

# الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieure  
et de la Recherche Scientifique  
Université Ibn Khaldoun –Tiaret  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Nature et de la Vie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master académique

Domaine: "Sciences de la Nature et de la Vie"

Filière: "Biologie"

Spécialité: "Pathologies des écosystèmes"

## THEME

*Etude des interactions des emballages alimentaires à base  
de PVC par la technique CG/SM*

Présenté et soutenu publiquement par :

M<sup>elle</sup> HAREB souhila

### Membres de jury :

**Président :** M<sup>r</sup> M. BEN BEGUARA

Maître assistant, U. Tiaret

**Examineur :** M<sup>r</sup> .B.FATTOUHI

Maître assistant, U. Tiaret

**Promoteur:** M<sup>r</sup> M.O. BOUSSOUM

Maître de conférences, U.Tiaret

Année universitaire : 2014-2015



# **REMERCIEMENTS**

*A Allah le Tout Puissant de m'avoir donné le courage, la santé, et m'a accordé son soutien durant les périodes les plus difficiles.*

*Tout d'abord, mes sincères remerciements sont adressés à mon encadreur Mr M.O. BOUSSOUM. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir encadré ce mémoire et pour tous ces précieux conseils, son aide lors de mon travail.*

*Je remercie Mr BENBEGUARA, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*J'exprime toute ma gratitude à Mr FATTOUHI, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.*

*Je souhaiterais remercier toute l'équipe de laboratoire de l'université Ibn Khaldoune et de laboratoire de l'université d'Oran, pour avoir bien voulu porter une attention particulière à ce travail et d'avoir accepté de m'aider*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près*

*ou de loin à la réalisation de ce travail.*

# *DIDICACE*

*Je dédie ce travail :*

*A l'âme de mon très cher père qui a tant espéré voir ce jour.*

*A ma mère qui m'a soutenue durant mes études et ne m'a jamais privée de son amour, de son attention et de ses encouragements, à toi maman je dédie ce travail.*

*A mes frères : moustapha, amine*

*et mes sœurs : habiba, sana ,nassima ,assinat*

*Et surtout à razane nihal ,youssef et nedjib*

*A toute ma famille*

*A tous mes amies : ghania, cherifa ,habiba, sarah, houda*

*et ouezna.*

*Et à tous ceux qui m'ont aidé*

## **Liste d'abriviation**

**CVM** :Chlorure de Vinyle Monomère

**CG** :Chromatographe en phase Gazeuse

**DOP**: Di-Octyl-Phtalate

**DRIFT** :Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform

**HT** : Huile de Tournesol

**HTE**:Huile de tournesol époxydée

**IRTF**:Infrarougeà Transformée de Fourier

**PS**: Polystyrène

**PVC**: Poly(Chlorure de Vinyle)

**SAA**: Spectrométrie d'Absorption Atomique

**SGP**: Société Générale des Plastifiants de Tunisie

**Tg**:Températurede gélification

**THF**: Tetrahydrofuranne

**SM** :Spectromètre de Masse

## Liste des figures

## Page

<b>Figure I.1:</b> Polymérisation de PVC.....	5
<b>Figure I.2 :</b> Polymérisation en suspension.....	5
<b>Figure I.3:</b> polymérisation en émulsion.....	6
<b>Figure I.4 :</b> Réaction de déshydrochloration du PVC.....	7
<b>Figure I.5 :</b> Interactions Emballage, Produit et Environnement.....	9
<b>Figure I.6 :</b> Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique.....	12
<b>Figure I.7 :</b> Schéma de montage d'un spectromètre IRTF.....	13
<b>Figure I.8:</b> Schéma d'un appareil de couplage GC-MS.....	14
<b>Figure II.1:</b> Moule utilisé pour le découpage des pastilles .....	17
<b>Figure II.2:</b> Schéma représentatif de la cellule de migration .....	18
<b>Figure II.3:</b> Schéma représentatif de l'installation expérimentale des essais d migration ....	19
<b>Figure III.1:</b> Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C.....	25
<b>Figure III.2:</b> Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des pastilles .....	26
<b>Figure III.3</b> Evaluation de la variation de taux de l'humidité des pastilles en fonction de temps.....	28
<b>Figure III.4:</b> Spectre infrarouge de l'huile de tournesol .....	28
<b>Figure III.5:</b> Spectre infrarouge de n-heptane .....	29
<b>Figure III.6:</b> Spectre infrarouge de l'acide acétique.....	30
<b>Figure III.7:</b> Spectre infrarouge du PVC .....	30
<b>Figure III.8:</b> Spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn.....	31
<b>Figure III.9:</b> Spectre infrarouge de la Stéarine .....	32
<b>Figure III.10:</b> Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée.....	33
<b>Figure III.11:</b> Spectre infrarouge de di-octyl-phtalate (DOP) .....	34
<b>Figure III.12:</b> Spectres infrarouges de la résine PVC et la formulation F40.....	35
<b>Figure III.13:</b> Superposition des spectres infrarouges des pastilles en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C.....	37

<b>Figure III.14:</b> Variation des rapports d'absorbances A1463/A1426 ; A1541/A1426 A1579/A1426 en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C .....	39
<b>Figure III.15:</b> Variation des rapports d'absorbances A 1724/A1426 ; A 1738/A 1426 en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C .....	40
<b>Figure III.16 :</b> Chromatogrammes de l'étalon interne (mixte) de plastifiant et la fragmentation du pic standard de l'étalon mixte de DOP.....	46
<b>Figure III.17:</b> Chromatogrammes des pastilles de F40DOP ayant subi les essais de migration dans l'huile de tournesol en fonction de temps de contact.....	47
<b>Figure III.18 :</b> Chromatogrammes des pastilles de F40DOP ayant subi les essais de migration dans l'acide acétique en fonction de temps de contact.....	48
<b>Figure III.19 :</b> Décomposition du DOP.....	49

<b>Liste des tableaux</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau II .1</b> : Caractéristiques de la résine de PVC.....	15
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques du plastifiant (DOP).....	16
<b>Tableau II .3</b> : Caractéristiques des stabilisants thermiques et du lubrifiant utilisés.....	17
<b>Tableau II .4</b> : Formulation réalisée (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PVC).....	17
<b>Tableau III .1.</b> Caractéristiques physico-chimique de l'huile de tournesol.....	24
<b>Tableau III .2.</b> Estimation de la migration globale .....	27
<b>Tableau III.3.</b> Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol .....	29
<b>Tableau III .4:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques de n-heptane.....	29
<b>Tableau III.5:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide acétique.....	30
<b>Tableau III.6:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC brute .....	31
<b>Tableau III .7:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn.....	32
<b>Tableau III.8:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques de la stéarine.....	32
<b>Tableau III .9:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée.....	33
<b>Tableau III.10:</b> Groupements fonctionnels caractéristiques du plastifiant.....	34
<b>Tableau III .11:</b> Bandes caractéristiques dues aux additifs.....	36
<b>Tableau III.12</b> : détermination de la teneur en métaux lourds dans les milieux simulateurs et les additifs utilisés.....	40
<b>Tableau III.13</b> : Détermination de la teneur en métaux lourds des pastilles mise en contact avec trois milieux simulateurs en fonction du temps (en jours).....	41
<b>Tableau III.14</b> : Quantité du DOP migrée.....	47

Liste des abréviations  
Liste des figures  
Liste des tableaux

# Sommaire

## Introduction

---

### Synthèse bibliographique

---

#### Chapitre I : Emballage alimentaire ; PVC ; techniques d'analyse

---

I.1 Matières plastiques.....	3
I.2. Emballage alimentaire.....	3
I.3. Additifs.....	4
I. 3.1. Stabilisants.....	4
I .3.2. Lubrifiants.....	4
I .3.3. Plastifiants.....	4
I .3.4. Charges.....	4
I.4.Polychlorure de Vinyle.....	4
I.4.1.Généralité.....	4
I.4.2. Préparation.....	5
I.4.2.1. Polymérisation en suspension.....	5
I.4.2.2. Polymérisation en émulsion.....	6
I.4.2.3. Polymérisation en masse.....	6
I.4.3.Stabilisation thermique du PVC.....	6
I.4.4.Dégradation thermique du P.V.C.....	7
I.4.5. Mise en œuvre.....	8
I.5.Interactions emballage-aliment.....	8
I.5.1.Migration de composants de l'emballage vers l'aliment.....	8
I.5.2.Interactions contenant/contenu dans l'emballage.....	8
I.6.Migration.....	9
I.6.1.Migration globale.....	9
I.6.2.Migration spécifique.....	10
I.7.F acteurs influençant sur la migration.....	10
I.8. Effets de la migration.....	10
I.9. Réglementation, évaluation des risques et contrôles.....	10
I.10.Méthodes d'analyses utilisées	
I .10.1.Spectrométrie d' absorption atomique SAA.....	11
I .10.1.1 Appareillag.....	11
I.10.2.La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourie.....	12
I.10.2.1. Appareillage.....	12
I.10.3.Chromatographe en phase gazeuse, spectromètre de masse : CG/SM	
I .10.3.1.Principe.....	13
I .10.3.2.Appareillage.....	14

## Références bibliographique



---

---

## Partie expérimentale

---

### Chapitre II : matériels et méthodes

---

II.1. Produits utilisés.....	15
II .1.1. La résine de PVC .....	15
II .1.2. Le plastifiant .....	15
II.1.3. Les stabilisants thermiques et le lubrifiant .....	16
II.2. Formulations réalisées et mise en œuvre .....	16
II.3. Préparation des pastilles .....	17
II.4. Mode opératoire des essais de migration.....	17
II.4.1. Variation de masse.....	19
II.4.2. Variation d'humidité.....	20
II.5. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol	
II.5.1. Détermination de l'indice de peroxyde .....	20
II .5.2. Détermination de l'indice d'acide .....	17
II.5.3. Détermination de l'indice d'iode .....	20
II.5.4. Détermination de l'indice de saponification .....	20
II.5.5. La densité .....	21
II.5.6. La couleur .....	21
II.6. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration	
II.6.1. La spectrométrie d'absorption atomique .....	21
• Matériels utilisés .....	21
• Mode opératoire .....	21
II.6.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	22
• Matériel utilisé .....	22
• Mode opératoire.....	22
II.6.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	23
• Matériel utilisé.....	23
• Conditions d'analyse par CG/SM du plastifiant DOP.....	23

### Référence bibliographique

---

---

### Chapitre III: Résultats et discussions

---

III.1. Caractérisation physico-chimiques de l'huile de tournesol .....	24
III.2. Evolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migration	
III.3. Etude de la migration basée sur le taux de variation de masse .....	25
III .4.1. Effet de la nature du milieu simulateur d'aliment	
III .4.3. Estimation de la migration globale	
III.5. Etude de la migration basé sur le taux d'humidité .....	27
III.6. Etude de la migration basée sur les techniques d'analyse	
III .6.1. Analyse des interactions par IRTF	
III.6.1.1. Caractérisation des milieux simulateurs	
• Huile de tournesol .....	28
• n-heptane .....	29
• Acide acétique .....	30
III.6.1.2. Caractérisation des produits utilisés	
• Polychlorure de vinyle.....	30
• Le complexe du zinc et du calcium .....	31
• La stéarine .....	32

• L'huile de tournesol époxydée (HTE).....	33
• Le plastifiant (DOP) .....	33
III.6.2 : Identification des additifs à partir des films de PVC .....	35
III.6.2.1. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides .....	36
III.6.2 Analyse des interactions par SAA	
III.6.2.1. Détermination de la teneur en métaux des milieux simulateur utilise et les additifs utilisés.....	40
III .6.2. Détermination de la teneur en métaux dans les pastille en PVC lors de essai de migration.....	40
III.6.3 Analyse des interactions par la CG/SM.....	42
<b>Référence bibliographique</b>	

---

## **Conclusion**

## **Annexes**

# Introduction

## Introduction

---

Les emballages alimentaires sont des 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. Or il existe des interactions, et donc des problèmes de compatibilité, entre les emballages plastiques et les aliments, dus notamment à la migration de composants du plastique vers l'aliment [1].

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

Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [2].

Les phénomènes de migration des composés de l'emballage vers le produit ont donné lieu à de nombreux travaux, essentiellement pour des raisons de qualité, d'hygiène et de sécurité alimentaire. Par contre, le transfert inverse ; c'est-à-dire la migration de composés du produit emballé vers le matériau d'emballage n'a été abordée que récemment [3].

Dans ce contenu l'objectif de notre travail consiste à identifier les substances migrantes et de déterminer la quantité du DOP migrée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Dans le cadre de ce travail, une formulation à base de 40% en plastifiant DOP a été préparée, des essais de migration sont effectués avec agitation contenu à la température de 40 ° C dans trois milieux simulateurs d'aliments, l'huile de tournesol, le n-heptane et l'acide acétique à 3%.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des pastilles de PVC en contact avec les trois milieux simulateurs (huile de tournesol ; acide acétique à 3% ; n-heptane ) à la température de 40 °C,

## **Introduction**

---

ainsi qu'à l'aide des techniques d'analyse suivantes: spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie d'absorption atomique (SAA) et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

Le présent mémoire est constitué de deux parties : La première partie comporte des rappels bibliographiques sur le PVC, les emballages alimentaires et les méthodes d'analyses utilisées, la deuxième partie traite de la méthodologie expérimentale qui regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation. Enfin, une conclusion est donnée.

# Partie bibliographique

# **Chapitre I**

## **Emballage alimentaire ; PVC ; techniques d'analyse**

### **I.1 Matières plastiques**

Le terme « **plastique** » est utilisé dans l'industrie pour désigner les substances et les matériaux (matière première ou produit fini) à base de polymères organique synthétique qui peuvent devenir fluides et se prêter au moulage [1].

Les plastiques sont des produits synthétiques, fabriqués à partir du pétrole, du charbon ou du gaz naturel. Ils constituent actuellement les principaux matériaux pour les produits d'emballage

Les plastiques ont également de nombreuses applications dans les domaines de la santé (matériel médico- chirurgical et pharmaceutique stérile ), de l'automobile (pare-chocs), de la cosmétologie (tube), et de l'agroalimentaire (pot de yogourt) [2].

### **I.2. Emballage alimentaire**

L'emballage doit avant tout conserver et protéger le produit alimentaire qu'il contient jusqu'à sa consommation. Mais actuellement, cette fonction n'est plus la seule : l'emballage doit aussi attirer et informer le consommateur, l'aider à utiliser le produit et, après sa consommation, pouvoir éventuellement lui être utile ou, du moins ne pas lui devenir nuisible en dégradant son environnement entre le fabricant et le consommateur. Il est en quelque sorte le dernier maillon de la chaîne de fabrication d'un produit alimentaire [3].

La grande majorité des plastiques d'emballage est fabriquée à partir de cinq polymères, qui représentent 90% du marché:

- Polyéthylène (PE), qui compose environ 50% des emballages plastiques alimentaires. Il est employé à basse densité pour la fabrication des films rétractables ou étirables pour la palettisation et à haute densité pour celle des bouteilles, bidons, conteneurs ou caisses;
- Polypropylène (PP), utilisé pour les films d'emballage des produits alimentaires secs;
- Polyéthylène téréphtalate (PET), destiné aux bouteilles de boissons gazeuses, en raison de sa très faible perméabilité au CO<sub>2</sub>;
- Polychlorure de vinyle (PVC), employé pour la fabrication des bouteilles d'eau, d'huile, de vinaigre;
- Polystyrène (PS), surtout utilisé dans les emballages de produits laitiers (yaourts...). Des adjuvants technologiques sont ajoutés à ces polymères de base pour améliorer ou ajuster leurs propriétés (qualité, stabilité, souplesse, teinte...) [4].

### **I.3. Additifs**



Les résines de polychlorure de vinyle ne sont jamais utilisées telles quelles. Pour être mises en œuvre correctement, elles nécessitent d'être formulées, c'est-à-dire de recevoir l'ajout d'adjuvants qui vont, d'une part, éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration et, d'autre part, assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation. D'autres adjuvants vont être incorporés pour obtenir des propriétés particulières de l'objet fini telles que souplesse, coloration...

### **I. 3.1. Stabilisants**

Ce sont des composés que l'on met dans la résine plastifiée ou non, afin de lui conférer une stabilité accrue vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultraviolet) [5].

### **I .3.2. Lubrifiants**

Ils servent à éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation et à modifier les propriétés des mélanges [5].

### **I.3.3. Plastifiants**

Ils se présentent généralement sous forme de liquides plus ou moins fluides, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à dose variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis [5].

### **I .3.4. Charges**

Elles se présentent sous forme de poudres fines et sont incorporées aux mélanges pour améliorer certaines propriétés, notamment la résistance électrique, aux chocs ou à chaleur [5].

## **I.4.Polychlorure de Vinyle**

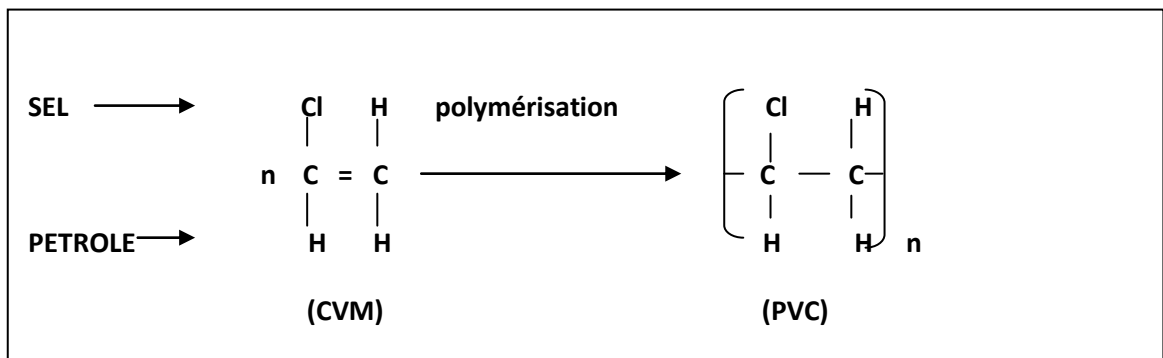
### **I.4.1.Généralité**

Le polychlorure de vinyle (PVC) est une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la protection de notre santé et dans notre sécurité.

Le PVC est fabriqué à partir de deux matières premières naturelles : le pétrole et le sel. Le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. qui il s'agit du chlorure de vinyle monomère ( $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$ ). Une molécule de PVC contient 750 à 1.500 monomères [6].

**I.4.2. Préparation**

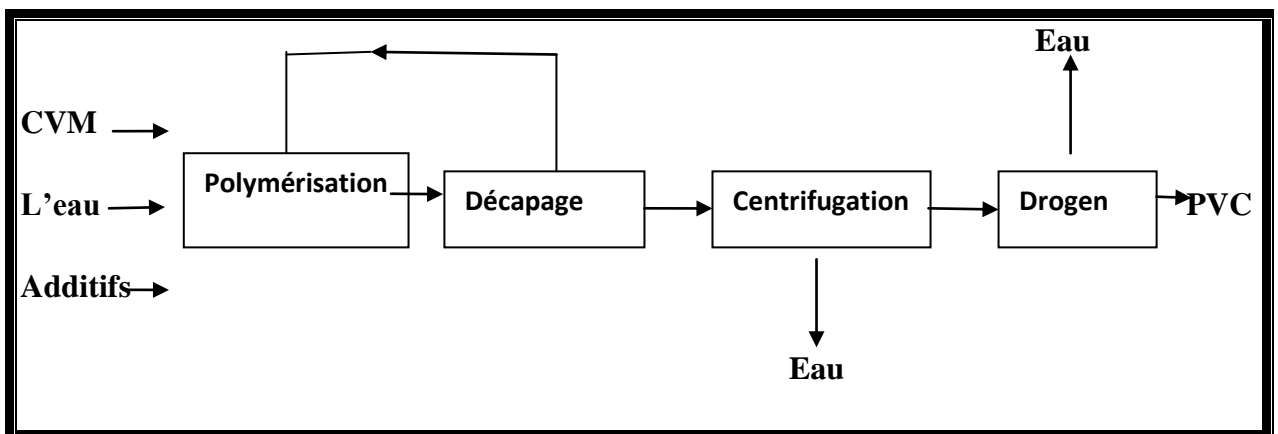
Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est composé à 57 % de chlore et à 43 % d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel(chlorure de sodium: NaCl). Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. La polymérisation est la réaction chimique par laquelle les molécules s'additionnent les unes aux autres pour former une chaîne de grande longueur[7].



**Figure I.1:** Polymérisation de PVC

**I.4.2.1. Polymérisation en suspension**

Dans un grand récipient (autoclave), on mélange fermement le MVC avec une certaine quantité d'eau. La polymérisation commence après ajout d'un initiateur. Lorsque 90 % du MVC est polymérisé, la réaction est stoppée. Après séchage et tamisage, le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte. [8]



**Figure I.2 :** Polymérisation en suspension

### I.4.2.2. Polymérisation en émulsion

Ce procédé se fait également dans un autoclave. Le MVC est placé en émulsion dans de l'eau. La suite du procédé est identique. Ce type de polymérisation fournit surtout de fines particules.

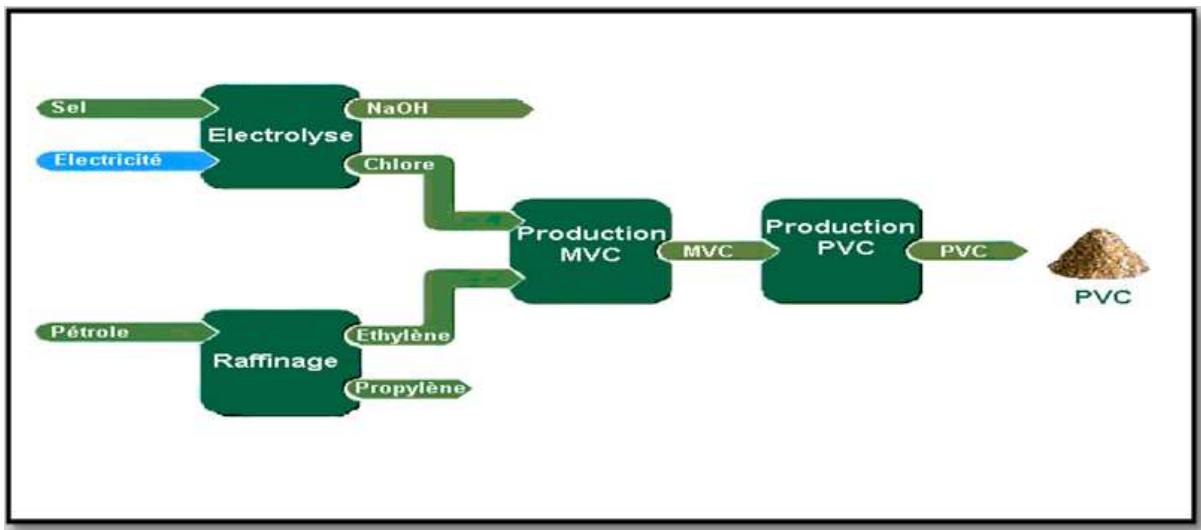


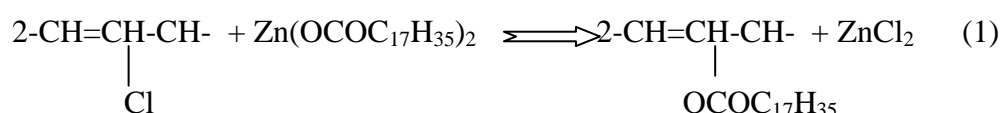
Figure I.3: Polymérisation en émulsion

### I.4.2.3. Polymérisation en masse

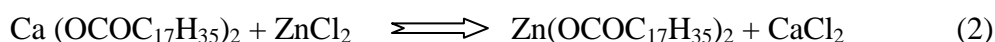
Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants, la difficulté étant d'évacuer la chaleur de réaction. Le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre.

### I.4.3. Stabilisation thermique du PVC

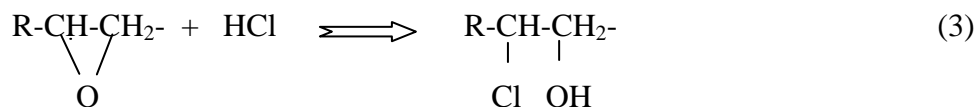
La faible stabilité thermique du PVC nécessite l'incorporation de stabilisants thermiques lors de la mise en œuvre. Les composés époxy sont connus comme stabilisants organiques du PVC. Ils agissent en tant que capteurs de l'HCl libéré par le PVC et retardateurs de l'apparition d'une coloration visible. Ils sont utilisés en combinaison avec les carboxylates métalliques avec lesquels ils présentent des effets de synergie. Les stabilisants à base de stéarates de Ca et de Zn sont agréés alimentaires et leur action stabilisante vis-à-vis du PVC consiste à empêcher ou à limiter le départ d'HCl en chaîne [9-11] :



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



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



#### I.4.4. Dégradation thermique du PVC

Le PVC est un important polymère technique. L'un des problèmes majeurs associés à sa transformation et son utilisation est sa faible stabilité thermique. Ainsi, un départ d'acide chlorhydrique (HCl) en chaîne peut être observé dès que le polymère est chauffé à 80 °C alors que sa température de transformation est généralement comprise entre 180 et 200 °C, comme l'illustre la figure I.4. Ce phénomène s'accompagne de la formation de doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de la coloration progressive du polymère allant du jaune jusqu'au noircissement. Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1 %, il y a perte des propriétés mécaniques du matériau [12]. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation.

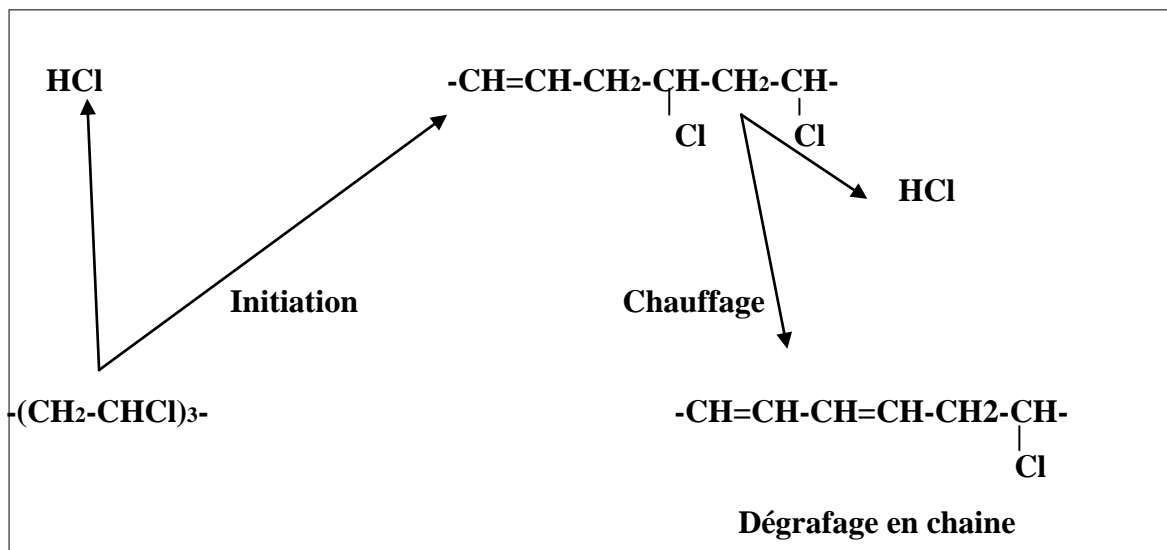


Figure I.4 : Réaction de déshydrochloration du PVC [13]

**I.4.5. Mise en œuvre**

Dans le cas du PVC, le comportement des matériaux mis en œuvre est dominé par des problèmes de rhéologie des polymères fondus et de gélification. De plus, la température de transition vitreuse  $T_g$  (voisine de 80 °C pour le PVC non plastifié) et la température de décomposition thermique (très variable suivant les formulations et les conditions opératoires), interviennent directement. La gélification est une prise en masse et une homogénéisation sous une forme donnée de la matière transformée. La cohésion qui caractérise la gélification est assurée par l'enchevêtrement et la polarité des chaînes. De la même façon, il faut signaler que la technique des poudres, qui est applicable à un certains nombres de matières thermoplastiques, peut être utilisée avec le PVC plus ou moins plastifié, sous forme d'une pâte appelée plastisol. [14 ,15]

**I.5. Interactions emballage-aliment****I.5.1. Migration de composants de l'emballage vers l'aliment**

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique ou toxicologique. Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé. La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique. L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. [16]

**I.5.2. Interactions contenant/contenu dans l'emballage**

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage. Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (Figure 4) :

- La migration de substances présentes dans le matériau d'emballage vers le produit [17].

- La perméation de gaz : O<sub>2</sub> vers l'aliment, CO<sub>2</sub> vers l'extérieur de l'emballage [18,19].
- La sorption (absorption) des constituants du produit par l'emballage (ex : arômes) [20].

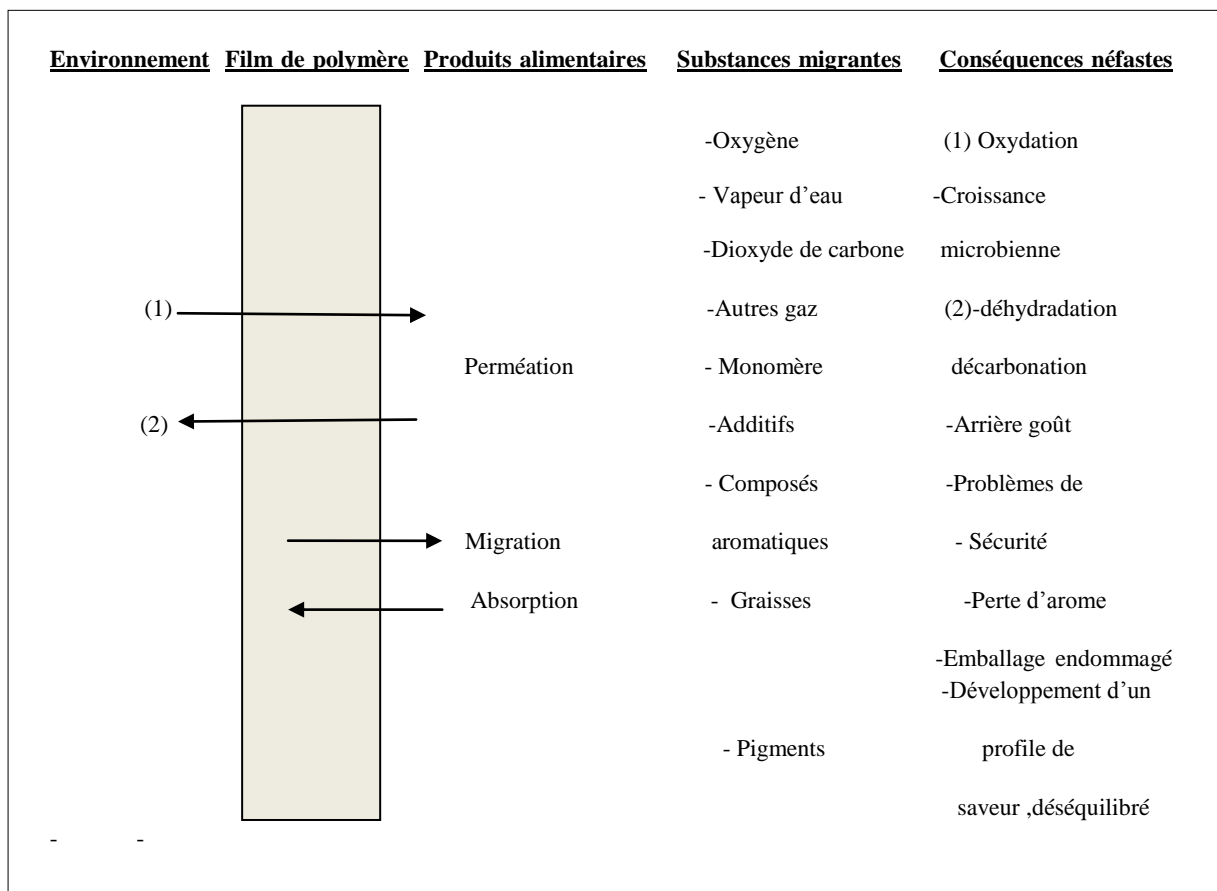


Figure I.5: Interactions Emballage/Produit/Environnement [21].

## I.6. Migration

Dans l'emballage alimentaire, le mot migration est utilisé pour décrire le transfert des substances provenant essentiellement de la paroi des emballages et le produit emballé.

Le transfert des substances dans l'aliment est le résultat d'un contact ou d'une interaction entre l'aliment et les matériaux d'emballage. qui pose un problème de sécurité alimentaire.

Le contrôle de migration des constituants des matériaux d'emballage peut être effectué selon deux voies [19].

### I.6.1.Migration globale

La migration globale comprend la totalité des composés constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment en contact. Elle présente donc la somme des migrations spécifiques de tous les migrants. Dont la valeur limite de migration

globale a été fixée à 60 mg /kg de denrée alimentaire (60 ppm) ou 10 mg /dm<sup>2</sup> de surface de contact pour les matériaux et objets en matière plastique [22].

### **I.6.2.Migration spécifique**

La migration spécifique concerne un ou deux composés identifiables constitutifs des matériaux d'emballage susceptibles de migrer dans l'aliment.les limites sont fixés selon la toxicité de l'additif et elles ne doivent jamais excéder la dose journalière tolérable par le consommateur [23].

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

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

**a) 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.

**b) Temps :** plus la durée de contact est élevé plus la migration aura lieu.

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

**d) 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 :

- des modification organoleptiques 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 pour quoi 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, 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 [4].

## **I.10.Méthodes d'analyse utilisées**

### **I .10.1. Spectrométrie d' absorption atomique SAA**

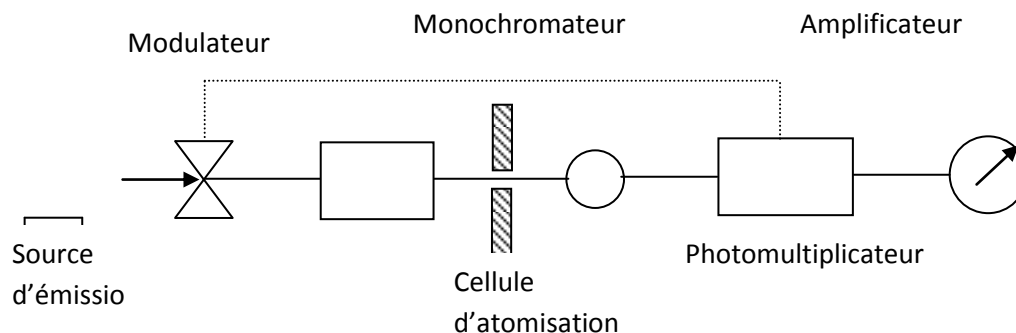
La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) permet de doser dans pratiquement toute espèce d'échantillon, un ou plusieurs éléments prédéfinis choisis dans une liste en contenant environ 70 (métaux ou non-métaux) [24].

#### **I .10.1.1.Principe**

Une source d'émission émet une raie étroite du spectre de l'élément à doser (figure I.2). Cette radiation est modulée mécaniquement ou électriquement, puis elle traverse la vapeur atomique de l'échantillon à analyser, Elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément à analyser, puis isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique.

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





**Figure 6 :** Schéma de principe d'un spectromètre d'absorption atomique [25]

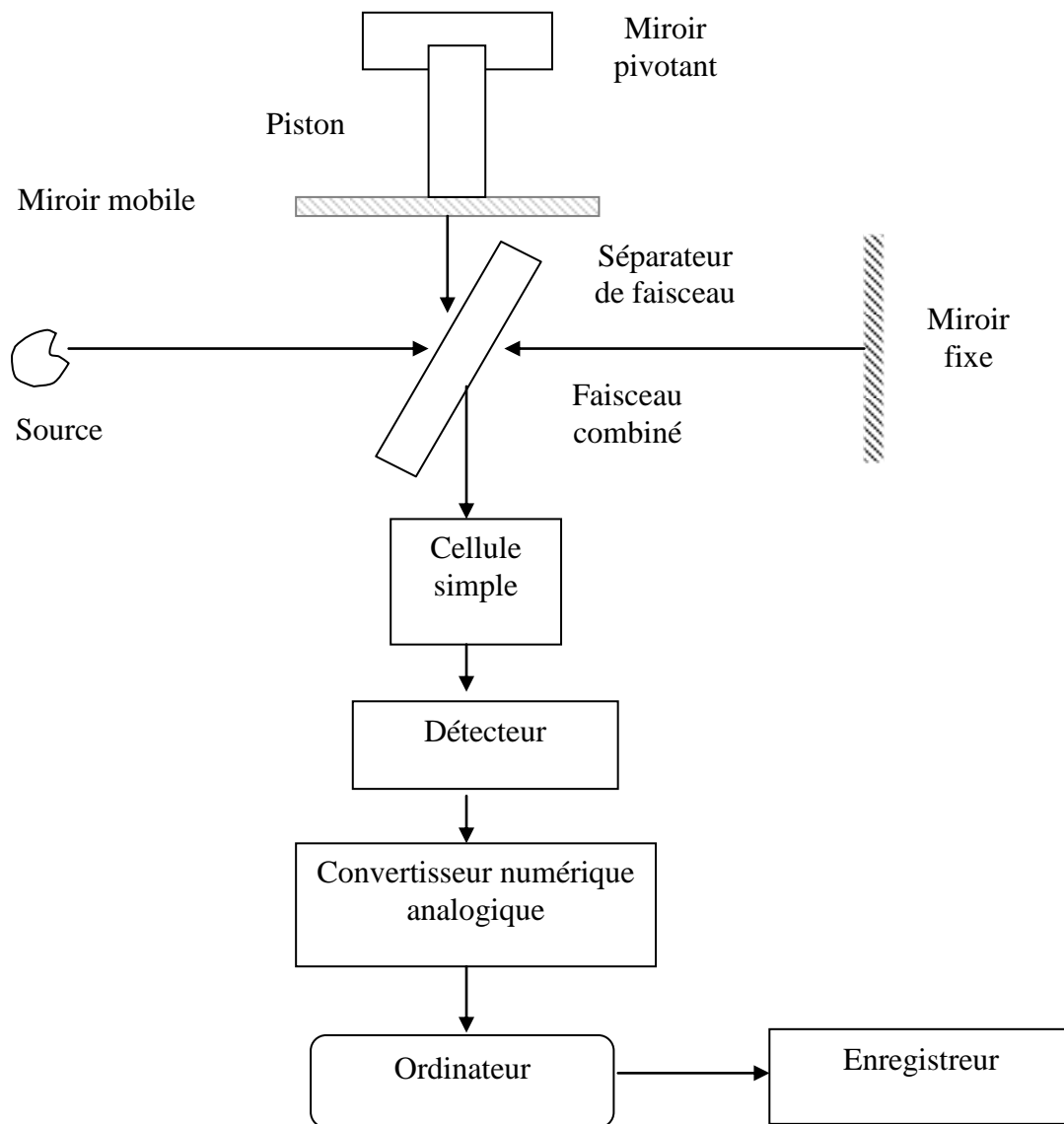
### I.10.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IRTF est utilisée pour effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

#### I.10.2.1. Appareillage

Cette technique nécessite un tout autre appareillage, qui est représenté sur la figure I.7. La pièce principale est constituée par un interféromètre de Michelson. Le rayonnement IR entrant rencontre dans cet interféromètre une plaque semi-transparente (KBr ou CSI stratifié avec du germanium) qui fait fonction de « séparateur » de rayonnement. Une moitié de la lumière est déviée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile dont la distance à la plaque de l'interféromètre peut varier.

Les deux miroirs réfléchissent le rayonnement sur la plaque où se produit l'interférence. Le signal obtenu est comparable à l'information modulée dans un émetteur radio ou une fréquence porteuse. Le rayonnement modulé est conduit maintenant à travers l'échantillon où il est absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. Le détecteur enregistre la lumière IR comme interférogramme, transforme les signaux optiques en signaux électriques et les conduit vers l'enregistreur des données [26].



**Figure I.7 :** Schéma de montage d'un spectromètre IRTF [26]

### I.10.3. Chromatographe en phase gazeuse, spectromètre de masse : CG/SM

#### I.10.3.1. Principe

La CG/SM permet d'obtenir pour les polymères dans le cadre de leur analyse et de leur caractérisation, en se basant sur l'ensemble des produits détectés et identifiés par SM [27].

- Un chromatogramme empreinte pour l'identification du polymère analysé, à partir de la CG ; et à partir de l'exploitation des spectres de masse ;
- Les séquences d'enchaînement des motifs monomères ;
- Les branchements, les nœuds de réticulation et de substitutions latérales des chaînes polymères ;

- Les séquences des copolymères et les modifications induites par les systèmes de polarisation ;
- Les additifs et les impuretés présents les dans les matériaux.

### I.10.3.2.Appareillage

Selon les modèles de CG/SM compacts, plusieurs régions principales peuvent être distinguées [28] :

**a. Le chromatographe** : toujours présent, constitue le dispositif d'introduction des échantillons dilués par le gaz vecteur ;

**b. L'interface** : permet de raccorder le chromatographe au spectromètre de masse ;  
La source : dans laquelle les molécules sont ionisées. Pour le problème de vide, une distinction est faite entre la source d'ions proprement dits, ou (bloc de source ) et l'enceinte du spectromètre de masse qui renferme cette source, désignée par ( enveloppe de la source ) ;

**c. L'analyseur** : où les ions sont séparés en fonction de leur rapport  $m/z$  ; les analyseurs les plus fréquents sont de deux types : les quadripôles et les trappes d'ions ;

**d. Le détecteur** : qui transforme les courants d'ions en signaux électriques mesurables par une chaîne d'acquisition et de traitement .

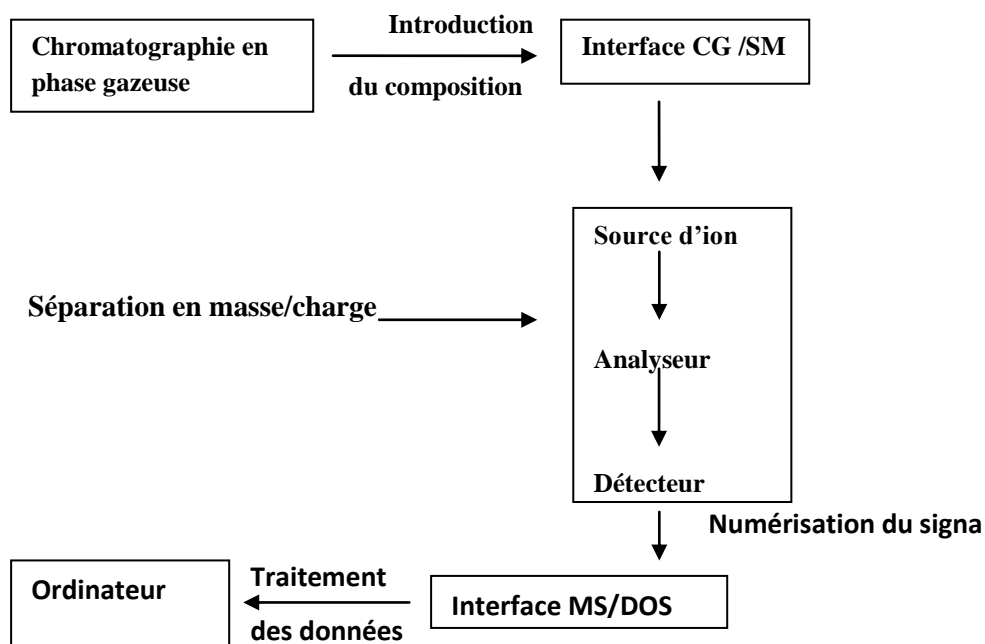


Figure I .8 : Couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

# **Partie expérimental**

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

## Objectifs

Les objectifs de notre travail consistent à identifier les substances migrantes et de déterminer la quantité du DOP migrée par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

## Durée et lieu de travail

Notre travail expérimental a été réalisé au sein des laboratoires de Technologie Alimentaire, et biochimie de la faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret sur une période allant de 07/03/ 2015 jusqu'à 28/05/2015.

## II.1. Produits utilisés

### II.1.1. La résine de PVC

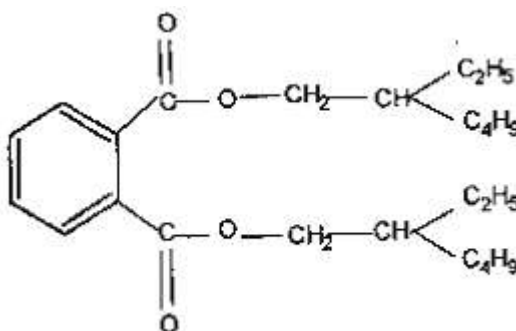
VICIR S1200 est une résine de PVC produite par la société CIRES du Portugal, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. Ses caractéristiques données dans la fiche technique du fournisseur sont regroupées dans le tableau II.1[1] .

**Tableau II.1** : Caractéristiques de la résine de PVC [1].

Caractéristiques	Méthode	Unité	Valeur
Valeur de K- Wert	DIN 53 726	-----	68 – 70
Masse volumique	ASTM D 1895	g/cm <sup>3</sup>	0,44- 0,52
Teneur en matières volatiles	CIRES 03.05	%	Max. 0,3

### II.1.2. Le plastifiant

Le di-octyl-phtalate (DOP) est une substance de faible volatilité produite par la Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP). Les principales caractéristiques du DOP données dans la fiche technique du fournisseur sont résumées dans le tableau II.2 [2] , et sa formule chimique est la suivante :





Dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents de  $R_1$  du point de vue du nombre de groupements époxydes présents.

## II.2. Formulation réalisée et mise en œuvre

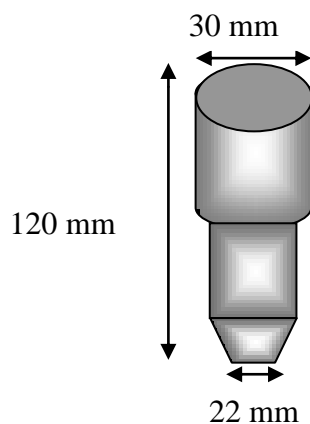
La résine et les additifs (Tableau II.4) sont mélangés dans le méthanol qui sera ensuite éliminé par évaporation dans une étuve à  $60^\circ\text{C}$  [5]. Le mélange parfaitement homogène obtenu est introduit alors dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à  $135^\circ\text{C}$  pendant 15 à 20 minutes. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux (presse de table FONTIJNE) à  $170^\circ\text{C}$  sous une pression de 300 KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée ( $2,0 \pm 0,1$ ) mm.

**Tableau II.4 :** Formulation réalisée (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 g de PVC).

Formulation		Teneur en grammes
<b>F 40DOP</b>	- PVC	100
	- Complexe Ca, Zn	2
	- Acide stéarique	1
	- Huile de tournesol époxydée	10
	- Di-octyl-phtalate (DOP)	40

## II.3. Préparation des pastilles

Une fois les plaques réalisées, les pastilles destinées à subir les essais de migration ont été découpées à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure II.1. Ces pastilles ont une épaisseur de ( $2,0 \pm 0,1$ ) mm et un diamètre de ( $22,0 \pm 0,1$ ) mm.



**Figure II.1 :** Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes (poinçon).



## II.4. Mode opératoire des essais de migration

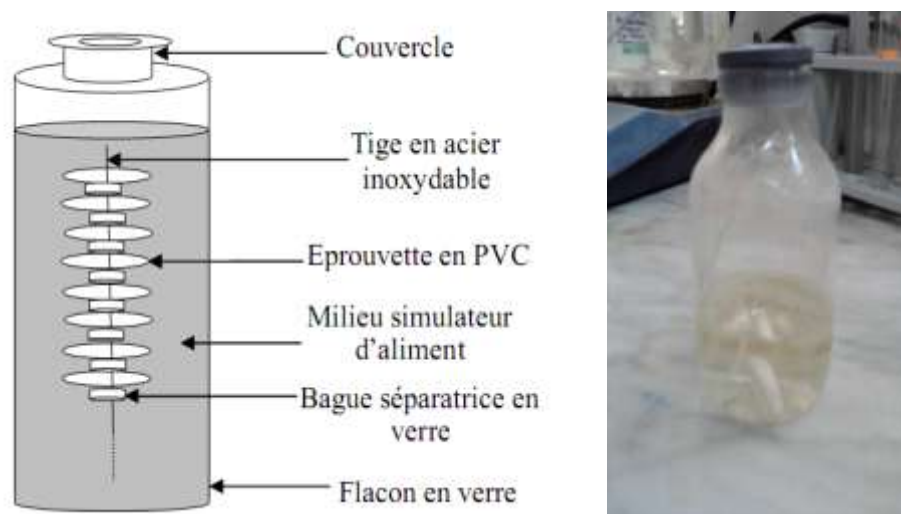
Les cinétiques sont suivies en isotherme, en portant dans un bain thermostaté à 40°C près des cellules de migration fermées hermétiquement contenant 10 disques de PVC immergés dans 100 mL de liquide simulateur en agitation contrôlée continue. Les disques sont séparés les uns des autres par une bague en verre et insérés dans une tige en acier inoxydable ( figure II. 2).

Le dispositif expérimental représenté dans la figure II.3. est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact. La cellule de migration est immergée dans l'eau dont le niveau dépasse celui du liquide simulateur contenu dans la cellule.

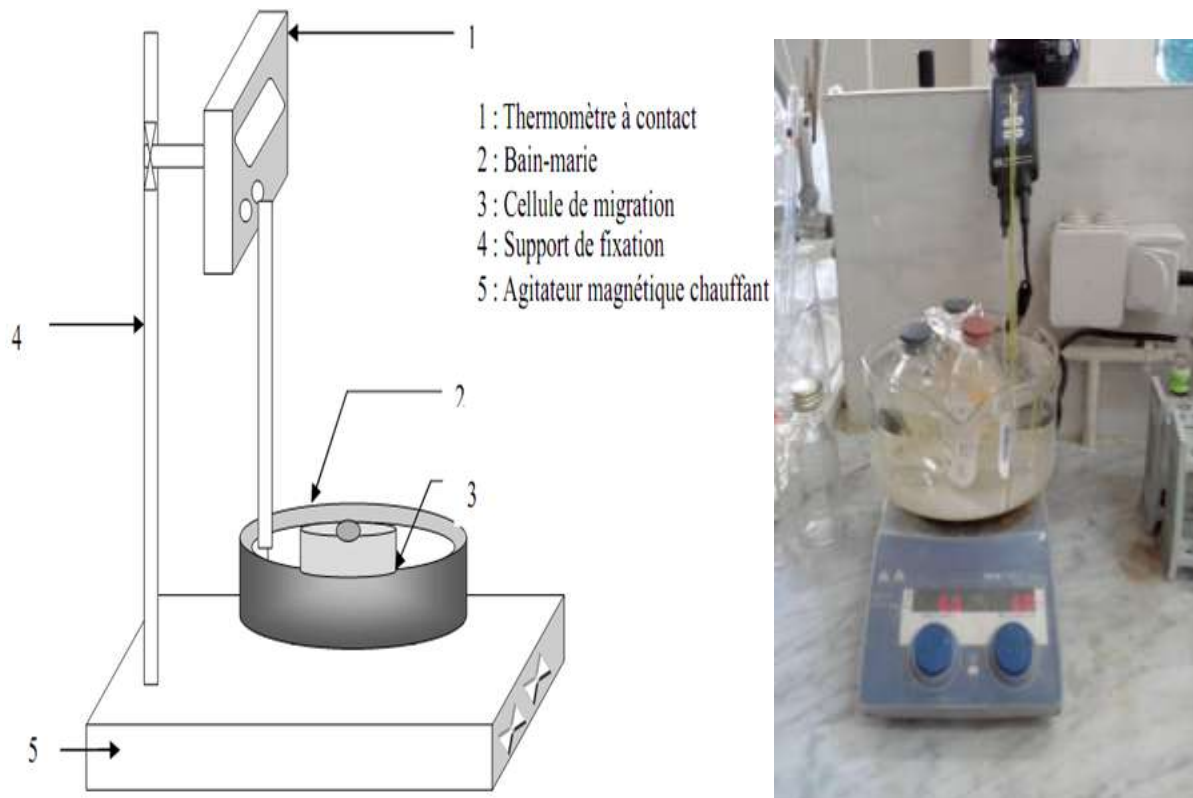
Les essais de migration ont porté sur une durée de 10 jours avec agitation à la température de 40 °C avec les milieux simulateurs d'aliment considérés à savoir :

- L'acide acétique à 3 % (AA) .
- L'huile de tournesol (HT) .
- Le n-heptane.

Les échantillons sont prélevés toutes les 24 heures (un disque de PVC pour 10 mL de milieu) de façon à maintenir constant le rapport (volume de milieu)/ (nombre de disques) [6]. A noter que les pastilles sont essuyées avec du papier filtre puis pesées après chaque prélèvement ; pour ce faire, une balance analytique de précision 0,0001 g a été utilisée. Ceci a permis de suivre les variations de masse des disques en fonction du temps de contact avec les milieux simulateurs et donc de quantifier le taux de migration globale.



**Figure II. 2 :** Schéma représentatif de la cellule de migration.



**Figure II. 3 :** Schéma représentatif de l'installation expérimentale des essais de migration

#### II.4.1. Variation de masse

Afin d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des pastilles de PVC avec les milieux simulateurs d'aliments et connaître le taux de migration globale, l'évolution du taux de variation de masse des pastilles en fonction du temps de contact en heures a été suivie, avec [7]:

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = \tau(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$

Où:

$m_t$ : masse de la pastille prélevée au jour  $j$  après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante (environ 5 ou 6 jours).

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

La diminution du rapport signifie le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et inversement son augmentation signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans les pastilles [8].

### II.4.2. Variation d'humidité

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui nous informe sur le comportement de la pastille vis-à-vis du milieu simulateur liquide. En effet, la nature du milieu liquide joue un rôle très important dans le transfert des additifs puisque chaque liquide a des propriétés physiques et chimiques propres à lui permettant de favoriser l'opération de transfert simultanée de matière entre la phase solide (pastille) et la phase liquide (milieu simulateurs). Ce rapport est donné par la relation [9].

$$H (\%) = \text{Taux d'humidité } (\%) = [m_1 - m_0] / m_0 * 100$$

avec :

**m<sub>1</sub>**: masse de la pastille prélevée au temps t après essuyage;

**m<sub>0</sub>**: masse de la pastille avant immersion dans le milieu.

## II.5. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol

### II.5.1. Détermination de l'indice de peroxyde

C'est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon exprimée en milli-équivalent d'oxygène actif par kg de corps gras [10].

La détermination de l'indice de peroxyde (IP) est effectuée selon la norme ISO 3960 [11].

#### a) Réactifs utilisés :

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

#### b) Mode opératoire :

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

5. Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc. L'indice de peroxyde IP est calculé selon la relation suivante :

$$IP = T.(V-V_0)/P$$

IP : indice de peroxyde.

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

V<sub>0</sub> : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai à blanc.

P : prise d'essai en gramme.

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

### II.5.2. Détermination de l'indice d'acide

On entend par «indice d'acide» d'un corps gras le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras [12].

La détermination de l'indice d'acide (IA) est effectuée selon la norme ISO-660 [13].

#### a) Réactifs utilisés :

- Ethanol 95% ;

- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1N ;

- Phénolphtaléine.

#### b) Mode opératoire :

A une quantité de 5 à 10 g d'huile, on ajoute 75 ml d'éthanol préalablement neutralisé par la soude N/10 en présence de phénolphtaléine et porté au voisinage de l'ébullition. Le titrage se fait avec la solution d'hydroxyde de potassium 0,1 N jusqu'au virage de la solution (la coloration rose de la phénolphtaléine persiste durant au moins 10 secondes). L'indice d'acidité IA est calculé selon la relation suivante :

$$I.A = \frac{V \cdot 56.1 \cdot N}{P}$$

IA: indice d'acidité.

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

N: (mol/l) de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée.

P : prise d'essai en gramme.

L'acidité est donnée par la formule suivante :

$$A\% = \frac{V \cdot C \cdot M}{10 \cdot P}$$

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

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

P : la masse de la prise d'essai en gramme.

M : la masse molaire de l'acide oléique en g /mole (282 g/mole).

### II.5.3. Détermination de l'indice d'iode

C'est la quantité de monobromure d'iode, exprimée en gramme d'iode, absorbée par 10 g de corps gras [14].

La détermination de l'indice d'iode (II) est effectuée selon la norme ISO-3961 [15].

#### a) Réactifs utilisés :

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

#### b) Mode opératoire :

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

$$II = [(V-V_0).T.12,69] / P$$

II : indice d'iode

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

V<sub>0</sub> : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai à blanc.

T : normalité du thiosulfate de sodium.

P : prise d'essai en grammes.

#### II.5.4. Détermination de l'indice de saponification

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier un gramme de corps gras [16].

La détermination de l'indice de saponification (IS) est effectuée selon la norme NFT 60-206 [1].

##### a) Réactifs utilisés :

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

##### b) Mode opératoire :

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

$$IS = [(V - V_0) \cdot T \cdot 56,1] / P$$

IS : indice de saponification

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

V<sub>0</sub>: volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à 0,5N de l'essai à blanc. T : normalité de l'acide sulfurique.

P : prise d'essai en gramme.

#### II.5.5. La densité

Peut être définie par la formule suivante :

$$\text{Densité} = \text{masse d'un volume d'huile} / \text{masse du même volume d'eau.}$$

#### II.5.6. La couleur

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

## II.6. Appareillages et méthodes d'analyse de la migration

### II.6.1. Spectrométrie d'absorption atomique

La SAA a été utilisée dans le but de détecter et de quantifier la teneur en éléments métalliques dans les échantillons d'huile de tournesol, d'acide acétique à 03 % ainsi que dans les simulateurs prélevés lors des essais de migration.

#### a) Matériels utilisés

- ❖ Le spectromètre utilisé pour l'analyse du Zn, du Pb, du Cu, du Na, du K, du Ca, du Ba et du Li est de type 55AA-Atomique Absorption spectromètre (SAA par flamme).
- ❖ La préparation des solutions mères et des solutions filles a nécessité l'utilisation de fioles de 5 ml ;
- ❖ Four à moufle réglé à 900 °C.

#### a) Mode opératoire

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [17] :

- ❖ 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 de cendres blanches.
- ❖ Ajouter 0,25 ml d'acide chlorhydrique (HCl) + 0,75 d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) .
- ❖ Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 5 ml avec le même solvant.

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures (CuCl<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub> et ZnCl<sub>2</sub>). Pour les éléments du Pb dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée. Les courbes d'étalonnages de ces métaux sont décrites dans l'annexe A.

### II.6.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'IRTF a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

#### a) Matériel utilisé

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

- Résolution : 2 cm<sup>-1</sup> ;
- Nombre de scans : 40 ;
- Domaine de fréquence :  $\left\{ \begin{array}{l} (4000 - 400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique DRIFT.} \\ (4000 - 650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique HATR.} \end{array} \right.$

**b) Mode opératoire :**

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

La technique HATR (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des échantillons liquides et des pâtes. Elle consiste à étaler l'échantillon sur la face supérieure d'un cristal transparent ZnSe, parallélépipédique dont l'épaisseur est soigneusement choisie par le constructeur (PIKE technologie) et d'indice de réfraction relatif élevé. Ce cristal est éclairé par la source sous un angle d'incidence qui dépend de l'angle critique de chaque matériau. La lumière subit plusieurs réflexions/absorptions à l'intérieur du cristal avant d'être recueillie.

Pour l'obtention et l'analyse des films, nous avons opéré de la manière suivante : 0,20 à 0,22 mg de la pastille plastifiée (40 % de DOP) est dissoute dans 5 ml de tétrahydrofurane (THF). Après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur un support en verre et on laisse le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure. Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé et mis entre deux disques de KBr (méthode sandwich) afin d'obtenir le spectre correspondant à cet échantillon.

**II.6.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse**

Cette technique a été utilisée dans le but d'identifier la nature des substances présentes dans les milieux simulateurs et de quantifier les additifs présents dans les pastilles de PVC. L'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée dans le cas du plastifiant DOP.

**II.6.3.1. Matériel utilisé**

- ♣ Chromatographe de marque Perkin Elmer PE-5MS ;
- ♣ Spectromètre de masse de marque Perkin Elmer ;
- ♣ Colonne capillaire de diamètre intérieur de 0,25 mm, de longueur de 30 m et d'un film de 0,25  $\mu\text{m}$  (phase polaire : 5% diphényle, 95% diméthyl polysiloxane,);
- ♣ Injecteur automatique.



### II.6.3.2. Conditions d'analyse par CG/SM du plastifiant DOP

- ▶ Mode : impact électronique ;
- ▶ Pression : 31 kPa ;
- ▶ Potentiel d'ionisation : 70 eV ;
- ▶ Gaz vecteur : Hélium ;
- ▶ Intervalle de scan : 50 – 450 uma ;
- ▶ Volume d'injection : 1,0 µl (injection automatique) ;
- ▶ Température d'interface : 280 °C ;
- ▶ Température de programmation : Au début, 3 min à 90 °C, puis montée de 6 °C jusqu'à 250 °C et maintenue à 250 °C pendant 13 min.
- ▶ Etalon interne mixte

### II.5.3.3. Mode opératoire

La préparation de l'échantillon en vue de son analyse a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Strom [18] et Fautoni et Simoneau [19] qui comporte les étapes suivantes :

- ◆ Prélever environ 0,2 g de la pastille de PVC et la dissoudre dans 8 ml de THF ;
- ◆ Précipiter le PVC par addition de méthanol (volume de THF / méthanol de 1 : 2,5 v/v) ;
- ◆ Le filtrat est séparé du PVC puis séché à 80 °C pendant 30 min ;
- ◆ Dissoudre le résidu dans 1 ml de chloroforme.

A noter que la courbe d'étalonnage du DOP est décrite dans l'annexe B.

## **Chapitre III : Résultats et Discussions**

### Introduction

Dans le présent chapitre, l'étude des interactions entre les pastilles en PVC et les milieux simulateurs (l'huile de tournesol, le n-heptane et l'acide acétique à 3% à considérés est abordée en utilisant la méthode basée sur la détermination du taux de variation de masse et le taux d'humidité ainsi que des techniques d'analyse, à savoir, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

L'IRTF a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

Le phénomène de migration spécifique de l'HTE et du DOP a été abordé en utilisant la CG/SM. A noter que les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (HTE et DOP) ont été optimisé par M.O.Boussoum (2014) [1] et la méthode de l'étalon interne (étalon mixte) a été considérée.

### III. 1. Caractérisation physico-chimiques de l'huile de tournesol

L'huile de est produite au niveau du complexe industriel Cevital de Bejaia, utilisée comme milieu simulateur liquide a d'abord été caractérisée. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 :** Caractéristiques physico-chimique de l'huile de tournesol.

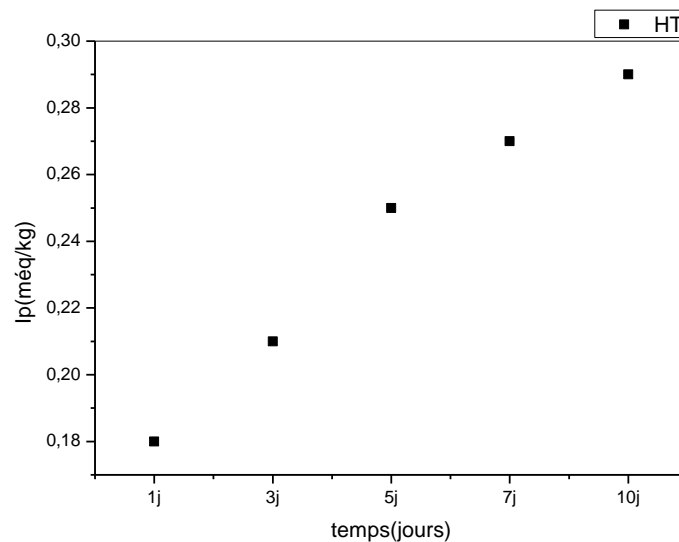
Caractéristiques	Unités	Valeurs calculées	Valeurs requises [2]
Acidité	%	0,12	-----
Indice de peroxyde (Ip)	méq /kg	0,0	Max. 20
Traces de savon	ppm	0,0	Néant
Gout et couleur	J/R	0,8/0,9	Huile claire, de couleur jaune à vert.
Humidité	-	Exempte	-----
Impureté	%	Néant	Néant

Il en ressort que l'huile de tournesol utilisée présente des caractéristiques conformes aux normes citées.

### III.2. Evolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migration

L'objectif de cette mesure est de voir l'état d'oxydation de l'huile de tournesol pendant les essais de migration, Pour cela, nous avons suivi l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec les pastilles de PVC. Comme les essais de migration sont réalisés à une température constante de 40 °C, une augmentation de l'indice de peroxyde pourrait être liée à une éventuelle migration de l'huile de tournesol époxydée [3].

La figure III .1 illustre l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C. On remarque que l'allure de la courbe est croissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'HTE a migré.



**Figure III.1 :** Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C.

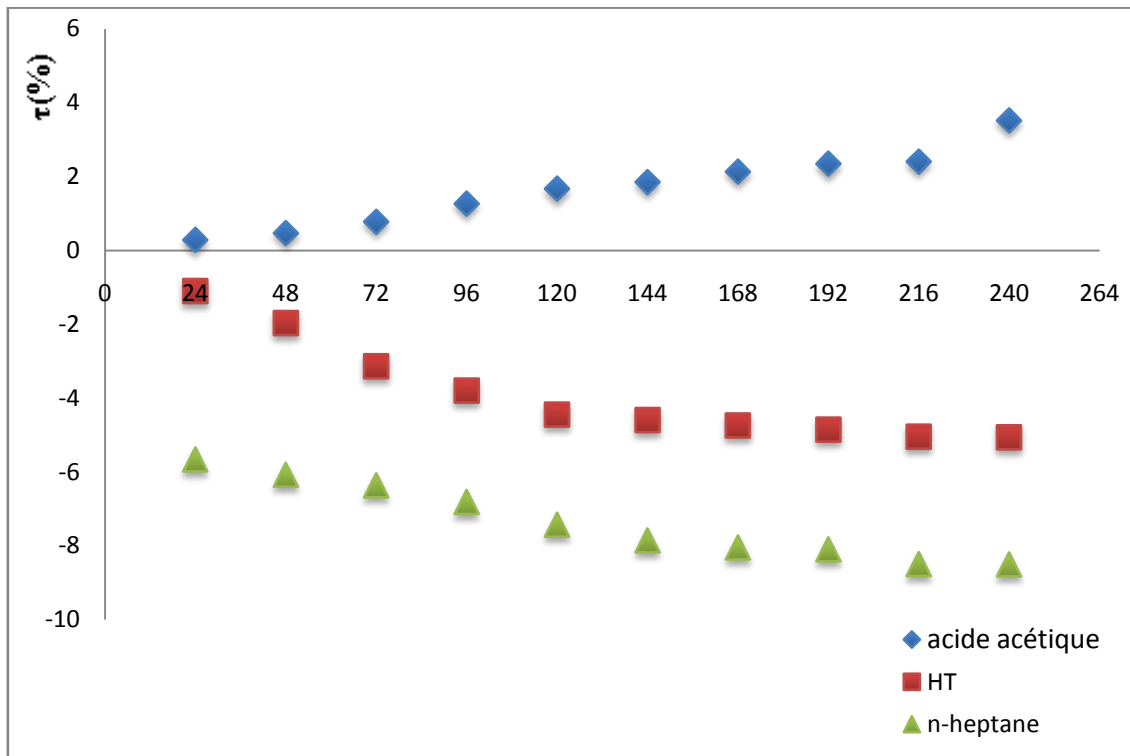
### III.3. Etude de la migration basée sur le taux de variation de masse

Après chaque prélèvement effectué, les pastilles de PVC sont essuyées puis pesées. L'évolution du taux de variation de masse des pastilles.

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 pastilles. En effet, s'il y a diminution de ce rapport, il s'agit d'une perte de masse, ce qui indique le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur et s'il y a une augmentation, on peut parler alors d'un gain de masse ce qui signifie qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans la pastille de PVC [3].

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

La figure III.2 illustre l'influence de la nature du milieu simulateur d'aliment sur le taux de variation de masse des pastilles à 40°C pendant 10 jours dans le cas des trois milieux simulateurs, à savoir : l'acide acétique à 3 %, l'huile de tournesol et le n-heptane.



**Figure III.2 :** Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse des pastilles dans cas des essais.

Les courbes de la figure III.2 présentent des allures décroissantes dans le n-heptane et l'huile de tournesol, ce qui indique un passage des additifs vers le milieu simulateur considéré. Par ailleurs, en observant les courbes de cette figure, et bien que les taux de variation de masse soient faibles dans le cas de l'acide acétique, on remarque que leur allure est croissante, ce qui reflète le gonflement des pastilles et c'est donc le phénomène de pénétration qui s'est produit. Ce dernier est facilité par la faible viscosité de l'acide acétique [3, 4].

Ainsi, les taux de migration sont plus importants dans les simulants gras (HT) par rapport aux simulants aqueux pour une même durée de contact [4, 5]. Ceci peut s'expliquer par la bonne solubilité du plastifiant dans l'huile de tournesol, alors que sa solubilité dans l'acide acétique est très faible [4].

### III.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.2.

**Tableau III.2 :** Estimation de la migration globale

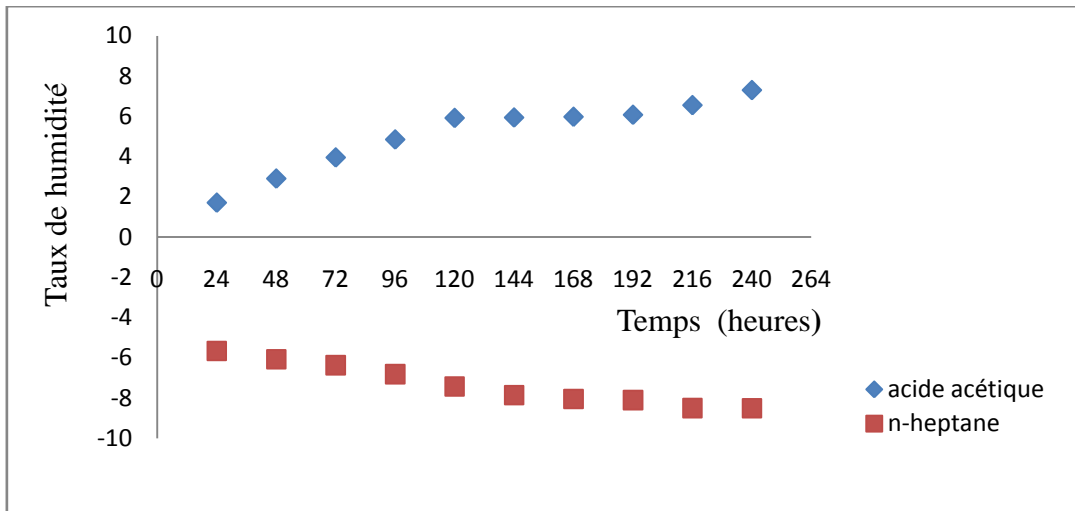
Milieux simulateurs	Acide acétique	Huile de tournesol	n-heptane
Migration globale (mg/dm <sup>2</sup> )	<b>1,4798</b>	<b>1,1452</b>	<b>1,9914</b>

Toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10 mg.dm<sup>-2</sup>, ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité du milieu simulateur utilisé.

### III.5. Etude de la migration de la migration basé sur le taux d'humidité

La variation du taux d'humidité des pastilles de PVC ayant subi les essais de migration dans le cas de n-heptane et l'acide acétique est représentée par la figure III.5.

On remarque que la courbe a une allure croissante, donc il y a augmentation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas de l'acide acétique et par conséquent pénétration du liquide simulateur vers les pastilles en PVC, par contre dans le cas de n-heptane, la courbe a une allure décroissante d'où une diminution du taux d'humidité en fonction du temps de contact ce que peut expliquer par une migration de certains additifs vers le milieu simulateur (phénomène de relargage).



**Figure III. 3:** Evaluation de la variation de taux de l'humidité des pastilles en fonction de temps.

### III .6. Etude de la migration basée sur les techniques d'analyse

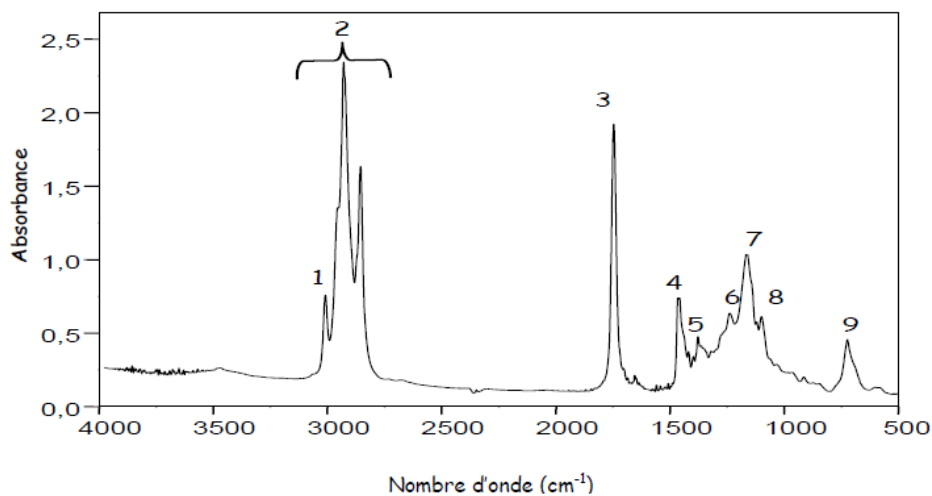
#### III .6.1. Analyse des interactions par IRTF

L'IRTF s'est révélée être une technique rapide et efficace pour étudier les cinétiques de migration des additifs dans le liquide simulateur choisi. L'étude s'est basée sur les films en PVC préparés à partir des pastilles de formulation étudiée.

##### III .6.1.1. Caractérisation des milieux simulateurs

###### ➤ Huile de tournesol

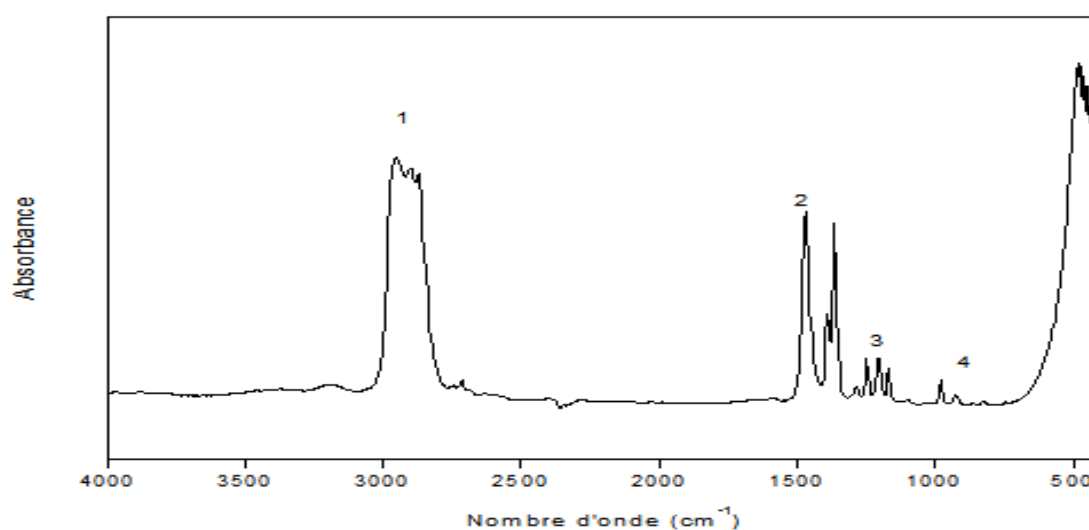
Les figures III.4 ; III.5 ; et III.6 représentent, respectivement, les spectres infrarouges de l'huile de tournesol, le n-heptane et l'acide acétique qui sont préconisés comme milieux simulateurs. Les bandes identifiées sont regroupées dans les tableaux III .3 à III.4. [7].



**Figure III.4:** Spectre infrarouge de l'huile de tournesol.

**Tableau III.3 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol[7].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement fonctionnel
1	3011	= C – H (Cis)
2	2929 - 2856	- C – H (CH <sub>2</sub> )
3	1741	- C = O (ester)
4	1460	- C – H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
5	1377	- C – H (CH <sub>3</sub> )
6	1238	- C – O, - C H <sub>2</sub> –
7	1161	- C – O, - C H <sub>2</sub> –
8	1094	- C – O
9	723	-(CH <sub>2</sub> )n -, HC = CH – (Cis)

➤ **n-heptane****Figure III.5 :** Spectre infrarouge de n-heptane.**Tableau III.4:** Groupements fonctionnels caractéristiques de n-heptane [7].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement 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

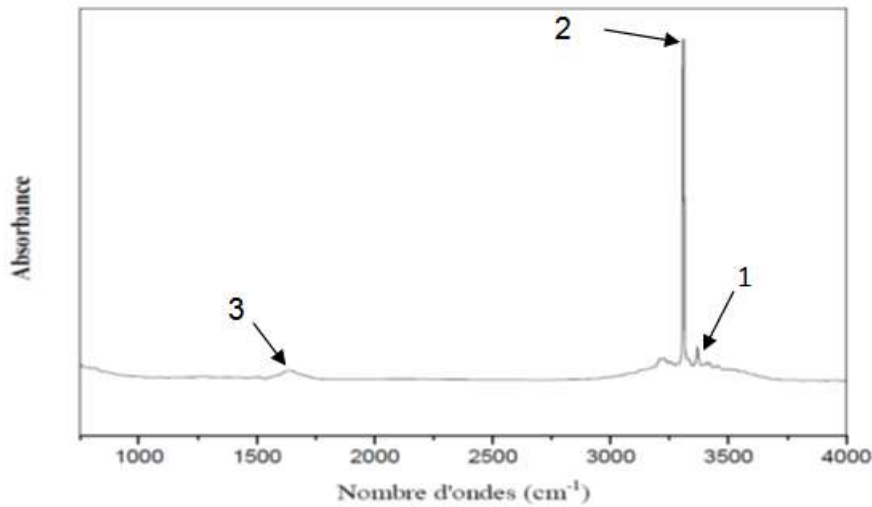


Figure III .6: Spectre infrarouge de l'acide acétique.

Tableau III .5: Groupements fonctionnels caractéristiques de l'acide acétique.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupe 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)

III.6.1.2. Caractérisation des produits utilisés

➤ Polychlorure de vinyle

La figure III.7 représente le spectre infrarouge du PVC et le tableau III.6 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier d'après la littérature [8].

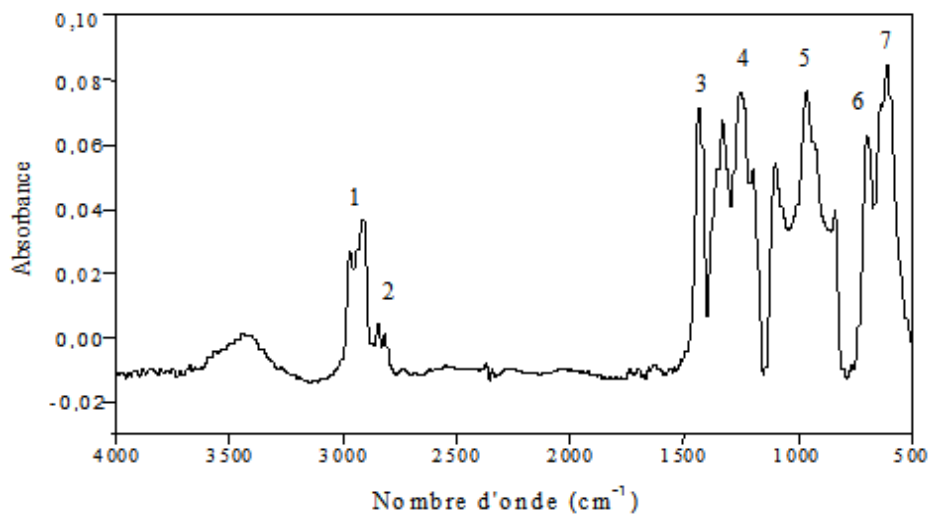


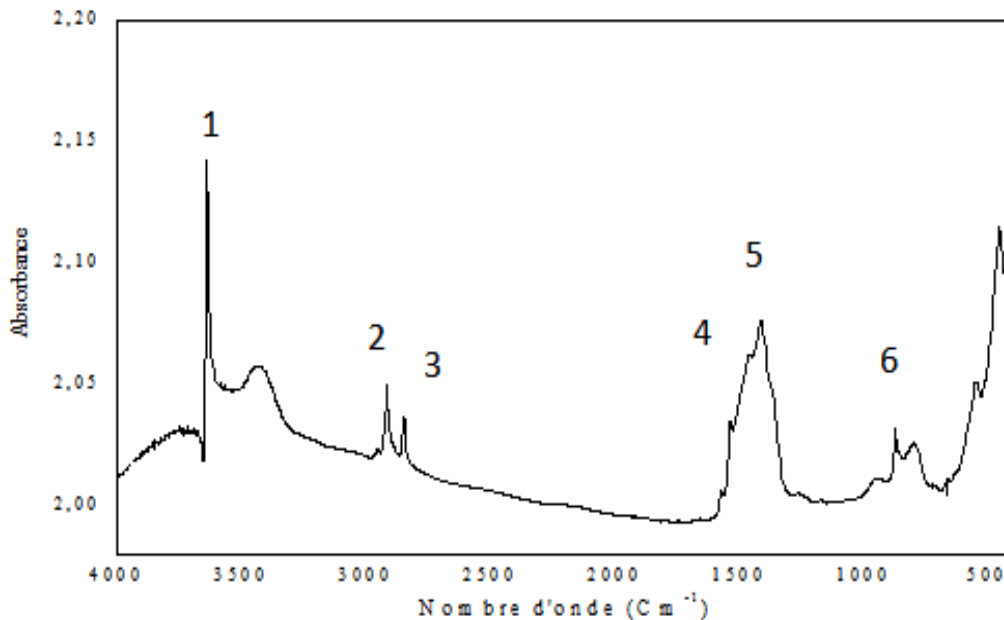
Figure III.7:spectre infrarouge du PVC.

**Tableau III.6:** Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC brute [8].

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

➤ **Complexe du zinc et du calcium**

La figure III.8 représente le spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn entrant dans la composition des formulations utilisées dans cette étude. Un certain nombre de bandes caractéristiques relatives à des groupements fonctionnels a été résumé à partir de ce spectre et présenté dans le tableau III.7 [9].

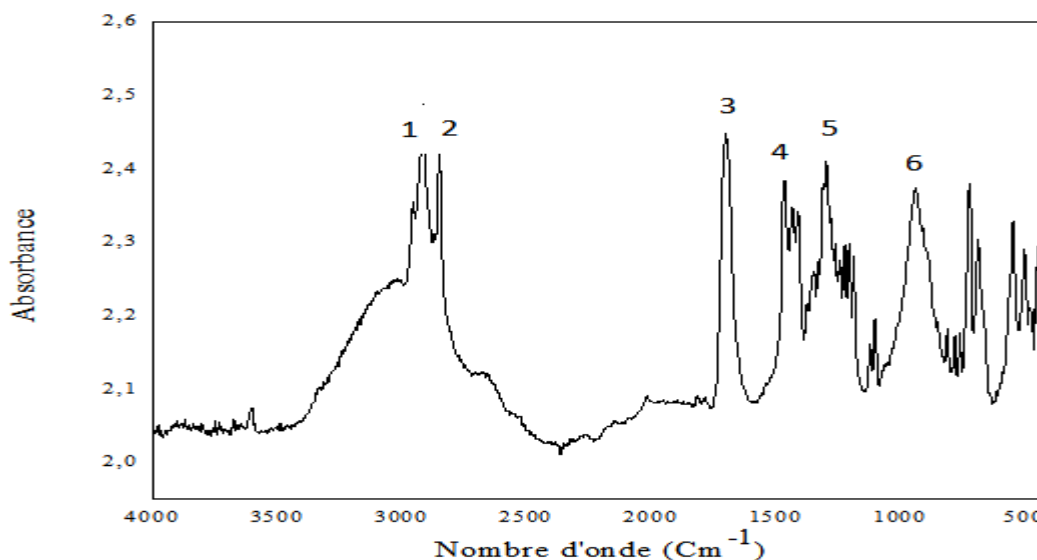
**Figure III.8 :** Spectre infrarouge du complexe du Ca, Zn.

**Tableau III.7:** Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn [9].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	3640,71	Elongation de (O-H)
2	2916,5	CH(méthyle, méthylène)
3	2847,93	O-CH <sub>2</sub>
4	1538,01	Vibration de déformation de COO (ester)
5	1414,87	Vibration de déformation de (C - O ; O-H)
6	874,06	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n > 3

➤ **Stéarine**

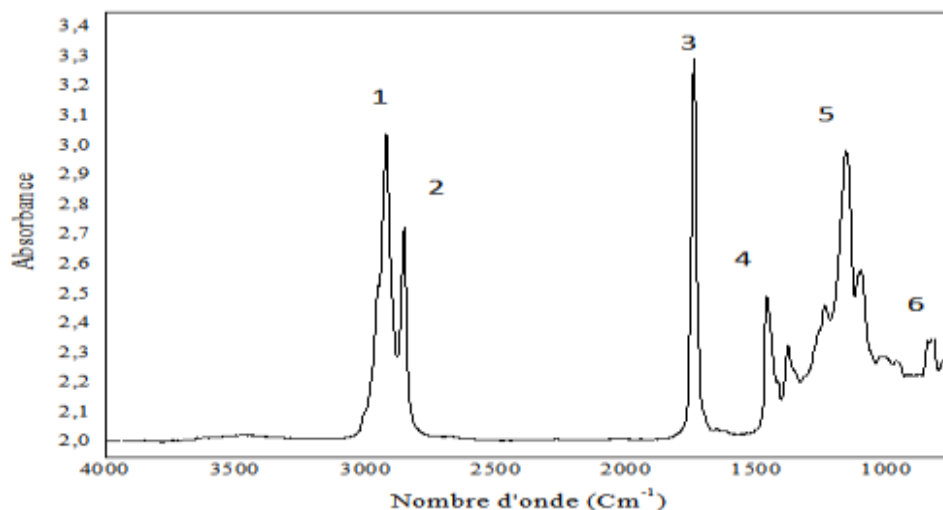
Le spectre infrarouge représenté sur la figure III.9 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du lubrifiant (la stéarine) utilisé dans notre étude et que nous avons résumé dans le tableau. III 8 [9].

**Figure III.9 :** Spectre infrarouge de la Stéarine.**Tableau III.8:** Groupements fonctionnels caractéristiques de la stéarine [9].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2916,81	Vibration d'élongation de O-H (dimères)
2	2849,12	Vibration d'élongation de -C-H
3	1701,64	Vibration d'élongation de C = O (dimères saturés)
4	1463,5	Vibration de déformation de (C - O ; O-H)
5	1291,2	-C-O ; -CH <sub>2</sub> -
6	937,02	Vibration de déformation de (O-H)

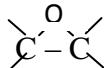
➤ **Huile de tournesol époxydée (HTE)**

Le spectre infrarouge représenté sur la figure III.10 permet d'identifier un certain nombre de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du stabilisant thermique (HTE) utilisées dans cette étude et que nous avons résumé dans le tableau III.9 [10].



**Figure III.10 :** Spectre infrarouge de l'huile de tournesol époxydée.

**Tableau III.9:** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol époxydée [7].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2923,04	Vibration d'élongation de C-H
2	2853,94	Vibration d'élongation de C-H
3	1741,49	C = O (ester insaturé)
4	1462,48	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>
5	1156,58	C-O (ester)
6	729,68	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;4</sub> ; -CH = CH- (cis) ; 

➤ **Plastifiant (DOP)**

La figure III.11 représente le spectre infrarouge du plastifiant (di-octyle-phtalate : DOP) et le tableau III .10 regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier [9, 10].

La formule semi-développée du DOP est la suivante :

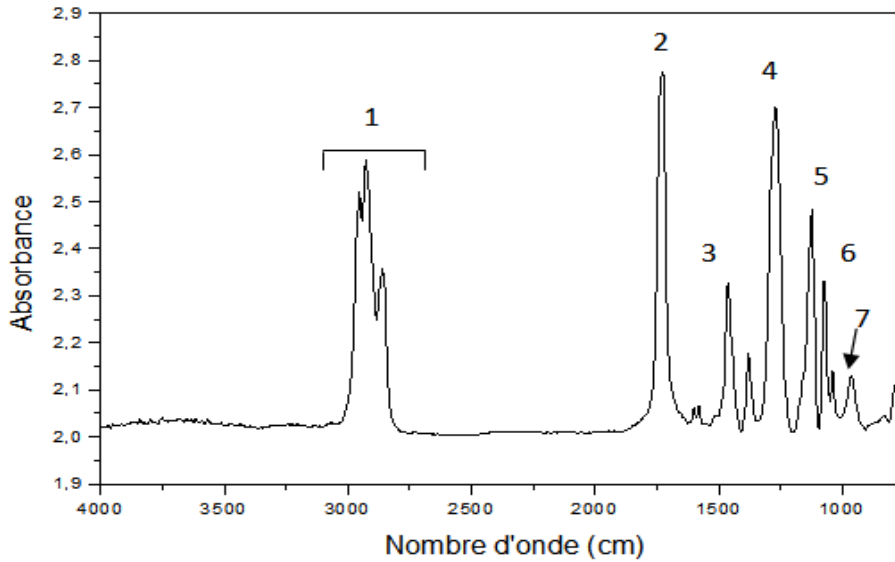
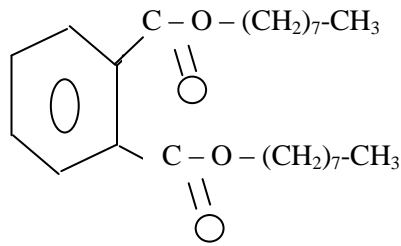


Figure III .11 : Spectre de l'infrarouge de di-octyle-phthalate (DOP).

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

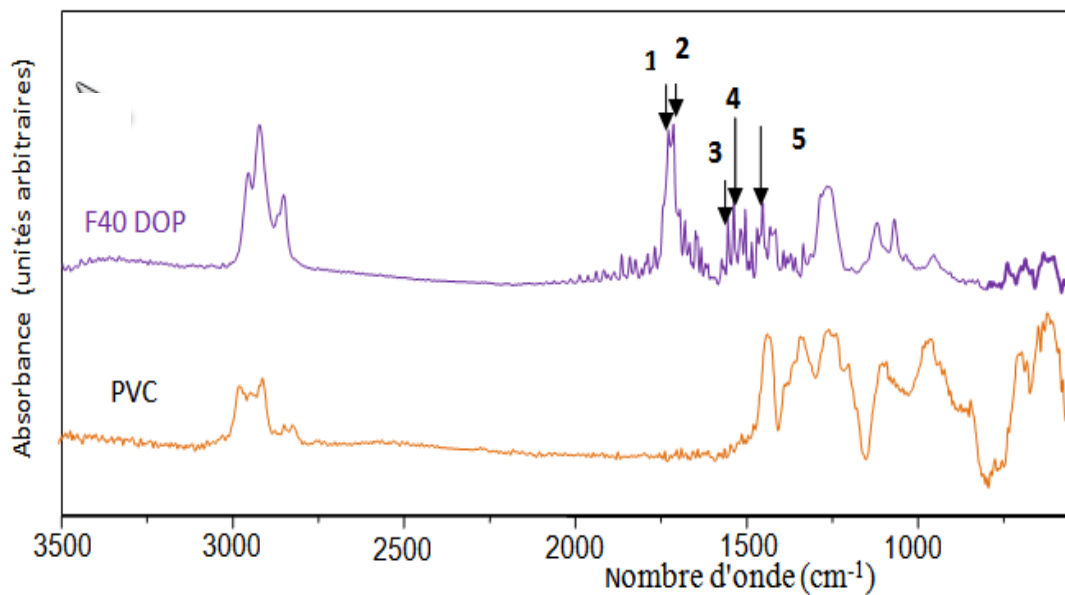
N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupement caractéristique
1	2925,8-2859,6	Vibration d'élongation de (-C-H (CH <sub>3</sub> ) ; O-H (dimères))
2	1729,8	C = O (ester insaturé)
3	1461,2-1380	Vibration de déformation -C - H (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ) ; O-H
4	1271,2	Vibration d'élongation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

### III.6.1.3 : Identification des additifs à partir des films de PVC

En présence d'un mélange de polymère et d'additifs, le spectre infrarouge global représente la somme des spectres des différents constituants. L'interprétation se fait par une comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur des bandes caractéristiques que peut présenter l'échantillon à étudier [11].

Pour l'analyse des spectres des échantillons de PVC en contact avec les quatre milieux simulateurs, on se base sur quelques bandes caractéristiques des additifs utilisés dans la formulation (F40DOP) permet de déterminer ces bandes.

La figure III.12 représente la superposition des spectres infra rouges de la résine de PVC et la formulation F40DOP. En comparant les deux spectres, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.



**Figure. III.12 :** Spectres infrarouges de la résine PVC et la formulation F40.

Le tableau III.11 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans le spectre de la formulation F40DOP et absentes dans celui du PVC seul [12].

**Tableau III.11:** Bandes caractéristiques dues aux additifs [12].

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Groupements caractéristiques	Mode de vibration	Additifs
1	1731	C=O (ester)	Elongation	HTE
2	1719	C=O (estr)	Elongation	DOP
3	1557	COO (ester)	Elongation	Complexe Ca, Zn
4	1541	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Sel d'acide	Elongation	Complexe Ca, Zn
5	1457	carboxylique) -CH <sub>2</sub> - (méthyle, méthylène)	Déformation	Complexe Ca, Zn / DOP/ HTE/ acide stéarique

#### III.6.1.4. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides

La figure III.13 illustre la superposition des spectres infrarouges des pastilles ayant été en contact avec milieux simulateurs à 40°C pendant 2 jours, 4 jours, 6 jours, 8 jours et 10 jours.

Sachant que la bande à 1426 cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison CH<sub>2</sub> dans le PVC [13], nous avons effectué une estimation semi-quantitative de la migration des additifs présents en calculant les rapports d'absorbances suivants à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des pastilles au bout de 0 jours, 2 jours, 4 jours, 6 jours, 8 jours et 10 jours :

A 1738/A 1426 : migration du DOP et de l'HTE.

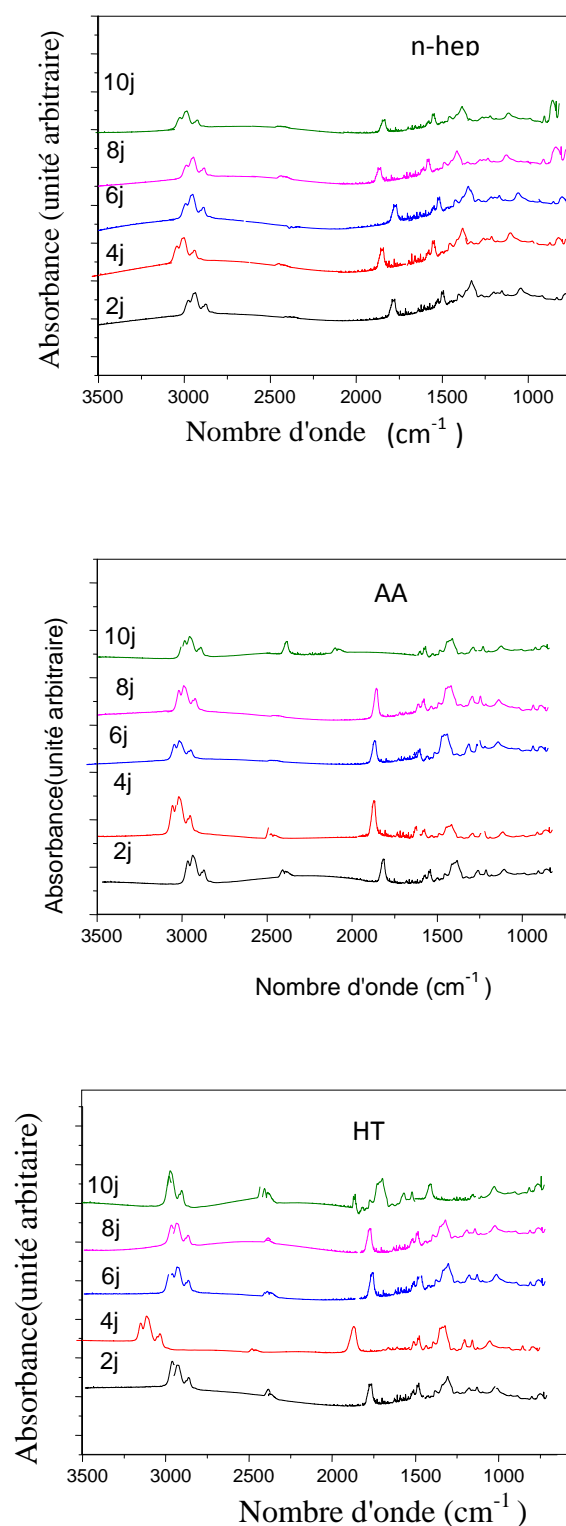
A 1724/A 1426 : migration de l'HTE.

A 1579/A 1426 : migration du complexe Ca, Zn.

A 1541/A 1426 : migration du complexe Ca, Zn.

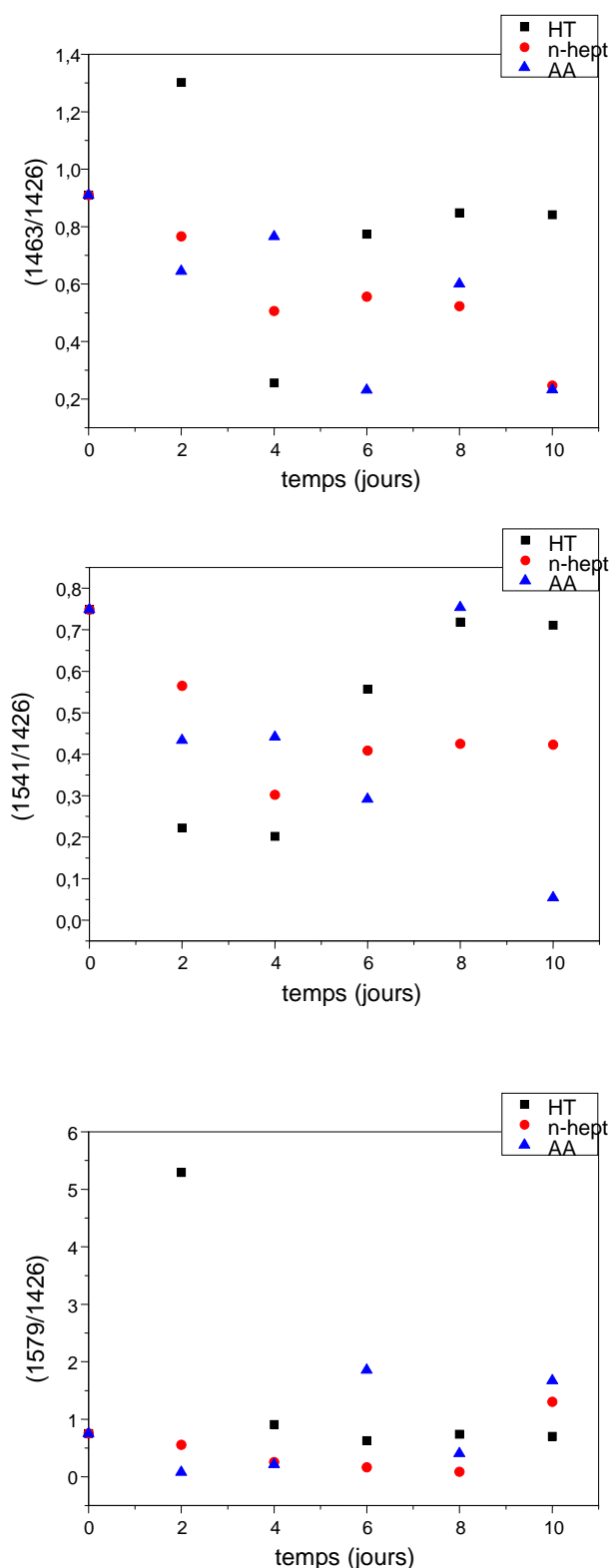
A 1463/A 1426 : migration de l'HTE et du complexe Ca, Zn.

La figure III.14, illustre, les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C

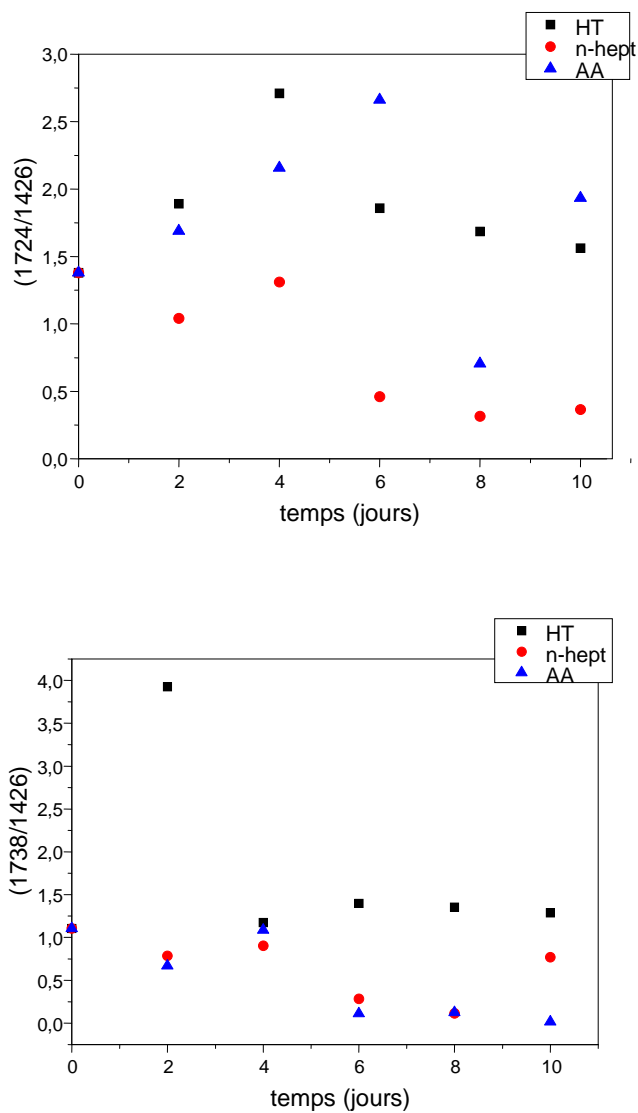


**La figure III.13** Superposition des spectres infrarouges des pastilles en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C





**Figure III.14 :** Variation des rapports d'absorbances A1463/A1426 ; A1541/A1426 A1579/A1426 en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C



**Figure III.15** : Variation des rapports d'absorbances A 1724/A1426 ; A 1738/A 1426 , en fonction du temps de contact (en jours) avec les trois milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C

### III.6.2 Analyse des interactions par la spectrométrie d'absorption atomique

#### III.6.2.1. Détermination de la teneur en métaux des milieux simulateurs et les additifs utilisés

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux des milieux simulateurs les additifs utilisés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.12.

**Tableau III.12** : détermination de la teneur en métaux dans les milieux simulateurs et les additifs utilisés

Teneur (mg/l)	[Zn]	[Cu]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ba]	[Li]	[Cd]
Huile de tournesol	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	13,26	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
n-heptane	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Acide acétique	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
PVC brut	0,766	0,183	0,017	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,017
HTE	0,122	0,170	0,004	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,004
Acide stéarique	0,978	1,958	0,015	<0,001	5,05	0,711	<0,001	<0,001	0,015
Complexe Zn,Ca	15,460	0,260	0,12	<0,001	12,46	0,46	<0,001	<0,001	0,120
DOP	0,168	0,231	0,004	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,120

#### III.6.2.2. Détermination de la teneur en métaux dans les pastilles en PVC lors des essais de migration à 40 °C.

De ce tableau, il ressort que :

- **Concernant les milieux simulateurs**

L'huile de tournesol contient un des métaux analysés, à savoir le Na en faible quantité, ce qui peut être d'origine naturelle ou du au processus d'extraction de l'huile (huilerie traditionnelle). En revanche, elle ne contient pas de traces de des autres métaux. Par contre, le n-heptane et l'acide acétique ne contiennent aucun des neuf métaux analysés.

- **Concernant les additifs**

- Les additifs utilisés contiennent les cinq métaux dosés, à savoir le Zn, le Pb, le Ca, le Cu, et le Cd, ce qui est du soit à leur processus de fabrication, soit au fait que certains d'entre eux entrent directement dans leur composition chimique, par exemple le complexe de Ca et Zn.
- Le Na, quant à lui, a été détecté dans l'acide stéarique, dans le DOP et dans le complexe Ca, Zn.
- Le Li, le Ba et le Ca sont absents dans tous les additifs.

**Tableau III.13** : Détermination de la teneur en métaux des pastilles mise en contact avec trois milieux simulateurs en fonction du temps (en jours).

teneurs (mg /l)		[Cu]	[Pb]	[Ca]	[Na]	[K]	[Ba]	[Li]
Huile de tournesol	3J	0,3	0,30	0,03	0,03	0,63	<0,001	0,001
	5J	0,1	0,20	0,02	0,02	0,54	<0,001	<0,001
	7J	0,1	0,20	0,01	0,01	0,35	<0,001	<0,001
	9J	0,1	0,10	<0,001	<0,001	0,23	<0,001	<0,001
Acide acétique	3J	0,4		0,04	1,22	0,5	<0,001	<0,001
	5J	0,4		0,03	1,12	0,45	<0,001	<0,001
	7J	0,3		0,03	1,03	0,30	<0,001	<0,001
	9J	0,2		0,03	0,15	0,24	<0,001	<0,001
n-heptane	3J	0,5		0,05	2,03	0,5	<0,001	<0,001
	5J	0,3		0,05	1,5	0,44	<0,001	<0,001
	7J	0,3		0,04	1,2	0,35	<0,001	<0,001
	9J	0,4		0,03	0,8	0,25	<0,001	<0,001

Les résultats de tableau III.13 permettent d'observer que toutes les teneurs en métaux ont diminué en fonction du temps de contact, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'additifs les contenant a migré dans les trois milieux simulateurs utilisés. D'une façon globale :

- Le Pb est présents dans les pastilles prélevées lors des essais de migration en plus faibles quantités par rapport au PVC témoin.
- Le Cu, le Na, le Ca, le K sont absents dans les milieux simulateurs utilisés, mais détectés dans les échantillons prélevés dans lors des essais de migration; ceci serait dû à une éventuelle migration de l'HTE, du stéarate de Zn et de la stéarine.

- Le Ba et le Li sont absents dans les milieux simulateurs ainsi que dans les échantillons prélevés lors des essais de migration.
- Le Cu est présent dans les pastilles prélevées lors des essais de migration, mais les teneurs correspondantes détectées sont inférieures à celles trouvées dans le PVC témoin; ceci serait dû à une éventuelle migration des additifs, les contenants présents dans ce polymère. Ainsi, le dosage des métaux dans les pastilles du PVC prélevées lors des essais de migration a permis de confirmer la migration des additifs. En effet, la présence de métaux, même à l'état de traces, peut avoir des conséquences importantes au niveau de la stabilité des produits par accélération de l'auto-oxydation avec des métaux pro-oxydants tels que le cuivre au niveau de leur toxicité dans le cas du plomb en particulier.

La comparaison des résultats de tableaux III.13 permet de noter que globalement les teneurs en métaux mesurées dans les pastilles prélevées dans le n-heptane sont plus élevées que celles mesurées dans l'huile de tournesol, qui sont à leur tour plus importantes que celles mesurées dans l'acide acétique, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur sur le phénomène de migration comme cela a déjà été observé lors des calculs des taux de variations des masses des pastilles ainsi que lors des calculs des rapports d'absorbances et les indices de peroxydes.

# **Conclusion**

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.

Dans ce contexte, le présent travail avait pour objectifs d'identifier les substances migrantes et de déterminer la quantité du DOP migrée par la CG /SM.

Pour ce faire, les essais de migration ont porté sur la formulation à base de 40% en plastifiant DOP, en contact avec trois milieux simulateurs à savoir , l'huile de tournesol, le n-heptane et l'acide acétique à 3%, sur une durée de 10 jours avec agitation continue, à une température de 40°C.

L'ensemble des résultats obtenus permet de formuler les conclusions suivantes :

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que le phénomène de migration dépend de la nature du milieu simulateur. En effet, dans le cas du milieu simulateur gras il y a migration des additifs vers ce milieu, alors que, dans le cas du milieu simulateur aqueux, c'est la pénétration du liquide qui l'emporte. De plus, les interactions étudiées sont plus importantes dans le cas de n-heptane et l'huile de tournesol.

La constante augmentation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol a montré que la migration du stabilisant thermique HTE a eu lieu.

L'étude de l'évolution du taux d'humidité montre qu'il ya une augmentation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas de l'acide acétique et par conséquent pénétration du liquide simulateur vers les pastilles en PVC, par contre dans le cas de n-heptane, une diminution du taux d'humidité en fonction du temps de contact ce que peut expliquer par une migration de certains additifs vers le milieu simulateur (phénomène de relargage).

L'analyse IRTF a permis de mettre en évidence la migration du DOP et des autres additifs grâce à une estimation semi quantitative basée sur l'évolution des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact. La diminution des rapports d'absorbances relatifs aux additifs indique clairement leur migration.

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que le phénomène de migration observé est plus important dans le milieu simulateur gras. Par ailleurs, c'est le n-heptane et l'huile de tournesol qui ont donné les teneurs

résiduelles en métaux les plus élevées, cela confirme les résultats obtenus lors du suivi de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol et la variation de masse des pastilles.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires à appliquer pour l'analyse du DOP.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, du témoin et des pastilles ayant subi des essais de migration dans les trois milieux simulateurs utilisés.
- La quantité du DOP migrée dans le cas des pastilles ayant subi des essais de migration dans l'huile de tournesol est plus importante que celle déterminée dans l'acide acétique, ce qui signifie que la nature du milieu simulateur joue un rôle très important quant au transfert du DOP.

Globalement, la présente étude a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les échantillons des formulations considérées et les milieux simulateurs.

Pour compléter cette étude, il serait utile :

- de suivre la qualité bactériologique de DOP en fonction du temps de contact avec les pastilles de PVC.
- d'envisager des études plus détaillées en prenant chaque additif à part et en variant les paramètres initiaux tels que le pH, la température, la concentration des matières oxydables afin de connaître l'influence de ces paramètres un par un sur la qualité de l'aliment destiné à la consommation humaine.
- de proposer une méthode de réduire cette migration
- de s'intéresser de près à la migration d'autres additifs et aux facteurs susceptibles de la favoriser.



# **Références Bibliographiques**

## RESUME :

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'identifier les substances migrantes contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée.

La formulation étudiée est réalisée en présence de 40 % de plastifiant. Des essais de migration sont effectués à 40 °C avec agitation dans trois milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile de tournesol, le n-heptane et l'acide acétique à 3 %. Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse basée sur la variation de masse des pastilles de PVC ainsi qu'à l'aide de trois techniques d'analyse : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) et spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Par ailleurs, l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol est suivie en fonction du temps.

**Mots clés:** PVC, migration, huile de tournesol époxydée, CG/SM , SAA, IRTF.

### ملخص:

يدخل عملنا هذا في دراسة نزوح الإضافات الموجودة بداية في PVC المثبت بزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، وكذا تعريف المكونات النازحة.

المركب المستعمل في هذه التجربة هو F40، يحتوي على نسبة 40% من مادة الـ DOP الملينة. أجريت تجارب النزوح مع الرج بعدها في درجة حرارة 40 درجة مئوية في ثلاث أوساط محاكية للأغذية هي : زيت عباد الشمس، حمض الاستيك بتركيز 3% وكذا سائل الـ *n-heptane*.

تحليل ظاهرة النزوح تم على أساس دراسة أولية، معتمدة على تغيير كتلة قريصات الـ PVC . باستعمال ثلاث تقنيات للتحليل: التحليل الطيفي الذري (SAA) ، التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء (IRTF) و كروماتوغرافيا بالتزوج مع التحليل الطيفي الكتلي (CG/SM) ، هذا من جهة ومن جهة أخرى تم التطرق لدراسة تطور مؤشر البيروكسيد لزيت عباد الشمس بدلالة زمن ملامسة قريصات الـ PVC .

### الكلمات المفتاحية:

PVC, النزوح, زيت عباد الشمس المؤكسد, SAA, CG-SM, IRTF

## ABSTRACT :

The aim of this work is to study the migration of additives contained initially in the polyvinyl chloride (PVC) stabilized with epoxidised sunflower oil (ESO), also to identify the migrant substances, too.

The formulation was considered on presence of 40 % of plasticizer. Tests of migration were carried out at 40 °C with agitation in three simulators mediums of food, namely, the sunflower oil, the n-heptane and the acid acetic to 3% . The analysis of the migration phenomenon was based on the preliminary study of PVC samples mass variations and with the use of three analysis techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic absorption spectrometry (AAS) and chromatography coupled with mass spectrometry (CG/MS). In addition, the evolution of the peroxide index of the sunflower oil as a function of time of contact with the PVC samples was followed.

**Key words:** PVC, migration, epoxidised sunflower oil, AAS, FTIR,