

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : génie des polymères

Intitulé du mémoire

**DETERMINATION DES PHTALATES ET DU BISPHENOL A
DANS LES BOUTEILLES EN
POLYETHYLENE TEREPHTALATE**

Encadré par :

Talhi Oualid

Hamitouche Houria

Présenté par :

Djebari Souad

Khaled Thayri

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

Nous remercions en premier lieu Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements au **Pr. Oualid TALHI** et pour notre Co-promotrice **Houria HAMITOUCHE** pour avoir dirigé ce mémoire de fin d'études, nous leur exprimons toute notre reconnaissance pour nous avoir initiées et accompagnées tout au long de notre travail et pour leur patience, et surtout pour la confiance qu'ils nous ont accordée durant cette période de préparation du mémoire. Ils ont également été d'un précieux conseil pour répondre à nos diverses interrogations.

Notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements à tous ceux qui ont voulu accepter de juger ce modeste travail.

Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de notre travail : que l'équipe du Centre de recherche physico-chimique **CRAPC, Mr. HAMITOUCHE .D** et surtout **REDHA BENOMAR** et **AYA INSAF GUERFI**, soient remerciés.

RESUME

ملخص

يستخدم البولي إيثيلين تيريفثاليت لتعبئة سوائل المياه المعدنية والمشروبات الغازية. يتم إنتاج عبواتها دون رقابة من حيث الإنتاج والتخزين، مما قد يشكل خطرًا على صحة المستهلك. بالإضافة إلى ذلك، أظهرت العديد من الدراسات وجود مواد في المياه المعبأة / المشروبات الغازية الناتجة عن هجرة مكونات البولي إيثيلين تيريفثاليت. في هذا العمل، نحن مهتمون بتوصيف وتحديد الملوثات الموجودة في المياه المعبأة، الفثالات و البسفينول التي انتقلت من الزجاج (الحاوية) إلى المياه المعدنية (المحتوى) بواسطة بروتون الرنين المغناطيسي النووي وبواسطة كروماتوغرافيا الغاز مع التحليل الطيفي الشامل بعد إجراء عمليات الاستخراج والتنقية. فكلما انخفضت كمية ملوثاته، قل تأثيره على الصحة.

Le poly éthylène téréphtalate (PET) est utilisé pour le conditionnement des liquides des eaux minérales et des sodas. Ces emballages sont produits sans contrôle au niveau de la production et du stockage, ce qui peut induire un risque sanitaire pour le consommateur. De plus, plusieurs études ont montré la présence dans les eaux embouteillées / sodas des substances qui résultent de la migration des constituants du PET. Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la caractérisation et à la détermination des contaminants contenus dans les eaux embouteillées les phtalates et le bisphénol A qui ont migré de la bouteille (le contenant) vers l'eau minérale (le contenu) par le RMN Résonance Magnétique Nucléaire proton H quantitative et par GC-MS, Chromatographie en phase gazeuse combinée avec la spectroscopie en masse après avoir fait les extractions et la purification. Plus la quantité de ces contaminants est basse moins est l'impact de ces derniers sur la santé.

Poly ethylene terephthalate (PET) is used for packaging mineral water liquids and sodas. Its packaging is produced without control in terms of production and storage, which can pose a health risk for the consumer. In addition, several studies have shown the presence in bottled water / sodas of substances which result from the migration of the constituents of PET. In

this work we are interested in the characterization and determination of the contaminants contained in bottled water, phthalates and bisphénol A which have migrated from the bottle (the container) to the mineral water (the content) by the RMN Quantitative H proton Nuclear Magnetic Resonance and by GC-MS, gas chromatography combine with Mass spectroscopy after doing the extractions and purification. The lower the quantity of its contaminants, the less the impact of its latter on health

Liste des Abréviations

PET	polyéthylène téréphtalate
BPA	bisphénol A
PHA	Phtalates
DMT	diméthyle téréphtalate
EG	éthylène glycol
AT	acide téréphtalique
BEHT	téréphtalate de bishydroxyléthyle
BBP	phtalate de butyle et de benzyle
BHET	bis (hydroxyéthyl) téréphtalate
BDBP	phtalate de dibutyle
DiBP	phtalate de di-iso-butyle
DEHP	phtalate de di-2- (éthylhexyle)
DEHA	adipate de bis-2-éthylhexyle
DEP	phtalate de diéthyle
DMP	diméthyl phtalate
DDP	didoecyl phtalate
BBP	benzyl butyl phtalate
DBP	dibutyl-phtalate
DOP	disoetyl-phtalate
PC	Polycarbonate
PhA	acide phtalique

PVC	polychlorure de vinyle
Sb	Antimoine
Sb ₂ O ₃	trioxyde d'antimoine
CHCl ₃	Chloroforme
DMSO	diméthyle sulfoxyde
GC-MS	chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse
RMN	résonance magnétique nucléaire
RMN 1 H	résonance magnétique nucléaire du proton
SPE	extraction en phase solide

Liste des figures et des tableaux

Figure 1.1 : Motif répétitif du PET.....	3
Figure 1.2 : Structure du BPA.....	7
Figure 1.3 : Structure de phtalate	7
Figure 1.4 : Structure de la solution alcool et eau... ..	16
Figure 1.5 : diméthyle sulfoxide	16
Figure 1.6 : Schéma d'extraction liquide-liquide... ..	18
Figure 1.7 : Les extracteurs de Soxhlet et de Kumagawa.....	19
Figure 1.8 : Schéma d'un appareil de Soxhlet	20
Figure 1.9 : Schéma d'une hydro-distillation.....	21
Figure 1.10: Schéma d'une distillation fractionnée.....	22
Figure 1.11: Filtration par gravimétrie	25
Figure 1.12: Filtration sous vide	26
Figure 2.1: GC-MS.....	28
Figure 2.2: Un filtre à charbon actif	28
Figure 2.3: Injecteur	29
Figure 2.4: Injection seringue	29
Figure 2.5: Colonne	30
Figure 2.6: Niveaux d'énergie pour un noyau avec un nombre quantique de spin.....	31
Figure 2.7 : Matériel d'extraction liquide-liquide... ..	34
Figure 2.8: Photo représentant l'eau des 2 bouteilles (lala khdidja et messerghine) dans les 2 erlenmeyers.....	34

Figure 2.9 : La solution aqueuse à extraire dans l'ampoule à décanter.....	35
Figure 2.10: Rotavap	35
Figure 2.11 : Schéma de rotavap.....	36
Figure 2.12 : Morceaux de plastique dans le tube soxhlet.....	37
Figure 2.13: Montage soxhlet	37
Figure 2.14: Solution récupérée après extraction.....	38
Figure 2.15: Les produits extraits récupérés (trace de BPA et les phtalates).....	38
Figure 2.16: Les 5 échantillons après extraction.....	39
Figure 3.1 : Spectre RMN eau lala khdidja plus un spectre référence phtalats.....	40
Figure 3.2: Spectre RMN eau lala khdidja plus spectre référence du BPA	41
Figure 3.3 : Spectre RMN eau messerghine avec un spectre références (phtalates).....	41
Figure 3.4 : Spectre RMN eau masserghine avec un spectre références (BPA)	41
Figure 3.5 : Spectre RMN plastique messerghine avec un spectre référence phtalates.....	42
Figure 3.6 : Spectre RMN plastique messerghine avec référent BPA.....	42
Figure 3.7: Spectre RMN référence (phtalates) plus deux spectre RMN plastique messerghine contaminé avec du BPA et non contaminé	43
Figure 3.8 : spectre RMN plastique lala khdidja plus spectre référence phtalate	43
Figure 3.9 : spectre RMN du plastique lala khdidja plus spectre référence BPA	43
Figure 3.10: Spectre RMN référence (phtalates) plus deux spectres RMN plastique lala khdidja contaminé avec du BPA et non contaminé.....	44
Figure 3.11 : Courbe des concentrations des intégrales par rapport au BPA.....	45
Figure 3.12 : spectre RMN d'intégration (plastique messerghine, lala khdidja et PET) (Etalonnage interne)	45
Figure 3.13: Spectre RMN d'intégration plastique (messerghine, lala khdidja et PET)	

(Étalonnage externe).....	47
Figure 3.14: chromatogramme d'eau lala khdidja et messerghine	48
Figure 3.15 : chromatogramme de plastique lala khdidja et messerghine.....	49
Figure 3.16 : chromatogramme du PET	49
Figure 3.17 : courbes d'étalonnages des 6 phtalates.....	50
Tableau 1.1:Structures et les différentes utilisations des phtalates.....	10
Tableau 1.2: caractéristiques de certains solvants.....	17
Tableau 3.1 : concentrations des intégrales par rapport au BPA	45
Tableau 3.2 : représente les quantités des phtalates par rapport au BPA.....	47
Tableau3.3 : représente les quantités des phtalates par étalonnage externe	47
Tbleau3.4 : représente les quantités des phtalates en (ppm) dans notre échantillon.....	51
Tableau 3.5 : représente les quantités des phtalates en (mg) et en (%).....	52

SOMMAIRE

Résumé

Remerciements

Liste des Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction..... 1

CHAPITRE 1 : Synthèse bibliographique.

PARTIE 1 : PRESENTATAION DU PET, BPA ET DES PHTALATES3

1. Le Polyéthylène Téréphtalate..... 3

1.1. Présentation du PET.....3

1.2. Procédés de synthèse du PET.....3

1.2.1. Procédé d'estérification.....3

1.2.2. Procédé d'échange d'ester ou transestérification..... 4

1.3. Propriétés générales du PET4

1.4. Principales propriétés du PET5

1.5. Application du PET5

1.6. Toxicité du PET.....5

1.7. Les composés identifiés dans les bouteilles en PET..... 6

2.Présentation du BPA et des phtalates 7

2.1. Bisphénol A.....7

2.4. Utilisations industrielles et technologiques du bisphénol A	8
2.6. Mode d'exposition de bisphénol A.....	8
2.2. Les phtalates	8
2.3.Applications industrielles et technologique des phtalates	9
2.5. Mode d'exposition des phtalates	11
2.7. Toxicité et risques pour la santé humaine du bisphénol A et des phtalates	12

PARTIE 2 : TECHNIQUE D'EXTRACTION ET SOLVANTS ORGANIQUES..... 13

1. Techniques d'extractions.....	13
1.1. Extraction par solvant	14
1.1.2. Le choix du solvant.....	14
1.1.3. Classification des solvants selon leur structure moléculaire	15
1.2. Types d'extraction par solvant	16
1.1.1. Extraction liquide-liquide.....	16
1.1.2. Extraction liquide-solide	17
1.2. Extraction par hydro-distillation	20
1.3. Extraction par distillation fractionnée	21
1.4. Les applications d'une extraction.....	21

PARTIE 3 : MOYENS DE PURIFICATION

1. La filtration.....	23
1.1.1. Principe de la filtration.....	23
1.1.2. Méthodes de filtration	23
2. La centrifugation	25
3. La chromatographie	25

CHAPITRE 2 : Matériel et technique d'analyse

1. Technique d'analyse	27
1.1. Chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse.....	27
1.1.1 arrivage du gaz vecteur: Alimentation en gaz vecteur.....	27
1.1.2 système d'injection	28
1.1.3 colonne.....	30
1.1.4 détecteurs par spectrométrie de masse GC/MS	30
1.2. Analyse Magnétique De Résonance D'hydrogène RMN 1H.....	30
2. MODE OPÉRATOIRE	33
Objectif	33
2.1. Matériaux utilisés.....	33
2.2. Matériels utilisés.....	33
3.1. Mode d'emploi de l'extraction liquide-liquide	34
3.2. Mode d'emploi de l'extraction solide-liquide.....	36
2.3. Mode d'emploi de l'extraction solide / liquide pour extraire le PET	38

CHAPITRE 3 : DISCUSSION ET RESULTATS

1. Analyse des phtalates et BPA par RMN	40
1.1. Analyse qualitative des échantillons.....	40
1.2. Analyse quantitative des échantillons.....	44
1.2.1. Analyse quantitative par étalonnage interne	44
1.2.2. Analyse quantitative par étalonnage externe.....	46

1.2. Discussion	46
2. Analyse des phtalates et BPA par (GC-MS).....	47
2.1. Conditions Opératoires de l'analyse.....	47
2.2. Discussion.....	53
3. Conclusion	53

CONCLUSION

INTRODUCTION

L'invention des matières plastiques a été une révolution pour le monde entier, très vite ces derniers ont remplacé le verre et sont devenues des matériaux de conditionnement des produits agroalimentaires. Cet engouement pour ces matériaux s'explique par leur caractère transparent, leur solidité, leur malléabilité, leur étanchéité aux gaz, aux liquides et aux microorganismes, leur faculté de recyclage, leur poids extrêmement favorable, et bien souvent leur moindre coût. Dans notre étude, nous nous intéressons au poly (éthylène téréphtalate) (PET) qui est largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire, plus précisément pour le conditionnement des liquides [1].

Sa découverte a commencé avec Carothers et son équipe qui ont mené des études pionnières sur la chimie des macromolécules aux États-Unis. Julian Hill, un proche collègue de Carothers, a produit des polyesters thermoplastiques dont il pouvait extraire les fibres du polymère fondu, mais le travail a été abandonné en faveur du nylon. Le développement a eu lieu au sein de la Calico Printers Association au Royaume-Uni par Dickson et Winfield. En 1941, ils ont breveté du poly (éthylène téréphtalate) issu de la réaction du polyéthylène glycol avec l'acide téréphtalique pour identifier le PET comme un excellent polymère fibrogène tout en recherchant un remplacement pour la soie chez British Calico Printers. Les bouteilles ont été introduites en 1973 comme nouveau domaine d'application pour le PET [2]. En raison de ses propriétés chimiques et physiques, excellente résistance chimique, clarté, capacité de traitement et stabilité thermique, le PET a été utilisé dans un large éventail d'applications telles que l'industrie textile, la fabrication de bandes vidéo, audio, de films radiographiques, les applications médicales (prothèses cardiovasculaires) et les produits thermoformés (par exemple, la manutention, les produits d'éclairage, les produits automobiles, etc.) et eau en bouteille [3].

La popularité du PET a augmenté au fil des années; en 2000, la capacité de production a dépassé 33 millions de tonnes par an. La conception globale est passée de 11,8 millions en 1997 à 23,6 millions en 2005 et 54,4 millions en 2010, elle devrait croître de 4,4% par an [4].

L'évaluation des plastiques en contact avec des denrées alimentaires, comme le PET, est régie par des réglementations européennes qui assurent la sécurité sanitaire des

Populations. Mais malheureusement, plusieurs études ont montré la présence des substances dans les aliments; dont l'origine est controversée. Une hypothèse possible pour expliquer leur présence est la migration des constituants du PET tels que les monomères, les phtalates, le bisphénol, les polluants organiques et inorganiques, les additifs et les substances ajoutées.

Les polluants inorganiques sont basés sur l'antimoine Sb, spécifiquement SbO_3 qui est un catalyse inorganique et les polluants organiques tels que l'acétaldéhyde, le formaldéhyde et l'acétone, qui peuvent se lixivier des emballages en plastique affectant la nourriture et l'eau [5].

Le PET contient également des plastifiants et des résines époxy telles que les phtalates et le bisphénol A, leur pourcentage respectivement (0,1% - 10%) et (0,1% - 0,5%), basé sur le poids du PET [6]. Les phtalates sont utilisées en PET pour assurer l'élasticité et la plasticité. Il existe de nombreux types de phtalates, parmi lesquels DBP (phtalate de di-n-butyle), DEP (phtalate de diéthyle), DEHP (phtalate de di-(2-éthylhexyle) ou bis(2-éthylhexyl) phtalate), BzBP (benzylbutyle) phtalate), et DMP (diméthyl phtalate) et de tous ces phtalates c'est le plus abondant retrouvé dans l'eau embouteillée [7].

Et en ce qui concerne le bisphénol A (BPA), c'est un monomère principalement utilisé dans la production de plastiques polycarbonate (PC) et de résines époxy utilisées dans la fabrication de PET pour assurer une transparence élevée, une résistance à la chaleur, une légèreté et une bonne résistance aux chocs [8]. Ces additifs utilisés dans les plastiques pour fournir une qualité physique bénéfique, peuvent également agir comme perturbateurs endocriniens pouvant entraîner plusieurs risques pour la santé, tels que l'infertilité en provoquant un déséquilibre des hormones œstrogènes, l'asthme, le trouble d'hyperactivité avec déficit de l'attention, le cancer du sein, l'obésité et le diabète de type II, problèmes de développement neurologique, problèmes de comportement [9].

En outre, en Algérie et jusqu'à présent, l'absence de législation relative aux matières plastiques, malgré leur utilisation croissante dans l'emballage alimentaire, a conduit à des emballages non contrôlés au niveau de la production et du stockage, ce qui peut induire un risque sanitaire pour le consommateur et pour la population. C'est pourquoi il est apparu nécessaire d'acquérir des données expérimentales sur la qualité des eaux minérales embouteillées, pour cela nous avons effectué des extractions (liquide / liquide)

(Solide / liquide) afin d'identifier et quantifier les phtalates et BPA grâce à la RMN quantitative par étalonnage interne et externe et la GC / MS.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est divisé en trois parties : la première représente une étude détaillée sur le polyéthylène téréphtalate, le bisphénol A et les phtalates, sur leurs structures, propriétés et applications ; la deuxième partie est portée sur l'étude des techniques d'extraction ; la troisième est consacrée aux moyens de purification. Le deuxième chapitre détaille en premier lieu les techniques de caractérisation utilisées, et en deuxième lieu le mode expérimentale du matériel utilisé et des étapes d'extraction. Le troisième chapitre illustre les résultats obtenus, suivi de discussion. Enfin, une conclusion générale sera présentée, elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire.

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre nous présenterons en détail le PET le BPA et les phtalates. Nous étudierons leurs structures, propriétés et applications, nous évoquerons également les techniques d'extraction et les moyens de purifications

PARTIE1

PRESENTATION DU PET, DES PHTALATES ET DU BISPHENOL A

1. Le polyéthylène téréphtalate (PET)

1.1. Présentation du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère de grande diffusion utilisé dans de nombreuses applications. Il est obtenu soit par estérification lente entre l'acide téréphtalate (AT) et de l'éthylène glycol (EG), soit par transestérification catalysée entre le téréphtalate de diméthyle (DMT) et l'EG. Le DMT doit être purifié au préalable par recristallisation afin d'obtenir par transestérification un PET de haute masse molaire (>20000g/mol).

Ce seuil de masse est indispensable pour que ce polymère ait des propriétés mécaniques optimales [10].

1.2. Procédés de synthèse du PET

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée sur la figure 1. La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité.

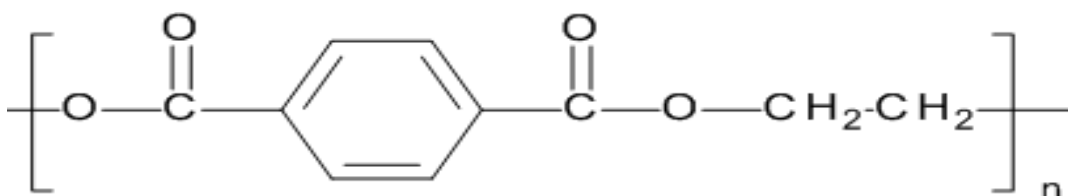


Figure1.1 : motif répétitif du PET.

Les deux principaux procédés de fabrication du PET dans l'industrie sont : la synthèse à partir du diméthyle téréphtalate (DMT) et l'éthylène glycol (EG), et la synthèse à partir de l'acide téréphtalique (AT) et de l'éthylène glycol (EG). Ces deux procédés comportent deux étapes, la première consiste en la synthèse du monomère bis hydroxyléthyl téréphtalate (BHET) et la deuxième la polycondensation de ce dernier en polymères [11].

1.2.1. Procédé d'estérification

La synthèse du PET est également accessible par l'estérification directe de l'acide téréphtalique (AT) et de l'éthylène glycol (EG), Ce procédé consiste à chauffer le mélange de diacide et de diol jusqu'à la température à laquelle l'estérification se produit et donne un polyester et de l'eau [12].

En pratique, la température est souvent augmentée de 150°C à une température supérieure, qui représente la balance entre celle nécessaire pour l'occurrence de la réaction dans une phase homogène et celle pour laquelle le risque de dégradation thermique durant la période exigée pour aboutir au poids moléculaire désiré est à son minimum [13].

1.2.2. Procédé d'échange d'ester ou transestérification

Un mélange de DMT et de diol dans les proportions molaires 2,1/2,2 est chauffé en présence d'un catalyseur généralement le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3), à une température qui varie entre 150 à 200°C. Le méthanol résultant sous forme de vapeur est évacué à travers un système de condensation, favorisé par le léger excès de diol. Le produit de la réaction est principalement le BHET qui est transféré dans un réacteur de polycondensation opérant à une haute température et sous une pression réduite. Cette réaction se produit à une température de 270-290°C, sous une pression de 0,5-1mmHg.

1.3. Propriétés générales du PET

Le PET est devenu un des polymères les plus industrialisés grâce à ses bonnes propriétés électriques, chimiques et physiques qui en ont fait un polymère fortement utilisé par les industries du film, des fibres et de l'emballage. Le PET est un matériau rigide, avec une bonne stabilité dimensionnelle. Il présente de bonnes propriétés barrières et une bonne résistance chimique. Sa cristallinité varie entre amorphe et relativement cristallin. Il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres [12].

1.4. Principales propriétés du PET

Le PET possède des caractéristiques spécifiques qui sont :

- Transparence,
- Brillance,
- Résistance aux chocs,
- Cristalline, légèreté, solidité et longue durée de vie,
- Résistance à la traction,
- Résistance à la pression et aux gaz [14].

1.5. Application du PET

Les principales applications du PET sont comme suit :

- Textiles : fils textiles, fibres...etc.
- Films : emballage, supports de film photos,...etc.
- Corps creux : bouteilles pour boisson gazeuses,...etc.
- Automobiles : ventilateur, alternateur, poignées de pièces pour circuit d'allumage, etc.
- Application médicales : tricot tubulaire pour prothèse vasculaire, prothèse du larynx et de l'œsophage,...etc.
- Technologies de pointe : supports magnétiques, des outils informatique tels que disquettes bandes vidéo et audio, bandes pour ordinateurs,...etc.
- La principale application hors fibres du PET est la fabrication de bouteilles pour les boissons et l'emballage des produits alimentaires. Sa première application sous forme de bouteilles date de 1984 et depuis cette année, il est devenu le matériau de choix dans le domaine du flaconnage et de l'emballage [15].

1.6. Toxicité du PET

En 2009, des toxicologues allemands alertent sur le fait que le poly (éthylène téréphtalate), en raison d'additifs que l'on y ajoute intentionnellement ou non, seraient dangereux pour la santé et porteraient atteinte à la fertilité humaine (des hommes et des femmes). Cette information a été toutefois démentie par l'Institut fédéral allemand d'évaluation des risques et ses résultats fortement critiqués par le professeur Jean-François Narbonne [16].

D'abord l'ensemble des phtalates a été suspecté, avec une présomption plus ou moins forte selon l'avancement des études, d'être toxique pour la reproduction, assez forte cependant pour que la Commission européenne ait programmé leur limitation de plus en plus étendue.

En 2007, la Suisse reconnaît la toxicité du PET pour certains produits d'emballages. Cette toxicité est due à l'un des composants du PET : l'antimoine (sous forme de traces provenant du catalyseur utilisé dans la réaction de polymérisation du PET) qui migre du plastique aux denrées alimentaires, plus facilement lorsqu'il est chauffé. L'antimoine (Sb) est un élément métalloïde utilisé comme catalyseur sous la forme de composés tels que le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) ou le tri acétate d'antimoine dans la production de PET. Après la fabrication, une quantité détectable d'antimoine peut être trouvée à la surface du produit.

L'exposition du PET à l'ébullition ou aux micro-ondes peut augmenter les niveaux de migration de ces additifs de manière significative [17].

1.7. Les Composés Identifiés Dans les Bouteilles en PET

Des auteurs ont rapporté des niveaux d'oligomères dans des bouteilles en PET provenant du Japon (de 5000 à 8700 mg.kg⁻¹), de l'Europe (de 4900 à 8200 mg.kg⁻¹) et de l'Amérique du Nord (de 5600 à 8000 mg.kg⁻¹). D'autre part le PET contient généralement des niveaux d'antimoine (Sb) dans la gamme de 170 à 300 mg.kg⁻¹ [18]. Cependant, seule une petite quantité du Sb contenu dans le PET est libérée dans l'eau. D'autres métaux tels que le cobalt (Co 27 mg.kg⁻¹), le chrome (Cr 0,11 mg.kg⁻¹), le fer (Fe 1,3 mg.kg⁻¹), et le manganèse (Mn 0,34 mg.kg⁻¹), ont été retrouvés dans des bouteilles en PET. Leurs niveaux relativement faibles observés dans les polymères, par rapport à l'antimoine, explique pourquoi si peu d'études ont été faites sur la migration de ces métaux dans l'eau embouteillée [19]. D'autres auteurs ont trouvé du dibutylphtalate (DBP), diéthylhexylphtalate (DEHP), dioctylphtalate (DOP), phtalates total et du diéthylhexyladipate (DEHA) avec 30, 103, 5, 138 et 5 mg.kg⁻¹ respectivement dans les bouteilles en PET fabriquées pour emballer l'eau potable en Australie. Les quantités de formaldéhyde et d'acétaldéhyde dans les bouteilles en PET dépendent de la qualité chimique de la matière première, du poids moléculaire du polymère et de la technologie de fabrication utilisée pour la production des granulés puis des préformes et enfin pour la production des bouteilles avec une attention particulière à la température adoptée pour le soufflage [20]. Certains auteurs ont trouvé des niveaux d'acétaldéhyde dans des bouteilles en PET provenant du Japon (de 8,4 à 25,7

mg.kg⁻¹), de l'Europe (de 5,0 à 13,1 mg.kg⁻¹) et de l'Amérique du Nord (de 9,1 à 18,7 mg.kg⁻¹). De même des traces de formaldéhyde ont également été trouvées dans le PET provenant des mêmes pays cités précédemment, allant de 0,6 à 3,0 mg.kg⁻¹ (Japon), de valeur inférieure à 0,5 mg.kg⁻¹ jusqu'à 1,6 mg.kg⁻¹ (Europe), et de valeur inférieure à 0,5 mg.kg⁻¹ jusqu'à 1,2 mg.kg⁻¹, (Amérique du Nord). Ainsi les plus hauts niveaux de formaldéhyde (FA) et d'acétaldéhyde (AA) sont celles trouvées dans des bouteilles Japonaises et ceci peut être attribué à la différence dans la formulation et dans la production de la bouteille, surtout en terme de température plus élevée du moulage, de parois plus épaisses de la bouteille et à cause de l'utilisation des agents stabilisants dans les bouteilles européennes ce qui minimise la formation du FA et de l'AA. Enfin des auteurs ont trouvé des niveaux d'acétaldéhyde dans des bouteilles en PET destinées à emballer des eaux minérales et des eaux minérales gazeuses entre 1,7 et 3,8 mg/kg [21].

2. Présentation du (BPA) et les phthalates

2.1. Bisphénol A (BPA)

Le bisphénol A, généralement abrégé en BPA, est un composé organique avec deux groupes fonctionnels phénol. Il s'agit d'un élément constitutif dysfonctionnel de plusieurs plastiques et additif du plastique important. Avec une production annuelle de 2 à 3 millions de tonnes métriques, c'est un monomère important dans la production de polycarbonate; c'est un bisphénol qui est le 4,4'-méthanediyldiphénol dans lequel les méthylènes hydrogènes sont remplacés par deux groupes méthyle. Il a un rôle de xénoestrogène, de contaminant environnemental, de xénobiotique et de perturbateur endocrinien [22].

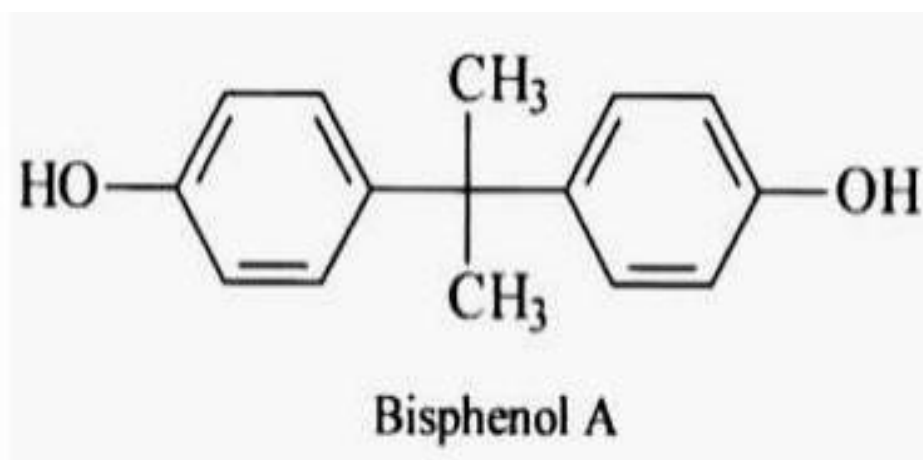


Figure1.2 : Structure du BPA.

2.1.1. Utilisations industrielles et technologiques du bisphénol A (BPA)

Le bisphénol A, le 4,4 - (1-méthyléthylidène) bisphénol ou le 2,2- (4,4-dihydroxydiphényl) propane est utilisé comme matériau stabilisant ou antioxydant pour de nombreux types de plastiques, notamment le chlorure de polyvinyle. Il est également utilisé par les fabricants comme intermédiaire dans la production de résines époxy, de polycarbonate, d'ignifugeants et d'autres produits spécialisés. Les produits finaux comprennent un revêtement protecteur, des peintures en poudre, des lentilles automobiles, des vitres de protection, des matériaux de construction, des adhésifs, des disques compacts, des lentilles optiques, un revêtement en papier et des produits d'encapsulation de pièces électriques et électroniques. La quantité de bisphénol A utilisée augmente avec la production de plastiques [23].

2.1.2. Mode d'exposition de bisphénol A

La principale source d'exposition de la population est alimentaire, elle résulte du passage du bisphénol A dans l'aliment ou la boisson à partir des polymères plastiques et résines époxy utilisées pour les surfaces des contenants / emballages. En effet le BPA résiduel peut migrer des divers emballages alimentaires qui contiennent le polymère et contaminer la nourriture ou la boisson qui est contenue. C'est le cas lors d'un chauffage prolongé, après exposition à des produits acides ou lors de lavage avec des détergents agressifs et rinçage insuffisant. Des recherches Toulousains ont montré que le BPA peut entrer dans l'organisme par la muqueuse située sous la langue ou par contact à travers la peau et non pas seulement par voie intestinale [24].

2.2. Les phtalates

Les phtalates sont un groupe de produits chimiques dérivés (sels ou esters) de l'acide phtalique. Ils sont donc composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle peut varier. Les phtalates sont couramment utilisés comme plastifiants des matières plastiques pour les rendre souples.

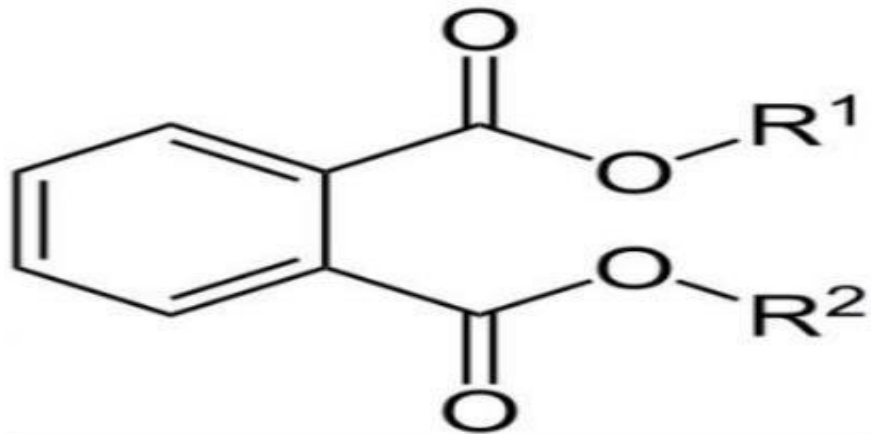


Figure 1.3 : Structure des phtalates.

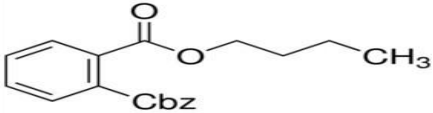
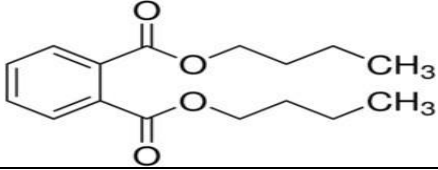
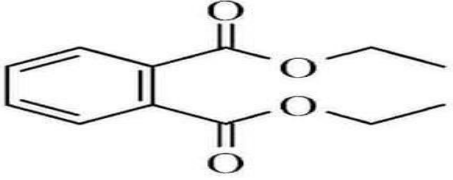
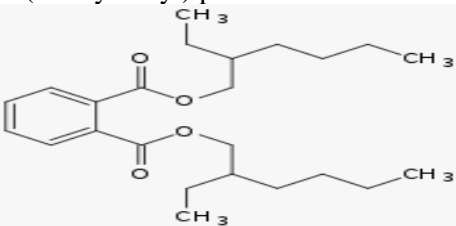
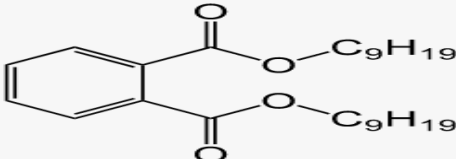
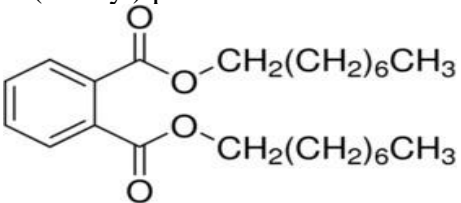
2.2.1. Applications industrielles et technologique des phtalates

Comme des plastifiants dans de nombreux produits en plastiques, caoutchoucs et d'autres matériaux car ils sont plus souples, En Cosmétiques des phtalates (agents fixateurs augmentant le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau. On les trouve dans des milliers de produits courants en PVC : couches, chaussures et bottes, textiles imperméables, cuirs synthétiques, jouets, consoles de jeux, encres d'imprimerie, détergents et dans le matériel hospitalier, notamment les poches de perfusion, sont aussi des sources de contamination dans certains dispositifs médicaux et les emballages alimentaires [25].

Les phtalates sont divisés en deux groupes distincts très différents, tant du point de vue de leurs applications que du point de vue physico-chimique ou toxicologique. On distingue, selon le nombre d'atomes de carbone de la chaîne comportant la fonction alcool :

- les phtalates C1 et C2, ils ne sont pas utilisés en tant que plastifiants,
- les phtalates C3 à C7 sont utilisés lorsqu'un arrangement rapide et une haute résistance sont requis (vêtement en cuir, mousse, revêtement de sol, ...).
- les phtalates C8, C9 et C10 sont les plastifiants les plus largement utilisés, notamment pour les revêtements de sol, muraux et pour le matériel médical.
- les phtalates C11, C12 et C13 sont utilisés lorsqu'une stabilité à haute température est requise.

Tableau1.1:Structures et les différentes utilisations des phtalates :

Nom des phtalates	Abréviation	Utilisations
Butyl benzyl phthalate 	BBP	Parfums, additifs capillaires, adhésifs et colles, produits automobiles, revêtements de sol en vinyle
Di-n-butyl phthalate 	DPB	additifs capillaires, vernis à ongles, encres d'imprimantes, insecticides, produits pharmaceutiques
Diethyl phthalate 	DEP	Parfums, déodorants, gels et mousses pour les cheveux, shampooings, savons, vernis à ongles, lotions pour le corps, Parfums
Di(2-ethylhexyl) phthalate 	DEHP	produits en PVC flexible (rideau de douche, tuyau d'arrosage, couche-culotte, revêtement de sol et toiture, récipient pour aliments, film d'emballage alimentaire, sac pour unités de sang, cathéter, ligne de fluide, gants, etc.)
Diisononyl phthalate 	DINP	Produits en plastique souple (utilisés pour remplacer le DEHP dans: jouets, revêtements de sol, gants, produits d'emballage alimentaire, pailles pour boissons, tuyaux d'eau) encres, pigments, peintures, colles.
Di(n-octyl) phthalate 	DNOP	Produits souples à base de plastique (revêtements de sol, tuyaux d'arrosage, jouets, gants, chaussures, produits d'emballage alimentaire, ...)

2.2.2. Mode d'exposition des phtalates

La libération des phtalates dans l'environnement est permise par une migration au sein de la matrice (due à une incompatibilité avec celle-ci) suivie d'une exsudation, et d'une volatilité (plutôt faible mais significative), et qui varie en sens inverse avec la masse molaire). En toxicologie, quatre types d'exposition étaient considérées : inhalation, ingestion, intraveineuse ou contact cutané. Mais une étude publiée en 2015 a expérimentalement confirmé que chez l'enfant, l'absorption des phtalates par la peau (directement à partir de l'air) est une voie d'exposition/contamination aussi importante que l'inhalation (même si l'enfant ne touche pas les objets qui émettent ces phtalates volatils) [26]. L'inhalation de phtalate n'était pas jugée prépondérante car ces composés sont très peu volatils, il faut tout de même considérer le risque dû aux aérosols dans les cosmétiques (parfums, déodorants) et aux colles et le risque de passage transcutané direct (à partir de l'air pollué) chez les jeunes enfants [27]. L'exposition via l'ingestion de phtalates est jugée plus critique : dans les pays où les phtalates sont encore admis dans les plastiques au contact des aliments, les phtalates migrent vers les aliments riches en graisses (fromages, viandes, plats en sauce, etc.). La valeur moyenne ingérée est alors de 0,25 mg/jour. Malgré cela, selon des chercheurs de l'Institut national de santé publique Québec (INSPQ) « seuls » 12 % des gens dépasseraient la dose tolérée pour le DEHP selon la Communauté européenne (soit 0,037 mg/kg de poids corporel/jour) [28]. Le risque est exacerbé chez le jeune enfant qui tend à porter à la bouche les objets (dont jouets en plastique) car les phtalates peuvent migrer dans la salive et aussi au travers de la peau [29]. La libération de phtalates par la voie intraveineuse est une autre source d'exposition non négligeable. En marge de ces expositions plutôt courantes, il peut aussi se produire des problèmes lors d'une longue hospitalisation pour laquelle l'organisme est exposé aux phtalates à travers les appareils médicaux comme les poches de sang ou les sondes intraveineuses. La quantité à laquelle le patient est exposé est faible mais l'exposition est directe puisque les composés passent directement dans le sang [30]. Cela devient encore plus critique lorsqu'il s'agit d'un bébé ou d'une femme enceinte car les effets sur la fertilité et la croissance sont reconnus. Enfin des produits cosmétiques en contenant sont aussi source d'exposition car le contact cutané direct permet la migration dans le corps humain. Des phtalates sont aussi transmis (avec d'autres polluants organiques persistants) via le lait maternel [31]. Lorsque toutes ces expositions sont combinées, il peut y avoir des risques mais les quantités présentes dans l'environnement ne sont pas assez importantes pour être dangereuses outre mesure. De

Plus, il ne se produit en général pas de bioamplification en remontant dans la chaîne alimentaire, ce qui veut dire que la contamination à laquelle un animal a pu être exposé ne se transmettra pas à celui qui va le manger si le temps est assez long pour permettre aux phtalates de se dégrader.

2.3. Toxicité et risques pour la santé humaine du bisphéno A et des phtalates

Le BPA et les phtalates sont connus depuis longtemps pour avoir de faibles propriétés oestrogéniques et agir comme des perturbateurs endocriniens en raison de leur capacité à concurrencer les hormones stéroïdes endogènes se liant aux récepteurs. Le BPA a été découvert à l'origine comme un œstrogène artificiel, et son effet oestrogénique a été utilisé pour améliorer la croissance rapide des bovins et des volailles. Le BPA a également été utilisé pendant quelques années pour remplacer les œstrogènes chez les femmes. Étant donné que le BPA peut se lier faiblement aux récepteurs des œstrogènes ESR1 et ESR2, il est susceptible d'être un perturbateur endocrinien. Les impacts de l'exposition au BPA sur la santé humaine ont été examinés en détail et rapportés par le National Toxicology Program-Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction [32]. Il existe une littérature abondante montrant les effets néfastes d'une exposition aiguë à de faibles doses de BPA chez des animaux de laboratoire [33,34]. Des études épidémiologiques avaient trouvé des associations entre les taux sanguins de BPA chez les femmes et les problèmes de santé, y compris l'hyperplasie endométriale et l'obésité [35]. Il a été démontré que le BPA avait des effets néfastes sur la santé, y compris des changements sexuels secondaires du développement et des altérations neurocomportementales, chez le fœtus jusqu'au développement de la petite enfance [36]. Une exposition élevée des femmes enceintes et des enfants est particulièrement préoccupante en raison des fenêtres connues de vulnérabilité au BPA qui exposent le fœtus et les enfants en développement à un risque plus élevé que les adultes exposés aux mêmes niveaux de BPA [37,38]. Les impacts de l'exposition aux phtalates sur la santé humaine ont également été examinés en profondeur et signalés par le National Toxicology Program-Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction [39]. Chez les rongeurs, il y a suffisamment de preuves que l'exposition aux phtalates provoque une toxicité pour le développement et la reproduction. Chez l'homme, les troubles dysmorphiques du tractus génital, observés chez les nourrissons de sexe masculin, étaient significativement associés à une exposition prénatale aux phtalates [40].

PARTIE 2

TECHNIQUE D'EXTRACTION

L'extraction est la première étape pour séparer les produits désirés des matières premières. Les méthodes d'extraction comprennent l'extraction par solvant, la méthode de distillation, le pressage et la sublimation selon le principe d'extraction. L'extraction par solvant est la méthode la plus utilisée. L'extraction des produits passe par les étapes suivantes: (1) le solvant pénètre dans la matrice solide; (2) le soluté se dissout dans les solvants; (3) le soluté est diffusé hors de la matrice solide; (4) les solutés extraits sont collectés. Tout facteur améliorant la diffusivité et la solubilité dans les étapes ci-dessus facilitera l'extraction. Les propriétés du solvant d'extraction, la granulométrie des matières premières, le rapport solvant-solide, la température d'extraction et la durée d'extraction affecteront l'efficacité de l'extraction

Le choix du solvant est crucial pour l'extraction par solvant. La sélectivité, la solubilité, le coût et la sécurité doivent être pris en compte dans le choix des solvants. Sur la base de la loi de similitude et d'inter miscibilité (comme se dissout comme), les solvants avec une valeur de polarité proche de la polarité du soluté sont susceptibles de mieux fonctionner et vice versa. Les alcools sont des solvants universels dans l'extraction par solvant. En général, plus la taille des particules est fine, meilleur est le résultat obtenu par l'extraction. L'efficacité d'extraction sera améliorée par la petite taille des particules en raison de la pénétration accrue des solvants et de la diffusion des solutés. Une taille de particule trop fine, cependant, coûtera l'absorption excessive du soluté dans le solide et des difficultés dans la filtration ultérieure.

Les températures élevées augmentent la solubilité et la diffusion. Cependant, des températures trop élevées peuvent entraîner une perte de solvants, conduisant à des extraits d'impuretés indésirables et à la décomposition des composants thermolabiles.

L'efficacité d'extraction augmente avec l'augmentation de la durée d'extraction dans une certaine plage de temps. L'augmentation du temps n'affectera pas l'extraction une fois que l'équilibre du soluté est atteint à l'intérieur et à l'extérieur du matériau solide.

Plus le rapport solvant / solide est élevé, plus le rendement d'extraction est élevé; cependant, un rapport solvant / solide trop élevé entraînera un excès de solvant d'extraction et nécessitera une longue durée de concentration.

Suivant la manière et le moyen utilisé, on a plusieurs techniques.

1.1. Extraction par solvant

Elle consiste à faire passer, par solubilisation, la substance à extraire dans un solvant. Celui-ci peut être de l'eau, mais généralement il s'agira d'un solvant organique: éthanol, cyclohexane, éther de pétrole, toluène, **DMSO** diméthylsulfoxyde et le chloroforme, dont ces deux dernières sont utilisées dans notre étude.

L'extraction par solvant fait intervenir trois étapes :

- La mise en contact du solvant avec la substance contenant le composé à extraire: Elle peut se faire directement par le solvant d'extraction ou en faisant intervenir d'abord l'eau. On fait alors agir le solvant sur une décoction, une infusion ou une macération.
- La décantation: Est réalisée à l'aide de l'ampoule à décanter. En fonction de la nature du solvant utilisé et en particulier de sa densité par rapport à celle de l'eau (1,00), la phase organique à récupérer se situera au-dessus ou en dessous.
- Le séchage et la filtration: Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant. On filtre ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau. Généralement, on veut ensuite évaporer le solvant pour récupérer l'extrait seul, il faudra donc aussi que le solvant soit volatil (température d'ébullition faible).

1.1.2. Le choix du solvant : obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant.

- L'état physique du solvant: Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- La miscibilité du solvant: Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.

- La solubilité: Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- La densité du solvant: Il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au-dessus ou en dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

Les solvants d'extraction doivent être aussi:

- Facilement éliminés après extraction et donc avoir un point d'ébullition bas. Leur point d'ébullition doit être le plus éloigné possible de celui des produits à extraire.
- Inertes chimiquement vis-à-vis de la solution à extraire.
- Peu toxiques que possible

1.1.3. Classification des solvants selon leur structure moléculaire

- Solvants portiques polaires (solvants Protogènes): possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptible(s) de former des liaisons hydrogène. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.

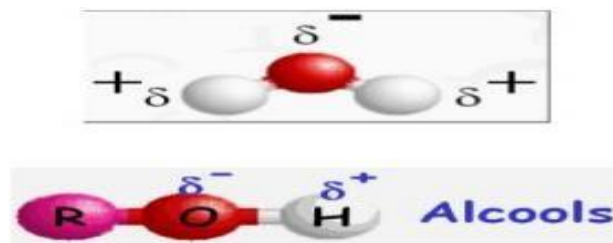


Figure1.4 : Structure de la solution (alcool – eau).

- Solvants aprotiques polaires: possédant un moment dipolaire non nul et dénués d'atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogène. Par exemple, l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylsulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), le tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) [41].

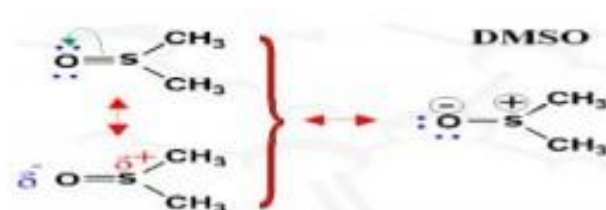


Figure1.5 : Structure de diméthylsulfoxyde.

Tableau1.2: Caractéristiques de certains solvants

Solvant	Formule chimique	T d'ébullition	Constante Diélectrique	Masse Volumique
Hexane	C ₆ H ₁₄	69 °C	2.0	0,655 g·ml ⁻¹
Toluène	C ₆ H ₅ -CH ₃	111 °C	2.4	0,867 g·ml ⁻¹
Chloroforme	CHCl ₃	61 °C	4.8	1,498 g·ml ⁻¹
Acétate d'éthyle	CH ₃ -COO-C ₂ H ₅	77 °C	6.0	0,894 g·ml ⁻¹
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	CH ₃ SOCH ₃	189 °C	47	1,092 g·ml ⁻¹
Dichlorométhane (DCM)	CH ₂ Cl ₂	40 °C	9.1	1,326 g·ml ⁻¹

1.2. Types d'extraction par solvant

1.2.1. Extraction liquide-liquide

Elle est basée sur la solubilité différentielle d'une même substance dans deux solvants non miscible. Dans le cas où l'un des solvants est constitué par l'eau, le second doit être un liquide de faible constant diélectrique, solvant organique inerte de préférence, comme le tétrachlorure de carbone, le benzène, le cyclohexane ou le chloroforme.

Principe:

Soit «A» une substance soluble à la fois dans l'eau et un autre solvant, à l'équilibre hétérogène de partage de A entre les phases liquides

On définit la constante d'équilibre D, coefficient de partage de la substance A entre le solvant et la phase aqueuse

$$D = [A]_{\text{eau}} / [A]_{\text{solvant}}$$

L'extraction liquide-liquide est une méthode de choix pour la séparation de liquide lorsque la distillation ou la cristallisation ne sont pas possibles ou trop difficiles. Deux opérations distinctes doivent être effectuées pour réaliser une extraction liquide-liquide:

- Le mélange intime des deux phases par brassage (agitation),
- La séparation des deux phases par décantation. La décantation: Est réalisée à l'aide de l'ampoule à décanter. En fonction de la nature du solvant utilisé et en particulier de sa

Densité par rapport à celle de l'eau (1,00), la phase organique à récupérer se situera au-dessus ou en dessous.

- La durée d'agitation est régie par la cinétique de transfert de soluté vers la phase organique pour atteindre une concentration d'équilibre, tandis que la durée de décantation est conditionnée par le temps de séparation des deux phases non miscible
- Le séchage et la filtration: Afin d'éliminer le peu d'eau susceptible d'avoir été retenue dans la phase organique, on fait agir un déshydratant. On filtre ensuite pour ne recueillir que la phase organique exempte d'eau. Généralement, on veut ensuite évaporer le solvant pour récupérer l'extrait seul, il faudra donc aussi que le solvant soit volatil (température d'ébullition faible).

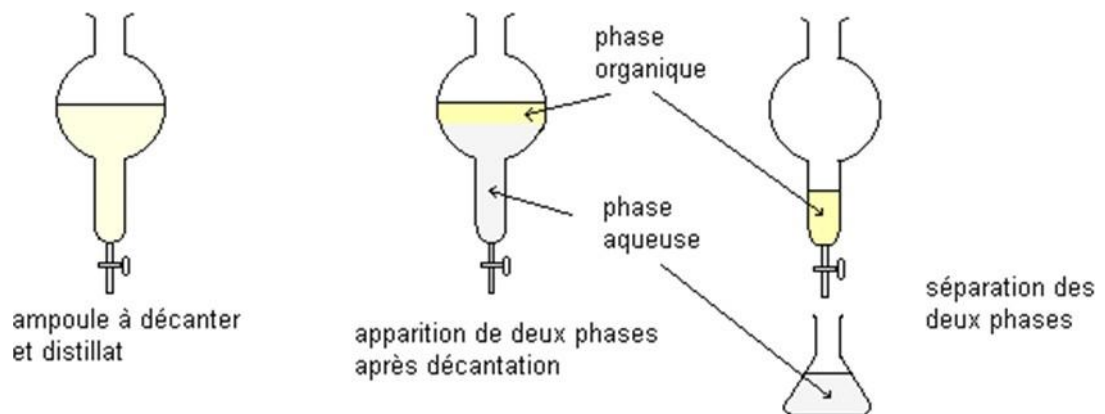


Figure1.6 : Schéma d'extraction liquide-liquide.

1.2.2. Extraction liquide-solide

L'extraction en phase solide (Solid Phase Extraction, SPE) est une autre approche qui offre un certain nombre d'avantages importants. Elle réduit l'utilisation de solvants et l'exposition, diminue les coûts et le temps d'extraction, elle peut être plus sélective par le large choix des phases solides (résines), d'extractant et de solvants, comme elle permet la régénération de la phase solide par un simple lavage adéquat.

Principe

Le principe de l'extraction liquide - solide est similaire à celle de l'extraction liquide - liquide, sauf, au lieu de deux phases liquides non miscibles, il y a une phase liquide (dans laquelle se trouve l'échantillon) et l'autre solide (adsorbant et/ou support pour extractions). L'approche de base consiste à mettre un échantillon liquide en contact intime avec un

Composé solide par lequel le composé est retenu sélectivement. L'échantillon retenu par le sorbant est ensuite récupéré par un lavage approprié.

Pratiquement, il est impossible de dissoudre un seul composé, d'autres constituants de la phase solide ont été entraînés avec lui, quel que soit le solvant utilisé. En laboratoire de chimie organique, on utilise parfois des appareils plus efficaces, les extracteurs de Soxhlet et de Kumagawa, qui fonctionnent en continu.

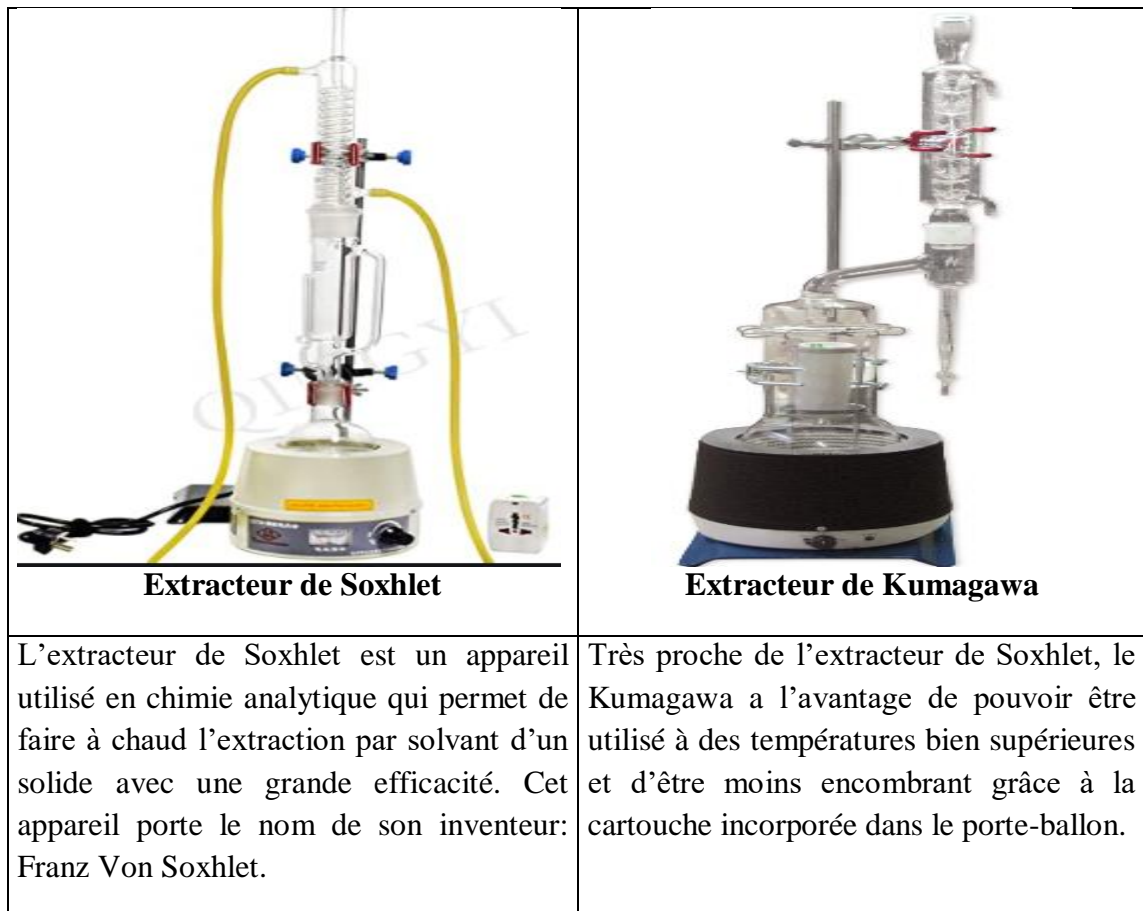


Figure1.7: Les extracteurs Soxhlet et Kumagawa.

- Techniques de dissolution : Il faut avant tout réduire le prélèvement en fines particules ce qui favorise l'action du solvant en augmentant la surface de contact.

Il est possible de procéder en continu ou effectuer des phases successives d'extractions suivies de filtration ou de centrifugation.

- Principes des techniques de dissolution :

- La variation du pouvoir solvant

- La dissolution fractionnée: Consiste à utiliser initialement des liquides à faible pouvoir solvant puis à augmenter progressivement la capacité de dissolution par l'emploi des solvants de plus en plus actifs.

- Le gradient de dissolution, consiste à utiliser de mélanges de solvants.

-La limitation du volume de solvant: Afin d'éviter l'utilisation de grands volumes de solvants, il faut réaliser l'extraction et la concentration dans le même appareil. En règle générale, un solide ne se laissera pas traverser par un liquide. Il est donc nécessaire de réaliser plusieurs extractions successives par utilisation d'un extracteur de Soxhlet, ou alors sa variante plus économique.

- Appareil de Soxhlet est constitué d'un : (Fig 1.8):

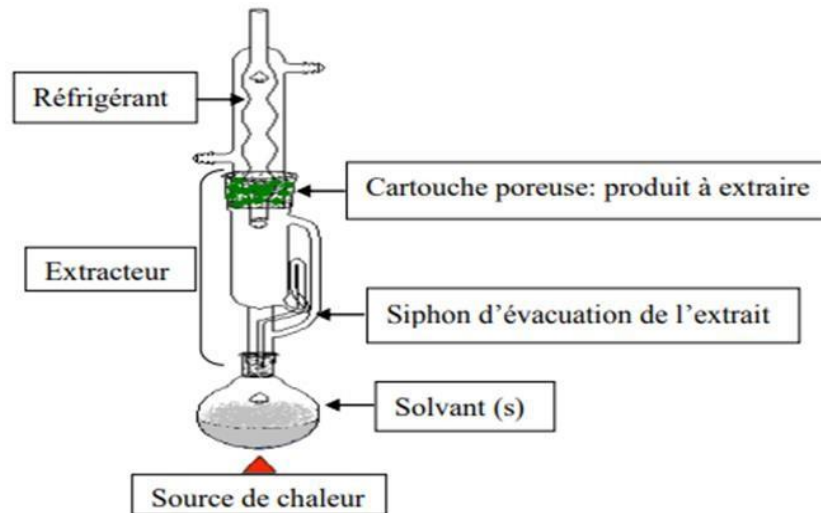


Figure1.8: Schéma d'un appareil de Soxhlet.

- Ballon contenant une réserve de solvant.
- Extracteur proprement dit permettant le contact entre le solvant et le solide dans une cartouche poreuse.
- Siphon qui permet l'évacuation de la solution vers le ballon.
- Réfrigérant à eau qui permet la condensation des vapeurs de solvant dans la cartouche. Le solide est toujours en contact avec le solvant pur grâce au remplissage régulier de la cartouche, ce qui présente les meilleures capacités de solubilisation des composés à extraire.

Le Soxhlet permet

- Le lavage d'un composé solide par un solvant dans lequel il est totalement insoluble. Les impuretés sont extraites vers le ballon et le solide pur est récupéré dans la cartouche.
- La recristallisation d'un composé par un solvant dans lequel il est modérément soluble. Les impuretés insolubles restent dans la cartouche tandis que le composé cristallise dans le ballon récepteur par refroidissement lorsque la solution est assez concentrée.

Mode opératoire

- Il est important de rajouter quelques grains de carborundum (cristal de carbure de silicium) ou de pierre ponce dans le mélange pour éviter une élévation de la température sans ébullition.
- Le bon fonctionnement du siphon nécessite un volume suffisant du solvant dans le ballon.
- Le solide est placé dans la cartouche, elle-même insérée dans l'extracteur.
- Le système de chauffage est mis en marche et réglé de façon à ce que les cycles remplissage/vidange de la cartouche se fassent de façon rapprochée.
- Le système peut être laissé sans surveillance particulière si la vidange est régulière

1.3. Extraction par hydro-distillation (ou par entraînement à la vapeur d'eau)

L'hydro distillation permet d'extraire des espèces chimiques insolubles dans l'eau. Elle montre ses limites lorsque les molécules à extraire sont fragiles et ne résisteront pas au chauffage. La vapeur d'eau produite va entraîner avec elle un composé donné selon un phénomène physique particulier: la création d'un azéotrope (mélange de deux liquides qui bout à température fixe et ne se distille pas en bouillant). Il s'agit en fait d'un mélange de composés, non miscibles, (l'eau et une molécule odorante). La vapeur d'eau chargée en molécules organiques est condensée puis récupérée. Le liquide obtenu est appelé distillat. Il y a donc séparation de deux phases: l'une aqueuse et l'autre organique, cette dernière contenant le composé à extraire. Pour récupérer l'huile essentielle, il faut procéder à une extraction liquide-liquide.

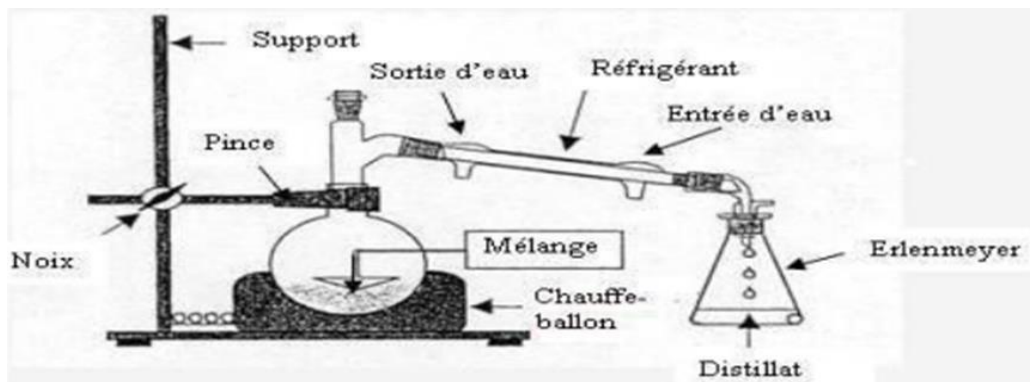


Figure1.9 : Schéma d'une hydro-distillation.

1.4. Extraction par distillation fractionnée

La distillation fractionnée permet de séparer les espèces chimiques présentes dans un mélange liquide.

Principe

Le mélange à distiller est placé dans un ballon surmonté d'une colonne à distiller : colonne de Vigreux.

- On chauffe le ballon jusqu'à ébullition du mélange. Les vapeurs des différentes espèces chimiques montent dans la colonne à distiller, ce qui permet alors de séparer les différentes espèces chimiques.
- En tête de colonne à distiller, on trouve l'espèce chimique la plus volatile. Les autres se condensent et retombent dans le ballon.
- L'espèce chimique la plus volatile est condensée grâce au réfrigérant. On recueille le distillat.

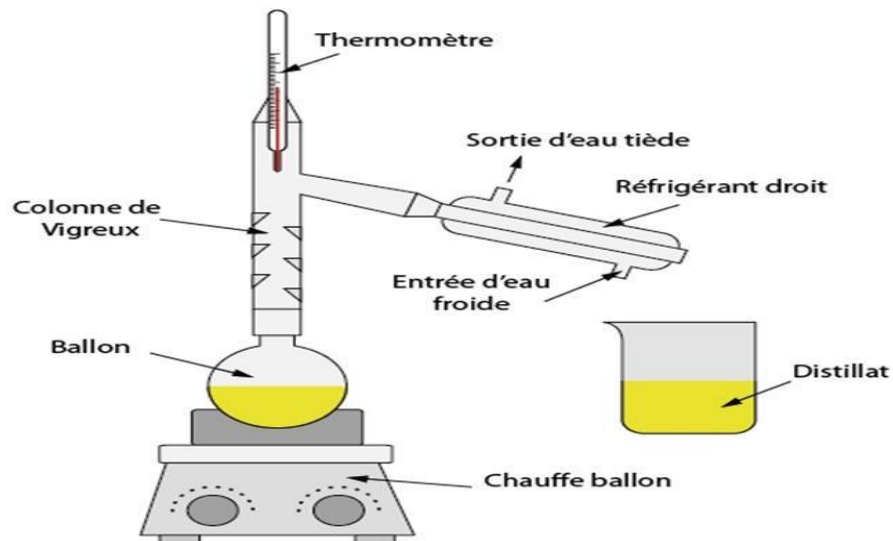


Figure1.10 Schéma d'une distillation fractionnée.

1.5. Les applications d'une extraction

La principale application des extractions est dans la purification des échantillons pour l'analyse quantitative où l'analyte doit être exempt de toutes impuretés interférentes dans l'analyse, dans la pré-concentration des analytes dans une matrice, pour qu'ils deviennent

DéTECTABLES ou quantifiables. Des exemples spécifiques incluent la détermination de pesticides et herbicides dans des sols, détermination des hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'eau potable, polluants gazeux industriels et urbains et les drogues dans les fluides biologiques [42].

PARTIE 3

MOYENS DE PURIFICATION

En chimie, la purification est la séparation de substances chimiques dans le but de décontaminer des substances; Il existe plusieurs moyens de purification:

- La filtration.
- La centrifugation.
- La chromatographie.

1. La filtration

La filtration est une méthode mécanique utilisée pour séparer un solide d'un liquide ou d'un gaz en faisant passer le mélange par une membrane ou un chiffon fin, par l'aide d'un entonnoir. La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux. C'est une technique très utilisée que ce soit dans le domaine de l'agro-alimentaire ou de la pharmacie ou par de nombreuses espèces animales, principalement aquatique. L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration se nomme filtrat, et ce que le filtre retient se nomme un résidu. Les applications de la filtration courante résultent de la séparation d'un solide dispersé dans un liquide pour obtenir:

- Un liquide clarifié, débarrassé des particules solides.
- Un solide.

1.1. Principe de la filtration

La filtration est une séparation selon le diamètre des particules solides de différentes tailles, qui sont dispersées dans un liquide. La différence de pression force le liquide à passer à travers le filtre alors que les particules solides restent à la surface. Deux phénomènes accompagnent souvent la filtration:

- **Le premier phénomène est le colmatage:** La pénétration des particules dans les interstices [petits espaces vides entre les parties du filtre] de la matière filtrante provoque le phénomène du colmatage. Ceci modifie la porosité et ralentit la filtration.

- **Le deuxième phénomène est l'adsorption:** Il résulte de la charge électrique qui possède la matière filtrante. Ceci induit la rétention de certains produits par le filtre malgré que leurs dimensions permettent leur passage à travers les pores du filtre.

1.2. Méthodes de filtration

La filtration consiste à séparer les constituants d'un mélange liquide -solide par passage à travers un milieu filtrant. Elle est beaucoup plus rapide que la sédimentation. Il existe plusieurs procédés de filtration.

1.2.1 Filtration gravimétrique (filtration par gravité)

Dans cette méthode, l'entonnoir de laboratoire équipé d'un papier filtre est utilisé. La différence de pression est créée par la hauteur du liquide sur le filtre.

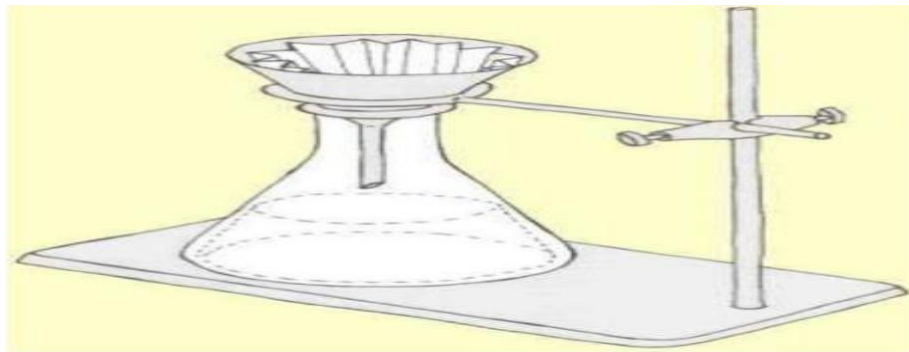


Figure1.11 : Filtration par gravimétrie.

1.2.2.Filtration sous vide

La vitesse de filtration est augmentée par la création d'une dépression en aval du matériau filtrant (Fig.12). C'est le mode de filtration utilisé d'une manière courante pour les verres frittés et les membranes filtrantes. Des entonnoirs spéciaux adaptés sur une fiole à succion, dans laquelle on crée une dépression, sont utilisés. L'entonnoir est adapté sur la fiole par l'intermédiaire d'un cône en caoutchouc, qui collera à la fiole et l'entonnoir lorsque la dépression est établie.

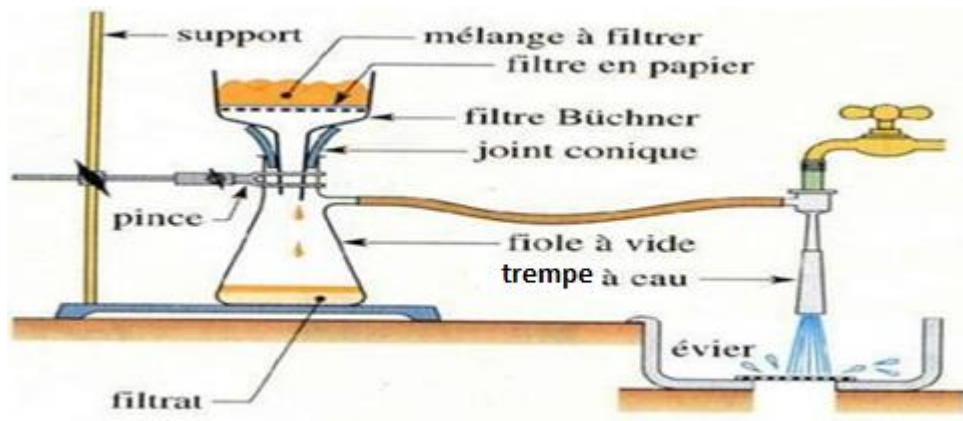


Figure1.12 : Filtration sous vide.

2. La centrifugation

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide. Dans le cadre du traitement de déchets, elle est utilisée afin de séparer les diverses phases en vue d'un traitement spécifique. Par exemple, des boues humides ainsi traitées donneront une phase liquide et des boues sèches qui iront chacune sur une chaîne de traitement particulière (épuration pour la phase aqueuses et valorisation pour les boues) [43].

3. La chromatographie

La chromatographie est une méthode séparative qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange.

Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile. Elle traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Dans ce chapitre nous évoquerons deux techniques d'élaboration et caractérisation afin de quantifier le BPA et les phtalates dans l'eau et le plastique. En deuxième partie nous énumérons les différentes étapes d'extraction et le matériel utilisé.

1. Technique d'analyse

1.1. Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse(GC-MS)

La spectrométrie de masse par chromatographie en phase gazeuse est une technique instrumentale, comprenant un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à un spectromètre de masse (MS), par lequel des mélanges complexes de produits chimiques peuvent être séparés, identifiés et quantifiés. Cela le rend idéal pour l'analyse des centaines de composés de poids moléculaire relativement bas trouvés dans les matériaux environnementaux. Pour qu'un composé soit analysé par GC / MS, il doit être suffisamment volatil et thermiquement stable. De plus, les composés fonctionnalisés peuvent nécessiter une modification chimique (dérivatisation), avant l'analyse, pour éliminer les effets d'adsorption indésirables qui autrement affecteraient la qualité des données obtenues. Les échantillons sont généralement analysés en tant que solutions organiques, par conséquent les matériaux d'intérêt (par exemple les sols, les sédiments, les tissus, etc.) doivent être extraits au solvant et l'extrait soumis à diverses techniques «Chimiques humides» avant qu'une analyse GC / MS soit possible [44].



Figure 2.1: chromatographie gazeuse associée à la spectroscopie de masse.

1.2. Principale fonction

1.2.1. arrivage du gaz vecteur

- Alimentation en gaz vecteur.
- La contamination par les phtalates et le BPA peut provenir du gaz vecteur du GC.
- Un filtre à charbon actif doit donc être installé entre le régulateur de gaz blanc et le dispositif d'analyse pour vérifier la pureté du filtre.



Figure 2.2: Un filtre à charbon actif.

1.2.2. Système d'injection

a. Septum

Le septum de l'injecteur peut potentiellement représenter une source importante de contamination.

b. Liner

- L'intérêt du liner est de retenir les constituants non volatils de l'échantillon, impropres par nature à la chromatographie.
- Pour chaque nouvelle campagne analytique sur les phtalates, un nouveau liner devrait être utilisé. [45].



Figure2.3:Injecteur.

d. Seringue d'injection

- Nettoyage de la seringue pendant la séquence d'injection.
- Lavage de la seringue: 10 volumes de solvant minimum.
- Au moins 2 lavages pré-run et 2 lavages post-run.

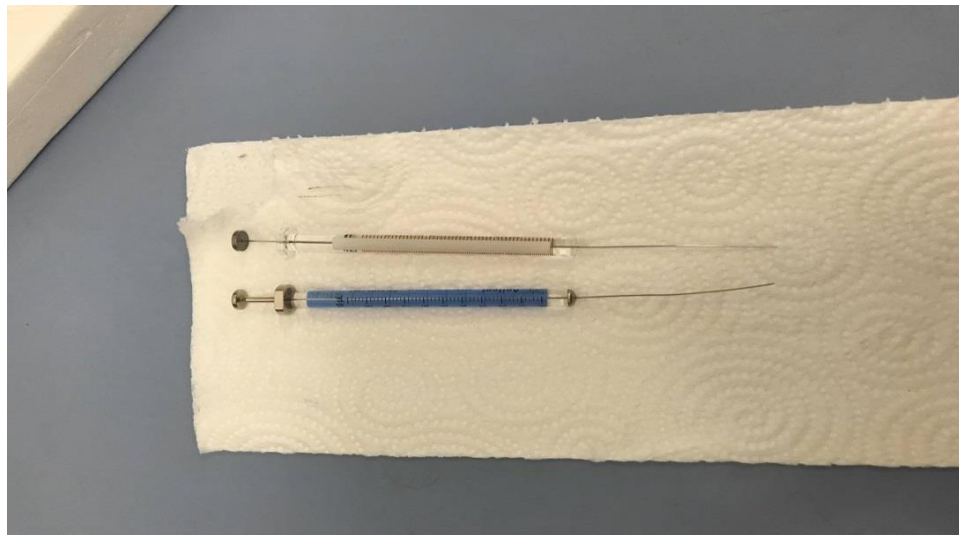


Figure2.4 Seringue d'injection.

1.3. Colonne

Il existe deux types de colonnes : les colonnes remplies et les colonnes capillaires. Les colonnes remplies ont un diamètre de quelques millimètres et une longueur de l'ordre du mètre. Elles sont remplies de granules de support inerte, généralement de la silice. Elles sont aujourd'hui supplantées par les colonnes capillaires, dont le pouvoir de résolution est bien supérieur [46].

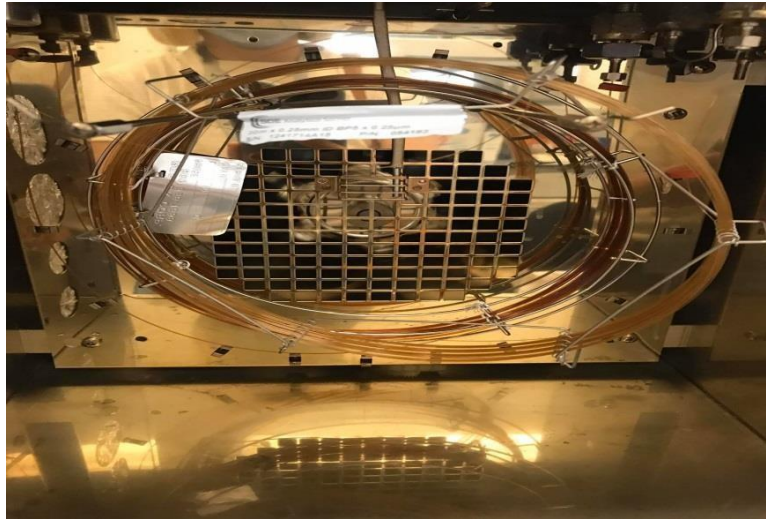


Figure 2.5 : Colonne Type : HP-5MS.

1.4. Détecteurs par spectrométrie de masse GC/MS

Gas Chromatography/ Mass Spectrometry GC = séparation des molécules volatiles MS = analyse des molécules pour leur identification.

En adaptant en sortie de colonne un détecteur de masse (spectre de masse), on obtient le spectre de fragmentation de chacun des composés élués. A partir du courant ionique total (TIC), on peut tracer le chromatogramme représentatif des composés élués. En sélectionnant un ion particulier, on obtiendra un chromatogramme sélectif [47].

1.2. Analyse magnétique de résonance d'hydrogène RMN 1H

La technique de la spectroscopie RMN ^1H est au cœur de la chimie organique et d'autres domaines impliquant l'analyse de produits chimiques organiques, tels que la médecine légale et les sciences de l'environnement. Il s'agit de l'application de la résonance magnétique nucléaire en spectroscopie RMN par rapport aux noyaux d'hydrogène-1 au sein des molécules d'une substance, afin de déterminer la structure de ses molécules. Dans les échantillons où de l'hydrogène naturel (H) est utilisé, presque tout l'hydrogène est constitué de l'isotope ^1H (hydrogène-1; c'est-à-dire ayant un proton pour un noyau). Le principe de la RMN est que de nombreux noyaux ont un spin et que tous les noyaux sont électriquement chargés. Si un champ magnétique externe est appliqué, un transfert d'énergie est possible entre l'énergie de base à un niveau d'énergie supérieur. Le transfert d'énergie a lieu à une longueur d'onde qui correspond aux radiofréquences et lorsque le spin revient à son niveau de base, l'énergie est émise même fréquence. Le signal qui correspond à ce transfert est mesuré de nombreuses façons et traité afin de produire un spectre RMN pour le noyau concerné [48]. Les spectres RMN simples sont enregistrés en solution. Des solvants deutérés ont été fournis avec une petite quantité (typiquement 0,1%) de tétraméthylsilane (TMS) comme étalon interne pour étalonner les déplacements chimiques de chaque proton d'analyte. Le TMS est une molécule tétraédrique, tous les protons étant chimiquement équivalents, donnant un seul signal, utilisé pour définir un déplacement chimique = 0 ppm. Il est volatil, ce qui facilite également la récupération des échantillons. Les spectromètres modernes sont capables de référencer des spectres basés sur le proton résiduel dans le solvant (par exemple le CHCl_3 , 0,01% dans 99,99% CDCl_3). Les solvants deutérés sont désormais généralement fournis sans TMS. Les spectres de RMN du proton de la plupart des composés organiques sont caractérisés par des valeurs de déplacement chimique, symbolisées par δ , qui ne sont pas précises, mais typiques - elles doivent donc être considérées principalement comme une référence. Les écarts sont de l'ordre de $\pm 0,2$ ppm, parfois plus. La valeur exacte du déplacement chimique dépend de la structure moléculaire et du solvant, de la température, du champ magnétique dans lequel le spectre est enregistré et d'autres groupes fonctionnels voisins.

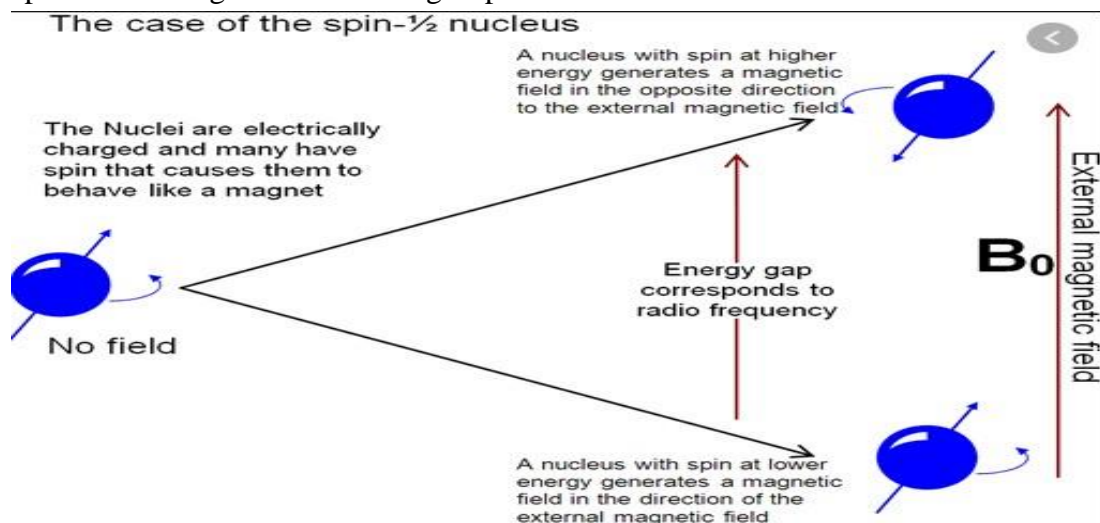


Figure 2.6: Niveaux d'énergie pour un noyau avec un nombre quantique de spin.

En termes de mécanique quantique, le moment magnétique nucléaire d'un noyau s'alignera avec un champ magnétique de force B_0 appliqué extérieurement de seulement $2I + 1$ voies, avec ou contre le champ appliqué B_0 . Pour un seul noyau avec $I = 1/2$ et γ positif, une seule transition est possible entre les deux niveaux d'énergie. L'orientation énergétiquement préférée a le moment magnétique aligné parallèlement au champ appliqué (spin $m = + 1/2$) et reçoit souvent la notation α , tandis que l'orientation anti-parallèle à énergie plus élevée (spin $m = -1 / 2$) est référée comme β .

L'axe de rotation du noyau en rotation ne peut pas être orienté exactement parallèlement (ou anti-parallèle) avec la direction du champ appliqué B_0 (défini dans notre système de coordonnées comme autour de l'axe z) mais doit précéder (mouvement similaire à un gyroscope) à ce sujet champ sous un angle, avec une vitesse angulaire donnée par l'expression:

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

Où ω_0 est le taux de précession qui est également appelé la fréquence de Larmor. Le rapport magnétogyrique γ (γ) met en relation le moment magnétique μ et le nombre de spin I pour un noyau spécifique:

$$\gamma = 2\pi\mu/h$$

Chaque noyau a une valeur caractéristique de γ , qui est définie comme une constante de proportionnalité entre le moment angulaire nucléaire et le moment magnétique.

Pour un proton $\gamma = 2,674 \times 10^4$ gauss⁻¹ sec⁻¹.

Ce processus de précession génère un champ électrique de fréquence ω_0 . Si nous irradiions l'échantillon avec des ondes radio (dans la gamme de fréquences MHz), le proton absorbera l'énergie et sera promu à l'état d'énergie supérieur le moins favorable. Cette absorption d'énergie est appelée résonance car la fréquence du rayonnement appliqué et la précession coïncident ou résonnent [49].

2. MODE OPERATOIRE

Objectif

L'extraction par solvant (chloroforme CHCl_3) du bisphénol A et des phtalates à partir de bouteille en PET afin d'analyser les interactions (contenant / contenu).

2.1. Matériaux utilisés

Le solvant utilisé pour l'extraction de BPA, PHA et PET est le chloroforme (CHCl_3) et (DMSO) Le diméthylsulfoxyde deutéré est utilisé pour récupérer ces derniers. Concernant le sulfate de sodium (Na_2SO_4) est utilisé dans l'extraction liquide/liquide pour rendre la phase aqueuse plus dense.

Ces solvants sont fourni par **le Centre de recherche physico-chimie CRAPC** présentant les propriétés suivantes :

Masse molaire : 119,38 g/mol.	Masse molaire : 142,042 g/mol.
Point d'ébullition : 61,2 °C.	T° fusion : 32,38 °C.
Nom IUPAC : Trichloromethane.	Masse volumique 2,68 g·cm ⁻³
Masse volumique : 1,49 g/cm	

Masse molaire : 78,133 g/mol
NomIUPAC : dimethylsulfoxyde.
Formule brute : C ₂ H ₆ OS.

2.2. Matériels utilisés

- 2 Ampoules à décanter (500ml) • Bouchon • Support à ampoule • Entonnoir • Bécher
- 2 Erlenmeyers • 2 Ballons (500ml)
- 2 bouteilles en plastiques (échantillons : MESSERGINE / LALA KHEDIDJA).
- 2 Appareils de Soxhlet.
- 2 réfrigérants.
- 2 balons de 250 ml.
- Source de chaleur.



Figure 2.7 : Matériels d'extraction liquide-liquide.

2.3. Mode d'emploi de l'extraction liquide / liquide

On souhaite faire une extraction liquide / liquide afin de déduire le BPA et les phtalates ayant migré du contenant vers le contenu.

- Placer 1,5L d'eau de chaque bouteille dans 2 erlenmeyers.



Figure 2.8: Photo représente l'eau des 2 bouteilles (lala khdidja et messerghine) dans les 2 erlenmeyers.

- Ajouter 200 ml de solvant extracteur Chloroforme (CHCl_3).
- On met la solution sous agitation pendant 15 min.
- Placer la solution aqueuse à extraire dans l'ampoule à décanter.



Figure 2.9: La solution aqueuse à extraire dans l'ampoule à décanter.

- Replacer l'ampoule sur son support, retirer le bouchon et attendre la décantation
- On remarque la phase organique trouble alors on additionne 10 mg (du sulfate de sodium (Na_2SO_4)) dans la phase aqueuse qui va augmenter sa densité, cela permet d'obtenir une meilleure séparation.
- une fois la décantation effectuée, séparé les phases en recueillant la phase organique dans un ballon de 500ml.
- On sépare le solvant chloroforme par vaporisation rotatif à $T=42^\circ\text{C}$ et $V= 80 \text{ rpm}$ et c'est ainsi qu'on récupère les traces du BPA et phtalates dans le ballon de 250ml.



Figure 2.10 : Rotavap.

Rotavap : Cet appareil permet d'éliminer sous vide un solvant volatil par évaporation, Le principe est basé sur l'abaissement du point d'ébullition avec la pression.

Placer la solution contenant le solvant à évaporer dans le ballon et le mettre ensuite sous rotation. Ouvrir le robinet d'eau froide relié au réfrigérant, fermer ensuite la vanne reliant le montage à la pression extérieure (vanne de fermeture) et faire le vide à l'intérieur de l'appareillage à l'aide d'une trompe à eau.

Si l'évaporation n'est pas assez rapide, plonger le ballon dans le bain marie d'eau chaude. Procéder à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant.

- Après avoir fait l'évaporation on ajoute 2ml de DMSO dimethylsulfoxyde pour récupérer toute les traces de BPA et phthalates.

2.4. Mode d'emploi de l'extraction solide / liquide

On voudrait faire une extraction sol / liq afin de déduire le BPA et les phtalates contenus dans les bouteilles en PET

- On coupe les 2 bouteilles en petits morceaux et on les pèse.



Figure2.11: les petits morceaux d'emballage.

- On met les morceaux de plastique dans les 2 tubes soxhlet.



Figure 2.12 : Morceaux de plastique dans letube soxhlet.

- On met dans les 2 ballons 200 ml de solvant (CHCl_3) et on laisse l'extraction se dérouler pendant 6h sans surveillance particulière.

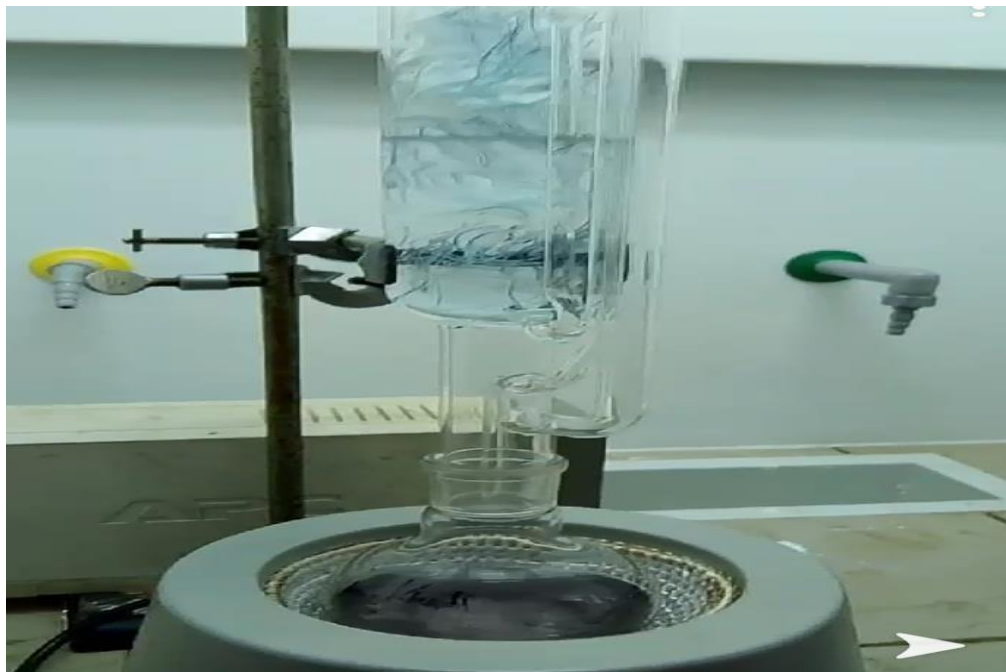


Figure 2.13: Montage soxhlet.

- Le système de chauffage est mis en marche et réglé de façon à ce que les cycles remplissage/vidange de la cartouche se fassent de façon rapprochée.
- Apres extraction on récupère la solution.
- On sépare le solvant chloroforme par vaporisation rotatif à $T=42^\circ\text{C}$ et $V= 80 \text{ rpm}$ $P= - 60 \text{ k pascal}$; et c'est ainsi qu'on récupère les produits extraits dans le ballon de 250ml.

On ajoute 2 ml de DMSO diméthylesulfoxyde pour récupérer toutes les traces du BPA et les phtalates.

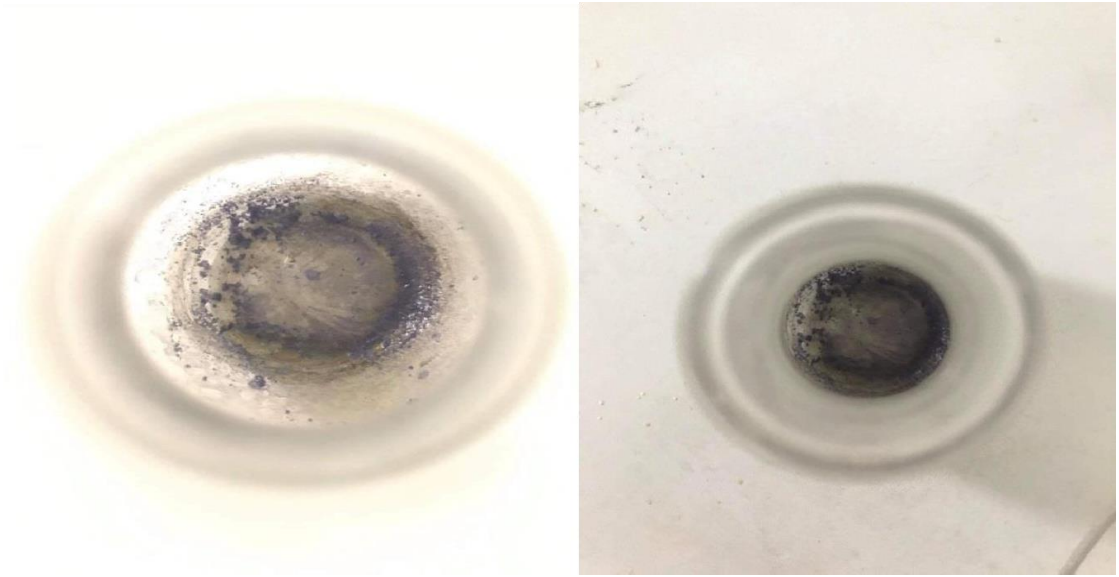


Figure 2.14 : les produits extraits récupérés dans le ballon (trace de BPA et les phtalates).

2.5. Mode d'emploi de l'extraction solide / liquide pour extraire le PET :

On voudrait faire une extraction solide / liquide afin de déduire le PET

- On coupe la bouteille en petits morceaux et on les met dans un ballon
- On ajoute 200 ml du chloroforme (CHCl_3) et on place le réfrigèrent, puis on les place en contact directe avec la chaleur pendant 3h.



Figure 2.15 : Extraction solide/liquide du PET.

- On récupère le PET dans (CHCl_3), puis on le met dans le rotavap comme l'extraction précédente et à la fin on ajoute 2 ml du DMSO.

A la fin de notre extraction on obtient l'extrait des 5 échantillons suivants :



Figure 2.16 : les 5 échantillons après extraction.

CHAPITRE 3 : DISCUSSION ET RESULTATS

Dans ce chapitre nous illustrerons les résultats obtenus après analyse et nous interpréterons et discuterons ces derniers.

Nous avons effectué une étude qualitative et quantitative par RMN par étalonnage interne et externe et une étude comparative entre l'RMN et la GC/MS. L'étude que nous avons menée a porté sur une comparaison entre deux types de bouteilles en PET lala khdidja et messerghine.

1. analyse des phtalates et BPA par RMN

Dans 5 tubes de RMN nous mettons 250 μ de chaque échantillon nous y ajoutons 250 μ de DMSO deutéré et 50 μ de BPA étalon interne, et pour l'étalonnage externe on ne le met pas dans l'échantillon et pour les étalons des phtalates ils sont préparés comme l'étalon du BPA.

1.1. Analyse qualitative des échantillons

L'analyse des 5 tubes donne les spectres RMN protons suivant :

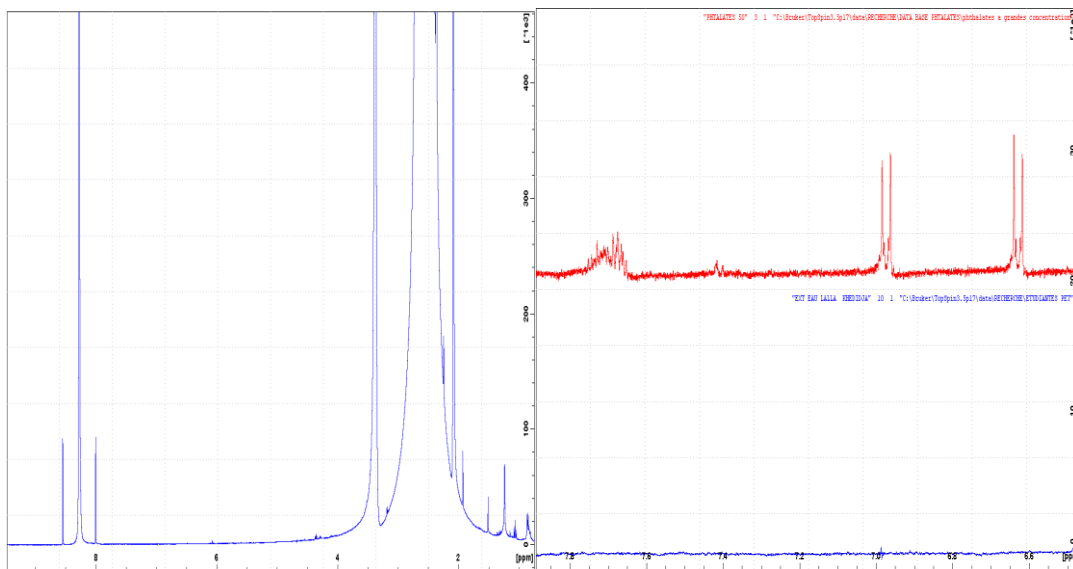


Figure 3.1 : Spectre RMN eau lala khdidja plus un spectre référence phtalats.

La figure ci-dessus représente le spectre RMN du BPA et phtalates extraites à partir d'eau de la bouteille lala khdidja, il représente deux zones : la zone aromatique et aliphatique et une comparaison entre le spectre des phtalates extraites à partir de l'eau

Avec le spectre des phtalates comme référence a été effectué nous remarquons une ligne droite ce qui se traduit par l'absence de ces derniers.

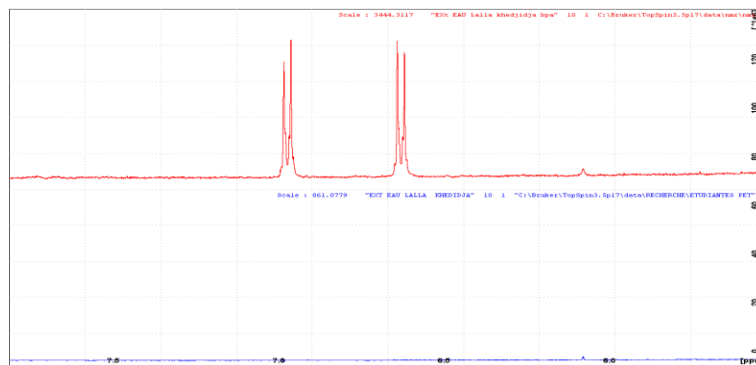


Figure 3.2: Spectre RMN eau lala khidja plus spectre référence du BPA.

Dans la figure ci-dessus une comparaison entre le spectre du BPA extraites à partir de l'eau (lala khidja) avec le spectre du BPA comme référence a été effectué nous remarquerons une ligne droite ce qui se traduit par l'absence de ces derniers

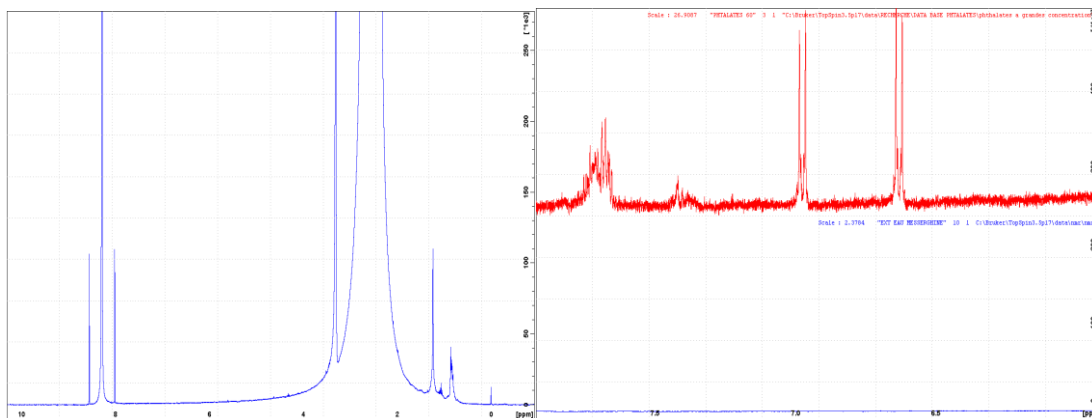


Figure 3.3 : Spectre RMN eau messerghine avec un spectre références (phtalates).

Dans la figure ci-dessus une comparaison entre le spectre des phtalates extraites à partir de l'eau avec le spectre des phtalates comme référence a été effectué nous remarquons une ligne droite ce qui se traduit par l'absence de ces derniers.

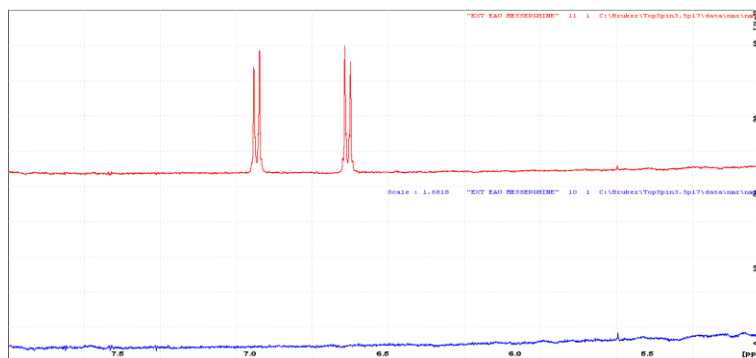


Figure 3.4 : Spectre RMN eau masserghine avec un spectre références (BPA).

Dans la figure ci-dessus une comparaison entre le spectre du BPA extraites à partir de l'eau (messerghine) avec le spectre du BPA comme référence a été effectué nous remarquons une ligne droite ce qui se traduit par l'absence de ces derniers.

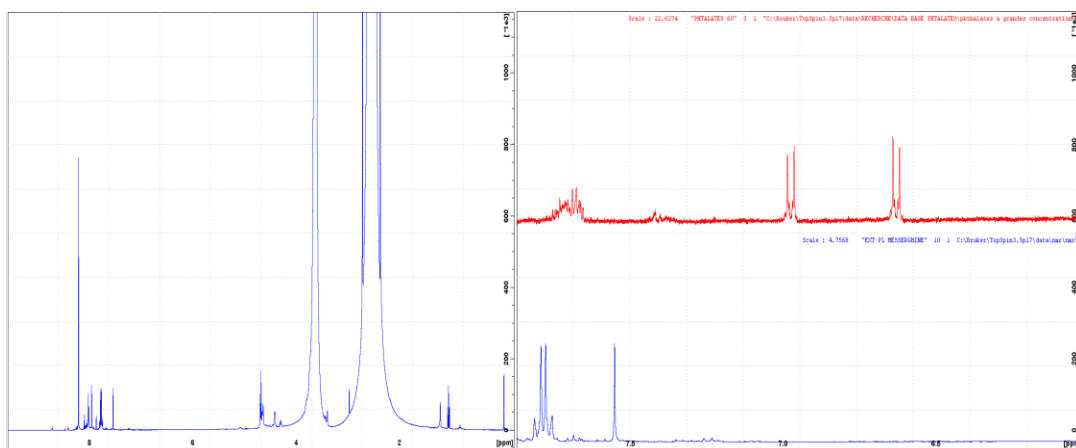


Figure 3.5 : Spectre RMN plastique messerghine. Avec un spectre référence phtalates.

La figure ci-dessus représente le spectre du BPA et phtalates extraites à partir du plastique de la bouteille messerghine, il représente deux zones : la zone aromatique et aliphatique. et une comparaison entre le spectre des phtalates extraites à partir du plastique de la bouteille messerghine avec le spectre des phtalates comme référence a été effectué nous remarquons l'apparition de quelques piques qui se traduit par la présence d'une petite quantité de phtalates.

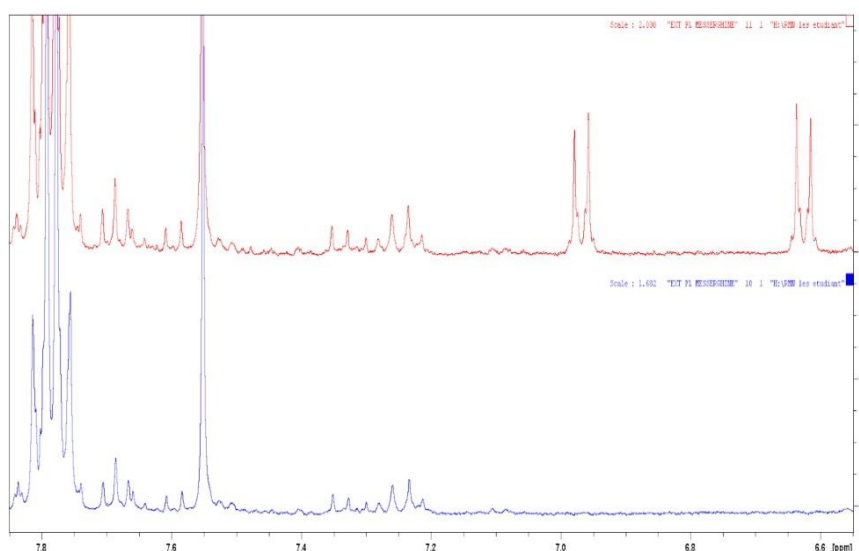


Figure 3.6 : Spectre RMN plastique messerghine avec référent BPA.

Dans la figure ci-dessus une comparaison entre le spectre des phtalates extraites à partir du plastique de la bouteille messerghine avec le spectre du BPA comme référence a été

effectué nous remarquerons l'apparition de quelques pics qui se traduit par la présence d'une petite quantité des phtalates.

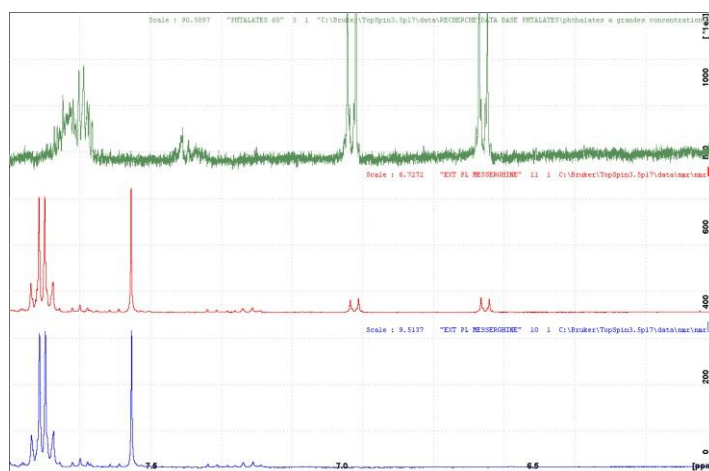


Figure 3.7: Spectre RMN référence (phtalates) plus deux spectres RMN plastique messerghine contaminé avec du BPA et non contaminé.

Dans la figurine ci-dessus on remarque l'apparition des traces du BPA ainsi que des phtalates dans les deux spectres du plastique contaminé et non contaminé.

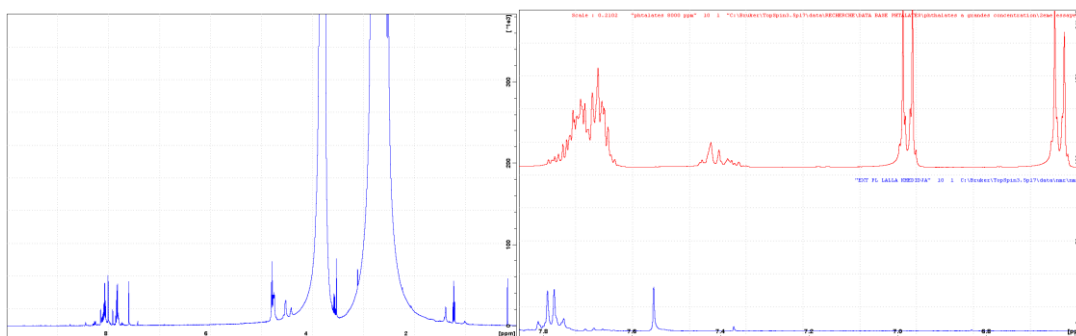


Figure 3.8 Spectres RMN plastique lala khidija plus spectre référence phtalates.

La figure ci-dessus représente le spectre du BPA et phtalates extraites à partir du plastique de la bouteille lala khidija, il représente deux zones : la zone aromatique et aliphatique. et une comparaison entre le spectre des phtalates extraites à partir du plastique de la bouteille lala khidija avec le spectre des phtalates comme référence a été effectué nous remarquons l'apparition de quelques pics qui se traduit par la présence d'une petite quantité de phtalates.

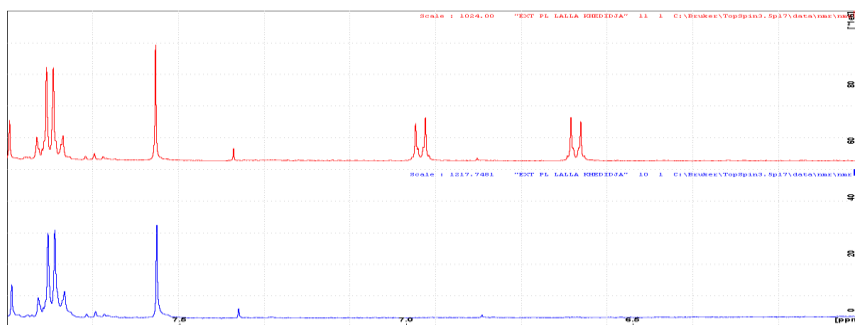


Figure 3.9 : Spectre RMN du plastique lala khdidja plus spectre référence BPA.

Dans la figure ci-dessus une comparaison entre le spectre RMN du BPA extrait à partir du plastique de la bouteille lala khdidja avec le spectre de BPA comme référence a été effectuée nous remarquons l'apparition d'un seul pique ce qui se traduit par la présence d'une petite quantité de BPA.

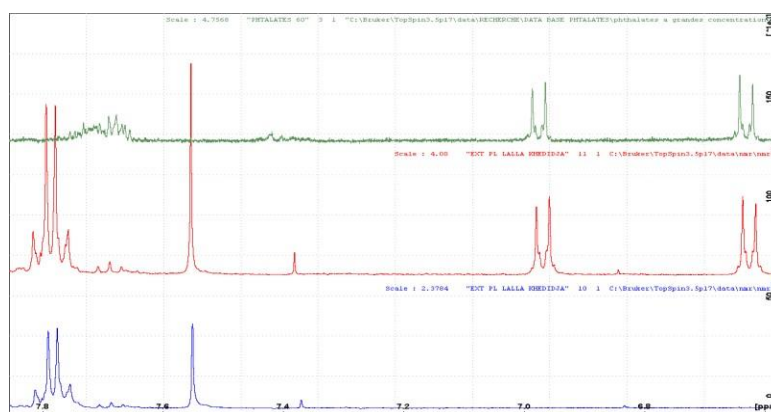


Figure 3.10 : Spectre RMN référence (phtalates) plus deux spectres RMN plastique lala khdidja contaminé avec du BPA et non contaminé.

Dans la figurine ci-dessus on ne remarque aucune trace du BPA ainsi que des phtalates dans les deux spectres contaminé et non contaminé.

1.2. Analyse quantitative des échantillons

On va effectuer un analyse quantitative par étalonnage interne on introduit un étalon (BPA 20 mg dans 10 ml DMSO deutéré) dans nos échantillons pour obtenir une courbe d'étalonnage qui nous permettra de faire un calcul mathématique des quantités du BPA et phtalates. Ensuite par étalonnage externe avec un étalon externe qui n'est pas introduit dans l'échantillon, dans ce cas un logiciel programmé va calculer les quantités du BPA et phtalates ont introduit les données nécessaires : le nombre de proton voisin et la masse molaire de chaque composé.

1.2.1. Analyse quantitative par étalonnage interne

- **Calcul de quantité du BPA et des phtalates dans l'eau**

Donc on a une absence totale dans l'eau : notre limite de détection c'est 15 mg/l .

On a 15 mg/l : on applique la loi $C_1V_1=C_2V_2$ on obtient $C_1=(C_2V_2)/V_1$,

$C = 15 \times 500 / 200 = 37.5$ mg/L, la concentration minimale de notre extrait avant de le mettre dans le tube RMN. On a 37.5mg /L on aura 0.075 mg dans 2 ml et on a extrait 1.5 L d'eau donc on aura moins de (0.005) % du phtalates dans l'eau.

- **Calcul de quantité du BPA et phtalates dans le plastique** : à partir de la courbe d'étalonnage (BPA) suivante on calcule la quantité des phtalates.

Tableau 3.1 : concentrations et intégrales par rapport au BPA.

Les concentrations En (ppm)	L'intégrale par rapport au BPA
18	0.1735
39.61	0.232325
69.22	0.406
276.89	1.38775
498.40008	2.31975

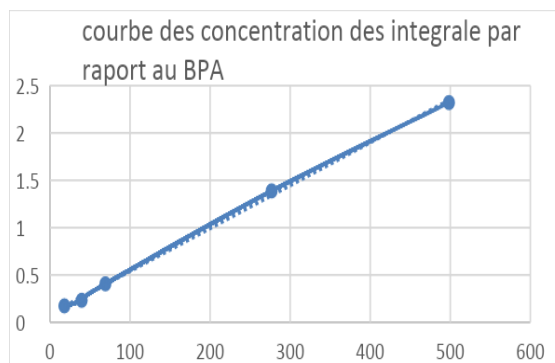


Figure 3.11 : courbe des concentrations des intégrales par rapport au BPA.

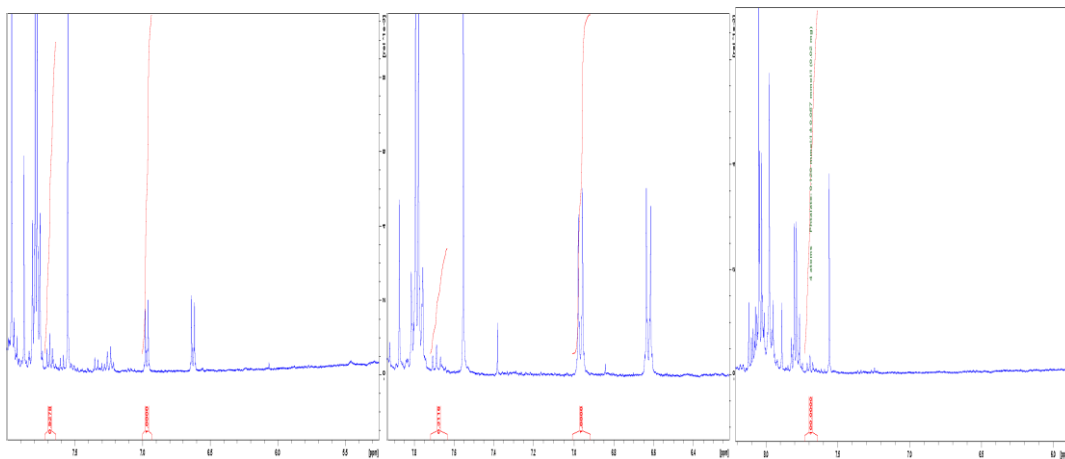


Figure 3.12 : spectre RMN d'intégration (plastique messerghine, lala khdidja et PET) (Etalonnage interne).

Afin de trouver la concentration des phtalates on projette le point d'intégration (0.9278) dans la courbe (figure 3.11) et nous avons trouvé la concentration des phtalates 145.12 ppm dilué. On applique la loi $C_1V_1=C_2V_2$ et on obtient $C_1=(C_2V_2)/V_1$ $C_1 = (185.12 \times 500) / 200$, $C_1 = 462.8$ ppm. Et on aura 0.004 % des phtalates dans 22400 mg de la bouteille messerghine.

Calcule :

Afin de trouver la concentration des phtalates on projette le point d'intégration (0.9278) dans la courbe (figure 3.11) et on obtient l'intégrale des phtalates par rapport au BPA (1.38775)

On a : la concentration des phtalates réelle $C = 276,89$ ppm.

Et on calcule la concentration des phtalates après dilution pour pouvoir s'avoir la concentration avant dilution.

0.9278 \longrightarrow C (phtalates) après dilution. $C = (0.9278 \times 276.89) / 1.38775$

1.38775 \longrightarrow 276.89 ppm. C (phtalates) après dilution = 185.12 ppm.

Concentration avant dilution :

On applique la loi $C_1V_1=C_2V_2$ et on obtient $C_1=(C_2V_2)/V_1$ $C_1= (185.12 \times 500)/200$,
 $C_1 = 462.8$ ppm.

On a : 462.8 ppm \longrightarrow 1000 ml
m phtalates \longrightarrow 2 ml (dans le DMSO qu'on a récupéré).

m phtalates = 0.92 mg dans 2 ml du DMSO

Et dans la bouteille messerghine qui pèse 22400 mg on aura 0.004% de phtalates.

22400 mg \longrightarrow 100 %
0.92 \longrightarrow x

X = 0.004%

Tableau 3.2 : représente les quantités des phtalates par rapport au BPA :

Plastique	Intégrales Phtalates	Concentration par rapport au phtalates	Concentration BPA	Intégrale BPA	Quantité des phtalates %
Messerghine	0.9278	462.8	276.89	1.38775	0.004
Lala khdidja	0.3116	132.8	69.22	0.406	0.001
PET	0.2892	123.2661	69.22	0.406	0.001

1.2.2. Analyse quantitative par étalonnage externe

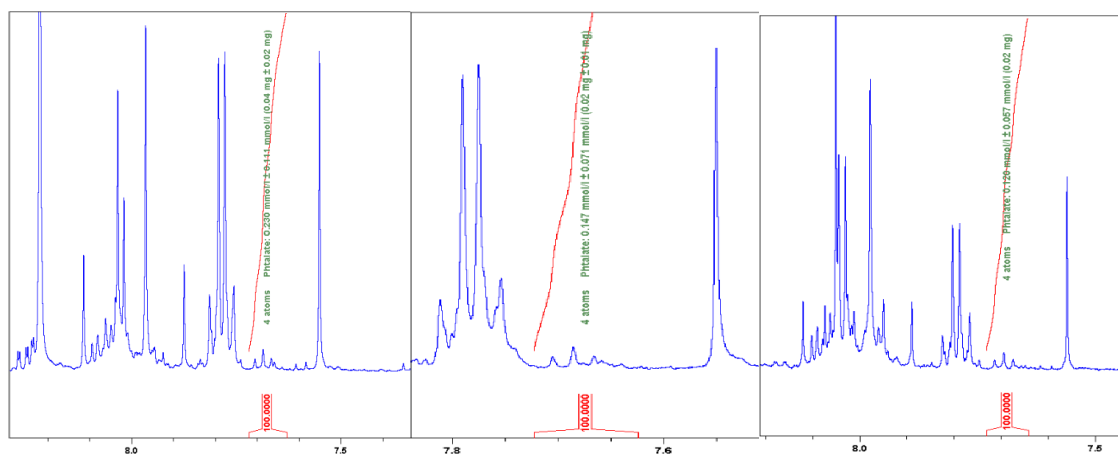


Figure 3.13: Spectre RMN d'intégration Messerghine, lala khdidja et PET (Étalonnage externe).

A partir des spectres on a 0.02 mg dans 200 μ l de la prise d'essai et dans 2000 μ l on aura 0.2 mg et dans 23500 mg de la bouteille lala khdidja on aura 0.00085% des phtalates.

Tableau3.3 : représente les quantités des phtalates par étalonnage externe :

Echantillon	Quantité des phtalates dans 200 μ l	Quantité des phtalates %
Messerghine	0.04 mg	0.00178
Lala khdidja	0.02 mg	0.00085
PET	0.02 mg	0.000862

1.2. Discussion

Pour l'étalonnage interne l'échantillon et l'étalon passent dans les mêmes conditions opératoires, donc l'analyse est lente car chaque étalon passe seul mais est plus précis. L'étalonnage externe quant à lui est plus rapide plus facile à programmer mais est moins précis. Dans notre étude, les résultats obtenus après étalonnage interne et externe sont presque similaires pour la bouteille Lala Khdidja et le PET mais pour la bouteille Messerghine on remarque une différence entre les deux avec 0.002%.

2. Analyse des phtalates et BPA par (GC-MS)

2.1. Conditions Opératoires de l'analyse

Injecteur

Température : 300°C
 Mode d'injection : Splitless
 Volume injecté : 1µl

Colonne

Type : HP-5MS
 Dimensions : long 30 m * D int 0.25 mm * épaisseur film 0.25 µm
 Phase stationnaire : 5% Phenyl 95% dimethylpolysiloxane
Température du four : 100°C pendant 1 min, 10°C/min jusqu'à 220°C.; isotherme 05 min

Durée d'analyse : 18 min

Gaz vecteur : hélium pur 6.0

Débit : 1 ml/min

Détecteur de masse

Mode d'analyse : scan/ SIM
 Délai du solvant : 3 min
 Température de l'interface : 270 °c
 Type d'ionisation : Impact électronique
 Intensité du filament : 70 év
 Type de l'analyseur de masse : Quadripôles
 Température de la source : 230 °c

**Equipement : Chromatographe : Hewlett Packard Agilent 6890 plus
 Spectromètre de masse : Hewlett Packard Agilent 5973**

Après l'injection des 5 échantillons on obtient les chromatogrammes suivants :

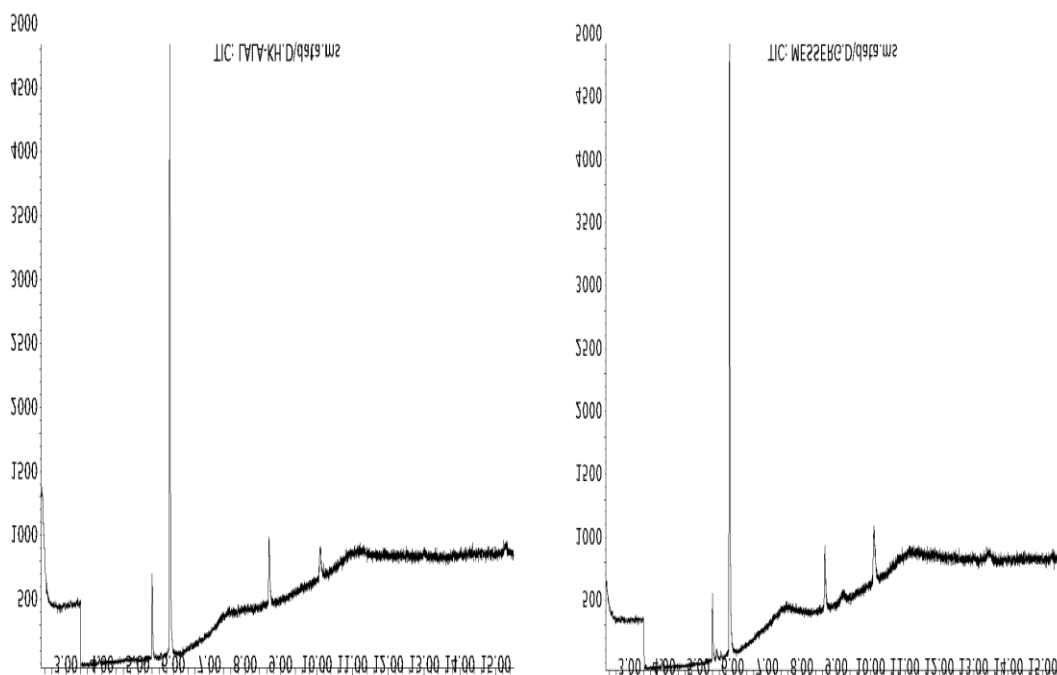


Figure 3.14: chromatogramme d'eau lala khidja et messerghine.

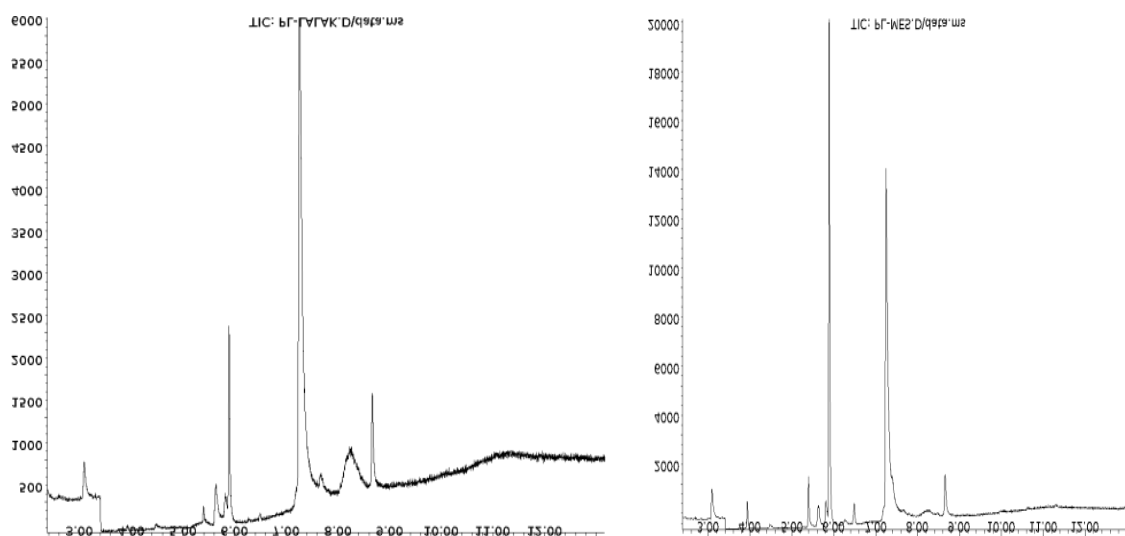


Figure 3.15 : chromatogramme de plastique lala khdidja et messerghine.

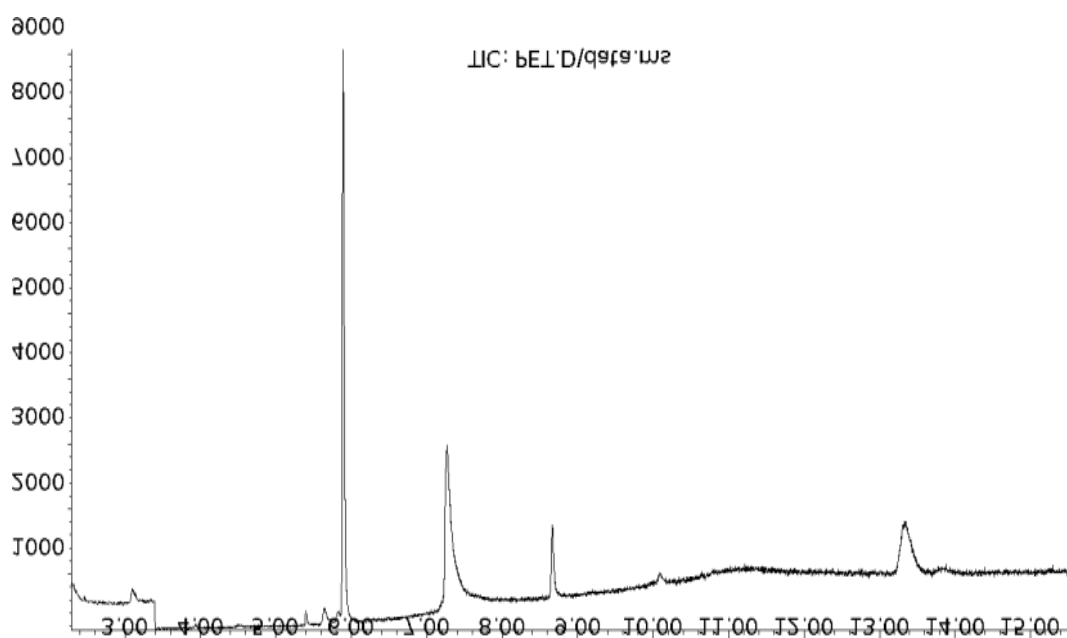


Figure3.16 : chromatogramme du PET.

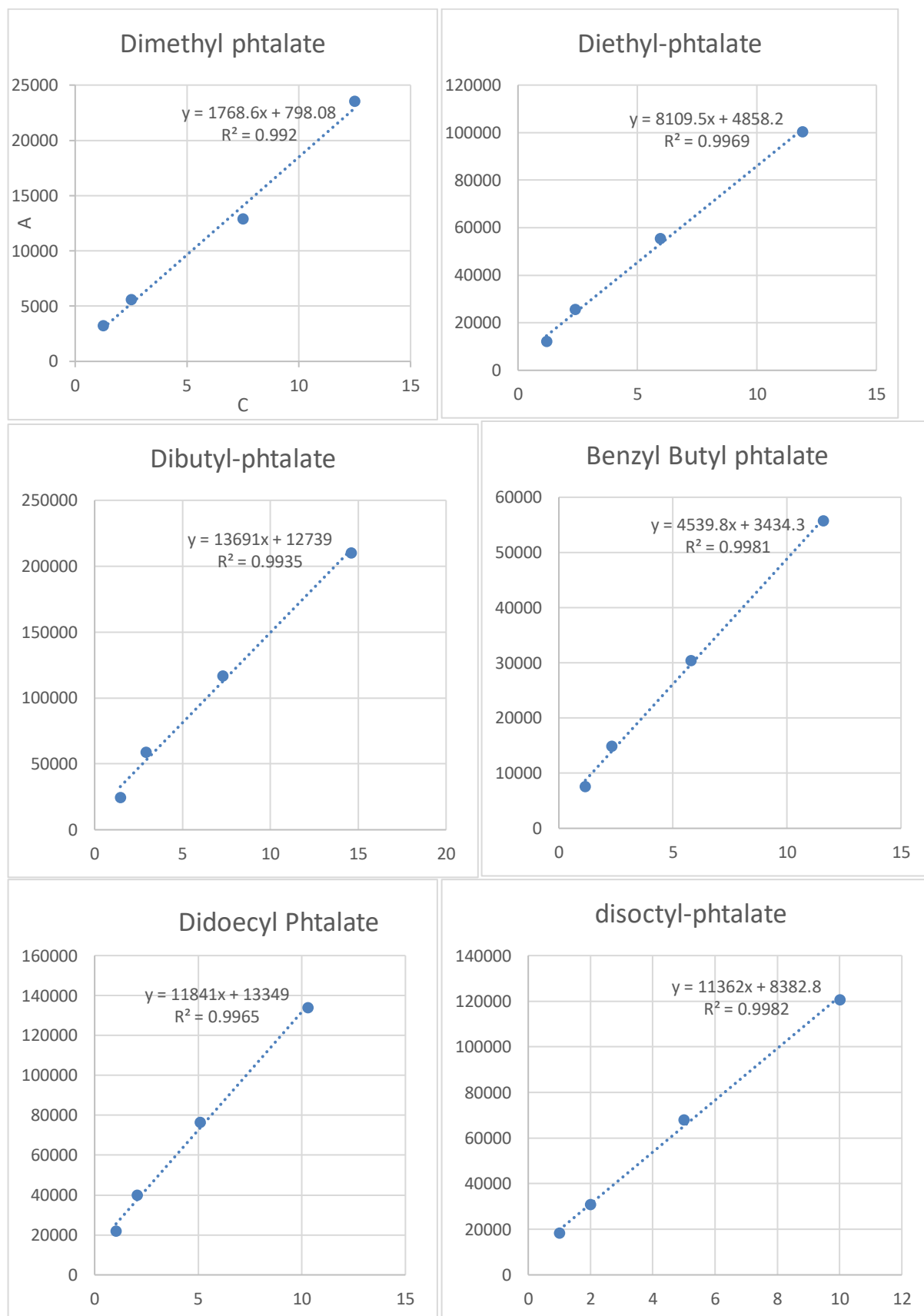


Figure 3.17 : courbes d'étalonnages des 6 phthalates.

Tbleau3.4 : représente les quantités des phtalates en (ppm) dans notre échantillon.

Phtalate En (ppm) Echantillon	Dimethyl phtalate	Diethyl- phtalate	Dibutyl- phtalate	Benzyl Butyl phtalate	Didoecyl phtalate	Disoetyl- phtalate
Eau messerghine	Absence	0.12	5.31	Absence	0.5	0.9
Eau Lala khdidja	Absence	0.15	5.15	Absence	0.57	0.5
PET	3	0.1	10.91	Absence	1.8	0.4
Pl/ Lala khdidja	7.33	0.12	1.8	1.13	1.46	Absence
Pl/messerghine	18.47	1.72	24.55	Absence	2.23	Absence

D'après les chromatogrammes et le tableau des résultats des quantités des phtalates dans notre échantillons, on remarque qu'il y pas de trace du BPA.

Concernant DMP, DEP, DDP, BBP, DBP, DOP on remarque une absence du DMP et BBP dans l'eau des 2 bouteilles et une apparition des restes.

Pour le PET on voit des traces des phtalates à part le BBP.

Pour le plastique des 2 bouteilles on remarque des traces des phtalates plus élevés à celle d'eau et une absence du DOP dans les deux bouteilles.

Afin de confirmer ces remarques nous avons effectué un calcul pour quantifier ces derniers.

A partir du tableau ci-dessus on a les quantités des phtalates, on veut savoir la quantité de ces dernier dans 2 ml on calcule la somme de ces quantités multiplié par (2 ml/1000) et on obtient les résultats suivants :

Tableau 3.5 : représente les quantités des phtalates en (mg) et en (%) dans notre échantillon.

Echantillon	Quantité en (mg)	Quantité en (%)
Eau messerghine	0.01366	9.1067×10^{-10}
Eau Lala khdidja	0.01274	8.49×10^{-10}
PET	0.03242	1.39×10^{-4}
Plastique lala khdidja	0.02368	1.007×10^{-4}
Plastique messerghine	0.09394	$4.191.007 \times 10^{-4}$

2.2. Discussion

D'après les chromatogrammes et les calculs obtenus on ne voit aucune trace de BPA car ce dernier est moins volatile que les phtalates. On remarque l'apparition de 6 piques qui représentent les 6 phtalates qui rentrent dans la composition des bouteilles en PET mais en faible quantité.

3. Conclusion

Dans notre étude nous avons eu recours à deux techniques d'analyse la RMN et la GC/MS. Grace à la RMN qui détecte les faibles quantités et identifie les structures nous avons obtenus les quantités des phtalates. La GC/MS qui est précise et qui sépare les échantillons complexes a détecté les 6 phtalates qui sont des composés volatiles et de très faible quantité. Cependant cette dernière n'a pas détecté la présence du BPA car il est moins volatile.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de notre mémoire, nous nous sommes intéressés aux additifs migrants du PET embouteillé vers l'eau. A cet effet, deux types d'additifs ont été étudiés (les phtalates et le bisphénole A), dans deux différents types des bouteilles (lala khdidja et messerghine).

L'étude a porté, d'une part, sur l'extraction des additifs (BPA / PHA) et d'autre part, sur l'identification et quantification de ces dernières.

Pour analyser nos échantillons, nous avons utilisé deux techniques différentes : le RMN quantitative et la GC-MS : ces dernières nous ont conduites aux principaux résultats suivants :

La RMN quantitative par étalonnage interne et externe montre que les phtalates et le BPA sont présents dans les bouteilles Messerghine et Lala khdidja et dans le PET en de faible pourcentage et nous a montré également que ces derniers sont sous la limite de détection dans les eaux embouteillés. L'analyse par GC/MS nous a donné des chromatogrammes grâce à lequel on a identifié et quantifié et séparé les phtalates présents dans le PET des bouteilles et dans les eaux embouteillés.

En conclusion la GC- MS et l'RMN sont deux techniques comparatives, l'une complète l'autre pour l'identification et la quantification d'un échantillon.

References:

- [1] J. HOPEWELL, R. DVORAK, E. KOSIOR. (Plastics Recycling Challenges And Opportunities).Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci (2009 Jul 27); 364 (1526): 2115–2126.
- [2]. J. R. WHINFIELD,J. T. DICKSON, (Polymeric Linear Terephthalic).synthetic products having valuable and unusual properties and to filaments, fibres and the like produced therefrom.(Patented Mar. 22, 1949),Great Britain(July 29, 1941).
- [3].S. A. DIMITRIS, L. ANDRIOTIS, I. A. KOUTSIDIS, A. L. DIMITRA, P. N. NIKOLAOS, P. SIAFAKA, I. TSAGKALIAS, G. TSINTZOU. (Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers),Achilias at Aristotle University of Thessaloniki, (2012).
- [4]. L. Bartolome, M. Imran, B. Gyoo Cho, W.A. Al-Masry, D. Hyun Kim (Recent Developments in the Chemical Recycling of PET), Material Recycling – Trends and Perspectives (volume 22), United States, 2011.
- [5]. T.H. BEGLEY, J.E. BILES, C. CUNNINGHAM, O.PIRINGER, (Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate PET into food simulants). Food Additives & Contaminants (Volume 21, 1014), USA, 2007.
- [6]. JR.GRAY. (Polyethylene Terephthalate Composition Containing Aliphatic Plasticizer and Nucleating Ag), Eastman Kodak Co Thermo plastic polyester composition containing organic ester mold release agent. U.S. Patent Documents 3,516,957 6/1970.
- [7].I. J. DIGANG, T. SCHETTLER, M. COBBING, M. ROSSI. (Aggregate exposures to phthalates in Humans). Health Care without Harm, International, (2002).
- [8]N.C. MARAGOU, A. M. EUGENIA, N. LAMPI, S. N. THOMAIDIS, M.A. KOUPPARIS. (Migration of bisphenol A from polycarbonate baby bottles under real use conditions). Food Additives and Contaminants. (Volume 25), International, 2008; 25(3), 373-383.
- [9].R.D. THOMAS. (Toxicity of Selected Contaminants chapter 9) National Research Council (US) Safe Drinking Water Committee; Washington. Drinking Water and Health: (Volume 6, 1986).
- [10].M.JAMESE.(The POLYMER DATA HANDBOOK) Contemporary Polymer Chemistry, 3rd Edition, Oxford University, 5 juin 2009

- [11]. N. KERBOUA. (Etude de recyclage de déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) utilisé pour la fabrication de bouteilles (eaux minérales)), Thèse doctorat en Génie des Procédés Université A-Mira Bejaia, Algérie, 2010.
- [12]. I.L. GOUISSEM, (Contribution à l'amélioration des propriétés du poly éthylène téréphtalate (PET) recyclé), Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas, Algérie, 2007.
- [13]. I. GOODMAM, H.F. MARC, N.M. BIKALES, C.G. OVERBERGER, G. MENGESN, (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering), (Vol. 12), Edition John Wiley et Sons, New York, 1988.
- [14]. F. AWAJA, D.P AVEL, (Statistical models for optimization of properties of bottles produced using blends of reactive extruded recycled PET and virgin PET), European Polymer Journal, (Vol. 41, 2007) (2005).
- [15]. N. ZERDOUMI, F. NOUAR, (Comportements du PET vierge et recyclé en présence d'un allongeur de chaînes de type phosphites - études par extrusion et par malaxage interne) , Mémoire d'Ingénieur, Université Ferhat Abbas, Algérie, (2011).
- [16]. J.F. NARBONNE, (Résumé des commentaires sur la publication Wagner Oehlmann parue dans Environ). Sci. Pollut. Res. 2009.
- [17]. X. CHENG ET. (Assessment of metal contaminations leaching out from recycling plastic bottles upon treatments), Environmental science and pollution research international, 2010, 17 (7), 1323–30.
- [18]. M. Mutsuga, T. Tojima, Y. Kawamura, K. Tanamoto. (Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials). Food Additives and Contaminants 22(8):783-9. September 2005.
- [19]. R. Franz, F. Welle, (Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures). Poster Presentation at the 4th International Symposium on Food Packaging, 2008 November, Prague, Czech Republic.
- [20]. D. BALAFAS, K. JSHAW, F. BWHITFIELD. (Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials). Food Chemistry (Volume 65, Issue 3), Pages 279-287. May 1999.
- [21]. S. KERESZTES, E. TATAR, V. G. MIHUCZ, I. VIRAG, C. MAJDIK, G. ZARAY, (Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water), Environ Health Perspect, United States, 2010.
- [22]. C.M. CHANG, CHI-CHI CHOU, MAW-RONG LEE. (Determining leaching of bisphenol A from plastic containers by solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry), Department of Chemistry, National Chung-Hsing University, Taiwan, Republic of China, 9 April 2005.

- [23].J.M.BRIGNON, A. GOUZY,(BISPHENOL A),INERIS,. Données technico-Économiques sur les substances chimiques en France. INERIS –DRC-10-102861-01251B, 77 p, (2010).
- [24]. S. Boudalia, R. Berges, C. Chabanet, M. Folia, L. Decocq, (A multi-generational study on low-dose BPA exposure in Wistar rats: effects on maternal behavior, flavor intake and development). *Neurotoxicol Teratol* 41: 16-26. 2014.

- [25]. DEFRANCESCHI, E. D. RIBERA, L. DOLY – BioTox. (Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets. Le cas des phtalates). Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, France (mars 2015).
- [26].C. J.WESCHLER, G.BEKÖ, H.M. KOCH, T.SALTHAMMER, T.SCHRIPP, J. TOFTUM, G. CLAUSEN. (Transdermal Uptake of Diethyl Phthalate and Di (n-butyl) Phthalate Directly from Air: Experimental Verification), Environmental health perspectives, 2015.
- [27]. B.C. BLOUNT, J.S. MANORI, S.P CAUDILL, L.L. NEEDHAM, J.L. PIRKLE, E.J.SAMPSON, G.W. LUCIER, R.J. JACKSON, J.W. BROCK. (Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population). Environ Health Perspect 108(10):979-982. (2000)
- [28].H.M.KOCH, H.DREXLER, J.ANGERER. (An estimation of the daily intake of di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) and other phthlates in the general population). Int J Hyg Environ Health 206: 77-83. (2003).
- [29]. J. LEE-ANN, M.E POULIOT , L.PHILIPON. (Le PVC : un danger pour les générations futures), Université du Québec à Montréal.
- [30]. J.FISCHER FUMEAUX, M.B.GRAZ, V. MUEHLETHALER, D. PALMERO, C. S.DIAW, FARHAT M'MADI, J.FRANÇOIS TOLSA1. (Exposition aux phtalates dans les services de néonatalogie Céline) (Vol. 25 No. 1) 2014.
- [31]. S.KIM, J.LEE, J.PARK, H. J.KIM, G.CHO, G. H.KIM, K.CHOI. (Concentrations of phthalate metabolites in breast milk in Korea: Estimating exposure to phthalates and potential risks among breast-fed infants), Science of The Total Environment, 2015, 508, 13-19.
- [32]. R.J. KAVLOCK, G.P. DASTON, C. DEROSA. (Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors), report of the U.S EPA-sponsored workshop, Environ Health Perspect (1996).
- [33].M.D. SHELBY,(monograph on the potential human reproductive and developmental effects of bisphenol A), National Toxicology Program-Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction monograph, United States, (2010).

[34] C.E.TALSNESS,A.J.M.ANDRADE, S.N KURIYAMA, J.A TAYLOR, F.S. VOM SAAL. (Experimental studies in animals and relevance for human health).Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences, 2009, 364, 2079–2096.

[35]. B.S.RUBIN, (Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects) the journal of steroid biochemistry and moléculaire biology, Varsovie Pologne 2011, 127, 27–34.

[36]. I.A.LANG; T.S.GALLOWAY, A.S.CARLETT, W.E.HENLEY, M.DEPLEDGE, R.B.WALLACE,D.MELZER, (Association of urinary bisphenol a concentration with medical disorders and laboratory abnormalities in adults). Journal of the American Medical Association. 2008, 300, 1303–1310.

[37]. W.V.WELSHONS, S.C.NAGEL,F.S. VOM SAAL. (Large effects from small exposures. III. Endocrine mechanisms mediating effects of bisphenol A at levels of human exposure). Endocrinology 2006, 147, s56–s69.

[38] M.S. GOLUB, K.L. WU, F.L. KAUFMAN, F. MORAN-MESSEN, L.ZEISE, G.V.ALEXEEFF, J.M.DONALD. (Bisphenol A: Developmental toxicity from early prenatal exposure). Birth. Defects Res. B Dev. Reprod. Toxicol. Hokkaidō Japan 2010, 89, 441–466.

[39]. M.D. SHELBY, (monograph on the potential human reproductive and developmental effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)). NTP CERHR MON, United States (2006)

- [40]. S.H.SWAN, K.M .MAIN, F.LIU, S.L.STEWART, R.L. KRUSE,A.M. CALAFAT,C.S.MAO, J.B.REDMON, C.L.TERNAND,S.SULLIVAN. (Decrease in anogenital distance among male infants with prenatal phthalate exposure). Environ. Health Perspect, United States, 2005, 113, 1056–1061.
- [41].M. Guernet., M.. Hamon. (Abrégé de chimie analytique). Tome 1: Chimie des solutions.Chap. 1 : Solvants et solutions. 2éme édition. MASSON, France, 1981: 1-16.
- [42].E.Bourguet, C. Auge (Les techniques de laboratoire : Purification et analyse des composés organiques). Chap. 2 : L'extraction; Chap. 5 : La chromatographie. Ellipses Edition Marketing S.A., Paris, France, 2008: 19-27; 77-96.
- [43].C.I.Audigié, G.Dupont, F.Zonzain (Principes des méthodes d'analyse biochimique. Tome I. Chap. 2), Méthodes de fractionnement: filtration, sédimentation (centrifugation et ultracentrifugation), électrophorèse, chromatographie. Doin Editeurs, Paris, 1995: 7-84.
- [44]. M. E. WARD, I. R. POLITZER, J. L. LASETER, S. Q. ALAM. (Gas chromatographic mass spectrometric evaluation of free organic acids in human saliva). (Volume3, Issue2), University of New Orleans, New Orleans, Louisiana, April 1976.
- [45].H. KETELS, R. SCHELLCKENS, J. BEULEN, AND G. V. D. VELDEN. (Polym. Commun. 29:189, 1988, Annual Review of Economics) (Vol. 8:435-464 , October 2016).
- [46]. F. CHAPUIS1, V. PICHON. (Preconcentration method by solid phase extraction: principle and application to the environmental and petroleum industries). Hennion1Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP,(Vol. 60 N°. 6), Paris, France, 2005.
- [47]. BURGOT GWENOLA. (Microextraction in solid phase (SPME) = Solid phase microextraction), PELLERIN Fernand University of Rennes-1, France University Paris-XI, 2005.
- [48] R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER , T. C. MORRILL. (Spectrometric Identification of Organic Compounds), 5th Ed., Wiley, New York, 1991.
- [49]. W. WALTER .S; S. RESEARCH LABORATORIES. (The Sadtler Handbook of Proton NMR Spectra);Ed,Sadtler Research, Inc., Philadelphia, PA, 1978.