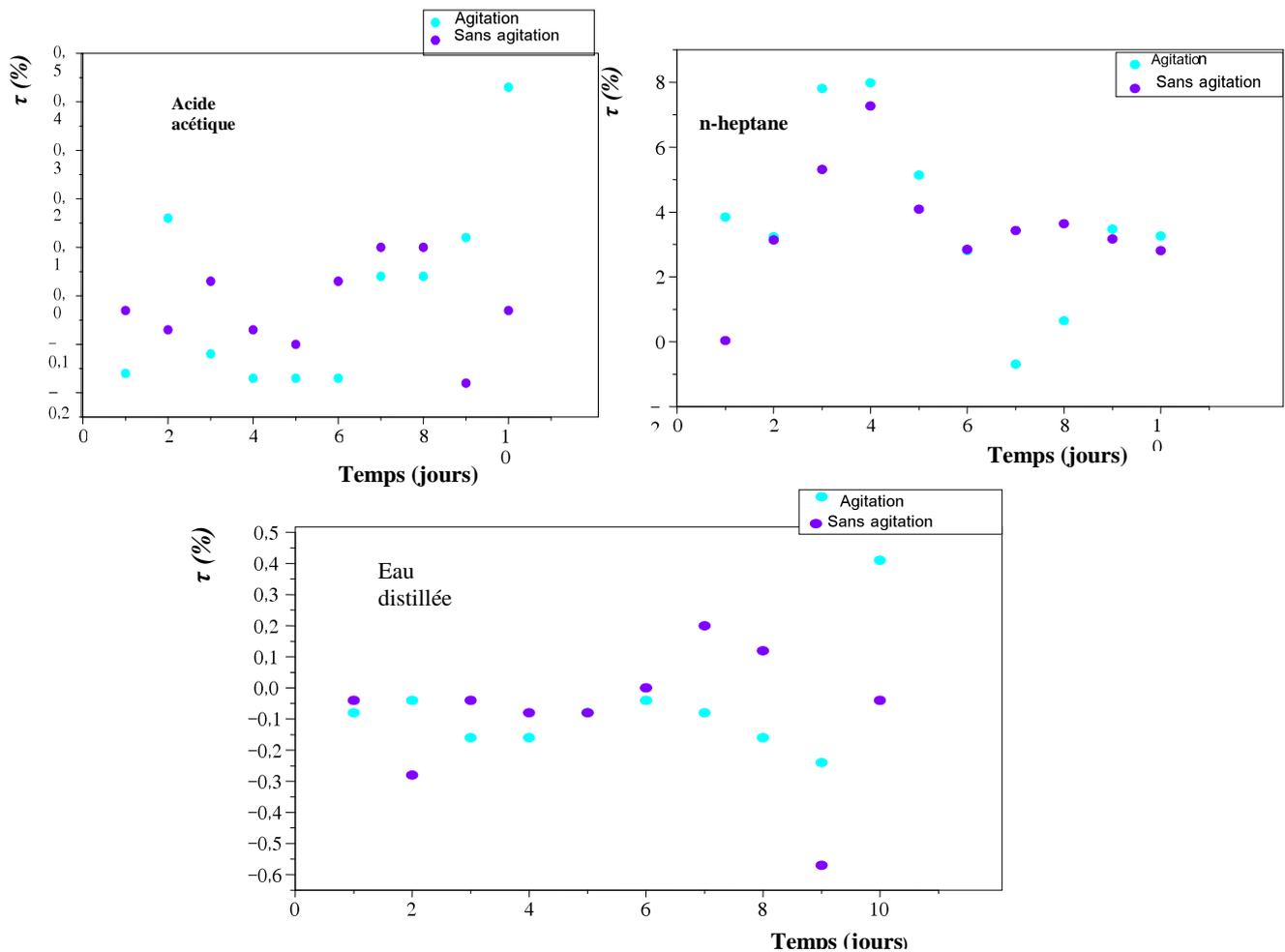
**Fig.III.8 :** Variation des taux de perte de masse en fonction du temps

Les résultats obtenus montrent nettement que le traitement par laser influe sur la variation de masse dans les trois milieux simulateurs considérés. En effet, le traitement surfacique visant à détruire principalement les liaisons reliant les chaînes moléculaires de BPA, augmentant ainsi

la cohésion entre les chaînes, diminuant ainsi le volume libre et créent un réseau tridimensionnel qui fera office de barrière au phénomène de transfert. Cette barrière sera défavorable à la diffusion et entrainera donc une diminution de la migration.

### III.1.3.3. Influence de l'agitation

La figure III.9: Illustre l'influence l'agitation sur l'évolution du taux de perte de masse en fonction du temps de contact.



**Fig.III.9** : Variation de taux de perte de masse en fonction.

En observant les courbes des figures III.7, III.8 et III.9 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 la formulation n'est pas assez important durant les 5 premiers jours de contact, cependant au-delà de cette période, cet écart devient plus notable. Elles

présentent une allure décroissante, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le contenu.

Les résultats obtenus montrent nettement que l'agitation influe sur la variation de masse, d'humidité et du pH dans les aliments et leurs 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 BPA.

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

#### III.1.4. Estimation de la migration globale

Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation des migrations globales a été effectuée. Les résultats sont présentés dans le tableau III.1

**Tableau III.1 :** Valeurs de la migration globales (aliments et milieux simulateurs)

Teneurs (mg/dm <sup>2</sup> )	Sans traitement					
	Milieux simulateurs			Aliments		
	Eau distillée	Acide acétique	n-heptane	Eau minérale	Jus	Lait
	0,016	0,0013	0,0987	-0,038	0,065	-0,292
Teneurs (mg/dm <sup>2</sup> )	Avec traitement					
	Milieux simulateurs			Aliments		
	Eau distillée	Acide acétique	n-heptane	Eau minérale	Jus	Lait
	0,034	0,019	1,18	-0,78	-0,084	0,018

Les taux de migrations globales déterminés sont inférieurs à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10mg/dm<sup>2</sup> et/ou 60mg/kg d'aliment ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité des aliments utilisés et leurs milieux simulateurs.

De plus, les valeurs des migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des pastilles traitées au laser, ce qui confirme l'efficacité de cette approche pour réduire la migration globale des additifs.

## III.2. Etude de la migration spécifique

### III.2.1. Application de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

#### III.2.1.1. Identification du polymère et des additifs utilisés

La technique de l'IRTF/ATR est réalisée pour effectuer une étude qualitative et semi quantitative du phénomène de la migration en identifiant les espèces migrantes.

Dans le cas d'un mélange de polymère et d'adjuvants, le spectre infrarouge global est sensiblement la somme des spectres des constituants. Les différences éventuelles sont dues aux interactions entre les constituants. Généralement, on n'opère pas par interprétation directe des différentes bandes du spectre, mais par comparaison avec des spectres de référence des produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que présente le spectre de l'échantillon à identifier.

La figure III.10 et le tableau III.2 représentent, respectivement, le spectre infrarouge et les principales bandes caractéristiques de la formulation étudiée .

Ces spectres permettent d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du BPA, retrouvés dans les biberons, ce qui permet de dire que le BPA est le polymère qui rentre dans la composition de la formulation de ces biberons.

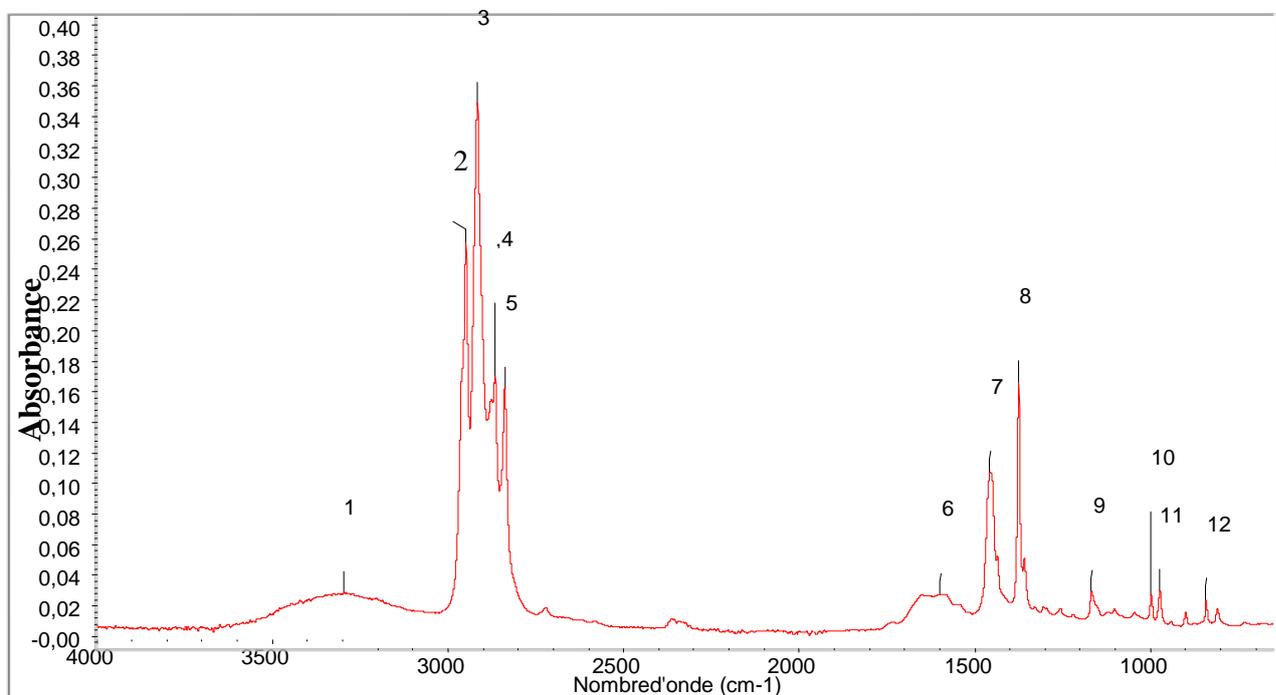


Fig. III.10. : Spectre infra rouge de BPA

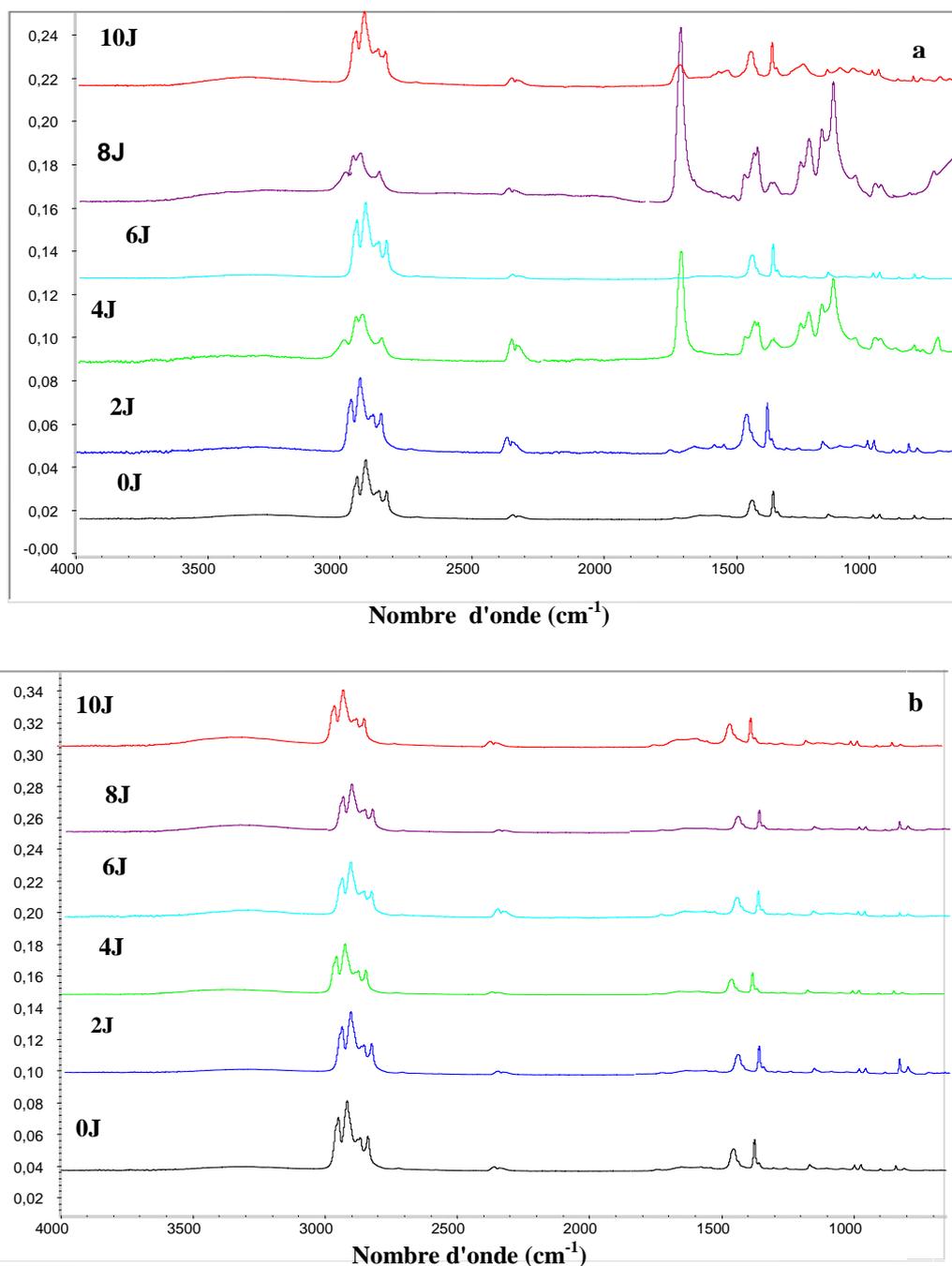
**Tableau.III.2** : groupements fonctionnelles caractéristiques de BPA

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements fonctionnels	Mode de vibration
1	3296	O-H	Vibration d'élongation
2	2949	-C-H/O=C-H/ O-H (dimère)	Vibration d'élongation
3	2916		
4	2865		
5	2838		
6	1594	C=O Ester	Vibration d'élongation
7	1455	CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	Vibration d'élongation
8	1375	/CH <sub>3</sub>	Vibration d'élongation
9	1166	C-O sec C-O aryl	Vibration d'élongation
10	997	CH=CH <sub>2</sub>	Vibration de déformation hors plans
11	972	C-H=CH <sub>2</sub> /CH=CH trans	Vibration de déformation hors plans
12	840	C=CH/ 2H adjacent	Vibration de déformation hors plans

La bande à 3296 cm<sup>-1</sup> est associée au groupe hydroxyle qui est généralement présent dans la structure des antioxydants phénoliques. La bande ester à 1166, 1594 cm<sup>-1</sup>, déjà observée dans les travaux de Atek BOUSSOUM (**D.Atek, M.O.BOUSSOUM., 2006**) et de Gallouzeserait (**N.Gallouze.,2008**) aussi associée à la présence de plastifiant de la famille des phtalates et de stabilisant thermique de la famille des huiles époxydées. Généralement, le dioctylephtalate (DOP) et le di (ethyl 2-hexyl) phtalate ainsi que l'huile de soja époxydée sont les additifs les plus utilisés. La bande à 1455 cm<sup>-1</sup>, déjà observée également dans les travaux de Atek et de BOUSSOUM, serait liée à la présence du complexe de zinc et de calcium et de l'huile de soja époxydée. Cette combinaison est utilisée comme stabilisant thermique du BPA dans les applications alimentaires, pharmaceutiques et médicales. Quant aux autres bandes observées à 2949, 2865, 2838, 1375, 972 et 840 cm<sup>-1</sup>, leur présence est associée aux groupes alkyles qui sont généralement présents dans la structure des différents additifs des polymères (plastifiants, antioxydants, stabilisants, colorants, lubrifiants, amorceurs,...).

**III.2.1.2. Cas des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs**

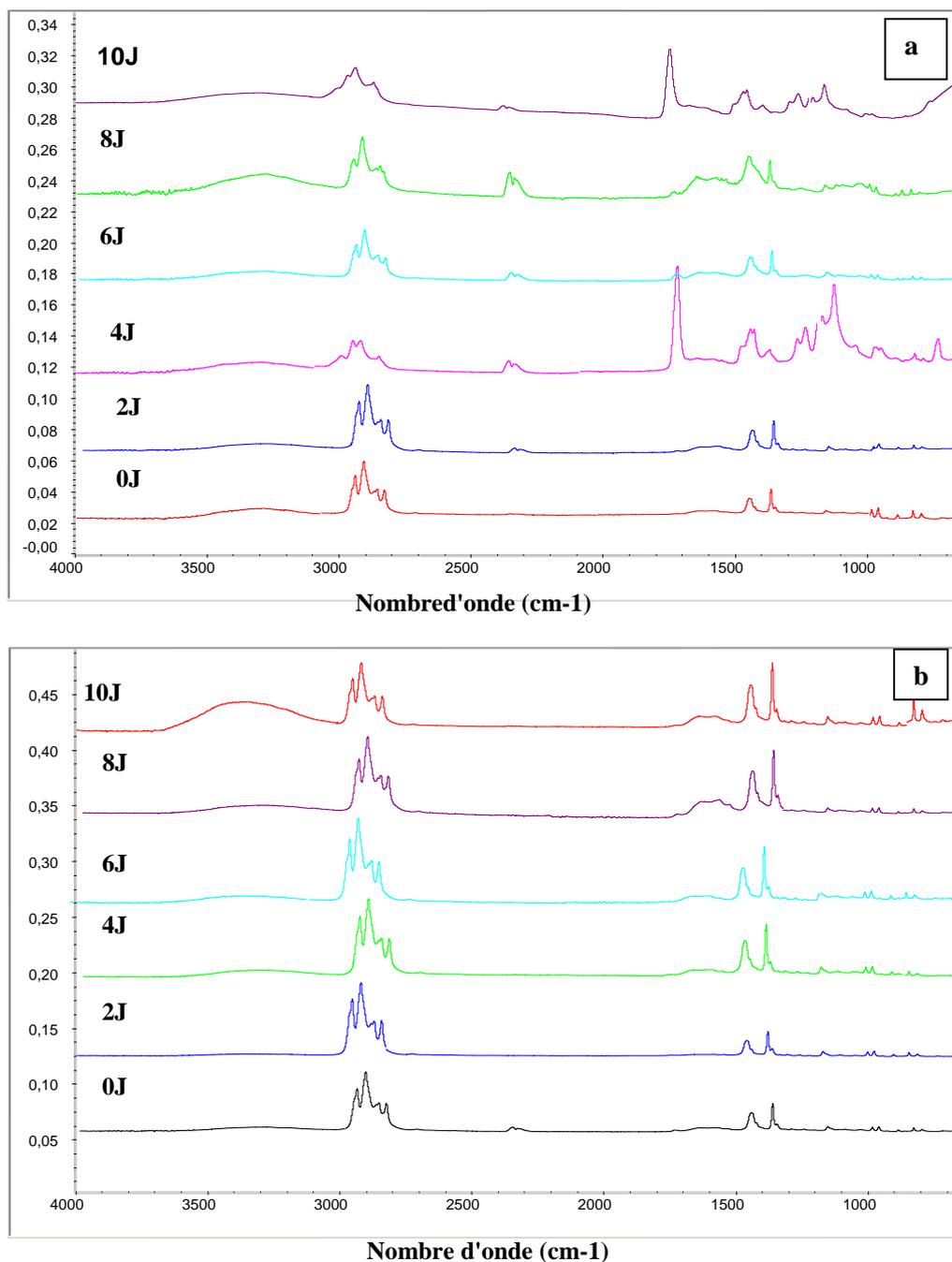
Les figures III.11 et III.12 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouges des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs (n-heptane et acide acétique) avec et sans traitement au laser ; pendant 10 jours de contact ainsi que le témoin (0j).



**Fig.III.11** : Superposition du spectre infrarouge des pastilles BPA dans le cas de l'acide acétique

**a** : Sans traitement

**b** : Avec traitement



**Fig.III.12** : Superposition du spectre infrarouge des pastilles en BPA dans le cas de n-heptane.

**a** : Sans traitement

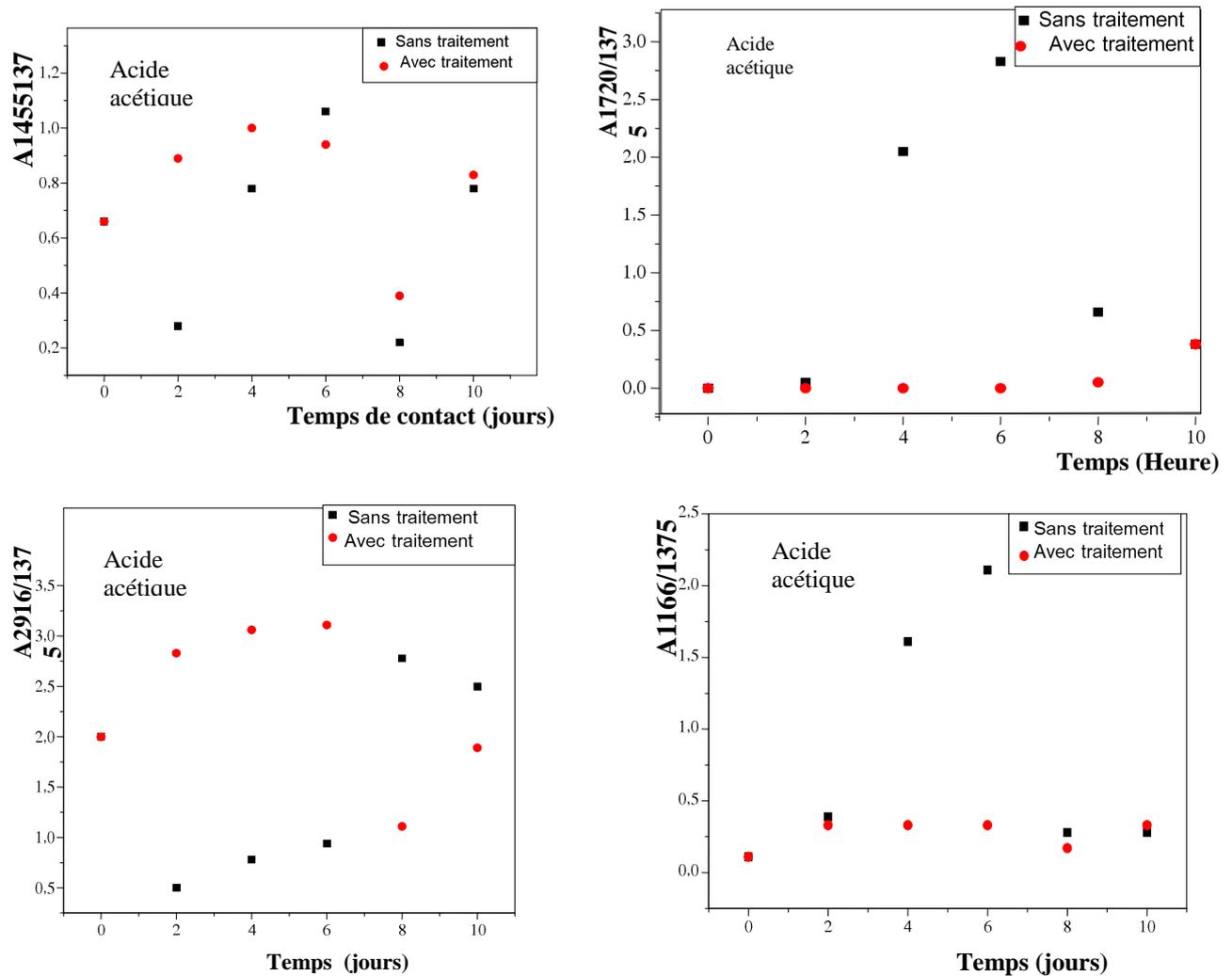
**b** : Avec traitement

Il est à noter que pratiquement toutes les bandes du témoin et des pastilles mises en contact des milieux simulateurs se situent dans les mêmes positions. La différence réside dans l'intensité de certaines bandes caractéristiques des additifs, notamment la bande carbonyle à  $1720\text{cm}^{-1}$  (associée

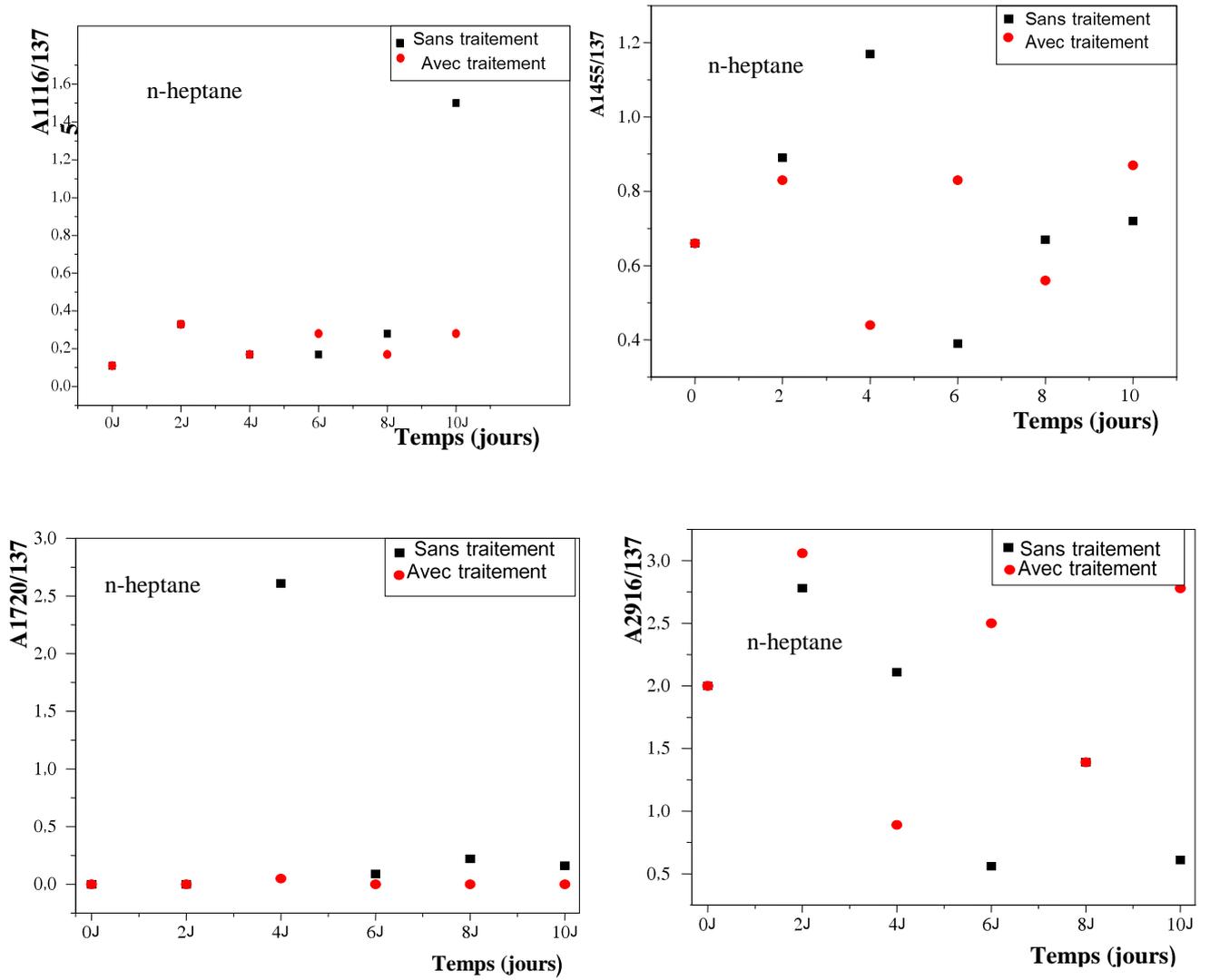
au plastifiant de la famille phtalates). La diminution d'intensité des bandes est associée à la diminution des additifs dans la formulation étudiée suite à une éventuelle migration qui a lieu dans le milieu au contact.

Afin d'étudier les modifications subies par chaque bande, nous avons fait une estimation semi-quantitative de la migration des additifs rentrant dans la formulation du plastique des biberons en calculant les rapports d'absorbances dans le cas des bandes caractéristiques supplémentaires identifiées :  $A_{1166}/A_{1375}$ ,  $A_{1455}/A_{1375}$ ,  $A_{1720}/A_{1375}$ ,  $A_{2916}/A_{1375}$ . Sachant que la bande à  $1375\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $\text{CH}_3$  dans le BPA est prise comme bande de référence.

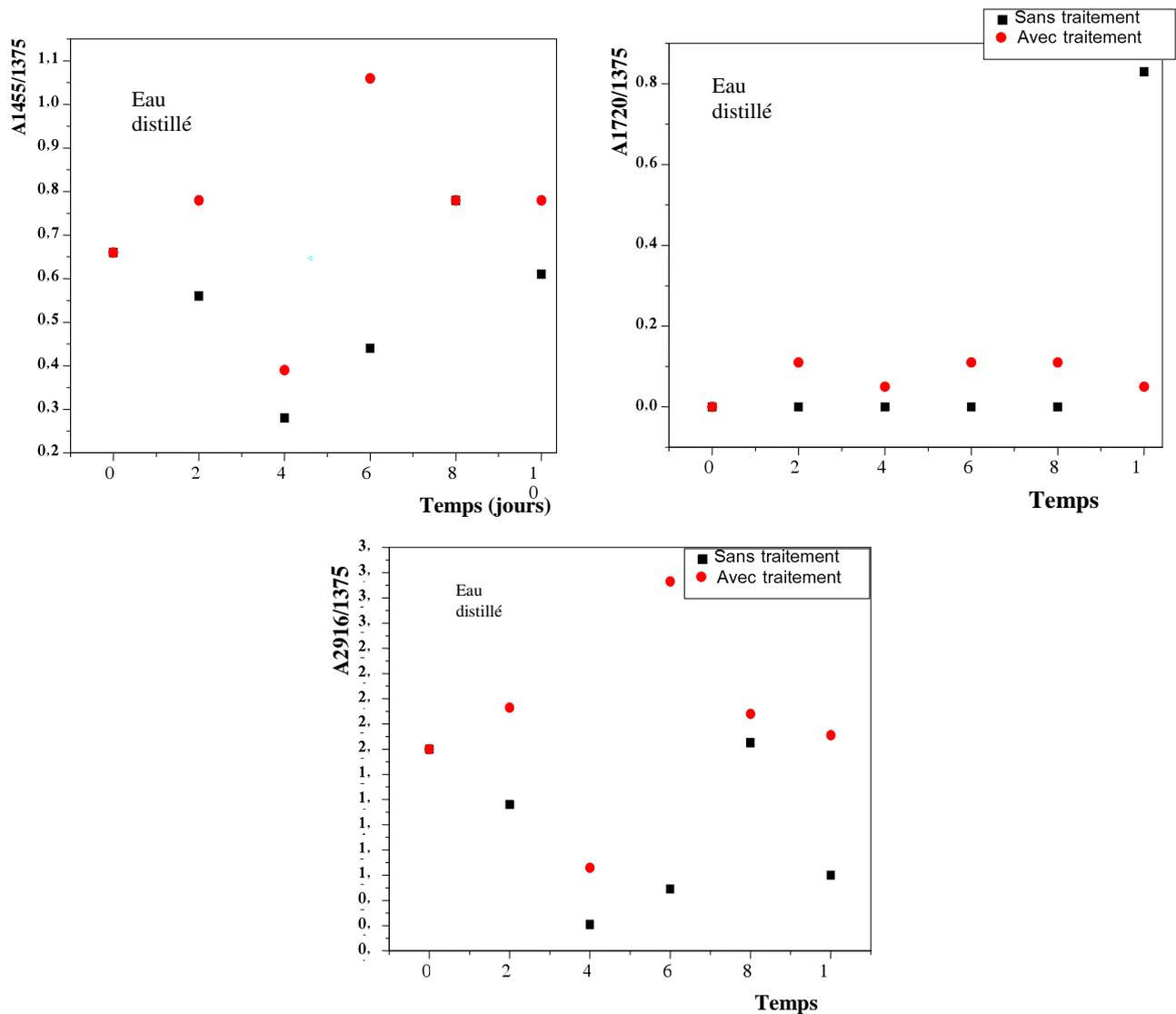
Les figures III.13 à III.15 illustrent les variations des rapports d'absorbance en fonction de temps avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisée à  $37^\circ\text{C}$  au bout de 10 jours de contact.



**Fig. III.13:** Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de l'acide acétique (avec et sans traitement)



**Figure III.14:** Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas de N-heptane (avec et sans traitement)



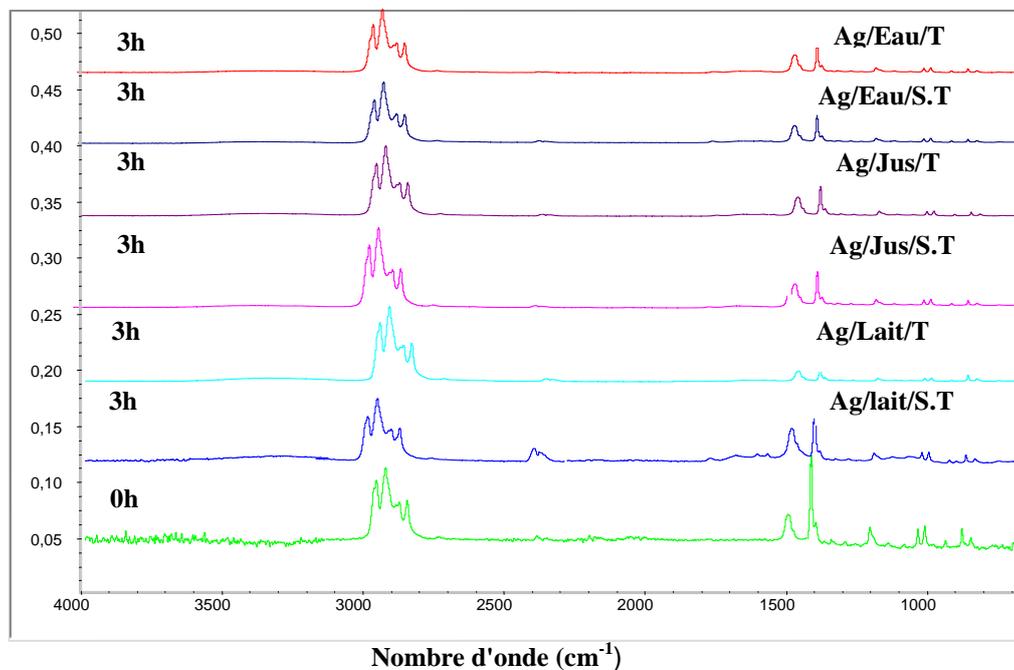
**Figure III.15:** Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Eau distillé (avec et sans traitement)

Généralement, toutes les courbes présentent d'une part, une augmentation dès le cinquième jour de contact, ce qui signifie la pénétration du milieu simulateur d'où le gonflement des pastilles (phénomènes d'absorption) et d'autre part, au-delà de sixième jour une diminution l'emporte, ce qui met en évidence la migration spécifique des différents additifs présents dans la pastille de biberon vers les milieux (phénomènes de relargage).

Les valeurs des rapports d'absorbances calculés lors des essais avec traitement au laser sont inférieures par rapport à celles mesurées lors des essais sans traitement dès le 4<sup>ème</sup> jour de contact, ce qui montre que l'efficacité du traitement pour la réduction du phénomène migratoire. Les fluctuations observées, pourraient être liées aux conditions d'analyse et la présence de l'humidité.

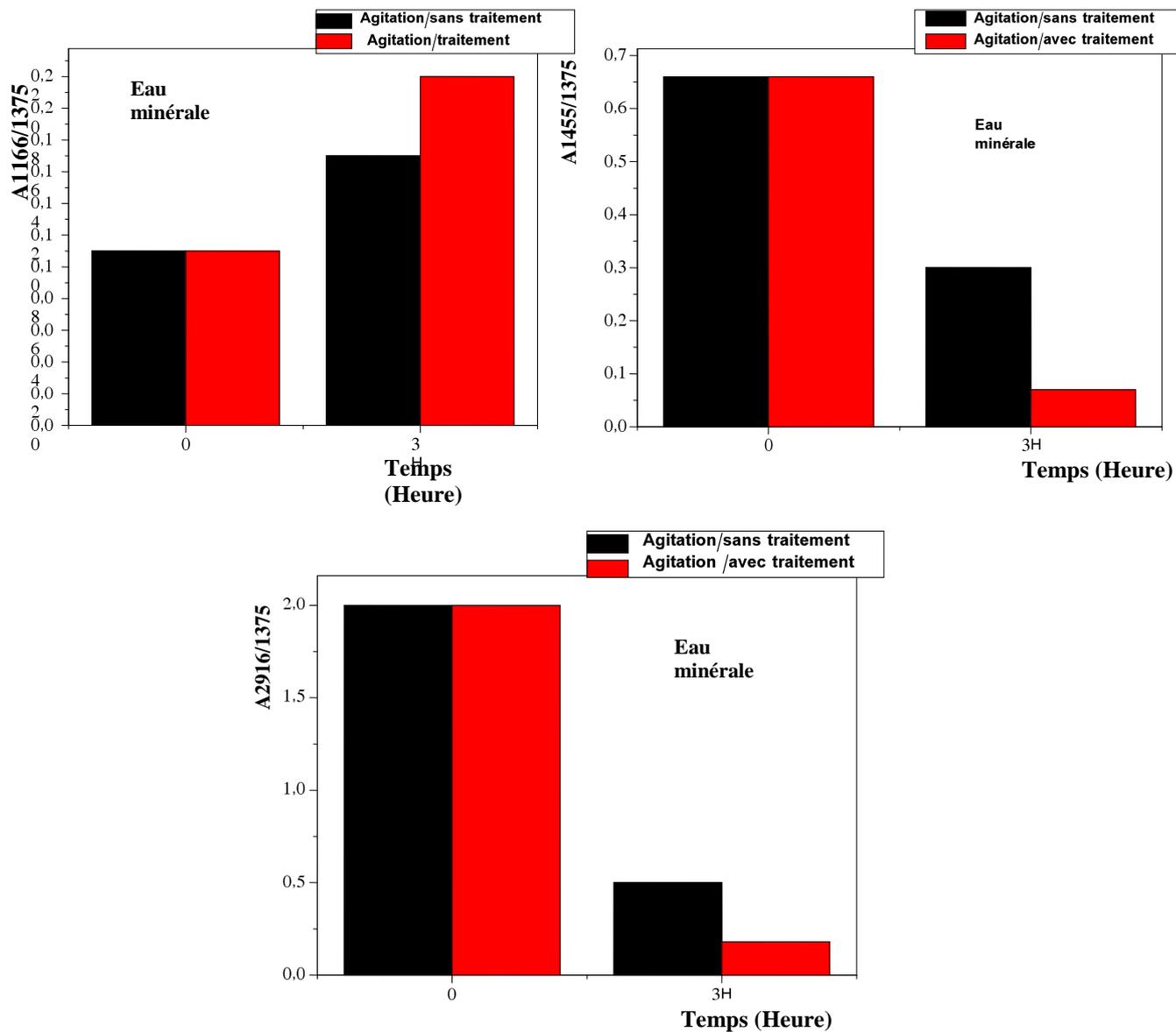
### III.2.1.3. Cas des pastilles ayant été en contact avec les aliments

La figure III.16 illustre la superposition des spectres infrarouges des pastilles ayant été en contact avec les aliments (eau minérale, jus et lait) avec et sans traitement au laser ; pendant 3 heures de contact ainsi que le témoin (0j).

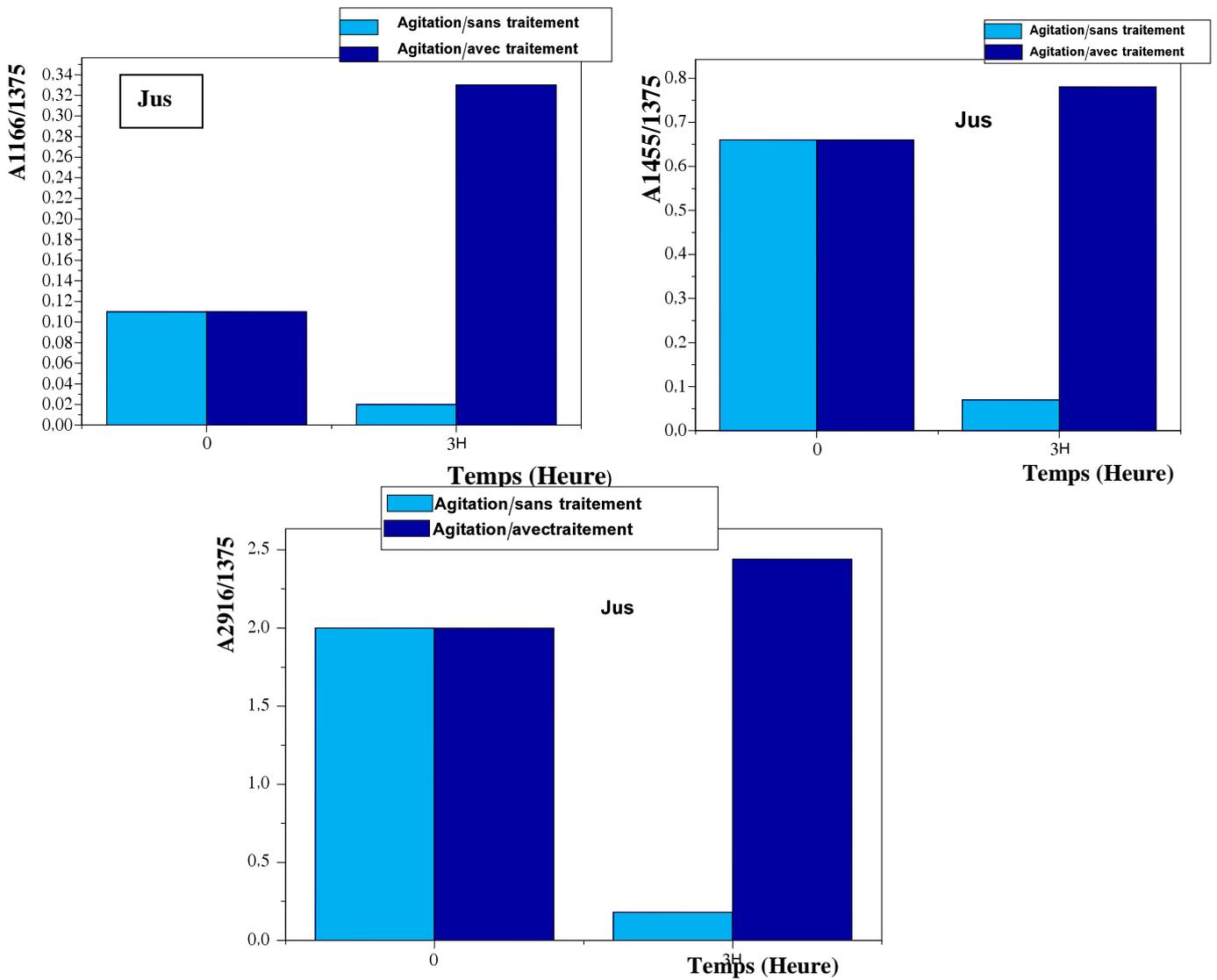


**Fig.III.16 :** Superposition des spectres infrarouge des pastilles BPA dans les aliments (Sans et avec traitement).

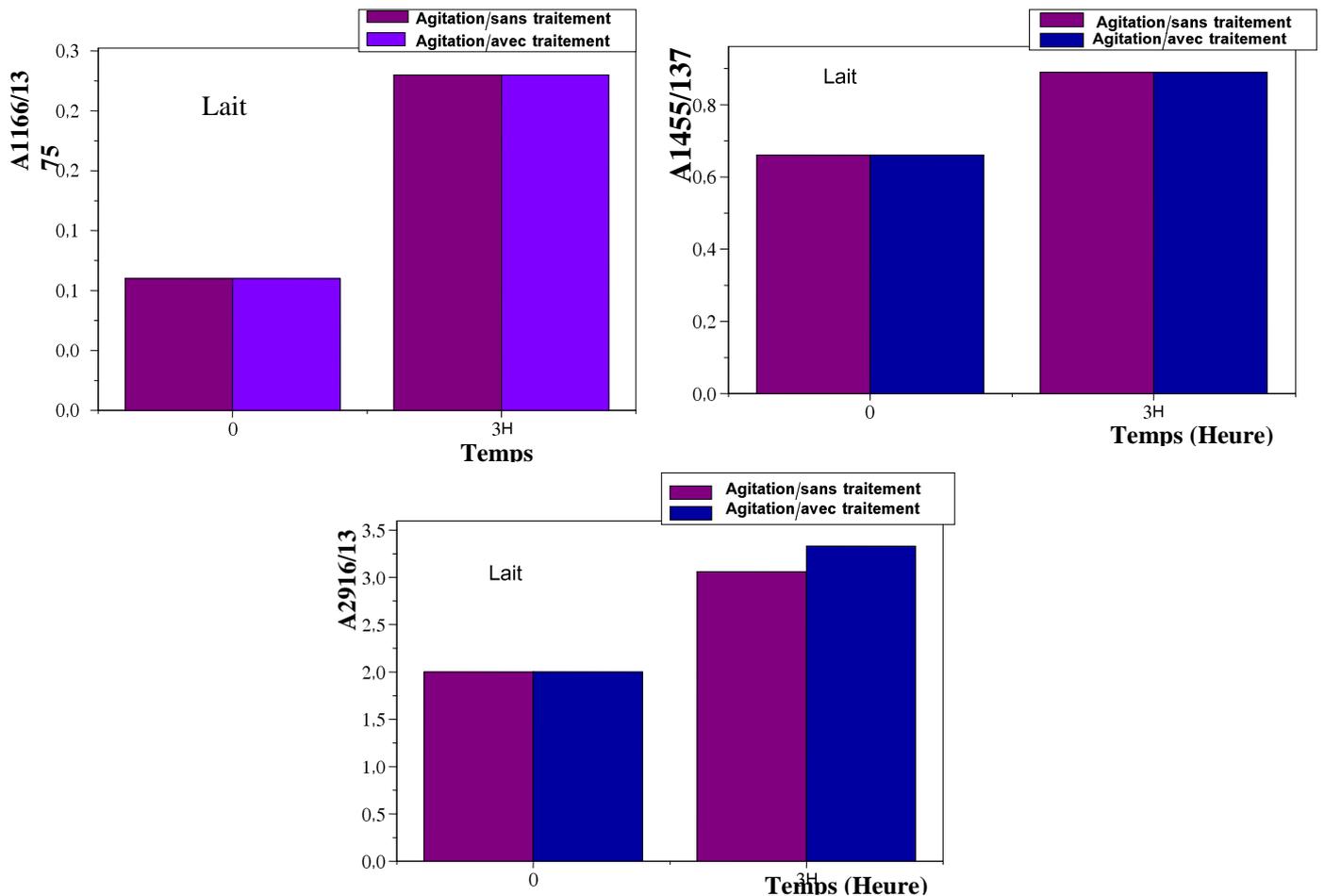
Comme dans le cas des milieux simulateurs, nous avons fait une estimation semi-quantitative de la migration des additifs en calculant les rapports d'absorbances dans le cas des bandes caractéristiques identifiées dans les aliments.



**Fig. III.17:** Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Eau minérale (avec et sans traitement)



**Fig. III.18 :** Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Jus (avec et sans traitement)



**Fig. III.19.** Variation des rapports d'absorbance en fonction du temps de contact dans le cas Lait (avec et sans traitement)

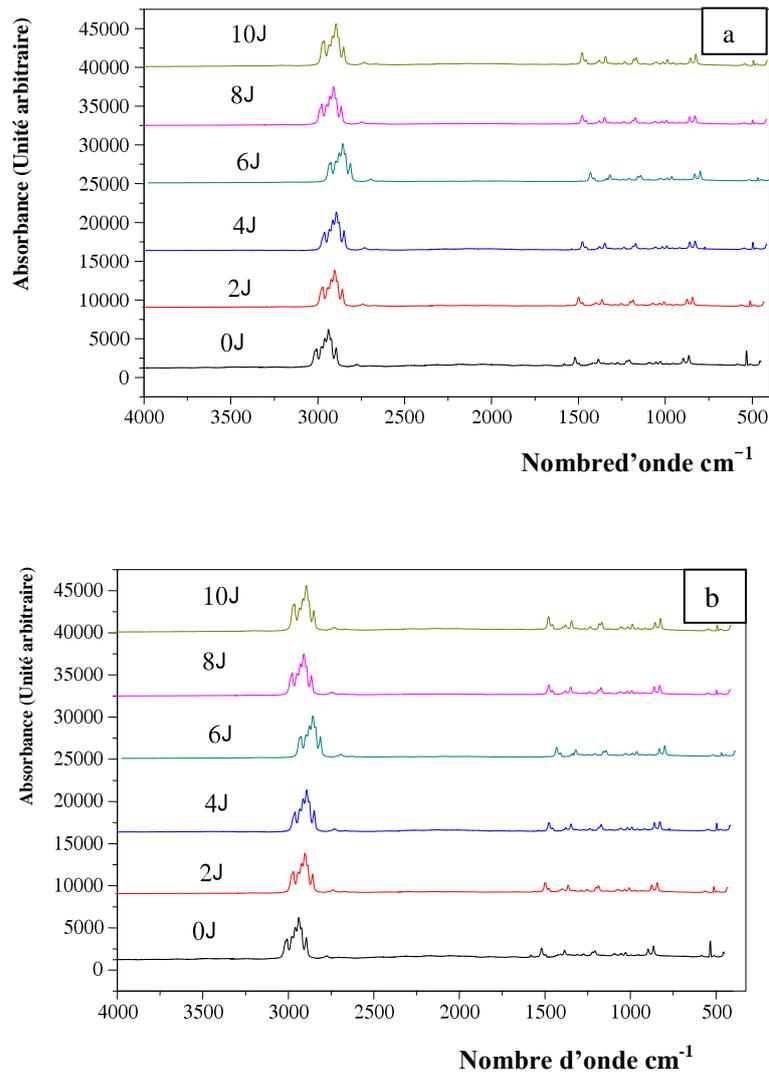
Selon les figures III.17, III.18 et III.19 regroupant la variation des rapports (cités dans le paragraphe précédent) en fonction du temps de contact, une allure décroissante dans le cas des essais avec agitation et avec traitement pour les rapports dans le cas de l'eau minérale (1166/1375, 1455/1375) est observée sur toutes les courbes comme dans le cas des milieux, ce qui indique la migration d'une certaine quantité d'additifs présents dans la pastille vers les aliments, par contre dans le cas de lait et de jus, on remarque une allure croissante, ce qui signifie la pénétration de ces deux aliments dans les pastilles de biberon donc c'est le phénomène de pénétration qui l'emporte.

### III.3. Analyse de la migration par le Raman

#### III.3.1. Etude de la migration spécifique

L'étude des spectres Raman des pastilles mise en contact avec les milieux simulateurs a été effectuée dans le but d'étudier la composition chimique du polymère ainsi que la structure

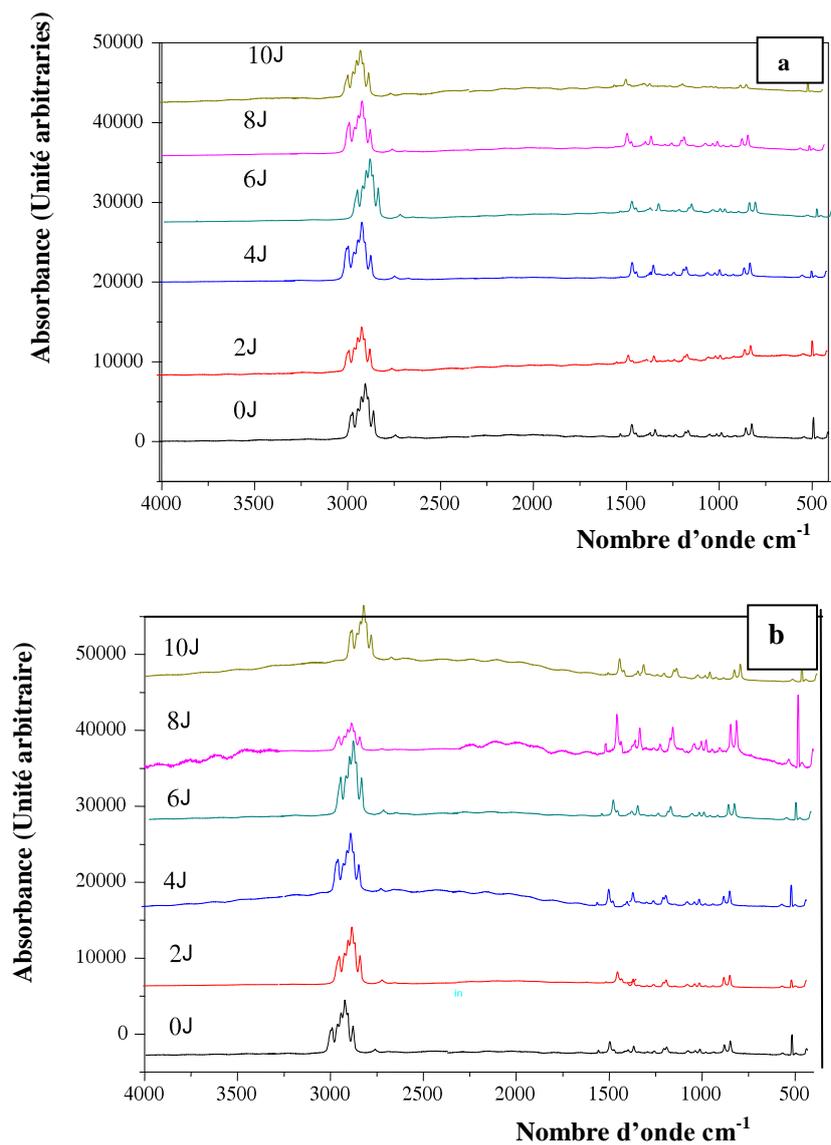
crystalline et la concentration des molécules dans le polymère constitutif des biberons. Les figures III.20 à III.22. comportent la superposition des spectres Raman des pastilles en BPA mise en contact, d'une part, avec les trois milieux simulateurs (acide acétique, n-heptane et eau distillée) au bout de 0 jour (témoin), 2<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 6<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> jour et le 10<sup>ème</sup> jour en absence et en présence de traitement au laser à 37°C respectivement, et d'autre part, avec les aliments (eau minérale, lait et jus) au bout de trois heures de contact.



**Fig.III.20** : Superposition des spectres RAMAN des pastilles en BPA dans le cas Acide acétiques.

**a** : Sans traitement

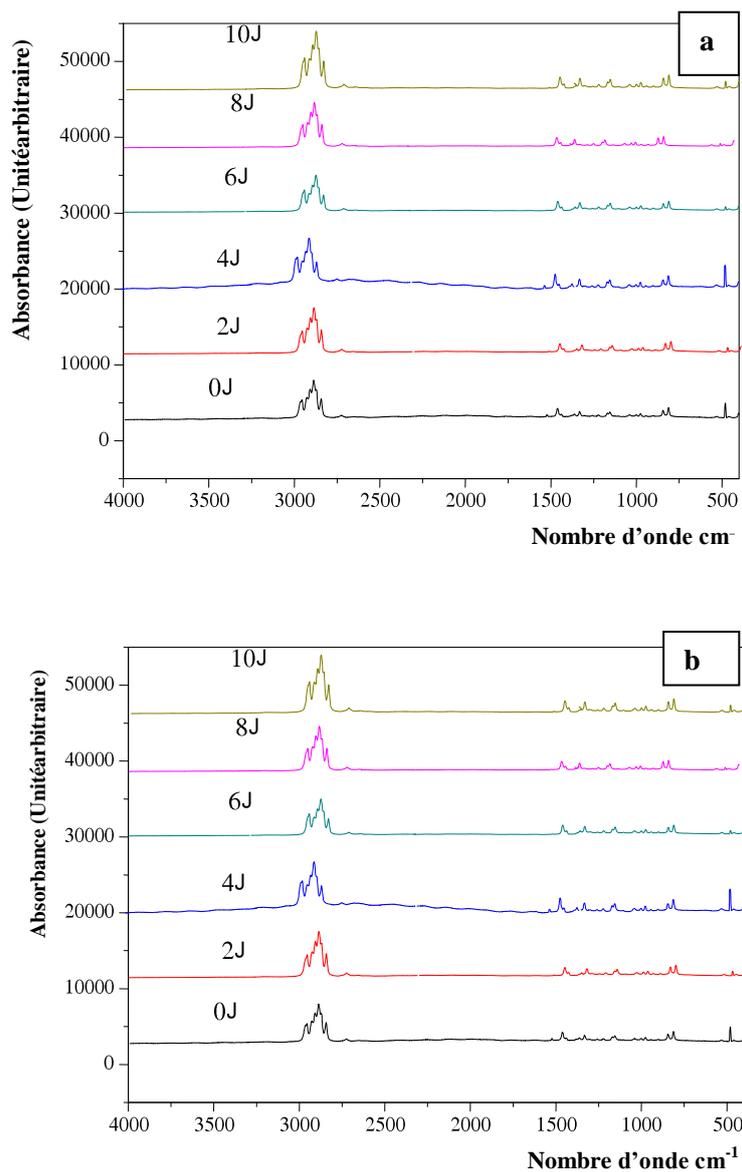
**b** : Avec traitement



**Fig.III.21** : Superposition des spectres RAMAN des pastilles de BPA dans le cas n-heptane

**a** : Sans traitement

**b** : Avec traitement



**Fig.III.22** : Superposition des spectres RAMAN des pastilles de BPA dans le cas Eau distillé

**a** : Sans traitement

**b** : Avec traitement

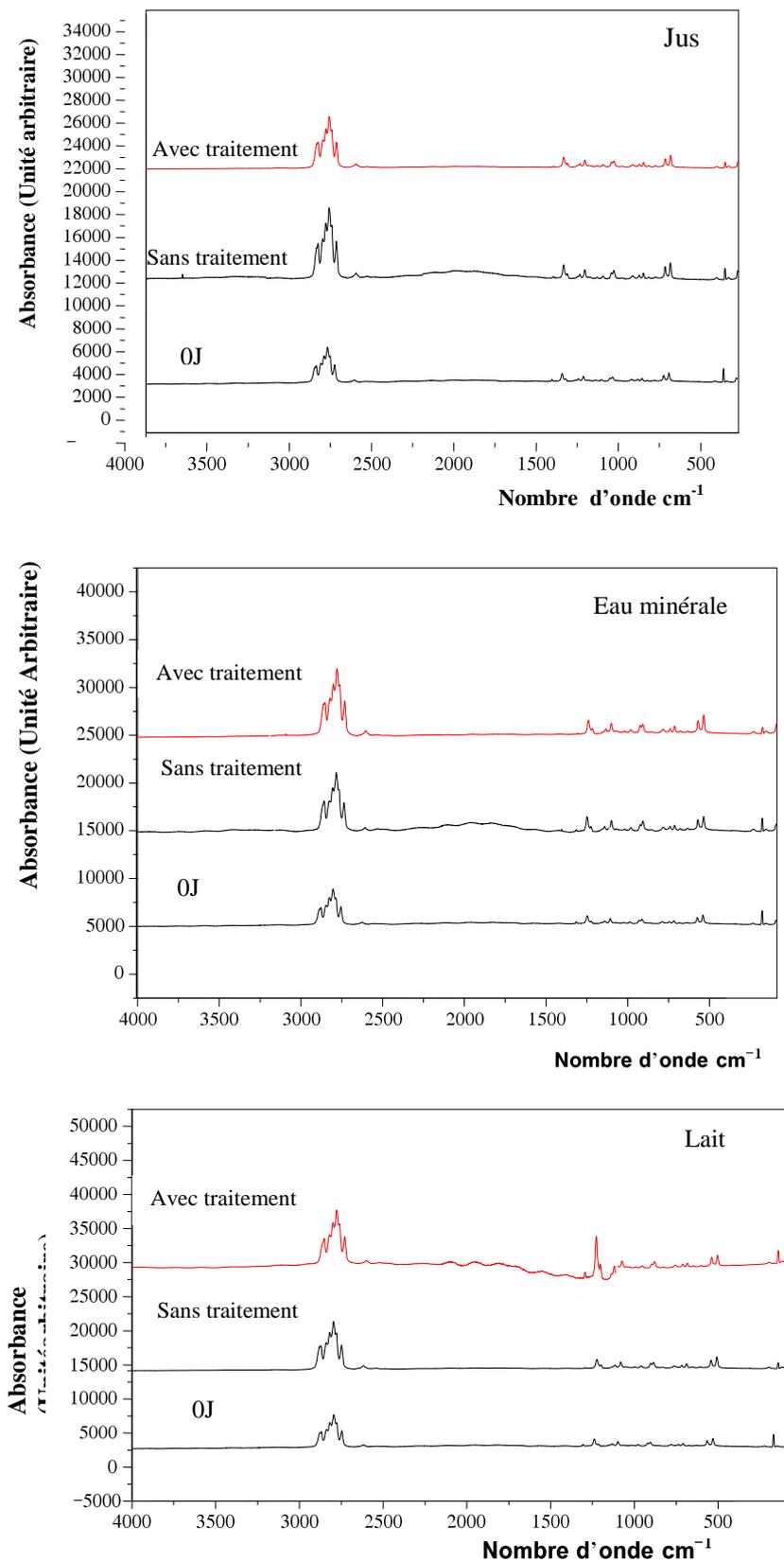


Fig.III.23 : des pastilles de BPA dans le cas des aliments

L'examen préliminaire des spectres Raman de la pastille témoin et celles ayant été subies les essais de migration révèlent des spectres quasi-identiques. De plus, tous les spectres montrent des pics très intense, ce qui est cohérent avec l'observation réalisée par l'IRTF. Parailleurs, la présence totale des pics caractéristiques dans nos échantillons indique que la structure de notre barquette de beurre est semi cristalline.

Nous observons que les spectres Raman obtenus présentent tous un pic très intense de déplacement Raman de  $(2954-2885) \text{ cm}^{-1}$ . Ensuite, la normalisation des spectres révèle deux autres pics de déplacement Raman à  $1461 \text{ cm}^{-1}$  et  $1520 \text{ cm}^{-1}$  dans les trois milieux simulateurs ainsi un pic supplémentaire dans le cas d'eau distillée qui se situe à  $1767 \text{ cm}^{-1}$ . En effet, ces quatre déplacements Raman sont tous à l'origine de vibration de la liaison CH du BPA.

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

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

Les modifications de ces bandes après contact des pastilles avec les milieux liquides révéleraient un phénomène d'interactions matière plastique /milieux liquides. Ces interactions se traduiraient par la double migration des additifs du BPA vers le liquide et du milieu simulateur liquide vers la matrice polymère.

Afin de mieux visualiser l'influence de la concentration des additifs sur le taux de migration, nous avons représenté les valeurs de  $\delta$  (%) (Tableaux III.3 et III.4) obtenues avant et après les essais de migration des différentes bandes entre  $[4500-650] \text{ cm}^{-1}$  qu'on désignera par  $1461$   $1520$  et  $1767 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas des trois aliments et leurs milieux simulateurs en fonction de temps de contact.

**Tableau III.3 :** Taux de migration spécifique par le Raman dans les milieux simulateurs et les aliments à 37°C en fonction du temps de contact (jours)

$\delta$ (%)	Sans traitement						
	Acide acétique		n-heptane		Eau distillée		
Temps (jours)	1461	1520	1461	1520	1461	1520	1767
0	0	0	0	0	0	0	0
2	74,81	-65,43	56,59	44,27	65,72	-21,03	-
4	99,61	-60,47	66,71	-25,21	72,41	-15,52	-
6	69,31	-16,93	78,55	-11,84	68,33	-10,88	-47,22
8	70,37	-11,46	87,58	-25,76	71,09	-11,58	-16,62
10	90,51	-30,54	57,90	-65,87	56,65	23,53	20,89
$\delta$ (%)	Avec traitement						
	Acide acétique		n-heptane		Eau distillée		
Temps (jours)	1461	1520	1461	1520	1461	1520	1767
0	0	0	0	0	0	0	0
2	-	-	74,32	15,05	45,98	-96,99	-
4	-	-	41,25	14,74	68,14	-22,00	-26,44
6	-	-	99,55	86,05	55,59	-70,16	-29,98
8	-	-	49,08	88,00	54,22	-25,76	-29,52
10	52,81	58,63	-90,10	13,17	57,90	-65,87	-26,78

**Tableau III.4 :** Taux de migration spécifique par le Raman dans les aliments à 37°C en fonction du temps de contact (heures).

$\delta$ (%)	Sans traitement								
	Lait			Jus			Eau minéral		
Temps (jours)	1461	1520	1767	1461	1520	1767	1461	1520	1767
3heures	63,20	-67,46	-	76,09	44,32	26,84	80,18	-10,66	-44,04
$\delta$ (%)	Avec traitement								
	Lait			Jus			Eau minéral		
Temps (jours)	1461	1520	1520	1461	1520	1767	1461	1520	1767
3heures	-20,58	-25,39	-57,94	69,13	-25,39	-25,04	52,00	-10,62	-

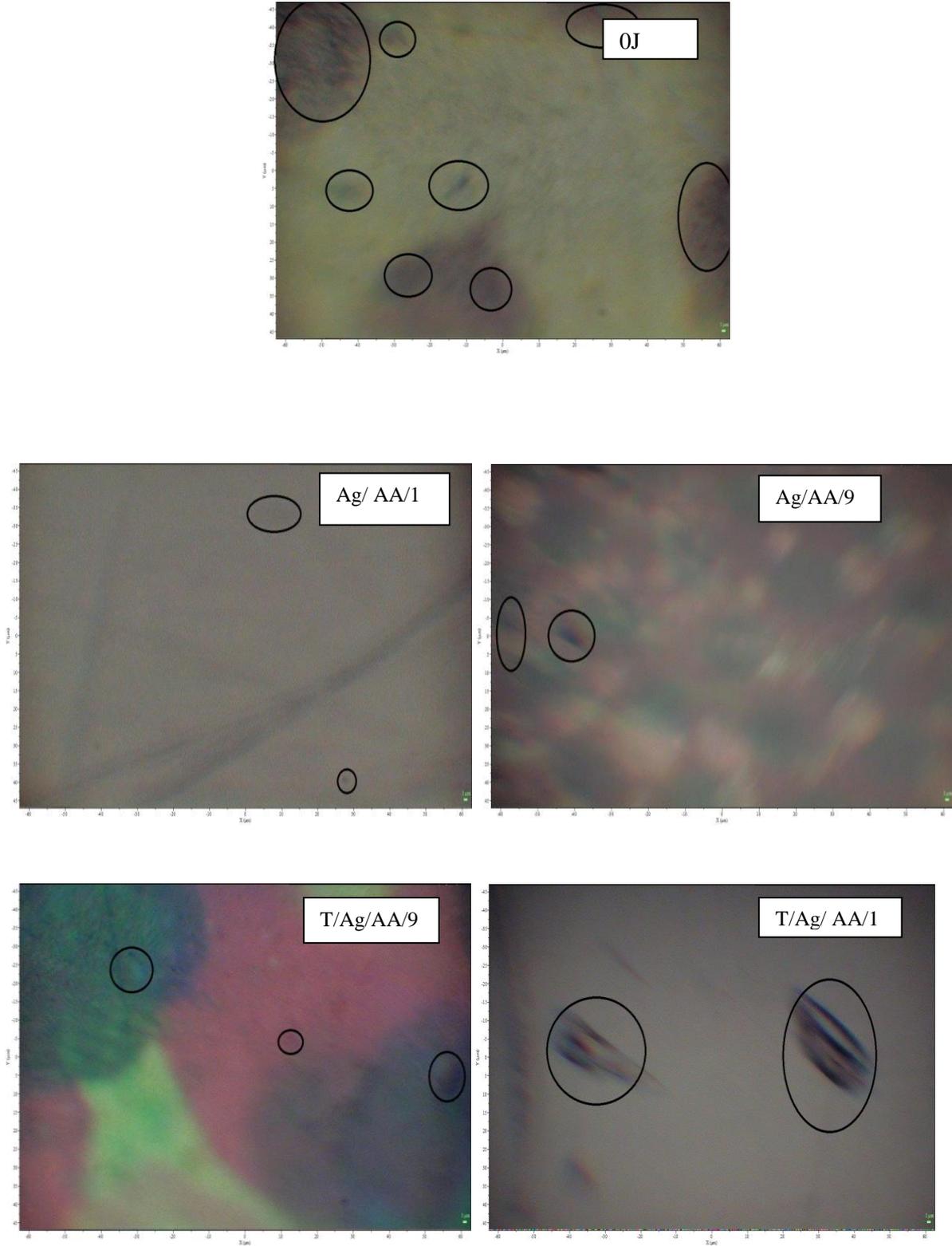
D'une manière générale, selon les résultats illustrés par le tableau III.3, il ressort qu'une augmentation du taux de la migration spécifique  $\delta$  (%) dans les 6 premiers jours de contact des pastilles mise en contact avec les milieux simulateurs, ce qui indique qu'il y a eu

sorption du milieu simulateur vers ces dernières. Ceci peut être expliqué que principalement dans la région amorphe du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long de la chaîne polymérique. Ces mouvements micro brownien peuvent avoir comme conséquence la formation des trous pendant que les chaînes macromoléculaires s'éloignent les unes des autres, ces espaces deviennent des sites actifs pour les molécules diffusantes qui viennent s'y loger.

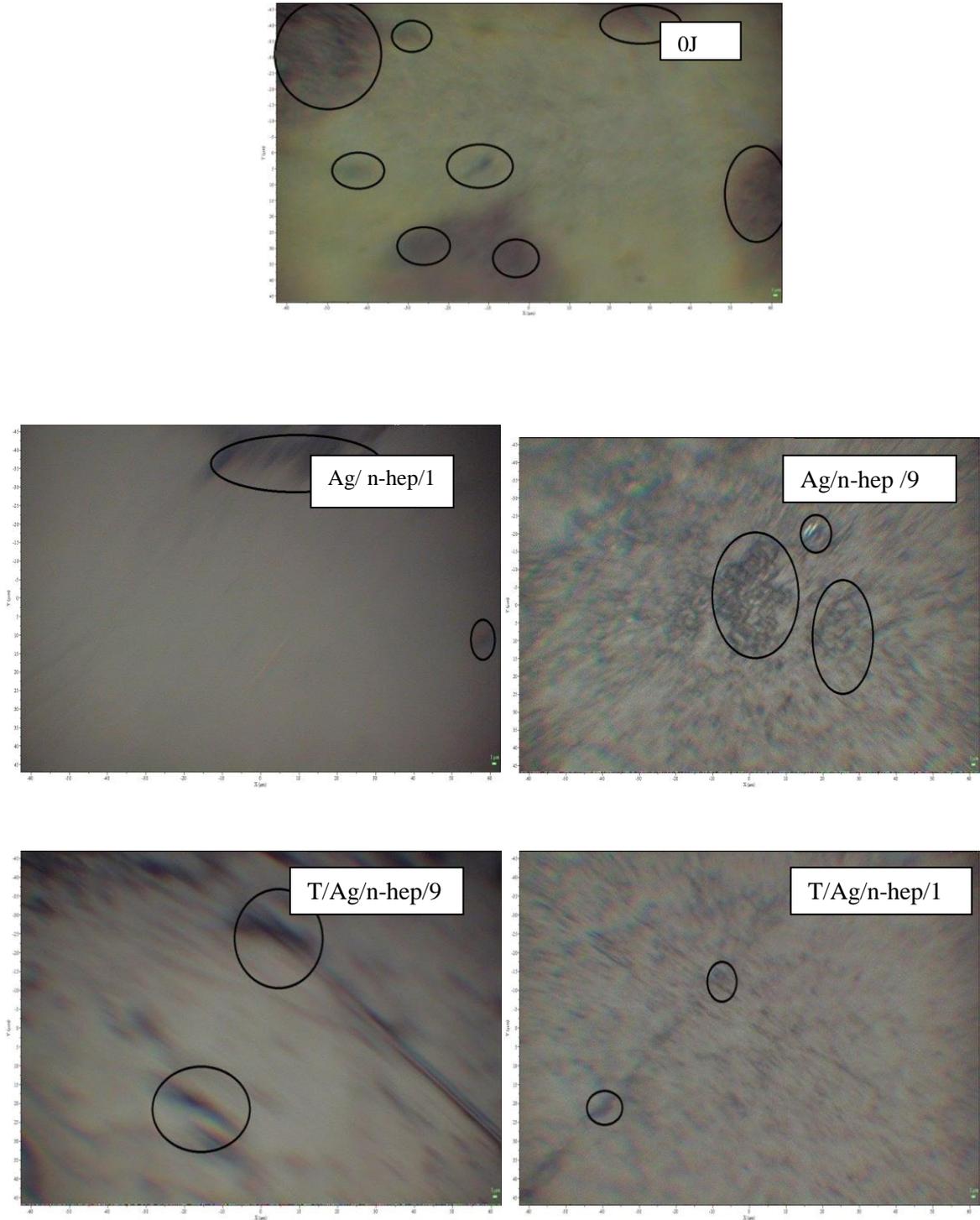
Pour les deux derniers jours, une diminution du taux de migration spécifique  $\delta$  (%) ce qui reflète la saturation des sites actifs et le relargage de certains additifs des pastilles vers le milieu. Nous tenons à signaler que la migration dans le n-heptane est plus importante que dans l'acide et l'eau, elle est gouvernée par un gradient de concentration et influencée par les mêmes paramètres notamment l'agitation, la nature du milieu et le traitement au laser.

### **III.3.2. Analyse morphologique des pastilles de BPA par le Raman**

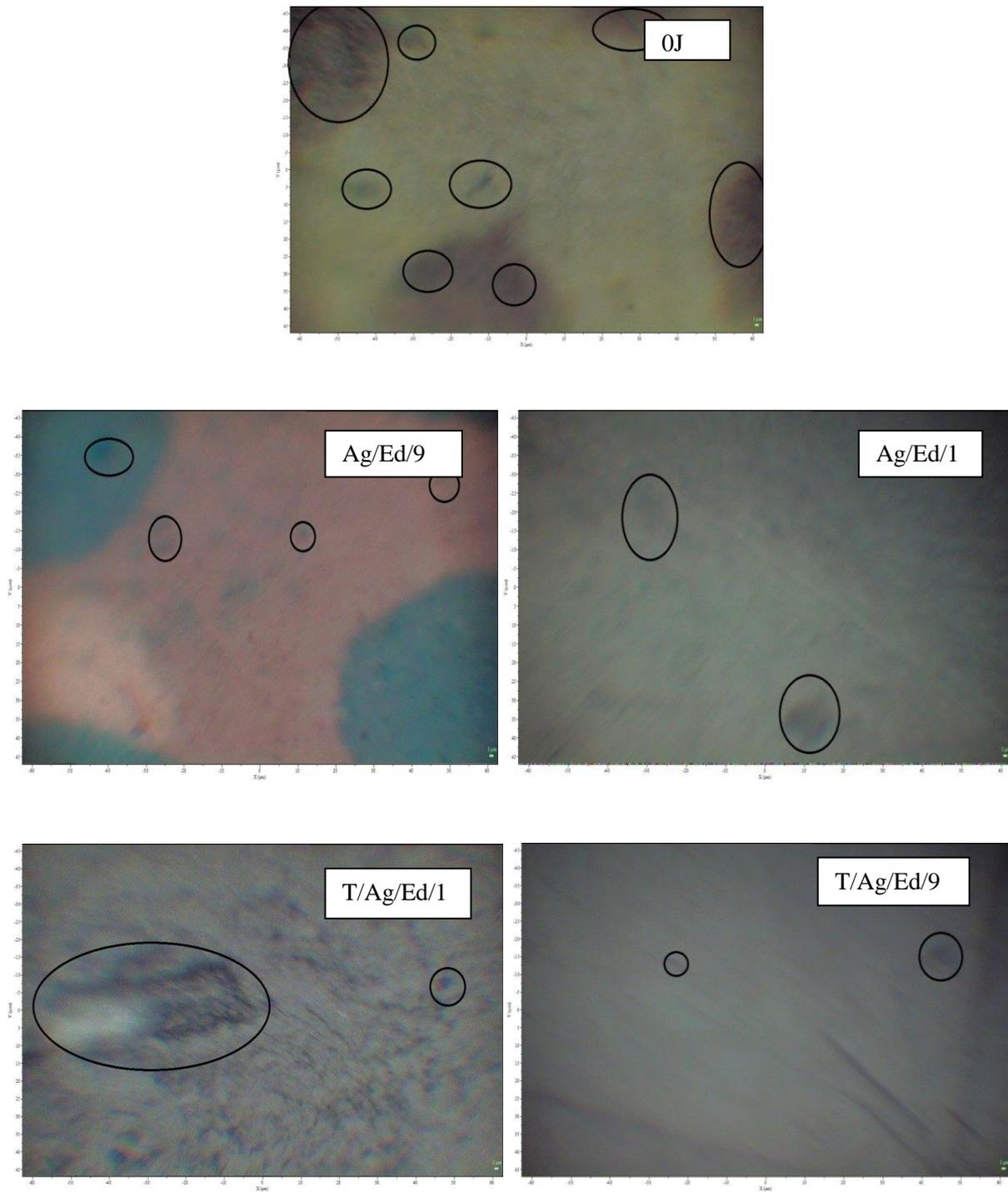
Les figures III.24 à III.29 illustrent les images des échantillons de BPA analysés par le Raman. Les analyses ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons ayant subi les essais avec et sans traitement ainsi celui de témoin.



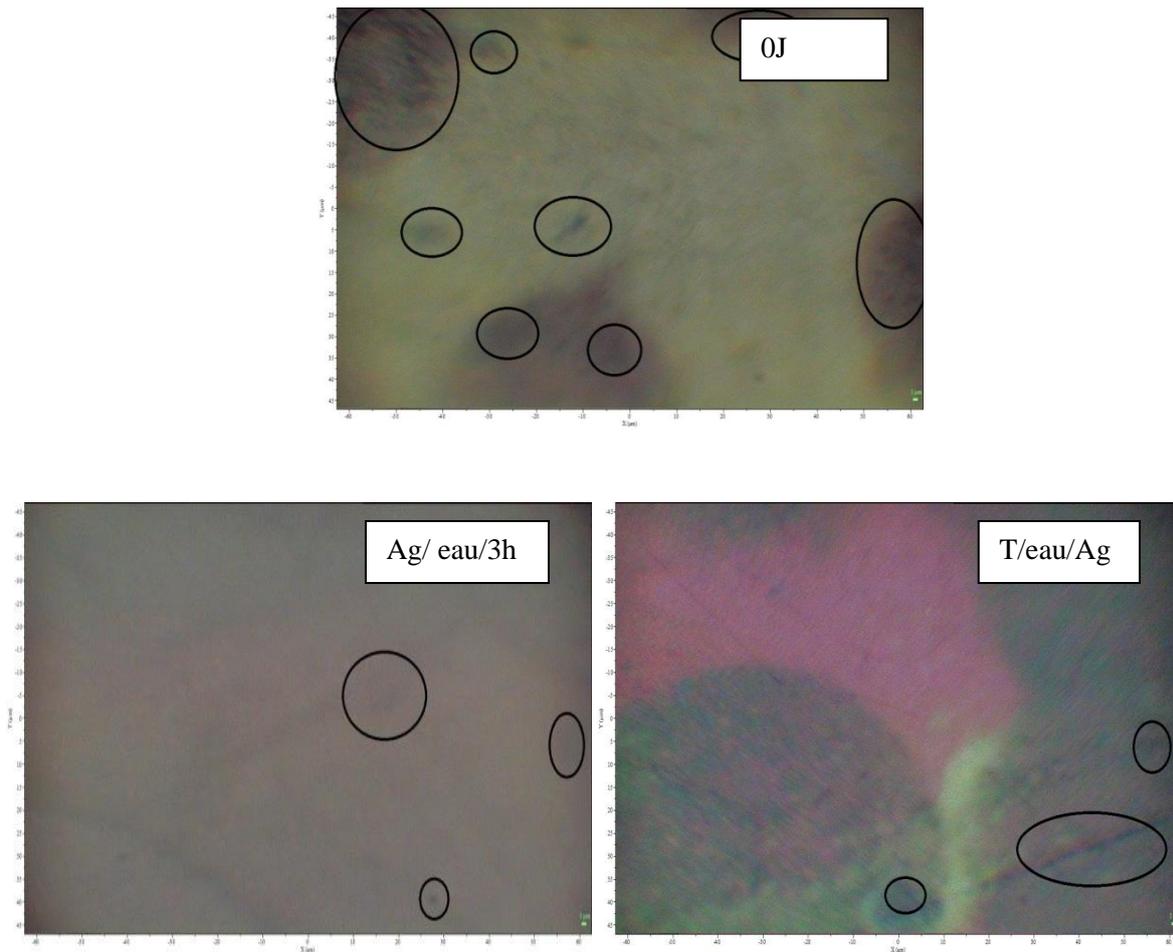
**Fig.III.24** : Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec l'acide acétique



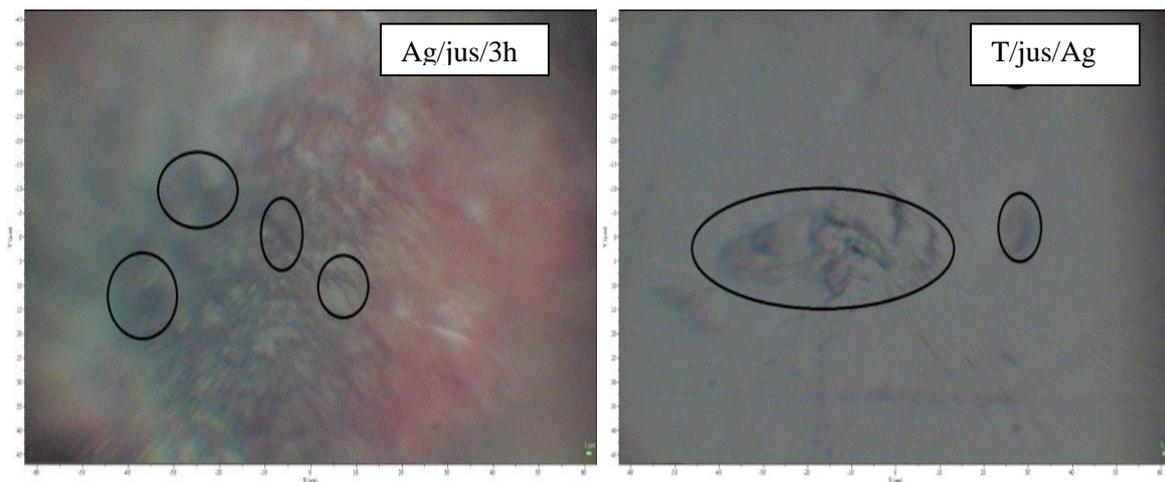
**Fig.III.25** : Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec le n-heptane



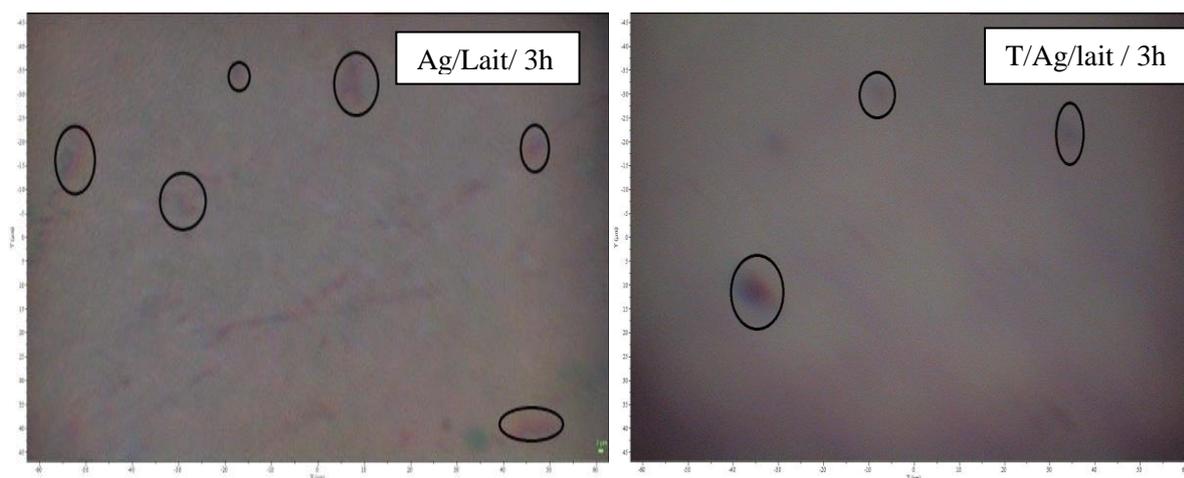
**Fig.III.26:** Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec l'eau distillée



**Fig.III.27** : Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec l'eau minérale



**Fig.III.28** : Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec le jus.



**Fig.III.29** : Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec le lait

En comparant, les images des échantillons témoins (0j) et ceux ayant subi les essais de migration pendant 10 jours dans les trois aliments et leurs milieux simulateurs, on observe :

- ❖ L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur. Les trous observés sont plus importants dans le cas de n-heptane que pour l'acide acétique et l'eau.
- ❖ Les surfaces des pastilles ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec le témoin qui présente une surface beaucoup plus lisse ce qui indique qu'il y a eu migration du plastifiant DOP.

Ce résultat corrobore ceux obtenus lors de l'étude de la migration en se basant sur la variation des rapports d'absorbances calculés par la technique IRTF.

#### **III.4.Analyse de la migration par spectrophotomètre à flamme**

Cette technique est utilisée pour déterminer la migration spécifique de certains éléments métalliques tels que le Calcium(Ca), Potassium (K) et Sodium (Na). Les tableaux III.9 et III.10 indiquent, respectivement, les teneurs résiduelles en éléments métalliques dans les pastilles de BPA ayant été en contact avec les aliments et leurs milieux simulateurs.

Les résultats obtenus dans les tableaux III.4.1 et III.4.2 démontrent la présence du potassium et du calcium déjà dosés dans les pastilles de BPA. La présence de ces éléments serait liée aux additifs présents dans la formulation ou aux résidus de la polymérisation du BPA (catalyseur). De plus, on note qu'une diminution des teneurs résiduelles en fonction du temps de contact dans le cas des trois éléments dosés. Cette diminution ne peut être expliquée que par le

phénomène de migration d'une certaine quantité d'additifs ou de résidus de polymérisation contenant ces éléments métalliques vers les milieux.

**Tableau III.5 :** Teneurs résiduelles des éléments métalliques (mg/L)

Teneurs (mg/L)	Sans traitement								
	Eau minérale			Lait			Jus		
Temps (heures)	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]
<b>0</b>	0,17	0,33	1,48	0,17	0,33	1,48	0,17	0,33	1,48
<b>3</b>	0,13	0,16	0,99	0,18	0,54	1,26	0,18	1,66	1,16
Teneurs (mg/L)	Avec traitement								
	Eau minérale			Lait			Jus		
Temps (heures)	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]
<b>0</b>	0,17	0,33	1,48	0,17	0,33	1,48	0,17	0,33	1,48
<b>3</b>	0,18	0,33	1,15	0,18	0,16	1,15	0,22	1,16	1,83

**Tableau III.6 :** Teneurs résiduelles des éléments métalliques (mg/L)

Teneurs (mg/L)	Sans traitement								
	Eau distillé			Acide acétique			n-heptane		
Temps (jours)	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]
<b>0</b>	0,17	0,33	1,48	0,17	0,33	1,48	0,17	0,33	1,48
<b>2</b>	0,66	0,13	1,65	0,16	0,33	2,52	0,65	0,29	0,65
<b>4</b>	0,49	0,13	1,77	0,33	0,16	2,17	0,65	0,28	0,65
<b>6</b>	0,33	0,13	1,61	0,51	0,17	1,71	0,65	2,79	0,82
<b>8</b>	0,33	0,26	1,34	0,34	0,17	1,37	0,49	2,65	0,66
<b>10</b>	0,16	0,27	1,37	0,17	0,51	1,20	0,16	2,48	1,16
Teneurs (mg/L)	Avec traitement								
	Eau distillé			Acide acétique			n-heptane		
Temps (jours)	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ca]	[Na]
<b>0</b>	<b>0,17</b>	<b>0,33</b>	<b>1,48</b>	<b>0,17</b>	<b>0,33</b>	<b>1,48</b>	<b>0,17</b>	<b>0,33</b>	<b>1,48</b>
<b>2</b>	0,13	0,27	0,82	0,15	0,15	0,21	0,14	0,28	1,12
<b>4</b>	0,27	0,40	0,81	0,78	0,15	1,89	0,84	0,56	0,99

<b>6</b>	0,40	0,53	0,67	0,95	0,15	1,58	0,99	0,14	0,85
<b>8</b>	0,13	0,53	0,67	0,78	0,31	1,26	0,71	1,01	0,99
<b>10</b>	<b>0,13</b>	<b>0,27</b>	<b>0,68</b>	<b>0,15</b>	<b>0,47</b>	<b>1,10</b>	<b>2,21</b>	<b>2,21</b>	<b>1,24</b>

En comparant les résultats des deux tableaux, il ressort qu'il existe une influence de la nature d'aliment et son milieu simulateur et traitement, ainsi que l'agitation sur le phénomène migratoire. La comparaison des résultats montrent que la teneur en éléments métalliques dans les pastilles ayant subi un traitement sont relativement plus élevées que celles non traitées, ce qui signifie l'efficacité de traitement.

Il est à noter que les valeurs trouvées dans le polymère des pastilles ayant contenu l'heptane sont supérieures comparativement à celles trouvées dans l'eau et l'acide acétique, on note que l'affinité du milieu influence le phénomène de migration.

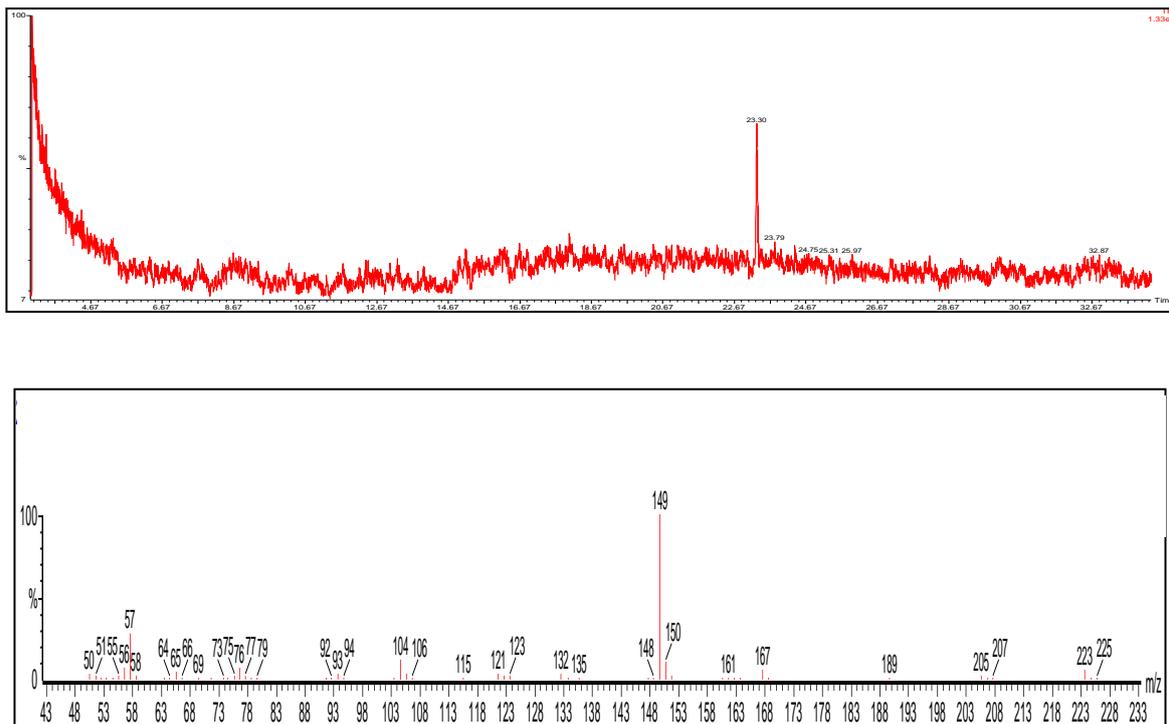
### **III.5. Analyse des interactions par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse**

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est appliquée dans le but d'étudier la migration spécifique du DOP à partir des pastilles de BPA ayant été en contact avec les milieux simulateurs

A noter que les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (DOP) en nous basant sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique choisi ont été déterminé par M.O. Boussoum (2015). La technique de l'étalon mixte a été utilisée dans le cas de l'analyse du DOP.

Le dosage du DOP dans les deux milieux simulateurs est réalisé par CG/MS en mesurant sur chacun des chromatogrammes obtenus la surface du pic standard du DOP. Une courbe d'étalonnage a été établie, en portant sur l'axe des Y les surfaces du pic standard du DOP ( $m/z = 149$  et  $t_r = 23,77$ ) et sur l'axe des X les différentes concentrations du DOP.

La figure III.30, représente les chromatogrammes et la fragmentation respectivement de pic standard de l'étalon mixte.



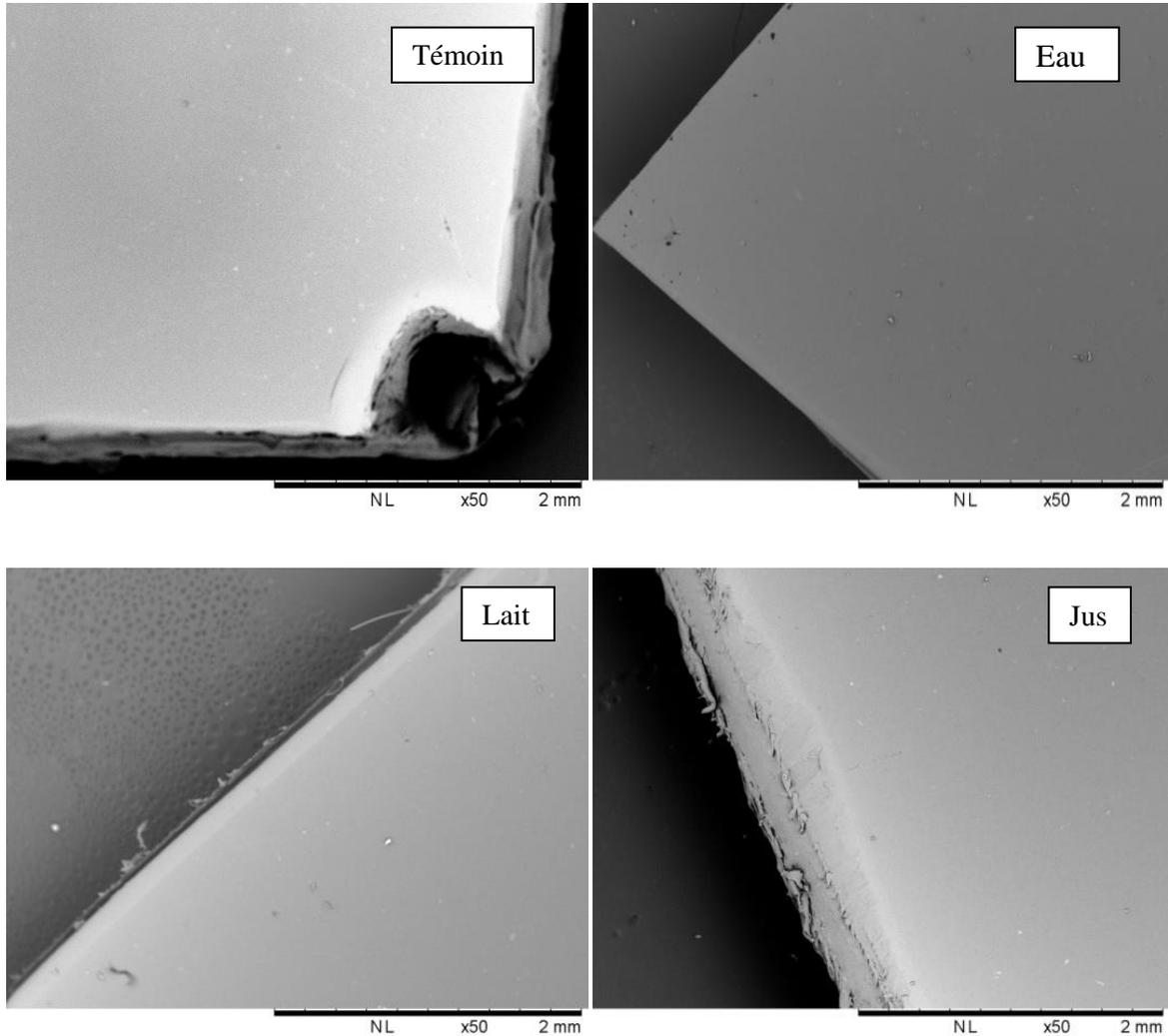
**Figures III.30:** Chromatogramme et la fragmentation de pic standard de l'étalon mixte.

**a :** Chromatogramme

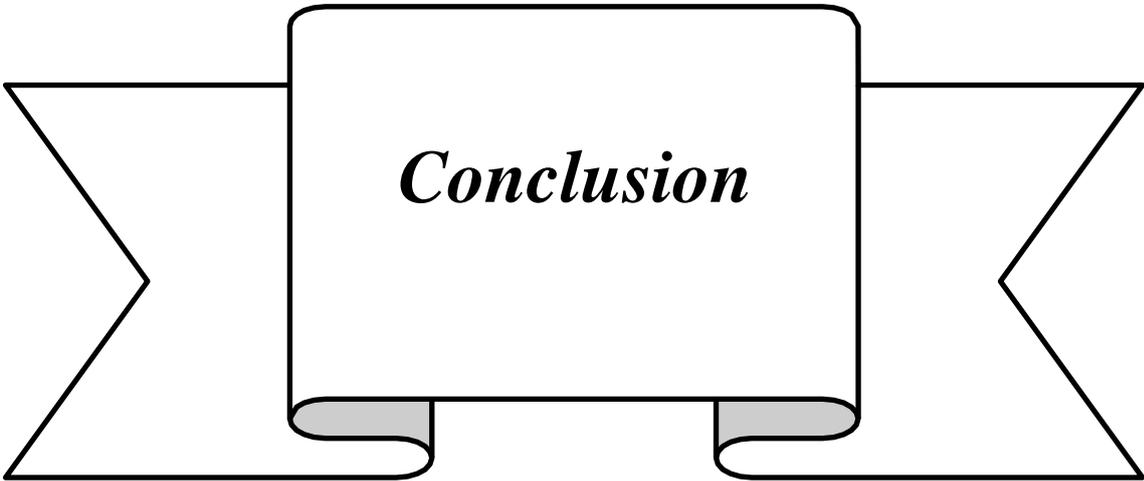
**b :** la fragmentation

**III.6 : Analyse morphologique par le MEB**

Les figures.III.31, illustrent les images des échantillons de BPA analysés par microscopie électronique à balayage.



**Fig.III.31 :** Morphologie des pastilles de BPA ayant été en contact avec les aliments.



***Conclusion***

## Conclusion

---

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. La migration des additifs, liée au contact des emballages en plastiques, donne lieu à des fractions très diverses qui peuvent affecter les propriétés mécaniques du polymère ainsi que la nature du milieu au contact. C'est dans ce contexte que s'est inscrit ce travail. Pour cela, nous avons étudié un procédé de le traitement par laser dans le n-heptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le bisphénol a (BPA) et d'identifier les substances migrantes.

Trois aliments (Lait, jus et eau minérale) et leurs milieux simulateurs (n-heptane, acide acétique à 3% et eau distillée) ont été considérés. Les essais ont porté, respectivement, sur ½, 1 et 3heurs pour les aliments ; et sur 10 jours pour les milieux simulateurs, à 37°C avec et sans traitement en absence et en présence d'agitation.

L'étude de la migration des additifs sus cités a montré l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact, la nature des milieux simulateurs d'aliments et la température.

L'application de différentes techniques d'analyse telles que l'IRTF, le Raman, la SAA, le MEB et la CG/SM a permis de suivre les cinétiques de migration.

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

Le procédé de le traitement par laser testé est efficace en ce qui concerne la diminution de la contamination par les emballages en BPA. De plus, cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi les taux d'humidité et de variation de masse des pastilles permet de mettre en évidence la présence ou non d'interactions entre les pastilles et les aliments et leurs 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.

L'analyse ATR nous a permis de mettre en évidence la migration de l'HSE, du DOP et du complexe de stéarates de Ca et de Zn grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact.

Les résultats de l'ATR viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de variation de masse et d'humidité.

L'analyse Raman nous a permis de mettre en évidence la migration des additifs (DOP, complexe Zn, Ca...) grâce à une estimation semi-quantitative basée sur l'évolution des

## Conclusion

---

rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. Elle a indiqué que la structure de notre barquette de beurre est semi cristalline.

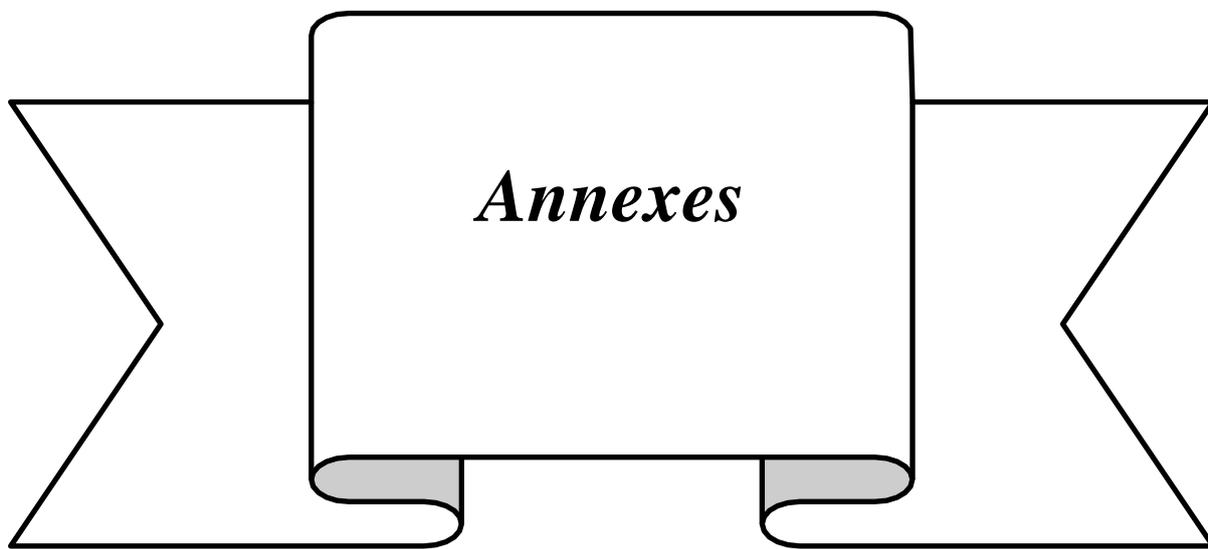
A travers les résultats obtenus par le spectrophotomètre à flamme, nous pouvons conclure que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées dans le simulateur heptane et lors des essais sans traitement.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires et le mode d'injection à appliquer pour l'analyse du DOP et de l'HTE.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, du témoin et des pastilles ayant subi des essais de migration.

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu et que le prétrempage permet de réduire la migration des additifs contenus dans les pastilles de BPA.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence le fait que des interactions ont lieu entre la formulation considérée/aliment/simulateurs gras et aqueux utilisés, et que des facteurs tels que le temps de contact, la température et le traitement par laser ainsi que la nature du simulateur ont une réelle influence. Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de tester d'autres procédés tels que l'utilisation de plastifiants polymériques permanents et la réticulation de surface (plasma argon).



***Annexes***

# Annexes

## Caractérisation des milieux simulateur

### N-heptane

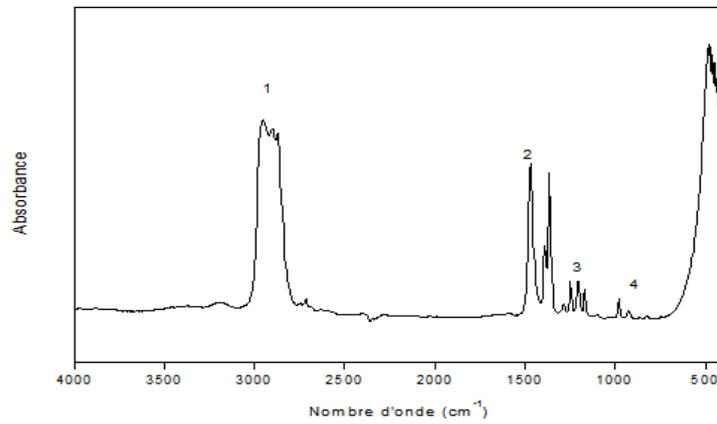


Fig. : Spectre infrarouge de n-heptane

Tableau. : Groupements fonctionnels caractéristiques de n-heptane [7].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe ment fonctionnel
1	2800	- C - H (CH <sub>2</sub> )
2	1460	- C - H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
3	1239	- C - O, - C H <sub>2</sub> -
4	943	C - O, O - H

### Acide acétique

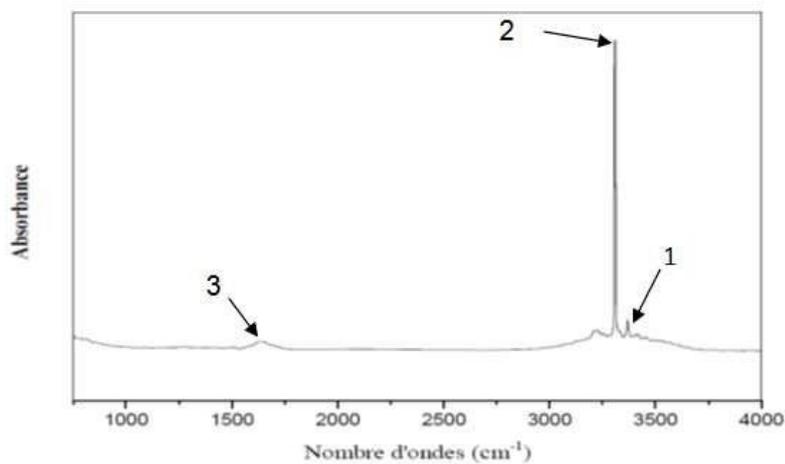
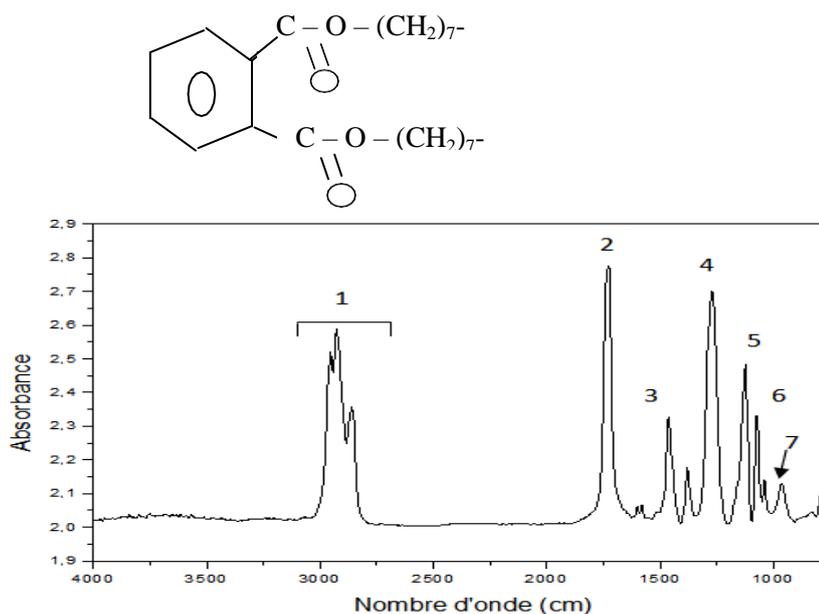


Fig. : Spectre infrarouge de l'acide acétique.

**Tableau. III.3 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide acétique.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement fonctionnel
1	3453,4	-C-H dans CH <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub>
2	3227,1-3312,1	O-H
3	1640,2	Vibration d'élongation – C = C (cis)

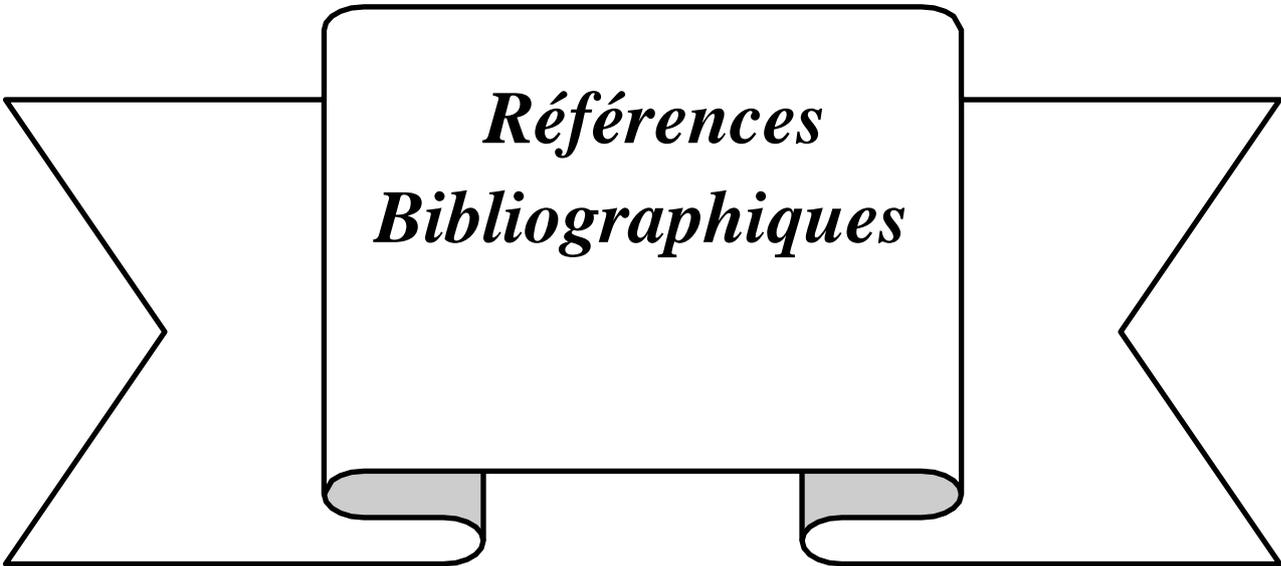
**Plastifiant (DOP)**



**Fig. :** Spectre de l'infrarouge de di-octyle-phthalate (DOP).

**Tableau :** Groupements fonctionnels caractéristiques du plastifiant [9, 10].

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



*Références  
Bibliographiques*

## Références bibliographiques :

**A. Baner, W. Bieber**, 1992, Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials, *Food Additives and Contaminants*. Vol. 9, N°2, pp 137-148.

**A. Feigenbaum**. Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contacts des aliments, par des méthodes alternatives, dans l'emballage des denrée alimentaires de grandes consommation. Multon & Bureau éd-Lavoisier,(1996) .

**A. Mrcilla, S. Grcia-Quesada**, "Stady of the migration of PVC plasticizers", *J.nal.Appl.Pyrolysis* 71, PP 457-463, (2004).

**A.O.Earls, I.P.xford**, "Gas chromatography-mass spectrometry determination of the migration of phthalate plasticizers from polyvinyl chloride toys and childcare articles", *Journal of Chromatography A*, 983, PP 237-246, (2003).

**CARREGAM** Matières plastiques .Dunod 2ed .247p. (Aide-mémoire) 2009.

**Comminucation personnelle de l'administration fédérale des douanes AFD**

**C.SIMONEAU**, chapter 21 Food contact Mmatériaux,pp.733-773(2008)

**CEE, 1991**, Note for guidance of application for presentation of request for assessment of substance to be used in plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, EEC, DG III, document CS / PM /1025, August,.

**D.E. Till**, 1982, Plasticizer migration from polyvinyl chloride film to solvents and foods, *Food and Chemical Toxicology*. Vol.4, pp 95-104.

**Directive 97/48/CE** de la commission du 29 juillet 1997 portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

**E. Boehm-Courjault, Dr.A.Guidoum** polymères GC 1<sup>re</sup> année 2012-2013

**EFSA(2006)**.Opinion of the scientific panel onFood Additives. Flavourings, processing Aids and Materials in contact with food on a request form the Commission related .to2,2 -bis(4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A). Question N°EFSA-Q-205-100.Adopter on 29 November 2006.TheEFSA Journalier .428.[http://WWW.efsa-europa.eu/efsa\\_journal/doc/428.pdf](http://WWW.efsa-europa.eu/efsa_journal/doc/428.pdf).

**F Saal , S Nagel , B Coe ,B Angle ,J Taylor** . The estrogenicendocrine disrupting chemical bisphenol A (BPA) and obesity.*Mol.Cell.Endocrinol*. 354, 74-84,2012.

**F Kamrin** . Bisphenol A: a scientific evaluation: what is the toxicity of BPA? 2010.

**Goldinger D.M., Demiere A.-L., Zoller O., Rupp H., Reinhard H., Magrin R., Beker T., and Bourqui-Pittet M (2015)** . Endocrine activity of alternatives to BPA founds in thermal paper in Switzerland. *Regul toxicol pharmacol.* 71 :453-462

**J.H. Peter** “Plasticized PVC film: results from an enforcement campaign”, *Food Additives and Contaminants*, Vol. 15, N° 5, PP 600-608. , (1998).

**J.H. Petersen, L. Lillemark**, “Migration from PVC cling films compared with their field of application”, *Food Additives and Contaminants*, Vol. 14, N° 4, PP 354-353, (1997)

**JP TRTIGNON, VERDUJ, DOBR** « ACZY-NSKIA ; PIPERAUD M, -Matières plastiques , structures-propriétés , mise en oeuvre, normalisation Nathain 2 éd , 2006, 231P

**J-PMERCIER, MARCHALE** .-chimie des polymères. synthèse, réaction , dégradation . presses polytechniques et universitaires romandes 1996-466p

**J.H. Peterson., Tøgeskov, P.**, 2004, Evaluation of retail fresh meat packagings covered with stretch films of plasticized PVC and non-PVC alternatives , *Packaging Technology and science*. Vol.17, pp 53-66

**L Kenkol .,** “ Contaminants levels in recycled PET plastic , Swinburne University of Technologie , Victoria Australia” **2014**

**L .J. Casarett; CD. Klaassen; MO. Arndur et J. Doull**, Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons. (McGraw-Hill Health Professions Division). 5th, New York ; Montreal. INRS. 2010. ( Fiche Toxicologique : Bisphenol A), ( 2007).

**L Vandenberg ,R Hauser ,M Marcus , N Olea, W Welshons** . Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod. Toxicol.* 24, 139–177. . 2007.

**M. Dupeux**, « Aide-mémoire science des matériaux », IUT • 1er cycle/Licence • 2e cycle/Master • , Écoles d'ingénieurs, Paris, (2005).

**M ALLAIN**, ‘ chous des simulateurs sur la base des constances de Hildebrand ; application au polystyrene, symposium sécurité et qualité des emballages alimentaires et pharmaceutiques un matières plastiques » 1993

**M. Bangemann.**, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, commission, Paris, juillet (1997).

**M. Chadouli et KHALDI Amira** « mmoire en vue de l'obtention du diplôme de Master Académique : Développement et validation des méthodes pour la détermination des teneurs en esters méthyliques des acides gras dans l'emballages alimentaire » 02/07/2017

**MJ. Galotto.,A. Guarda.,2004**, Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging , Packaging Technology and science. Vol. 17, pp 219-223.

**M.O.Boussoum., D.Atek., N.Belhaneche-Bensemra** : “Interactions between poly (Vinyl chloride) stabilized with epoxidized sunflower oil and food simulant” , Polym.Degrad.Stab.Vol.91,PP 579-584,(2006)

**M.O.Boussoum, N. Belhaneche –Bensemra**:Effet d’un procédé de pré trempage dans l’heptane sur la migration d’additifs à partir du PVC .J.Soc.Alger.Chim.19(1).(2009).109-121

**M.O.Boussoum, Y. R. Hocine, N.Belhaneche-Bensemra**, ‘Reducing the migration of additives from plasticized poly(vinyl chloride)’, International Journal of Environmental Studies, Vol.68, No. 6, PP 913-923, December (2011).

**M.O.BOUSSOUM** : étude de méthode de traitement pour diminuer la migration A partir des emballages en PVC Thèse de doctorat en science en génie de l’environnement (2012).

**M. O.Boussoum, N. Belhaneche-Bensemra, B.J. Hadj-Ali**, « Study of methods to reduce contamination of food from food packaging based on plasticized PVC (argon plasma) », Ed. ALJEST, Vol.1. No3. (2015)

**N.Ben slimane**, contribution à l’élaboration d’un plan de contrôle des emballages plastiques en contact avec les denrées alimentaires ;université Abou Bekr Belkaid-Telemcen Mmoire en vu de l’obtention du diplôme de master (2013-2014).

**N.Gallouze et N.Belhaneche –Bensemra**: ‘Influence of polluted atmospheres on the natural aging of poly ( vinyl chloride )stabilised with epoxidized sunflower oil ‘ J.Appl.Polym.Sci,Vol.110,PP1973-1978,(2008)

**Patrick Sauvegrain** phénomène de migration des matières plastiques au contact des aliment et réglementation (2014)

**P.KRAWCZAK ,G. VILLOUTREIX , JF AGASSANT ,C BINETRAY ;LACRAM P/MF** plastiques et composites –Avant-propos techniques de l’ingénieur,AM15, 4p(2003).

**Plastics Europe(2007).Polycarbonate/BPA groupe .Application of BisphenolA.**  
[http://www.Bisphenol-a\\_europe.org /Upload/application %20of %20BPA %20Sept](http://www.Bisphenol-a_europe.org /Upload/application %20of %20BPA %20Sept)

**P.VERRIER** ,-plastifiants, techniques de l’ingénieur ,AM3231,1992-1992-14p

**R. Farhi, C. Morel, J. Chéron**, « Matières plastiques & adjuvants hygiène et sécurité », INRS, (2006)

**R.M-Silverstein, Fx.Webster**, « Spectrometric identification of organic compounds », 6<sup>ème</sup>

édition/P.Cm, New York (1998).

**Saverain et al** ” Evaluation et gestion des risqué Matériaux d’emballage à contact alimentaire . Cahiers de Nutrition et de Diététique 46(2) ,59 -66., (2011)

**S.Flint ,T Markle , S Thomson ,E Wallace..** Bisphenol Aexposure effects and policy; a wildlife perspective.J. Environ.Manag. 104, 19–34. . 2012.

**V Braniste , A Jouault , E Gaultier ,A Polizzi ,C Buisson-Brenac ,M Leveque ,PG Martin, V Theodorou ,J Fioramonti , E Houdeau. . MedGenMed 6, 7–17**

Impact of oral Bisphenol A at reference doses on intestinal barrier function and sex differences after perinatal exposure in rats. PNAS .107(1):448-53. 2010

## **RESUME**

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier un procédé de traitement de surface au laser dans le n-Heptane afin de réduire la migration d'additifs contenus initialement dans le bisphénol a ainsi que d'identifier les substances migrantes.

Des essais de migration sont effectués à 37 °C avec et sans agitation dans trois aliments (Lait, jus, eau minérale) et leurs milieux simulateurs d'aliments (n-heptane, acide acétique à 3%, eau distillée). Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation d'humidité et de masse des pastilles de BPA ainsi qu'à l'aide de cinq techniques d'analyse : l'IRTF-ATR, spectrophotomètre à flamme, Raman, MEB et la CG/SM.

**Mots clés :** BPA, migration, Laser, CG/SM, Raman, IRTF.

### **ملخص:**

من أجل تقليل هجرة المواد المضافة الواردة في n-heptane يهدف هذا البحث إلى دراسة طريقة المعالجة السطحية بالليزر في البداية في البيسفينول وكذلك تحديد المواد المهاجرة. يتم إجراء اختبارات الترحيل عند 37C° درجة مئوية مع أو بدون التقليب في ثلاثة أطعمة (حليب، عصير، ماء معدني) ووسائط الطعام المحاكية (n-heptane , 3% acide acétique، الماء المقطر). تتم دراسة الهجرة بناء على تحليل أولي يعتمد على تغير الرطوبة وكتلة قطعة البيسفينول، وكذلك استخدام خمسة تقنيات: IRTF: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، وكذلك كروماتوغرافيا بالتزواج مع التحليل الطيفي الكتلي CG/SM، رامن، MEB، اللهب.

### **الكلمات المفتاحية :**

البيسفينول، الليزر، الهجرة، رامن، اللهب.

## **ABSTRACT**

This work aims to study a method of laser surface treatment in n-heptane in order to reduce the migration of additives initially contained in the bisphenol a as well as to identify the migrating substances.

Migration tests are carried out at 37 ° C. with and without stirring in three foods (milk, juice, mineral water) and their food simulant media (n-heptane, 3% acetic acid, distilled water).

The migration phenomenon is studied based on a preliminary analysis based on the variation of moisture and mass of BPA pellets as well as using five analysis techniques: the IRTF-ATR, flame spectrophotometer , Raman, MEB and CG / MS.

**Key words** BPA, migration, Laser, CG/SM, Raman, FTIR.