

**Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique  
-ENP-**



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
Ecole Nationale Polytechnique

**Département : Génie de l'Environnement  
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement**

**Thèse Présentée pour l'obtention du diplôme de  
Doctorat en Sciences en Génie  
de l'environnement**

**Présentée par : M<sup>r</sup>.M.O.BOUSSOUM**

**Sujet**

**ETUDE DE METHODES DE TRAITEMENT  
POUR DIMINUER LA MIGRATION  
A PARTIR DES EMBALLAGES EN PVC**

Soutenue le **19/04/2012** devant le Jury :

Président	M <sup>r</sup> . R.KERBACHI	Professeur ENP, Alger
Examineurs	M <sup>me</sup> B.ALAMIR M <sup>me</sup> . A. SERIER M <sup>r</sup> . M. MOUZALI M <sup>r</sup> . T. AHMED ZAID	Professeur CNT, Alger Professeur UMBB, Boumerdes Professeur USTHB, Alger Professeur ENP, Alger
Directrice de thèse	M <sup>me</sup> N. BELHANECHÉ	Professeur ENP, Alger

**Promotion 2012**

# *Dédicaces*

*À ma femme S.A,*

*à mes deux filles Rofaida et Aroua*

*à ma mère,*

*à mes frères,*

*à ma sœur,*

*à tous mes ami(e)s,*

*à tous ceux qui me sont chers.*

*Je dédie ce travail*

*M.O. Boussoum.*

## *Remerciements*

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique. Durant cette période j'ai côtoyé plusieurs personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude au Professeur **N. Belhaneche** de l'Ecole Nationale Polytechnique, d'Alger qui m'a guidé tout le long de mon cursus universitaire depuis le projet de fin d'études jusqu'à la thèse de Doctorat. Merci mon professeur pour la confiance et l'aide que j'ai trouvées auprès de vous. Puissiez-vous trouver ici le témoignage de mon respect et de ma grande affection.

Je remercie monsieur **R. Kerbachi**, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : madame **B. Alamir**, Professeur et Directrice du Centre National de Toxicologie, madame **A. Serier**, Professeur à l'UMBB et monsieur **M. Mouzali**, Professeur à l'USTHB ainsi que monsieur **T.Ahmed Zaid**, Professeur à l'ENP.

Je remercie également, monsieur **H.Benaissa**, Responsable de l'infrarouge à transformée de Fourier du laboratoire de chimie de la police scientifique à château neuf.

Je tiens à remercier à nouveau madame **B. Alamir**, pour m'avoir autorisé à accéder au CNT et mis à ma disposition tous les moyens qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Je remercie aussi :

- Monsieur **Zakri**, chef de département de Chimie de la police scientifique, pour m'avoir permis d'effectuer les analyses par infrarouge à transformée de Fourier au sein de leur laboratoire et pour leurs conseils avisés.

J'adresse également mes remerciements à tous les amis et le personnel du CNT qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. En particulier :

- **Ayadi**, ingénieur de service à l'ENPC, pour avoir mis à ma disposition l'EVA et l'ABS ayant aussi servi à réaliser la présente étude.
- **Khadidja**, bibliothécaire du CNT, que je remercie profondément pour ses qualités, pour son aide, son amitié et surtout sa gentillesse que je n'oublierai jamais.
- **R. Radi**, ingénieur de service à Perkin Elmer, pour sa disponibilité, son aide et ses interventions aux moments difficiles.
- L'ensemble du personnel de la société CABEL qui nous a fourni les produits nécessaires pour la préparation des formulations étudiées.

Je remercie l'ensemble du corps professoral du département Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique pour le savoir qu'ils m'ont apporté

Enfin, qu'il me soit permis de remercier toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, à mes camarades de l'ENP, à mes amis (es), pour le soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés, me permettant de finir à temps ma thèse.

## TABLE DES MATIERES

<i>Liste des abreviations</i> .....	<i>i</i>
<i>Liste des tableaux</i> .....	<i>ii</i>
<i>Liste des figures et schémas</i> .....	<i>iii</i>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>

### CHAPITRE I : PVC, Emballages alimentaires, Procédés de traitement

<i>I.1. Polychlorure de vinyle</i> .....	<i>4</i>
<i>I.1.1. Dégradation thermique du PVC</i> .....	<i>4</i>
<i>I.1.2. Stabilisation thermique du PVC</i> .....	<i>4</i>
<i>I.1.3. Additifs de transformation</i> .....	<i>5</i>
<i>I.1.3.1. Lubrifiants</i> .....	<i>5</i>
<i>I.1.3.2. Plastifiants</i> .....	<i>5</i>
<i>I.1.4. Applications du PVC</i> .....	<i>5</i>
<i>I.1.5. Mesures de protection et de prévention</i> .....	<i>6</i>
<i>I.1.6. Toxicologie des additifs et du monomère</i> .....	<i>6</i>
<i>I.1.7. Toxicité du PVC et de son monomère</i> .....	<i>6</i>
<i>I.1.8. Toxicité des additifs</i> .....	<i>7</i>
<i>I.2. Notions sur les emballages plastiques</i> .....	<i>7</i>
<i>I.2.1. Problèmes potentiels posés par les emballages en plastiques</i> .....	<i>8</i>
<i>I.2.2. Sources de contamination de l'aliment</i> .....	<i>10</i>
<i>I.2.3. Paramètres influençant la migration des additifs</i> .....	<i>11</i>
<i>I.2.4. Principe d'inertie et migration</i> .....	<i>11</i>
<i>I.2.5. Interactions contenant-contenu</i> .....	<i>11</i>
<i>I.2.6. Surveillance et contrôle</i> .....	<i>13</i>
<i>I.3. Procédés de traitement</i> .....	<i>15</i>
<i>I.4. Optimisation et plans d'expériences</i> .....	<i>17</i>
<i>I.4.1. Plan d'expériences</i> .....	<i>17</i>
<i>I.4.2. Plan 2<sup>k</sup> : principe et définitions</i> .....	<i>18</i>
<i>I.4.3. Analyse de la variance et validation du modèle linéaire</i> .....	<i>19</i>
<i>I.4.4. Plan composite</i> .....	<i>20</i>

## CHAPITRE II: Méthodologie expérimentale

<i>II.1. Produits utilisés</i> .....	21
<i>II.1.1. Résine de PVC</i> .....	21
<i>II.1.2. Additifs</i> .....	21
<i>II.1.2.1. Plastifiants, stabilisants, lubrifiant</i> .....	21
<i>II.1.2.2. Plastifiants permanents</i> .....	22
<i>II.2. Formulations utilisées et mise en oeuvre</i> .....	22
<i>II.3. Propriétés mécaniques en traction</i> .....	23
<i>II.4. Mode opératoire des essais de migration</i> .....	23
<i>II.4.1. Variation de masse</i> .....	26
<i>II.4.2. Variation du taux d'humidité</i> .....	26
<i>II.4. Détermination des caractéristiques physico-chimique de l'huile d'olive brute</i> .....	26
<i>II.4.1. Indice de peroxyde</i> .....	26
<i>II.4.2. Indice d'acide/acidité</i> .....	26
<i>II.4.3. Indice d'iode</i> .....	27
<i>II.4.4. Indice de saponification</i> .....	27
<i>II.4.5. La couleur</i> .....	27
<i>II.5. Appareillage et méthodes d'analyse du phénomène de migration</i> .....	27
<i>II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier</i> .....	27
<i>II.5.2. Spectroscopie d'absorption atomique</i> .....	28
<i>II.5.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse</i> ....	28
<i>II.5.4. Microscope à balayage électronique</i> .....	30

## CHAPITRE III: Etude du procédé de prétrempage

<i>III.1. Introduction</i> .....	32
<i>III.2. Résultats de l'optimisation des conditions de prétrempage</i> .....	32
<i>III.2.1. Choix des conditions d'optimisation</i> .....	32
<i>III.2.2. Plan factoriel</i> .....	33
<i>III.2.3. Plan composite centré</i> .....	34
<i>III.2.4. Validation de la méthode</i> .....	37
<i>III.3. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute</i> .....	38

<i>III.4. Evaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migration</i> .....	38
<i>III.5. Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse</i> .....	39
<i>III.6. Analyse des interactions par spectroscopie IRTF</i> .....	41
<i>III.6.1. Identification des additifs à partir des films de PVC</i> .....	41
<i>III.6.2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides</i> .....	42
<i>III.6.3. Etude des interactions par déconvolution de la bande carbonyle</i> .....	47
<i>III.7. Analyse des interactions par la spectrométrie d'absorption atomique</i> .....	50
<i>III.7.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés</i> .....	50
<i>III.7.2. Détermination de la teneur en métaux dans les trois formulations utilisées lors des essais de migration à 40 °C</i> .....	51
<i>III.8. Etude de la migration par couplage CG/SM</i> .....	52
<i>III.8.1. Analyse du DOP</i> .....	53
<i>III.8.2. Analyse de l'HTE</i> .....	64
<i>III.9. Conclusion</i> .....	69

## **CHAPITRE IV: Etude du procédé de l'emploi de plastifiants permanents**

<i>IV.1. Introduction</i> .....	71
<i>IV.2. Etude des propriétés mécaniques en traction</i> .....	71
<i>IV.3. Etude de la migration basée sur la variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute</i> .....	72
<i>IV.4. Etude préliminaire des interactions basée sur les variations de masse</i> .....	73
<i>IV.4.1. Etude de la variation du taux d'humidité</i> .....	73
<i>IV.4.2. Etude de l'évolution du taux de variation de masse</i> .....	74
<i>IV.4.3. Estimation de la migration globale</i> .....	80
<i>IV.5. Analyse morphologique par le MEB</i> .....	80
<i>IV.6. Analyse de la migration par spectrométrie d'absorption atomique</i> .....	85
<i>A. Cas de l'huile d'olive brute et de l'éthanol aqueux à 15%</i> .....	85
<i>B. Cas de l'isooctane et de l'acide acétique</i> .....	88
<i>IV.7. Analyse de la migration par spectroscopie Infrarouge</i> .....	92
<i>IV.7.1. Identification des additifs à partir des films de PVC</i> .....	92

<i>IV.7.2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides</i> .....	93
<i>IV.8. Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique</i> .....	103
<i>IV.8.1. Analyse de l'HTE</i> .....	104
<i>IV.8.2. Analyse du DOP</i> .....	109
<i>IV.9. Conclusion</i> .....	114
<i>Conclusion générale</i> .....	116
<i>Références bibliographiques</i> .....	118
<i>Annexes</i> .....	123

# ***LISTE DES ABREVIATIONS***

**ABS** : acrylonitrile-butadiène-styrène

**CEE** : Commission des communautés européennes

**CG/SM** : Chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

**CVM** : Chlorure de vinyle monomère

**DBP** : Dibutyle phtalate

**DOP** : Di-octyle phtalate

**EVA** : Ethylène-acétate de vinyle

**F40DOP** : Formulation à 40 % en DOP

**F10EVA** : Formulation à 30 % en DOP et 10% en EVA

**F10ABS** : Formulation à 30 % en DOP et 10% en ABS

**HTE** : Huile de tournesol époxydée

**I** : Intensité de la lumière transmise

**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière incidente

**IRTF** : Spectroscopie IR à transformée de Fourier

**MEB** : microscope à balayage électronique

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique

**THF** : Tétrahydrofurane

<b>Tableau I.1</b> : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage .....	8
<b>Tableau I.2</b> : Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé .....	14
<b>Tableau I.3</b> : Analyse de variance .....	20
<b>Tableau II.2</b> : Additifs utilisés .....	21
<b>Tableau II.2</b> : Formulations réalisées.....	23
<b>Tableau II.3</b> : Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP.....	29
<b>Tableau II.4</b> : Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du stabilisant HTE.....	30

### ***Procédé de prétrempage***

<b>Tableau III.1</b> : Résultats du plan d'expériences.....	33
<b>Tableau III.2</b> : Effets estimés à partir du plan factoriel complet $2^3$ .....	34
<b>Tableau III.3</b> : Résultats du plan composite centré.....	35
<b>Tableau III.4</b> : Effets estimés à partir du plan composite centré.....	36
<b>Tableau III.5</b> : Résultats de validation du modèle.....	37
<b>Tableau III.6</b> : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.....	38
<b>Tableau III.7</b> : Valeurs des migrations globales en $\text{mg}/\text{dm}^2$ .....	41
<b>Tableau III.8</b> : Bandes caractéristiques dues aux additifs .....	42
<b>Tableau III.9</b> : Teneurs en métaux des milieux (HOB, Ethanol) et des additifs utilisés.....	50
<b>Tableau III.10</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F40DOP (HOB, Ethanol) .....	51
<b>Tableau III.11</b> : Quantité du DOP migrée à partir de la formulation F40DOP.....	63
<b>Tableau III.12</b> : Quantité de l'HTE migrée dans l'HOB (extrait par le chloroforme).....	64

### ***Procédé de l'emploi de plastifiants permanents***

<b>Tableau IV.1</b> . Les principaux paramètres mécaniques en traction.....	71
<b>Tableau IV.2</b> : Valeurs des migrations globales en $\text{mg}/\text{dm}^2$ dans l'HOB et l'isooctane.....	79
<b>Tableau IV.3</b> : Teneurs en métaux des milieux (HOB, Ethanol) et des additifs utilisés.....	84
<b>Tableau IV.4</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F40DOP (HOB, Ethanol) .....	84
<b>Tableau IV.5</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F10EVA (HOB, Ethanol) .....	86
<b>Tableau IV.6</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F10ABS (HOB, Ethanol).....	86
<b>Tableau IV.7</b> : Teneurs en métaux des milieux (Isooctane, acide) et des additifs utilisés.....	88
<b>Tableau IV.8</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F40DOP (Isooctane, Acétique).....	89
<b>Tableau IV.9</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F10EVA (Isooctane, acide) .....	89
<b>Tableau IV.10</b> : Teneur en métaux lourds dans le cas de F10ABS (Isooctane, acide).....	90
<b>Tableau IV.11</b> : Bandes caractéristiques dues aux additifs.....	92
<b>Tableau IV.12</b> : Quantité de l'HTE migrée dans l'huile d'olive.....	108
<b>Tableau IV.13</b> : Quantité du DOP migrée dans l'huile d'olive brute.....	113

**Figure I.1** : Réaction de déhydrochloration du PVC .....4  
**Figure I.2** : Interaction simulateur / polymère; pénétration à l'équilibre ..... 12  
**Figure I.3** : Migration spécifique et migration globale ..... 13  
**Schéma II.1** : Formule de l'EVA.....22  
**Schéma II.2** : Formules des monomères de l'ABS.....22  
**Figure II.1** : Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes (poinçon) .....24  
**Figure II.2**: Schéma représentatif de la cellule de migration.....25  
**Figure II.3**: Dispositif expérimental des essais de migration .....25

***Procédé du prétrempage***

**Figure III.1** : Surface de réponse associée au modèle quadratique.....36  
**Figure III.2** : Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact à 40°C avec agitation à 40°C dans le cas de la formulation F40DOP .....39  
**Figure III.3** : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact dans le cas de l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux (F40DOP).....41  
**Figure III.4** : Spectres infrarouges de la résine PVC et la formulation F40DOP.....42  
**Figure III.5**: Spectres infrarouges des pastilles de PVC de F40DOP ayant été en contact avec l'éthanol aqueux (-a- sans prétrempage, -b- avec prétrempage).....44  
**Figure III.6**: Spectres infrarouges des pastilles de PVC de F40DOP ayant été en contact avec l'HOB (-a- sans prétrempage, -b- avec prétrempage).....45  
**Figure III.7** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'éthanol aqueux à 15 % dans le cas de la formulation F40DOP à 40 °C.....46  
**Figure III.8** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F40DOP à 40 °C.....47  
**Figure III.9** : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700 cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40DOP, sans prétrempage, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute en fonction du temps en jours (j).....48  
**Figure III.10** : Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700 cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40DOP, avec prétrempage, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute en fonction du temps en jours (j).....49  
**Figure III.11** : Chromatogramme du DBP extrait par (-a- l'hexane, -b- le chloroforme)..... 54  
**Figure III.12** : Fragmentation du pic de DBP extrait par (-a- l'hexane, -b- le chloroforme)..... 55  
**Figure III.13** : Chromatogramme du produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de F40DOP (-a- témoin, -b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours).....56  
**Figure III.14** : Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de F40DOP (-a- témoin, -b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours).....57  
**Figure III.15** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP (-a- témoin, -b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage, -c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours avec prétrempage).....58  
**Figure III.16** : Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP (-a- témoin, -b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage, -c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours avec prétrempage) .....59

**Figure III.17** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP (-a- témoin, -b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage, -c- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours avec prétrempage).....60

**Figure III.18** : Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP (-a- témoin, -b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage, -c- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours avec prétrempage).....61

**Figure III.19** : Décomposition du DOP.....62

**Figure III.20** : -a- Chromatogramme de l'étalon interne de l'HTE (Méthylnonadecanoate), -b- Fragmentation du pic standard de l'étalon interne de l'HTE.....65

**Figure III.21** : -a- Chromatogramme de l'huile de tournesol époxydée (HTE), -b- Fragmentation du pic standard de l'HTE.....66

**Figure III.22** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP (- témoin, - sans prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours, - avec prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours).....67

**Figure III.23** : Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP (- témoin, - sans prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours, - avec prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours).....68

*Procédé de l'emploi de plastifiants permanents*

**Figure IV.1**: Evolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact à 40°C....72

**Figures IV.2** : Variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact.....74

**Figure IV.3** : Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact.....76

**Figure IV.4**: Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F40DOP. ....77

**Figure IV.5** : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10EVA. ....78

**Figure IV.6** : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10ABS. ....78

**Figure IV.7** : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles ayant été en contact avec l'isooctane.....81

**Figure IV.8** : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles ayant été en contact avec l'huile d'olive.....82

**Figure IV.9** : Analyse par microscope électronique à balayage des pastilles ayant été en contact avec l'éthanol aqueux.....83

**Figure IV.10**: Spectres infrarouges de la résine PVC et des formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS .....91

**Figure IV.11** : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de F40DOP ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (HOB, Ethanol) .....94

**Figure IV.12**: Spectres infrarouges des pastilles de PVC de F10EVA ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (HOB, Ethanol) .....95

<b>Figure IV.13</b> : Spectres infrarouges des pastilles de PVC de F10ABS ayant subit les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (HOB, Ethanol) .....	96
<b>Figure IV.14</b> : Variation du rapport d'absorbance A1731/A1426 en fonction du temps de contact .....	98
<b>Figure IV.15</b> : Variation du rapport d'absorbance A1720/A1426 en fonction du temps de contact .....	99
<b>Figure IV.16</b> : Variation du rapport d'absorbance A1576/A1426 en fonction du temps de contact .....	100
<b>Figure IV.17</b> : Variation du rapport d'absorbance A1541/A1426 en fonction du temps de contact .....	101
<b>Figure IV.18</b> : Variation du rapport d'absorbance A1462/A1426 en fonction du temps de contact .....	102
<b>Figure IV.19</b> : -a- Chromatogramme du l'étalon interne de l'HTE. -b- Fragmentation du pic standard du l'étalon interne de l'HTE.....	104
<b>Figure IV.20</b> : Chromatogramme de l'éprouvette de F40DOP pour l'analyse de l'HTE .....	105
<b>Figure IIV.21</b> : Chromatogramme de l'éprouvette de F40EVA pour l'analyse de l'HTE.....	106
<b>Figure IV.22</b> : Chromatogramme de l'éprouvette de F40ABS pour l'analyse de l'HTE.....	107
<b>Figure IV.23</b> : -a- Chromatogramme du l'étalon interne de DOP. -b- Fragmentation du pic standard du l'étalon interne de DBP.....	109
<b>Figure IV.24</b> : Chromatogramme de l'éprouvette de F40DOP pour l'analyse du DOP .....	110
<b>Figure IV.25</b> : Chromatogramme de l'éprouvette de F40EVA pour l'analyse du DOP .....	111
<b>Figure IV.26</b> : Chromatogramme de l'éprouvette de F40ABS pour l'analyse du DOP .....	112

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

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

Or, il existe des problèmes de compatibilité entre les emballages plastiques et les aliments. En effet, les interactions entre plastique et aliment sont inévitables. Elles entraînent parfois des défauts de qualité tant sur le plan organoleptique que toxicologique.

Le plus connu de ces problèmes est la migration de monomères résiduels ou d'adjuvants qui peuvent être relargués par l'emballage et contaminer les aliments [1].

En effet, la grande diversité de formulation des polymères pose le problème du contact alimentaire et oblige les utilisateurs à faire des études d'interactions spécifiques pour chaque aliment [2]. Ainsi, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant. Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire ; il y a alors contamination du produit [3].

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

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

En outre, les autorités des différents pays de la communauté européenne ont fixé des seuils d'acceptation sur la base de deux types d'évaluation des phénomènes de migration qui vont permettre de définir « l'alimentarité » d'un plastique :

- La **migration spécifique** d'un constituant donné. Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

- La **migration globale** : Elle correspond à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants. Aujourd'hui, la norme acceptée par de nombreux pays pour les emballages alimentaires usuels est de 10 mg/dm<sup>2</sup> de matériau ou de 60 mg/kg d'aliment [4]. Au-delà, on considère que l'altération de l'aliment est inacceptable (adultération), même s'il n'y a pas d'effet toxicologique ou organoleptique [5].

De multiples travaux ont été consacrés à l'étude de la migration [6-9] mais peu ont traité des méthodes de la réduire [10, 12]. Les principales méthodes qui ont été proposées afin de diminuer la migration des plastifiants sont [13] :

- 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'autres plastifiants,

#### 4- L'utilisation d'autres polymères.

L'objectif de notre travail consiste à réduire le phénomène de migration dans le cas des emballages plastiques à base de PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE). Pour cela, deux procédés permettant de réduire le phénomène migratoire des additifs contenus initialement dans le PVC souple sont étudiés : la méthode d'extraction à partir de la surface et l'emploi de plastifiants permanents, à savoir, l'éthylène d'acétate de vinyle (EVA) et l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

La méthode d'extraction à partir de la surface consiste à tremper le matériau dans un solvant du plastifiant, puis à le sécher. Grâce à ce traitement, la distribution du plastifiant devient non uniforme dans le matériau. Il en résulte une surface rigide qui va ralentir les phénomènes d'échanges entre le matériau et les milieux au contact. Fugit et coll. [12] ont testé plusieurs liquides de prétrempage : l'éthanol, l'acétone et l'heptane. Ils ont aussi fait varier le temps et la température de prétrempage et de séchage. Ils ont montré que tous ces paramètres influent sur l'efficacité du traitement.

En fait, l'efficacité du procédé de traitement dépend d'un certain nombre de facteurs qui nécessitent une optimisation tels que le temps et la température de prétrempage ainsi que le temps et la température de séchage. Cependant, comme les paramètres sont nombreux et pas forcément indépendants les uns des autres, nous nous proposons d'utiliser dans cette étude la méthodologie des plans d'expérience.

L'incorporation de plastifiants permanents de nature polymérique permet d'augmenter la cohésion au sein de la molécule rendant ainsi la libération des additifs vers l'aliment moindre [12]. De plus, leur poids moléculaire étant élevé, leur migration est donc très négligeable [14].

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été obtenue par époxydation de l'huile de tournesol commerciale ; cette réaction d'époxydation a été mise au point dans le cadre d'un projet de recherche faisant partie des programmes nationaux de recherche (PNR) [15].

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

En outre, l'HTE répond aux nouvelles orientations dans le domaine de la production des additifs où la tendance actuelle est de développer de nouveaux produits dits *verts*, c'est-à-dire non toxiques et ne provoquant pas de nuisances pour l'environnement lors du rejet des matériaux hors usage à l'état de déchets.

Ainsi, on tend vers le remplacement des stabilisants à base de métaux lourds tels que le plomb ou le cadmium, largement utilisés jusqu'à présent [16], mais qui présentent l'inconvénient d'être toxiques et ecopersistants.

Des études préliminaires [17, 18] ont permis, tout d'abord, de mettre en évidence les propriétés de l'HTE en tant que stabilisant thermique du PVC. L'étude de son alimentarité a été abordée dans le cas du PVC rigide [19] et du PVC plastifié [20].

Une étude de toxicité aiguë de l'HTE a été effectuée. Elle a permis de montrer la non toxicité de la substance à court terme [21]. Dans toutes ces études, les migrations globales estimées sont inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm<sup>2</sup> de surface.

Dans le cadre de ce travail, huit formulations, en absence (une formulation) et en présence de deux plastifiants permanents différents (sept formulations) sont réalisées. Le choix des formulations appropriées avec des plastifiants permanents a été effectué en se basant sur la caractérisation des propriétés mécaniques par l'essai de traction. Des essais de migration sont effectués avec agitation dans quatre milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'huile d'olive brute, l'isooctane, l'acide acétique à 3 % et l'éthanol aqueux à 15 %.

Le phénomène de migration est analysé en se basant sur une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PVC en contact avec les quatre milieux simulateurs à la température de 40 °C 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).

Par ailleurs l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute est suivie en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PVC. Enfin la caractérisation de la morphologie des éprouvettes a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La présente thèse est constituée de quatre chapitres :

Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur le PVC, les emballages alimentaires et les procédés de traitement, le deuxième chapitre traite de la méthodologie expérimentale et les deux derniers chapitres regroupent l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leur interprétation.

Enfin, une conclusion générale est donnée

# *Chapitre I*

*PVC, Emballages alimentaires,  
Procédés de traitement*

### I.1. Polychlorure de vinyle

Le PVC qui représente environ 10 % du marché de l'emballage alimentaire [22, 23], est mélangé, lors de sa production, à des additifs (plastifiants, stabilisants, etc.) qui améliorent ses propriétés intrinsèques ou permettent de mieux le travailler [24].

#### I.1. 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-1.

Ce phénomène s'accompagne de la formation de doubles liaisons conjuguées qui sont responsables de la coloration progressive du polymère allant du jaune jusqu'au noircissement.

Pour un taux de départ d'HCl d'environ 1 %, il y a perte des propriétés mécaniques du matériau [25]. De plus, l'HCl libéré est nocif aussi bien pour les ouvriers que pour les machines de transformation.

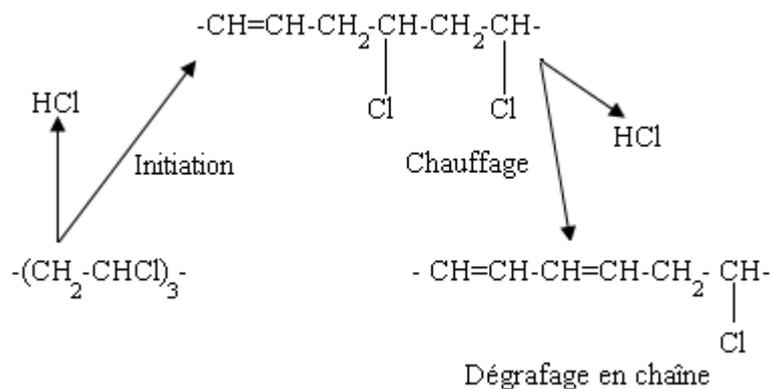
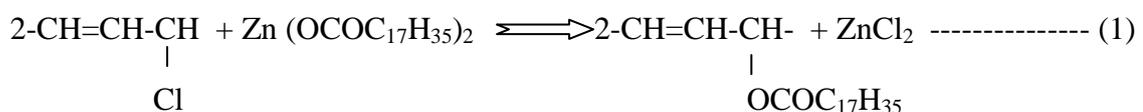


Figure I.1 : Réaction de déshydrochloration du PVC [25].

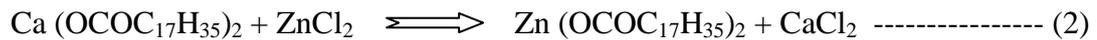
#### I.1.2. Stabilisation thermique du PVC

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 [16, 17, 25] :

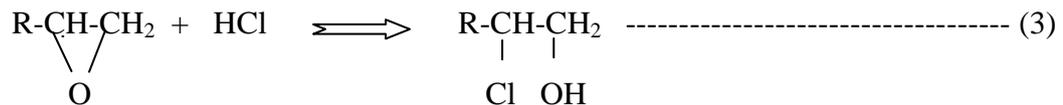


Le stéarate de Ca régénère le stéarate de Zn actif vis-à-vis de la substitution du PVC selon

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 [26]. 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.1.3. Additifs de transformation***

#### **I.1.3.1. Lubrifiants**

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

Le rôle du lubrifiant (paraffines, cires de polyéthylène, acides gras...) est donc de surmonter ces forces de frottement afin de faciliter l'écoulement de la matière [27, 28].

#### **I.1.3.2. Plastifiants**

Ils se présentent généralement sous forme liquide plus au moins fluide, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis. Les principaux sont les phtalates organiques. Ils sont utilisés à un taux de 50 % en moyenne pour les produits souples [27, 28].

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser *la température de transition vitreuse* du PVC (78° C pour le PVC pur) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc, à température ambiante [29].

Les plastifiants peuvent être internes ou externes, les plastifiants externes interagissent avec les chaînes du polymère mais ne sont pas chimiquement liés. Ils peuvent donc être facilement perdus par évaporation, migration, extraction. Au contraire, les plastifiants internes font partie inhérente de la molécule du polymère [30].

Les interactions intermoléculaires entre les chaînes du polymère diminuent avec l'augmentation du plastifiant, et par conséquent, ce dernier est plus facilement relargué [31].

#### ***I.1.4. Applications du PVC***

La grande diversité des propriétés du PVC permet la fabrication des produits les plus divers. Des formulations peuvent, par exemple, être élaborées pour satisfaire aux exigences les plus

strictes en matière de santé publique, d'emballage de produits alimentaires ou de transport d'eau potable [28].

### ***1.1.5. Mesures de protection et de prévention***

Le PVC est un polymère stable, non toxique et biologiquement inerte. Néanmoins trois aspects doivent être surveillés au stade de la transformation dans les entreprises de plasturgie [28] :

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

### ***1.1.6. Toxicologie des additifs et du monomère***

La toxicologie alimentaire est bien différente de la toxicologie d'urgence car il ne s'agit pas de l'ingestion de substances ponctuelles ou de courte durée, de type accidentel ou non ; mais il s'agit de consommations répétées, une vie entière durant de quantités minimales de nombreuses substances qui ont été autorisées par le législateur [32].

On distingue généralement [33] :

- a) La toxicité aiguë** : une substance développera ce type de toxicité si ses effets se font sentir à la suite d'une exposition très courte (secondes, minutes ou heures) ou s'ils apparaissent après l'exposition à une seule forte dose.
- b) La toxicité chronique** : cette toxicité est induite lorsque les effets de la substance toxique se font sentir au bout d'une longue période (mois, années).
- c) La toxicité locale** : elle concerne les substances qui ont une action locale, par exemple sur la peau ou les muqueuses.

### ***1.1.7. Toxicité du PVC et de son monomère***

Le choix du matériau pour une application dans le domaine de l'emballage alimentaire est très important vu les risques toxicologiques qu'il peut engendrer. Les polymères, du fait de la longueur des chaînes ne subissent aucune modification lorsqu'ils sont attaqués par les enzymes digestives ; le danger toxicologique n'est donc pas très important [34, 35].

En revanche, les monomères sont des substances généralement toxiques à l'image du **CVM** qui, à température ambiante est à l'état gazeux. Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et les matières grasses [34].

Ce monomère peut être à l'origine d'irritations des muqueuses et de graves altérations du système nerveux dont les symptômes se traduisent par des vertiges persistants et des pertes de connaissance. Il est également souvent à l'origine de l'apparition de graves lésions cutanées dans les cas de contacts directs [36].

Certains travaux ont mis en évidence l'implication du CVM dans de nombreux cas de cancers sur des personnes ayant été en contact régulier avec le monomère sur une période de 20 à 30

ans [37, 39].

La directive 78-142 [39] fixe la teneur maximale de CVM résiduel dans le matériau à 1 mg/Kg et la migration spécifique doit être inférieure à 0,01 mg/Kg de denrée alimentaire.

### ***1.1.8. Toxicité des additifs***

#### ***1.1.8.1. Action des stabilisants***

La toxicité des huiles végétales époxydées augmente avec le taux d'oxygène oxirane. Dans la pratique, le taux varie généralement de 6 à 8 % [40,41].

Les antioxydants phénoliques peuvent engendrer, à certaines doses, une hypertrophie hépatique ainsi qu'une augmentation des dépenses énergétiques par un accroissement des oxydants dans la mitochondrie [35].

Les dérivés organiques d'étain sont des stabilisants renfermant une ou plusieurs liaisons étain-soufre qui présentent une toxicité liée à l'effet néfaste des dérivés trialkylés et tétra alkylés présents à l'état de traces sur le système nerveux [42].

#### ***1.1.8.2. Action des plastifiants***

Il existe une multitude de plastifiants sur le marché. Ce sont généralement des esters phtaliques, phosphoriques et glycoliques ainsi que des dérivés aromatiques chlorés. A titre d'exemple, le di-octyl-phtalate (**DOP**) est un plastifiant très utilisé qui présente une faible toxicité par voie orale, mais il semble pourtant provoquer des troubles de la croissance et des tumeurs cancéreuses par l'intermédiaire de son principal métabolite [41].

Il présente une faible toxicité aiguë et chronique [43]. Des travaux ont également montré qu'il peut provoquer la décomposition des plaquettes sanguines provenant de poches en PVC plastifié. Ce problème concerne bien entendu les personnes hémophiles ou celles ayant recours à la dialyse [44].

D'autres études ont rapporté que ce même plastifiant peut provoquer de fortes pertes de poids ainsi que des anomalies neuromusculaires et squelettiques [45].

## ***1.2. Notions sur les emballages plastiques***

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

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

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

L'emballage a une fonction « marketing », il a aussi une fonction économique et commerciale. C'est la **carte de visite** du produit. L'emballage informe le consommateur sur la composition du produit, les précautions d'emploi, la marque et sa conformité à la réglementation [46]. Le

tableau I-1 donne une idée sur quelques matières utilisées dans le domaine de l'emballage [34].

**Tableau I.1** : Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [34].

<i>Polymères</i>	<i>Symboles</i>	<i>Applications</i>	<i>Formules</i>
Polyéthylène	PEBD (basse densité)  PEHD (haute densité)	- Sacs de grande contenance : farine, sucre... - Corps creux : bouteilles de lait pasteurisé, flacons souples pour pharmacie. - Films, sacs, sachets pour poissons et viandes surgelés...	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$
Polypropylène	PP	- Film d'aspect orienté dit OPP pour produits alimentaires : biscuits, purée, chips... - Enveloppement des fleurs.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$   CH <sub>3</sub>
Polychlorure de vinyle	PVC	- Corps creux : bouteilles alimentaires (eaux minérales, huiles...) - Films étirables domestiques pour viande, légumes, fromages.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$   Cl
Polyvinylidène chloré	PVDC	- Complexe papier pour produits sensibles à l'humidité (biscuit). - Complexe pour viande, fromage.	Cl   $-\text{[CH}_2\text{-C]}_n-$   Cl
Polystyrène	PS	- Pots pour produits laitiers - Bi-orienté (OPS) pour les barquettes transparentes.	$-\text{[CH}_2\text{-CH]}_n-$ 
Pellicule cellulosique		Applications essentielles : substituée au PP bi-orienté pour film (biscuit, confiseries, pâtes alimentaires)	

### ***1.2.1. Problèmes potentiels posés par les emballages en matières plastiques***

A première vue, la multiplicité des polymères et des additifs utilisables pour l'emballage semble rendre les interactions inévitables. En réalité, la situation n'est pas si grave, à condition d'être suffisamment renseigné sur le comportement général des plastiques et d'élaborer un programme d'expérience approprié pour la sélection initiale et le contrôle de la

qualité des lots d'un récipient déterminé.

L'essentiel est que l'aliment soit protégé contre l'environnement auquel il sera normalement exposé avant et pendant l'emploi, c'est à dire contre les effets de la vapeur d'eau, des gaz ou de la lumière, et que toute réaction éventuelle avec les constituants du récipient soit suffisamment atténuée pour ne pas compromettre l'innocuité, l'efficacité ou la stabilité du contenu [47].

#### ***1.2.1.1. Sorption***

La liaison qui s'établit entre un soluté et un plastique est un phénomène physico-chimique qui dépend des propriétés du plastique et de la nature chimique de l'aliment ou des autres composants solubles de la préparation. On peut déceler les interactions de ce type en mesurant la déperdition de soluté au profit du plastique, à l'équilibre et à température constante.

#### ***1.2.1.2. Désorption***

On s'est beaucoup préoccupé de la désorption, ou fuite de composants du plastique vers le contenu du récipient. Tout naturellement, c'est la toxicité potentielle des substances extraites qui a suscité l'inquiétude des chercheurs et conduit les autorités à imposer certains essais et normes. La désorption a lieu surtout avec des formes liquides et semi solides.

Elle se produit à un rythme et dans une proportion qui dépendent du système solvant de la préparation, de son pH et des conditions de températures auxquelles elle a été soumise pendant la fabrication et le stockage. Il y a lieu de penser que les substances extraites peuvent entraîner des variations de pH ou avoir une action oxydante ou réductrice. Il est difficile de définir la fréquence et l'ampleur des réactions chimiques qui se produisent entre un additif extrait et un aliment, mais de telles réactions pourraient être décelées par des essais approfondis de stabilité.

#### ***1.2.1.3. Perméation***

Dés lors que l'on considère la stabilité des aliments dans les récipients en plastique, on évoque immédiatement la perméabilité de ces derniers à l'humidité, aux gaz et à la lumière. Une déperdition ou une acquisition excessive d'eau, d'oxygène ou de composés organiques volatils peut entraîner une détérioration physique ou chimique du produit.

Lorsqu'on évalue la qualité d'un récipient, il est indispensable de réunir des données sur sa perméabilité à un contenu déterminé, même si des renseignements utiles peuvent être trouvés dans la littérature ou fournis par les fabricants. D'autres essais peuvent aussi renseigner sur le potentiel d'oxydation ou sur la volatilité.

Alors que des matériaux poreux autorisent un passage massif, la diffusion activée a un effet régulateur sur le transport à travers les polymères. La substance se dissout dans le polymère perméable du côté de la plus forte concentration, puis diffuse à travers le polymère vers la face de moindre concentration, processus qui est théoriquement conditionné par les espaces libres dans le réseau de chaînes moléculaires. Enfin, la désorption se produit sur la face de moindre concentration. La vitesse de diffusion augmente avec la température, mais reste indépendante de la pression hydrostatique. La composition chimique du polymère et celle de la substance pénétrante jouent également un rôle et peuvent être considérées comme

sélectives, puisque les substances pénétrantes dont la structure chimique est analogue à celle du polymère diffusent plus rapidement que les autres. Le volume moléculaire de la substance pénétrante est encore un autre facteur important, de même que la densité et la cristallinité du polymère.

Chaque formulation doit être considérée comme un cas d'espèce. Mais, pour les formes solides, la relation entre la concentration aqueuse et la concentration gazeuse est telle que les substances qui pénètrent tendent à se déplacer vers le contenu, risquant de provoquer une dégradation par oxydation ou des modifications physiques, ou encore de favoriser la croissance microbienne.

#### ***1.2.1.4. Photo dégradation***

Les groupements fonctionnels de la plupart des polymères, comme les carbonyles (C = O) et les noyaux aromatiques absorbent les rayons UV et il s'ensuit un état d'excitation instable, il se forme des produits de dégradation à fonctions carbonyle, hydroxyle et peroxyde qui tendent à accroître l'absorption UV et à accélérer les réactions. Outre l'effet direct de cette absorption, les modifications chimiques et physiques du polymère lui-même peuvent influencer sur la stabilité de l'aliment.

#### ***1.2.1.5. Modification du polymère***

Dans une large mesure, les capacités protectrices ou fonctionnelles du récipient sont directement liées à ses propriétés mécaniques. Il arrive que celles - ci soient satisfaisantes au départ, mais que des changements résultant d'interactions surviennent progressivement et obligent à pratiquer des essais de stabilité.

### ***1.2.2. Sources de contamination de l'aliment***

Elles sont au nombre de trois [1] :

- La première source de contamination est due à l'emballage et en particulier aux additifs ajoutés au polymère en vue d'améliorer sa qualité, de le stabiliser, de le rendre plus souple, ou encore de le teinter. Des monomères peuvent aussi être transférés à l'aliment ; ce phénomène de migration peut avoir des conséquences tant sur le plan organoleptique que toxicologique.

- La deuxième source est due à l'aliment lui-même. En effet, certains de ses constituants sont susceptibles d'être transférés à l'emballage et d'en modifier la structure, activant ainsi la migration du contenant vers le contenu. C'est le cas des aliments gras pour lesquels les interactions avec l'emballage augmentent avec le temps, la chaleur et leur richesse en matières grasses. C'est aussi le cas des arômes, molécules volatiles dont la fuite, dans ou au travers de l'emballage entraîne une baisse de la qualité organoleptique (arôme et goût) du produit.

- La troisième source est une contamination par l'environnement ; les odeurs résiduelles d'un lieu de stockage, les constituants d'encres de la paroi externe de l'emballage peuvent traverser le contenant et venir altérer l'aliment, tant au niveau organoleptique que toxicologique.

### ***1.2.3. Paramètres influençant les migrations d'additifs***

Ils sont regroupés comme suit [18-21] :

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

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

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

### ***1.2.4. Principe d'inertie et migration***

L'emploi d'une matière plastique dépendra d'abord du haut polymère de base qui la constitue. C'est lui qui forme la trame du composé macromoléculaire et l'inertie chimique dont il est doué doit conférer à ce composé l'essentiel de sa résistance chimique [48].

La matière plastique est un mélange (polymère + adjuvants) et non une combinaison et si certains d'entre eux (catalyseurs, limiteurs de chaînes ...) font partie intégrante de la macromolécule, tous les autres (plastifiants, stabilisants,...) peuvent se déplacer à l'intérieur de la matière plastique et parvenir alors au contact du milieu contenu; comme ce sont des substances à faibles poids moléculaires et généralement très réactives, elles pourront provoquer des interactions avec le milieu à leur contact ou s'y solubiliser d'où la contamination éventuelle par la matière plastique. L'aspect toxicologique sera donc fonction de deux facteurs conjugués:

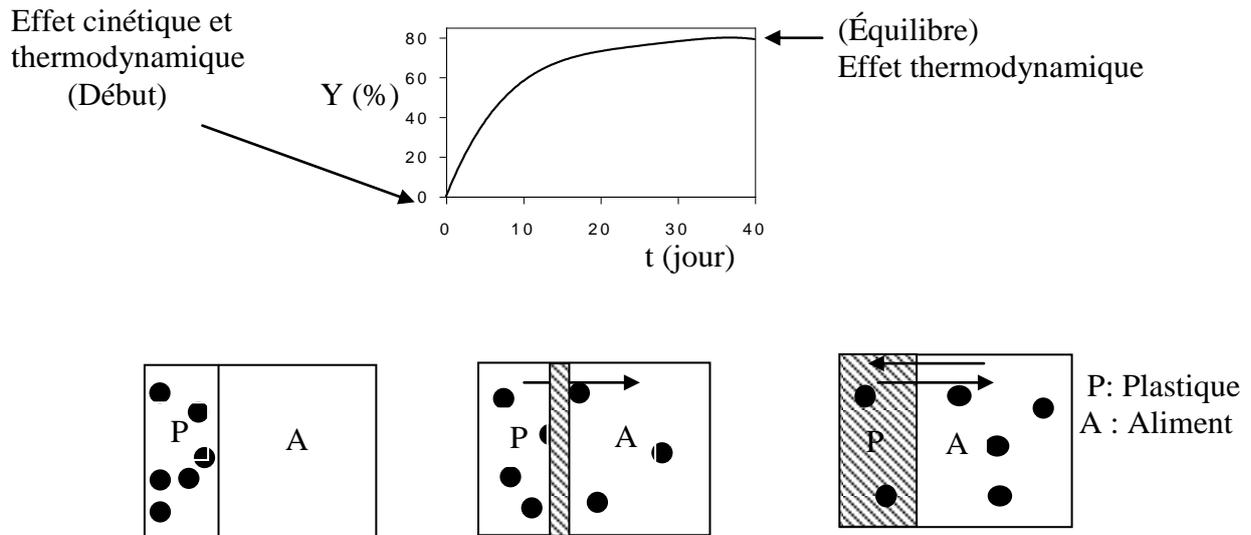
- Toxicité éventuelle des constituants de la matière plastique,
- Cession éventuelle d'une quelconque partie de ces constituants au milieu au contact.

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

### ***1.2.5. Interaction contenant-contenu***

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

En effet, au début de la migration, des effets cinétiques et thermodynamiques se superposent. Lorsqu'on arrive à un état d'équilibre, le matériau est complètement pénétré (figure I-1), et les migrants se répartissent entre le matériau et le milieu au contact sur la base de leur affinité pour ces deux milieux [49].



**Figure 1.1:** Interaction simulateur / polymère; pénétration à l'équilibre [49]

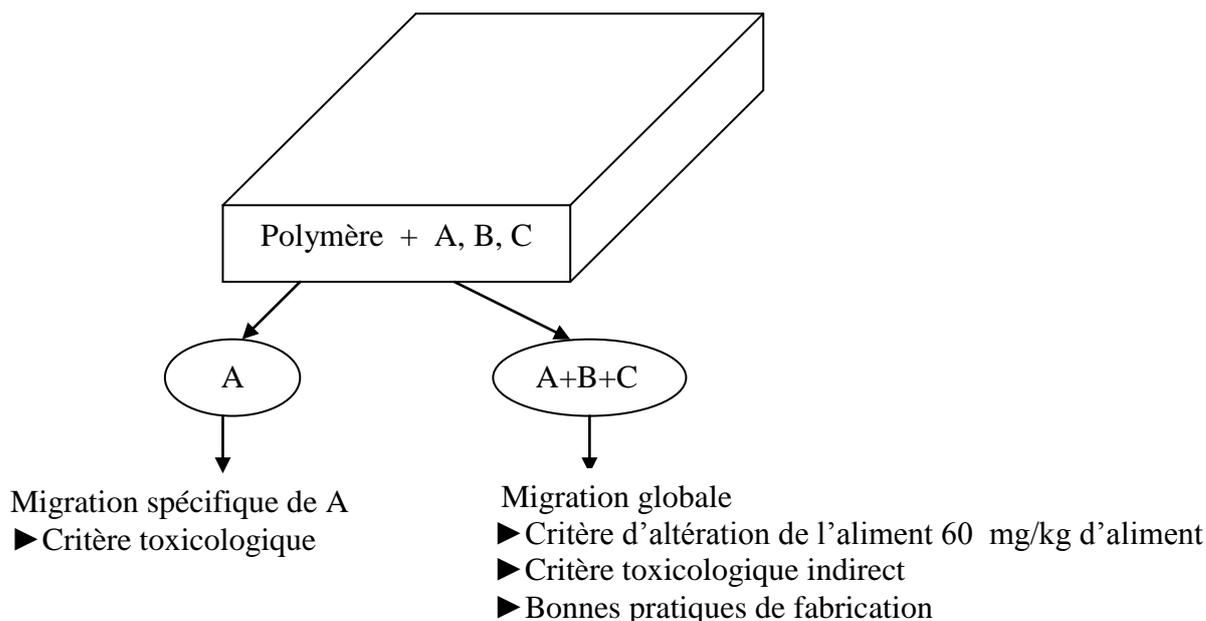
Le terme **migration** désigne la masse de ce qui migre dans l'aliment et s'exprime en **mg/kg** d'aliment ou en **mg/dm<sup>2</sup>** de surface en contact avec l'emballage. On distingue deux types de migrations (figure I-2) [50] :

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

Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé.

La plupart des monomères et des adjuvants étant lipophiles, la migration est généralement plus importante dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains constituants de l'aliment, susceptibles de passer dans l'emballage et d'en modifier la structure, peuvent aussi activer la migration de composés du plastique.

L'emballage peut enfin être perméable à des contaminations provenant de l'environnement (encre utilisée sur sa face externe, odeurs du lieu de stockage...), qui peuvent également altérer l'aliment. En règle générale, la migration augmente avec la durée et la température de stockage [51].



**Figure I.2 :** Migration spécifique et migration globale [51].

Il est impossible de réduire tous les phénomènes possibles en matière de migration à un même dénominateur ni de les présenter dans une formule générale [52]. Le phénomène de migration se présente sous divers aspects:

- Il peut s'agir uniquement d'une action de surface
  - C'est le cas d'un solide au contact d'une matière plastique ou, encore, d'un liquide qui ne pénètre pas dans la matière plastique ; les faibles quantités d'adjuvants situés en surface migrent éventuellement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
  - S'il y a agitation du liquide, la migration peut être plus marquée puisqu'il y a renouvellement de la couche de liquide au contact des parois, mais il s'agit toujours d'une action de surface.
- Mais il peut y avoir pénétration du liquide dans la matière plastique, à la faveur d'une certaine solubilité par exemple; il y a alors un phénomène de double diffusion, l'un vers l'intérieur de la matière plastique, l'autre vers l'extérieur.
  - Si ces phénomènes sont de faible intensité, la migration restera limitée,
  - Si la pénétration du liquide se poursuit dans le temps, il peut y avoir gonflement de la matière plastique; nous sommes à la limite de la compatibilité contenu - contenant.

#### ***1.2.6.1. Surveillance et contrôle***

Devant le développement rapide des matériaux plastiques, le législateur a fait en sorte que les problèmes de salubrité soient résolus en imposant que le choix de ces matériaux soit basé sur deux objectifs principaux [53] :

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

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

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

### 1.2.6.2. Essais de migration

La migration de composés de l'emballage vers l'aliment constitue un risque important du point de vue de la sécurité alimentaire. Consciente de ce risque toxicologique, l'Europe communautaire a établi des directives générales, parues dans le Journal Officiel de la Communauté Européenne et applicables à tous les matériaux, comme les directives 89/109 et 85/572 concernant la neutralité emballage/aliment et la migration globale. Une limite de migration globale (LMG) de l'emballage vers l'aliment est ainsi fixée à 10 mg/dm<sup>2</sup> ou 60 mg par kg (50 mg par kg d'aliment aux Etats-Unis).

En plus de ces directives générales, des dispositions spécifiques ont été prises par matériau ou par migrant. Des limites de migration spécifique (LMS) sont définies pour chaque molécule toxique susceptible de migrer. A titre d'exemple, les directives 83/221 et 83/338 donnent la liste des substances autorisées dans la fabrication des pellicules cellulosiques et imposent une LMS pour deux composants.

Pour les plastiques, la liste positive et la LMG des migrants possibles sont données par la directive 90/128 [53]. Par ailleurs, la directive 93/8 définit les conditions opératoires pour la mesure des migrations et les liquides simulateurs d'aliment [53] :

- Eau distillée,
- Acide acétique à 3 %,
- Alcool éthylique à 15 %,
- Huile d'olive ou huile de tournesol.

Des propositions tendent aujourd'hui à remplacer l'huile d'olive par un simulant synthétique. Les conditions expérimentales des tests de migration sont présentées dans le tableau I.2 [53].

**Tableau I.2 :** Conditions des tests de migration en fonction des conditions d'emploi de l'aliment emballé [53].

Conditions d'emploi	Conditions d'essai de migration
<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

### ***1.2.6.3. Chaîne des responsabilités***

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

Le ***fabricant de résines*** (polymères, copolymères, etc.) et le ***fabricant d'additifs*** garantiront qu'il n'entre dans leurs produits respectifs que des substances autorisées par la réglementation.

Ceci constitue la ***garantie de conformité*** donnée par le fabricant des matières de base et des adjuvants utilisés dans les matériaux en plastique pour l'emballage des aliments [21].

### ***1.3. Procédés de traitement***

Plusieurs approches ont été développées pour réduire la migration des plastifiants dans les milieux liquides au contact (solvants organiques et inorganiques) et réduire également la migration des plastifiants dans les milieux solides et gazeux. A titre d'exemple on peut citer [55] :

#### ***1.3.1 Modification de la surface***

La modification de la surface des polymères a reçu une grande attention dans le domaine de la recherche en biomatériaux car elle permet d'améliorer la biocompatibilité du polymère sans modifier ses propriétés mécaniques. Cette technique a aussi été utilisée pour réduire la migration des plastifiants. Comme procédés on peut citer :

##### ***1.3.1.1 La réticulation extérieure***

La réticulation extérieure est l'une des techniques les plus courantes qui ont été étudiées pour empêcher la migration des plastifiants. La surface réticulée agit réellement en tant que barrière et limite ainsi le transfert des molécules du plastifiant.

Les irradiations UV sont connues pour induire une réticulation en surface, celles-ci peuvent faire diminuer la migration des plastifiants de 50% [56]. Cependant, cette réticulation est accompagnée d'un effet de dégradation, ces deux actions dépendent de la dose d'irradiation i.e. le temps d'irradiation. La réticulation confère une certaine insolubilité et provoque un jaunissement du polymère [57].

La réticulation en surface (par plasma) permet aussi de réduire l'attachement, l'adhésion et la prolifération des cellules microbiennes sur la surface du polymère plastifié [58].

Les films de PVC traités par plasma argon ont montré une bonne résistance à la migration ce qui peut être attribué au degré élevé de réticulation pendant le traitement. En outre, le traitement par plasma froid de films de PVC plastifiés permet de contrôler efficacement la migration des différents additifs présents dans les films. Il permet ainsi de modifier spécifiquement les propriétés de surface du PVC, induisant la formation d'un réseau tridimensionnel suffisamment dense pour gêner stériquement l'extraction et l'exsudation des additifs qui constituent les films [10].

### ***1.3. 1.2 La modification de la surface hydrophile/ lipophile***

La nature de la surface du polymère régit souvent l'interaction avec certains milieux liquides. La migration des plastifiants du polymère vers les milieux liquides peut donc être contrôlée en modulant les caractéristiques de la surface. Ce procédé a surtout été testé dans le domaine des biomatériaux. Ainsi, comme techniques de modification, le greffage de groupements spécifiques sans l'action de radiations ionisantes ou des substitutions nucléophiles des atomes de chlore du PVC ont été testées [59].

### ***1.3. 1.3 Le revêtement extérieur***

La migration du plastifiant de la surface du polymère peut être réduite en enduisant la surface du polymère par un matériau non migrant. Mais ces enduits sont habituellement épais et peuvent souvent causer une réduction de la flexibilité des matériaux polymères [60].

Comme technique de modification, on peut citer le dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition) ou CVD qui est généralement employée pour enduire les substrats complexes comme les fibres ou les surfaces intérieures des tubes. Cependant, cette technique nécessite d'opérer à haute température, ce qui la rend impossible à pratiquer sur les substrats thermosensibles [60].

### ***1.3. 1.4. L'extraction à partir de la surface***

C'est un procédé simple et efficace qui permet de réduire et de diminuer considérablement les transferts de matière. Il se déroule en deux étapes dont la première consiste à tremper le matériau dans un liquide comme le n-heptane dans des conditions bien déterminées de temps et de température et la deuxième est de le sécher [10, 61].

Ce traitement donne un polymère avec une distribution de plastifiant non uniforme et une surface rigide qui va bloquer le phénomène de migration à l'interface. Les liquides de prétrempage doivent solubiliser le plastifiant sans dissoudre le polymère et doivent également s'évaporer facilement [11].

Les transferts sont ainsi ralentis et retardés et la quantité de migrant à l'équilibre est diminuée [62]. Cependant, la surface rigide affecte la flexibilité du polymère à un certain degré.

### ***1.3. 2. L'utilisation de plastifiants polymériques permanents***

Les plastifiants polymériques ont pour avantage une faible volatilité inhérente et sont actuellement étudiés comme produits de substitutions des plastifiants traditionnels. Leurs principaux inconvénients sont le coût élevé et les propriétés plastifiantes qui sont moindres par rapport aux plastifiants traditionnels [63].

### ***1.3.3. L'utilisation d'autres plastifiants***

Des travaux de recherche sont effectués dans le domaine des applications médicales. Le problème demeure le manque d'informations toxicologiques pour ces nouveaux produits.

L'incorporation d'un mélange de deux plastifiants au PVC diminue la migration de ces derniers. En effet, les interactions créées entre les deux plastifiants sont si fortes qu'ils ne

diffusent pas aussi facilement vers le milieu avec lequel le matériau est en contact.

Le plastifiant qui diffuse le plus rapidement est retenu par le plus lent. Il a été démontré que l'utilisation d'un mélange de deux plastifiants diminue de 100 à 1000 fois la migration par rapport à des échantillons de PVC contenant un seul plastifiant [64].

Les autres plastifiants sont généralement utilisés en combinaison avec des plastifiants traditionnels. Des mélanges de deux ou trois plastifiants ont été utilisés [64]. Les échantillons contenant un seul ou deux plastifiants ont subi un traitement thermique (immersion des échantillons dans du n-heptane puis séchage). Une diminution non négligeable de la migration a été observée lors de ces essais sauf pour le cas de l'utilisation d'un mélange de trois plastifiants.

Une combinaison de ces différentes méthodes suscitées peut être utilisée afin de réduire le phénomène de migration, ainsi, certains auteurs ont comparé deux méthodes permettant de réduire l'extraction et l'exsudation des additifs : l'emploi de plastifiants permanents et la réticulation superficielle par plasma froid [10].

#### ***1.4. Optimisation et plans d'expériences***

Les plans d'expériences permettent d'apporter des éléments de réponse à deux grandes familles d'objectifs, d'une part, pouvoir comparer les effets des facteurs agissant sur une réponse et, d'autre part, pouvoir modéliser la variation d'une réponse dans un domaine expérimental afin d'atteindre des conditions optimales. Il convient de bien distinguer ces deux familles d'objectifs car de là découlent le type de modèle, la construction du plan et le choix d'une méthode d'analyse des résultats d'essais [65].

##### ***1.4.1. Plan d'expériences***

###### ***1.4.1.1. Plans factoriels complets à deux niveaux***

L'étude d'un phénomène peut, le plus souvent, être schématisée de la manière suivante : on s'intéresse à une grandeur, Y (*réponse*) qui dépend d'un grand nombre de variables,  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , (*facteurs*). La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction  $f$  telle que  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ . Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple et l'analyse de variance [66].

###### ***1.4.1.2. Notion de modèle et de régression linéaire multiple***

La régression linéaire multiple est une méthode d'analyse de données quantitatives. Elle a pour but de mettre en évidence la liaison pouvant exister entre une variable dite *expliquée*, que l'on notera  $y$  et plusieurs autres variables dites *explicatives* que l'on notera  $x_1, x_2, \dots, x_k$  [67, 68].

On appelle *ajustement* du modèle toute solution du système des  $n$  équations :

$$y_i = a_0 + a_1x_{i1} + \dots + a_kx_{ik} + e_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \text{ ----- (I-1)}$$

dans laquelle :

- a)  $y_i, x_{i1}, \dots, x_{ik}$  sont les valeurs observées lors de la réalisation des expériences.
- b)  $e_i$  sont les résidus d'ordre  $i$  observés lors de la réalisation des expériences. Ils sont définis par :

$$e_i = y_i - \sum a_k x_{ik} \text{ ----- (I-2)}$$

c)  $a_0, a_1, \dots, a_k$  sont les *estimateurs* des variables aléatoires  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_k$ .

**I.4.2. Plan  $2^k$  : principe et définitions**

La matrice des données est du type suivant :

$X_1$	$X_2$	...	$X_n$	Réponse : Y
$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1n}$	$Y_1$
*	*	*	*	*
*	*	*	*	*
$X_{n1}$	$X_{n2}$	...	$X_{nn}$	$Y_n$

Cette matrice permet de définir un modèle linéaire de régression multiple et l'analyse de variance permet de déterminer quels sont les facteurs dont l'influence est significative à un risque donné.

On appelle *facteurs*,  $X_i$  les paramètres supposés influencer la *réponse* Y qui caractérise le comportement du phénomène étudié. Il est important de pouvoir attribuer à chacun des facteurs deux *niveaux*, l'un sera qualifié de *niveau bas* l'autre de *niveau haut*. Dans la pratique, le niveau bas sera codé à l'aide du nombre -1 et le niveau haut à l'aide du nombre +1 [69].

La *matrice d'expériences* est le tableau qui indique le nombre d'expériences à réaliser avec la façon de faire varier les facteurs et l'ordre dans lequel il faut réaliser les expériences. Soit, par exemple, la matrice d'expériences suivante :

Exp	$X_1$	$X_2$
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

On appelle *effet global* d'un facteur la variation de la réponse quand le facteur passe du niveau -1 au niveau +1. On appelle *effet moyen* d'un facteur la demi-variation de la réponse quand le facteur passe du niveau -1 au niveau +1. Ainsi, l'effet moyen est défini comme étant la moitié de l'effet global.

$$a_1 = \frac{y_2 - y_1}{2} \text{ ----- (I-3)}$$

La réponse théorique au *centre* du domaine d'expérience qui représente la moyenne des réponses est :

$$a_0 = \frac{y_2 + y_1}{2} \text{ ----- (I-4)}$$

On dit qu'il y a *interaction* entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'effet moyen de l'interaction  $X_1X_2$  est :

$$a_{12} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 + y_4}{4} \text{ ----- (I-5)}$$

#### ***1.4.3. Analyse de la variance et validation du modèle linéaire***

L'analyse de la variance consiste à comparer à l'aide d'un test F la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression, avec la somme des carrés des résidus [69].

On définit alors trois types de *variations* [70] :

1- *La variation due au modèle linéaire* :

$$SCEL = \sum (Y_i^{\text{est}} - Y_{\text{moy}})^2 \text{ ----- (I-6)}$$

SCEL : "somme des carrés des écarts dus au modèle".

$Y_i^{\text{est}}$  : réponse estimée lors de la réalisation des expériences.

$Y_{\text{moy}}$  : réponse moyenne lors de la réalisation des expériences.

2- *La variation résiduelle* :

$$SCER = \sum (Y_i - Y_i^{\text{est}})^2 \text{ ----- (I-7)}$$

SCER : "somme des carrés des écarts des résidus".

3- *La variation totale* :  $STCE = SCEL + SCER$  ----- (I-8)

STCE: " somme totale des carrés des écarts".

En outre, on note CML le carré moyen associé à SCEL, et CMR le carré moyen associé à SCER. Le tableau II.4 de l'analyse de variance se présente alors de la façon suivante [69, 70] :

**Tableau I.3** : Analyse de variance [62, 63].

Variation due à	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	p - 1	$\frac{\text{SCEL}}{p - 1} = \text{CML}$	$F_{\text{obs}} = \frac{\text{CML}}{s^2}$
Résidus	SCER	n - p	$\frac{\text{SCER}}{n - p} = s^2$	
Totale	STCE	n - 1		

DDL : le degré de liberté

#### ***1.4.4. Plan composite***

L'intérêt des plans composites réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré, ils sont parfaitement adaptés à l'acquisition progressive des résultats.

Un plan composite est constitué de trois parties [71] :

- Un plan factoriel à deux niveaux ;
- Une matrice en étoile (points sur les axes) ;
- Au moins un point expérimental situé au centre du domaine expérimental.

# *Chapitre II*

**Méthodologie expérimentale**

## II.1. Produits utilisés

### II.1.1. Résine de PVC

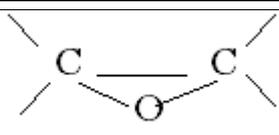
VICIR S1200 est une résine de PVC produite par la société CIRES du Portugal, polymérisée en suspension, de haut poids moléculaire avec une très bonne absorption de plastifiants et une rapide gélification. La densité est de  $0,44 - 0,52 \text{ g/cm}^3$  [72].

### II.1.2. Additifs

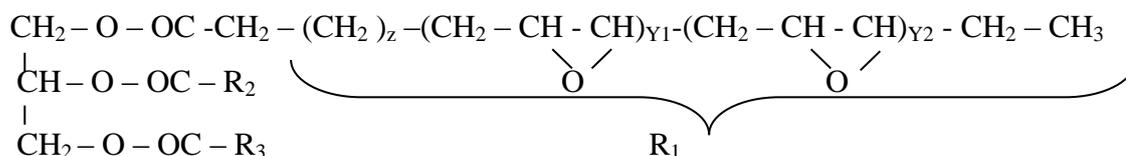
#### II.1.2.1. Plastifiant, stabilisants, lubrifiant

Le tableau II.1 résume les différents additifs incorporés au PVC dans le cadre de cette étude.

**Tableau II.1** : Additifs utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Aspect	Fournisseur	Nom commercial
Plastifiant	Di-octyl phtalate	$C_6H_4 [COO(CH_2)_7CH_3]_2$	Liquide huileux limpide	Société Générale des Plastifiants de Tunisie (SGP)	DOP
Lubrifiant	Acide stéarique	$CH_3(CH)_{16}COOH$	Ecailles blanches	SO.G.I.S.SPA (Italie)	Stéarine J05
Stabilisants thermiques	Complexe Ca, Zn	-----	Poudre Blanche	IACN (Italie)	REAPAK BCV/3037
	Huile de tournesol époxydée		Liquide jaune clair	Préparée dans le cadre de ce travail	/

L'époxydation de l'huile de tournesol a été effectuée à  $50^\circ\text{C}$ , en utilisant l'acide peracétique préparé in situ en faisant réagir le peroxyde d'hydrogène (30% V/V) avec un excès d'acide acétique glacial en présence de la résine échangeuse d'ion Amberlite IR 120. Le taux d'oxygène oxyrane (O.O) est de 6 % [11]. La formule chimique de l'HTE est la suivante [10] :



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

### II.1.2.2. Plastifiants permanents

Les deux plastifiants permanents utilisés sont un copolymère : éthylène-acétate de vinyle (EVA), et un terpolymère : acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) fabriqués par la société Chemtura (Europe) de densités respectives  $0,91 - 0,97 \text{ g/cm}^3$  et  $0,98 \text{ g/cm}^3$  [73].

Leurs formules chimiques sont les suivantes [74] :

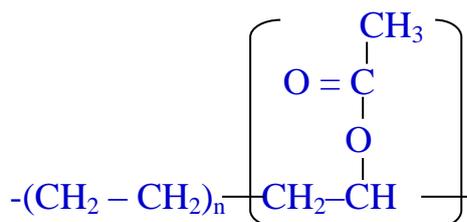


Schéma II.1 : Formule de l'EVA

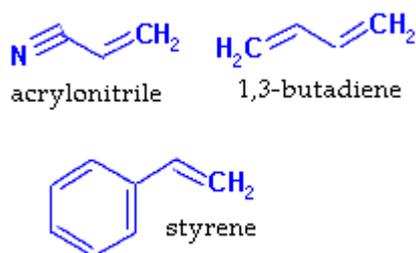


Schéma II.2 : Formules des monomères de l'ABS

## II.2. Formulations réalisées et mises en œuvre

La résine et les additifs (Tableau II.2) sont mélangés dans le méthanol qui est par la suite éliminé par évaporation dans une étuve à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  [6].

Le mélange ainsi obtenu, parfaitement homogène, est introduit dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à  $135 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 à 20 minutes.

Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux (presse de table FONTIJNE) à  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 300 KN pendant 5 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée ( $2,0 \pm 0,1$ ) mm.

**Tableau II.2** : Formulations réalisées (les teneurs sont exprimées en grammes pour 100 de PVC).

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100
Complexe Ca, Zn	2	2	2	2	2	2	2	2
HTE	10	10	10	10	10	10	10	10
Acide stearique	1	1	1	1	1	1	1	1
DOP	40							
EVA		40						
ABS			40					
DOP:EVA ou DOP:ABS				30:10	25:15	20:20	15:25	10:30

### ***II.3. Propriétés mécaniques en traction***

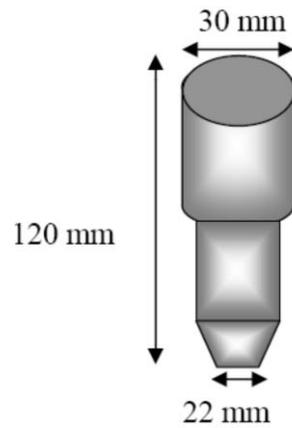
La machine de traction (dynamomètre) utilisée est de type ZWICK / ROELL (France) qui est pilotée par un logiciel test Contrôle. Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ISO 527 (1993) [75]. L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires, la traverse mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin d'essai (la rupture).

Dans notre étude, nous avons utilisé une vitesse de traction de 300 mm/min. La contrainte et l'allongement à la rupture ont été mesurés.

Les résultats sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures sur cinq essais reproductifs.

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

A partir des plaques ainsi réalisées, on découpe à l'aide d'un moule en acier représenté dans la figure II.1 les pastilles destinées à subir les essais de migration. Ces éprouvettes ont une épaisseur de  $(2,0 \pm 0,1)$  mm et un diamètre de 22 mm.



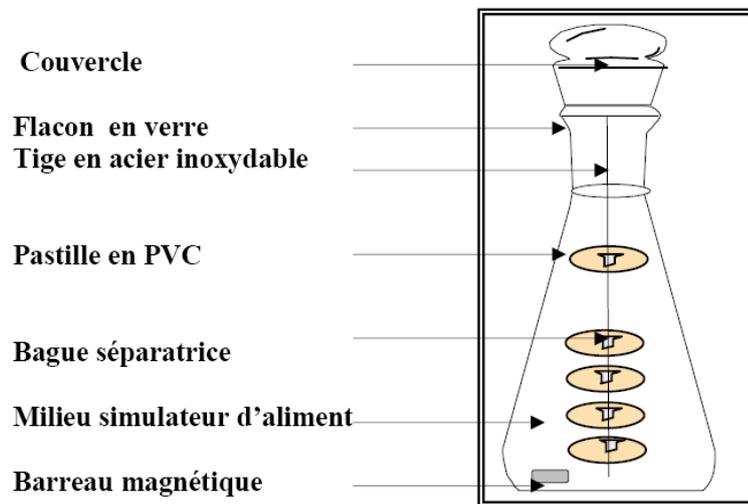
**Figure II.1** : Moule utilisé pour le découpage des éprouvettes (poinçon).

Les essais de migration s'effectuent sur une durée de 12 jours avec agitation à une température de 40 °C.

La cellule de migration (figure II.2) est constituée d'un flacon en verre de capacité de 130 ml à fermeture hermétique, dans lequel douze éprouvettes 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 120 ml de liquide simulateur à savoir :

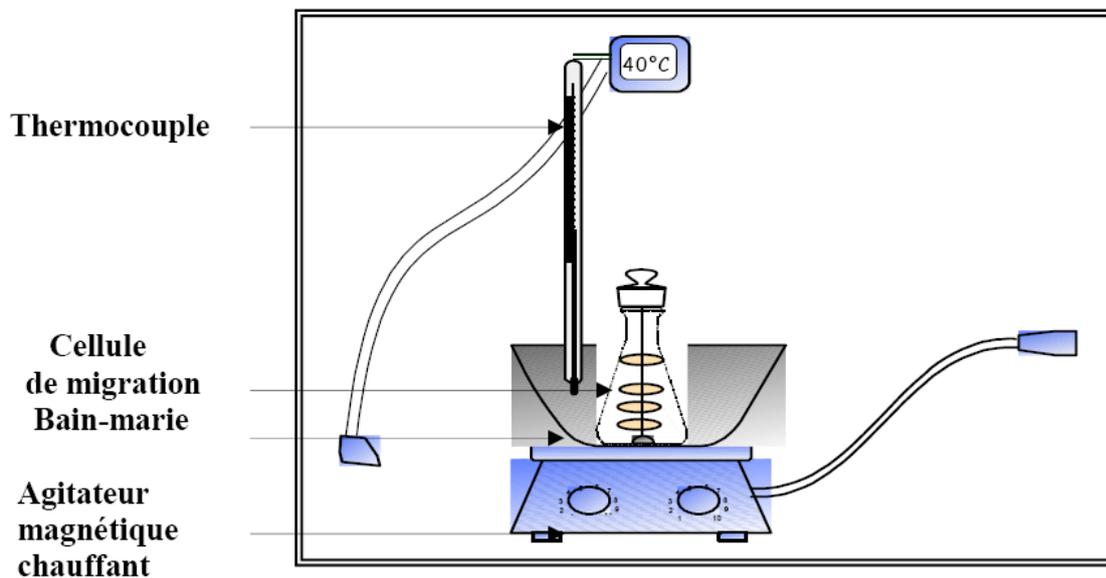
- Ethanol aqueux à 15 % ;
- Acide acétique à 3 % ;
- Isooctane ;
- Huile d'olive brute (HOB).

Un prélèvement de 10 ml de liquide simulateur et d'une éprouvette s'effectue quotidiennement. Il est à noter qu'après chaque prélèvement les éprouvettes sont essuyées puis pesées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN de précision 0,0001, ce qui permet de suivre les variations de masse des éprouvettes 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.

Le dispositif expérimental utilisé (figure II.3) est constitué d'un bain-marie et d'un agitateur magnétique chauffant muni d'un thermomètre à contact.



*Figure II.3:* Dispositif expérimental 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, l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact en jours a été suivie, avec :

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = (m_t - m_0) / m_0 * 100 \dots \dots \dots (\text{II.1})$$

Où :

$m_t$ : masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage, en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse devienne constante (environ 5 jours).

$m_0$ : masse initiale de l'éprouvette avant immersion dans le milieu simulateur.

#### ***II.4.2. Variation du taux d'humidité :***

La variation du taux d'humidité est une caractéristique qui informe sur le comportement de l'éprouvette vis-à-vis du milieu simulateur liquide. Ce rapport est donné par la relation :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = (m_1 - m_0) / m_0 * 100 \dots \dots \dots (\text{II.2})$$

Où :

$m_1$ : masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage.

$m_0$ : masse initiale de l'éprouvette avant immersion dans le milieu simulateur.

### ***II.5. Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute***

#### ***II.5.1. Indice de peroxyde***

C'est la quantité d'oxygène actif présent dans l'échantillon exprimée en milliéquivalent d'oxygène actif par kg de corps gras. La détermination de l'indice de peroxyde (IP), selon la norme ISO 3960 [76], est décrite en annexe **A1**.

#### ***II.5.2. Indice d'acide/acidité***

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de ce corps gras. L'acidité quant à elle représente le pourcentage d'acides gras libres exprimé conventionnellement selon la nature du corps gras, en acides oléiques de poids moléculaire (282), ou en acides palmitique (256), érucique (338), laurique (200).

La détermination de l'indice d'acide (IA) et l'acidité A% sont effectuées expérimentalement de la même manière, seul le mode d'expression est différent. Leur détermination selon la norme ISO-660 [77], est décrite en annexe **A2**.

### ***II.5.3. Indice d'iode***

C'est la quantité de mono-bromure d'iode, exprimée en gramme d'iode, absorbée par 10 g de corps gras. La détermination de l'indice d'iode (II), selon la norme ISO-3961 [78], est décrite en annexe **A3**.

### ***II.5.4. Indice de saponification***

C'est le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium nécessaires pour saponifier un gramme de corps gras. La détermination de l'indice de saponification (IS), selon la norme NFT 60-206 [79], est décrite en annexe **A4**.

### ***II.5.5. 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 du phénomène de migration***

### ***II.6. 1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)***

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

Le spectromètre utilisé est de marque **JASCO : FT/IR-430** 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 cm<sup>-1</sup>.
- Nombre de scans : 120.
- Domaine de fréquence :  $\left\{ \begin{array}{l} (4000 - 400) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique } \mathbf{DRIFT}. \\ (4000 - 650) \text{ cm}^{-1} ; \text{ pour la technique } \mathbf{HATR}. \end{array} \right.$

La technique **DRIFT** (diffuse reflectance infrared Fourier transform) est surtout utilisée pour l'analyse des poudres et des fibres. L'échantillon est mélangé avec du KBr (1 à 5 % en poids), puis passé sous une presse pour former une pastille (pastillage). Les rayons IR pénètrent dans l'échantillon et y sont diffusés, ils se retrouvent par la suite à la surface pour être collectés.

La technique **HATR** (horizontal attenuated total reflectance) est utilisée pour l'analyse des 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.

Les échantillons analysés par la méthode DRIFT sont sous la forme de films transparents. Pour cela, on dissout 0,2 g de pastille plastifiée dans 5 ml de tétrahydrofurane (THF) avec agitation. Après dissolution complète, on prélève quelques gouttes sur un support en verre. On laisse le solvant s'évaporer à l'air ambiant pendant une demi-heure. Le film transparent ainsi obtenu est ensuite décollé.

Une fois obtenus, les films sont mis entre deux disques de KBR (méthode sandwich) afin d'obtenir le spectre correspondant à l'échantillon.

### ***II.6. 2. Spectrométrie d'absorption atomique***

La SAA est utilisée pour détecter et quantifier les éléments métalliques dans les échantillons d'huile d'olive brute, d'isooctane, d'éthanol aqueux à 15 % ; d'acide acétique à 3 % ainsi que dans les pastilles prélevées lors des essais de migration.

Le spectromètre utilisé pour l'analyse des métaux Zn, Cd, Pb, Ca, Mg est de marque UNICAM.

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [89]:

Peser 0,2 g de la pastille dans un creuset en porcelaine, ensuite introduire le creuset dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention de cendres blanches. Ces dernières sont attaquées par 1 ml d'acide nitrique supra pur. Enfin, on dissout le résidu dans de l'eau distillée et le compléter jusqu'à 5 ml.

On effectue un étalonnage de l'appareil à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l.

Les sels utilisés sont des chlorures ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , et  $\text{MgCl}_2$ ). Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

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

Cette technique est utilisée afin d'identifier et de quantifier les additifs présents dans les pastilles de PVC et ayant migré vers les milieux simulateurs.

L'analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) a été utilisée dans le cas des additifs suivants :

- Le plastifiant DOP.
- Le stabilisant thermique HTE.

L' appareillage utilisé est le suivant :

- ♣ 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.

La préparation des échantillons en vue de leur analyse par CG/SM a été effectuée selon le protocole décrit par Wang et Storm [80] et Fantoni et Simoneau [81] et qui consiste à dissoudre environ 0,2 g de la pastille en PVC dans 8 ml de THF et on la précipite en ajoutant un volume de méthanol égal à 2,5 le volume du THF, ainsi le filtrat est séparé du PVC puis séché à 80 °C pendant 30 min. On dissout le résidu dans 1 ml de chloroforme.

Les conditions opératoires de l'analyse CG/SM sont les suivantes:

➤ *Pour le plastifiant DOP :*

Les conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP sont regroupées dans le tableau II.3.

**Tableau II.3:** Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du plastifiant DOP [19].

<b>Conditions opératoires</b>	
Mode	Impact électronique
Pression	31 Kpas
Potentiel d'ionisation	70 eV
Intervalle de scan	50- 450 uma
Gaz vecteur	Hélium
Volume d'injection	1 $\mu\text{l}$
Température d'interface	280°C
Température de programmation	90°C pendant 3mn, 6°C /mn jusqu'à atteindre 250°C pendant 13mn
Etalon interne	Dibutyl phtalate (DBP)

➤ *Pour le stabilisant thermique HTE*

Les conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du stabilisant thermique HTE sont regroupées dans le tableau II.4.

**Tableau II.4** : Conditions opératoires pour l'analyse CG/SM du stabilisant thermique HTE [19].

<b>Conditions opératoires</b>	
Mode	Impact électronique
Pression	31 Kpas
Potentiel d'ionisation	70 eV
Intervalle de scan	50- 450 uma
Gaz vecteur	Hélium
Volume d'injection	1µl
Température d'interface	300°C
Température de programmation	Au début, 1 min à 90 °C, puis montée de 10 °C jusqu'à 300 °C et maintenue à 300 °C pendant 20 min.
Etalon interne	Méthylnonadecanoate

#### **II.6.4. Microscopie électronique à balayage**

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.

##### **a) Appareillage utilisé pour l'analyse des échantillons ayant été en contact avec l'HOB**

Les échantillons de PVC ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive brute ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **PHILIPS de type XL30 ESEM-FEG** dans les conditions opératoires suivantes :

- **Détecteur** : Détecteur des électrons secondaires -SE : Secondary Electrons.  
Les électrons secondaires reconstruisent le contraste de topographie : Image de surface.
- **Tension d'accélération** : 30 KV.
- **Agrandissement** : × 800.

##### **b) Appareillage utilisé pour l'analyse des échantillons ayant été en contact avec l'éthanol aqueux**

Les échantillons de PVC ayant subi les essais de migration dans l'éthanol aqueux ont été analysés par un microscope électronique à balayage de marque **PHILIPS FEI Quanta 400 de type XL 30** couplé à un microanalyseur de rayons X **EDAX** dans les conditions opératoires suivantes :

- **Détecteur** : Détecteur des électrons rétrodiffusés - BSD : Back Scattered Electrons.

Les électrons rétrodiffusés caractérisent le contraste chimique des constituants de l'échantillon (la brillance est proportionnelle au nombre atomique des éléments).

- **Mode** : Low-Vacuum (vide secondaire) - Pression : 30 Pa.
- **Tension d'accélération** : 12,5 KV.
- **Agrandissement** :  $\times 800$ .

**c) Appareillage utilisé pour l'analyse des échantillons ayant été en contact avec l'isooctane**

Les échantillons de PVC 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 UNIVEX 300 LEYBOLD.

# *Chapitre III*

**Etude du procédé de prérémpage**

### ***III.1. Introduction***

L'importance de l'étude de tous les facteurs susceptibles d'agir sur le processus migratoire dans le cas des polymères au contact de milieux liquides a souvent été signalée [11]. 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 [82].

Dans le présent chapitre, un procédé simple permettant de réduire la contamination des emballages alimentaires en PVC est testé. Il consiste à tremper les éprouvettes de PVC dans le n-heptane puis à les sécher. Le procédé a d'abord été optimisé, puis appliqué à l'étude des interactions entre les éprouvettes de PVC et les milieux simulateurs considérés (huile d'olive brute et éthanol aqueux à 15 %) en se basant sur le suivi de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive, la variation de masse des éprouvettes en fonction du temps de contact et différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (spectroscopie FTIR, SAA et couplage CG/SM).

### ***III.2. Résultats de l'optimisation des conditions de prétrempage***

#### ***III.2.1. Choix des conditions d'optimisation***

Afin de connaître l'influence de chaque paramètre sur le phénomène de migration, nous avons choisi de modéliser et d'optimiser la variation relative de la masse ( $\Delta m$  (%)) en fonction des facteurs suivants :

1. Temps de prétrempage ( $t_p$ ) ;
2. Temps de séchage ( $t_s$ ) ;
3. Température de prétrempage ( $T_p$ ) ;
4. Température de séchage ( $T_s$ ).

$\Delta m$  (%) =  $[(m_t - m_0) \cdot 100] / m_0$ , où  $m_0$  représente la masse de l'éprouvette avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse de l'éprouvette prélevée au temps  $t$  dans le n-heptane avec et sans prétrempage.

Des disques de PVC découpés dans une plaque de la formulation F40DOP contenant 40% de DOP sont prétrempés dans du n-heptane. A des intervalles de temps et de température déterminés, le disque est sorti du liquide, pesé avant et après prétrempage puis séché pendant un temps bien déterminé. Parmi les quatre facteurs étudiés, trois seulement ont été retenus pour l'optimisation. En effet, l'effet de la température de prétrempage peut être négligé vu que son évolution est très faible. Les résultats de ces essais préliminaires sont donnés en annexe **A5**

Les résultats expérimentaux (annexe **A5**) permettent de constater que l'étude de l'effet de chacun des paramètres sélectionnés en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PVC ne permet pas d'avoir un optimum et nécessite beaucoup d'expériences et de réactifs. Elle nous a conduit également à écarter un paramètre non significatif qui est la température de prétrempage à cause de la faible variation de masse qui lui est associée. Pour cela, la sélection préalable des facteurs influents a été réalisée au moyen d'un plan factoriel à deux niveaux basé sur la mesure du taux de variation de masse ( $\Delta m$  (%)) d'un échantillon de PVC prétrempé dans le n-héptane.

Trois paramètres significatifs sont retenus dans le plan d'optimisation : la durée de prétrempage et de séchage (min) ainsi que la température de séchage (°C).

### III.2.2. Plan factoriel

Les expériences préliminaires ainsi que les connaissances déjà acquises sur le suivi de la cinétique nous ont conduits à choisir trois facteurs :

- Temps de séchage dont les niveaux extrêmes sont: [4, 8] (min) ;
- Temps de prétrempage dont les niveaux extrêmes sont : [5, 15] (min) ;
- Température de séchage dont les niveaux extrêmes sont : [45, 65] (°C).

Nous avons opté pour les valeurs limites des paramètres cités ci-dessus en nous basant sur les faits suivants :

- La dégradation thermique du PVC débute à partir de 80 °C [83];
- Le temps de séchage préconisé pour des raisons de rentabilité est d'environ 10 minutes ;
- Pour des raisons économiques, la durée de prétrempage est inférieure à 30 minutes.

Le plan d'expériences choisi est un plan complet  $2^3$ . Les résultats de ce plan sont représentés dans le tableau III.1 :

**Tableau III.1** : Résultats du plan d'expériences

Essais	$T_s$ (°C)	$t_p$ (min)	$t_s$ (min)	$\Delta m$ (%)
1	45,00	5,00	4,00	0,36
2	45,00	5,00	8,00	0,42
3	45,00	15,00	4,00	0,48
4	45,00	15,00	8,00	0,53
5	65,00	5,00	4,00	0,43
6	65,00	5,00	8,00	0,49
7	65,00	15,00	4,00	0,45
8	65,00	15,00	8,00	0,47

Les résultats obtenus à l'aide du logiciel *Statistica* sont présentés dans le tableau III.2. L'examen des résultats expérimentaux montre que les valeurs du coefficient de corrélation ajusté ( $R^2_{Aj}$ ) et du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont proches de 1.

Ces deux paramètres sont importants à observer car ils indiquent la qualité d'ajustement du modèle qui est la première demande de l'expérimentateur [70, 71].

Cependant, cet indice ne suffit pas pour juger si le modèle est adéquat ou non.

**Tableau III.2** : Effets estimés à partir du plan factoriel complet 2<sup>3</sup>.

	<i>Effet</i>	<i>Err-type</i>	<i>P</i>	<i>-95 % lim. cof</i>	<i>+95 % lim.cof</i>
Moy/Ord.Orig	0,454	0,003	0,005	0,406	0,501
(1) T <sub>s</sub> (°C)	0,013	0,007	0,344	-0,083	0,108
(2) t <sub>p</sub> (min)	0,058	0,007	0,082	-0,038	0,153
(3) t <sub>s</sub> (min)	0,048	0,007	0,099	-0,049	0,144
1 * 2	-0,058	0,007	0,082	-0,153	0,038
1 * 3	-0,008	0,007	0,500	-0,103	0,088
2 * 3	-0,013	0,007	0,344	-0,108	0,083

R<sup>2</sup> : Coefficient de corrélation ; R<sup>2</sup><sub>Aj</sub> : Coefficient de corrélation ajusté.

Err-type : Erreur type ; P : P-value ; Lim.cof : Limite du coefficient ;

MC Résidus : Moyenne carré des résidus.

La résolution mathématique de ce modèle (plan factoriel) conduit à l'équation suivante calculée à l'aide du logiciel *Statistica* :

$$Y = \Delta m (\%) = 0,454 + 0,013 T_s + 0,058 t_p + 0,048 t_s - 0,058 T_s t_p - 0,008 T_s t_s - 0,013 t_p t_s.$$

Du tableau III.2, il ressort que les valeurs de la P- value sont supérieures à 0,05 ce qui signifie que l'effet de chacun des facteurs est jugé non significatif [84]. Ainsi il s'avère que le choix du plan factoriel n'est pas adapté à l'étude du phénomène de migration, donc notre étude nécessite le choix d'un autre plan.

### III.2.3. Plan composite centré

L'optimisation consiste à déterminer les valeurs optimales de chaque facteur. Le taux de variation de masse des éprouvettes ( $\Delta m$  (%)) ne variant pas de façon linéaire en fonction de ces trois facteurs, il s'agit de déterminer l'optimum des courbes en recherchant le modèle quadratique correspondant.

Nous avons donc réalisé un plan composite centré composé de 20 essais (Tableau III.3) : 6 au centre du domaine (expériences 15 à 20), 8 correspondant au plan factoriel 2<sup>3</sup> (expériences 1 à 8), et 6 en étoile (expériences 9 à 14) (les calculs des points en étoile sont donnés en annexe A6). En gardant les conditions analytiques décrites précédemment et répertoriées dans le tableau III.1, nous avons déterminé les courbes de la surface de réponse associée au modèle quadratique représentées dans la figure III.1.

**Tableau III.3** : Résultats du plan composite centré.

Essais	T <sub>s</sub> (°C)	t <sub>p</sub> (min)	t <sub>s</sub> (min)	Δm (%)
1	45,00	5,00	4,00	0,36
2	45,00	5,00	8,00	0,42
3	45,00	15,00	4,00	0,48
4	45,00	15,00	8,00	0,53
5	65,00	5,00	4,00	0,43
6	65,00	5,00	8,00	0,49
7	65,00	15,00	4,00	0,45
8	65,00	15,00	8,00	0,47
9	38,20	10,00	6,00	0,43
10	<b>71,80</b>	<b>10,00</b>	<b>6,00</b>	<b>0,56</b>
11	55,00	1,60	6,00	0,32
12	55,00	18,40	6,00	0,44
13	55,00	10,00	2,64	0,36
14	55,00	10,00	9,36	0,43
15 (C)	55,00	10,00	6,00	0,39
16 (C)	55,00	10,00	6,00	0,38
17 (C)	55,00	10,00	6,00	0,34
18 (C)	55,00	10,00	6,00	0,36
19 (C)	55,00	10,00	6,00	0,41
20 (C)	55,00	10,00	6,00	0,39

Les résultats donnant les différents coefficients sont représentés dans le tableau III.4 en se basant toujours sur l'analyse à l'aide du logiciel *Statistica*.

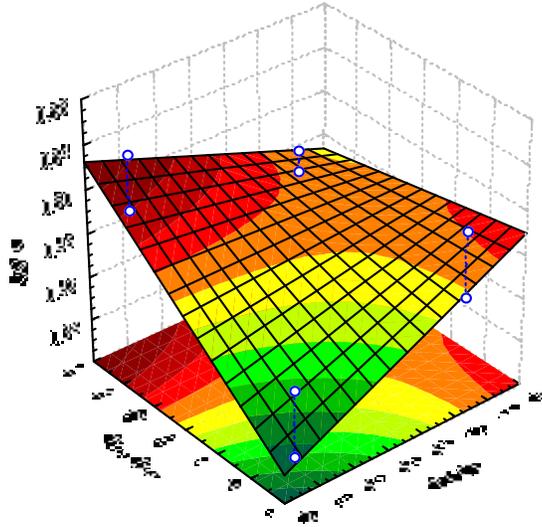


Figure III.1 : Surface de réponse associée au modèle quadratique

Tableau III.4 : Effets estimés à partir du plan composite centré.

	<i>Effet</i>	<i>Err-type</i>	<i>P</i>	<i>-95 % lim. cof</i>	<i>+95 % lim.cof</i>
Moy/Ord.Orig	0,383	0,009	0,000	0,361	0,403
(1) $T_s$ (°C) (L)	0,039	0,015	0,022	0,006	0,072
$T_s$ (°C) (Q)	0,093	0,014	0,000	0,061	0,125
(2) $t_p$ (min)	0,063	0,015	0,001	0,030	0,096
(3) $t_s$ (min) (L)	0,045	0,015	0,011	0,012	0,078
$t_s$ (min) (Q)	0,022	0,014	0,156	-0,009	0,054
1L * 2L	-0,058	0,019	0,012	-0,101	-0,014

L : Linéaire ; Q : Quadratique

Nous constatons que le coefficient de corrélation  $R^2$  est pratiquement du même ordre de grandeur que celui de  $R^2_{Aj}$ , ce qui nous permet de dire que la valeur de  $R^2$  est satisfaisante, car le seuil des valeurs de la P-value est inférieur à 5 %. La seule valeur de la P-value qui dépasse 0,05 est celle déterminée sur le facteur de temps de séchage. Ce résultat peut s'expliquer par la non élimination complète de la phase liquide de l'éprouvette.

Pour les 20 expériences effectuées, l'estimation des coefficients du modèle postulé conduit à [85] :

$$Y = \Delta m (\%) = 0,383 + 0,039 T_s + 0,093 T_s^2 + 0,063 t_p + 0,045 t_s + 0,022 t_s^2 - 0,058 T_s t_p.$$

L'expression du modèle permet d'évaluer les effets des facteurs étudiés. L'augmentation de la température de séchage et du temps de prétrempage favorisent le taux de variation de masse. De même, l'effet du temps de séchage n'est pas significatif vu que la valeur de la P-value est supérieure à 0,05. Par contre, l'effet d'interaction température de séchage/temps de prétrempage est significatif.

La résolution de ce modèle se ramène à la recherche de l'extremum d'une fonction à trois variables définie et différentiable dans le domaine d'étude. Si la fonction admet en un point du domaine un extremum relatif, la différentielle de  $\Delta m$  s'annule en ce point. Ce qui revient à calculer le point correspondant à :  $\partial \Delta m / \partial T_s = \partial \Delta m / \partial t_p = \partial \Delta m / \partial t_s = 0$ .

La résolution du système d'équations ainsi obtenu est délicate. C'est pour cela que nous avons opté pour l'évaluation de l'optimum à partir des résultats expérimentaux représentés sur la figure III.1. Ces derniers permettent de déduire les coordonnées de l'optimum correspondant à la valeur maximale de ( $\Delta m$ ) à l'intérieur du domaine étudié. Il en ressort que les conditions optimales sont :

- La température de séchage est d'environ 72 °C ;
- Le temps de séchage est de 6 minutes ;
- Le temps de prétrempage est de 10 minutes ;
- Le taux de migration est de 0,56 %.

#### III.2.4. Validation de la méthode

Pour les conditions optimales ainsi évaluées, comparons les taux de variation de masse expérimentaux  $\Delta m$  (%) à ceux calculés grâce au modèle du plan composite centré. Les résultats donnés dans le tableau III.5 sont les moyennes de trois répétitions pour chaque éprouvette de la formulation F40DOP.

Les différences sont appelées résidus, ils ne dépassent pas 9 % de l'ordre de grandeur de la variabilité des résultats expérimentaux due au procédé. Le modèle peut donc être considéré comme valide.

**Tableau III.5** : Résultats de validation du modèle.

	$\Delta m$ (%) expérimentaux	$\Delta m$ (%) calculés	Résidus (%)
<b>F40DOP</b>	0,56	0,54	3,57
	0,56	0,51	8,93
	0,56	0,53	5,36

Afin d'améliorer le coefficient de corrélation  $R^2$ , il est nécessaire de ne pas omettre de prendre en considération les autres paramètres entrant en jeu à savoir : la viscosité, la tension superficielle

des liquides et les paramètres de solubilité du PVC, du DOP et du solvant, si l'on veut modéliser le phénomène de migration tout en se rapprochant le plus possible de la réalité [34].

### III.3. Caractérisation physico-chimique de l'huile d'olive brute

L'huile d'olive brute utilisée comme milieu simulateur gras a d'abord été caractérisée. Ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau III.6 où figurent également les valeurs correspondantes requises par la norme algérienne NA 1166 [86]. Il en ressort que l'huile d'olive utilisée présente des caractéristiques conformes à la norme citée.

**Tableau III.6 :** Les caractéristiques physico-chimiques de l'huile d'olive brute.

Propriétés physico-chimiques	valeurs requises [86]	Valeurs déterminées
Densité relative (20°C/eau à 20°C)	0,910 – 0,916	0,912
Indice d'acide (% acide oléique)	-----	0,823
Indice d'acide (mg KOH/g d'huile)	Max 6	1,640
Indice d'iode (m <sub>eq</sub> d'O <sub>2</sub> / kg d'huile)	75 – 94	81
Indice de saponification (mg KOH / g d'huile)	184 – 196	189
Indice de peroxyde (m <sub>eq</sub> d'O <sub>2</sub> actif / kg d'huile)	Max. 20	3,240
Humidité	-----	Néant
Couleur LOVIBOND, cellule 1 inch (2,54 cm)	Huile claire, de couleur jaune à vert.	Rouge = 2 Jaune = 17 Bleu = 0

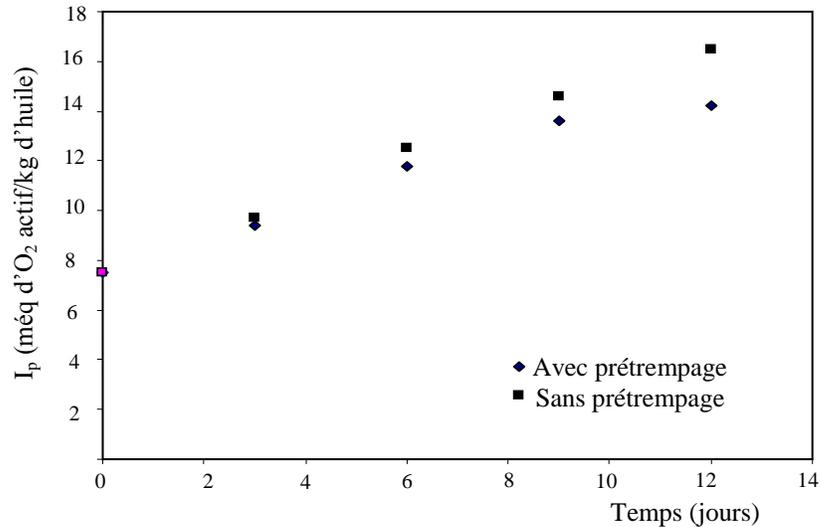
### III.4. Evaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde lors des essais de migration

L'objectif de cette étude est de voir l'état d'oxydation de l'huile d'olive pendant les essais de migration, Pour cela, nous avons suivi l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec les éprouvettes 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.

La figure III.2 illustre l'influence du prétrempage sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas de la formulation étudiée F40DOP.

En observant cette figure, on remarque que l'allure de toutes les courbes est croissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'HTE a migré. De plus, cette figure montre clairement que les valeurs de l'indice de peroxyde mesurées lors des essais avec prétrempage sont toutes inférieures à celles mesurées lors des essais sans prétrempage.

Cet indice s'intéresse à l'oxygène actif dans les chaînes organiques d'un corps gras. Ce dernier peut être sous forme d'époxyde ou de peroxyde. Par ailleurs, l'altération oxydative de l'huile fréquemment accélérée par certains facteurs tels que l'air, la lumière, la température et la présence de certains additifs de la matière plastique conduit à la formation de peroxydes souvent instables qui subissent une dégradation donnant lieu à une série de produits d'oxydation secondaires tels que les cétones et les aldéhydes [87].



**Figure III.2.** Influence du prétrempage sur l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas de la formulation F40DOP.

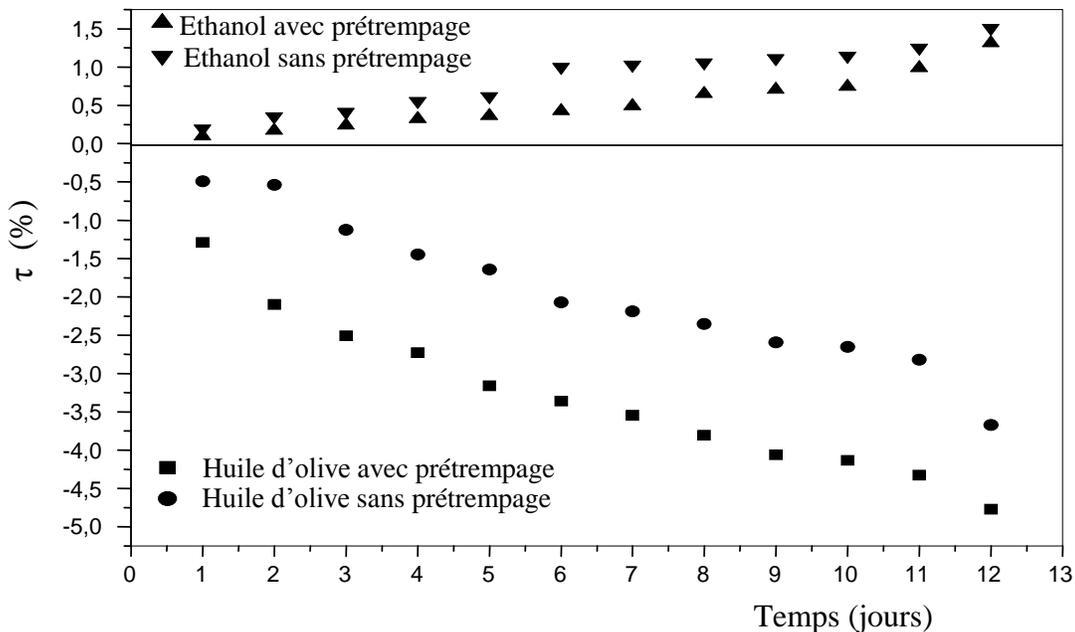
### III.5. Etude préliminaire de la migration globale basée sur la variation de masse

Après chaque prélèvement effectué, les pastilles de PVC sont essuyées puis pesées. L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes  $\tau$  (%) =  $[(m_t - m_0)] * 100 / m_0$  en fonction du temps de contact (en heures) a été suivie, où  $m_0$  représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et  $m_t$  représente la masse après essuyage de la pastille prélevée au temps  $t$  avec et sans prétrempage dans le n-heptane.

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 éprouvettes. 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 l'éprouvette de PVC.

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

La figure III.3 illustre l'influence du prétrempage et de la nature du milieu simulateur d'aliment sur le taux de variation de la masse des pastilles à 40°C pendant 12 jours dans le cas des deux milieux simulateurs, à savoir : l'éthanol aqueux à 15 % et l'huile d'olive brute.



**Figure III.3 :** Influence du prétrempage sur le taux de variation de masse des pastilles de la formulation F40DOP dans les deux milieux simulateurs.

Les résultats obtenus montrent que le prétrempage influe sur la variation de masse dans les deux milieux simulateurs considérés. En effet, lorsque les échantillons de PVC sont prétrempés dans le n-heptane, ce traitement modifie le profil de concentration des additifs dans l'éprouvette en PVC, ce qui influe sur la quantité migrante

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'éthanol, on remarque que l'allure de toutes les courbes 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'éthanol. De plus l'écart entre les courbes (avec et sans prétrempage) pour la formulation étudiée est relativement faible.

Dans le cas du milieu simulateur gras (HOB), les courbes de la figure III.3 présentent une allure décroissante, ce qui reflète le passage des additifs des pastilles vers le milieu simulateur. De plus, un écart notable est observé entre les essais avec et sans prétrempage dans le cas de HOB contrairement à l'éthanol aqueux.

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

Il est connu que les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles et sont de bons solvants des additifs, qu'ils soient peu polaires ou apolaires.

Le calcul des valeurs de migration globale dans le milieu simulateur gras est représenté dans le tableau III.7.

**Tableau III.7** : Valeurs de migration globale en mg/dm<sup>2</sup>.

Formulations	Valeurs de migration globale [mg/dm <sup>2</sup> ]	
	Sans prétrempage	Avec prétrempage
F40DOP	1,360	0,887

Les valeurs de la migration se situent en dessous de la limite recommandée (10 mg/dm<sup>2</sup>) dans le cas des deux types d'essais réalisés et donc on considère que l'emballage ne provoque pas une altération de l'aliment (adultération). De plus, il peut être noté que les valeurs de migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des essais avec prétrempage.

### **III.6. Analyse des interactions par spectroscopie IRTF**

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.

#### **III.6.1. 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 [18-21, 88].

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.

Les spectres infrarouges de la résine de PVC et tous les additifs sont donnés en annexe **A7**.

La figure III.4 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.

Le tableau III.8 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans le spectre de la formulation F40DOP et absentes dans celui du PVC seul.

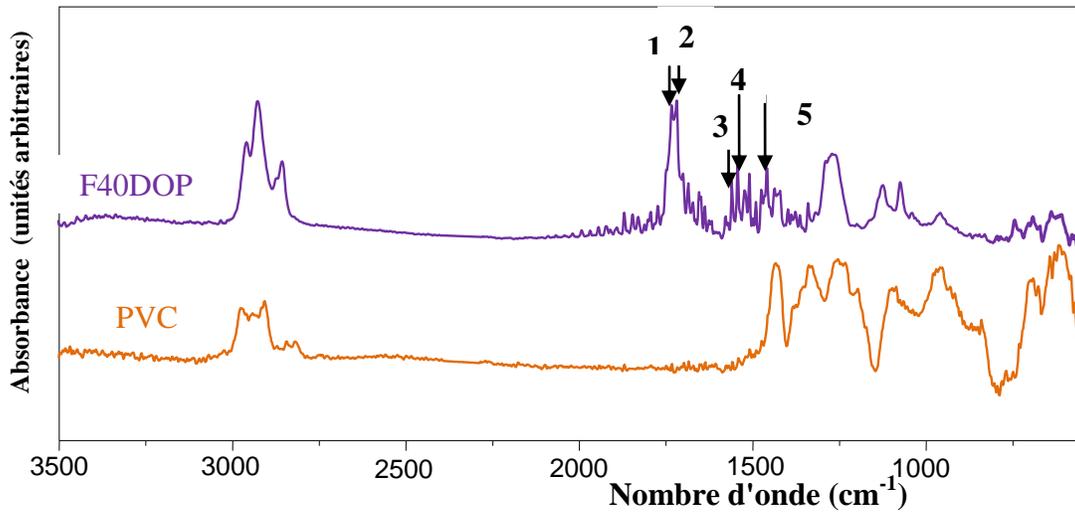


Figure III.4 : Spectres infrarouges de la résine PVC et la formulation F40DOP.

Tableau III.8 : Bandes caractéristiques dues aux additifs [90].

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 (ester)	Elongation	DOP
3	1557	COO (ester)	Elongation	Complexe Ca, Zn
4	1541	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Sel d'acide carboxylique)	Elongation	Complexe Ca, Zn
5	1457	-CH <sub>2</sub> - (méthyle, méthylène)	Déformation	Complexe Ca, Zn / DOP/ HTE/ acide stéarique

### III.6.2. Etude du phénomène de migration spécifique à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides

Les figures III.5 et III.6 illustrent, respectivement, la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes ayant été en contact avec l'éthanol aqueux et l'huile d'olive brute avec et sans prétrempage à 40°C pendant 12 jours, 9 jours, 6 jours et 3 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Sachant que la bande à  $1426\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{CH}_2$  dans le PVC [89], nous avons effectuée 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 éprouvettes au bout de 0 jours, 6 jours, 9 jours et 12 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.

Les figures III.7 et III.8, illustrent, les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en jours) avec les deux milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à  $40\text{ °C}$  avec et sans prétrempage dans l'heptane.

On remarque que pratiquement dans le cas de toutes les courbes des figures III.7 et III.8, les rapports d'absorbances ont augmenté jusqu'au deuxième jour, puis progressivement diminué.

Ce résultat a déjà été observé dans d'autres travaux [12, 13]. Il indique une pénétration initiale des simulateurs liquides dans les éprouvettes en PVC, ce qui a pour effet d'entraîner la migration des additifs présents.

En observant la figure III.7, on remarque que l'allure de toutes les courbes est décroissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité de l'HTE a migré. De plus, les valeurs des rapports d'absorbances calculés dans le cas des spectres des films obtenus après mise en contact avec l'huile d'olive brute sont relativement plus élevées que celles obtenues dans le cas de l'éthanol aqueux, ce qui signifie que la migration de l'HTE est plus importante.

Par ailleurs, cette figure montre clairement que les valeurs des rapports d'absorbances calculés lors des essais avec prétrempage sont toutes inférieures à celles mesurées lors des essais sans prétrempage, ce qui confirme l'effet du prétrempage sur le phénomène d'interaction entre les éprouvettes en PVC et les milieux simulateurs.

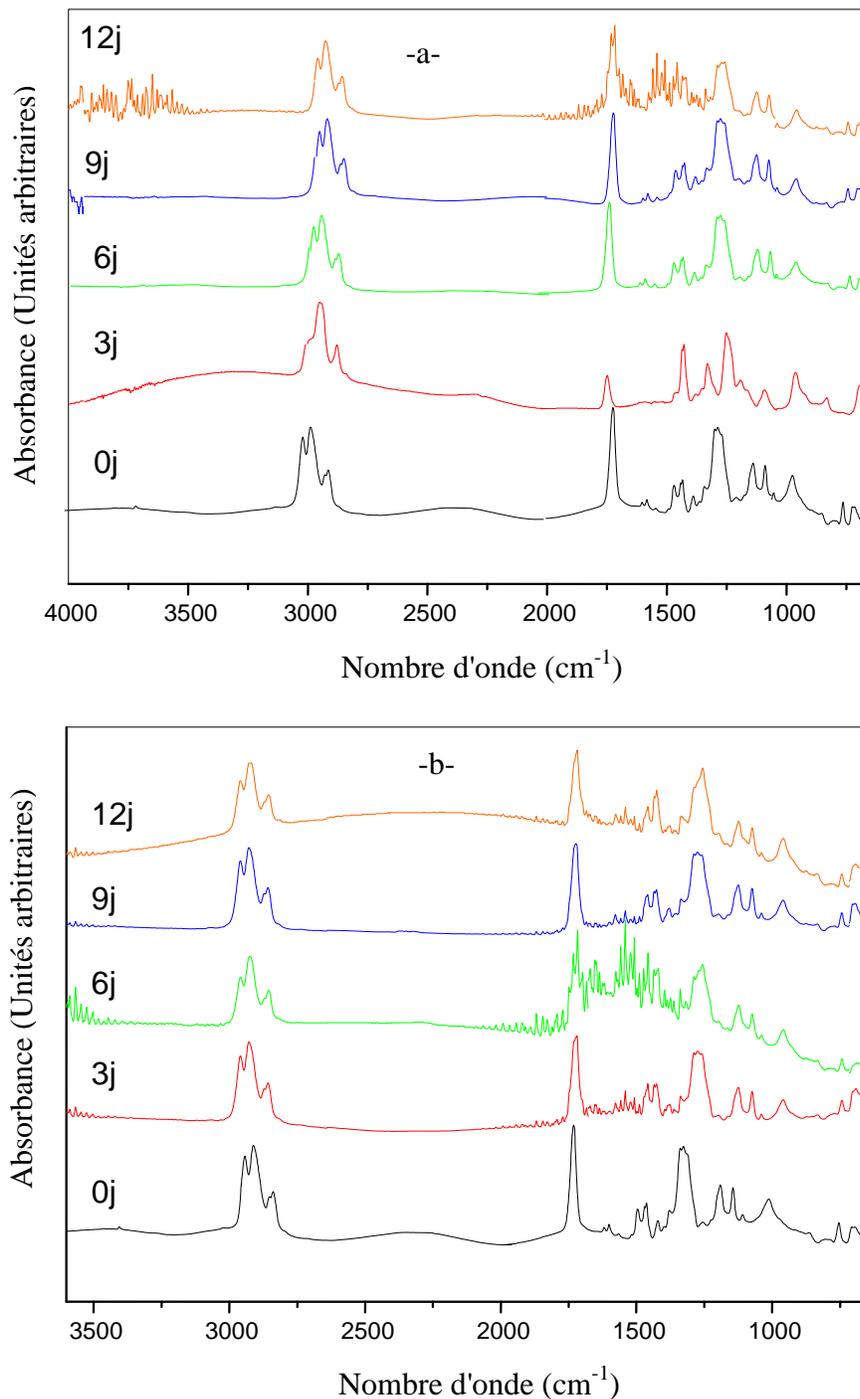
La figure III.8 indique clairement que la migration de tous les additifs a eu lieu. La présence du plastifiant diminue les interactions entre les chaînes de PVC et favorise les phénomènes de diffusion des additifs à partir du matériau. Ainsi, la concentration en DOP diminue au sein du matériau, entraînant une augmentation de la rigidité du PVC.

A l'échelle moléculaire, la cohésion entre les chaînes de PVC augmente et le volume libre diminue. Ce processus étant défavorable à la diffusion, il conduit à une diminution de la migration spécifique de l'HTE stériquement plus encombrée et du DOP.

De plus, le trempage du PVC dans le n-heptane qui possède une énergie d'activation nulle défavorise le transfert des additifs, ce qui explique que le prétrempage joue un rôle très important pour diminuer la contamination des aliments par les emballages en PVC [6].

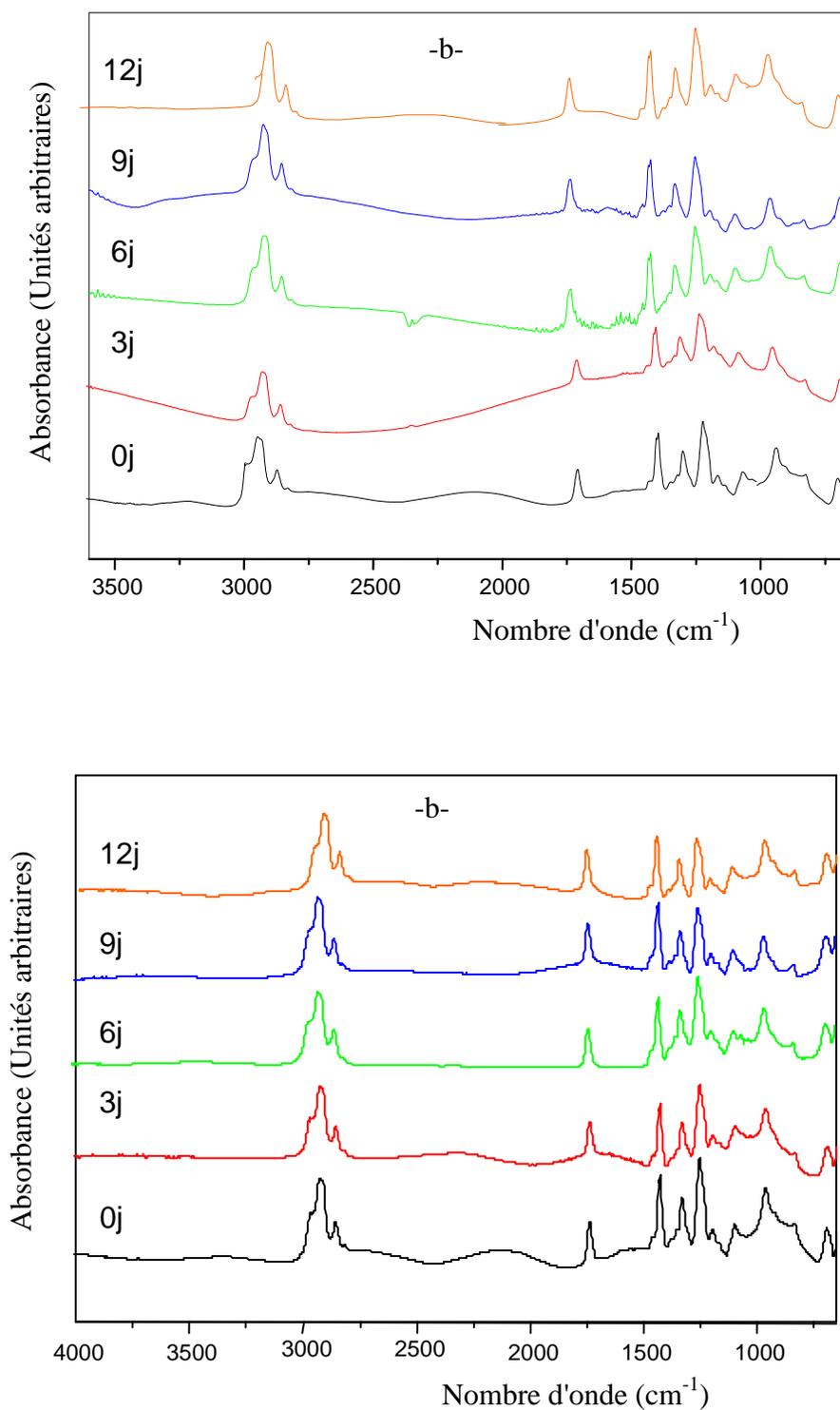
Il est à noter que la migration est relativement élevée dans l'huile d'olive brute, contrairement au simulateur aqueux. Ceci peut s'expliquer pour le fait que lorsque le PVC plastifié est en contact avec un liquide, l'affinité de celui-ci pour le plastifiant est à l'origine de la force motrice responsable du transfert, la matrice du polymère opposant une résistance à la migration.

L'ampleur de cette résistance est liée aux forces existant entre le polymère et le plastifiant qui font intervenir la polarité des deux structures [90].



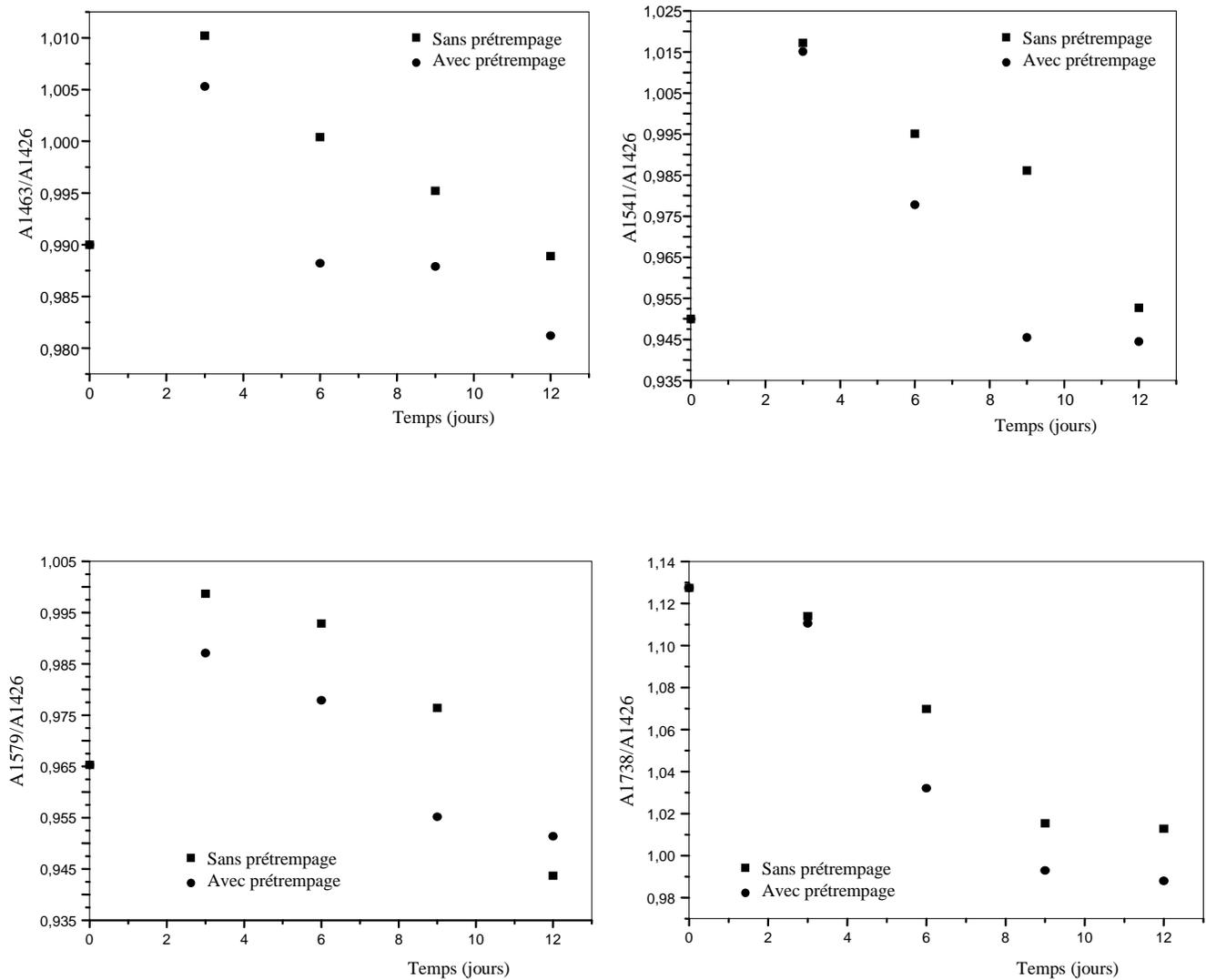
**Figure III.5:** Spectres infrarouges des échantillons de PVC de la formulation F40DOP ayant été en contact avec l'éthanol aqueux pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage

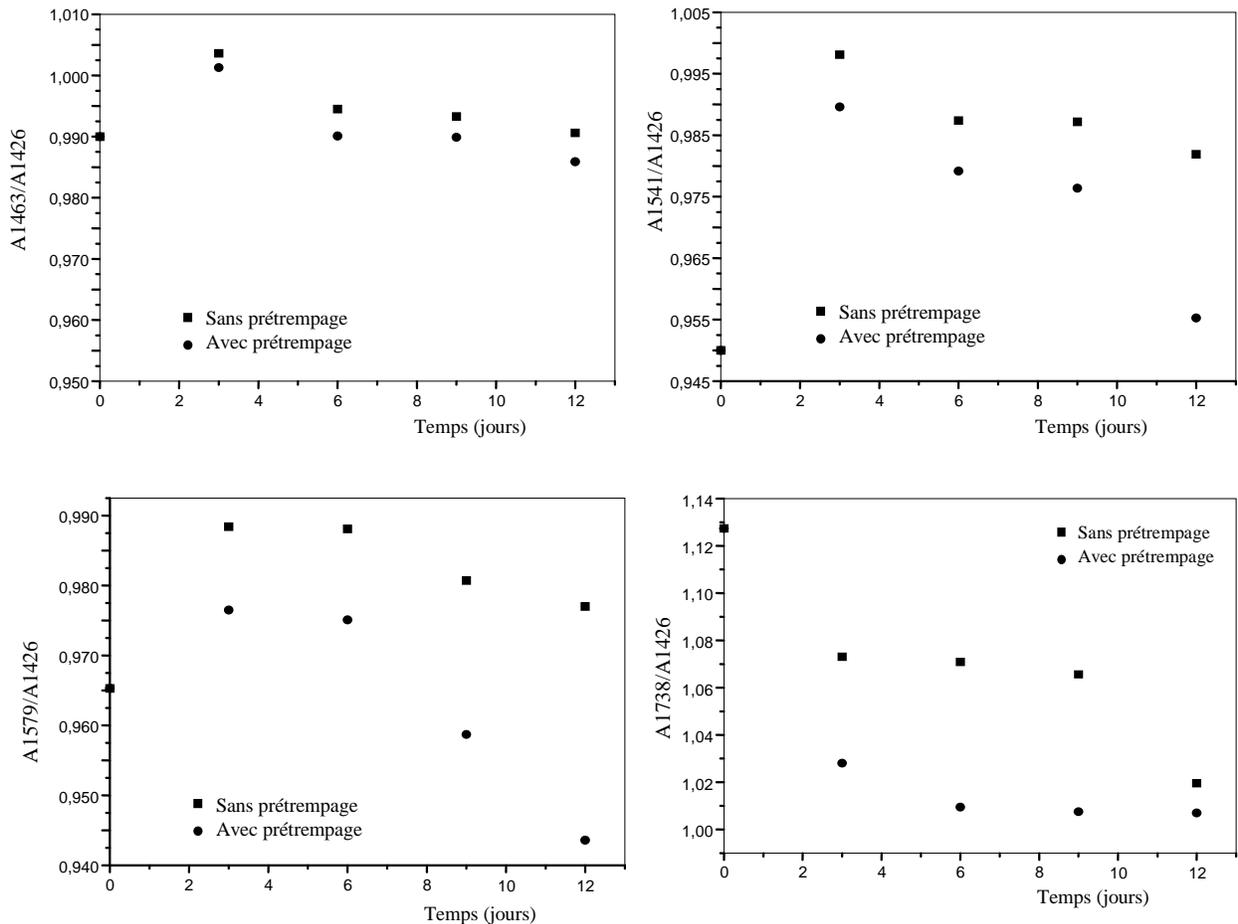


**Figure III.6** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F40DOP ayant été en contact avec l'huile d'olive brute pendant différents temps de contact en jours (j) :

- a- sans prétrempage
- b- avec prétrempage



**Figure III.7** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'éthanol aqueux à 15 % dans le cas de la formulation F40DOP à 40 °C.

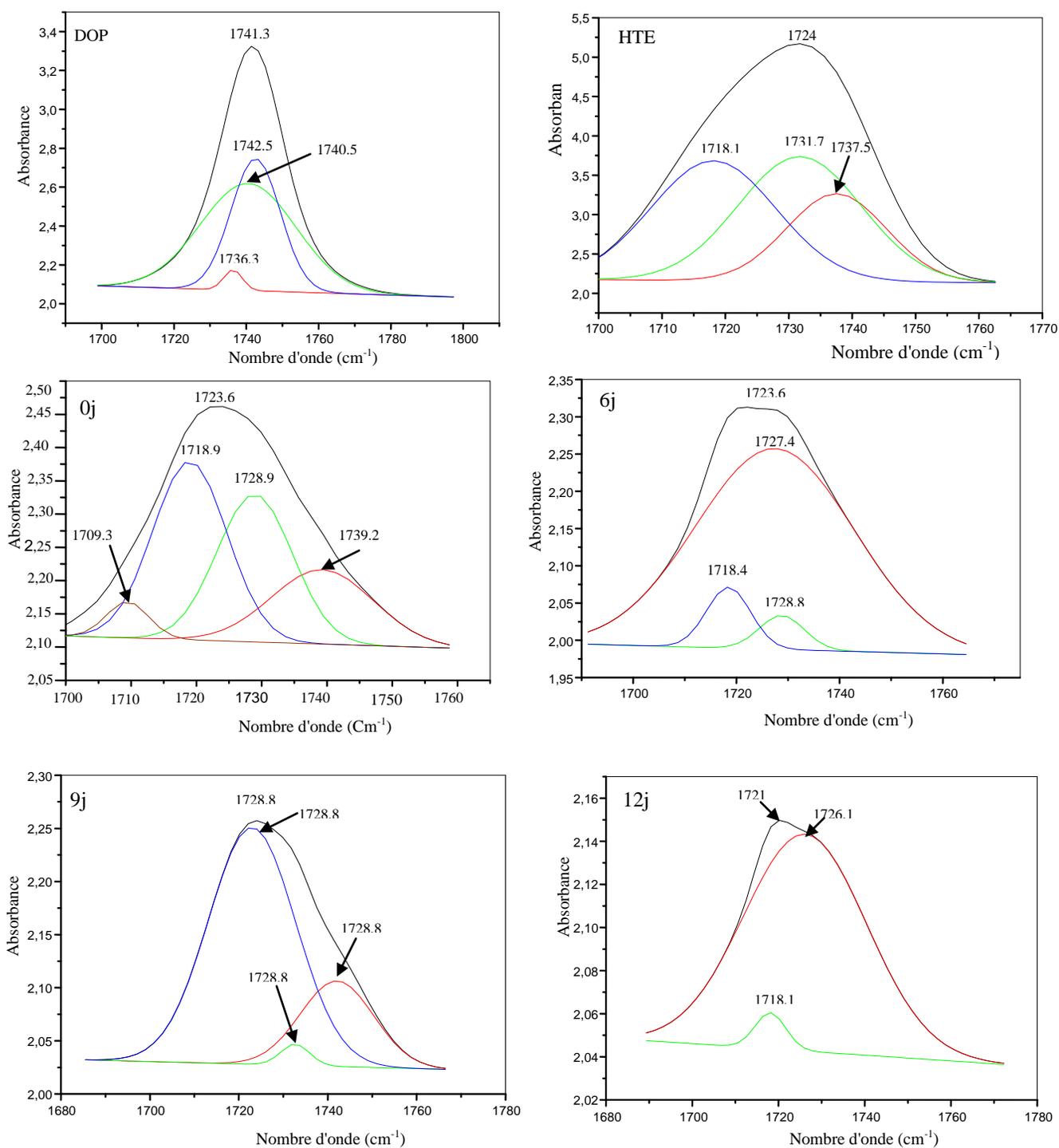


**Figure III.8** : Variation des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact dans l'huile d'olive brute dans le cas de la formulation F40DOP à 40 °C.

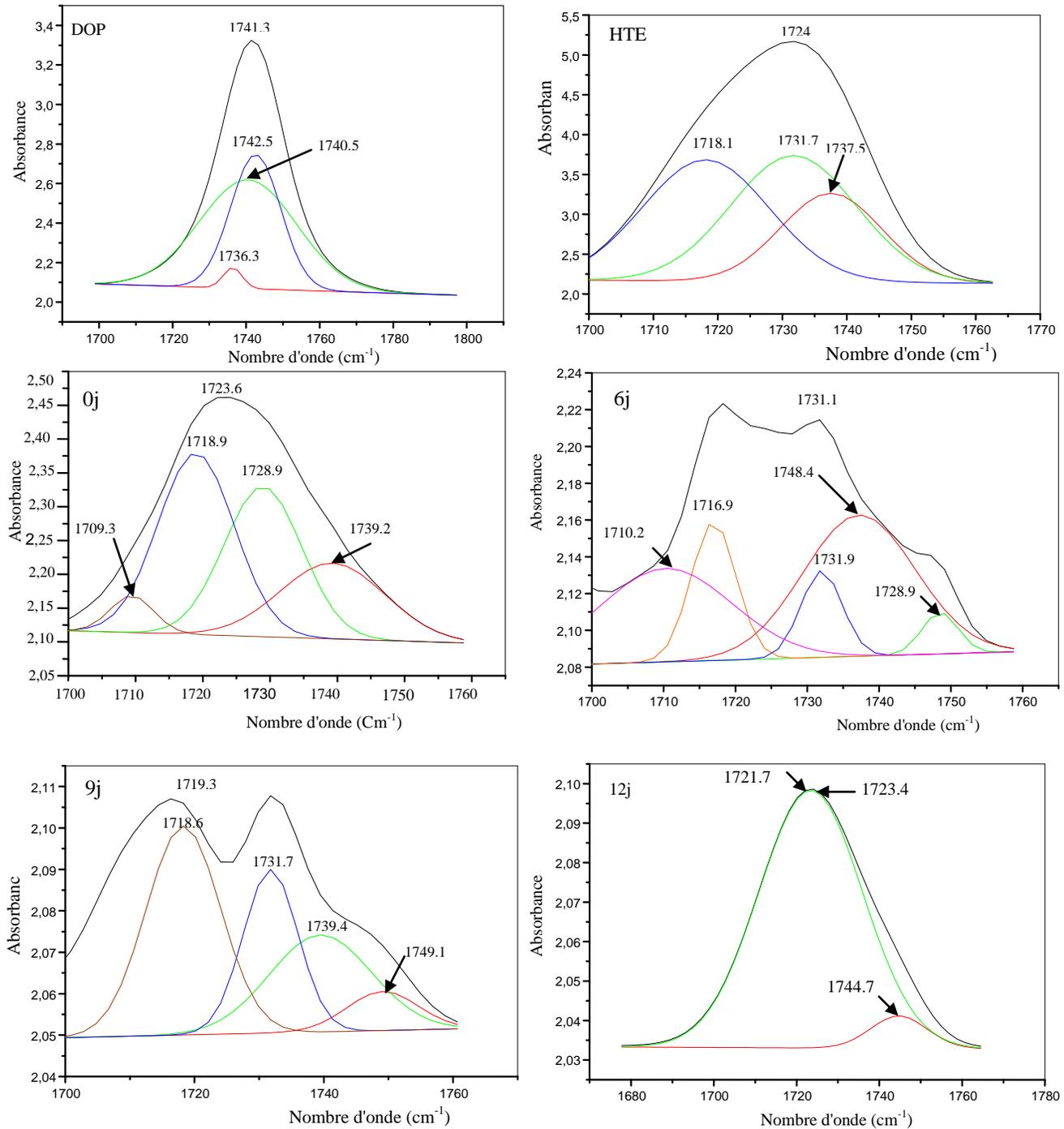
### III.6.3. Etude des interactions par déconvolution de la bande carbonyle

Une tentative d'approfondir l'analyse du phénomène de migration a été effectuée à l'aide du logiciel Grams 386 décrit en annexe A8 en se basant sur la bande d'absorption du groupement carbonyle qui est la plus intense.

Les figures III.9 et III.10, illustrent, le traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  des spectres IRTF de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40DOP en fonction du temps de contact (en jours) avec les deux milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés avec et sans prétrempage à 40 °C.



**Figure III.9 :** Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40DOP, sans prétrempage, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute en fonction du temps en jours (j).



**Figure III.10 :** Traitement par déconvolution de la zone comprise entre 1800-1700  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de l'HTE, du DOP et des échantillons de la formulation F40DOP, avec prétrempage, ayant été en contact avec l'huile d'olive brute en fonction du temps en jours (j).

La déconvolution des bandes localisées à 1741,3  $\text{cm}^{-1}$  et à 1724  $\text{cm}^{-1}$  montre que :

- La bande du DOP à  $1741\text{cm}^{-1}$  comporte 3 bandes localisées à  $1736,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $1740,5\text{ cm}^{-1}$  et  $1742,5\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1742,5\text{ cm}^{-1}$  est la plus intense.
- La bande de l'HTE à  $1724\text{ cm}^{-1}$  comporte 3 bandes localisées à  $1718,1\text{ cm}^{-1}$ ,  $1731,7\text{ cm}^{-1}$  et  $1737,5\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $1731,7\text{ cm}^{-1}$  est la plus intense.
- La déconvolution de la bande du témoin (0jour) à  $1723,6\text{ cm}^{-1}$  montre la présence de 4 bandes localisées à  $1709,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $1718,9\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728,9\text{ cm}^{-1}$  et  $1739,2\text{ cm}^{-1}$ . La bande la plus intense est localisée à  $1718,9\text{ cm}^{-1}$ .

La déconvolution de la bande carbonyle à différents temps de contact (6<sup>ème</sup> jour, 9<sup>ème</sup> jour et 12<sup>ème</sup> jour), dans le cas de la figure III.10, a donné entre deux à cinq bandes avec des positions et des intensités variables. Une interprétation est délicate à avancer. Des interactions du type liaison hydrogène pourraient avoir lieu et provoqueraient le déplacement des maximums d'absorption vers les plus faibles nombres d'ondes [90, 91].

Toutefois, comme les spectres n'ont pas été enregistrés avec un même bruit de fond, les fluctuations observées ne peuvent être interprétées et corrélées aux migrations spécifiques de l'HTE et du DOP.

### **III.7. Analyse des interactions par la spectrométrie d'absorption atomique**

#### **III.7.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés**

Le dosage des éléments métalliques dans l'ensemble des éprouvettes en PVC ayant été en contact avec les milieux simulateurs lors des différents essais de migration concerne les métaux présents dans les additifs, à savoir, le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd).

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est appliquée pour déterminer la teneur en métaux des différents additifs entrant dans les trois formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.9.

**Tableau III.9** : Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

<b>Teneurs (mg/l)</b>	<b>[Zn]</b>	<b>[Pb]</b>	<b>[Cu]</b>	<b>[Cd]</b>
Huile d'olive brute (HOB)	1,736	0,005	0,202	0,005
PVC brut	0,766	0,017	0,183	0,017
Huile de tournesol époxydée (HTE)	0,122	0,004	0,170	0,004
Complexe de stéarate du Zn et du Ca	15,460	0,120	0,260	0,120
Acide stéarique	0,978	0,015	1,958	0,015
Di-octyl-phtalate (DOP)	0,186	0,004	0,231	0,120
Ethanol aqueux à 15 %	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

De ce tableau, il ressort que l'huile d'olive contient les quatre métaux analysés en faible quantité qui peuvent être d'origine naturelle ou liés à son processus d'extraction, alors que dans l'éthanol aqueux aucun métal n'est détecté. Quant aux additifs, on remarque la présence des quatre métaux, en faibles quantités, qui sont liés soit au processus de fabrication soit qui entrent dans leur formule chimique (cas du complexe de stéarates de Zn et de Ca).

### III.7.2. Détermination de la teneur en métaux dans les trois formulations utilisées lors des essais de migration à 40 °C

La SAA a permis de détecter et de doser les quatre éléments présents dans les différentes formulations prélevées dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux au bout du 0 jour (le témoin), 2<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 8<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jour des essais de migration à 40 °C avec et sans prétrempage. Les courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés sont représentées dans l'annexe A9. Les résultats sont illustrés dans le tableau III.10.

**Tableau III.10 :** Teneurs des métaux lourds dans le cas de la formulation plastifiée F40DOP.

Teneurs (mg/l)	Sans prétrempage							
	HOB				Ethanol			
Temps (jours)	[Zn]	[Pb] .10 <sup>3</sup>	[Cu]	[Cd].10 <sup>3</sup>	[Zn]	[Pb] .10 <sup>3</sup>	[Cu]	[Cd] .10 <sup>3</sup>
<b>0</b>	12,89	77,125	0,559	2,535	12,89	77,125	0,559	2,535
<b>2</b>	12,30	24,415	0,335	2,246	1,560	17,250	0,349	1,209
<b>4</b>	10,92	14,273	0,234	1,281	0,784	14,018	0,181	0,710
<b>8</b>	6,596	13,153	0,176	1,192	0,374	7,175	0,173	0,658
<b>10</b>	3,107	11,300	0,171	0,500	0,349	5,358	0,149	0,255
<b>11</b>	0,238	7,868	0,165	0,335	0,234	3,828	0,142	0,207
Teneurs (mg/l)	Avec prétrempage							
	HOB				Ethanol			
Temps (jours)	[Zn]	[Pb] .10 <sup>3</sup>	[Cu]	[Cd].10 <sup>3</sup>	[Zn]	[Pb] .10 <sup>3</sup>	[Cu]	[Cd] .10 <sup>3</sup>
<b>0</b>	12,89	77,125	0,559	2,535	12,89	77,125	0,559	2,535
<b>2</b>	4,522	18,770	0,298	1,271	0,362	14,273	0,167	0,430
<b>4</b>	2,325	7,500	0,173	0,476	0,354	13,038	0,162	0,384
<b>8</b>	1,558	6,950	0,172	0,425	0,239	6,138	0,151	0,316
<b>10</b>	1,084	3,220	0,170	0,268	0,208	5,045	0,146	0,244
<b>11</b>	0,476	3,183	0,163	0,252	0,179	3,183	0,141	0,115

Les résultats du tableau III.10 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 deux milieux simulateurs utilisés. D'une façon globale :

- Les teneurs en métaux mesurées pour les essais avec prétrempage sont inférieures à celles correspondant aux essais sans prétrempage.

- Le Cd et le Pb sont présents dans les pastilles prélevées lors des essais de migration en plus faibles quantités par rapport au PVC témoin de la formulations.

- Le Zn et le Cu sont présents dans les pastilles prélevées lors des essais de migration, mais les teneurs correspondantes détectées sont inférieures à celles trouvées dans le PVC témoin de la formulation; ceci serait dû à une éventuelle migration des additifs les contenant présents dans la formulations étudiée.

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 prooxydants tels que le cuivre et le zinc et au niveau de leur toxicité dans le cas du plomb et du cadmium en particulier.

Le dosage des métaux dans les deux milieux simulateurs et dans les pastilles de PVC prélevées lors des essais de migration a permis de confirmer la migration des additifs.

La comparaison des résultats du tableau III.10 permet de noter que globalement les teneurs en métaux mesurées dans les éprouvettes prélevées dans l'huile d'olive sont plus élevées que celles mesurées dans l'éthanol, ce qui montre l'influence de la nature du milieu simulateur ainsi que le prétrempage 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.

### ***III.8. Etude de la migration par couplage CG/SM***

Nous avons d'abord cherché les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (HTE et DOP) en nous basant sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique choisi.

L'utilisation des colonnes capillaires entraîne certaines contraintes au niveau des systèmes d'injection et de détection. En effet, les volumes d'échantillons doivent être faibles pour éviter de saturer la phase stationnaire. Pour cela, une comparaison entre une injection *Split* (injecteur diviseur) et une injection *Splitless* (injecteur sans diviseur) a été faite.

Les techniques de l'étalon interne et externe ont été comparées dans le cas de l'analyse du DOP. Enfin, deux solvants d'extraction de polarités différentes sont utilisés : l'hexane et le chloroforme afin de déterminer le meilleur solvant d'extraction.

Les pastilles ayant subi les extractions sont :

1- Cas de l'analyse du DOP :

- Les éprouvettes de PVC témoins de la formulation F40DOP ;
- Les éprouvettes de PVC mises en contact avec les deux milieux simulateurs pendant 11 jours avec et sans prétrempage à 40 °C de la formulation F40DOP.

2- Cas de l'analyse de l'HTE :

- Les éprouvettes de PVC témoins de la formulation F40DOP ;

- Les éprouvettes de PVC mises en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours avec et sans prétrempage à 40 °C de la formulation F40DOP.

### ***III.8.1. Analyse du DOP***

#### ***III.8.1.1. Comparaison des modes d'injection***

Les échantillons doivent avoir une concentration suffisante pour qu'ils puissent être analysés avec une reproductibilité suffisante. Deux modes d'injection ont été comparés :

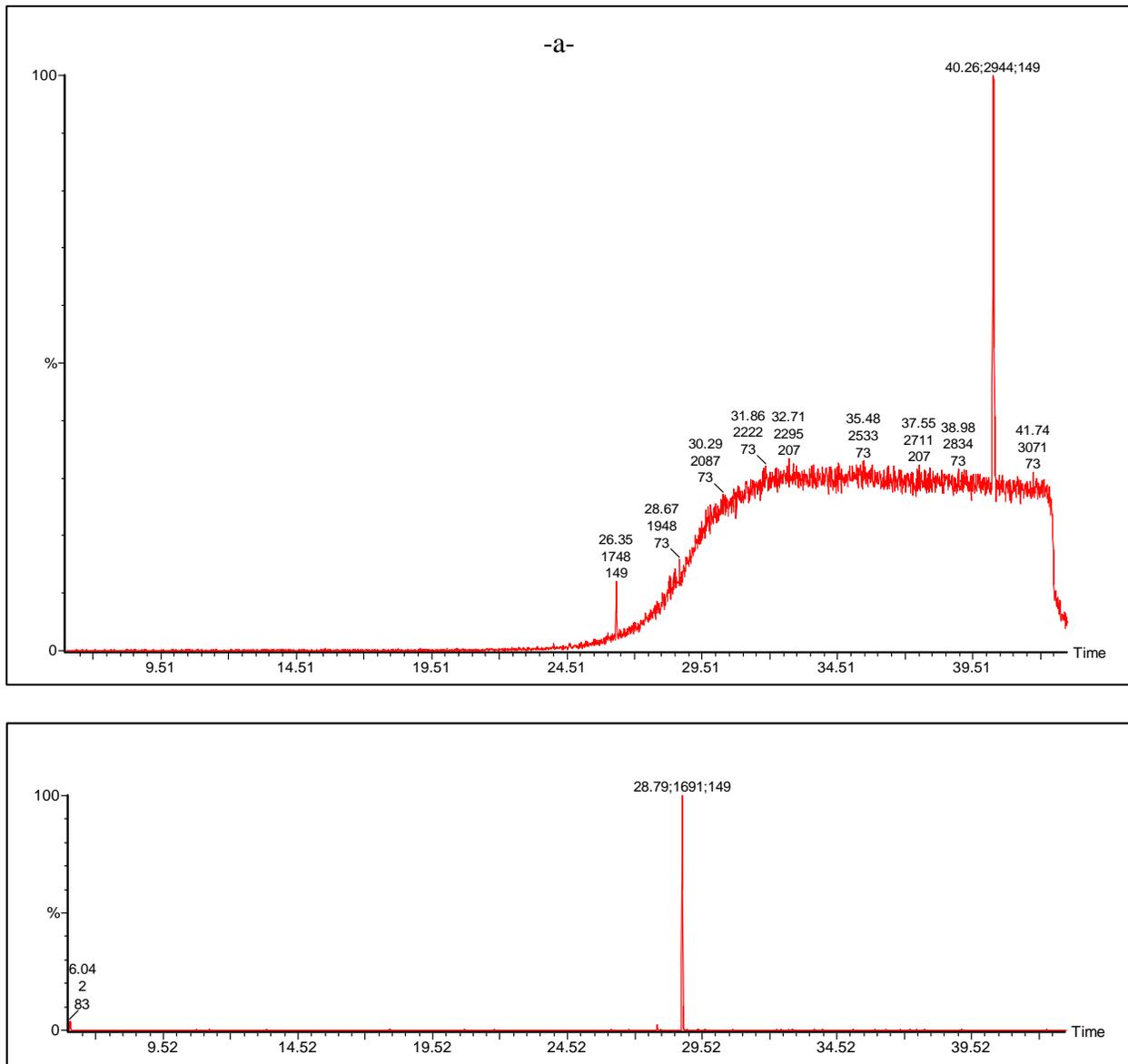
- ***Injection split*** : l'échantillon est divisé en deux flux dont l'un pénètre seul dans la colonne et l'autre partie s'échappe par un système de fuite.
- ***Injection splitless*** : la solution injectée est volatilisée puis entraînée dans la colonne capillaire où elle se condense.

Les résultats obtenus sont donnés dans l'annexe **A10**. En comparant les chromatogrammes des échantillons analysés par les deux modes, on constate que le mode d'injection splitless ( $t_r = 40$  min) donne des temps de rétention plus courts que ceux obtenus par injection split ( $t_r = 71$  min), ce qui nous permet de choisir les conditions opératoires à appliquer.

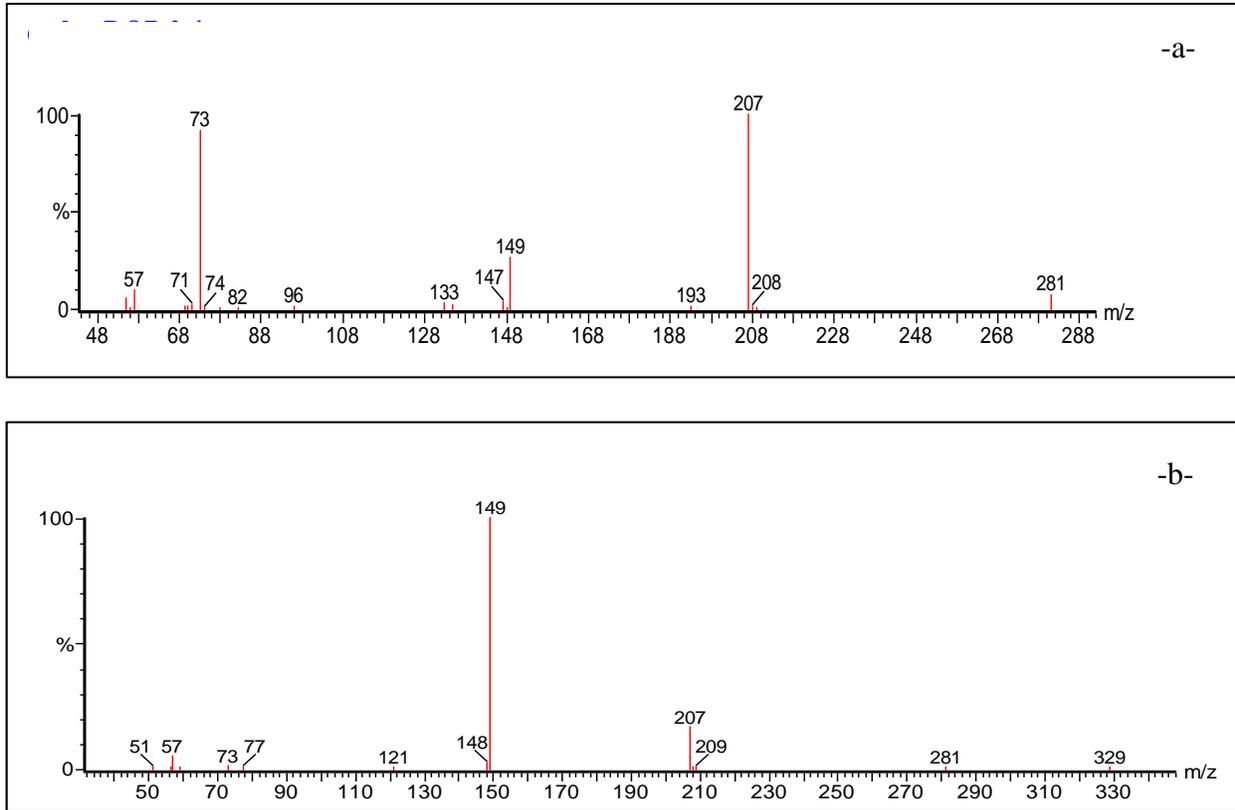
#### ***III.8.1.2. Choix du solvant d'extraction***

Le choix du solvant répond à deux critères principaux : il doit avoir un grand pouvoir dissolvant afin non seulement d'extraire quasi totalement la substance, mais aussi d'opérer ce transfert dans un volume réduit afin de faciliter sa concentration. La seconde qualité est la volatilité du solvant extractif qui est intéressante lors de l'évaporation partielle de celui-ci.

Les figures III.11 et III.12 représentent, respectivement, le chromatogramme de l'étalon interne du DOP qui est le dibutyl de phtalate (DBP) dont la concentration initiale est de 2,4 ppm et la fragmentation du pic standard du DBP ( $m/z = 149$ ).



**Figure III.11** : Chromatogramme du DBP : -a- extrait par l'hexane.  
 -b- extrait par le chloroforme.



**Figure III.12 :** Fragmentation du pic standard du DBP :

-a- extrait par l'hexane ( $t_r = 40,26$  min).

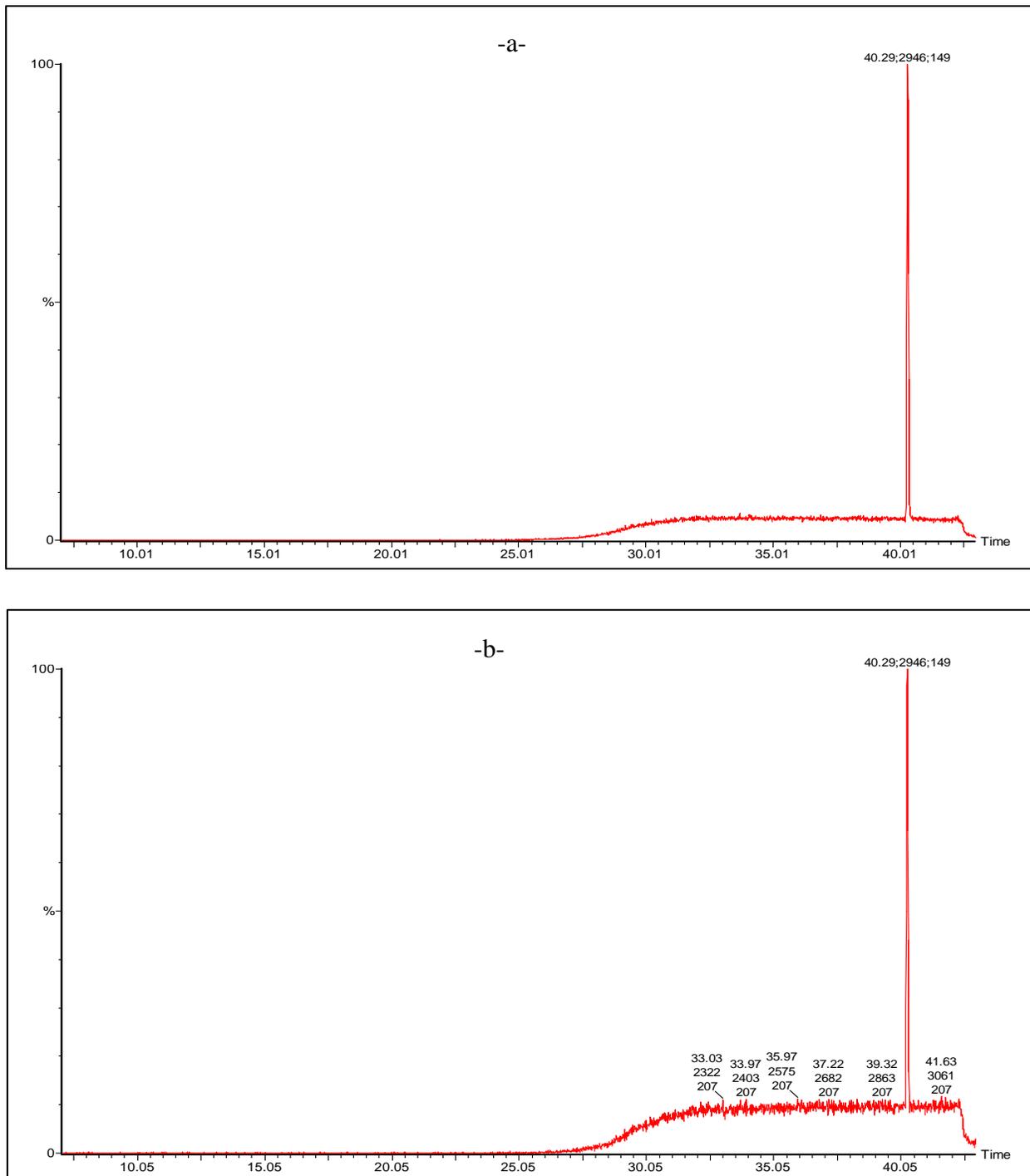
-b- extrait par le chloroforme ( $t_r = 28,79$  min).

En observant les deux figures III.11 et III.12, on remarque que l'extrait de chloroforme présente un temps de rétention du DBP inférieur à celui de l'hexane. De plus, la surface de l'extrait de chloroforme du pic standard du DBP ( $S = 87193 \mu\text{m}^2$ ) est supérieure à celle de l'extrait de l'hexane ( $S = 12219 \mu\text{m}^2$ ), d'où le chloroforme peut être considéré comme solvant de choix pour l'extraction des additifs considérés. Les différences obtenues sont dues au fait que ce dernier est polaire contrairement à l'hexane.

### III.8.1.3. Comparaison des méthodes d'étalonnage interne et externe

Afin d'évaluer la quantité de plastifiant (DOP) dans les éprouvettes de PVC témoins et celles ayant subi les essais de migration à 40 °C avec et sans prétrempage dans le n-heptane à 40 °C, deux techniques d'étalonnage interne et externe ont été comparées. A noter qu'une courbe d'étalonnage a été préalablement établie pour chacune des techniques utilisées. La technique de l'étalonnage externe est basée sur la préparation de solutions de différentes concentrations du DOP seul, tandis que la technique d'étalonnage interne est basée sur l'introduction initiale d'un mélange de l'étalon interne (DBP) et du DOP avec différentes concentrations. Les figures III.13 à III.18 représentent, respectivement, les chromatogrammes de différents échantillons analysés et leurs fragmentations correspondantes.

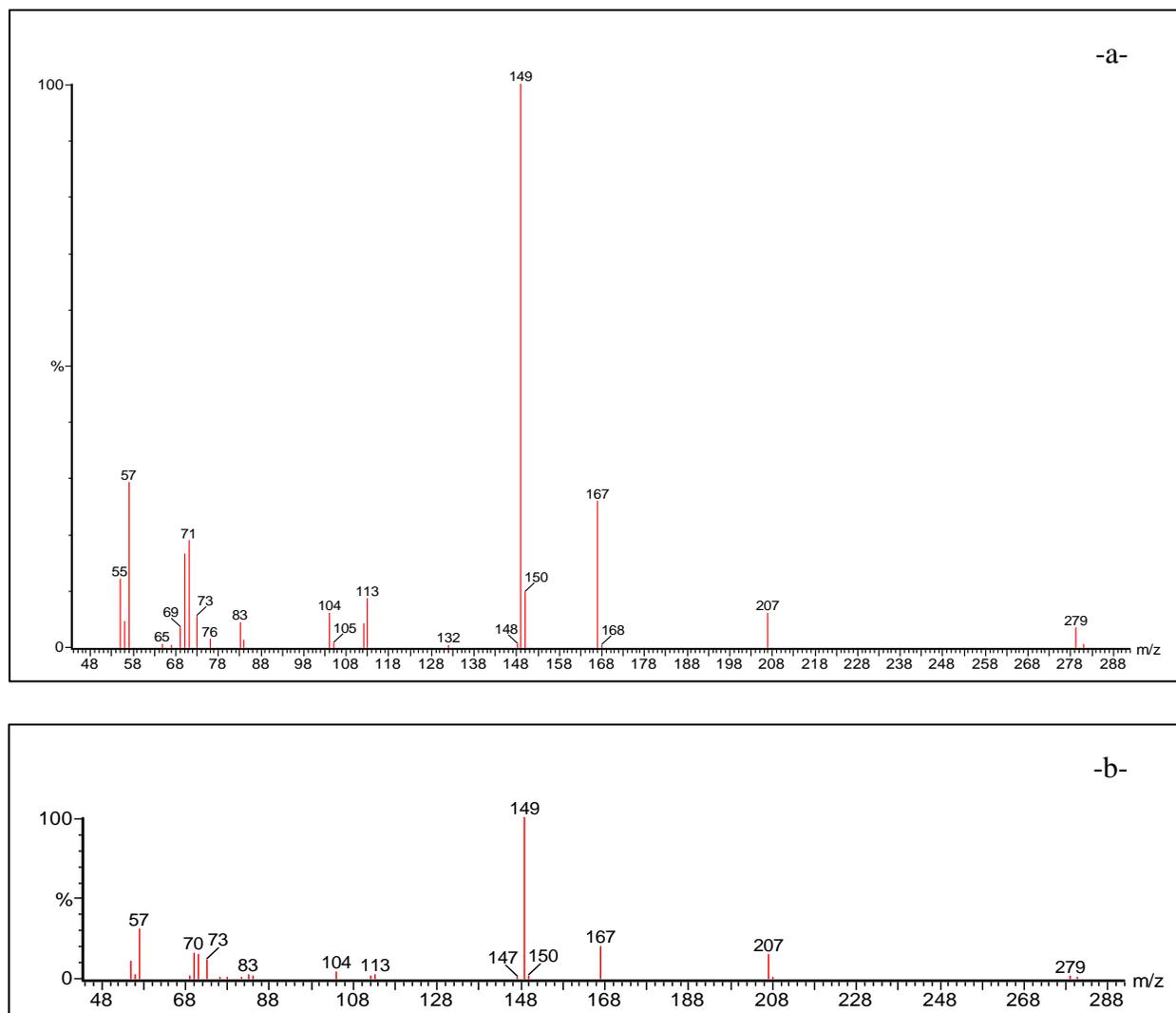
La méthode de l'étalonnage interne a donné de meilleurs résultats car elle facilite le positionnement du pic des échantillons analysés.



**Figure III.13** : Chromatogramme du produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

-a- témoin.

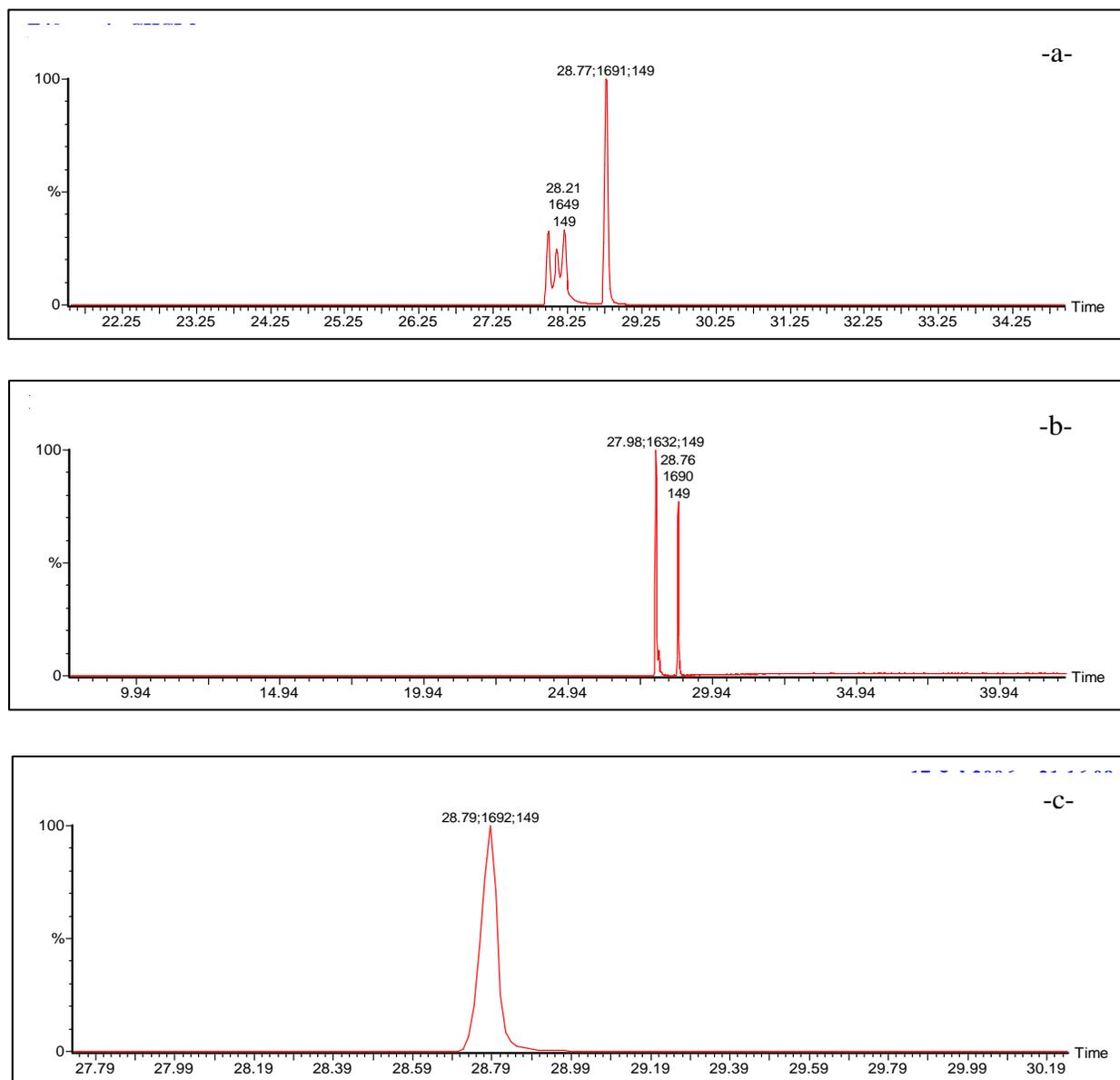
-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours.



**Figure III.14 :** Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours.



**Figure III.15** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

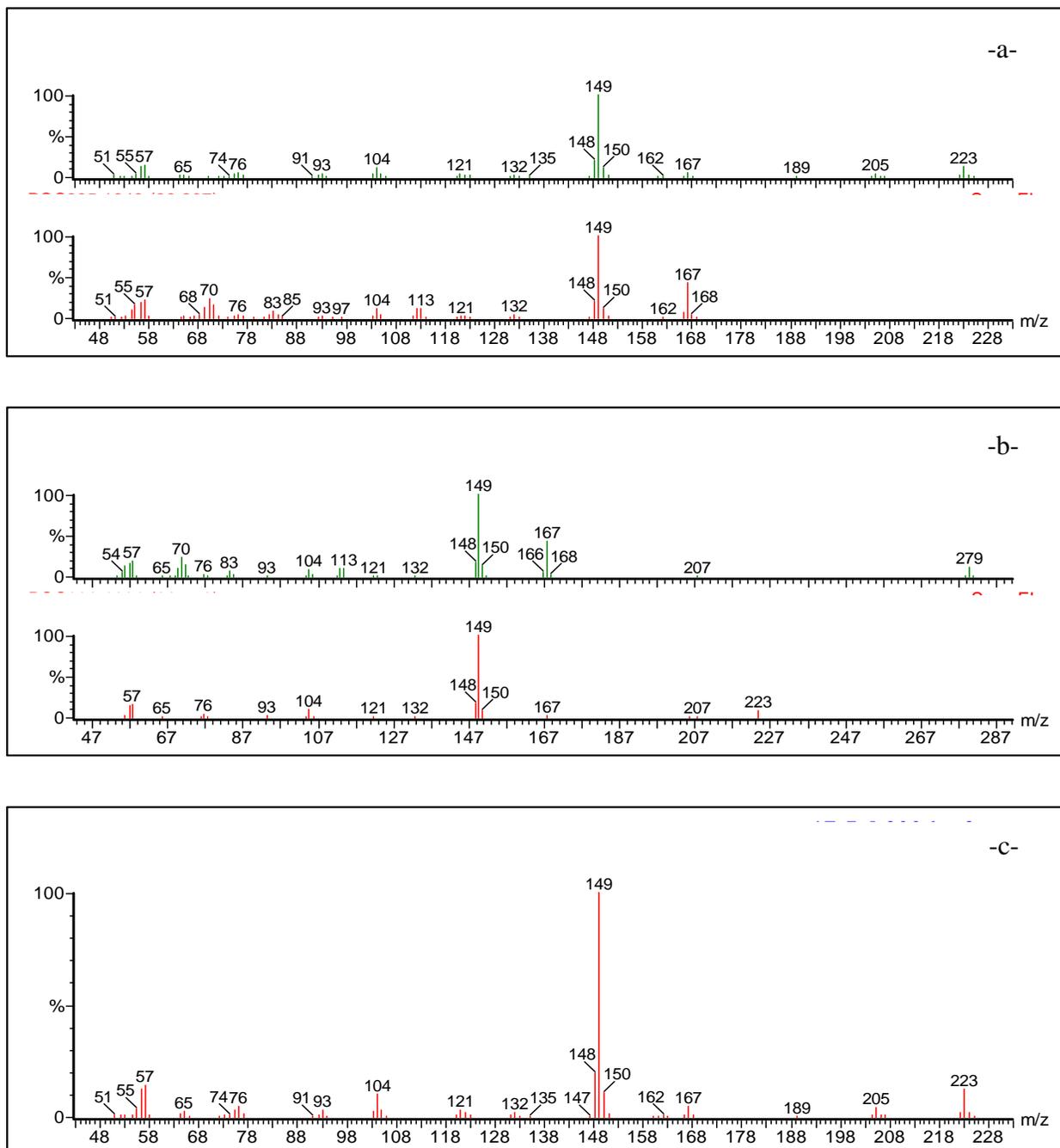
-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours avec prétrempage.

En observant les figures III.15 à III.17, on remarque la présence d'autres pics qui sont des isomères (structures différentes avec la même masse :  $m/z=149$ ). Cela peut s'expliquer par la mauvaise séparation du produit d'extraction vis-à-vis de la colonne et/ou la présence des impuretés. Par ailleurs, la séparation du DOP à partir des éprouvettes de PVC a été effectuée

selon deux approches : la précipitation/dissolution (méthode la plus efficace) et l'extraction au soxhlet.

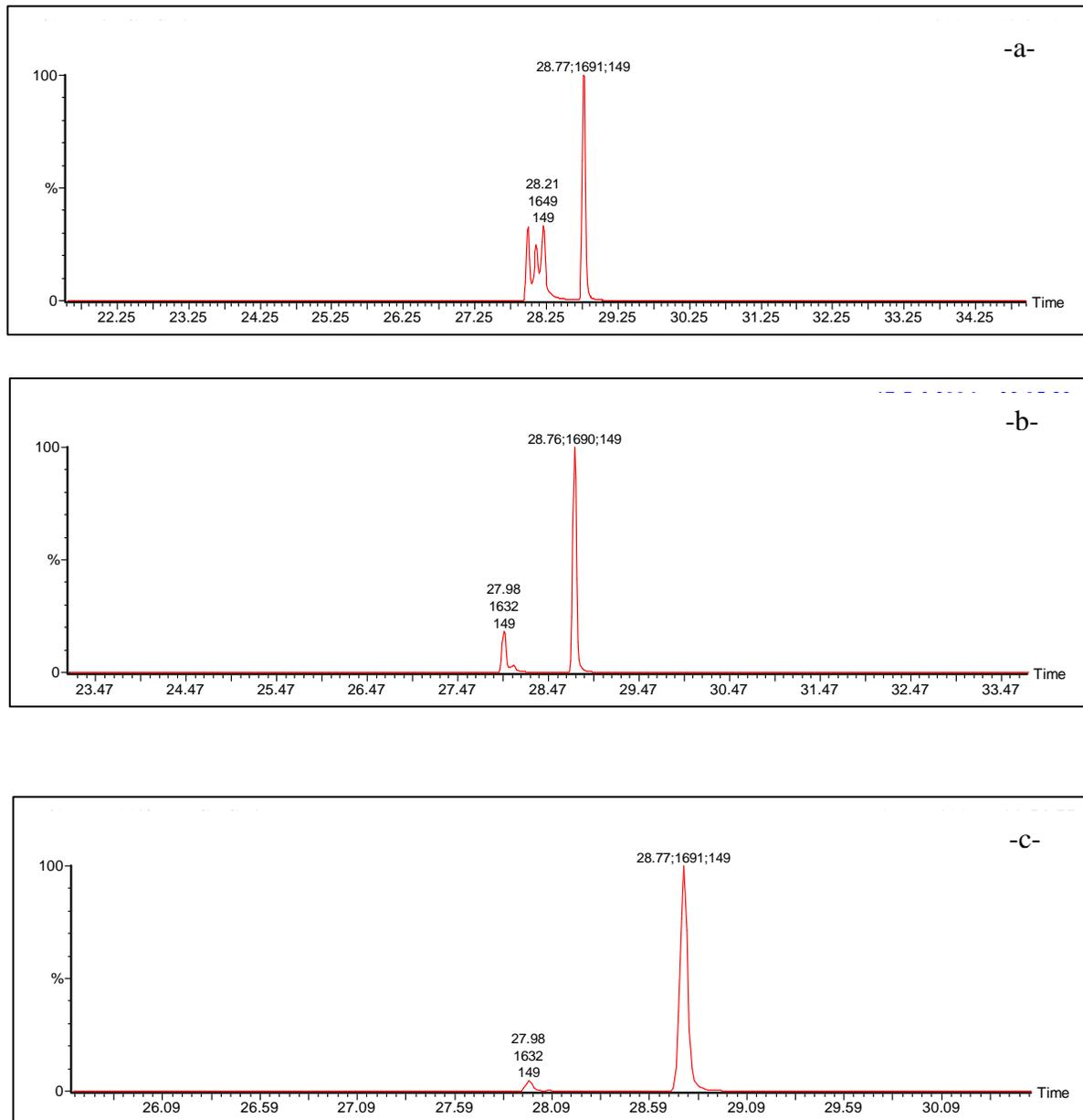


**Figure III.16 :** Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 11 jours avec prétrempage.



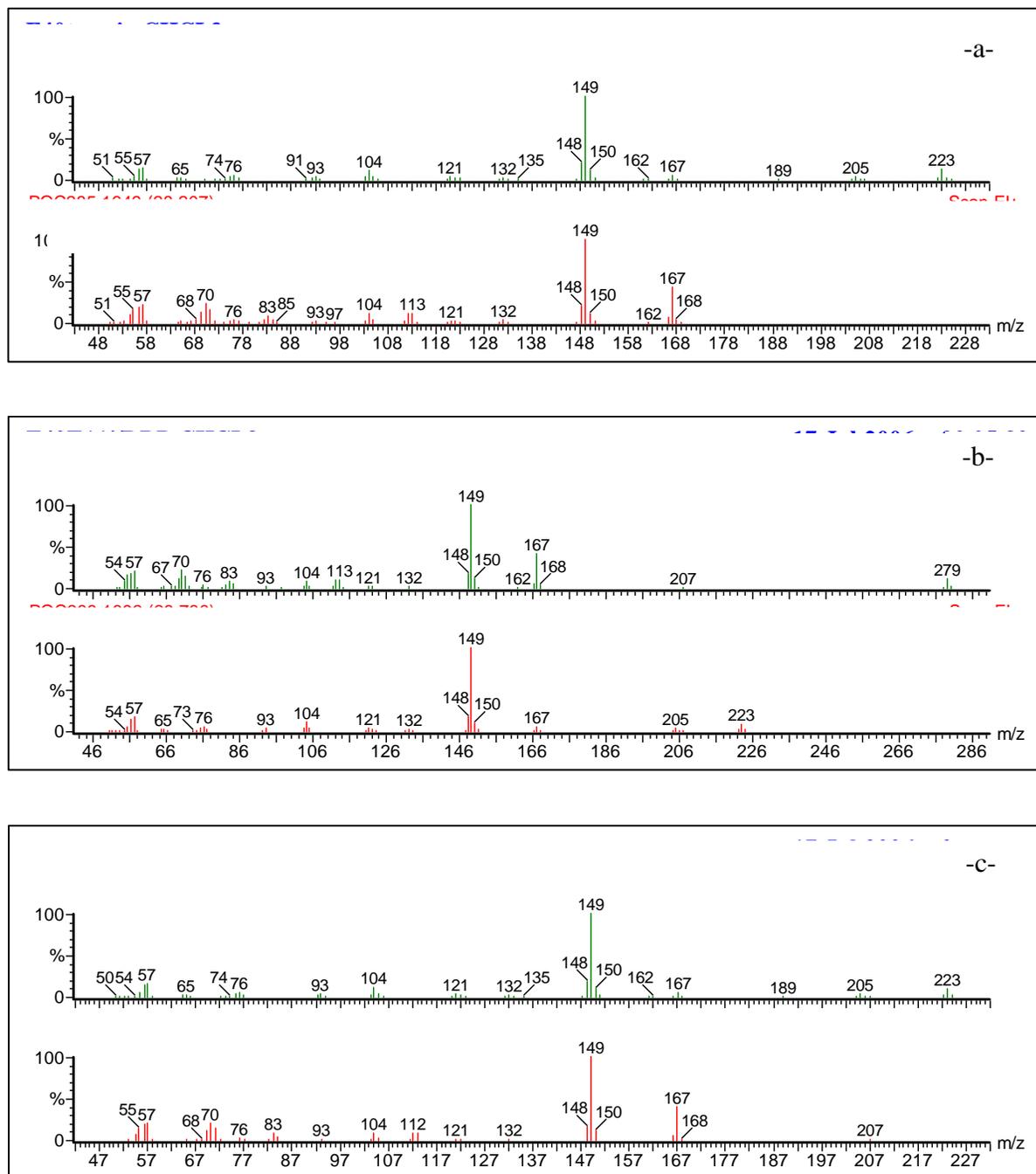
**Figure III.17** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours avec prétrempage.

En comparant les figures III.15 et III.17, on constate que les aires (surfaces) des pics standards du DOP dosé dans l'huile d'olive sont plus importantes que celles dans l'éthanol aqueux, ce qui signifie que les concentrations de ce dernier sont plus importantes dans le cas de milieu simulateur gras.



**Figure III.18:** Fragmentation du pic de produit d'extraction par l'hexane de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 11 jours avec prétrempage.

L'exploitation des pics SM de la figure III.13. (a), nous permet de proposer les différentes étapes de la décomposition du DOP qui sont représentées par la figure III.19 [7].

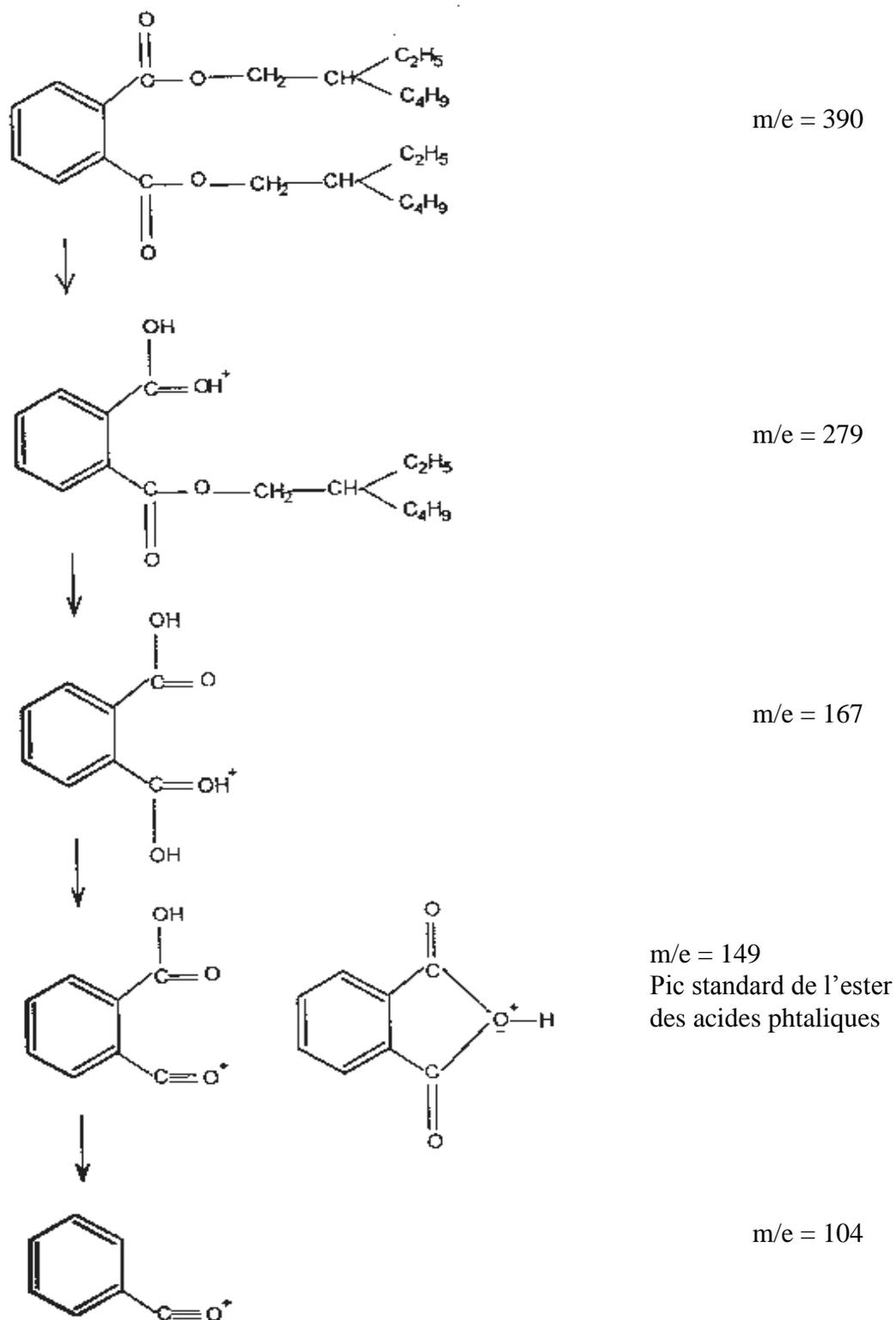


Figure III.19 : Décomposition du DOP [7].

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  $t_r = 28,77$ ) et sur l'axe des X les différentes concentrations du DOP (annexe A11).

Les valeurs des concentrations du DOP sont données dans le tableau III.11.

A noter que dans le cas de l'éthanol aqueux, l'extraction n'a été effectuée que par le chloroforme contrairement à l'huile d'olive.

**Tableau III.11** : Quantité du DOP migrée à partir de la formulation plastifiée F40DOP.

<i>Milieux simulateurs</i>		<i>Ethanol aqueux</i>		<i>Huile d'olive brute</i>			
		Extrait par le chloroforme		Extrait par le chloroforme		Extrait par l'hexane	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%
<i>Concentration [DOP]</i>	0 jours	2,2300	34,1000	2,2300	34,1000	0,0160	0,2450
	11 jours sans prétrempage	1,2400	18,9602	0,8300	12,6900	0,0042	0,0660
	11 jours avec prétrempage	0,7200	11,0100	0,0300	0,4600	0,0027	0,0413

D'après ce tableau, il ressort que :

- Le chloroforme est meilleur solvant que l'hexane pour l'extraction des additifs considérés.
- La quantité du DOP migrée dans le cas des éprouvettes ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux, ce qui signifie que la nature du milieu simulateur joue un rôle très important quant au transfert du DOP, vu que chaque simulateur a un comportement différent par ses propriétés physico-chimiques (degré d'affinité présenté vis-à-vis du DOP).
- Le prétrempage a diminué la migration du DOP.

### III.8.2. Analyse de l'HTE

La quantification de l'HTE a été exécutée par la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (mode Impact Electronique : IE), en utilisant  $m/z = 74$  qui correspond au pic standard de l'HTE [92, 93] et  $m/z = 281$  qui caractérise le pic des esters méthyliques de l'HTE en C18:2 [92].

L'analyse a été effectuée sur les échantillons témoins des trois formulations étudiées ainsi que sur les échantillons ayant subi les essais de migration. L'HTE a été trouvée dans la formulation.

Les figures III.20 à III.23 représentent, respectivement, les chromatogrammes de différents échantillons analysés et les fragmentations correspondantes.

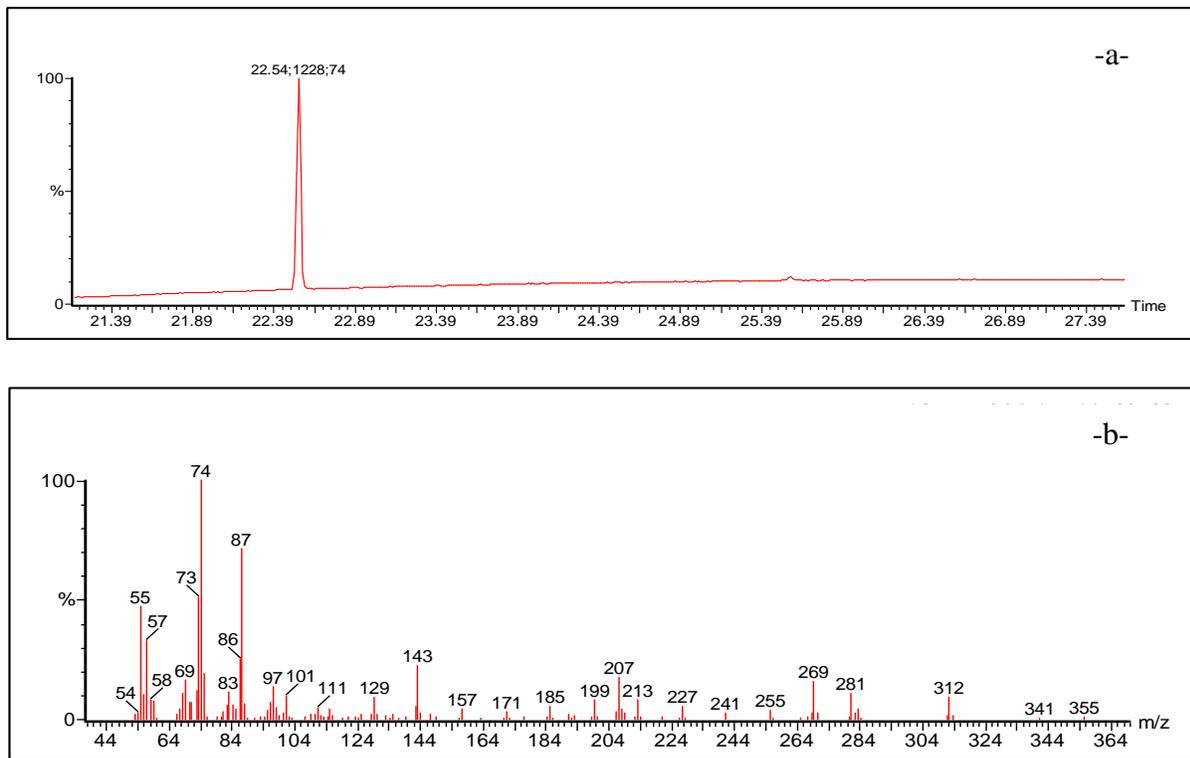
Pour chaque chromatogramme, on détermine la concentration de l'HTE en établissant une courbe d'étalonnage (surface d'un pic en fonction des différentes concentrations).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.12.

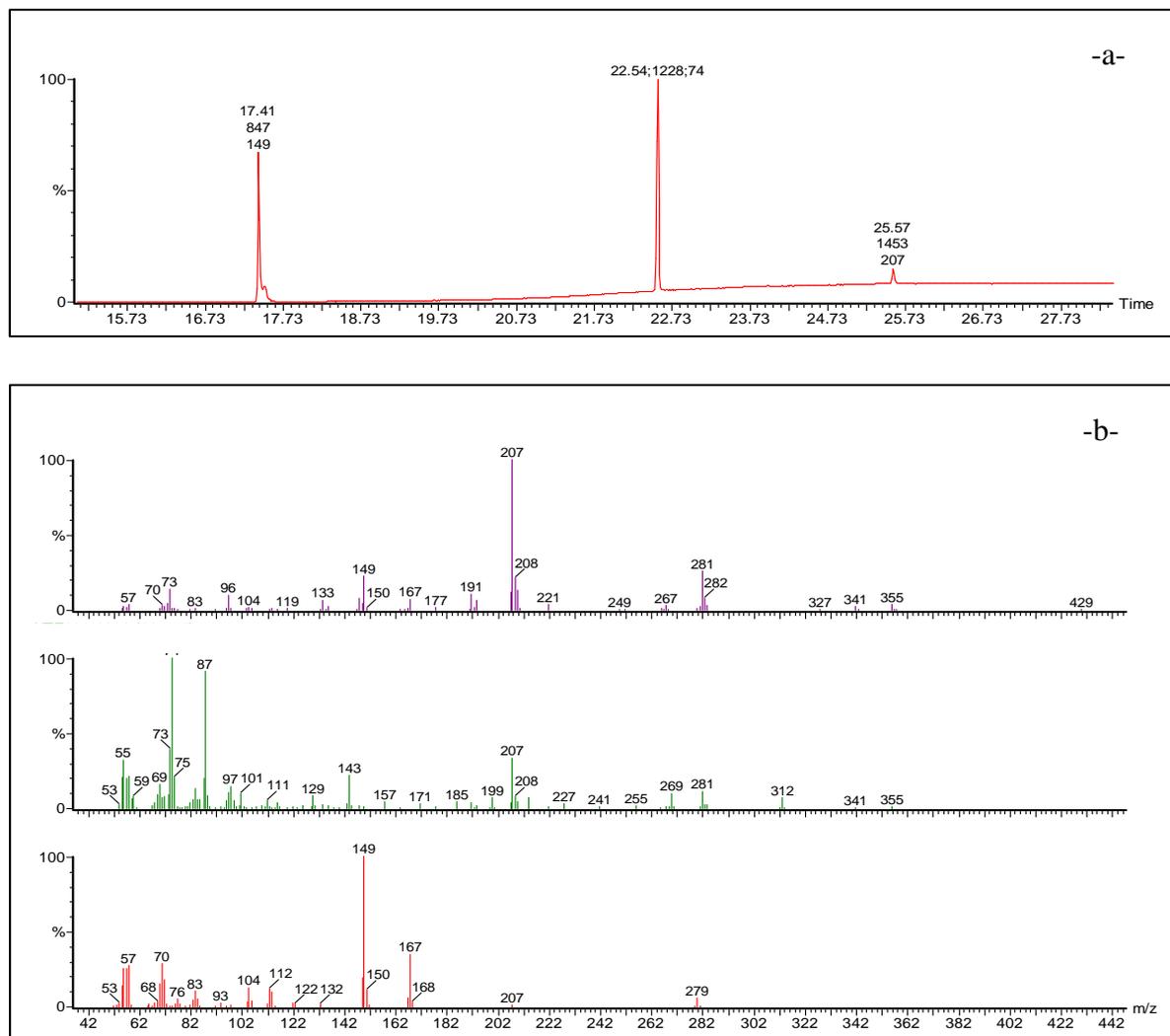
**Tableau III.12** : Quantité de l'HTE migrée dans l'huile d'olive (extrait par le chloroforme)

<i>Formulation</i>	<i>F 40DOP</i>	
	<b>ppm</b>	<b>%</b>
0 jours	1,3030	96,4185
12 jours sans prétrempage	0,3550	21,6463
12 jours avec prétrempage	0,1500	9,1643

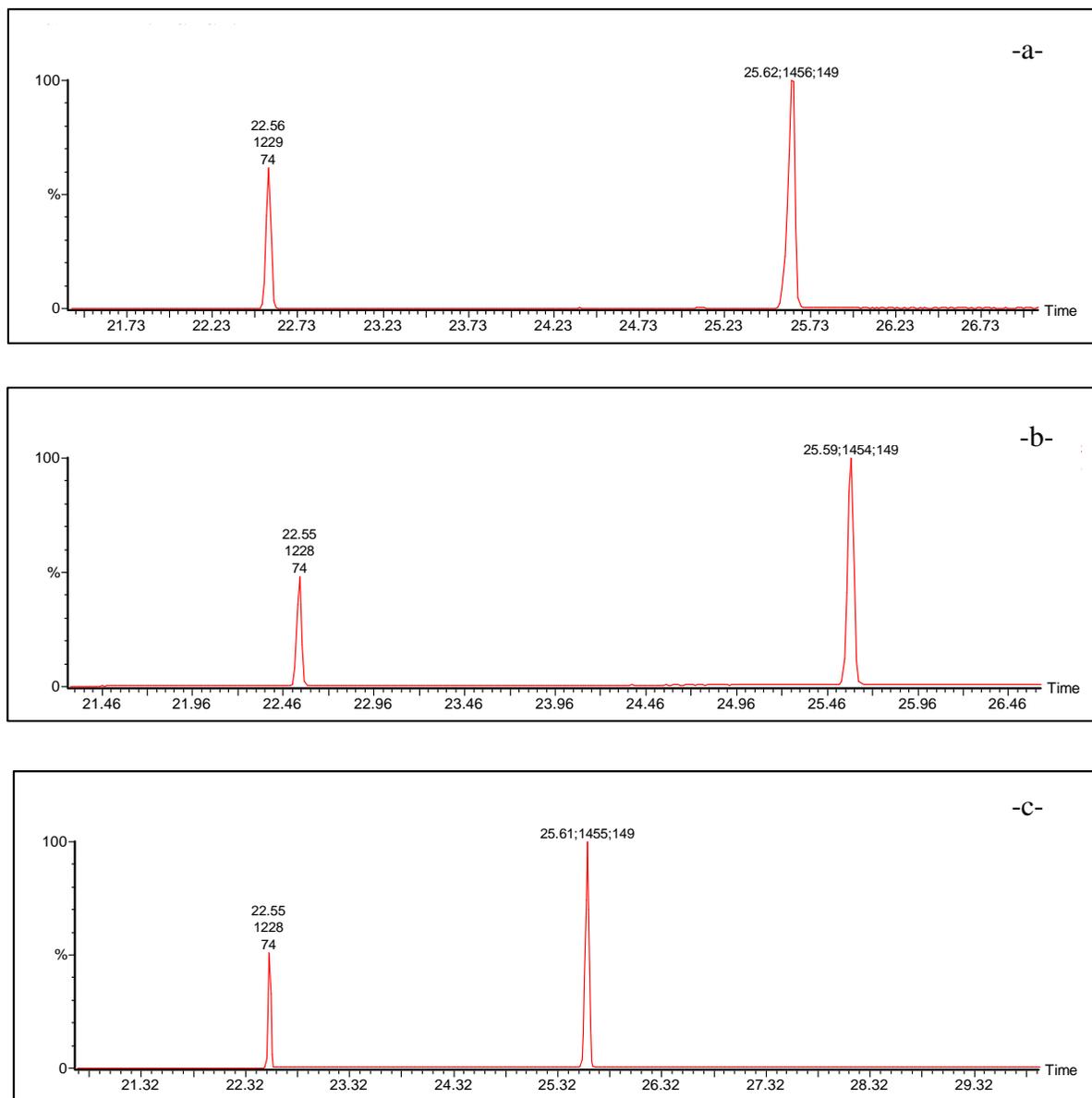
D'après ce tableau, il ressort que le prétrempage a diminué la migration de l'HTE.



**Figure III.20** : -a- Chromatogramme du l'étalon interne de l'HTE (Méthylnonadecanoate).  
-b- Fragmentation du pic standard du l'étalon interne de l'HTE.



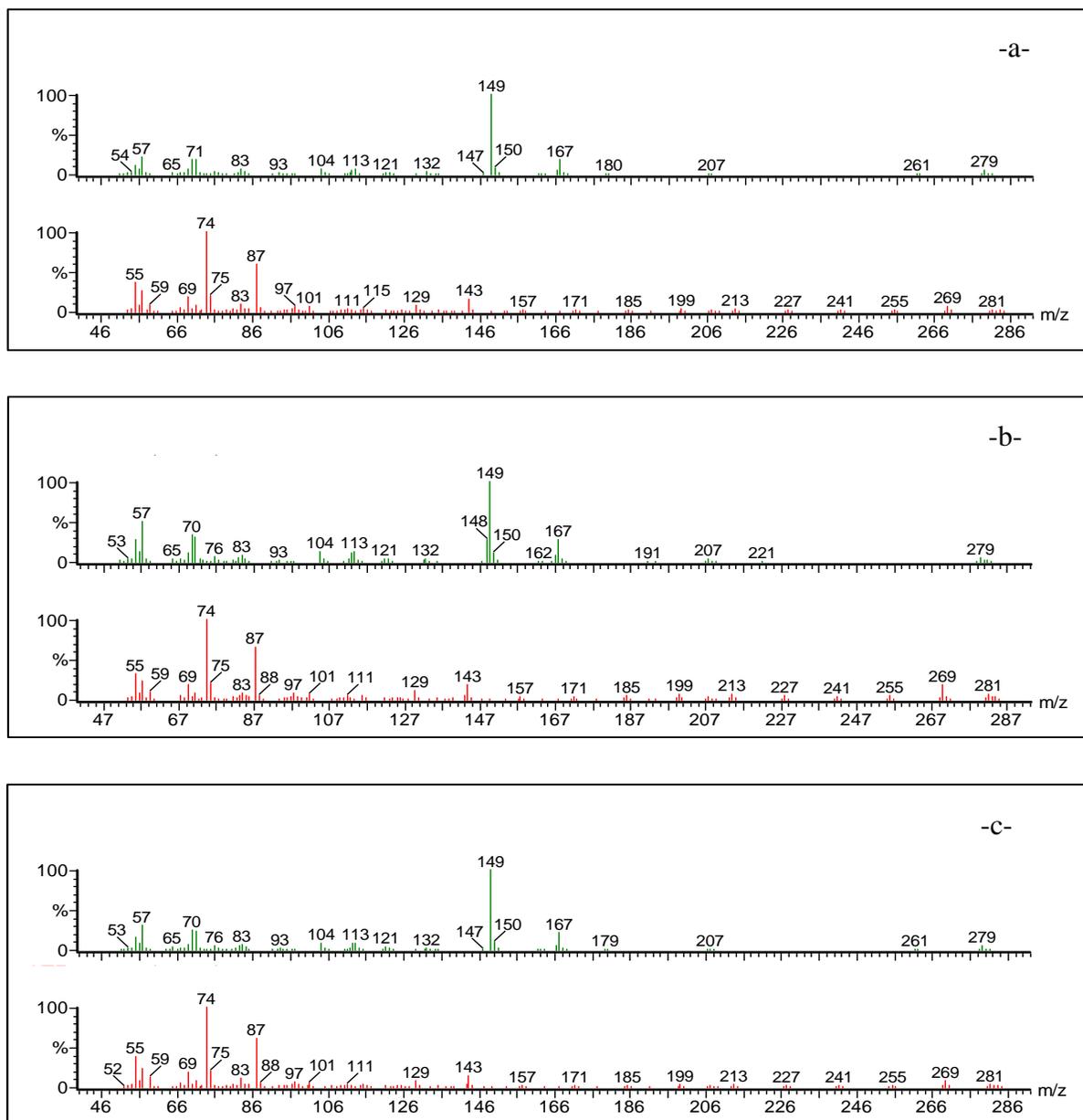
**Figure III.21** : -a- Chromatogramme de l'huile de tournesol époxydée (HTE).  
-b- Fragmentation du pic standard de l'HTE.



**Figure III.22** : Chromatogramme du produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP : - témoin.

- sans prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.
- avec prétrempage mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

D'après la figure III.22, on remarque la présence d'un second pic qui correspond à celui du DOP vu que la formulation F40DOP contient ce dernier.



**Figure III.23:** Fragmentation du pic de produit d'extraction par le chloroforme de l'éprouvette de PVC de F40DOP :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours sans prétrempage.

-c- mise en contact avec l'éthanol pendant 12 jours avec prétrempage.

### ***III.9. Conclusion***

Le présent travail a montré que la méthodologie des plans d'expériences peut être utilisée avec succès pour l'optimisation d'un procédé de traitement visant à diminuer les interactions entre les pastilles de PVC et les milieux simulateurs d'aliments.

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

Dans le premier cas, l'augmentation progressive des indices de peroxyde des échantillons d'huile d'olive brute mis en contact avec les éprouvettes plastifiées, donne une preuve indirecte sur la migration de l'huile de tournesol époxydée.

Dans le second cas, les taux de variation de masse les plus importants ont été observés dans l'huile d'olive brute lors des essais sans prétrempage.

Ainsi, la diminution du taux de migration est favorisée par un temps de prétrempage moyen de l'ordre de 10 minutes, les transferts sont réduits lorsque la température de séchage est élevée (72 °C) et le temps de séchage de l'ordre de 6 minutes.

Les résultats de l'IRTF viennent conforter ceux obtenus dans l'étude de variation de masse ainsi que ceux obtenus par évaluation de l'évolution de l'indice de peroxyde.

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

A travers les résultats obtenus par la spectrométrie d'absorption atomique, nous pouvons conclure que les migrations les plus élevées des additifs présents ont été déterminées dans le simulateur gras (HOB) et lors des essais sans prétrempage.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires et le mode d'injection (injection splitless) à appliquer pour l'analyse du DOP et de l'HTE.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, de l'HTE, du témoin et des éprouvettes ayant subi des essais de migration.
- De considérer le chloroforme comme meilleur solvant que l'hexane pour l'extraction des additifs considérés.
- De considérer la méthode d'étalonnage interne comme meilleure méthode d'analyse des esters méthyliques.

- 
- La quantité de DOP migrée dans le cas des éprouvettes (F40DOP) ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux.
  - La quantité de l'HTE et du DOP migrée dans le cas de la formulation F40DOP témoin est plus importante que celle de la formulation prétrempée, ce qui indique l'efficacité du procédé appliqué .

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 éprouvettes de PVC.

# *Chapitre IV*

**Etude du procédé de l'emploi  
de plastifiants permanents**

### ***IV.1. Introduction***

Le phénomène de migration ayant lieu à partir des pastilles de PVC plastifiées est majoritairement dû à la présence du plastifiant DOP de faible masse molaire. Afin de réduire ce phénomène, nous avons remplacé partiellement le DOP par des plastifiants permanents. Les plastifiants permanents utilisés pour cette étude sont : Un terpolymère ABS et un copolymère EVA.

La comparaison des propriétés mécaniques (contrainte et allongement à la rupture) a été effectuée afin de choisir les formulations appropriées.

Les interactions ayant lieu entre les pastilles de PVC avec et sans plastifiants permanents et les quatre milieux simulateurs considérés lors des essais de migration ont été étudiées, et ce en se basant sur :

- L'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute pour l'étude de la migration du stabilisant thermique HTE.
- La variation de masse des éprouvettes par la détermination du taux de variation de masse et du taux d'humidité dans les quatre milieux simulateurs.
- L'analyse morphologique des éprouvettes de PVC par le microscope électronique à balayage.
- Une étude basée sur différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (spectroscopie FTIR, SAA et couplage CG/SM).

### ***IV.2. Etude des propriétés mécaniques en traction***

Les propriétés en traction sont souvent considérées comme un critère de qualité. Le but de cette partie est de choisir les formulations contenant les plastifiants polymériques dont les propriétés en traction sont similaires à celle de formulation plastifiée seulement avec le DOP. Seules ces formulations seront retenues pour voir dans quelle mesure l'addition de plastifiants permanents peut influencer sur le phénomène migratoire.

Le tableau IV.1 regroupe les principaux paramètres mécaniques en traction (contrainte et allongement à la rupture) en fonction du taux de plastifiant.

D'une façon générale, il peut être noté que les caractéristiques mécaniques sont liées au type et à la nature chimique du plastifiant utilisé ainsi qu'au taux de plastifiant incorporé.

**Tableau IV.1.** Principaux paramètres mécaniques en traction

Taux de plastifiants $\zeta$ (%)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
<b>DOP:EVA ou ABS (40:00)</b>	<b>19.60</b>	<b>294.68</b>
<b>DOP:EVA (30:10)</b>	<b>19.97</b>	<b>290.49</b>
DOP:EVA (25:15)	24.05	251.66
DOP:EVA (20:20)	27.11	198.43
DOP:EVA (15:25)	30.23	128.87
DOP:EVA (10:30)	34.82	105.39
DOP:EVA (00:40)	38.87	57.69
<b>DOP:ABS (30:10)</b>	<b>20.33</b>	<b>286.35</b>
DOP:ABS (25:15)	24.63	235.13
DOP:ABS (20:20)	27.73	179.23
DOP:ABS (15:25)	31.01	117.98
DOP:ABS (10:30)	35.49	94.54
DOP:ABS (00:40)	39.53	43.25

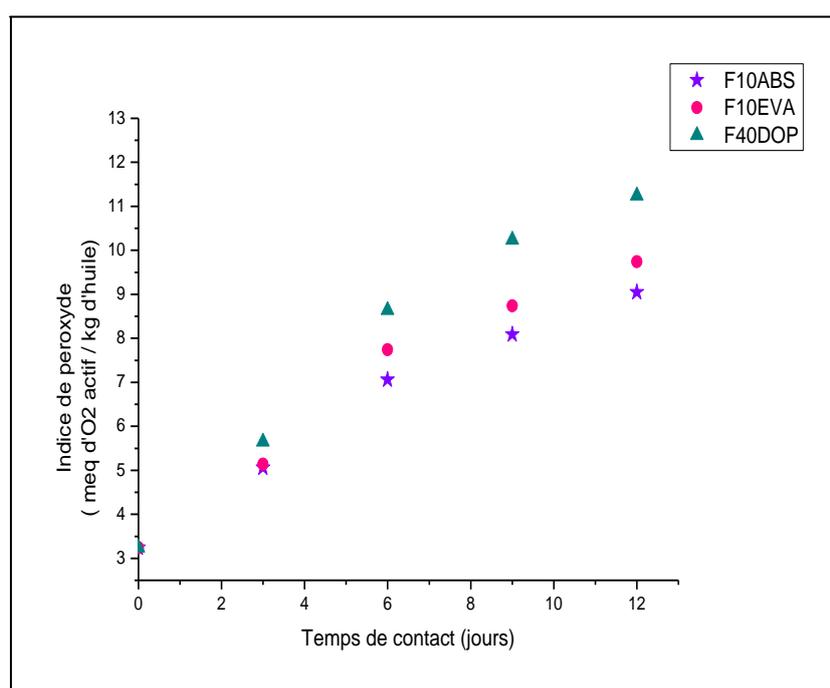
Les résultats de ce tableau montrent clairement que les propriétés mécaniques (contrainte et allongement à la rupture) de la formulation plastifiée **DOP:EVA ou ABS (40:00)** tendent à se confondre avec celles des deux formulations contenant les plastifiants permanents, à savoir, **DOP:EVA (30:10)** et **DOP:ABS (30:10)**. Ce résultat nous permet de choisir ces deux formulations pour l'étude du phénomène migratoire.

#### ***IV.3. Etude de la migration basée sur la variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute***

La figure IV.1 illustre l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec agitation à 40°C dans le cas des trois formulations considérées. L'allure des courbes est croissante, ce qui signifie qu'une certaine quantité d'HTE a migré.

L'existence d'un gradient de concentration entre le milieu simulateur gras et l'éprouvette de PVC entraîne la diffusion de l'HTE vers l'huile d'olive entraînant ainsi une augmentation de l'indice de peroxyde de celle-ci.

De plus, les valeurs de l'indice de peroxyde obtenues dans le cas des échantillons d'huile d'olive brute ayant été en contact avec la formulation F40DOP sont relativement plus élevées que celles obtenues dans le cas des formulations F10EVA et F10ABS, et donc la quantité d'HTE ayant migré est plus importante. Ainsi, l'incorporation des plastifiants permanents réduit le volume libre entre les chaînes de PVC, les additifs sont donc libérés moins facilement, et la migration est moindre. Il est à noter que les valeurs les plus faibles ont été déterminées dans le cas du plastifiant ABS.



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

#### *IV.4. Etude préliminaire des interactions basée sur les variations de masse*

L'étude préliminaire des interactions est effectuée en se basant sur la variation de masse des éprouvettes de PVC lors des essais de migration sous agitation et à une température de 40 ° C pendant 12 jours.

##### *IV.4.1. Etude de la variation du taux d'humidité*

L'étude de la variation du taux d'humidité renseigne sur le comportement des éprouvettes en PVC vis-à-vis du milieu simulateur. En effet, la nature du milieu liquide joue un rôle très important dans le transfert des additifs puisque chaque liquide a des propriétés physico-chimiques propres lui permettant d'influer sur les transferts simultanés de matière entre la phase solide (éprouvette) et la phase liquide au contact.

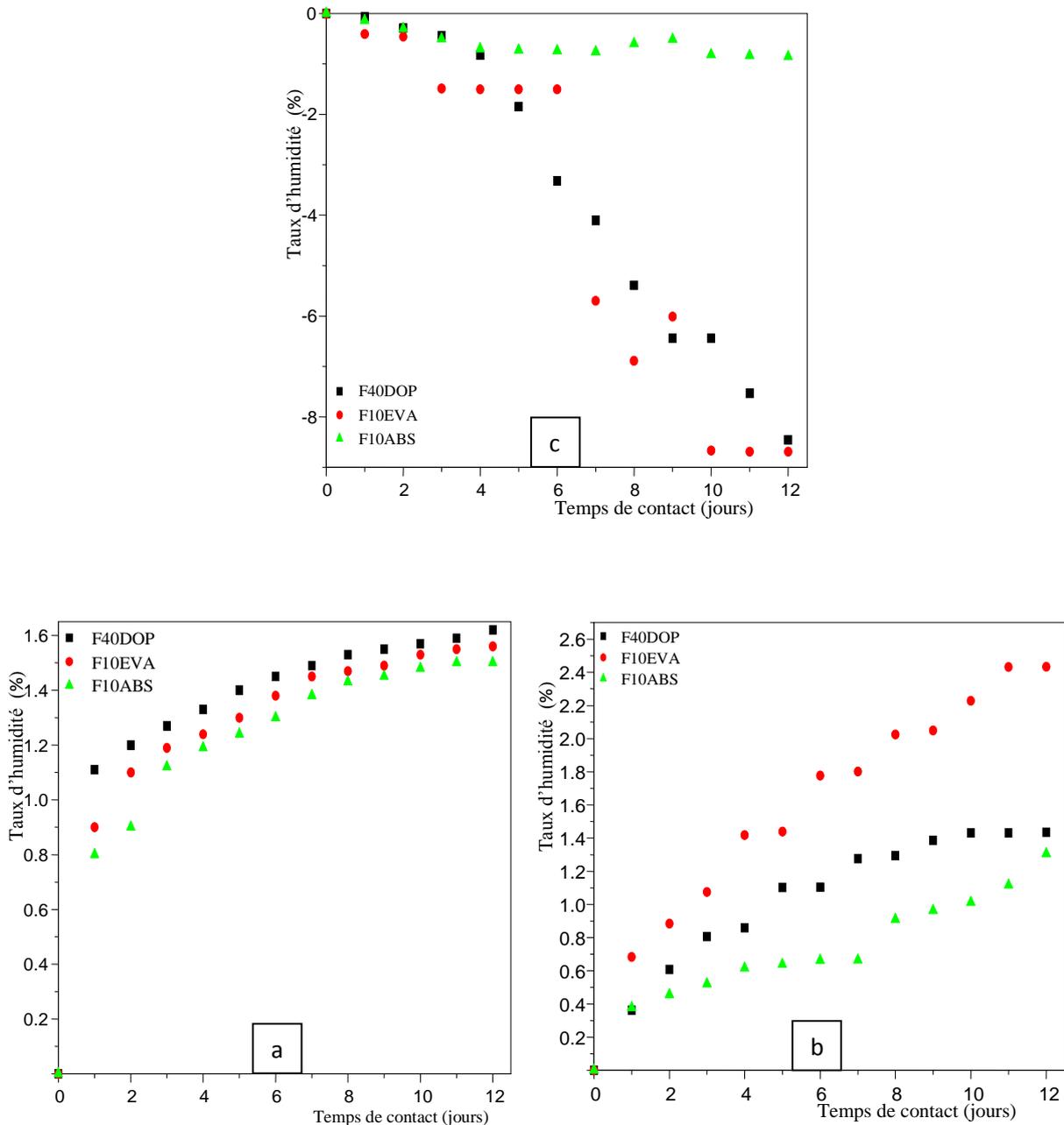
---

La figure IV.2 illustre la variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact dans le cas des trois formulations considérées.

L'allure des courbes est croissante dans le cas de l'éthanol et de l'acide acétique, ce qui indique qu'il y a eu pénétration du milieu simulateur dans les éprouvettes de PVC et cela pour les trois formulations considérées. Cette pénétration est facilitée par la polarité, la faible masse et la faible viscosité de ces deux simulateurs. Par contre, l'allure des courbes obtenues dans le cas de l'isooctane, solvant apolaire, est décroissante, ce qui reflète le déplacement des additifs contenus dans les éprouvettes vers le milieu simulateur.

Il est à noter que les taux d'humidité les plus importants sont obtenus dans le cas de la formulation F40DOP qui ne contient pas de plastifiants permanents. Il est connu que le DOP, en tant que plastifiant de bas poids moléculaire, s'insère entre les chaînes de PVC en diminuant les interactions entre elles, ce qui a pour effet d'augmenter le volume libre.

Dans le cas de la présente étude, l'éthanol et l'acide acétique qui ont une faible masse et une faible viscosité pénètrent facilement dans le volume libre, ce qui explique les résultats obtenus dans le cas de la formulation F40DOP. En ce qui concerne les formulations F10EVA et F10ABS, la teneur en DOP est plus petite, d'où un volume libre plus petit et une pénétration d'éthanol et d'acide acétique réduite.



**Figure IV.2 :** Variation du taux d'humidité en fonction du temps de contact à 40°C dans le cas :

- a : Ethanol aqueux
- b : Acide acétique
- c : Iso octane

#### IV.4.2. Etude de l'évolution du taux de variation de masse

La figure IV.3 illustre l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact dans le cas des trois formulations considérées.

On remarque dans le cas de l'éthanol aqueux et de l'acide acétique, pour les trois formulations considérées, que l'allure des courbes est croissante, ce qui indique la pénétration de ces

derniers dans le volume libre lié à la présence du plastifiant DOP. Ce phénomène est facilité par la polarité, la faible masse et la faible viscosité de l'éthanol et l'acide acétique.

Ainsi, étant donné les caractéristiques du milieu simulateur aqueux, la pénétration du liquide dans l'éprouvette est favorisée et l'emporte sur la migration des additifs vers le milieu simulateur.

Par ailleurs, dans le cas de l'huile d'olive brute et l'isooctane, l'allure des courbes est décroissante ce qui indique une diminution du taux de variation de masse en fonction du temps et donc qu'une migration de certains additifs a eu lieu et ce dans le cas des trois formulations considérées.

La présence du plastifiant DOP diminue les interactions entre les chaînes de PVC et favorise les phénomènes de diffusion des additifs à partir du matériau. Ainsi, la concentration en DOP diminue au sein du matériau, entraînant une augmentation de la rigidité du PVC.

On remarque aussi, dans le cas des quatre milieux simulateurs utilisés, que la migration la plus importante a lieu dans le cas de la formulation F40DOP qui ne comporte pas de plastifiants permanents. Ce qui montre que l'incorporation de ces derniers au PVC a diminué le phénomène de migration.

En effet, la présence du copolymère EVA et du terpolymère ABS donne naissance à des interactions physiques avec les chaînes de PVC, ce qui augmente donc la cohésion au sein de la matrice polymère diminuant ainsi la diffusion des additifs [6].

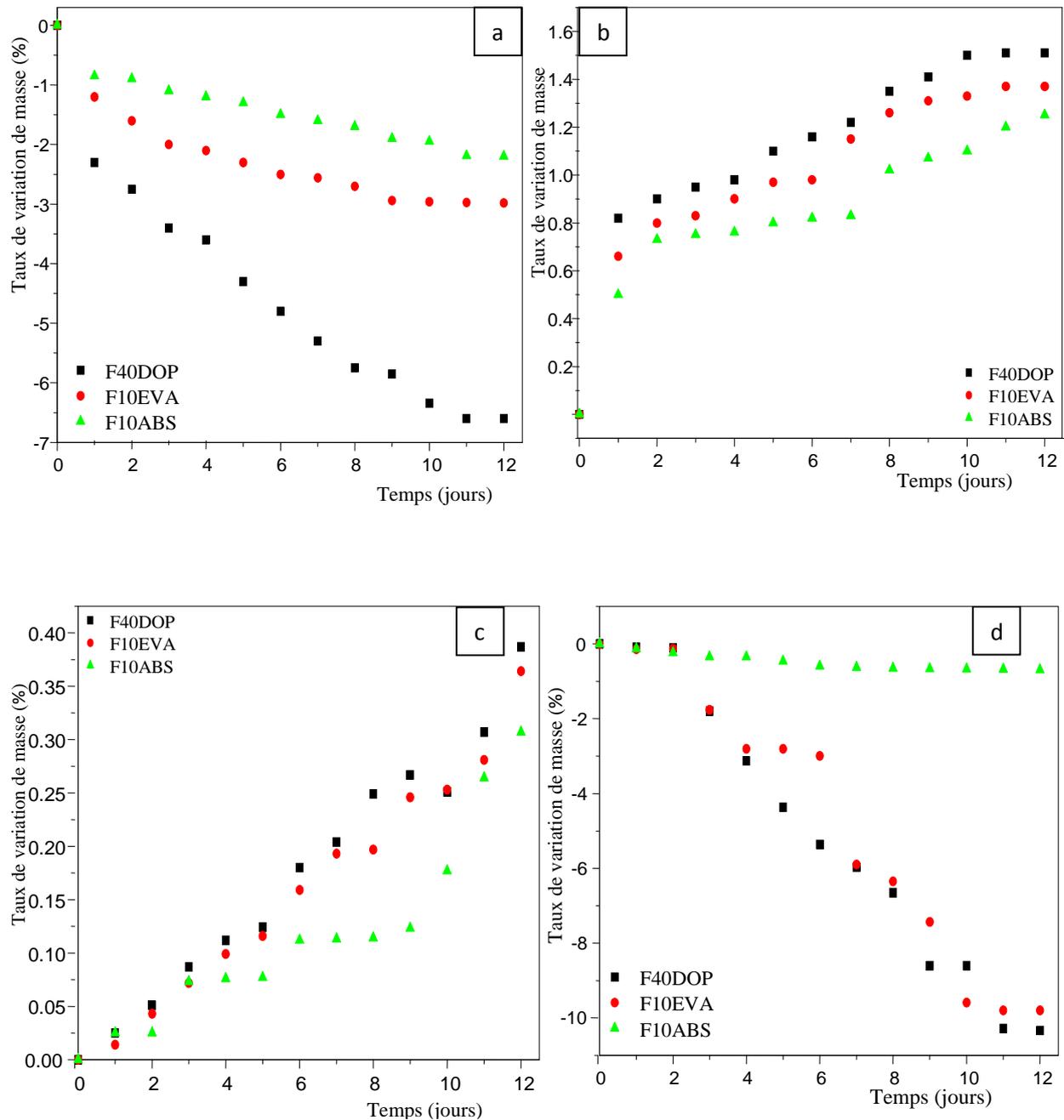
La présence du groupe carbonyle dans le copolymère EVA permet de favoriser la dispersion de la phase élastomère par la création de liaisons hydrogènes entre le C=O de l'EVA et l'hydrogène alpha du PVC.

Les interactions spécifiques entre le groupement  $-C\equiv N$  de l'ABS et le groupement  $-CH$  du PVC qui se créent permettent, en augmentant les interactions, de réduire la libération des additifs.

Ces copolymères créent aussi des interactions avec le plastifiant DOP. Etant donné leur poids moléculaire élevé, leur diffusion est très réduite, ils retiennent donc le plastifiant DOP.

Par ailleurs, la figure IV.3 montre que la diffusion des additifs est plus importante dans le cas de la formulation F10EVA que dans celui de la formulation F10ABS.

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus lors de l'évaluation de l'indice de peroxyde et prouver que la substitution partielle du plastifiant DOP par ces deux plastifiants permanents du PVC diminue le phénomène de migration.



**Figure IV.3 :** Evolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact dans le cas :

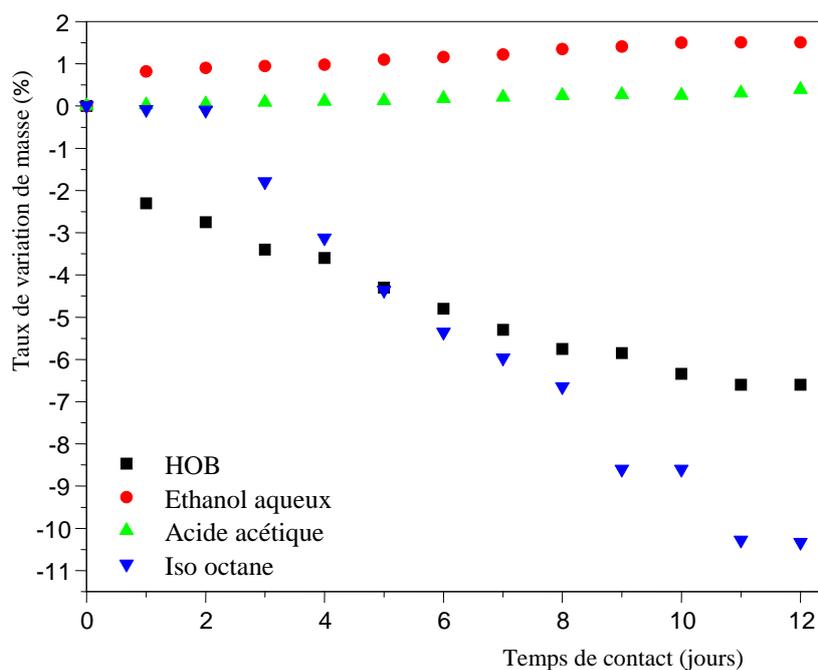
- a : Huile d'olive brute
- b : Ethanol aqueux
- c : Acide acétique
- d : Iso octane

Les figures IV.4, IV.5 et IV.6, illustrent l'influence de la nature du milieu simulateur (HOB, Ethanol, Isooctane, Acide acétique) sur le taux de variation de masse, et ce sur une période de 12 jours sous l'effet de l'agitation et une température de 40°C, dans le cas des trois formulations considérées.

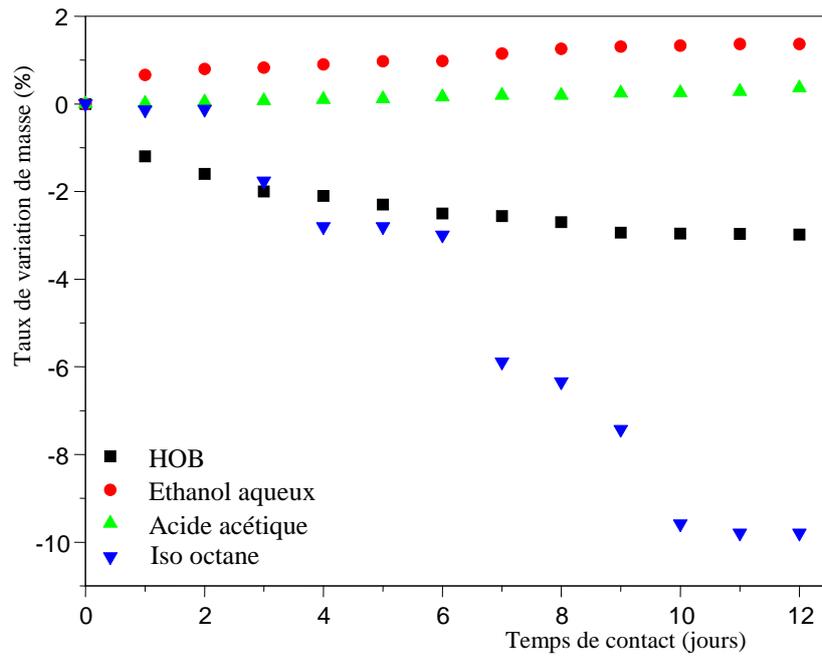
L'allure des courbes est décroissante dans le cas d'HOB et d'isooctane, ce qui indique une migration des additifs. Par ailleurs, dans le cas du milieu simulateur aqueux (Ethanol, Acide acétique), l'allure des courbes est croissante ce qui prouve qu'il y a eu pénétration de ces derniers dans les pastilles.

Cependant, on remarque que les taux de variation de masse sont plus élevés dans le cas de l'isooctane et l'huile d'olive brute, dans le cas des trois formulations, ce qui indique que le phénomène de migration y est plus important. Du fait de la bonne solubilité du plastifiant dans l'isooctane et l'huile d'olive brute, et sa faible solubilité dans les milieux aqueux, les interactions des pastilles avec les milieux gras sont plus marquées.

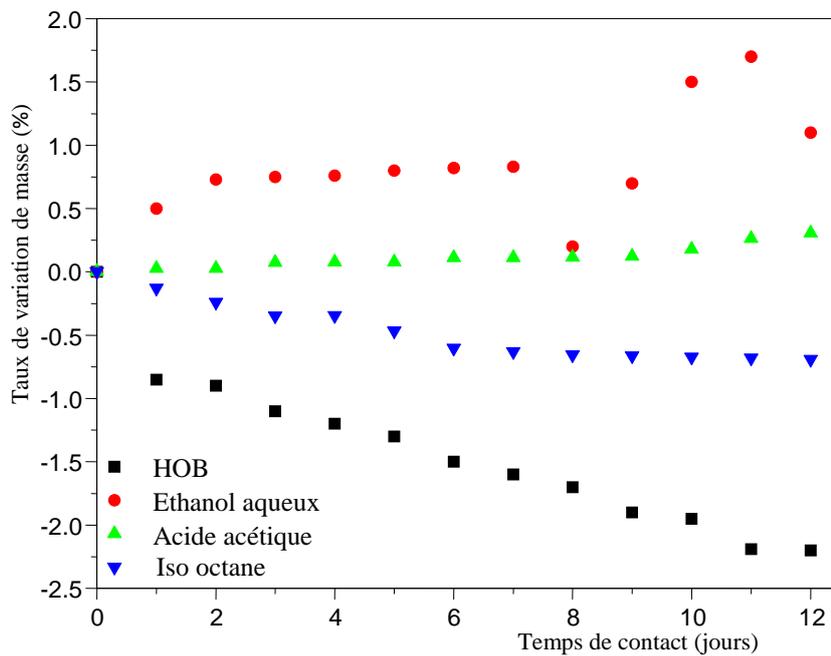
Il est connu que les triglycérides sont susceptibles d'interagir avec les polymères lipophiles et sont de bons solvants des additifs, qu'ils soient peu polaires ou apolaires [61, 92].



**Figure IV.4** : Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F40DOP.



**Figure IV.5:** Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10EVA.



**Figure IV.6 :** Influence de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de masse dans le cas de la formulation F10ABS.

### ***IV.4.3. 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 IV.2.

**Tableau IV.2 :** Valeurs des migrations globales en mg/dm<sup>2</sup> dans l'huile d'olive et l'isooctane.

Formulations	Migration globale dans l'HOB	Migration globale dans l'isooctane
F40DOP	1,360	2,369
F10EVA	0,570	1,861
F10ABS	0,420	0,003

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 des simulateurs (aliments) utilisés.

Il est à noter que les migrations globales obtenues dans le cas de l'isooctane sont bien plus importantes que celles obtenues dans le cas de l'HOB.

De plus, les valeurs des migrations globales les plus petites sont obtenues dans le cas des formulations où il y a addition de plastifiants permanents, ce qui confirme l'efficacité de cette approche pour réduire la migration globale des additifs. C'est le plastifiant permanent ABS qui a permis d'abaisser la migration globale à son plus faible niveau.

### ***IV.5. Analyse morphologique par le MEB***

Les figures IV.7 à IV.9 illustrent les images des échantillons de PVC analysés par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons des trois formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS ayant été en contact avec l'éthanol aqueux, l'isooctane et l'huile d'olive brute. En comparant, les images des échantillons témoins (0j) et ceux ayant subi les essais de migration pendant 10 jours dans les trois milieux simulateurs, on observe :

- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.

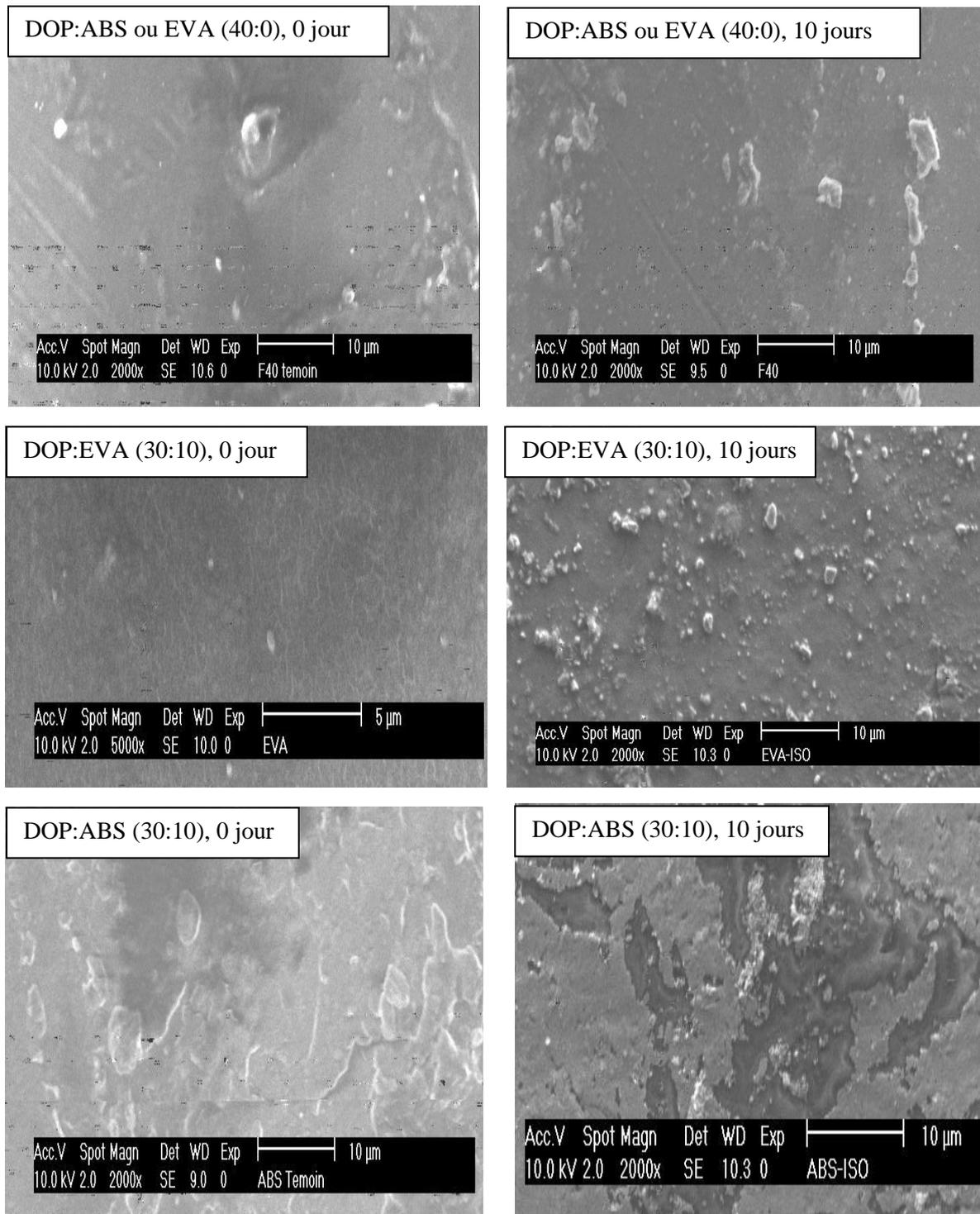
Les trous observés sont plus importants dans le cas de la formulation F40DOP que pour les formulations F10EVA et F10ABS et ce dans le cas des trois milieux simulateurs.

- Les surfaces des pastilles ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ce qui indique qu'il y a eu migration du plastifiant DOP.

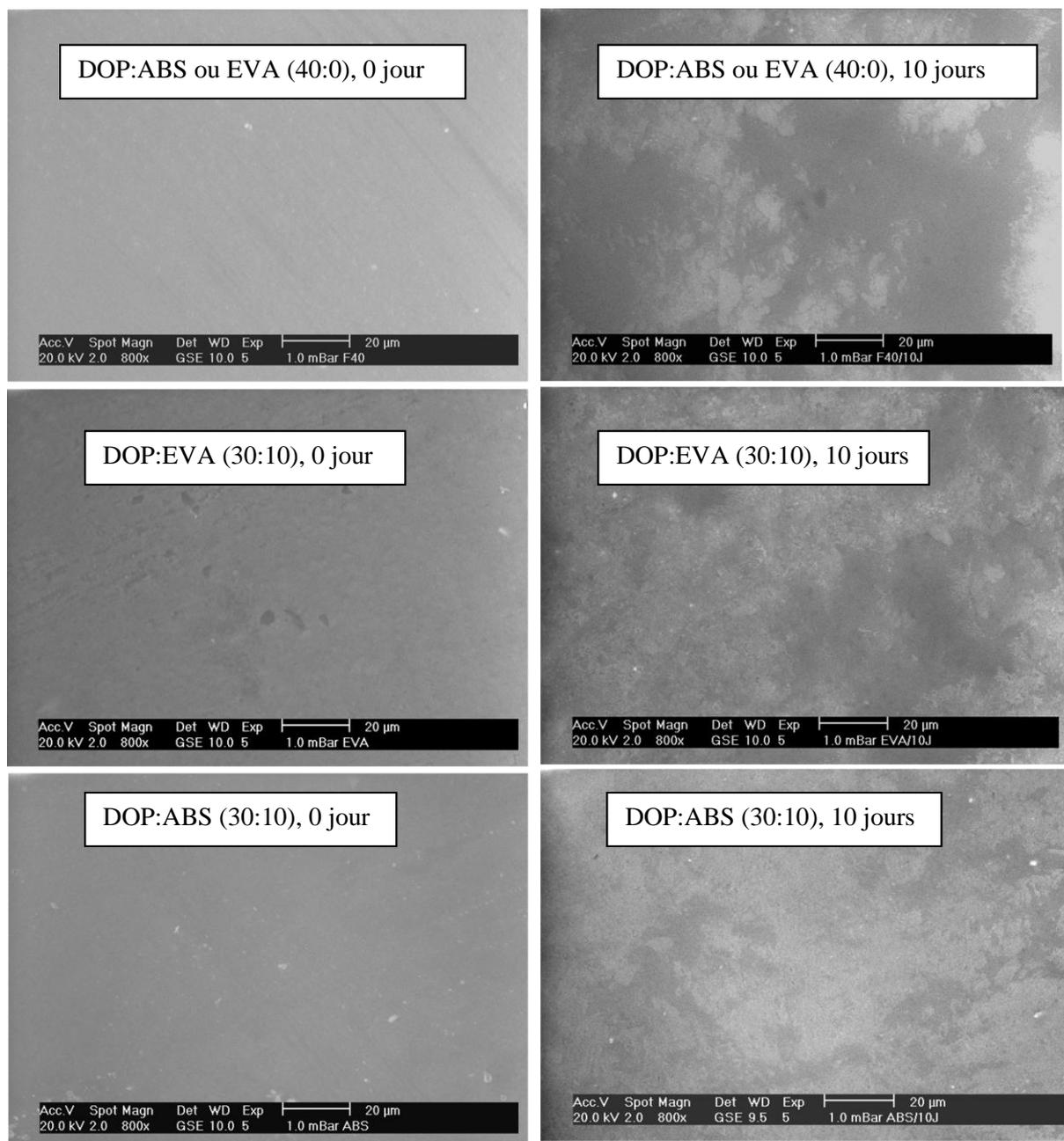
- Une comparaison entre les trois milieux simulateurs n'est pas possible étant donné que les échantillons n'ont pas été analysés avec le même appareillage et dans les mêmes conditions.

L'incorporation des plastifiants permanents dans les formulations donne un profil de concentration en DOP assez faible à la surface, diminuant ainsi la quantité de DOP susceptible de migrer vers le milieu simulateur.

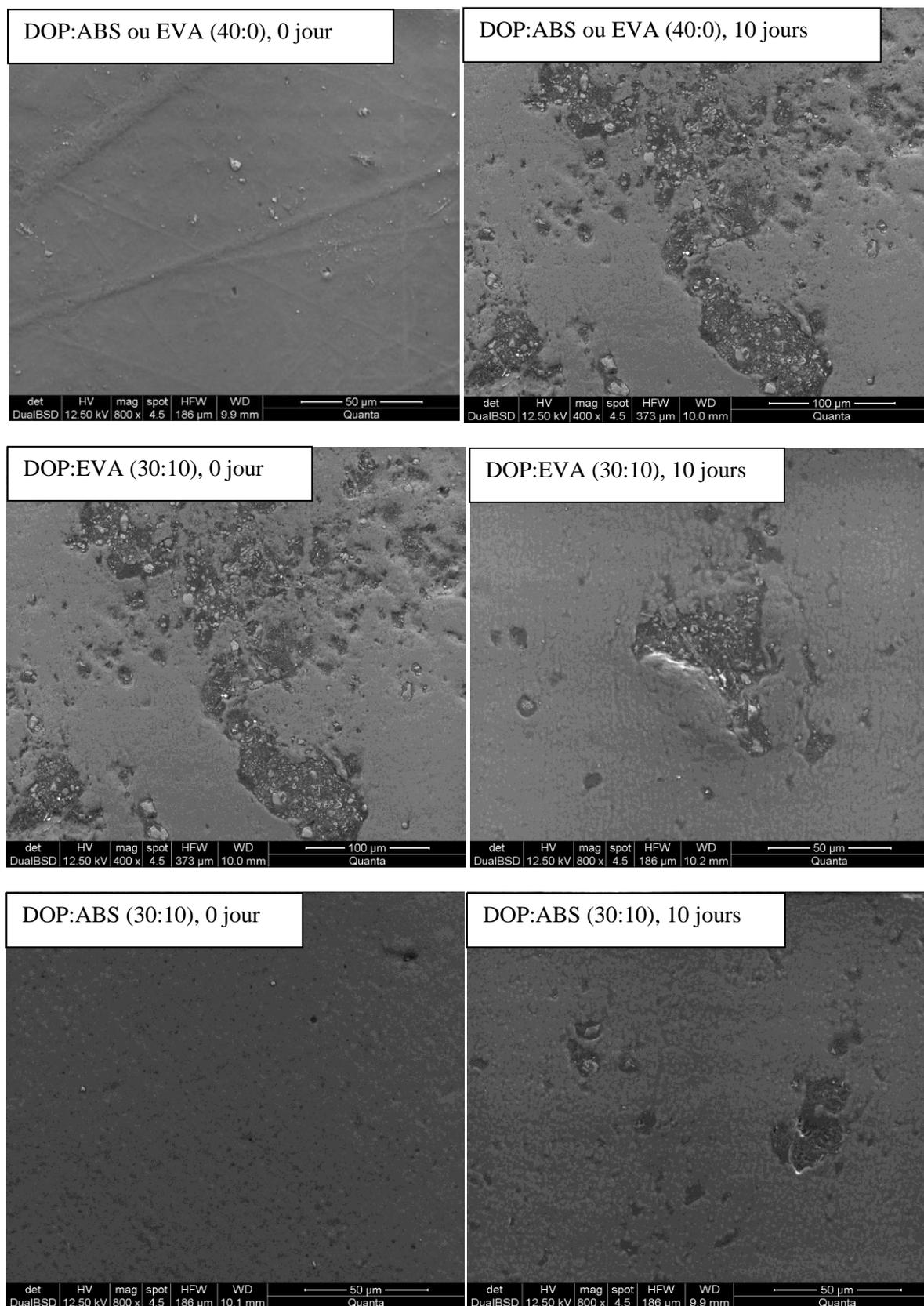
Ce résultat corrobore ceux obtenus lors de l'étude de la migration en se basant sur la variation de masse et l'évolution de l'indice de peroxyde.



**Figure IV.7 :** Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été en contact avec l'isooctane



**Figure IV.8 :** Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été en contact avec l'huile d'olive brute



**Figure IV.9 :** Analyse par microscope électronique à balayage des éprouvettes ayant été en contact avec l'éthanol aqueux

#### IV.6. Analyse de la migration par spectrométrie d'absorption atomique

##### A. Cas de l'huile d'olive brute et de l'éthanol aqueux à 15%

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur de cinq métaux : Zn, Pb, Ca, Cd, Mg dans les liquides simulateurs, les additifs, les trois formulations utilisées et les éprouvettes ayant subi les essais de migration (3, 7 et 12 jours). Les courbes d'étalonnage des différents métaux analysés sont représentées en annexe A9.

##### IV.6.1. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés

Les teneurs en métaux des différents additifs entrant dans la composition des trois formulations utilisées pour cette étude, ainsi que dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15% sont regroupées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

Teneurs (mg/g)	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
Huile d'olive brute	0,074	0,046	2,558	0,106	<0,001
Ethanol aqueux 15%	<0,001	<0,001	-----	<0,001	<0,001
Huile de tournesol époxydée (HTE)	0,168	0,228	3,222	0,038	35,000
Complexe Ca, Zn	43,800	0,592	107,9	<0,001	4,360
Di-octyl-phtalate (DOP)	0,124	0,286	3,074	0,090	<0,001
Ethylène-acétate de vinyle (EVA)	0,122	<0,001	4,690	0,018	<0,001
acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)	0,100	<0,001	5,730	0,014	<0,001
Acide stéarique	0,134	0,340	2,974	0,072	1,490

De ce tableau, il ressort que :

- **Concernant les milieux simulateurs**

L'huile d'olive brute contient quatre des métaux analysés, à savoir le Zn, le Pb, le Ca et le Cd, en faibles quantités, 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 Mg.

Il est à noter que la teneur de l'huile d'olive brute en plomb est relativement assez élevée, ce qui peut être du à une contamination lors du processus d'extraction. Néanmoins, elle reste inférieure à la limite maximale autorisée : 0,1 mg de Pb/Kg d'huile [94].

- L'éthanol aqueux ne contient aucun des cinq métaux analysés.

- **Concernant les additifs**

- Les additifs utilisés contiennent les quatre métaux dosés, à savoir le Zn, le Pb, le Ca 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 Mg, quant à lui, a été détecté dans le stabilisant thermique HTE, dans l'acide stéarique et dans le complexe Ca, Zn.

- **Concernant les plastifiants permanents**

- Les plastifiants permanents ABS, EVA contiennent trois métaux analysés le Zn, le Ca et le Cd en faibles quantités.
- En revanche, le Pb et le Mg n'ont pas été détectés dans les deux plastifiants permanents.

#### **IV.6.2. Détermination de la teneur en métaux des éprouvettes ayant subi les essais de migration**

Les tableaux IV.4, IV.5, IV.6 illustrent respectivement la variation de la concentration résiduelle des métaux lourds des éprouvettes des trois formulations (F40DOP, F10EVA et F10ABS) après contact avec les deux milieux simulateurs utilisés.

**Tableau IV.4 :** Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F40DOP.

Teneurs (mg/g)	Huile d'olive brute					Ethanol aqueux à 15%.				
	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
<b>Témoin 0jour</b>	0,300	0,247	19,128	0,178	25,530	0,300	0,247	19,128	0,178	25,530
<b>3<sup>ème</sup> jour</b>	0,204	0,193	16,974	0,102	23,741	0,236	0,159	18,028	0,142	25,390
<b>7<sup>ème</sup> jour</b>	0,144	0,101	14,610	0,092	21,068	0,206	0,041	17,112	0,118	24,943
<b>12<sup>ème</sup> jour</b>	0,138	0,062	14,138	0,092	20,121	0,174	<0,001	16,144	0,122	22,792

**Tableau IV.5:** Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F10EVA.

Teneurs (mg/g)	Huile d'olive brute					Ethanol aqueux à 15%.				
	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
<b>Témoin 0jour</b>	0,318	0,297	27,020	0,104	26,128	0,318	0,318	0,297	27,02	0,104
<b>3<sup>ème</sup> jour</b>	0,276	0,130	25,700	0,070	24,220	0,276	0,316	0,041	26,42	0,103
<b>7<sup>ème</sup> jour</b>	0,236	0,129	25,080	0,070	24,532	0,236	0,196	0,013	26,34	0,086
<b>12<sup>ème</sup> jour</b>	0,160	0,124	23,640	0,068	23,443	0,160	0,194	<0,001	25,58	0,08

**Tableau IV.6 :** Teneur en métaux lourds dans le cas de la formulation F10ABS.

Teneurs (mg/g)	Huile d'olive brute					Ethanol aqueux à 15%.				
	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Cd]	[Mg]
<b>Témoin 0jour</b>	0,356	0,146	22,16	0,09	25,620	0,356	0,146	22,16	0,09	25,620
<b>3<sup>ème</sup> jour</b>	0,346	0,129	19,154	0,09	25,120	0,314	0,013	21,66	0,086	23,992
<b>7<sup>ème</sup> jour</b>	0,238	0,126	18,334	0,08	24,300	0,252	0,010	20,72	0,078	24,923
<b>12<sup>ème</sup> jour</b>	0,205	0,012	18,630	0,062	23,591	0,246	<0,001	20,68	0,072	24,555

L'ensemble des résultats des tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 montre une diminution de la teneur en métaux en fonction du temps de contact. Ce qui indique qu'une migration de certains additifs contenant ces métaux a eu lieu des éprouvettes en PVC vers les deux milieux simulateurs.

La présence de ces métaux, même à l'état de traces, peut avoir d'importantes conséquences sur la stabilité des produits (aliments) en accélérant l'auto-oxydation (métaux pro-oxydants tels que le zinc), mais aussi de graves conséquences sur la santé du fait de leur toxicité en particulier dans le cas du plomb et du cadmium [61].

D'une manière générale, ces tableaux permettent d'aboutir aux observations suivantes :

- Les teneurs résiduelles en Zn, Pb, Ca, Cd et Mg dans les éprouvettes prélevées au cours des essais de migration sont inférieures à celles contenues dans les pastilles témoins n'ayant pas subi d'essais de migration et ceci pour les trois formulations. On observe aussi une diminution de ces teneurs dans les éprouvettes prélevées lors des essais en fonction du temps de contact, ce qui indique qu'il y a eu migration de certains additifs contenant ces métaux lourds vers les milieux simulateurs.
- La diminution des teneurs en métaux lourds dans le cas de la formulation F40DOP est plus importante que dans le cas de la formulation F10EVA, qui à son tour est supérieure à celle observée dans le cas de la formulation F10ABS et ce dans les deux milieux simulateurs.

L'incorporation des plastifiants permanents augmente les interactions entre les chaînes de polymères et diminue par conséquent le volume libre. Ce processus étant défavorable à la diffusion, il conduit à une diminution de la migration globale des additifs.

- On remarque aussi d'une manière assez globale que les teneurs résiduelles en métaux dans les éprouvettes prélevées dans l'HOB diminuent d'une manière plus importante que dans le milieu simulateur aqueux, ce qui confirme que la migration est plus importante dans le cas du milieu simulateur gras HOB.

Néanmoins, on remarque, dans le cas du plomb que la diminution des teneurs en métaux est plus importante dans l'éthanol. Il est à noter que l'huile d'olive brute utilisée contenait une certaine quantité de plomb initiale, ce qui laisse supposer une absorption du plomb par l'éprouvette en PVC.

- Les résultats de la SAA viennent conforter ceux obtenus lors de l'évaluation de la variation de masse et de l'évolution de l'indice de peroxyde, et confirmer l'efficacité de l'incorporation des plastifiants permanents ABS et EVA pour réduire le phénomène de migration.

### ***B. Cas de l'isooctane et de l'acide acétique***

A noter que les analyses n'ont pas été faites dans les mêmes conditions (métaux analysés et appareillage utilisé) que l'huile d'olive et l'éthanol aqueux.

#### ***IV.6.3. Détermination de la teneur en métaux des additifs et des milieux simulateurs utilisés***

La spectrométrie d'absorption atomique est appliquée pour déterminer la teneur en métaux (Zn, Ca, Pb, Fe) des différents additifs entrant dans les trois formulations utilisées pour cette étude ainsi que dans l'acide acétique à 3% et l'isooctane. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7** : Teneurs en métaux des milieux simulateurs et des additifs utilisés.

Teneurs (mg/g)	[Zn]	[Ca]	[Pb]	[Fe]
<b>Acide acétique 3%</b>	0,047	0,019	<0,001	0,009
<b>Isooctane</b>	0,033	<0,001	<0,001	0,008
<b>Huile de tournesol époxydée (HTE)</b>	0,031	0,009	<0,001	0,009
<b>Complexe Ca, Zn</b>	0,703	1,254	<0,001	0,012
<b>Di-octyl-phthalate (DOP)</b>	0,034	0,169	0,0381	0,014
<b>Ethylène-acétate de vinyle (EVA)</b>	0,039	0,068	<0,001	0,014
<b>Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)</b>	0,033	0,073	<0,001	0,013
<b>Résine de PVC</b>	0,032	0,052	<0,001	0,007

Les résultats résumés dans ce tableau montrent que les milieux simulateurs utilisés ne contiennent pas de plomb.

Dans le cas de l'acide acétique 3%, on remarque la présence des trois autres métaux analysés en faibles concentrations.

L'isooctane quant à lui, n'en contient que deux, à savoir, le Zn et le Fe.

Les additifs utilisés ainsi que les plastifiants permanents ne contiennent pas de plomb sauf dans le cas du DOP et de l'acide stéarique.

La présence du plomb dans ces deux additifs peut être due à leur processus de fabrication.

Les trois autres métaux sont présents dans les additifs et les plastifiants permanents à des concentrations plus ou moins différentes.

#### ***IV.6.4. Détermination de la teneur en métaux des pastilles lors des essais de migration***

Les teneurs en métaux des éprouvettes des trois formulations considérées, prélevées après contact avec l'acide acétique et l'isooctane lors des 0j (Témoin), 2<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> et 8<sup>ème</sup> et 11<sup>ème</sup> jours ont été déterminées.

Les courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés sont représentées dans l'annexe **A9**.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux IV.8 à IV.10.

**Tableau IV.8** : Teneurs en métaux lourds dans le cas de la formulation F40DOP.

Teneurs (mg/g)	Acide Acétique				Isooctane			
	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Fe]	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Fe]
<b>Témoins 0jour</b>	0,059	<0,001	0,272	0,020	0,059	<0,001	0,272	0,020
<b>2<sup>ème</sup> jour</b>	0,047	<0,001	0,211	0,017	0,041	<0,001	0,207	0,012
<b>4<sup>ème</sup> jour</b>	0,037	<0,001	0,176	0,013	0,036	<0,001	0,175	0,011
<b>8<sup>ème</sup> jour</b>	0,035	<0,001	0,136	0,013	0,035	<0,001	0,134	0,011
<b>11<sup>ème</sup> jour</b>	0,034	<0,001	0,085	<0,001	0,034	<0,001	0,082	<0,001

**Tableau IV.9** : Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F30EVA.

Teneurs (mg/g)	Acide Acétique				Isooctane			
	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Fe]	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Fe]
<b>Témoins 0jour</b>	0,039	<0,001	0,204	0,017	0,039	<0,001	0,204	0,017
<b>2<sup>ème</sup> jour</b>	0,038	<0,001	0,182	0,014	0,036	<0,001	0,175	0,013
<b>4<sup>ème</sup> jour</b>	0,037	<0,001	0,161	0,014	0,034	<0,001	0,151	0,011
<b>8<sup>ème</sup> jour</b>	0,037	<0,001	0,150	0,013	0,033	<0,001	0,116	0,010
<b>11<sup>ème</sup> jour</b>	0,037	<0,001	0,071	<0,001	0,032	<0,001	0,071	0,010

**Tableau IV.10:** Teneurs résiduelles en métaux lourds dans le cas de la formulation F30ABS.

Teneurs (mg/g)	Acide Acétique				Isooctane			
	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Fe]	[Zn]	[Pb]	[Ca]	[Fe]
<b>Témoins 0jour</b>	0,037	<0,001	0,191	0,025	0,037	<0,001	0,191	0,025
<b>2<sup>ème</sup> jour</b>	0,035	<0,001	0,149	0,022	0,034	<0,001	0,138	0,018
<b>4<sup>ème</sup> jour</b>	0,035	<0,001	0,130	0,018	0,033	<0,001	0,112	0,016
<b>8<sup>ème</sup> jour</b>	0,034	<0,001	0,128	0,016	0,033	<0,001	0,106	0,013
<b>11<sup>ème</sup> jour</b>	0,033	<0,001	0,119	0,011	0,031	<0,001	0,099	<0,001

D'après les résultats résumés dans les tableaux IV.9 et IV.10, il peut être noté une diminution des concentrations en métaux lourds en fonction du temps de contact, et ce, dans le cas des trois formulations considérées et pour les deux milieux simulateurs d'aliments utilisés.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait qu'il y a eu phénomène de migration de certains additifs contenant initialement ces métaux à partir des éprouvettes de PVC vers les milieux simulateurs.

D'une façon globale, nous pouvons faire en plus les remarques suivantes :

- ✓ Le plomb est inexistant dans toutes les éprouvettes de PVC des trois formulations considérées.
- ✓ Le fer est présent dans les éprouvettes de PVC ayant subi les essais de migration à de faibles teneurs par rapport au Zn et au Ca. Il est cependant absent dans le cas des éprouvettes du 11eme jour pour :
  - la formulation F40DOP (dans les deux milieux simulateurs)
  - la formulation F30EVA (dans le cas de l'acide acétique)
  - la formulation F30ABS (dans le cas de l'isooctane)
- ✓ Le Zn et le Ca sont présents dans toutes les éprouvettes de PVC ayant subi les essais de migration à des concentrations considérables.
- ✓ La diminution des teneurs en métaux lourds pour la formulation F40DOP est plus notable que dans le cas de la formulation F30EVA, qui est aussi supérieure à celle de la formulation F30ABS dans les deux milieux simulateurs.

En effet, l'addition des plastifiants permanents permet de diminuer la diffusion des additifs hors des éprouvettes de PVC en augmentant les interactions entre les chaînes du polymère. Ce qui a pour effet de diminuer le phénomène de migration.

- ✓ La diminution des teneurs en métaux dans l'isooctane est plus importante que dans l'acide acétique à 3%. Ceci confirme que la migration est plus importante dans le cas du liquide qui joue le rôle d'un simulateur gras.

Les résultats de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique confirment ceux de l'évaluation de la variation de masse et du taux d'humidité en mettant en évidence l'intérêt de substituer le plastifiant DOP par des plastifiants permanents qui contribuent à réduire le phénomène migratoire.

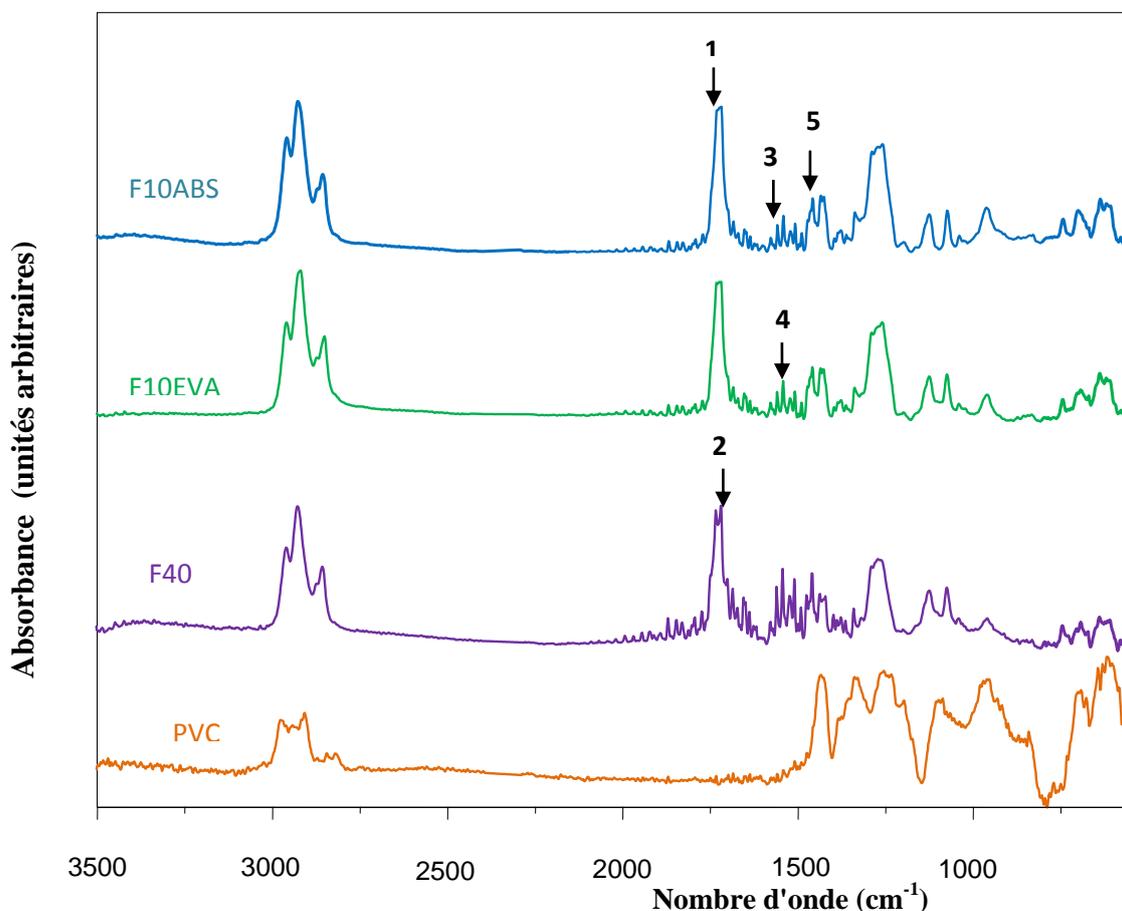
#### *IV.7. Analyse de la migration par spectroscopie Infrarouge*

##### *IV.7.1. Identification des additifs à partir des films de PVC*

La figure IV.10 représente la superposition des spectres infra rouges de la résine de PVC et des formulations étudiées.

En comparant le spectre du PVC seul avec ceux des trois formulations F40DOP, F10EVA et F10ABS, des bandes caractéristiques supplémentaires ont été identifiées.

Le tableau IV.11 récapitule les bandes dues aux additifs détectées dans les trois spectres des formulations F40, F10EVA et F10ABS et absentes dans celui du PVC seul.



**Figure IV.10:** Spectres infrarouges de la résine PVC et des formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS.

**Tableau IV.11** : Bandes caractéristiques dues aux additifs [89].

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

#### **IV.7.2. Etude de la migration à partir des pastilles ayant été en contact avec les milieux simulateurs liquides**

Selon les phénomènes d'interaction ayant lieu, on aura une modification de l'intensité des bandes caractéristiques. Une augmentation dans l'intensité correspondrait à une absorption du liquide par les éprouvettes de PVC. Et inversement une diminution d'intensité correspondrait à une migration d'un ou plusieurs constituants.

La comparaison des spectres infrarouges permet une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration en identifiant les différentes bandes caractéristiques correspondantes aux additifs ainsi que leurs intensités.

Les figures IV.11 à IV.13 illustrent, la superposition des spectres infrarouges des pastilles des formulations F40DOP, F10EVA, F10ABS ayant été en contact avec l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 40°C pendant 12 jours, 9 jours, 6 jours et 3 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour). Les spectres des mêmes formulations ayant été en contact avec l'acide acétique et l'isooctane sont donnés en annexe **A12**.

Les rapports calculés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact et prélèvement des éprouvettes au bout de 0 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours sont :

**A 1731/A 1426** : Etude de la migration de l'HTE.

**A 1719/A 1426** : Etude de la migration du DOP.

**A 1557/A 1426** : Etude de la migration du complexe Ca, Zn.

---

**A 1541/A 1426** : Etude de la migration du complexe Ca, Zn.

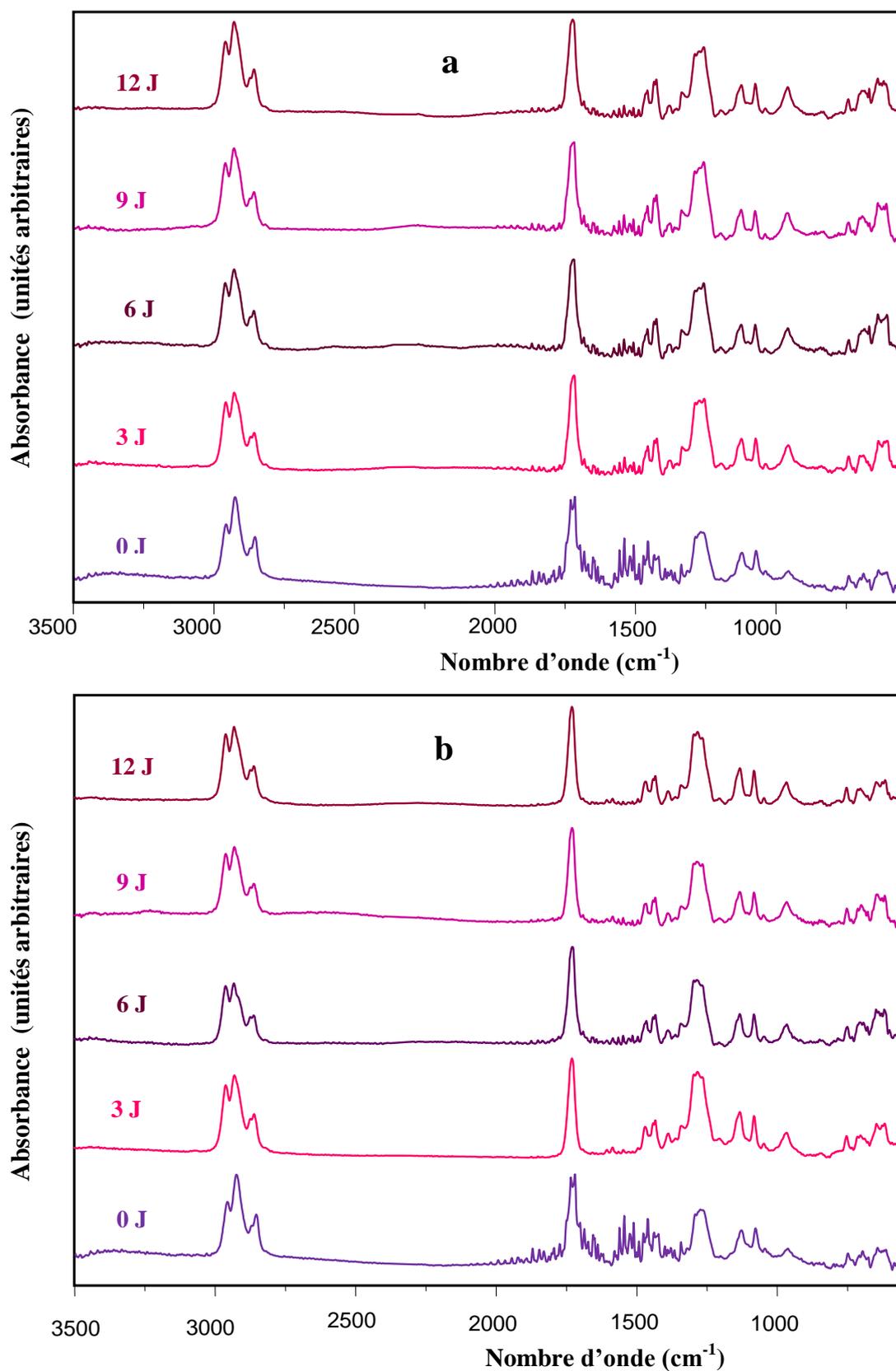
**A 1457/A 1426** : Etude de la migration de l'HTE, du complexe Ca, Zn, du DOP, acide stéarique.

L'étude des rapports d'absorbances A1731/A1426, A1719/1426, A1557/1426, A1541/A1426 renseigne sur la migration spécifique de HTE, DOP, Complexe Ca, Zn. Le rapport A1457/1426 quant à lui permet d'étudier la migration globale de tous les additifs.

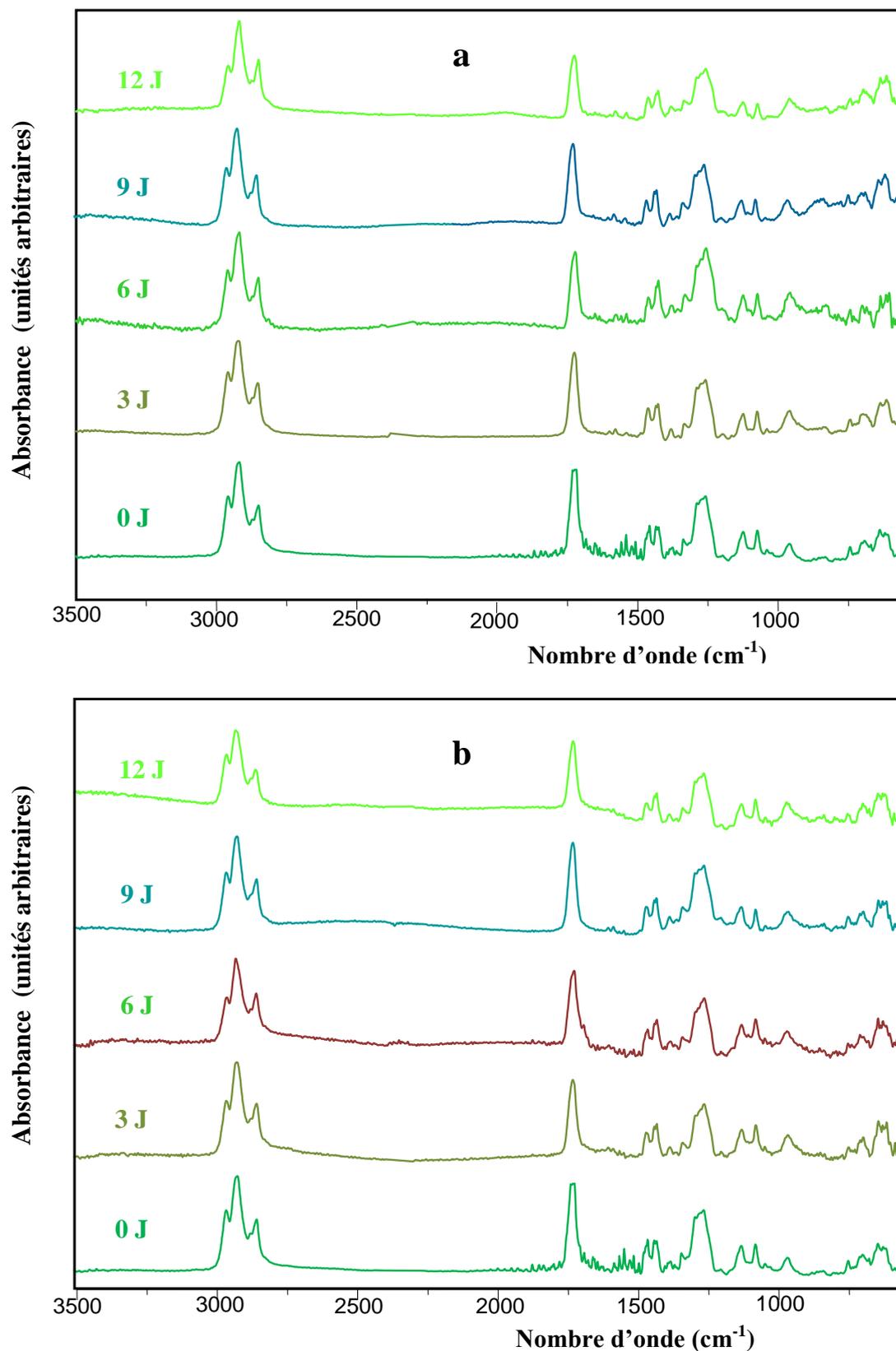
Les figures IV.14 à IV.18 illustrent, les variations des rapports d'absorbances en fonction du temps de contact (en jours) avec les quatre milieux simulateurs considérés lors des essais de migration réalisés à 40 °C pour les trois formulations étudiées.

En observant ces figures, on remarque que les rapports d'absorbances diminuent en fonction du temps et ce pour les trois formulations étudiées et pour les quatre milieux simulateurs. Ce qui indique qu'il y eu migration des additifs HTE, DOP, complexe Ca, Zn, acide stéarique.

Ces figures montrent aussi clairement que les rapports d'absorbances calculés dans le cas de la formulation F40DOP sont inférieurs à ceux des formulations F10EVA et F10ABS.



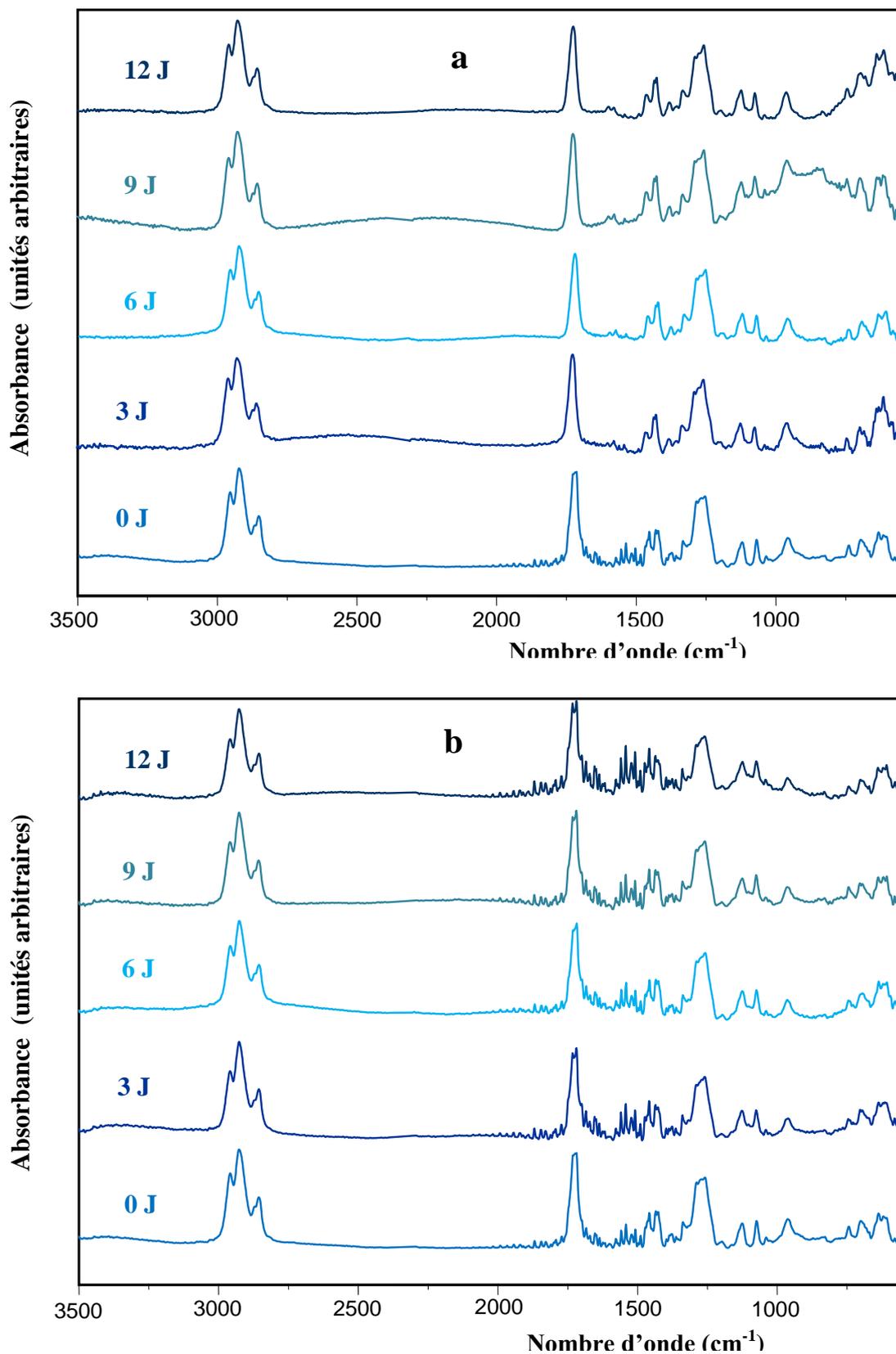
**Figure IV.11** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F40DOP ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j). **a-** Milieu simulateur : HOB. **b-** Milieu simulateur : Ethanol aqueux.



**Figure IV.12** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F10EVA ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

**a-** Milieu simulateur : HOB

**b-** Milieu simulateur : Ethanol aqueux



**Figure IV.13** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F10ABS ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

a- Milieu simulateur : HOB.

b- Milieu simulateur : Ethanol aqueux.

Le plastifiant DOP incorporé au polymère détruit partiellement les interactions entre les chaînes de PVC, responsables de la cohésion du matériau et contribue à changer les propriétés du PVC. La cohésion ainsi réduite et l'existence d'un gradient de concentration induisent une diffusion des additifs de la pastille en PVC (milieu concentré) vers le milieu simulateur.

A l'échelle moléculaire, le remplacement partiel du DOP par les plastifiants permanents augmente la cohésion entre les chaînes des deux polymères diminuant ainsi le volume libre, ce qui est défavorable à la diffusion et entraîne donc une diminution de la migration spécifique des additifs.

D'autre part, les rapports d'absorbances calculés sont plus élevés dans le cas de la formulation F10ABS que dans celui de la formulation F10EVA. L'addition de l'ABS qui est un terpolymère augmenterait d'avantage la cohésion au sein de la molécule de PVC que dans le cas de l'EVA qui est un copolymère, et donc la migration des additifs y serait moins importante.

Cependant, la compatibilité entre le PVC et les différents additifs joue aussi un rôle dans le phénomène de migration.

De ce fait, les deux plastifiants permanents EVA, ABS peuvent substituer partiellement ou totalement le plastifiant DOP, car ces derniers présentent une bonne compatibilité avec le PVC, ils permettent donc de conserver les propriétés du PVC tout en réduisant le phénomène de migration.

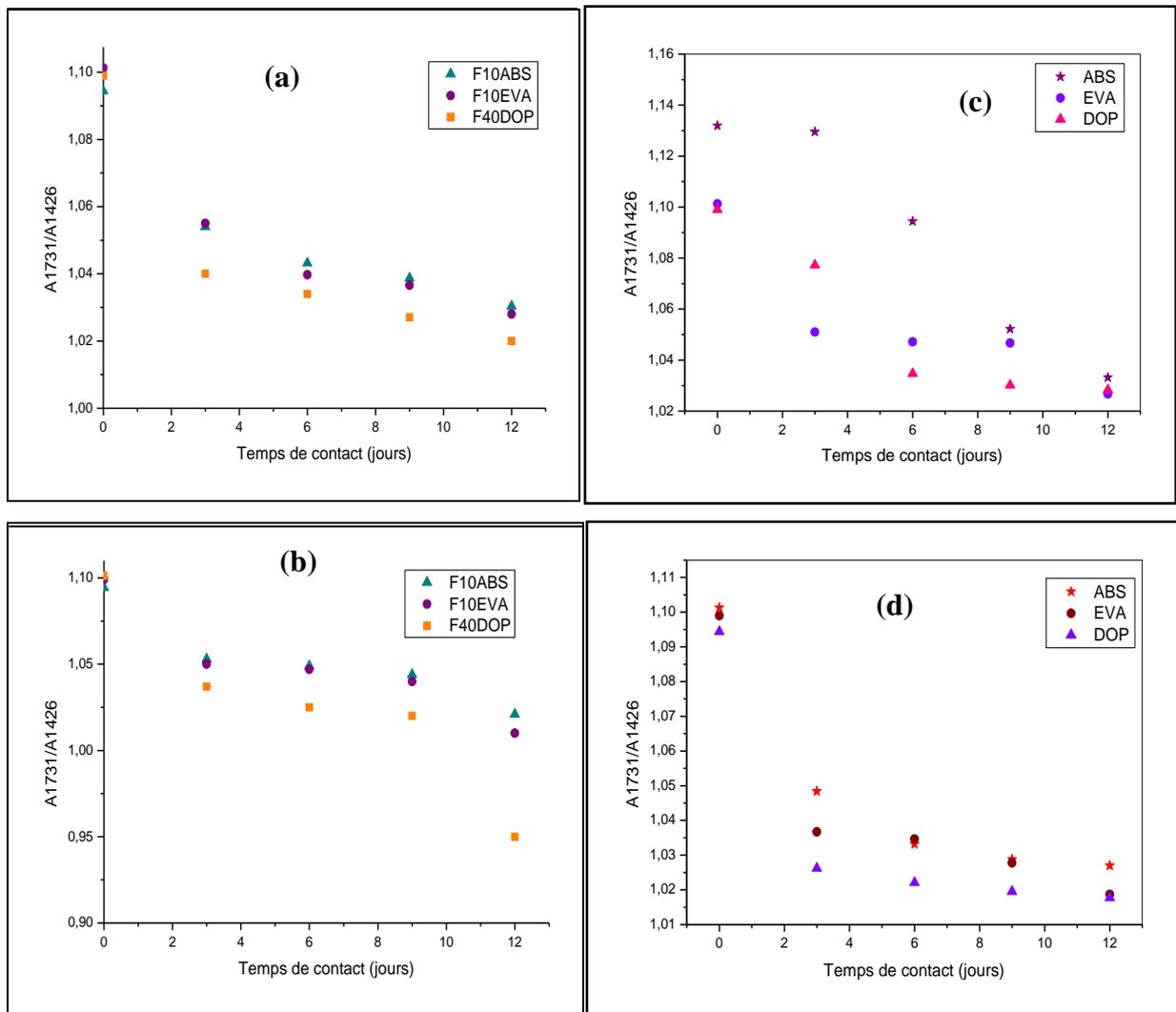
Par ailleurs, le copolymère EVA ajouté au PVC permet d'améliorer les propriétés thermiques du PVC. Le terpolymère ABS présente une bonne action plastifiante et une excellente résistance à l'exsudation et à l'extraction [61].

Globalement, on remarque que les rapports d'absorbances sont moins élevés dans le cas du milieu simulateur huile d'olive brute que dans l'éthanol aqueux, ce qui indique que la migration y est plus importante. Ceci s'explique par le fait que la plupart des additifs sont lipophiles, ils migrent mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux [1].

Il est aussi à noter que, d'une manière générale, les rapports d'absorbances calculés dans le cas du milieu simulateur acide sont plus importants que ceux calculés dans le cas de l'isooctane, ceci permet de déduire que la migration est plus importante dans le deuxième milieu liquide.

Il ressort de cette partie que le remplacement partiel du plastifiant ordinairement utilisé DOP, par les plastifiants permanents EVA et ABS permet de diminuer la migration du DOP et des autres additifs.

Tous ces résultats viennent confirmer les résultats obtenus lors de l'estimation de la migration par l'étude du taux de la variation de masse et par la SAA.



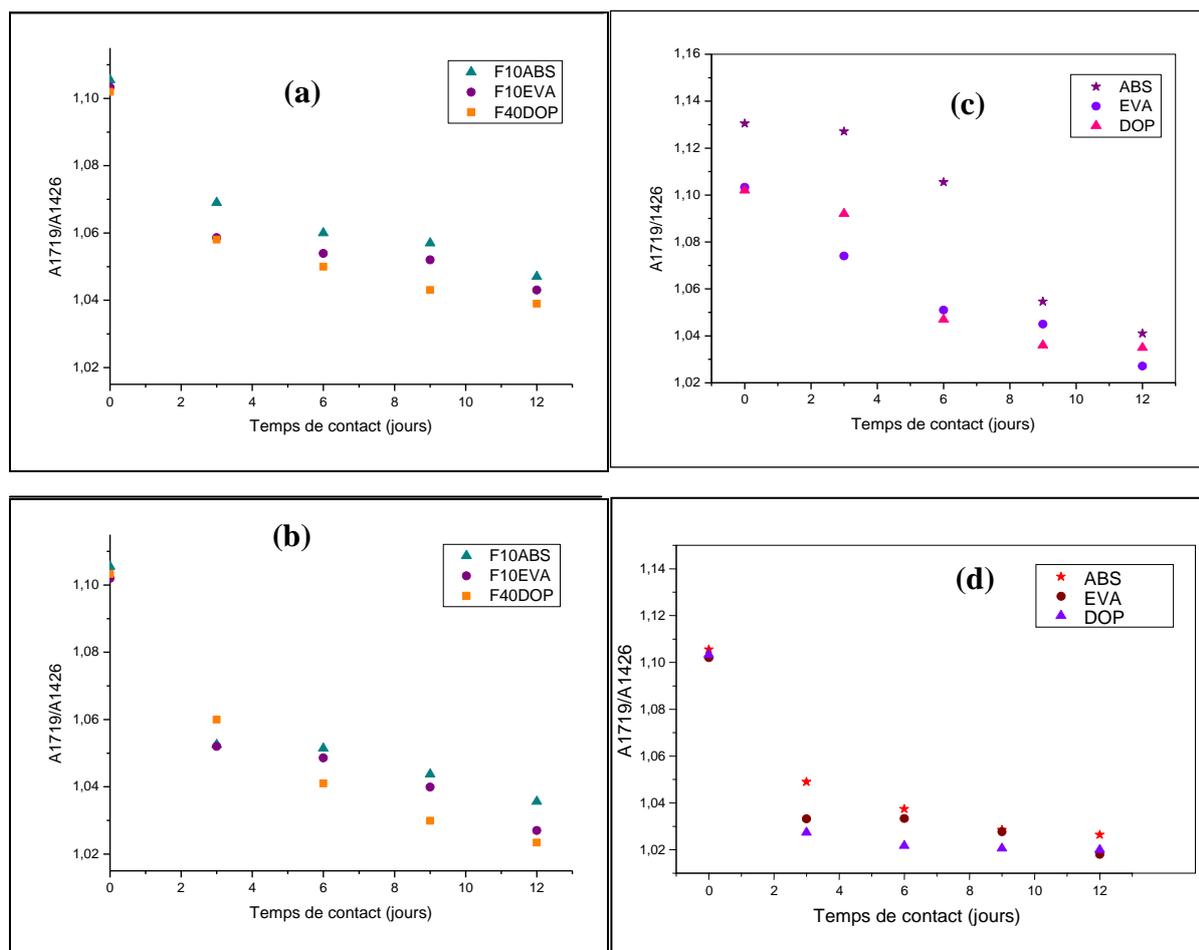
**Figure IV.14 :** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1731}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

**a-**Ethanol aqueux

**b-**Huile d'olive brute

**a-** Acide acétique

**b-** Isooctane



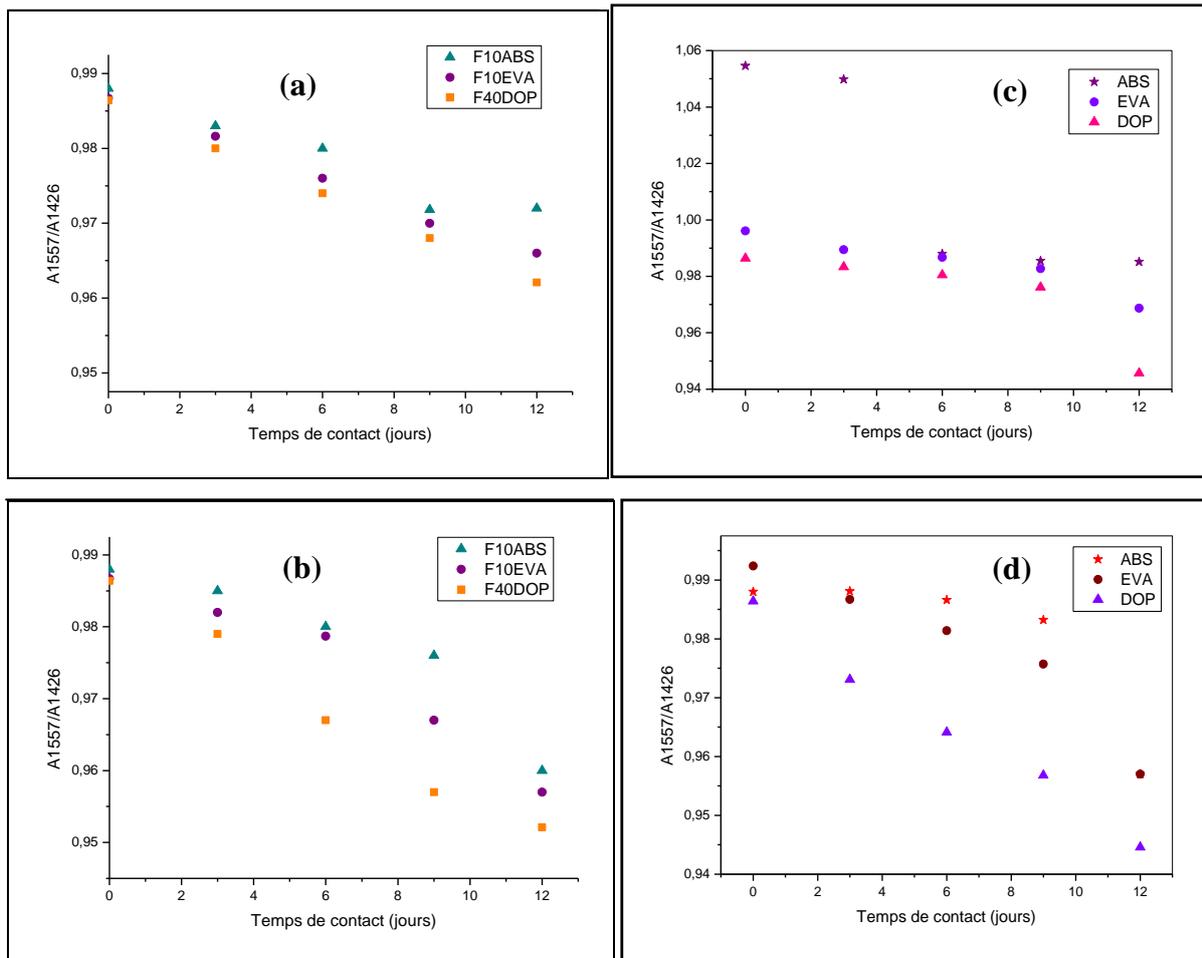
**Figure IV.15:** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1719}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

**a-**Ethanol aqueux

**b-**Huile d'olive brute

**c-** Acide acétique

**d-** Isooctane



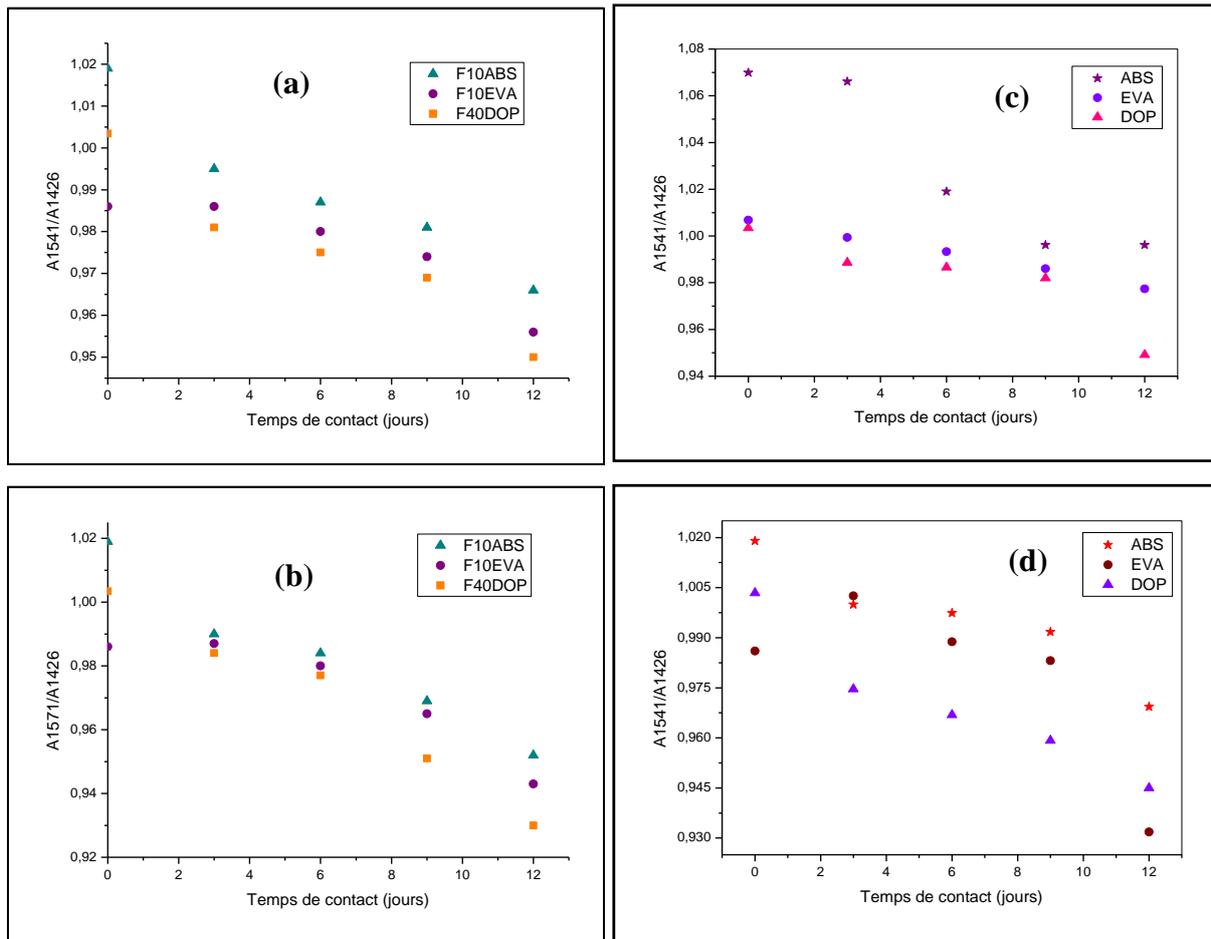
**Figure IV.16 :** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1557}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

**a-**Ethanol aqueux

**b-**Huile d'olive brute

**c-** Acide acétique

**d-**Isooctane



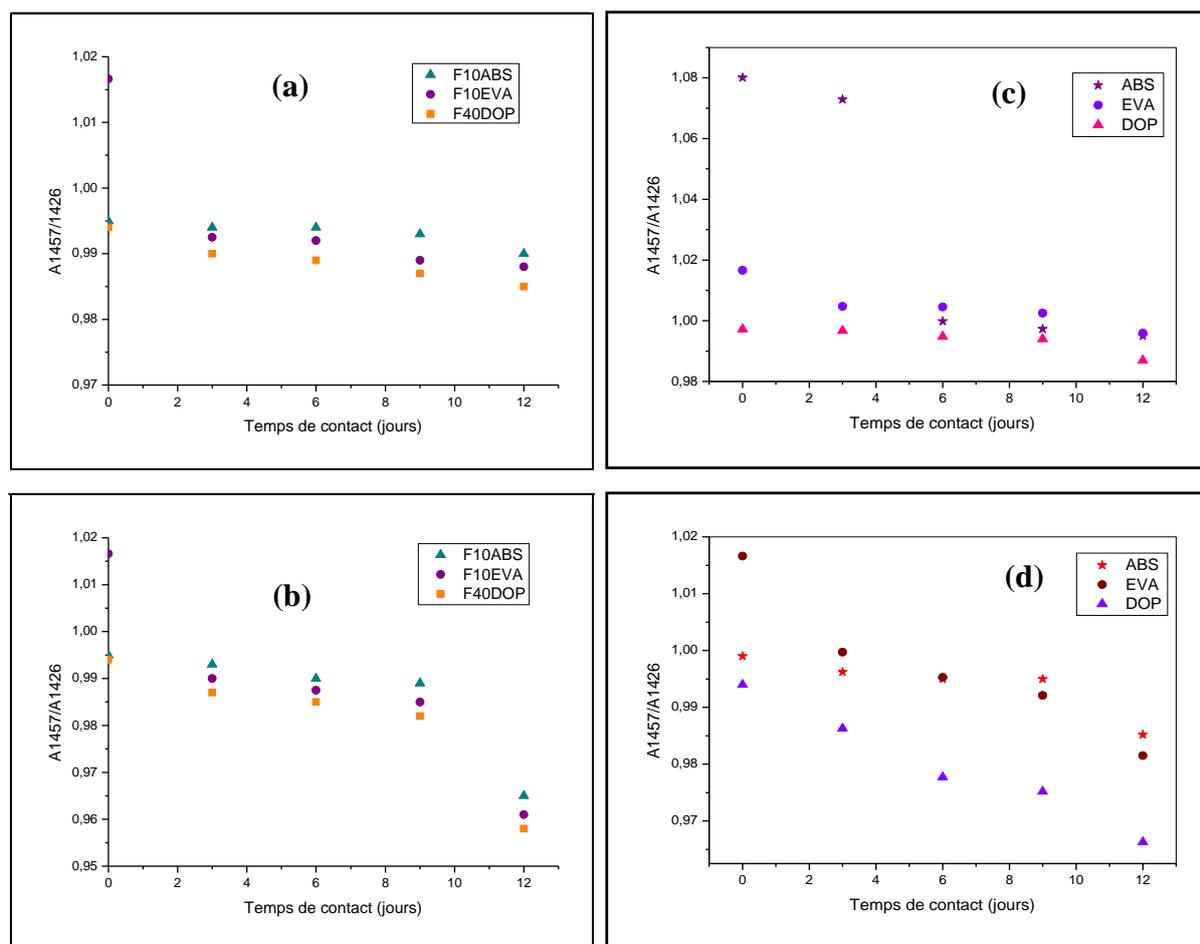
**Figure IV.17 :** Variation du rapport d'absorbances  $A_{1541}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

**a-**Ethanol aqueux

**b-**Huile d'olive brute

**c-** Acide acétique

**d-** Isooctane



**Figure IV.18:** Variation du rapport d'absorbance  $A_{1457}/A_{1426}$  en fonction du temps de contact.

**a-**Ethanol aqueux

**b-**Huile d'olive brute

**c-** Acide acétique

**d-** Isooctane

#### **IV.8. Application de la CG/SM à l'étude de la migration spécifique**

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

Nous avons d'abord cherché les conditions opératoires optimales pour l'analyse des additifs considérés (HTE et DOP) en nous basant sur la mesure des temps de rétention pour augmenter la sensibilité et la spécificité du système chromatographique choisi.

La technique de l'étalon interne a été utilisée dans le cas de l'analyse du DOP et de l'HTE. Enfin, le solvant d'extraction utilisé est le chloroforme.

### *IV.8.1. Analyse de l'HTE*

L'HTE est un stabilisant particulièrement complexe puisqu'il est obtenu à partir de l'époxydation de l'huile de tournesol brute, qui est elle-même un mélange de triglycéride de plusieurs acides gras. De plus, cette dernière étant un produit d'origine naturelle, sa composition varie suivant sa provenance voire d'un lot à un autre.

Ces triglycérides sont des triesters naturels d'acide gras du glycérol, tous les isomères de position étant possible.

Les structures des principaux esters de l'huile de tournesol déterminées par CG/SM, sont les suivantes [86, 92, 95, 96]:

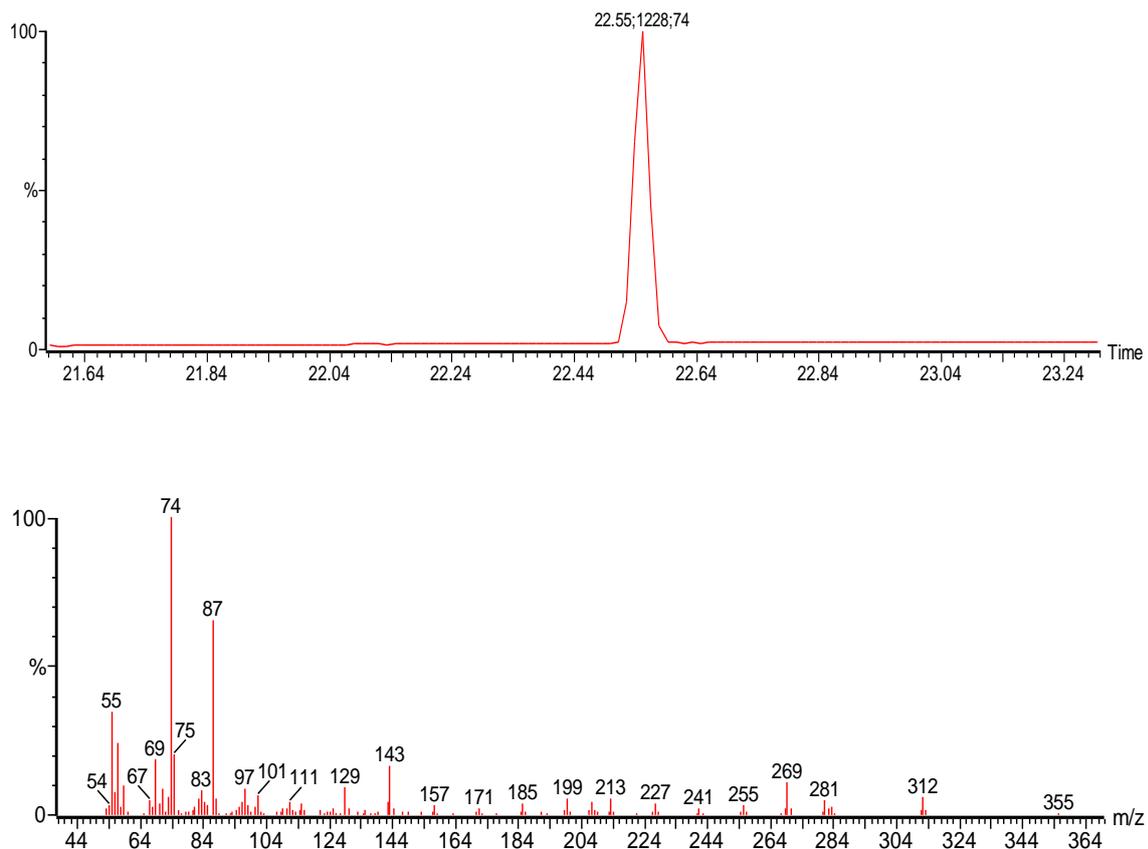
- Acide palmitique (P), C<sub>16</sub> saturé : CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub> COOH
- Acide oléique (O), C<sub>18</sub> double liaison : CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> CH =CH (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> COOH
- Acide linoléique (L), C<sub>18</sub> deux double liaison :  
CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> CH =CH (CH<sub>2</sub>) CH =CH (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> COOH

L'identification de chaque acide gras a nécessité l'utilisation d'étalons propres à chacun d'entre eux.

La figure IV.19 représente le chromatogramme et la fragmentation de l'étalon interne de l'HTE qui est le méthylnonadecanoate dont la concentration initiale est de 2,4 ppm.

La quantification de l'HTE a été exécutée par la CG/ SM (mode Impact Electronique : IE), en utilisant m/z = 74 qui correspond au pic standard de l'HTE [95, 97] et m/z = 171 qui caractérise le pic des esters méthyliques de l'HTE en C18:2 [86, 92].

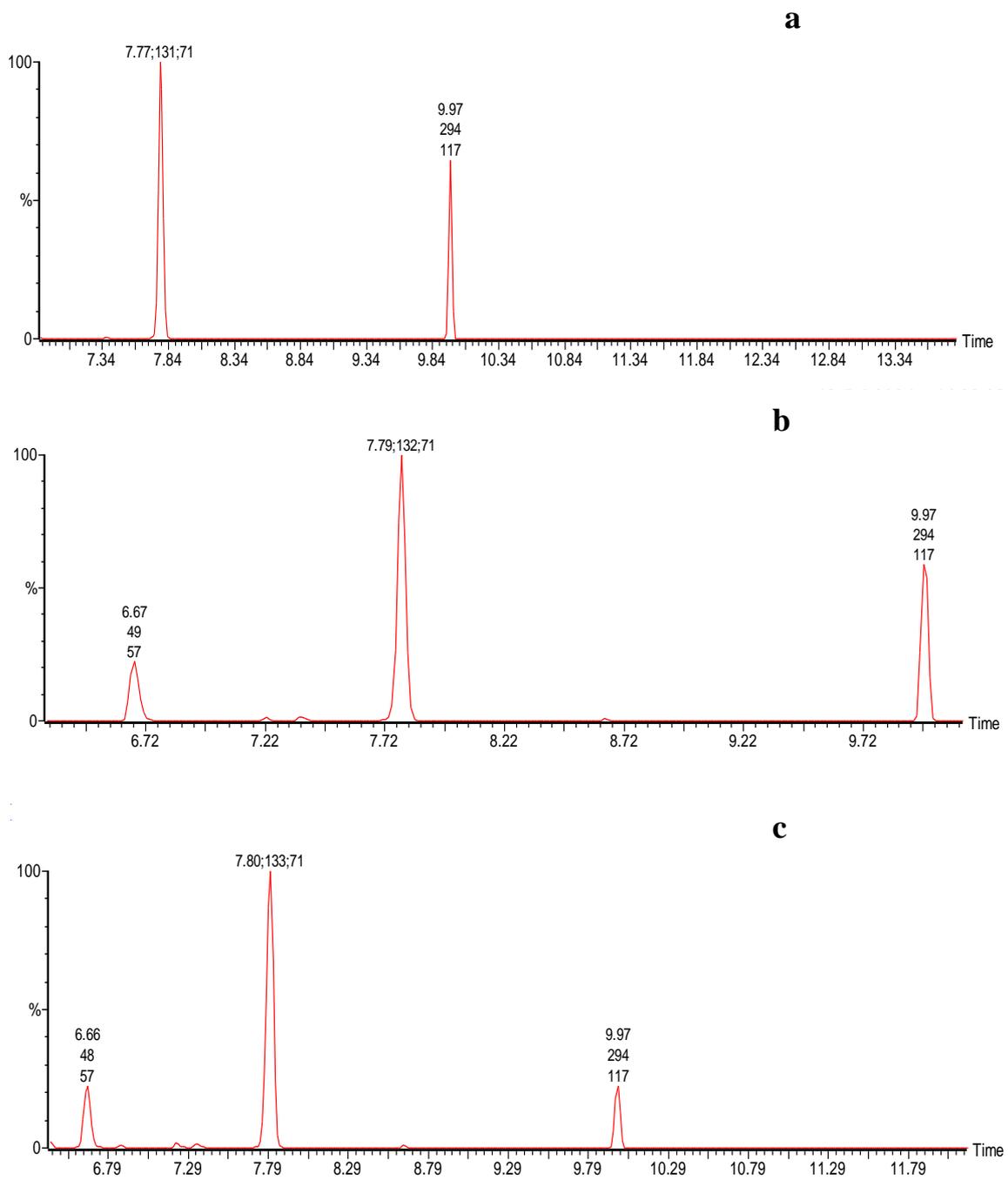
L'analyse a été effectuée sur les échantillons témoins des trois formulations étudiées ainsi que sur les échantillons ayant subi les essais de migration pendant 12 jours. L'HTE a été trouvée dans les trois formulations.



**Figure IV.19 :** -a- Chromatogramme du l'étalon interne de l'HTE

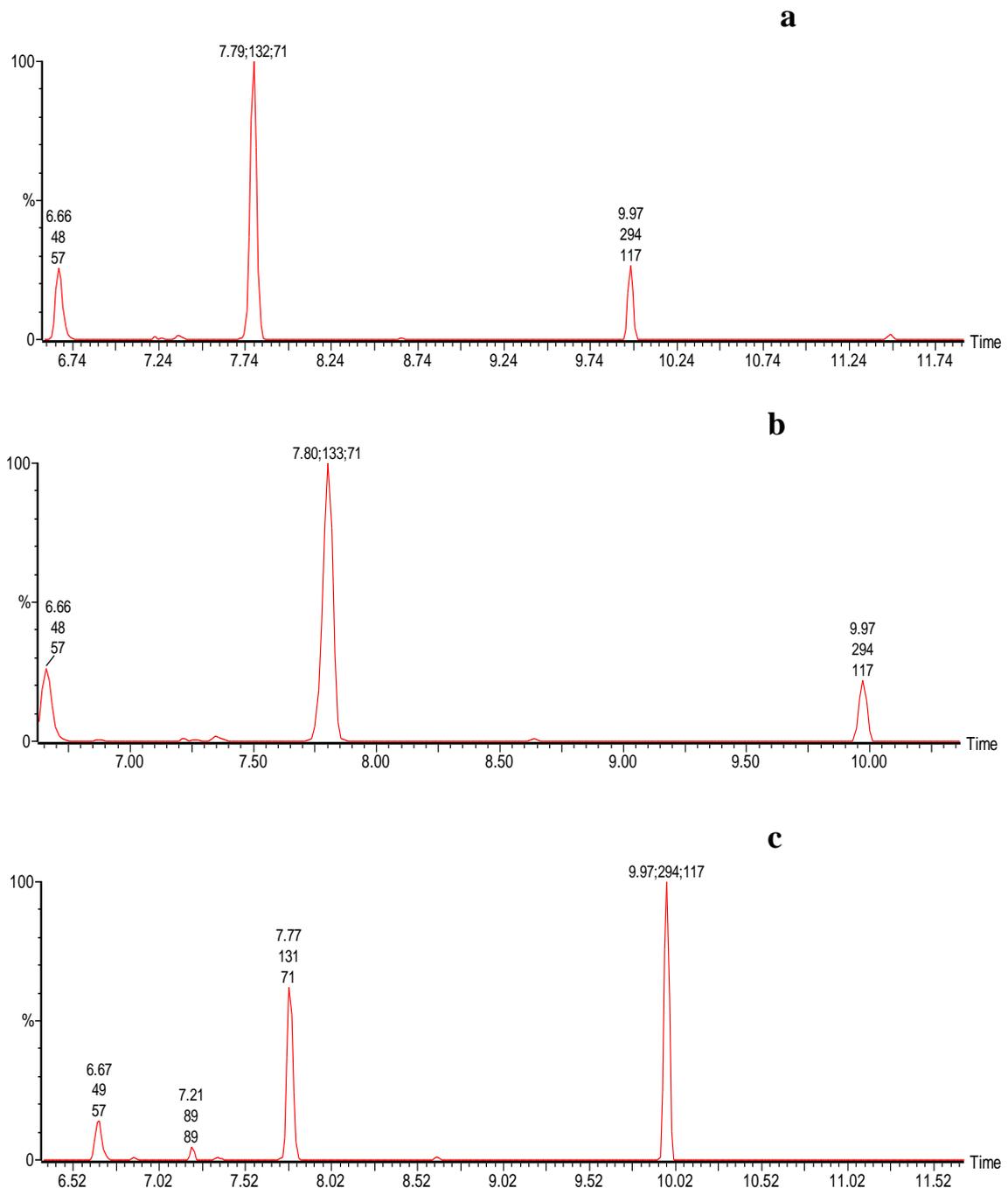
-b- Fragmentation du pic standard de l'étalon interne de l'HTE.

Les figures IV.20 à IV.22 représentent les chromatogrammes des différents échantillons analysés. Pour chaque chromatogramme, on détermine la concentration de l'HTE en établissant une courbe d'étalonnage (surface d'un pic en fonction des différentes concentrations) (Annexe A11). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.12.



**Figure IV.20 :** Chromatogramme de l'éprouvette de F40DOP :

- a- témoin.
- b- mise en contact avec l'éthanol aqueux pendant 12 jours .
- c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

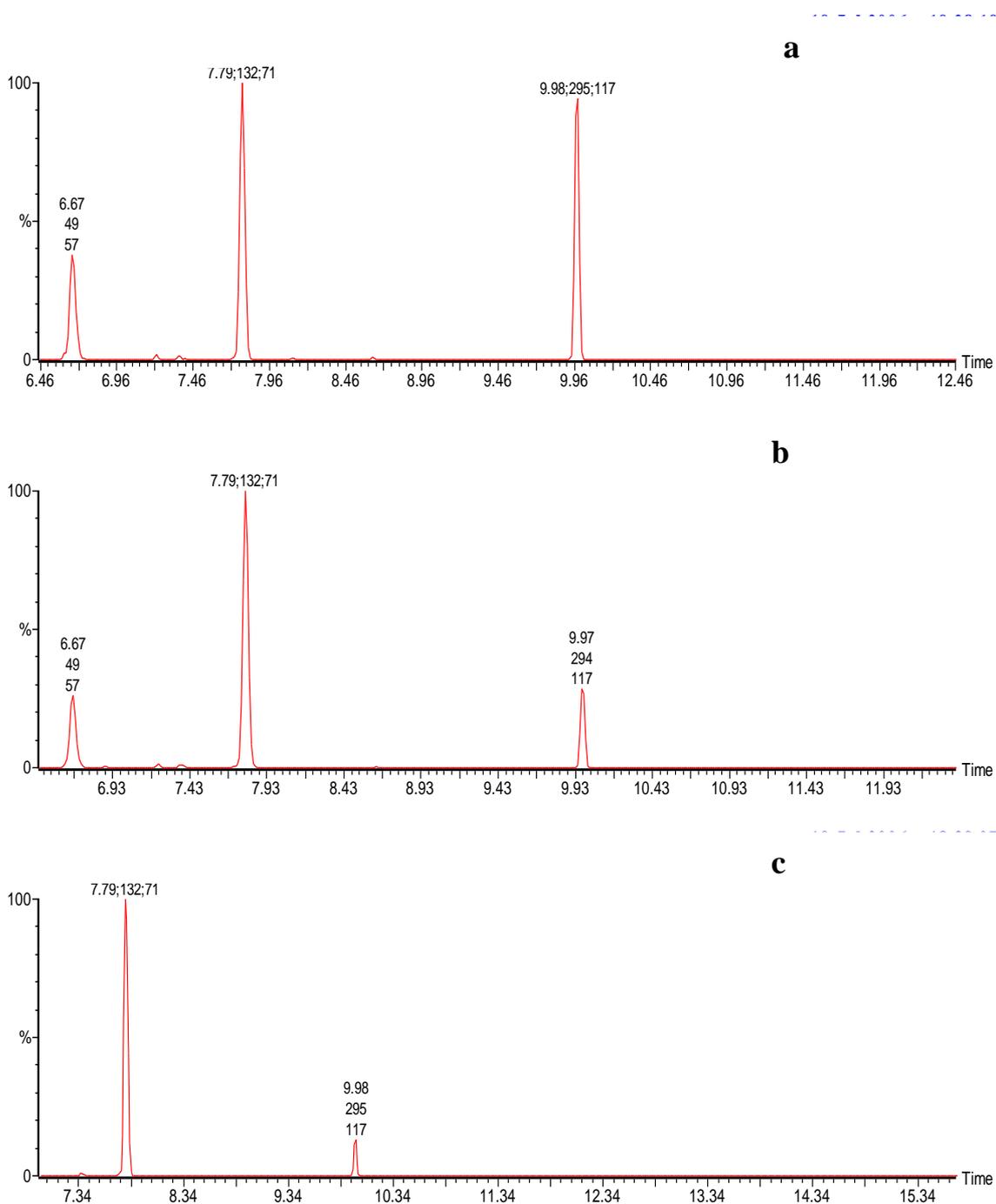


**Figure IV.21** : Chromatogramme de l'éprouvette de F40EVA :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol aqueux pendant 12 jours .

-c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.



**Figure IV.22 :** Chromatogramme de l'éprouvette de F40ABS :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol aqueux pendant 12 jours .

-c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

**Tableau IV.12** : Quantité de l'HTE migrée

<i>Formulations</i>	<i>F40DOP</i>		<i>F10EVA</i>		<i>F10ABS</i>	
	<b>C18 :1</b>	<b>C18 :2</b>	<b>C18 :1</b>	<b>C18 :2</b>	<b>C18 :1</b>	<b>C18 :1</b>
Témoins 0 jours	0,756	0,124	0,150	0,126	0,200	0,166
Ethanol aqueux 15% 12 <sup>ème</sup> jour	0,238	0,037	0,126	0,037	0,079	0,040
Huile d'olive brute 12 <sup>ème</sup> jour	0,052	0,050	0,040	0,033	0,039	0,019

D'après ce tableau, il ressort que :

- La quantité de l'HTE migrée dans le cas de la formulation F40DOP est plus importante que celles des autres formulations (F10EVA et F10DOP) et cela peut s'expliquer par la présence de l'EVA et de l'ABS contenus dans les éprouvettes de PVC des formulations F10EVA et F10ABS qui ralentissent la migration de l'HTE.
- L'incorporation des plastifiants permanents a diminué la migration de l'HTE.

#### **IV.8.2. Analyse du DOP**

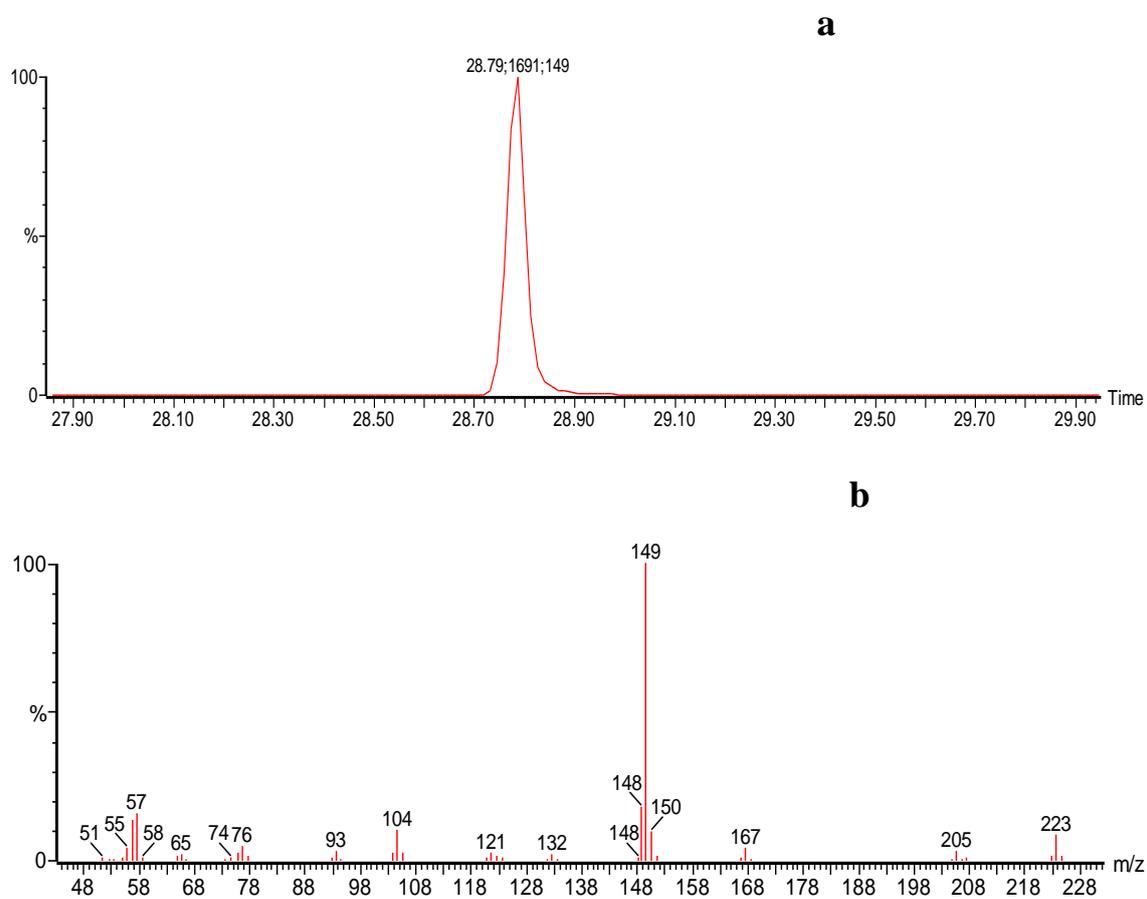
Afin d'évaluer la quantité de plastifiant (DOP) dans les éprouvettes de PVC témoins et celles ayant subi les essais de migration à 40°C avec pendant 11 jours, une technique d'étalonnage interne a été utilisée.

A noter qu'une courbe d'étalonnage a été préalablement établie (Annexe **A11**).

La figure IV.23 représente le chromatogramme et la fragmentation du pic standard ( $m/z = 149$ ) de l'étalon interne du DOP qui est le dibutyl de phtalate (DBP) dont la concentration initiale est de 2,4 ppm.

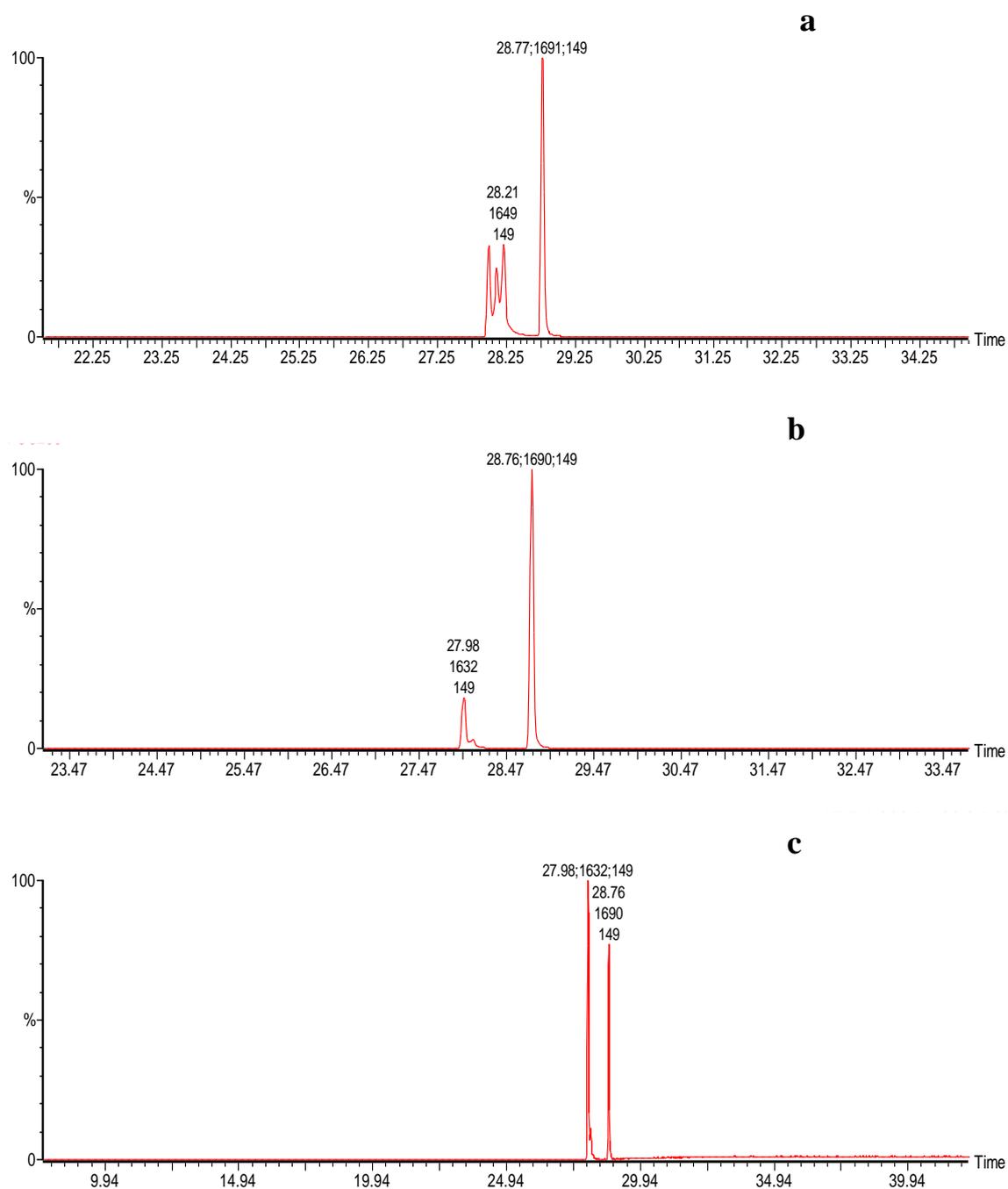
La technique de l'étalonnage interne est basée sur l'introduction initiale d'un mélange de l'étalon interne (DBP) et du DOP avec différentes concentrations.

Les figures IV.24 à IV.26 représentent les chromatogrammes des différents échantillons analysés dans l'huile d'olive brute.



**Figure IV.23 :** -a- Chromatogramme du l'étalon interne de DOP.

-b- Fragmentation du pic standard du l'étalon interne de DBP.



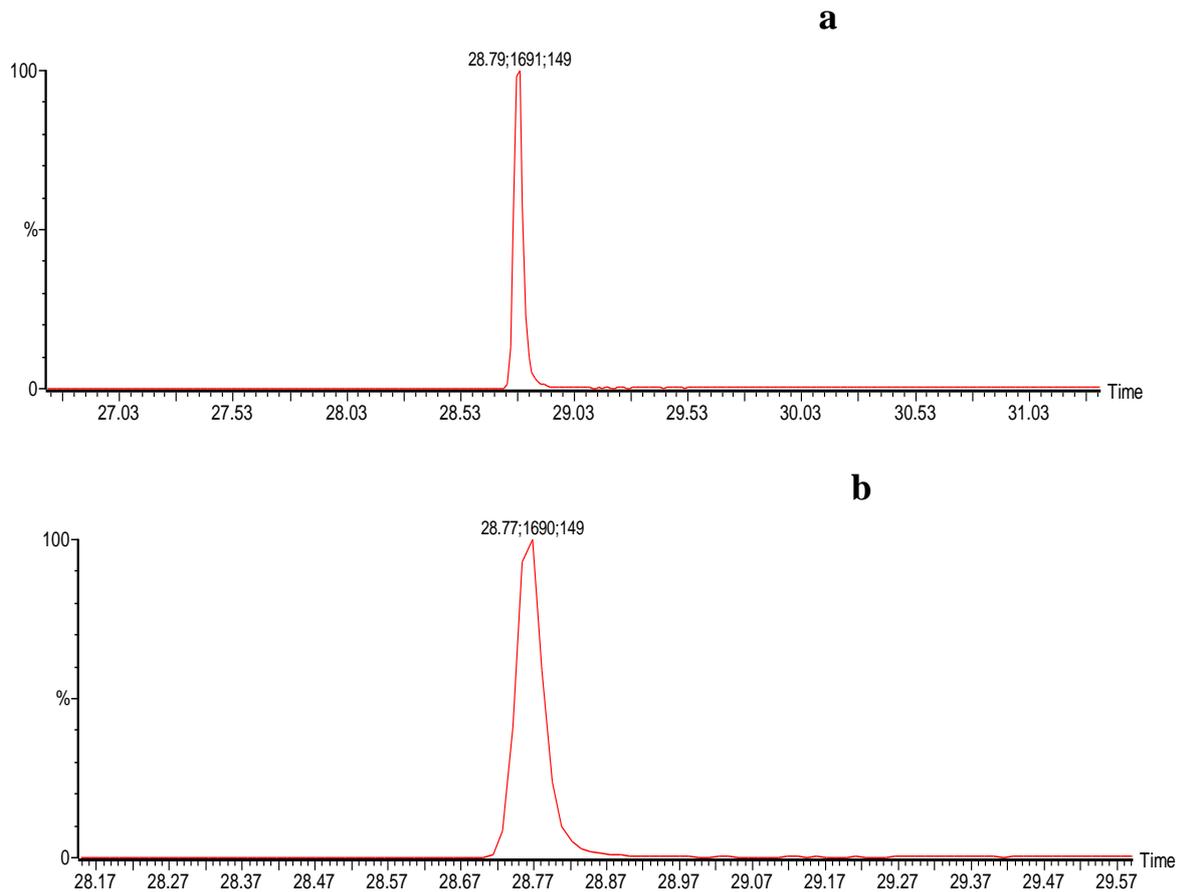
**Figure IV.24 :** Chromatogramme de l'éprouvette de F40DOP :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'éthanol aqueux pendant 12 jours .

-c- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.

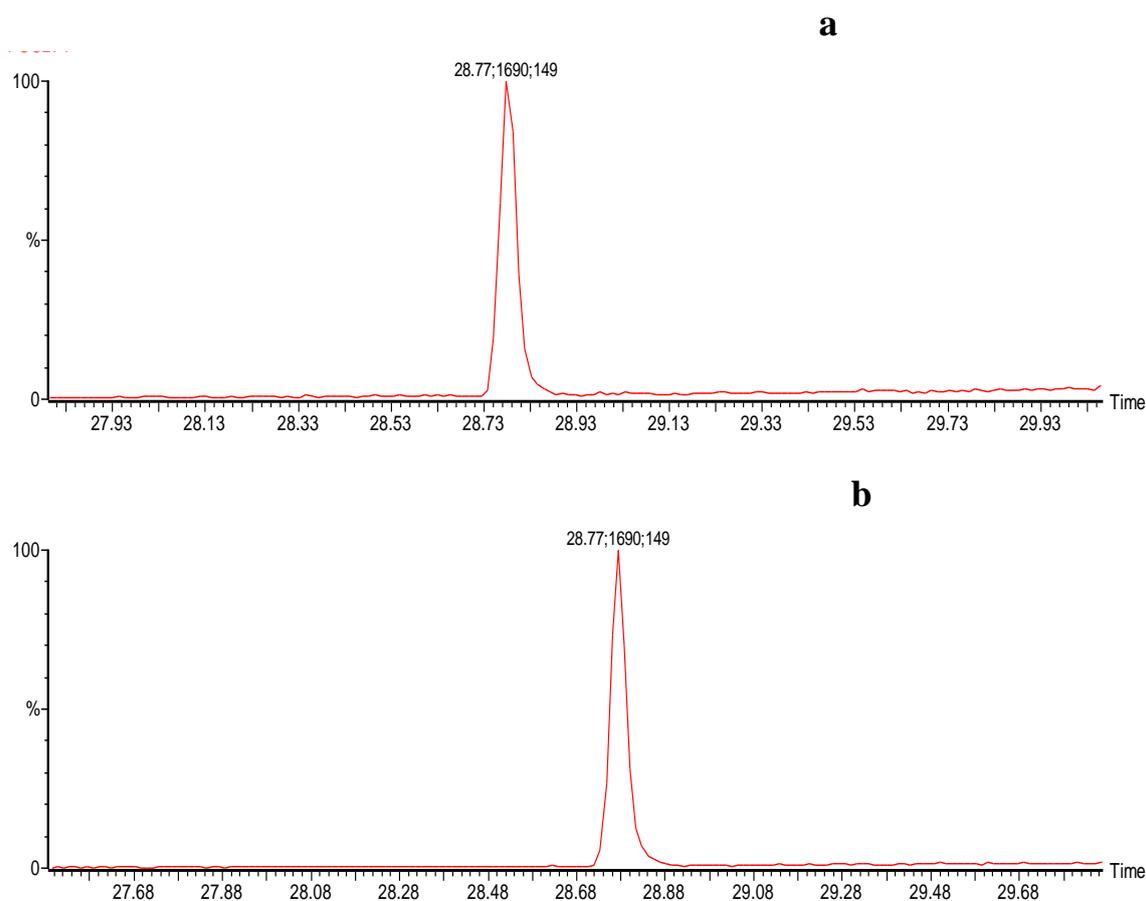
En comparant les chromatogrammes de la figure IV.25, on constate que les aires (surfaces) des pics standards du DOP dosé dans l'huile d'olive sont plus importantes que celles dans l'éthanol aqueux, ce qui signifie que les concentrations de ce dernier sont plus importantes dans le cas de milieu simulateur gras.



**Figure IV.25 :** Chromatogramme de l'éprouvette de F40EVA :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours.



**Figure IV.26 :** Chromatogramme de l'éprouvette de F40ABS :

-a- témoin.

-b- mise en contact avec l'huile d'olive brute pendant 12 jours .

Le dosage du DOP dans l'huile d'olive brute des trois formulations étudiées 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  $t_r = 28,77$  min) et sur l'axe des X les différentes concentrations du DOP (annexe **A11**).

Les résultats obtenus reproduits sur les figures IV.24 et IV.26 établissent clairement l'influence du plastifiant permanent sur le processus migratoire, ainsi la masse du plastifiant cédée au solvant et la quantité du liquide entrant sont d'autant plus importantes que le taux de plastification est élevé.

Les valeurs des concentrations du DOP sont données dans le tableau IV.13.

**Tableau IV.13:** Quantité du DOP migrée dans l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux.

<i>Formulations</i>	<i>F40DOP</i>		<i>F10EVA</i>		<i>F10ABS</i>	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Témoins 0 jours	2,230	34,100	0,550	8,460	0,163	2,510
Ethanol aqueux	1,240	18,960	-----	-----	-----	-----
HOB	0,830	12,690	0,200	3,080	0,076	1,670

D'après ce tableau, il ressort que :

- La quantité du DOP migrée dans le cas des éprouvettes ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux, ce qui signifie que la nature du milieu simulateur joue un rôle très important quant au transfert du DOP, vu que chaque simulateur a un comportement différent par ses propriétés physico-chimiques (degré d'affinité présenté vis-à-vis du DOP).
- La quantité de l'HTE migrée dans le cas de la formulation F40ABS est plus importante que celles des autres formulations (F10EVA et F40DOP).
- L'utilisation des plastifiants permanents a diminué la migration du DOP.

#### **IV.9. Conclusion**

Le suivi de l'évolution de l'indice de peroxyde dans le milieu simulateur gras a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les pastilles de PVC et l'huile d'olive brute.

En effet, l'augmentation progressive des indices de peroxyde des échantillons d'huile d'olive brute mis en contact avec les pastilles des trois formulations étudiées donne une preuve indirecte sur la migration de l'huile de tournesol époxydée.

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre que le phénomène de migration des additifs a bien eu lieu, et ce dans les quatre milieux simulateurs, et pour les trois formulations étudiées.

Les taux de variation de masse dans le cas de l'isooctane et de HOB sont plus importants que ceux des autres simulateurs (acide acétique et éthanol aqueux).

Ce phénomène dépend de la nature du milieu simulateur. En effet, dans le cas de l'huile d'olive brute et de l'isooctane, il y a migration des additifs vers le milieu simulateur, alors que, dans le cas de l'éthanol et l'acide acétique, c'est la pénétration du liquide dans les

pastilles de PVC qui l'emporte. Les interactions entre les pastilles de PVC et les milieux sont plus importantes dans le cas de l'huile d'olive brute pour les trois formulations considérées.

L'étude morphologique des éprouvettes de PVC a confirmé la diffusion des additifs vers les milieux simulateurs. La diffusion la plus importante a eu lieu dans le cas des éprouvettes plastifiées en DOP.

L'ensemble des résultats obtenus a montré que le phénomène de migration est plus important dans le cas de la formulation F40DOP que dans les formulations F10EVA, F10ABS où les plastifiants permanents ont été ajoutés.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires à appliquer pour l'analyse du DOP et de l'HTE.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, de l'HTE, du témoin et des éprouvettes ayant subi des essais de migration dans les quatre milieux simulateurs utilisés.
- La quantité de DOP migrée dans le cas des éprouvettes F40DOP ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux.
- La quantité de l'HTE migrée dans le cas de la formulation F40ABS est plus importante que celles des autres formulations (F10EVA et F40DOP)
- Enfin, la CG/SM n'a pu être appliquée à l'étude de la migration spécifique du DOP et de l'HTE pour des raisons techniques dans cas de l'isooctane et l'acide acétique.

Globalement, cette étude a donc confirmé que le phénomène migratoire a eu lieu et que l'utilisation des plastifiants permanents a permis de réduire la migration des additifs contenus dans les éprouvettes de PVC.

## *Conclusion générale*

### *Conclusion générale*

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.

Dans ce contexte, le présent travail avait pour objectif de développer deux approches visant à réduire les interactions contenu-contenant:

- La première a porté sur une méthode basée sur le prétrempage dans l'heptane.
- La deuxième a porté sur le remplacement partiel du plastifiant DOP par des plastifiants permanents

Pour ce faire, les essais de migration ont porté sur trois formulations (F40DOP, F10AEVA, F10ABS), en contact avec quatre milieux simulateurs, à savoir, l'éthanol aqueux, l'acide acétique, l'isooctane et l'huile d'olive brute, sur une durée de 12 jours avec agitation, à une température de 40°C.

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

Le présent travail a montré que la méthodologie des plans d'expériences peut être utilisée avec succès pour l'optimisation d'un procédé de traitement visant à diminuer les interactions entre les éprouvettes de PVC et les milieux simulateurs d'aliments.

Le procédé de prétrempage testé est efficace en ce qui concerne la diminution de la contamination par les emballages en PVC. Ainsi, la diminution du taux de migration est favorisée par un temps de prétrempage moyen de l'ordre de 10 minutes, les transferts sont réduits lorsque la température de séchage est élevée (72 °C) et le temps de séchage de l'ordre de 6 minutes.

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 l'isooctane et l'huile d'olive brute.

Par ailleurs, c'est les formulations où les plastifiants permanents ont été ajoutés qui présentent des taux de variation de masse les plus faibles, ce qui montre l'efficacité de l'incorporation de ces plastifiants de nature polymérique. Toutefois, les migrations globales trouvées sont toutes inférieures à la limite réglementaire de 10 mg/dm<sup>2</sup>.

La constante augmentation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute a montré que la migration du stabilisant thermique HTE a eu lieu d'une manière plus importante dans la formulation plastifiée au DOP seul.

La microscopie électronique à balayage a permis de prouver l'existence d'interactions entre les éprouvettes de PVC et les milieux simulateurs suite à l'observation de zones de dépression et de l'augmentation de la rugosité des surfaces des échantillons. Ce phénomène est plus marqué dans le cas des échantillons ne contenant aucun plastifiant permanent.

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 la formulation où le terpolymère a été incorporé qui a 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 d'olive et la variation de masse des éprouvettes.

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. Les rapports d'absorbances les plus élevés ont été observés dans le cas des échantillons contenant les plastifiants permanents.

L'analyse par CG/SM, a permis :

- De choisir les conditions opératoires à appliquer pour l'analyse du DOP et de l'HTE.
- D'obtenir les chromatogrammes du DOP, de l'HTE, du témoin et des éprouvettes ayant subi des essais de migration dans les quatre milieux simulateurs utilisés.
- La quantité de DOP migrée dans le cas des éprouvettes F40DOP ayant subi des essais de migration dans l'huile d'olive est plus importante que celle déterminée dans l'éthanol aqueux.
- La quantité de l'HTE migrée dans le cas de la formulation F40ABS est plus importante que celles des autres formulations (F10EVA et F40DOP)

Globalement, la présente étude a permis de mettre en évidence l'existence d'interactions entre les échantillons des formulations considérées et les milieux simulateurs, mais aussi de montrer l'efficacité des deux approches étudiées. Par ailleurs, le remplacement partiel du plastifiant DOP par des plastifiants de nature polymérique a donné des résultats plus importants par rapport à la méthode du prétrempage.

La méthodologie des plans d'expériences peut être utilisée avec succès pour l'optimisation d'un procédé de prétrempage. Elle nous a permis, à partir d'une estimation globale de la migration, d'établir un protocole de base permettant de réduire la migration des additifs du PVC.

A partir de la, il serait intéressant de tester d'autres méthodes permettant de diminuer les phénomènes migratoires telle que la réticulation de surface (plasma argon).

## *Références Bibliographiques*

*Références bibliographiques*

- [1] : A-M.Riquet, « L'emballage alimentaire et sécurité du consommateur », INRA, Paris (1998).
- [2] : C.Bohatier, V.vernat- Rossi, C.bryesse, «caractérisation d'un emballage défectueux par analyse de sa fraction volatile », Ind.Alim.Arg, PP849-852, novembre (1995).
- [3] : C.Durand, «Généralités sur la perméabilité aux arômes », Ind.Alim.Agr, N° 4, PP 211-215, Avril (1996).
- [4] : S.Brun, «les matériaux en contact avec les aliments », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1983).
- [5] : Paule, « *Huile d'olive*, à la recherche du meilleur couple : emballage/produit », La Revue de l'emballage n°11-October (2005).
- [6] : J.H.Petersen, T.Breindal, « Specific migration of di-(2-ethylhexyl) adipate from plasticized PVC film: results from an enforcement campaign », Food Additives and Contaminants, Vol. 15, N° 5, PP 600-608, (1998).
- [7]: 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).
- [8]: A.Marcilla, S.Grcia-Quesada, "Stady of the migration of PVC plasticizers", J.nal.Appl.Pyrolysis 71, PP 457-463, (2004).
- [9]: 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).
- [10] : J.L.Audic et al, « Nouvelles approches pour contrôler la migration des additifs dans les emballages à base de PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 951, PP 201-214, (2000).
- [11] : J.L.Fugit, J.L.Taverdet, « Traitement visant à diminuer la contamination par les emballages en PVC », Ann.Fals.Exp.Chim, N° 952, PP 301-312, (2000).
- [12]: C.S.Brazel, M.Rhman, "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges", Prog.Polym.Sci 29, PP 1223-1248, (2004).
- [13]: L.Castle, J. Mercer, J.Gilbert, « Migration from plasticized films into foods. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of di-(2-ethylhexyl) adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods », Food additives and contaminants, (2000).
- [14] : Projet de recherche N° AE 197/05 intitulé «Epoxydation de l'huile de tournesol et applications », Premiers Programmes Nationaux de Recherche (PNR1), (1998-2001).
- [15] : Livre vert de la communauté européenne COM (2000) 469, 26/07/2000.
- [16] : M.T.Benaniba, «Epoxydation de l'huile de tournesol et application à la stabilisation thermique du polychlorure de vinyle », Thèse de doctorat d'état, Université de Sétif, (2003).
- [17]: M.T.Benaniba, N.Belhaneche-Bensemra, G.Gelbard, «Stabilizing effect of epoxydized sunflower oil on the thermal degradation of PVC », Polym.Degr & Stab, N° 74, PP 501-505 (2001).
- [18]: D.Atek, N.Belhaneche-Bensemra, « FTIR investigation of the specific migration of additives from rigid poly (vinyl chloride) », Eur. Polym. J. 41, PP 707-714, (2005).
- [19]: M.O.Boussoum, Y. R. Hocine, N. Belhaneche-Bensemra, 'Reducing the migration of additives from plasticized poly(vinyl chloride)', International Journal of Environmental Studies, December 2011.
- [20] : M.O.Boussoum, D.Atek, N.Belhanache-Bensemra, «Interactions between Poly (vinyl chloride) stabilised with expoxidized sunflower oil and food simulants », J. Polym. Degrad. and Stab., N° 91, PP 579-584, (2006).
- [21] : D.Atek, « Etude de la migration spécifique et de la toxicité de l'huile de tournesol époxydée », Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, (2002).

- [22] : S.M Shin , H.Jon , Y.H.Kim, A .Okuwaki, « Plasticizer leaching from flexible PVC in low temperature caustic solution », Polym. Degr. & Stab. , n° 78 ,pp 511-517 (2002).
- [23]: K. Mulder, M. Knot, « PVC plastic : a history of systems development an entrenchment», Technology in Society 23, PP 265-286,( 2001).
- [24]: J-P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, A. Dobrazynski, « Précis des matières plastiques : structures, propriétés, mise en œuvre », Edition Lavoisier, Paris, (1984).
- [25]: J.Bost, « Matières plastiques », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1985).
- [26]: J.M.Vergnaud, “Liquid transport process in polymeric materials. Modelling and industrial applications”, Prentice Hall, Englewood cliffs, New Jersey, (1991).
- [27] : G.Chrétien, « Initiation aux plastiques et aux composites », TEC & DOC, Paris (1991).
- [28] : D. Ausseur, « Poly (chlorure de vinyle) », techniques de l'ingénieur, AM 3325, PP 1-14, Avril (2002).
- [29] : Z. Hruska., P. Guesnet., C. Salin., J. J. Couchoud. « Poly(chlorure de vinyle) ou PVC ». Techniques de l'Ingénieur, 2007, AM 3 325 V2, PP (1-14).
- [30] : M. G. A. Vieira, M. Altenhofen da silva., L. O. dos santos., M. Masumi Beppu. « Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review ». European Polymer Journal, 2011, 47, 3, PP (254-263).
- [31]: J. H. Kim., S. H. Kim, C. H. Lee., J. W. Nah., A. Hahn. « DEHP migration behavior from excessively plasticized PVC sheets ». Bulletin of the Korean Chemical Society, 2003, 24, 3, PP (345-349).
- [32] : P. Fritsch, « Risques toxicologiques », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1989).
- [33] : J.I.PY, « Sûreté des produits chimiques ‘Toxicité’ », Ecole Nationale Supérieure des industries chimiques de Nancy, (1988).
- [34] : M.Reyne, «Les plastique dans l'emballage », édition HERMES, Paris (1991).
- [35] : R.Derrache, « Toxicologie et sécurité des aliments », Edition Tec & Doc, Paris, Paris, (1986).
- [36] : R.Lawrys, « Toxicologie industrielle des plastiques », Edition Tec & Doc, Paris, (1991).
- [37] : C.Morel & M.Reynier, « Chlorure de vinyle », Fiche toxicologique N° 184, Cahier des notes documentaires N° 104, INRSS, (1981).
- [38] : A.F.M.Ehtesham-Ud Din, « The content of vinylchlorid monomere in food packed in poly vinylchloride”, Lebensm-Wiss Technol., 10, 1, PP 33-35, (1977).
- [39]: Directive du conseil 78/142/CEE, journal officiel de la communauté européenne, (1992).
- [40] : S.Brun, «les matériaux en contact avec les aliments », édition Lavoisier, TEC & DOC, Paris (1983).
- [41] : S. BROUILLET., J. L. FUGIT. « Solutions to reduce release behaviour of plasticizer out of PVC made equipments binary blends of plasticizers and thermal treatment ». Polymer Bulletin, 2009, 62, 6, PP (843-854).
- [42] : L.Carette, « Adjuvants des plastiques, stabilisants », techniques de l'ingénieur, A 3232, PP 1-20, (1992).
- [43] : M.Reyne, « Les plastiques : polymères, transformations et applications », édition HERMES, Paris (1991).
- [44]: R.Lefaux, “ Les matières plastiques dans l'industrie alimentaires”, Compagnie Française d'édition, Paris, (1972).
- [45] : E.Kondily, G.P.demertzis, « Migration of dioctylphtalate & dioctyladipate plasticizers from food-grad PVC films into ground-meat products”, Food Chemisty, N° 4, PP 163-167, (1997).
- [46] :G.Bureau, J.L.Multon, «L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation », Edition Lavoisier, TEC & DOC, Paris, (1989).

- [47] : J.Cooper, « Récipient en matières plastiques pour les préparations pharmaceutiques : essais et contrôles », Organisation Mondiale de la Santé, Genève, (1974).
- [48]: A.Wilmer, R.Kenton, « Packaging drugs and pharmaceuticals », Technomic Publication Company, (1993).
- [49] : M.Hamdani, A.Feigenbaum, « Le rôle de la sélectivité des interactions entre simulants et migrants pour le choix d'un milieu simulateur d'aliment gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, N° 936, PP 189-196, Paris, (1996).
- [50] : V.Ducruet, A.M.Riquet, A.Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : Interaction du PVC rigide avec des esters d'acides gras », *Ann.Fals.Exp.Chim.*, N° 936, Paris, (1992).
- [51] : V.Ducruet, A-M. Riquet, A. Feigenbaum, « Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec des esters d'acide gras », *Ann,Fals,Exp,Chim*, N°936, Paris (1992).
- [52]: A.L.Dostal, R.P.Weaver, « Transfert of Di (2-Ethylhexyl) phthalate through Rat Milk composition and the mammary Gland », *Toxicol.Appl.Pharmacol*, 91, 3, PP 315-325, (1987).
- [53] : Journal Officiel des Communautés Européennes, Commission Martin BANGEMANN, Paris, juillet (1997).
- [54] : Y.Delaunay, « Sécurité des aliments et emballages », *Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés*, F 1320, (1999).
- [55] : P.Camus, « Inertie des matériaux aux contacts des produits alimentaires », *Ind.Alim.Agr*, N° 4, PP 191-194, Avril (1996).
- [56]: R. ITO., F. SESHIMO & al, « Reducing migration of di-2ethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride medical devices ». *International Journal of Pharmaceutics*, 2005, 303, 1-2, PP (104-112).
- [57]: C. D. PAPASPYRIDES. « Flexible Poly(vinyl chloride) sheets : Interrelation between Ultra-Violet irradiation and plasticizer migration into alcohols ». *Polymer*, 1986, 27, 12, PP (1967-1970).
- [58]: M. T. KHORASANI, H. MIRZADEH. « Effect of oxygen plasma treatment on surface charge and wettability of PVC blood bag in vitro assay». *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76, 6, PP (1011-1016).
- [60] : : S. LAKSHMI., A. JAYAKRISHNAN. « Synthesis surface properties and performance of thiosulfate substituted plasticized poly(vinyl chloride) ». *Biomaterials*, (2002), 23, 24, PP (4855-4862).
- [61]: M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, 'Study and Optimization of a Soaking Treatment to Reduce Migration from Plasticized Polyvinyl Chloride', *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 000, 000-000 (2011), Wiley Periodicals, Inc.
- [62]: D. PRADEAU. « Migration dans les aliments de composants de matériaux plastiques ». Dossier Scientifique de l'IFN n :°14, Journée Scientifique sur « Les risques alimentaires d'origine chimique », Paris, 2004.
- [63] : L. CASTLE., A. J. MERCER., « Migration from plasticized films into foods. 4. Use of polymeric plasticizers and lower levels of di-(2-ethylhexyl)adipate plasticizer in PVC films to reduce migration into foods». *Food Additives and Contaminants*, 1988, 5, 3, PP (277-282).
- [64]: S.Brouillet, J.Fugit, « Solutions to reduce release behavior of plasticizers out of PVC made equipments: binary blends of plasticizers and thermal treatment », (2009).
- [65]: D. Cohn, "Neural Networks Exploration Using Optimal Experiment Design"; *Advances in Neural Information Processing Systems* 6, (1994).
- [66] : J.P. Gauchi, « Plans d'expériences optimaux pour modules de régression non linéaire », Fine et Sa-porta éditeurs, Paris, (1997).
- [67]: A. Krogh, J. Vedelsby, "Neural Networks Ensembles, Cross Validation and Active Learning", *Advances in Neural Information Processing Systems* 7, Cambridge MA, (1995).

- [68]: D. MacKay, "Information-based objective functions for active data selection", *Neural Computation* 4, (1992).
- [69]: H. Seung, M. Opper, H. Sompolinsky, "Query by committee; in proceedings of the fifth workshop on computational learning theory", San Mateo CA, (1992).
- [70]: R.Perrin, J.P.Scharff, "L'optimisation des réacteurs", Edition Masson, Paris, (1993).
- [71]: J.Goupy, « plans d'expériences », *Techniques de l'ingénieur*, P230, PP 1-24, (2002).
- [72]: Fiche technique, «Processing & properties : suspension PVC polymers », Portugal, (2001).
- [73]: G.Chrétien, «Initiation aux plastiques et aux composites», édition Lavoisier, Paris, (1990).
- [74]: M.Reyne, «Les plastiques», Presses universitaires de France, (Mars 1998).
- [75]: Norme internationale ISO 527, « Manuel d'utilisation de la machine d'essai des matériaux », (1993).
- [76]: Norme internationale ISO 3960-1977, «Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras ».
- [77]: Norme internationale ISO 66-1999, «Détermination de l'indice d'acide des corps gras ».
- [78]: Norme internationale ISO 3961-1979, «Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».
- [79]: Norme NFT 60-206, «Détermination de l'indice de saponification des corps gras », 1995.
- [80]: Qian Wang, B.K.Storm, « Separation and analysis of low molecular weight plasticizers in poly (vinyl chloride) tubes », *Polymer Testing* N° 24, PP 290-300, (2005).
- [81]: L.Fantoni, C.Simoneau, « European survey of contamination of homogenized baby food by expoxidized soybean oil migration from plasticized PVC gaskets», *Food Additives & Contaminants*, Vol.20, N° 11, PP 1087-1096, (2003).
- [82]: D. MESSADI, N. FERTIKH et A. E. H. GHEID, « Etude des échanges entre un non solvant et un plastifiant disperse dans un disque plastique », *Eur. Polym. J.* Vol. 27, No. 11, PP. 1187-1193, (1991).
- [83]: B.Sanschagrin, "Matériaux plastiques", Cours 2.338, 2<sup>ème</sup> Edition, Ecole Polytechnique Montréal, (1994).
- [84]: D.Benoist, Y.Tourbier, « Plans d'expériences, construction et analyse », Edition Tec & Doc, Paris, (1994).
- [85]: M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, " Etude et optimisation d'un procédé de prétrempage pour diminuer la migration à partir du polychlorure de vinyle», *Mémoire de magister*, Ecole Nationale Polytechnique, (2007).
- [86]: Norme Algérienne NA 1166, « Spécifications huile d'olive », (1992).
- [87]: D. Vloeberghs, M. Wittebolle, J-P. Clement, W. Baeyens, L. Goeyens, « Détermination de la migration, une nécessité pour la sécurité alimentaire », *Sci & Emb, Pack News* 155, Février (2004).
- [88]: A. Marcilla, S. Garcia, G-C. Garcia-Quesada, « Migrability for PVC plasticizers », *Polymer Testing* 27, PP 221-233, (2007).
- [89]: R.M-Silverstein, Fx.Webster, « Spectrometric identification of organic compounds », 6<sup>ème</sup> édition/P.Cm, New York (1998).
- [90]: S.Krimm, V.L.Flot, J.J.Shipman & A.R.Berens, « Infrared spectroscopy and assignment for polyvinyl chloride and deuterated analogs », *J.Polym.Sci: Part A*, Vol 1, PP 2621-2650, (1997).
- [91]: S.H.Gordon, C .James, « A method for measuring degradation of individual components in multicomponent biodegradable plastics by Fourier Transform Infrared Spectrometry", *Journal of Polymers and the Environment* 8(3), PP 125-134, (2000).
- [92]: Norme ENV 1186-4, «Détermination des esters méthyliques d'acides gras », (1994).

- 
- [93] : M.O.Boussoum, N.Belhaneche-Bensemra, «Effet d'un procédé de prétrempage dans l'heptane sur la migration d'additifs à partir du PVC », Journal de la Société Algérienne de Chimie, N° E260409B, Vol 19 N°2, (2009).
- [94] : Conseil oléicole international, « Norme commerciale applicable aux huiles d'olive et aux huiles de grignons », Novembre 2008.
- [95]: G.CAMERON, "A new approach to the analysis of phtalate esters by GC/MS", Agilent Technologies Inc., Palo Alto, Californie, État-Unis, (2001).
- [96] : A. KARLESKIND, « Manuel Des Corps Gras », Tome 1, édition Lavoisier,TEC & DOC , Paris, (1992).
- [97]: M.V.Gonzalez-Rodriguez, « Determination of antioxidant migration levels from low-density polyethylene films into food simulants », Journal of Chromatography A, N° 1018, PP 53-62, (2003).

# *Annexes*

**Annexe A.1- Détermination de l'indice de peroxyde**

La détermination de l'indice de peroxyde (IP) est effectuée selon la norme ISO 3960 [69].

**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 :

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

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.

**Annexe A.2- Détermination de l'indice d'acide/Acidité**

La détermination de l'indice d'acide (IA) est effectuée selon la norme ISO-660 [70].

**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 I A est calculé selon la relation suivante :

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

I A: 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).

### ***Annexe A.3- Détermination de l'indice d'iode***

La détermination de l'indice d'iode (II) est effectuée selon la norme ISO-3961 [71].

#### **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 :

$$II = [(V-V_0) \cdot T \cdot 12,69] / P \text{ -----(A-3)}$$

II : indice d'iode

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

V0 : 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.

### **Annexe A.4- Détermination de l'indice de saponification**

La détermination de l'indice de saponification (IS) est effectuée selon la norme NFT 60-206 [72].

#### **a) Réactifs utilisés :**

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

#### **b) Mode opératoire :**

Pour 2 g d'huile d'olive brute, ajouter 25 ml de solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium 0,5N, adapter le ballon au réfrigérant, faire bouillir doucement durant au moins une heure, en agitant très légèrement. Après 60 minutes, arrêter le chauffage, ajouter 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine 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 :

$$IS = [(V - V_0) \cdot T \cdot 56,1] / P \text{ -----(A-4)}$$

IS : indice de saponification

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

V0: 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.

### **Annexe A.5 : Résultats expérimentaux des essais préliminaires**

#### **1. Optimisation du temps de prétrempage**

- ▶ Température de séchage :  $T_s = 90^\circ\text{C}$ ,
- ▶ Température de prétrempage :  $T_p = 22^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Temps de séchage :  $t_s = 1$  minute.

Temps de prétrempage (min)	1	2,5	4	5
$\Delta m$ (%) (après prétrempage)	0,0120	0,0000	0,0011	0,0102
$\Delta m$ (%) (après séchage)	0,1208	0,1297	0,1302	0,1338

#### **2. Optimisation du temps de séchage**

- ▶ Température de prétrempage :  $T_p = 22^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Température de séchage :  $T_s = 90^\circ\text{C}$ ,
- ▶ Temps de prétrempage :  $t_p = 4$  minute.

Temps de séchage (min)	2	3	4	6
$\Delta m$ (%)	0,1227	0,1430	0,2838	0,4030

### 3. Optimisation de la température de séchage

- ▶ Température de prétrempage :  $T_p = 22^\circ\text{C}$  (température ambiante),
- ▶ Temps de séchage :  $t_s = 1$  minute,
- ▶ Temps de prétrempage :  $t_p = 4$  minute.

Température de séchage ( $^\circ\text{C}$ )	77	87	90	100
$\Delta m$ (%)	0,1149	0,1302	0,1793	0,2119

### 4. Optimisation de la température de prétrempage

- ▶ Température de séchage :  $T_p = 90^\circ\text{C}$
- ▶ Temps de séchage :  $t_s = 1$  minute,
- ▶ Temps de prétrempage :  $t_p = 1$  minute.

Température de séchage ( $^\circ\text{C}$ )	22	30	40	50
$\Delta m$ (%)	0,0121	0,0231	0,0331	0,0921

### Annexe A6: Calculs des points en étoile (plan composite centré)

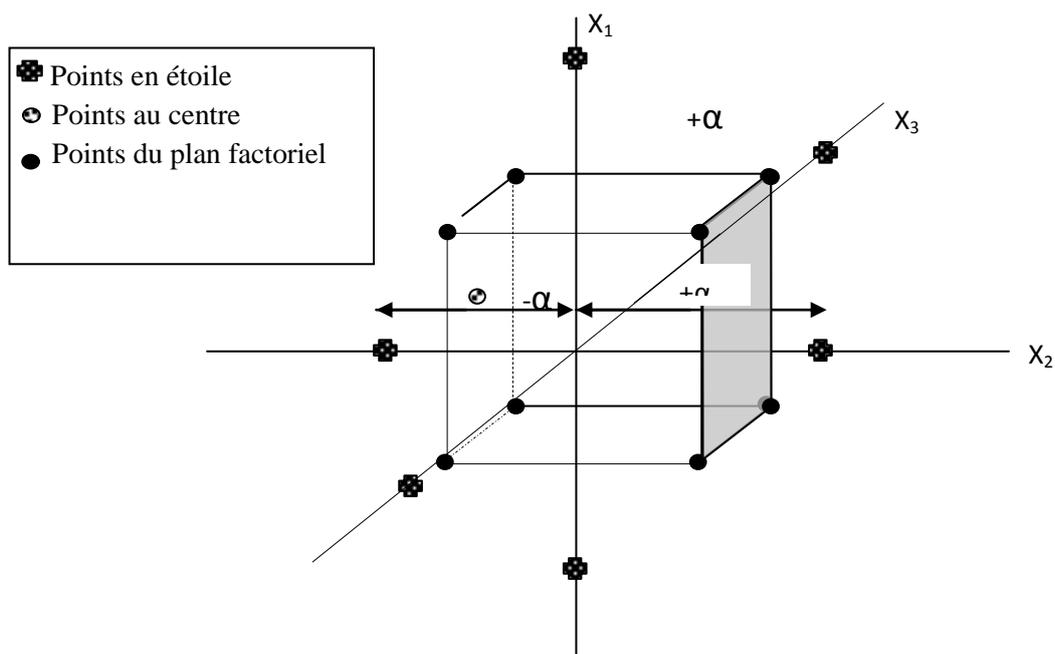


Figure A6 : Représentation du plan composite centré.

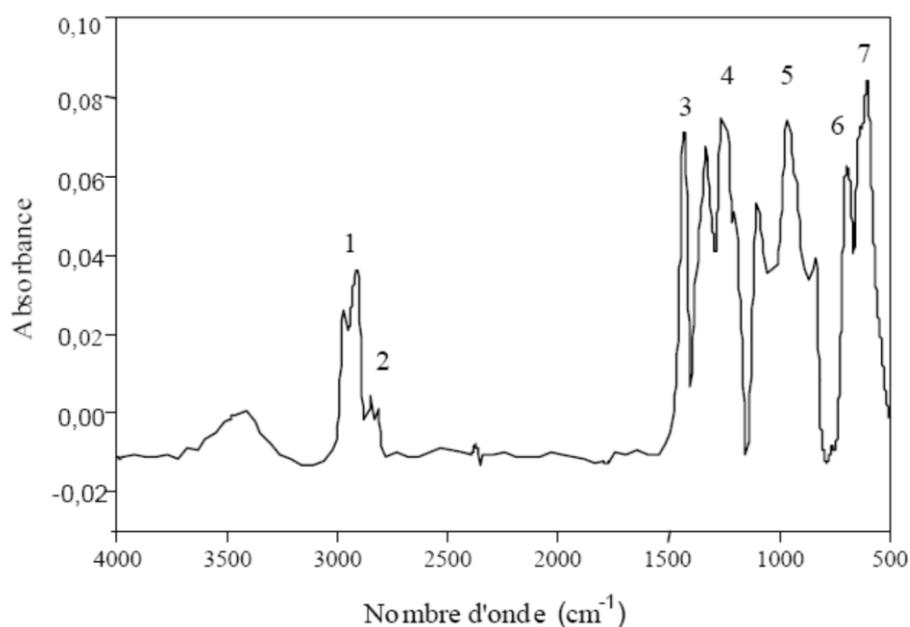
$$X_{\max} = X_{+1} + (\alpha - 1) \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}$$

$$X_{\min} = X_{-1} - (\alpha - 1) \frac{X_{+1} - X_{-1}}{2}$$

### Annexe A7 : Spectres du PVC, des additifs utilisés et des milieux simulateurs

Les figures 3.1 à 3.9 représentent les spectres infrarouges du PVC, des additifs utilisés et des milieux simulateurs. Les tableaux 3.1 à 3.9 regroupent quant à eux les principales bandes caractéristiques de ces derniers d'après la littérature [51].

### 3.1. Polychlorure de vinyle (PVC)



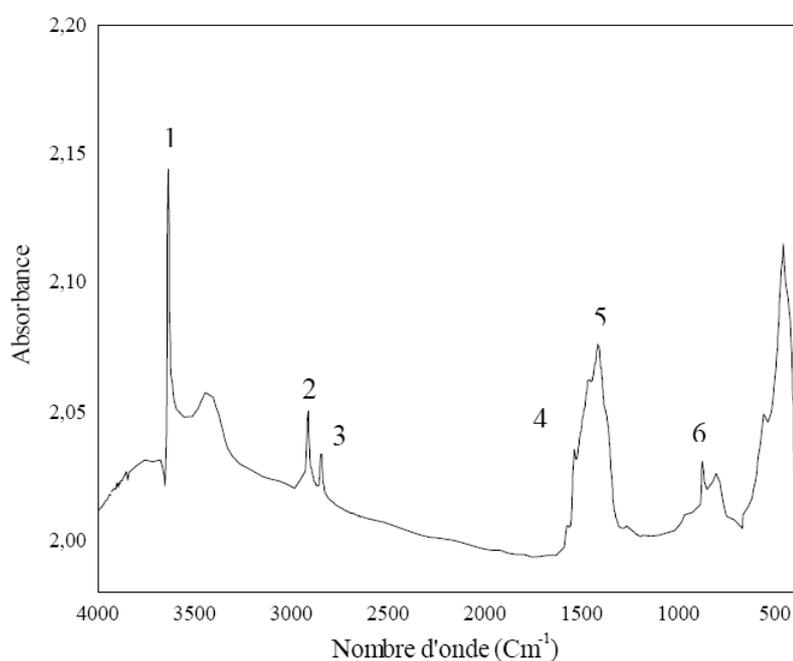
**Figure 3.1 :**

Spectre infrarouge du polychlorure de vinyle (PVC)

**Tableau 3.1 :** Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du PVC brut.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2970	Elongation des -CH-
2	2935-2850	Elongation des CH <sub>2</sub>
3	1427	Déformation des CH <sub>2</sub>
4	1350-1297	Déformation des CH <sub>2</sub>
5	1260-1200	Déformation des C-H
6	970-830	Déformation des CH <sub>2</sub>
7	770-540	Elongation des C-Cl

### 3.2. Complexe de Zinc et de Calcium



**Figure 3.2** : Spectre infrarouge du complexe Ca, Zn

**Tableau 3.2** : Groupements fonctionnels caractéristiques du complexe Ca, Zn.

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

### 3.3. L'huile de tournesol epoxydée :

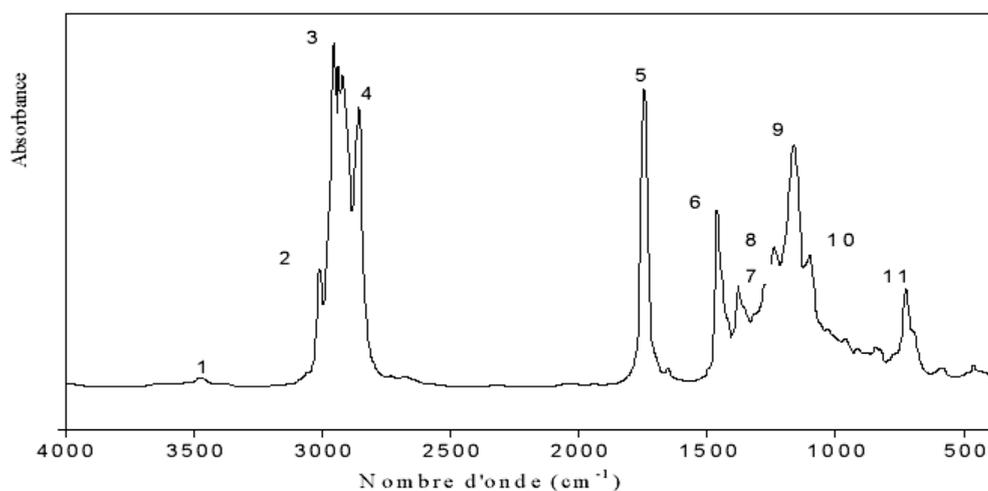
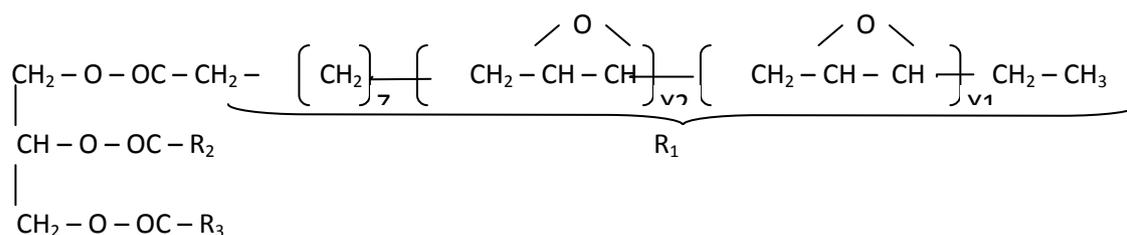
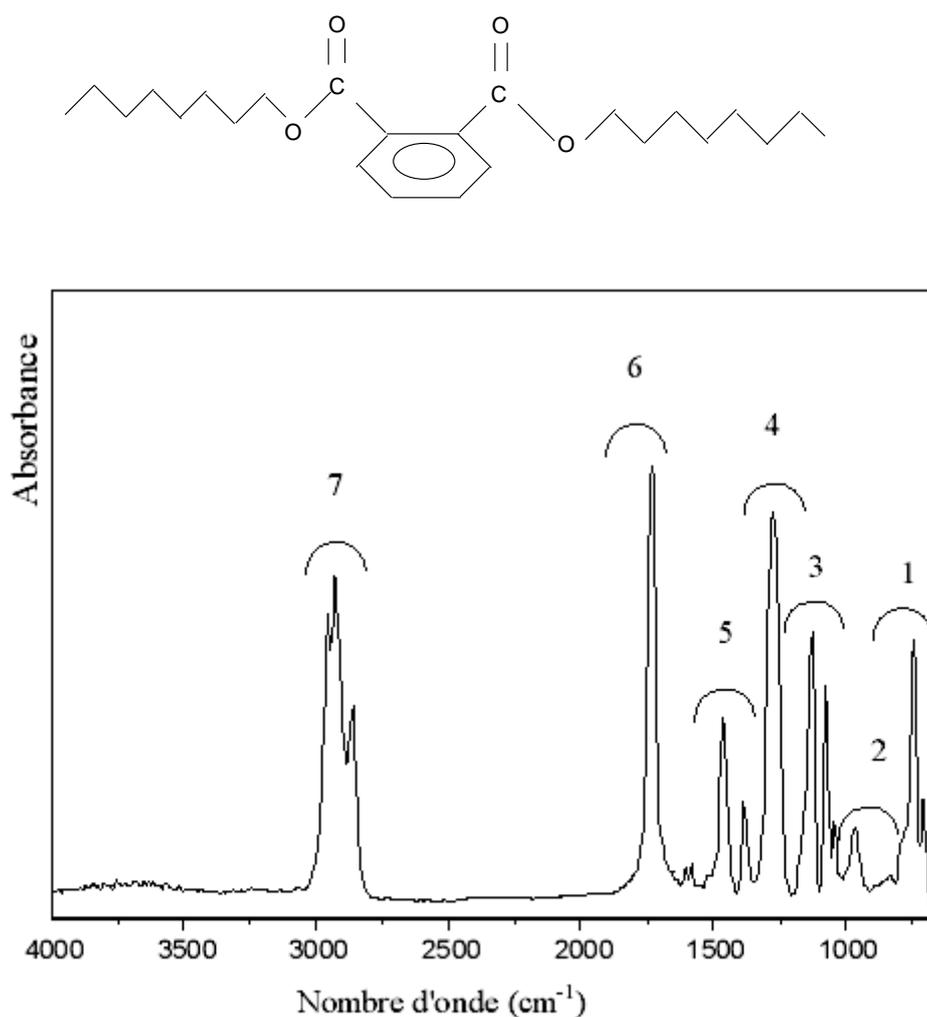


Figure 3.3 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol epoxydée

Tableau 3.3 : Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'HTE

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	3468	-C=O (ester)
2	3008	-CH époxyde, = C-H (cis)
3	2919	-CH-
4	2855	-CH-
5	1735	C=O (ester)
6	1461	-CH <sub>2</sub> - (méthylène)
7	1378	-CH <sub>3</sub> (méthyle)
8	1238	-C-O (époxyde), - CH <sub>2</sub> -
9	1163	-C-O (ester), - CH <sub>2</sub> -
10	1101	-C-O
11	726	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , -HC=CH-(cis),

### 3.4. Plastifiant : Di-octyl-phtalate

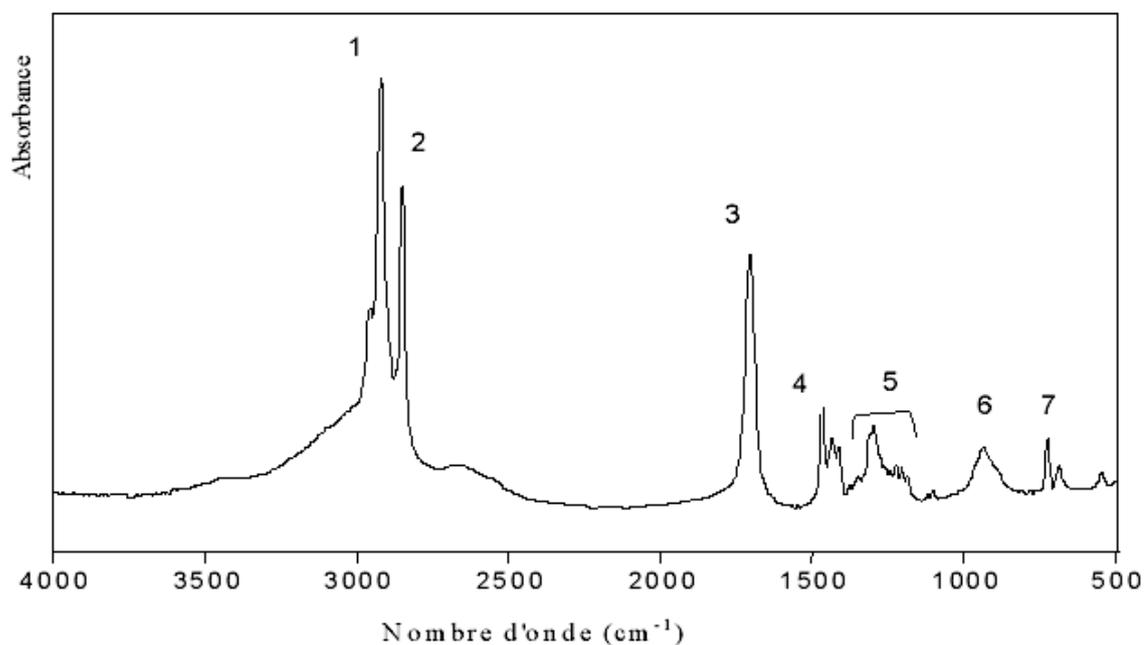


**Figure 3.4 :** Spectre infrarouge du DOP

**Tableau 3.4:** Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques du DOP

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	741	Vibration de déformation (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>4, -CH=CH-(cis)
2	962	Vibration de déformation CH= CH <sub>2</sub>
3	1126	Vibration d'élongation C-O (acide secondaire)
4	1271	Vibration d'élongation C-O (fonction acide)
5	1461-1380	Vibration de déformation C-H et O-H
6	1725	Vibration C=O
7	2926-2859	Vibration d'élongation C-H et O-H

### 3.5. Acide stéarique :



**Figure 3.5 :** Spectre infrarouge de l'acide stéarique

**Tableau 3.5 :** Groupements fonctionnels des bandes caractéristiques de l'acide stéarique.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2956	OH
2	2919	C-H
3	1706	C=O (acide dimère)
4	1468	C-O, O-H
5	1432	C- H <sub>2</sub> (chaîne aliphatique)
6	936	O-H
7	724	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>3

### 3.6. Plastifiant permanent : Ethylène-acétate de vinyle EVA

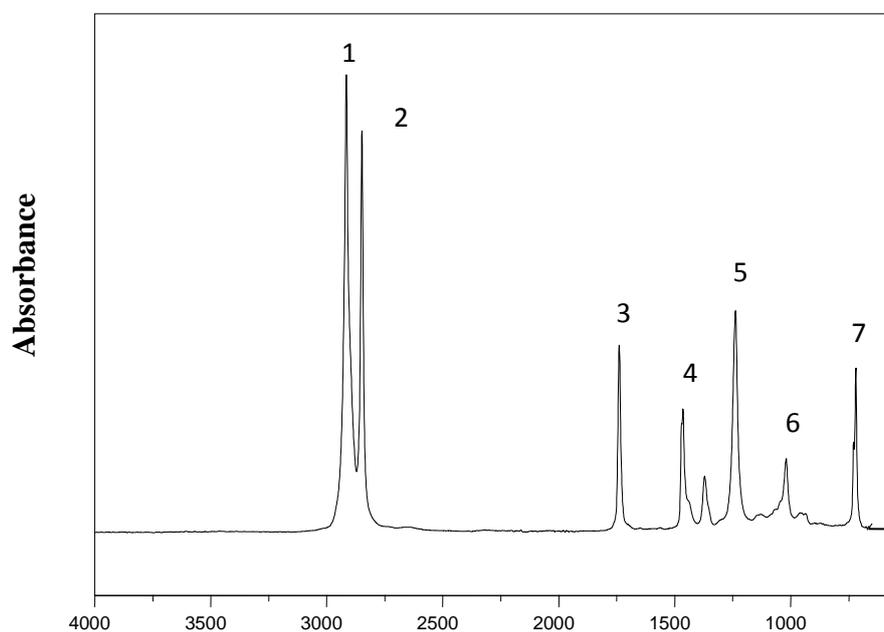
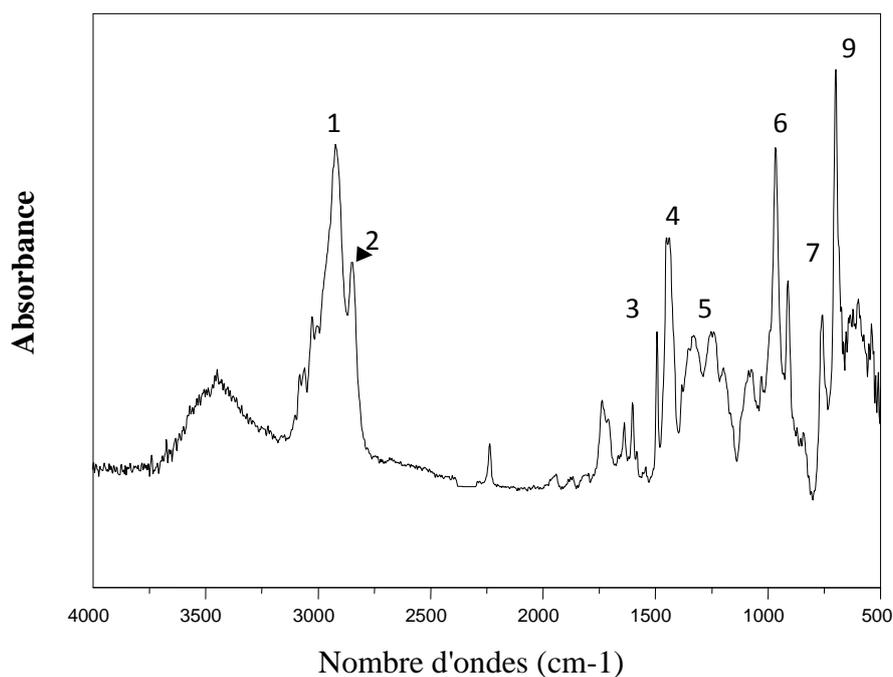


Figure 3.6 : Spectre infrarouge de l'EVA.

Tableau 3.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'EVA.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2915	Vibration d'élongation de C-H
2	2848	Vibration d'élongation de C-H
3	1739	C = O (ester insaturé)
4	1462	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>
5	1238	Vibration d'élongation C-O (ester secondaire)
6	1019	Vibration d'élongation C-O (ester secondaire)
7	720	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;3</sub>

### 3.7. Plastifiant permanent : acrylonitrile-butadiène-styrène ABS

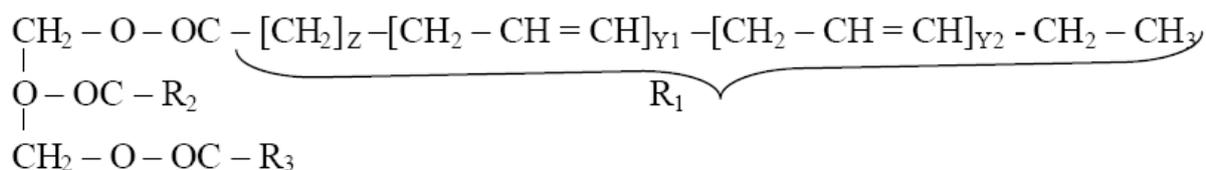


**Figure 3.6 :** Spectre infrarouge de l'ABS.

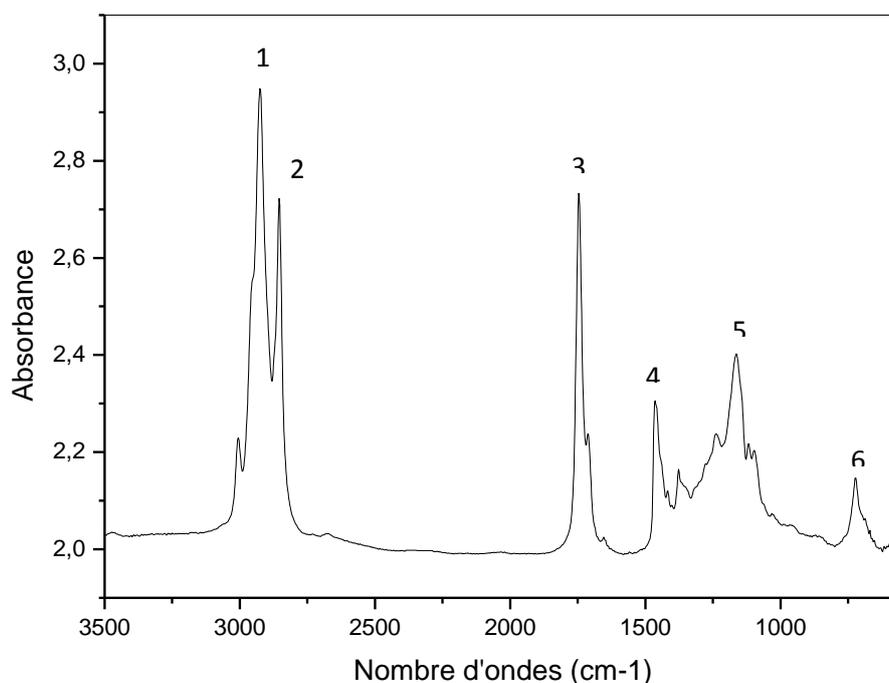
**Tableau 3.6 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'ABS.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2923	Vibration d'élongation de C-H
2	2849	Vibration d'élongation de C-H
3	1493	C=C aromatique
4	1464	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>
5	1330	Vibration d'élongation C-N
6	965	Vibration de déformation C-H hors plan
7	758	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;3</sub> ; -CH = CH- (cis)
8	698	Vibration de déformation C-H hors plan

### 3.8. Huile d'olive brute :



Où  $\text{R}_2, \text{R}_3$  sont des chaînes d'acides gras insaturés qui peuvent être identiques ou différents du point de vue du nombre de doubles liaisons avec  $\text{R}_1$ .

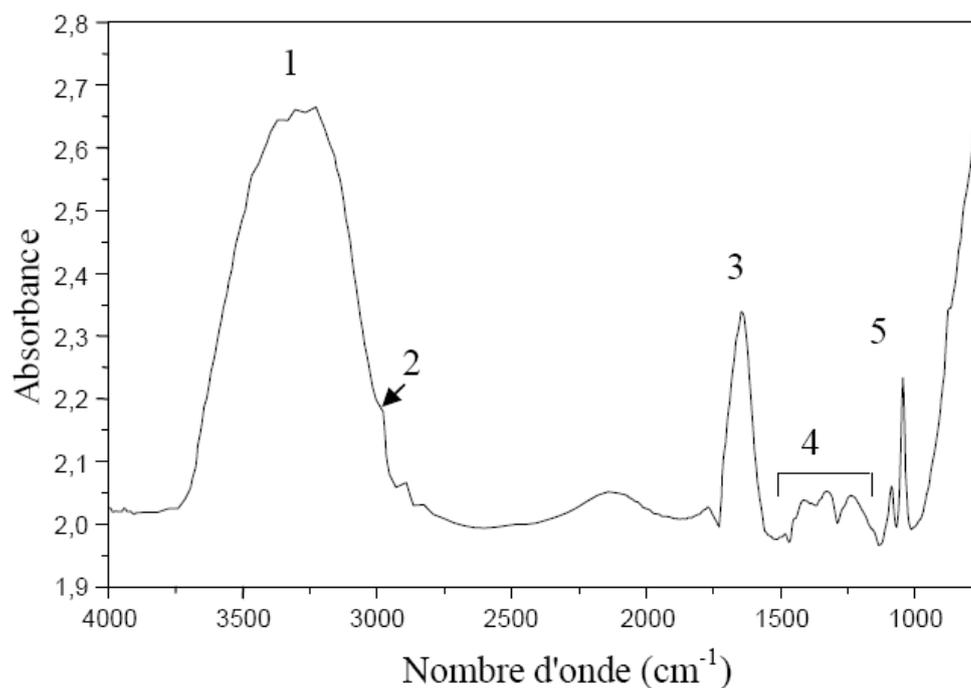


**Figure 3.8 :** Spectre infra rouge de l'huile d'olive brute.

**Tableau 3.8 :** Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile d'Olive brute.

N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	2924	Vibration d'élongation de C-H
2	2854	Vibration d'élongation de C-H
3	1746	C = O (ester insaturé)
4	1464	Vibration de déformation de CH <sub>2</sub>
5	1161	C-O (ester secondaire)
6	722	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n&gt;3</sub> ; -CH = CH- (cis)

### 3.9. Ethanol :



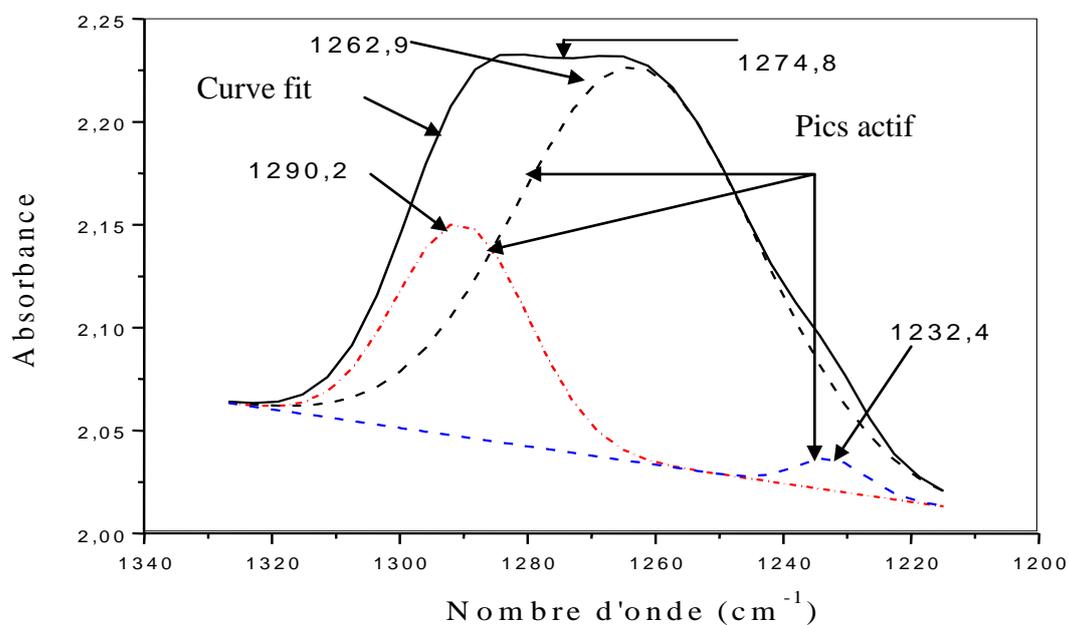
**Figure 3.9** : Spectre infrarouge de l'éthanol aqueux à 15 %

**Tableau 3.9** : Groupements fonctionnels caractéristiques de l'éthanol aqueux.

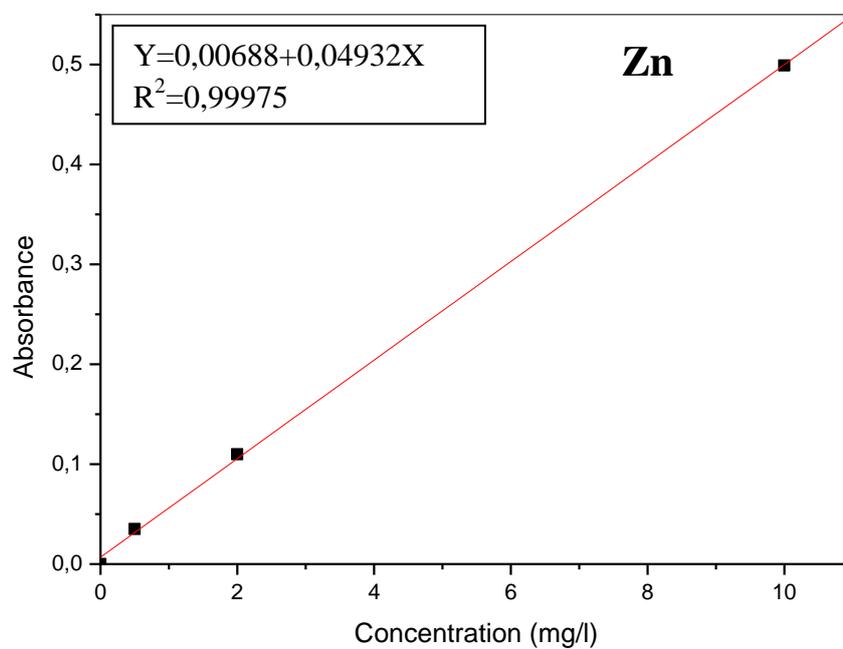
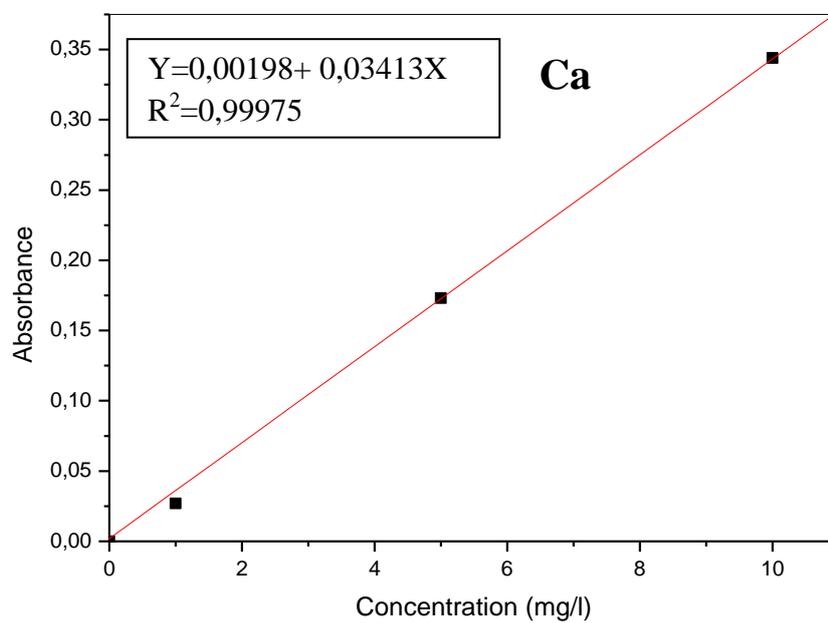
N°	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration
1	3281	O-H
2	2977	Vibration d'élongation - C-H
3	1643	Vibration d'élongation - C = C (cis)
4	1462-1131	Vibration de déformation CH <sub>2</sub> , O-H
5	1044	Vibration d'élongation - C- OH

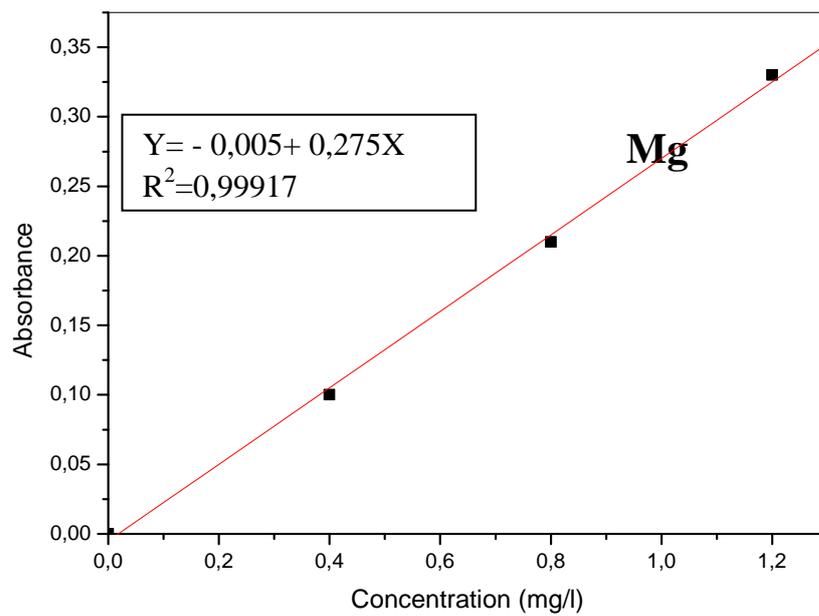
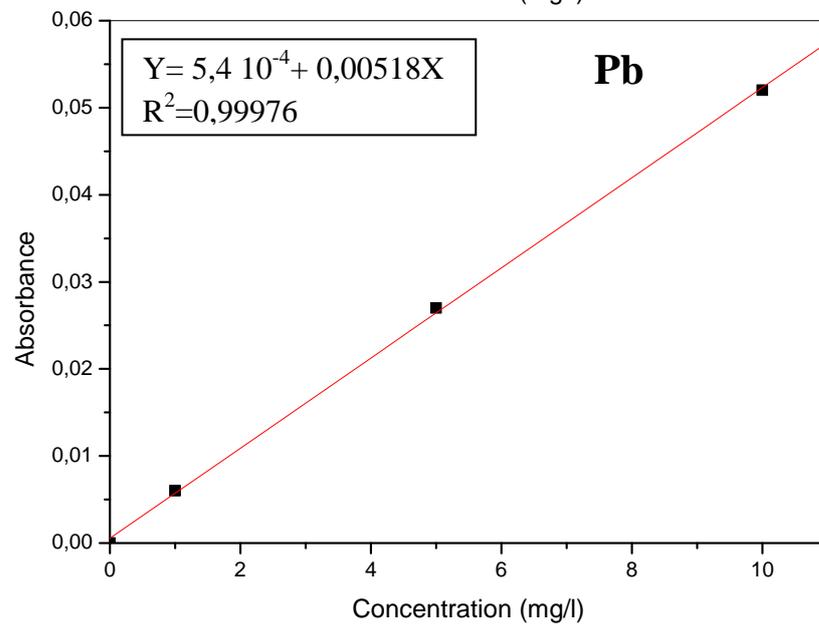
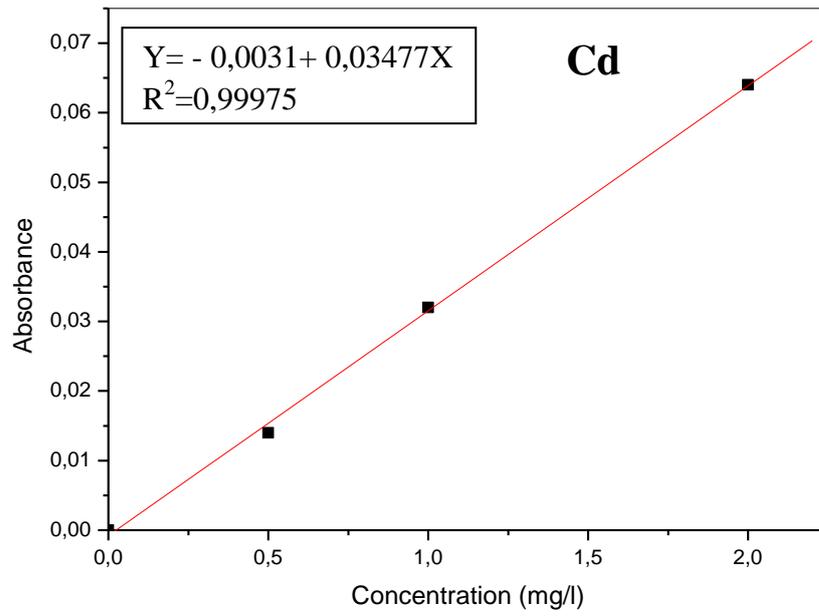
**Annexe A8 : Présentation du logiciel GRAMS 386 tm version 3.01B**

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

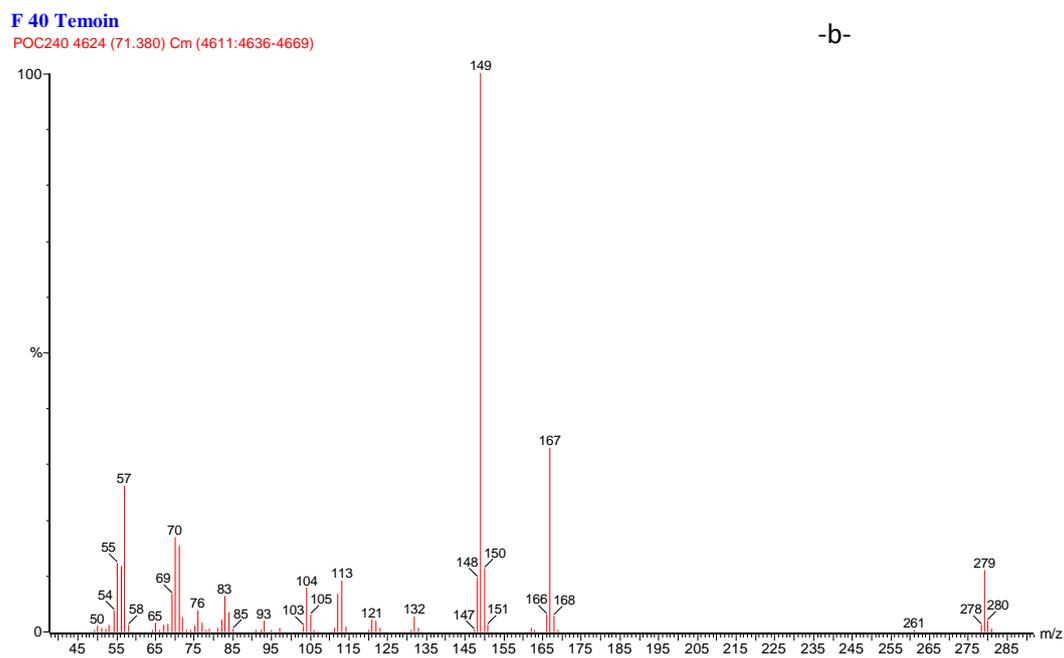
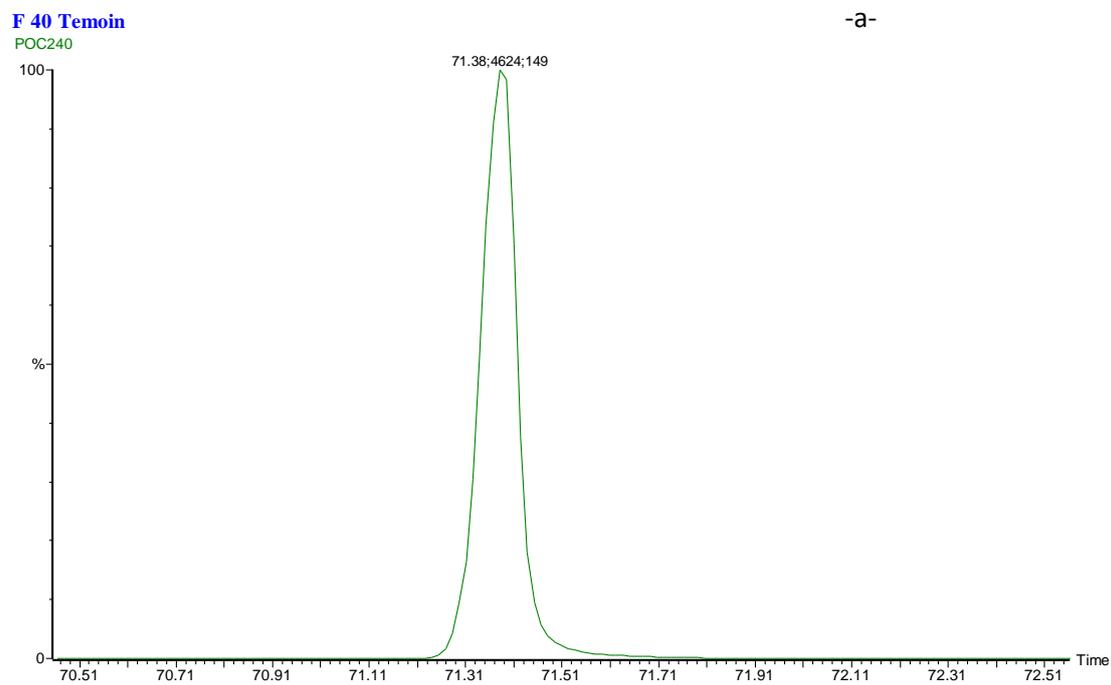


**Figure A8:** Traitement par **Curve fit** d'une bande localisée entre 1340-1200  $\text{cm}^{-1}$

**Annexe A9 : Courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés par SAA**



**Annexe A10 : Comparaison des modes d'injection et le choix des conditions d'analyse par la CG/MS**



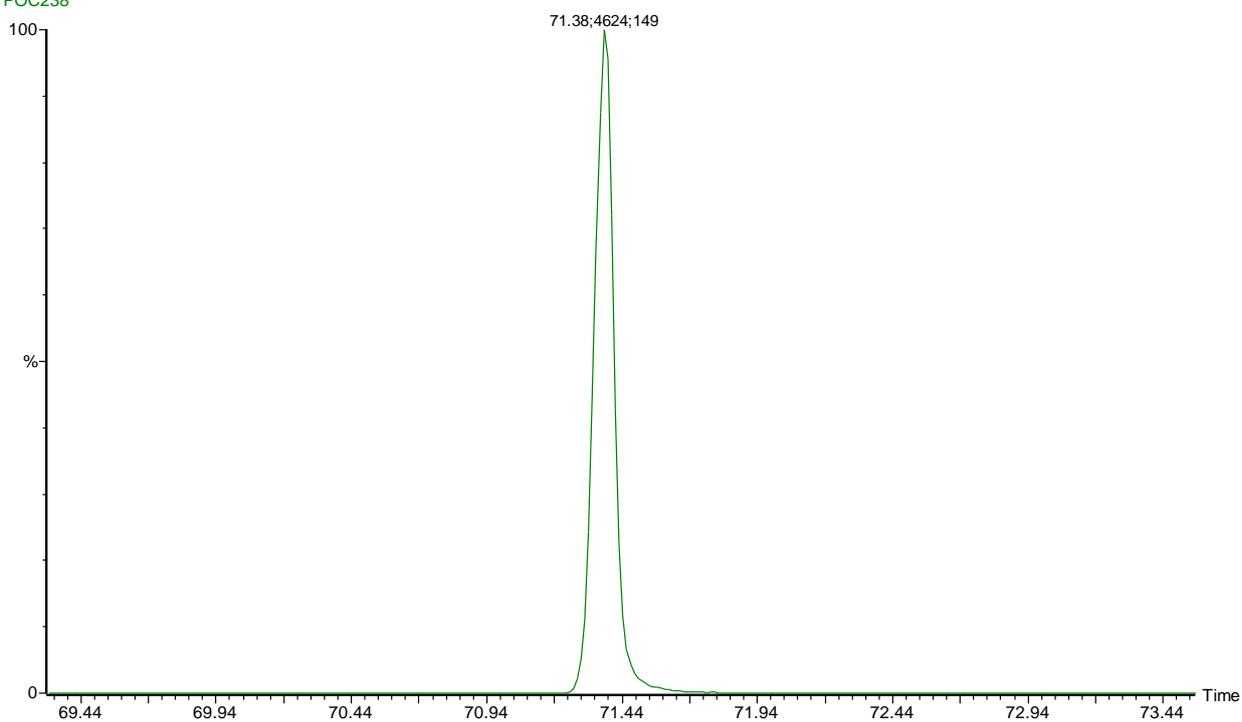
**Figure A10 -I-**: -a- Chromatogramme de la formulation F40 témoin

-b- Fragmentation du pic standard (m/z = 149)

F 40 HOB 12

POC238

-a-



F 40 HOB 12

POC238 4624 (71.375) Cm (4607:4642-4706:4712)

-b-

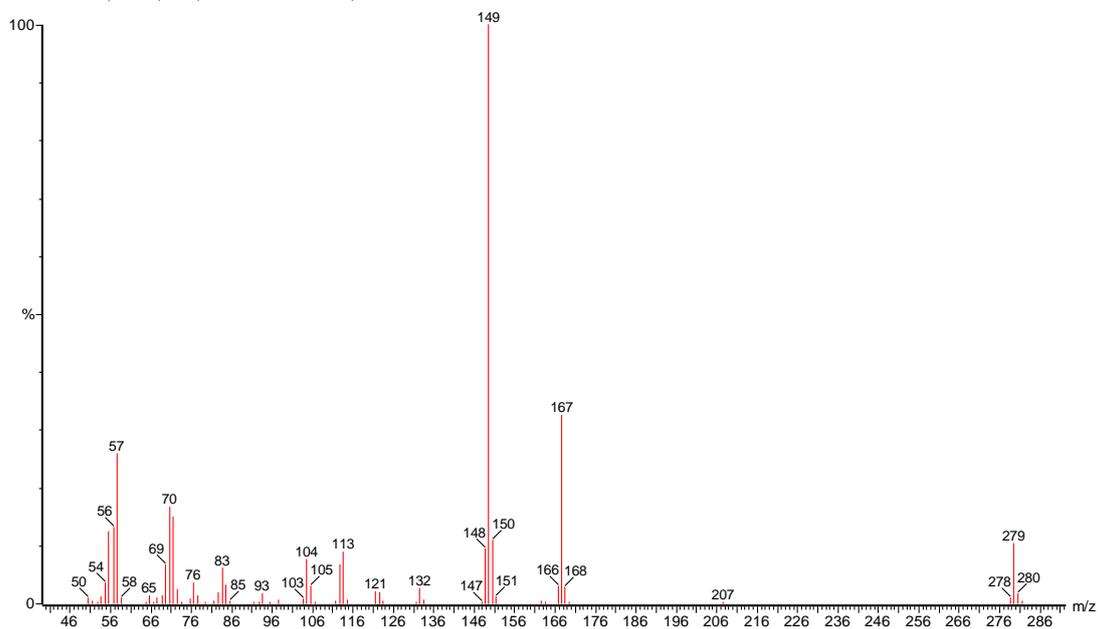
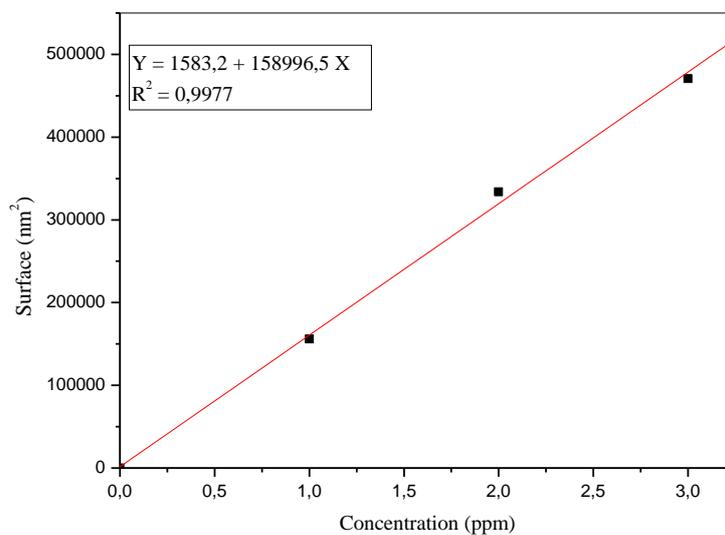


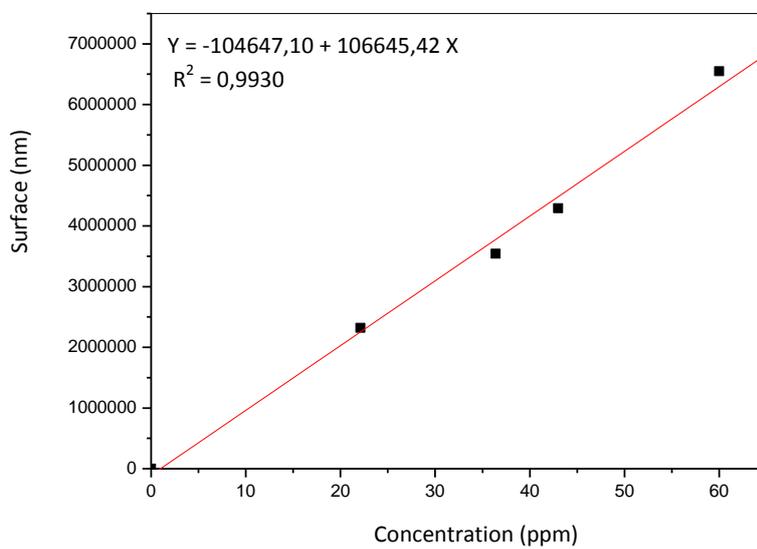
Figure A10-2: -a- Chromatogramme de la formulation F40 de 12<sup>ème</sup> jour

-b- Fragmentation du pic standard (m/z = 149)

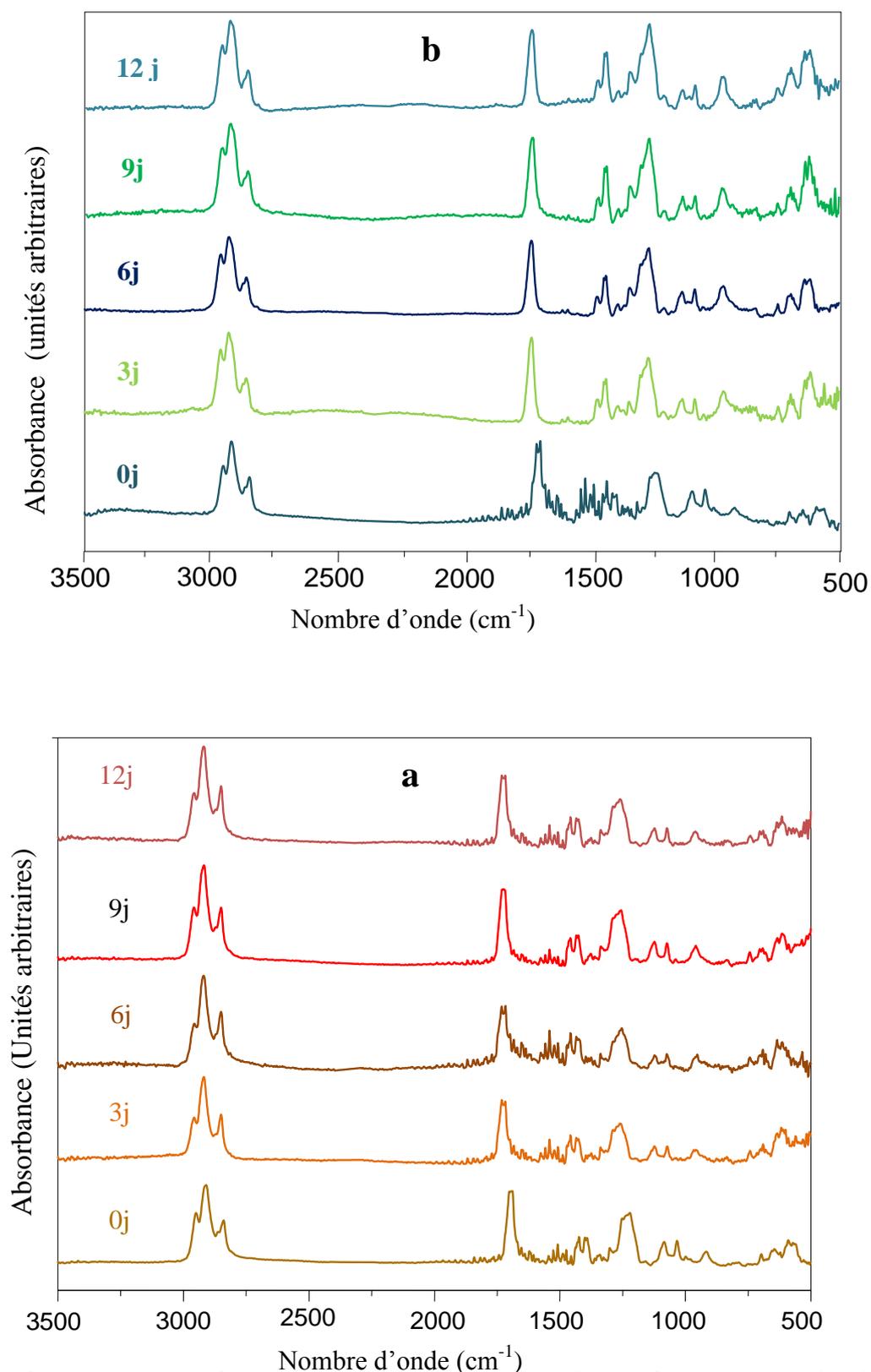
**Annexe A11 : : Courbes d'étalonnages du DOP et de l'HTE analysés par CG/SM**



**Figure A11-1- : courbe d'étalonnage du DOP**



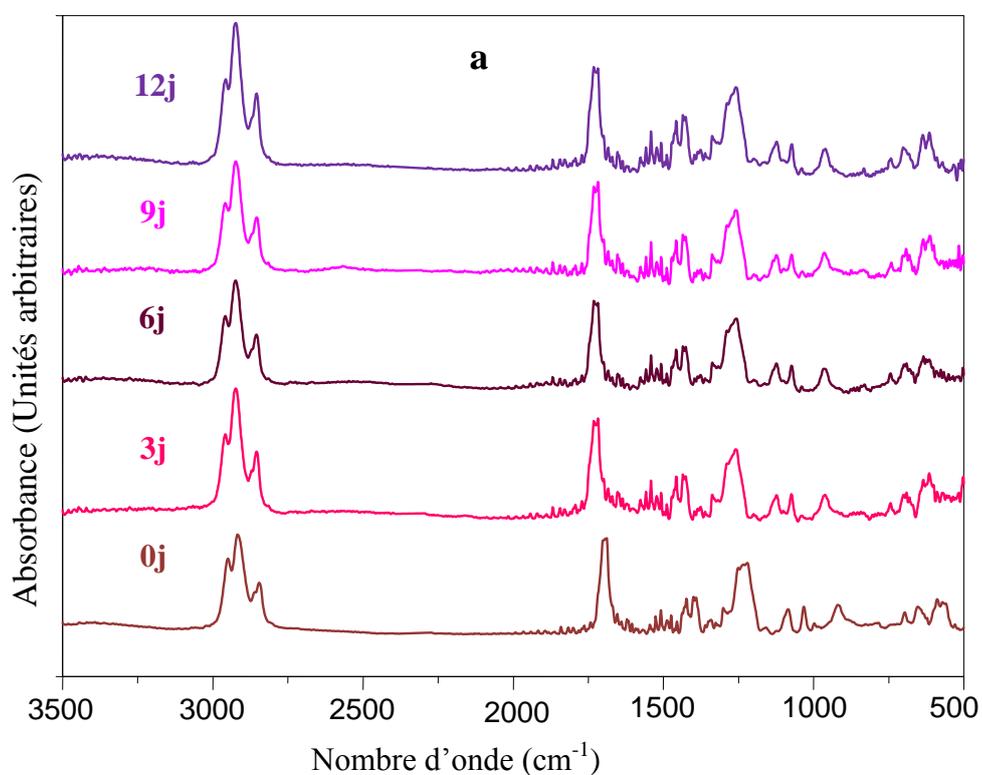
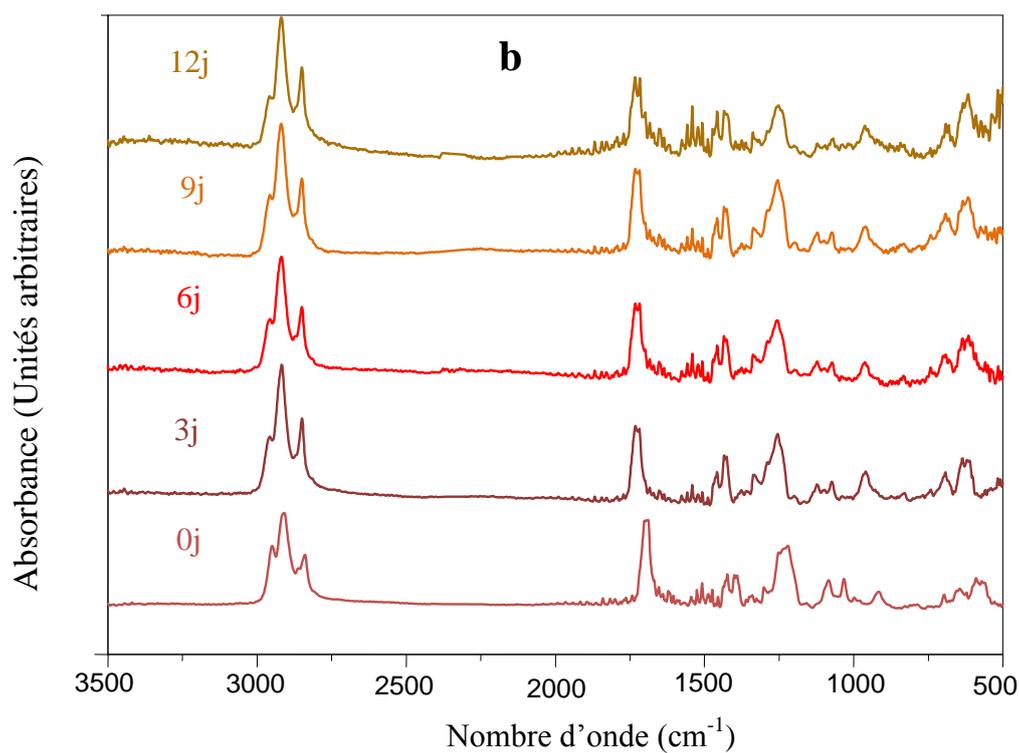
**Figure A11-2- : courbe d'étalonnage de l'HTE**

**Annexe 12 : Superposition des spectres infrarouges des trois formulations utilisées**

**Figure A12.-1-** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F40 DOP ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

a- Milieu simulateur : Acide acétique

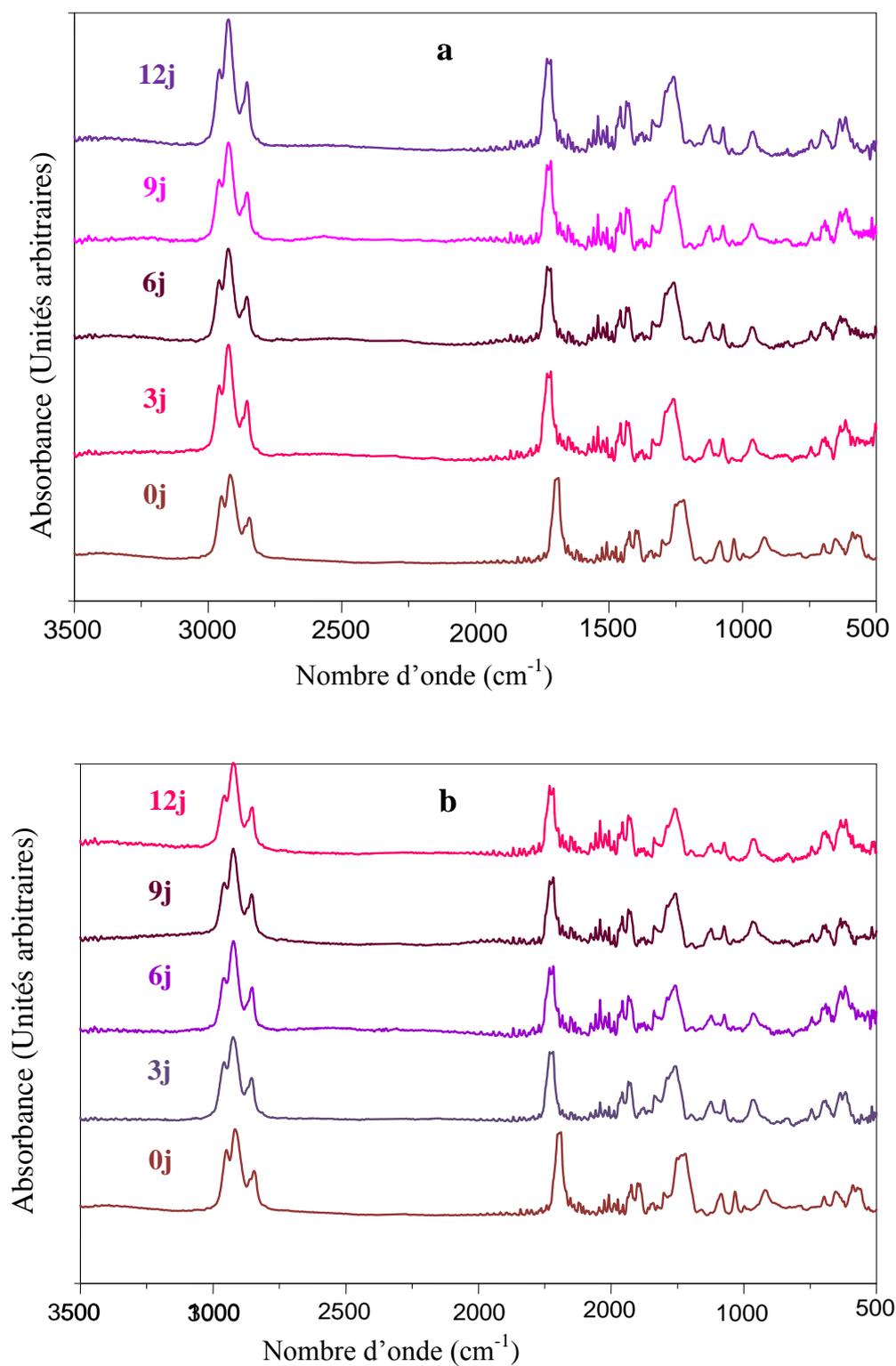
b- Milieu simulateur : Isooctane



**Figure A12-2-** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F30EVA ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

a- Milieu simulateur : Acide acétique

b- Milieu simulateur : Isooctane



**Figure A12-3-** : Spectres infrarouges des éprouvettes de PVC de la formulation F30ABS ayant subi les essais de migration pendant différents temps de contact en jours (j).

a- Milieu simulateur : Acide acétique

b- Milieu simulateur : Isooctane

## RESUME

Ce travail s'inscrit dans l'optique d'étudier, d'optimiser un procédé de prétrempage dans le n-heptane et d'étudier le remplacement partiel du plastifiant ordinairement utilisé di-octyl phtalate (DOP) par les plastifiants permanents éthylène-acétate de vinyle (EVA) et acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) dans le but de diminuer la migration des additifs contenus initialement dans le polychlorure de vinyle (PVC) stabilisé à l'huile de tournesol époxydée (HTE).

Trois formulations, en absence et en présence de deux plastifiants permanents différents sont réalisées. Des essais de migration sont effectués avec agitation à 40° C dans quatre milieux simulateurs d'aliments, à savoir, l'isooctane, l'acide acétique, l'huile d'olive brute et l'éthanol aqueux à 15 %.

Le phénomène de migration est étudié en se basant sur la variation de masse des pastilles de PVC, la variation de l'indice de peroxyde de l'huile d'olive brute, ainsi qu'à l'aide de techniques physico-chimiques d'analyses à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), le microscope électronique à balayage (MEB) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).

**Mots clés** : PVC, migration, DOP, EVA, ABS, emballages alimentaires, plastifiants permanents, IRTF, SAA, MEB.

### ABSTRACT

This work is therefore in order to study, to optimize a process of steeping in the n-heptane and to study the partial replacement of the plasticizer ordinarily used di-octyl phtalate (DOP) by the permanent plasticizers EVA and ABS in order to reduce migration of additives initially contents in polyvinyl chloride (PVC) stabilized with expoxidized sunflower oil (ESO).

Three formulations, with and without, two different permanent plasticizers were carried. Migration tests with agitation to 40° C in sunflower oil and ethanol at 15 % were made. Migration phenomenon is studied on the basis of mass and peroxyd indication of sunflower oil variation, and the technical analysis: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (AAS), scanning electron microscope (SEM) and gas chromatography coupled with mass spectrometry (CG/MS).

**Keywords:** PVC, migration, DOP, EVA, ABS, food packing, FTIR, AAS, SEM, CG/SM

ملخص:

يدخل عملنا هذا في دراسة وإيجاد الطريقة المثلى للغمس الأولي في سائل n-heptane يدخل هذا العمل في رؤيا لدراسة التعويض الجزئي للبيلاستيك المستخدم عادة ( ثنائي اكتيل فتالات (DOP) من طرف البيلاستيك الدائم الاستخدام ( ايثيلين اسيتات الفنيل (EVA) و الاكرينولين ثنائي البوتان ستيلان وهذا من أجل تقليص نزوح الإضافات الموجودة بداية في PVC المثبت بزيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، وكذا تعريف المكونات النازحة. ثلاث مركبات صنعت، اثنان منها بدون إضافة الملين (DOP)، وأما الثالثة باضافة 40 % من تلك المادة .

اجريت تجارب نزوح مع الرّج عند حرارة 40°C في وسطين محاكيين للاغذية هما: زيت الزيتون والايثانول المميّه بنسبة 15% .

تحليل ظاهرة النزوح تم على أساس دراسة أولية، معتمدة على تغير كتلة قريصات الPVC، باستعمال ثلاث تقنيات للتحليل: التحليل الطيفي الذري (SAA)، التحليل الطيفي لأشعة ماتحت الحمراء (IRTF)، وكروماتوغرافيا بالتزواج مع التحليل الطيفي الكتلي (CG/SM)، هذا من جهة ومن جهة أخرى تم التطرق لدراسة تطور مؤشر البيروكسيد لزيت الزيتون بدلالة زمن ملامسة قريصات الPVC.

**الكلمات المفتاحية:** PVC، النزوح، الغمس، زيت عباد الشمس المؤكسد جسريا، زيت الزيتون SAA, IRTF, CPG/SM