

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DE LA MIGRATION DE DEUX ADDITIFS DES FILMS

ALIMENTAIRES A BASE DE PVC DANS DIFFERENTS MILIEUX

LIQUIDES SIMULATEURS D'ALIMENTS

Par

Atika BENMERZOUGA AMARA

Devant le jury composé de :

Khalaf. H	professeur, USD de Blida	Président
Bouزيد. B	maître de conférence , USD de Blida	Examineur
Ouzzane. S	chargé de cours , USD de Blida	Examineur
Fellahi. S	professeur , l'IAP de Boumerdes	Examineur
Bezzina. M	professeur, USD de Blida	Rapporteur
Zeddami. C	chargé de cours , USD de Blida	Co-Rapporteur

Blida, Décembre 2005

Présentée par :
AMARA Atika

ملخص

-

PVC

()

:

(IRTF ،CPG UV)

:

PVC

: _____

.CPG IRTF UV

ABSTRACT

This work was devoted to the study of the interactions content-container which can occur between PVC food packaging and some liquids food simulators. For that thin plasticized and rigid films of various formulations were prepared and put in contact with the acetic aqueous acid at 3 %, pure ethanol, aqueous ethanol with 15% 25%, 50 % and hexane.

The two migrant species the plasticizer and the thermal stabilizer were identified in the liquid simulators by two spectroscopic techniques (visible and FTIR) and by gas chromatography. The kinetics of their migration have been carried out by considering the influence of the temperature (40°C and 70°C), the concentration and the nature of the liquid simulators.

The diffusion coefficients obtained by study of the kinetics of migration increase, particularly, with the temperature and the concentration of the additives.

The results obtained enabled to note the advantages and the inconvenients of each analytical technique for the estimating and identification of the specific and total migration.

Key words: Films, PVC, specific migration, plasticizer, thermal stabilizer, ethanol, acetic acid, hexane, UV, FTIR, GC.

RESUME

Le présent travail a été consacré à l'étude des interactions contenu-contenant pouvant se produire entre les films alimentaires à base de PVC et quelques milieux liquides simulateurs d'aliments. A cet effet des films fins souples et rigides de différentes formulations ont été préparés et mis au contact de l'acide acétique à 3 % de l'éthanol pur et aqueux à 15%, 25%, 50 % ainsi que l'hexane.

Les deux espèces migrantes, le plastifiant et le stabilisant thermique ont été identifiées dans les liquides simulateurs par deux techniques spectroscopiques (visible et IRTF) et par la chromatographie en phase gazeuse. Les cinétiques de leur migration ont été suivies en tenant compte de l'influence de la variation de la température (40°C et 70°C), de la concentration des additifs et de la nature des milieux simulateurs.

Les coefficients de diffusion obtenus par calcul à partir des cinétiques de migration augmentent, notamment, avec la température et la concentration des additifs.

Les résultats obtenus nous ont permis de noter les avantages et les inconvénients de chaque technique analytique pour l'estimation et l'identification de la migration spécifique et globale.

Mots clés : Films, PVC, migration spécifique, plastifiant, stabilisant thermique, éthanol acide acétique, hexane, UV, IRTF, CPG.

REMERCIEMENTS

Mes remerciements et ma reconnaissance sont adressés à Mademoiselle Zeddoum.C chargée de cours au département de chimie industrielle, université de Blida et à Monsieur le professeur Bezzina. M de l'université de Blida pour avoir dirigé ce travail avec compétence, pour leur conseils, pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignés et pour la patience dont ils ont fait preuve à mon égard.

J'exprime mes remerciements les plus respectueux et ma reconnaissance à:

Monsieur le professeur Khalaf. H de l'université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Monsieur Bouzid. B maître de conférence de l'université de Blida, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail.

Monsieur Ouzzane. S chargé de cours au département de chimie industrielle de l'université de Blida, d'avoir accepté notre invitation de participer au jury.

Monsieur le professeur Fellahi. S de l'IAP de Boumerdes pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le professeur Moulay. S de l'université de Blida pour m'avoir autorisé à effectuer le travail expérimental au sein de son laboratoire, pour l'aide et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie également les responsables du laboratoire d'analyse du département de chimie industrielle pour les moyens mis à notre disposition.

Qu'ils soient particulièrement remerciés, tout le personnel du corps technique et administratif du département de chimie industrielle, faculté des sciences de l'ingénieur, université de Blida pour leur aide.

Enfin j'exprime toute ma reconnaissance à ma sœur Nacera pour son aide physique et morale, à mon mari pour sa patience, à mes deux adorables petites filles Yasmine et Sabrina ainsi qu'à mes collègues et mes amies.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Evolution de la consommation des plastiques dans le monde	24
Figure 3.1	Influence de la nature du simulant sur la migration du DEHP	47
Figure 3.2	Courbes de la perte de masse du plastifiant en fonction du temps pour des films en PVC de différentes épaisseurs plastifiés avec 40% de DOP	48
Figure 3.3	Migration du plastifiant dans un mélange éthanol/eau à 40°C pour des concentrations initiales en plastifiant égales à 60% et 70% (en masse) et des temps de contact de (a): 24heures et (b): 50 jours	50
Figure 3.4	Migration du dibutyl phtalate dans l'huile d'olive à 30°C à partir d'un PVC contenant 20%, 40% et 60% de plastifiant en concentration initiale	51
Figure 3.5	Cinétique de migration du DEHP dans un mélange éthanol/eau à 30, 40 et 60°C pendant (a) : 24 heures et (b) : 50jours	53
Figure 3.6	Cinétique de migration de l'IRGASTAB 17 MOK dans l'huile de tournesol, le n-heptane et le tricaprilyne (TC)	54
Figure 3.7	Influence de la température sur la cinétique de migration du DEHP (a) : 25°C (b) : 45°C	56
Figure 3.8	Comparaison des cinétiques de migration du DEHA (16%) obtenues aux différentes températures étudiées	57
Figure 4.1	Phénomène de transfert	60
Figure 4.2	Représentation des conditions aux limites de la migration	62
Figure 5.1	Vue en coupe de la cellule destinée à l'analyse des liquides par IRTF	69
Figure 6. 1	Spectre IRTF de la résine de base en PVC	73
Figure 6. 2	Spectre IRTF du plastifiant DBP	74
Figure 6. 3	Spectre IRTF du stabilisant thermique	75
Figure 6. 4	Spectre UV-Visible du complexe organoétain	76
Figure 6.5	Spectres IRTF des films en PVC rigide FR ₅ et PVC souple FS ³⁰	77

Figure 6.6	Chromatogramme du plastifiant DBP	78
Figure 6.7	Chromatogramme du stabilisant thermique IRGASTAB 17 MOK	78
Figure 6.8	Perte de masse des films FR _i au contact de l'hexane pendant 20 jours à 40°C	80
Figure 6.9	Perte de masse des films FS _i au contact de l'hexane pendant 20 jours à 40°C	80
Figure 6.10	Perte de masse des films rigides FR ₅ et souples FS ₅ ⁵⁰ au contact de l'éthanol pendant 20 jours à 40°C	80
Figure 6.11	Perte de masse des films rigides FR ₅ et souples (FS ₅ ⁵⁰ , FS ⁴⁰ , FS ³⁰) au contact de l'éthanol pendant 2 heures à 70°C	80
Figure 6.12	Influence du milieu simulateur sur l'évolution de la perte de masse des films FS ₅ ⁵⁰ pendant 20 jours à 40°C	82
Figure 6.13	Influence du milieu simulateur sur l'évolution de la perte de masse des films FS ₅ ⁵⁰ pendant 2 heures à 70°C	82
Figure 6.14	Spectres IRTF des films rigides (FR ₅) et souples (FS ³⁰ , FS ⁴⁰ , FS ₅ ⁵⁰) avant les essais de migration.	83
Figure 6.15	Spectres IRTF d'un film souple FS ₅ ⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'éthanol	83
Figure 6.16	Spectres IRTF d'un film souple FS ₅ ⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'éthanol aqueux à 50%	83
Figure 6.17	Spectres IRTF d'un film souple FS ₅ ⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'éthanol aqueux à 25%.	84
Figure 6.18	Spectres IRTF d'un film souple FS ₅ ⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'éthanol aqueux à 15 %.	84
Figure 6.19	Spectres IRTF d'un film souple FS ₅ ⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'acide acétique à 3 %.	84
Figure 6.20	Spectres IRTF d'un film souple FS ₅ ⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'hexane	84
Figure 6.21	Variation de l'absorbance des films FS ₅ ⁵⁰ dans l'éthanol pur pendant 2 heures à 70°C	85
Figure 6.22	Variation de l'absorbance des films FS ₅ ⁵⁰ dans l'éthanol à 50% pendant 2 heures à 70°C	86

Figure 6.23	% de migration du plastifiant des films FS ₁ ⁵⁰ dans l'hexane pendant 21 jours à 40°C	87
Figure 6.24	% de migration du plastifiant des films FS ₂ ⁵⁰ dans l'hexane pendant 21 jours à 40°C	87
Figure 6.25	% de migration du plastifiant des films FS ₃ ⁵⁰ dans l'hexane pendant 21 jours à 40°C	87
Figure 6.26	% de migration du plastifiant des films FS ₄ ⁵⁰ dans l'hexane pendant 21 jours à 40°C	87
Figure 6.27	Spectres IRTF des films souples FS ₅ ⁵⁰ au contact de l'éthanol à 40°C	88
Figure 6.28	Spectres IRTF de l'éthanol pur au contact des films FS ₅ ⁵⁰ à 70°C	89
Figure 6.29	Spectres IRTF de l'hexane au contact des films FS ₅ ⁵⁰ à 70°C	89
Figure 6.30	Taux de migration spécifique du plastifiant des films (FS ³⁰ , FS ⁴⁰ , FS ⁵⁰) dans l'éthanol pur pendant 2 heures à 70°C	90
Figure 6.31	Influence de la teneur en eau dans l'éthanol sur la migration spécifique du plastifiant à partir des films FS ₅ ⁵⁰ pendant 2 heures à 70°C	91
Figure 6.32	Influence de la teneur en eau dans l'éthanol sur la migration spécifique du plastifiant à partir des films FS ₅ ⁵⁰ pendant 20 jours à 40°C	91
Figure 6.33	Spectres IRTF entre [1660 ; 1820] cm ⁻¹ des films FR ₅ au contact de l'éthanol pur pendant 12 minutes à 70°C	92
Figure 6.34	Spectres IRTF entre [2880; 4000] cm ⁻¹ des films FR ₅ au contact de l'éthanol pur pendant 12 minutes à 70°C	92
Figure 6.35	Spectres IRTF entre [1660 ; 1820] cm ⁻¹ des films FR ₅ au contact de l'éthanol pur au bout de 3 heures à 40°C	93
Figure 6.36	Spectres IRTF entre [2880; 4000] cm ⁻¹ des films FR ₅ au contact de l'éthanol pur au bout de 3 heures à 40°C.	93
Figure 6.37	% de stabilisant thermique. -a-: restant dans les films FR ₅ après migration. -b-: migré théoriquement dans l'éthanol pur au contact des films FR ₅ pendant 21 jours	93
Figure 6.38	Spectres IRTF entre [400; 4000] cm ⁻¹ des films FR _i au contact de l'hexane à 40°C	94

Figure 6.39	% de migration du stabilisant thermique des films FR ₅ au contact de l'hexane à 40°C	95
Figure 6.40	% de migration du stabilisant thermique des films FR ₁ au contact de l'hexane à 40°C	95
Figure 6.41	Spectres IRTF entre [1800; 800] cm ⁻¹ de l'éthanol pur au contact des films FR ₅ à 40 °C	95
Figure 6.42	Spectres IRTF entre [1800; 800] cm ⁻¹ de l'éthanol pur au contact des films FR ₅ à 70°C	95
Figure 6.43	Spectres IRTF entre [1800; 800] cm ⁻¹ de l'hexane au contact des films FR _i à 40°C	96
Figure 6.44	Influence de la concentration initiale du stabilisant thermique sur la cinétique de migration à partir des films souples FS _i ⁵⁰ dans l'hexane pendant 20 jours à 40°C	97
Figure 6.45	Influence de la concentration initiale du stabilisant thermique sur la cinétique de migration à partir des films rigides FR _i dans l'hexane pendant 20 jours à 40°C	97
Figure 6.46	Influence de la concentration initiale du plastifiant sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'éthanol pur pendant 2 heures à 70°C	98
Figure 6.47	Influence de la concentration initiale du plastifiant sur la cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'éthanol pur pendant 20 jours à 40°C	98
Figure 6.48	Influence de la nature du milieu simulateur sur la cinétique de migration du stabilisant thermique à partir des films souples FS ₅ ⁵⁰ dans l'éthanol pendant 2 heures à 70°C.	98
Figure 6.49	Influence de la nature du milieu simulateur sur la cinétique de migration du stabilisant thermique à partir des films souples FS ₅ ⁵⁰ dans l'éthanol pendant 20 jours à 40°C	99
Figure 6.50	Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'éthanol pur pendant 21 jours à 40°C au contact des films FR ₅	103
Figure 6.51	Représentation graphique de Log[(minf-mt)/minf] en fonction du temps du stabilisant thermique dans l'éthanol pur pendant 21 jours à 40°C au contact des films FR ₅ .	103

Figure 6.52	Cinétique de migration expérimentale et calculée du stabilisant thermique en utilisant $D_L = 2,80 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans l'éthanol pur à 40°C pendant 21 jours FR ₅	103
Figure 6.53	Cinétique de migration du stabilisant thermique dans l'éthanol pur pendant 2 heures à 70°C au contact des films FS ₅ ⁵⁰	104
Figure 6.54	Représentation graphique de $\text{Log}[(\text{minf}-\text{mt})/\text{minf}]$ en fonction du temps du stabilisant thermique dans l'éthanol pur pendant 2 heures à 70°C au contact des films FS ₅ ⁵⁰	104
Figure 6.55	Cinétique de migration expérimentale et calculée du stabilisant thermique en utilisant $D_C = 6,25 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans l'éthanol pur pendant 2 heures à 70°C au contact des films FS ₅ ⁵⁰	104
Figure 6.56	Cinétique de migration du plastifiant dans l'éthanol pur pendant 20 jours à 40°C au contact des films FS ₅ ⁵⁰	105
Figure 6.57	Représentation graphique de $\text{Log}[(\text{minf}-\text{mt})/\text{minf}]$ en fonction du temps du plastifiant dans l'éthanol pur pendant 20 jours à 40°C au contact des films FS ₅ ⁵⁰	105
Figure 6.58	Cinétique de migration du plastifiant expérimentale et calculée en utilisant $D_L = 6,77 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans l'éthanol pur pendant 20 jours à 40°C au contact des films FS ₅ ⁵⁰	105
Tableau 1.1	Température de transformation (°C)	21
Tableau 1.2	Comparaison des productions d'acier et de plastique en 1997	23
Tableau 1.3	Production et consommation française et européenne de plastique en 1996	24
Tableau 1.4	Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage	26
Tableau 2.1	Propriétés physico-chimiques du PVC	29
Tableau 2.2	Principaux additifs et adjuvants	31
Tableau 2.3	Les grandes familles des stabilisants thermiques commercialisés	33
Tableau 2.4	Stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires	34
Tableau 2.5	Quelques plastifiants, leurs structures et leurs caractéristiques utilisés dans le domaine des emballages alimentaires	36
Tableau 2.6	Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires	37

Tableau 3.1	Etudes toxicologiques en fonction de la migration spécifique	43
Tableau 3.2	Equivalences entre les conditions d'essais de migration et les conditions réels	44
Tableau 3.3	Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration	45
Tableau 3.4	Quelques exemples tirés de la directive sur la liste spécifique des simulants à utiliser dans les essais de migration	45
Tableau 3.5	Coefficient de diffusion du plastifiant dans l'isopropanol (cm ² /s)	49
Tableau 3.6	Influence de la taille des molécules du plastifiant sur la vitesse de migration	52
Tableau 3.7	Comparaison des taux de migration du polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène à haute densité (PEHD) et le polystyrène (PS) dans l'huile de coprah (HC) et le HB307	55
Tableau 5.1	Produits chimiques	64
Tableau 5.2	produits utilisés pour les formulations préparées	65
Tableau 5.3	Les différentes formulations préparées	66
Tableau 5.4	Liquides simulateurs d'aliments utilisés	67
Tableau 5.5	Les différents essais de migration réalisés	68
Tableau 5.6	Volumes de la dithizone	71
Tableau 6.1	Groupements fonctionnels présents dans la structure chimique du plastifiant le DBP	74
Tableau 6.2	Groupements fonctionnels présents dans la structure chimique du stabilisant thermique	75
Tableau 6.3	Les pourcentages de perte de masse des films rigides et souples à l'équilibre dans les différents milieux liquides simulateurs étudiés	79
Tableau 6.4	Comparaison des % de perte de masse obtenus à 40° C et 70°C avec les films rigides FR ₅ et souples FS ₅ ⁵⁰ au contact de quelques milieux liquides simulateurs étudiés	82
Tableau 6.5	Pourcentage de migration du plastifiant dans l'hexane au contact des films en PVC souple.	86
Tableau 6.6	Pourcentage de migration du plastifiant dans l'hexane et l'éthanol à différentes teneurs en eau au contact des films FS ₅ ⁵⁰	91

Tableau 6.7	Taux de migration et valeurs des coefficients de diffusion du stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) obtenus avec des essais à 70°C et 40°C dans les différents milieux liquides simulateurs d'aliments étudiés	101
Tableau 6.8	Taux de migration et valeurs des coefficients de diffusion du plastifiant (DBP) obtenus avec des essais à 70°C et 40°C dans les différents milieux liquides simulateurs d'aliments étudiés	102

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	16
1. LES MATIERES PLASTIQUES	18
1.1. Aperçu historique	18
1.2. Définition	18
1.3. Les grandes classes des matières plastiques	18
1.4. Caractéristiques des matières plastiques	19
1.5. Aspect économique et écologique	20
1.6. Le marché des plastiques	23
1.7. Les matières plastiques dans le secteur de l'emballage	25
1.8. Emballages plastiques alimentaires	27
2.LE PLASTIQUE VINYLIQUE ET SES ADDITIFS DANS LES FILMS	28
ALIMENTAIRES	
2.1. Historique	28
2.2. Modes de préparation du polychlorure de vinyle	28
2.3. Mise en œuvre	29
2.4. Les propriétés du polychlorure de vinyle	29
2.5. Les additifs et adjuvants du PVC	30
2.6. Toxicité du plastique vinylique	38
2.7. Toxicité des principaux additifs	38
3.LES INTERACTIONS CONTENU- CONTENANT ET LE PHENOMENE	41
DE MIGRATION	
3.1. Introduction	41
3.2. Phénomène de migration	41
3.4. Aspect réglementaire de la migration	42
3.5. Paramètres influençant la migration	46

4. APPROCHE MATHEMATIQUE DU PHENOMENE DE MIGRATION	58
4.1. Introduction	58
4.2. Phénomène de transfert de matière	58
4.3. Les lois de la diffusion	59
4.4. Conclusion	63
5. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	64
5.1. Introduction	64
5.2. Produits utilisés	64
5.3. Produits utilisés dans les films plastiques	65
5.4. Formulations réalisées	65
5.5. Préparation des films	66
5.6. Mode opératoire des essais de migration	66
5.7. Choix des liquides simulateurs d'aliments	67
5.8. Les différents essais de migration réalisés	67
5.9. Techniques d'analyses utilisées	68
6. RESULTATS ET DISCUSSION	73
6.1. Introduction	73
6.2. Caractérisation des deux additifs et de la résine de base	73
6.3. Etude de la migration des deux additifs des films en PVC au contact des milieux liquides	78
6.4. Etude de la migration spécifique des additifs des films en PVC au contact des milieux liquides considérés	85
6.5. Calcul du coefficient de diffusion	99
6.6. Conclusion	105
CONCLUSION	107
APPENDICE	109
A. Liste des symboles et des abréviations	109
B. Optimisation de la quantité de dithizone pour l'analyse par colorimétrie	110
C. Courbes d'étalonnage du stabilisant thermique dans les solvants organiques par colorimétrie	111
D. Courbes d'étalonnage du plastifiant dans les solvants organiques par CPG	112

E. Spectres IRTF des films souples dans l'éthanol pur et aqueux pendant 2 heures à 70°C	113
F. Chromatogrammes des deux solvants organiques au contact des films FS ₅ ⁵⁰ après 20 jours à 40°C	115
REFERENCES	116

INTRODUCTION

Si la sécurité alimentaire a jusqu'à présent, davantage concerné le contenu de l'emballage, cette préoccupation touche aujourd'hui aussi le contenant.

En effet l'emballage offre toutes les garanties du point de vue qualités hygiénique nutritionnelle et organoleptique de l'aliment, il limite également les risques physico-chimiques liés à l'environnement (température, ultraviolet, vapeur d'eau etc....).

Cependant, l'emballage doit être inerte vis à vis du contenu dans le sens ou il doit éviter les transferts réciproques entre contenu-contenant et donc une pollution de l'aliment. Le transfert des constituants de l'emballage résume en fait [1-3]:

-La migration globale définie comme étant la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques.

-La migration spécifique concerne la présence de certains constituants de l'emballage très majoritaires dans l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés, est effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet.

C'est dans ce contexte (élaboration des méthodes de détermination) que nous avons effectué ce travail. L'étude a porté sur la migration de deux additifs des films alimentaires rigides et souples à base de PVC au contact de quelques milieux liquides simulateurs d'aliments. Le choix des simulants alimentaires et des conditions des essais de migration a été fait selon les directives adoptées par la CEE et les données trouvées dans la littérature [4-7].

La caractérisation ainsi que la cinétique de migration globale et spécifique des deux additifs (le stabilisant thermique et le plastifiant) ont été effectuées par la spectroscopie IRTF, la colorimétrie et la CPG.

Les coefficients de diffusion des deux additifs ont été calculés à partir des résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques analytiques. Une étude comparative

des coefficients de diffusion a été faite sous l'effet des paramètres considérés (température durée de contact, nature du milieu simulateur, concentration de l'additif).

En dernier lieu, une comparaison des taux de migration spécifique expérimentaux et théoriques a été effectuée.

CHAPITRE 1

LES MATIERES PLASTIQUES

1.1. Aperçu historique

Les matières de synthèse sont apparues en 1865. En s'inspirant des travaux antérieures de Parks, Hyatt a réussi à mélanger à chaud, une partie de camphre et deux parties de nitrocellulose donnant ainsi naissance à un produit au devenir célèbre ; le celluloid [8].

En 1909, un chimiste belge, Bakeland découvrit les résines formo-phénoliques . Leur structure fut précisée vers 1930 sous le nom de bakélite marquant ainsi le début de l'ère des plastiques . Il s'agit de la première matière plastique vraiment synthétique et leur véritable développement commença vers 1960, c'est l'histoire d'une matière jeune [9].

1.2. Définition

Les matières plastiques sont définies selon les normes ISO 472 (novembre 1999) et NF en ISO 472 (janvier 2002). Toute matière contenant comme ingrédient essentiel un haut polymère ou plus généralement un polymère.

Ce dernier est défini selon les mêmes normes comme un produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atomes (motifs constitutionnels), reliés en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un ou d'un petit nombre de motifs constitutionnels . C'est aussi un produit constitué de molécules de polymères de masse moléculaire élevée [10].

Les matières plastiques sont des matériaux synthétiques et modernes, dérivées du pétrole et du gaz mais qui consomment moins de quatre pour cent de nos réserves pétrolières et gazières [11].

1.3. Les grandes classes des matières plastiques

A priori, on distingue deux groupes de plastiques qui se différencient par leur constitution

Leur mise en œuvre et leur utilisation ; les thermoplastiques (TP) qui présentent l'essentiel du marché et les thermodurcissables (TD) dont l'emploi a décliné mais qui conservent une place importante dans l'application sous forme de composites [12].

1.3.1. Les thermoplastiques

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires ou avec ramifications sont désignés sous le terme thermoplastiques.

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme est figée [12].

Exclusivement possédée par les thermoplastiques, cette caractéristique permet la recyclabilité de ces matières. En générale les thermoplastiques se présentent sous forme d'une longue chaîne linéaire et ne pouvant être utiliser au-delà de 120°C. Les polymères vinyliques constituent 94% des thermoplastiques, ils constituent les polymères d'usage courant (commodity plastics) [12].

1.3.2. Les thermodurcissables

les polymères réticules (contenant des nœuds entre les chaînes moléculaires) ou en réseau constituent les thermodurcissables.

A l'inverse des thermoplastiques, la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée plus les chaînes tridimensionnelles se figent, les liaisons ou nœuds se renforcent. L'opération est irréversible. Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter [13].

1.4. Caractéristiques des matières plastiques

Les matières plastiques possèdent aussi bien des avantages que des inconvénients associés à leur propriétés physiques, mécaniques, électriques et chimiques. Parmi les avantages nous citons :

- ❖ Leur légèreté, leur transparence, certains d'entre eux sont très voisins du verre pour cette particularité.

- ❖ Leur résistance aux agressions externes(humidité, moisissures, bactéries champignons) ainsi qu'à la plupart des agents chimiques. Leur tenue à la lumière solaire est également bonne sous réserve de prévoir dans des agents anti- ultraviolets.
- ❖ L'infinie variété de leurs formes, leur bel aspect de surface leur coloris éclatantes et multiples qui en font des objets les plus attrayants.
- ❖ L'obtention immédiate de l'article définitif en une seule opération (par moulage) constitue un avantage de premier ordre.
- ❖ Possibilité d'associer les matières plastiques à d'autres matériaux, il s'agit de complexes dans lesquels l'un vient au secours de l'autre afin de le compléter en lui conférant les qualités que seul il n'a pas. Citons à titre d'exemple, les feuilles multicouches ou des films plastiques minces et de nature différentes viennent s'associer à d'autres matériaux lamellaires, l'aluminium par exemple [14,15].

Quand aux inconvénients des matières plastiques, ils se résument en un vieillissement au cours du temps.

Comme pour la plupart des matériaux, les propriétés des matières plastiques évoluent assez souvent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps. Ce vieillissement naturel se manifeste parfois par une dégradation de couleur, des fissurations.

Les tensions internes et souvent l'oxydation pendant la mise en œuvre, l'action ultérieure éventuelle de l'eau et de l'oxygène atmosphérique sont les causes principales du vieillissement des plastiques [15].

Remarque :

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau résultant de son instabilité propre ou de l'effet de l'environnement. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants [16].

1.5. Aspect économique et écologique

1.5.1. Economie

Le prix de la matière de base peut paraître élevé dans certains cas mais le coût de transformation reste relativement faible du fait du haut degré de productivité atteint par le matériel de mise en œuvre et de la possibilité d'obtenir un produit assez complexe en une

seul opération. Le coût des semi produits sous forme de films ou de feuilles représente 1,5 à 2 fois celui du granulé de base [17].

Relativement aux autres matériaux d'emballage (comme le verre et les métaux), la transformation des matières plastiques s'opère à basse température. Le tableau 1.1 donne une idée sur les températures de transformation de quelques matériaux destinés aux emballages [17].

Tableau 1.1. Température de transformation (°C) [17].

Métaux	Température en °C
Acier , fer-blanc	1500 à 1600
Aluminium	700 à 800
Verre	700 à 800
Plastiques	150 à 200

1.5.2. Ecologie – élimination et recyclage

Par leur caractère propre, les matières plastiques ne sont pas biodégradables certes mais ne souillent pas, ne pourrissent pas, ne salissent pas, ne tachent pas et ne dégagent pas d'odeur désagréables.

Elles luttent à leurs façons contre la pollution par leur présence sous forme de nombreux matériels et accessoires dans l'assainissement des eaux usées, la décantation et le lavage.

Enfin elles évitent la destruction de forêts entières en se substituant au bois, au papier et au carton et protègent de nombreuses espèces animales en remplaçant la corne d'ivoire et le cuir [14].

Signalons encore que les plastiques ne menacent pas les grands équilibres naturels car ils sont inertes. En fait, ils sont victimes de leurs qualités au stade de déchets [17].

1.5.3. Elimination des matières plastiques

Lorsque les plastiques prennent la voix des déchets, les produits pétrochimiques utilisés pour leur fabrication peuvent effectivement être récupérés comme combustibles dans les usines de valorisation énergétique. Ils contribuent de façon substantielle à la combustion totale parce qu'ils génèrent jusqu'à trois fois plus d'énergie que la plupart des déchets solides incinérés et ils peuvent même améliorer la combustion de certains déchets. Etant donné qu'ils se consomment plus complètement, les plastiques produisent plus de chaleur et moins de cendres que les autres déchets.

Les usines modernes de valorisation énergétique peuvent réduire le volume et le poids des déchets solides dans des proportions pouvant atteindre respectivement 90 et 80% ce qui entraîne une réduction substantielle de la quantité de déchets qui sont rejetés.

Les cendres produites par ces usines peuvent être traitées d'une manière sûre pour la santé humaine et l'environnement. On développe actuellement des techniques pour les convertir en matériaux de construction comme des blocs et des revêtements de routes [18].

1.5.4. Recyclage des matières plastiques

A côté de l'incinération, on assiste actuellement à une multiplication de voies et de procédés de traitement de déchets; c'est une nouvelle vie pour les plastiques.

Plusieurs procédés de recyclage sont disponibles actuellement, ils vont du simple lavage à une dépolymérisation complète du matériau.

Ce dernier consiste à traiter le polymère à haute température en milieu basique et à régénérer ainsi le monomère, celui-ci est ensuite parfaitement purifié à l'aide de deux méthodes complémentaires, l'une basée sur sa température d'ébullition l'autre sur sa solubilité. Le monomère régénéré est rigoureusement identique à du monomère neuf.

Il est ensuite repolymérisé pour fournir une qualité de polymère neuf. Ce procédé est donc parfait sur le plan de la sécurité alimentaire du consommateur mais malheureusement, il n'est actuellement pas rentable du point de vue énergétique [19].

Une autre solution est envisagée, elle consiste à interposer une couche de plastique neuf entre l'aliment et le matériau recyclé.

Beaucoup de laboratoires de contrôle de qualité et de sécurité des aliments emballés mènent des recherches dans ce sens, pour optimiser la conception de tels matériaux multicouches [20].

1.6. Le marché des plastiques

En masse, la consommation des matières plastiques est voisine de celle du papier carton ou du verre, mais elle ne représente que le quart de celle de l'acier.

En volume physique par contre, elle est très largement supérieure à celle de l'acier (environ le double). Comme le volume donne une image du nombre de produits fabriqués, on constate que l'on réalise déjà plus d'articles en plastiques qu'en acier [12]. Le tableau 1.2 donne une idée générale sur la production mondiale des matières plastiques en 1997.

Tableau 1 .2. Comparaison des productions d'acier et de plastique en 1997 [12].

Pays	Production mondiale (%)
Amérique du Nord	33,5 %
Amérique du Sud	4 %
Europe de l'Ouest	30 %
Europe de l'Est	5 %
Asie	24,5 %
Océanie	0,5 %

Par ailleurs, la production et la consommation des matières plastiques en Europe et en France en 1996 sont données dans le tableau 1.3 [21].

Tableau 1.3. Production et consommation française et européenne de plastique en 1996 [21].

	Europe	France
Production Kt	34000	5300
Consommation Kt	32000	4200

1.6.1. Tendence globale de l'évolution de la consommation des matières plastiques

La figure 1.1 montre que l'évolution de la consommation des plastiques suit une courbe logistique (courbe en S).

Sa tendance pour les quinze années à venir correspond au prolongement lissé de la courbe donc pour ce qui est de la consommation à venir nous sommes loin de la saturation [21].

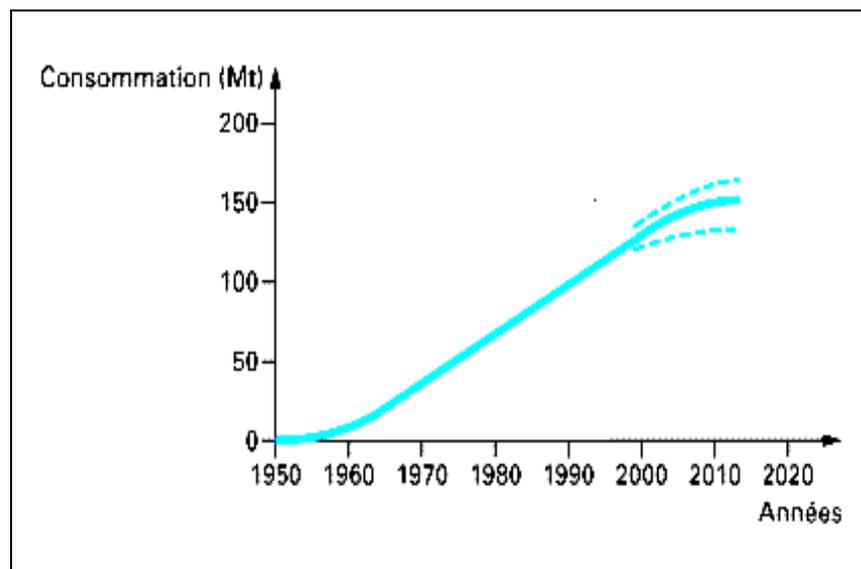


Figure 1.1. Evolution de la consommation des plastiques dans le monde [21].

1.7. Les matières plastiques dans le secteur de l'emballage

Les plastiques sont les seconds matériaux utilisés dans l'emballage [22], ce dernier est au service de nombreux autres secteurs:

L'agroalimentaire qui consomme 60 % de la production, la santé, les cosmétiques, les matériels techniques et industriels.

Protéger et préserver, conditionner, informer, séduire et disparaître, telles sont les fonctions demandées à un emballage moderne [22].

Le développement de l'utilisation des matières plastiques dans tous les secteurs d'activités s'explique par le fait que les polymères sont, par leurs propriétés, en parfaite adéquation avec les applications envisagées, chaque polymère ayant des propriétés qui lui sont propres .

Le tableau 1.4 regroupe quelques polymères de grande diffusion (exclusivement des thermoplastiques) dans le domaine alimentaire et les applications qui en découlent .

Certains polymères sont également associés afin d'obtenir une complémentarité des propriétés finales voire même une synergie.

Si l'association des polymères s'effectue au niveau moléculaire (microscopique), on parle d'alliages de polymères; si l'association est au niveau macroscopique, on parle alors de complexes [21].

Tableau 1.4. Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [23, 26]

Matériaux	Propriétés	Applications
PEBD (Polyéthylène basse densité)	- Très bonne étirabilité - Transparence - Barrière vapeur d'eau - Flexibilité - Inertie chimique	- Films alimentaires - Sacs de congélation - Boitage - Barquettes - Sachets de lait
PEHD (Polyéthylène haute densité)	- Opacité - Rigidité - Stérilisation	- Bouteilles pour lait - Films alimentaires
PET (Polyéthylène téréphtalate)	- Transparence - Résistance aux chocs - Barrière aux gaz	- Films pour emballage alimentaire - Bouteilles
PP (Polypropylène)	- Conditionnement à chaud - Perméabilité à la vapeur d'eau	- Films - Barquettes pour plats cuisinés
PVC (polychlorure de vinyle)	- Transparence - Légèreté - Bonne étirabilité - Résistance au vieillissement - barrière aux gaz et aux arômes	- Films étirables alimentaires - boîtes pâtisserie - Bouteilles, flacons (huile, vinaigre ...)
PS (polystyrène)	PS cristal - Transparence - Brillance - Rigidité - Opacité - Résistance aux chocs	- Pots de yaourt et autres produits laitiers - Barquettes associées à un film étirable
PA (polyamide)	- Résistance aux écarts de températures de -50°C à 170°C - Résistance aux chocs	- Films alimentaires minces pour conditionnement de pain , charcuterie
Complexes multicouches Plusieurs couches de films plastiques (PE/PA ou PE/PP)	- Brillance - Résistance aux chocs - Barrière aux gaz	- Films pour thermoformage - Barquettes pour four (220°C)

1.8. Emballages plastiques alimentaires

Depuis l'apparition de la première bouteille d'huile en PVC en 1960, les plastiques ont gagné du terrain dans l'agroalimentaire [21].

Ils interviennent comme contenants rigides creux des aliments liquides et comme films souples pour la protection des aliments solides (fromages, fruits, légumes,...). Selon l'usage, la composition de l'emballage plastique varie [24].

En effet, les contenants destinés aux corps gras ne doivent pas contenir les mêmes constituants qu'un emballage des aliments très riches en eau. Toute matière plastique est composée d'un haut polymère proprement dit (polyéthylène, polychlorure de vinyle etc....) auquel on ajoute diverses substances (appelées adjuvants) qui sont formées de petites molécules (plastifiants, stabilisants, antioxydants, colorants, lubrifiants etc....). Ainsi, et dans la perspective d'emploi des matières plastiques dans le domaine alimentaire les contraintes spécifiques imposées par l'emballage alimentaire sont :

- Inertie chimique vis à vis du polymère et des adjuvants.
- Il doit constituer une barrière permettant de conserver au contenu ses caractères d'aliment.
- Il ne doit pas être altéré par l'aliment, ni par les traitements que celui-ci peut devoir subir dans son emballage.
- Il ne doit pas polluer lui-même l'aliment.
- Il doit être résistant aux micro-organismes, moisissures et champignons.

Cependant, ce sont les propriétés physiques et plus spécialement la solubilité qui présente un facteur déterminant de la compatibilité de la matière plastique avec les denrées alimentaires; par leur caractère macromoléculaire et en absence de porosité les polymères ne saurait polluer l'aliment. Ce sont les petites molécules d'adjuvants qui peuvent jouer un rôle polluant compte tenu de leur faculté plus ou moins grande de migrer [25].

CHAPITRE 2

LE PLASTIQUE VINYLIQUE ET SES ADDITIFS DANS LES FILMS ALIMENTAIRES

2.1. Historique

La réaction de polymérisation du chlorure de vinyle a été découverte en 1835 par Regnault et ce n'est qu'en 1913 que Klatt déposa les premiers brevets et enfin, la première fabrication industrielle du PVC fut réalisée en 1931 [27, 28].

Le PVC s'est développé d'une manière remarquable pour occuper le premier rang des matières plastiques.

2.2. Modes de préparation du polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (PVC) est obtenu par la polymérisation du monomère le chlorure de vinyle (MCV).

Il existe plusieurs modes de polymérisation dont nous citons :

- Polymérisation en émulsion (11%): Le chlorure de vinyle est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion on obtient des « grains » de PVC de 15 à 200 μ m de diamètre.
- Polymérisation en suspension (82%): La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans le monomère, le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage.
- Polymérisation en masse (7%): Cette méthode permet d'éviter l'eau et les dispersants, la difficulté étant d'évacuer la chaleur de la réaction. Le PVC ainsi fabriqué est exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse pour la mise en œuvre.

Les pourcentages représentent la production mondiale en PVC pour chaque procédé de polymérisation [29].

2.3. Mise en œuvre

2.3.1. La gélification

Quelque soit la méthode de polymérisation, le PVC se présente comme une poudre blanche qui doit subir une gélification pour le rendre utilisable, ce traitement consiste à transformer la résine sous l'action de la chaleur (170°C) et de la pression en une masse homogène, translucide et de couleur ambré; on profite de cette gélification pour associer au PVC différents additifs (stabilisant thermique, lubrifiants plastifiants,) qui lui confèrent des caractéristiques spécifiques [29].

2.4. Les propriétés du polychlorure de vinyle

Les différentes propriétés du PVC rigide et du PVC souple sont regroupés dans le tableau 2.1 [30].

Tableau2.1. Propriétés physico-chimiques du PVC [30].

		PVC rigide	PVC souple
Caractéristiques mécaniques	Densité (kg/dm ³)	1,38	1,3 à 1,7
	Limite en traction (Mpa)	50	10 à 20
	Module d'élasticité(Mpa)	2000-2500	-
	Allongement à la rupture	10-50	200 à 500
	Résistance à l'abrasion	excellente	excellente
Propriétés thermiques	Température de transition vitreuse°C	75-85	-10 à 40
	Point de fusion°C	165	150
Tenue chimique	Acides	***	**
	Alcools	***65	**65
	Bases	***65	***65
	Hydrocarbures aromatiques	réaction	réaction
	Eau distillée	***	***

*** : Tenue excellente.

** : Tenue moyenne.

***65 : Excellente tenue jusqu'à 65°C.

2.5. Les additifs et adjuvants du PVC

Le PVC étant rigide, il présente l'inconvénient d'adhérer aux parois métalliques une fois chauffé, sa stabilité à la chaleur est limitée. De ce fait, ces propriétés sont améliorées par l'ajout d'une série d'additifs et d'adjuvants.

2.5.1. Definition-rôle

Les adjuvants sont des composés organiques, organométalliques souvent de faible masse moléculaire par rapport à celle du polymère, utilisés en faible concentration.

Lorsque leur fonction le justifie, des produits minéraux peuvent être classés dans la catégorie des adjuvants ; les carbonates mixtes d'aluminium et de magnésium par exemple sont des stabilisants thermiques du PVC ; les noirs de carbone sont des antioxydants des polyoléfines [31].

Les adjuvants sont classés en fonction de leur effet principal. Ainsi, on a les plastifiants, les lubrifiants, les antistatiques, les antioxydants, les stabilisants,...[31]. Le tableau 2.2 regroupe quelques additifs des matières plastiques et en particulier du PVC [17].

2.5.2. Principaux additifs

2.5.2.1. Les stabilisants thermiques

La dégradation du haut polymère sous l'effet de contraintes thermomécaniques en machine de transformation ou dans les conditions d'utilisation est retardée et même empêchée par l'adjonction de stabilisants thermiques [32].

Les pratiques standards de l'industrie amènent généralement les stabilisants à s'ajouter aux polymères lors d'une phase de mélangeage précédant la mise en œuvre. Ils peuvent s'utiliser seuls ou en combinaison en quantités généralement faibles. En générale, le terme stabilisant est spécifique au chlorure de polyvinyle [33].

Tableau 2.2. Principaux additifs et adjuvants [17].

Types d'additifs	Effets	Nature des additifs	Matières plastiques les incorporant	Taux d'emplois usuels
Plastifiant	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, sébacates stéarates, glycols	PVC souple, cellulosique	< 50% 10à 20%
Stabilisant	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de Pb, Ba, Ca, Sn, stéarates, huiles de soja époxydées	Vinyliques	< 5%
Antioxydant	Lutter contre l'oxydation (UV, O ₂ , O ₃ , autres oxydants)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques	Polyoléfines, styréniques	< 5%
Colorant	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydes métalliques, Cd, Fe, Cr, Mb, Ti...) Pigments organiques (noir de carbone, diazoïques.....)	Toutes	< 1%
Anti-UV	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, Benzotriazoles, salicylates organiques	PVC, polyoléfines	
Antistatique	Dissiper l'énergie électrostatique en accélérant la décharge	Alkylphenols, alkylsulphonates, dérivés amines et amides	PVC, styréniques, polyoléfines	
Lubrifiant	Faciliter le moulage, rendre les surfaces lisses et brillantes	Stéarates de butyles, acides palmitiques et stéariques	PS, PVC, PE, PP	
Démoulant	Faciliter la séparation du moule	Cires, paraffines, stéarates, aérosols siliconés et fluorés	Toutes (en pratiques)	
Anti-choc	Améliorer la résistance aux chocs	Caoutchoucs	PVC, PE, PP...	

La complexité du mécanisme de dégradation du PVC amène à exiger un stabilisant qui aurait les fonctions multiples suivantes :

- Le blocage des chlores labiles (empêcher la formation de HCl et de double liaison et globalement ralentir la déshydrochloruration).
- L'absorption du HCl libre et l'inhibition de la catalyse de la déshydrochloruration.
- Le blocage si possible des polyènes conjugués et la diminution de la coloration du PVC.
- Le blocage des radicaux responsables de l'oxydation du polymère.

Le choix du stabilisant va se faire sur la base de certaines considérations techniques de performance, de comportement, mais aussi de critères économiques. Dans tout les cas, pour un stabilisant thermique les propriétés suivantes sont nécessaires :

- Les performances propres du stabilisant .
- La compatibilité avec la mise en œuvre (stabilité intrinsèque à la température de mise en œuvre et cisaillement mécanique au cours de la transformation) .
- La faible volatilité .
- La compatibilité avec les autres additifs.
- La compatibilité avec l'application finale (transparence, couleur, odeur).
- La compatibilité d'usage (par exemple la non-toxicité agréé par les législations gouvernantes).
- La tenue à long terme (résistance à la migration, résistance à la chaleur ou aux UV).
- Le rapport coût/performance le plus faible possible.

Les grandes familles des stabilisants commercialisés sont regroupés dans le tableau 2.3 [34] .

Tableau 2.3. Les grandes familles des stabilisants thermiques commercialisés [34] .

Applications	Stabilisants
Emballage	Mercaptans d'étain (alimentaire) Maléates d'étain (emballage sucrerie) Calcium/ Zinc
Alimentaire et pharmaceutique	Mercaptans d'étain Carboxylates d'étain Calcium/Zinc

Un intérêt particulier est réservé aux stabilisants de nature organostanniques dans le domaine alimentaire car ils sont les stabilisants les plus efficaces et les plus universellement utilisés pour le PVC particulièrement sous leur forme mercaptan.

Il existe sur le marché un certain nombre de dérivés organostanniques utilisés dans la plupart des applications du PVC, qui dans certains cas, peuvent être très réglementés (alimentaires et pharmaceutiques).

Les stabilisants organoétains sont en général des mélanges de monoalkyle et de dialkyle, sachant que les trialkyles sont à la fois de pauvres stabilisants et le plus souvent des structures toxiques. Il existe un grand nombre de stabilisants étains qui par la nature du groupement alkyle R_1 et du ligand Y, peuvent répondre à la plupart des applications du PVC [33].

Les organoétains sont utilisés purs mais peuvent être parfois dilués avec des huiles ou des mercaptans pour diminuer le taux d'étain et par conséquent le coût.

Quelques exemples de stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires sont donnés dans le tableau 2.4 [33].

Tableau 2.4. Stabilisants thermiques autorisés dans les emballages alimentaires [33].

Types de stabilisants	Formules
Mercaptoétains	$ \begin{array}{ccc} \text{R}_1 & \diagdown & \text{Sn} & \diagup & \text{S-R}_2 \\ & & & & \\ \text{R}_1 & \diagup & & \diagdown & \text{S-R}_2 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} \text{R}_1 & \diagdown & \text{Sn} & \diagup & \text{S-R}_2 \\ & & & & \\ \text{R}_2\text{-S} & \diagup & & \diagdown & \text{S-R}_1 \end{array} $ <p> $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{-CO-O-R}_1$ $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-R}_1$ $\text{R}_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}$ $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-R}_1$ </p>
Dilaurates de dibutyétains	$ \begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C}_4 & \diagdown & \text{Sn} & \diagup & \text{O} \\ & & & & \parallel \\ \text{H}_3\text{C}_4 & \diagup & & \diagdown & \text{O-C-C}_{11}\text{H}_{23} \\ & & & & \parallel \\ & & & & \text{O} \end{array} $
Maléates d'étain	$ \begin{array}{ccc} \text{R} & \diagdown & \text{Sn} & \diagup & \text{R} \\ & & & & \\ \text{O} & \diagup & & \diagdown & \text{O} \\ & & & & \\ \text{O=C} & & & & \text{C=O} \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & \text{C=C} & & & \\ & & & & \\ \text{H} & & & & \text{H} \end{array} $ <p>avec $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ou bien $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$</p>

2.5.2.2. Les plastifiants

L'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant dont la définition donnée dans la norme ISO 472 (1988) Plastiques et Vocabulaire ainsi que (NF T51-105) est la suivante:

Plastifiant: Substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité [29,35].

Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié [36].

Le PVC est la matière plastique qui utilise la plus grande quantité de plastifiants de toutes sortes (85%) environ. 35 autres polymères se partagent l'utilisation d'un peu plus de 10 % des plastifiants [35].

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement en fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé. Dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables:

- Excellente compatibilité plastifiant - polymère.
- Action plastifiante efficace.
- Permanence raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit.
- Stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV etc..) pour assurer d'une part, une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant et d'autre part, la longévité souhaitée pour le produit plastifié.

Parmi les plastifiants commercialisés, un grand nombre est interdit dans le domaine alimentaire. Le tableau 2.5 regroupe les plastifiants autorisés dans le domaine de l'emballage alimentaire [25, 29].

Tableau 2.5. Quelques plastifiants, leurs structures et leurs caractéristiques utilisés dans le domaine des emballages alimentaires [25,29].

Types de plastifiant	Structure	Caractéristiques
Phthalate d'éthyle	C_6H_4- $(COO-C_2H_5)_2$	Incolore/ inodore/ densité à $15^\circ C = 1,124$ pt d'ébullition (760mmHg) = $298^\circ C$ pt de congélation = $-0,3^\circ C$ peu soluble dans l'eau (0,15 p.100).
Phthalate de butyle	C_6H_4- $(COO-C_4H_9)_2$	Incolore/ inodore /densité à $15^\circ C = 1,052$ Pt d'ébullition (760mmHg) = $325^\circ C$ Pt de congélation $< 35^\circ C$ insoluble dans l'eau (0,001p.100 à $30^\circ C$).
Phthalate d'heptyle	C_6H_4- $(COO-C_7H_{15})_2$	Peu volatil / bonnes propriétés électriques.
Phthalate d'octyle(DOP) ou phthalate de 2-éthylehexyle(DEHP)	C_6H_4- $(COO-C_8H_{17})_2$	Pt d'ébullition (5mmHg) = $229^\circ C$ Pt de congélation = $- 50^\circ C$ / insoluble dans l'eau / excellentes propriétés électriques.

2.5.2.3. Les lubrifiants

Le comportement des lubrifiants vis-à-vis du polymère dépend de la polarité de l'additif et de la résine de base. On distingue deux types de lubrifiants:

- Les lubrifiants externes, dont le rôle est de diminuer les frictions interfaciales et d'éviter le collage, la stagnation et la décomposition ; ils sont utilisés au taux de 0,2 à 0,5 % [25].
- Les lubrifiants internes qui diminuent la viscosité du haut polymère à l'état fondu et réduisent les forces de cisaillement, ils sont employés au taux de 1% [25].

Le tableau 2.6 regroupe la liste de certains lubrifiants utilisés dans les emballages alimentaires.

Tableau 2.6. Liste de certains lubrifiants autorisés dans les emballages alimentaires [37].

Types d'effet lubrifiant	Nature chimique
Interne Externe	Copolymère éthylène Vinylacétate Polyéthylène
Interne Interne Externe Interne / Externe	Monostéarate de glycérol Alcool gras Acide stéarique Ester d'acide gras
Externe Interne / Externe	Acide stéarique Ester d'acide gras Esters gras de polyols à masses moléculaires élevées

2.5.2.4. Les colorants et les pigments

Les matières colorantes se divisent en deux groupes :

- Matière soluble dans les substrats et les solvants appelée colorant se présentant sous forme de poudre noire ou de couleur .
- Matière insoluble dans les substrats et les solvants appelée pigment se présentant sous forme de poudre noire ou de couleur .

Les colorants et les pigments doivent nécessairement répondre aux conditions de pureté requise en ce qui concerne les métaux lourds et les amines aromatiques [25]. Ils doivent satisfaire les exigences suivantes:

- L'esthétique.
- La sécurité.
- La stabilité chimique.
- La non-toxicité [38].

2.6. Toxicité du plastique vinylique

2.6.1. Toxicité du polymère

Sa longue chaîne macromoléculaire lui confère une insolubilité et une inertie chimique qui se manifestent dans l'appareil digestif avec comme conséquence, la non absorption intestinale et le rejet du polymère dans sa totalité. Dans l'ensemble, les macromolécules à poids élevé sont démunies de toxicité.

2.6.2. Toxicité du monomère

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) provoque une dépression du système nerveux central parfois précédé d'un état d'euphorie. Plusieurs cas d'intoxication aiguë sont survenus chez les travailleurs des industries du PVC. Les symptômes comportaient des vertiges, désorientation, perte de connaissance et mort si l'exposition persiste.

Cependant, le risque le plus sérieux pour les travailleurs et dont on n'a pris connaissance qu'en 1973 dans une usine américaine fabricant du chlorure de polyvinyle est son action cancérogène, des tumeurs similaires ont été rapportées chez des travailleurs des divers pays (Angleterre, Allemagne, Belgique, France...) ayant été en contact avec le chlorure de vinyle. Le même problème a été observé chez les habitants résidant à proximité de ces usines où on décelait dans l'air 1 à 2 ppm de CVM [39].

2.7. Toxicité des principaux additifs

2.7.1. Toxicité du stabilisant thermique

Les dérivés organostanniques sont les plus utilisées dans le domaine des emballages alimentaires, les dérivés trialkylés et tétraalkylés sont des substances généralement très toxiques ayant une action marquée sur le système nerveux central .

Par contre les dérivés dialkylés sont moins toxiques, ils occasionnent surtout des troubles du système hépatique. Cette toxicité décroît au fur et à mesure que s'allonge la chaîne alkyle, d'où la toxicité déjà plus faible des dérivés dioctyliques ce qui favorise leur utilisation dans le domaine des matériaux destinés au contact des denrées alimentaires ; il faut rappeler que la présence du soufre augmente la toxicité [25,40].

Il est important de signaler que l'étain n'a pas été à l'origine d'une intoxication mortelle chez l'homme. Cependant, il a été observé des irritations du tube digestif , des

nausées et des vomissements. Il peut être dans certains cas fixé par les os et causer ainsi une calcémie et inhiber la fixation du calcium [39].

2.7.2. Toxicologie alimentaire du plastifiant

Il est difficile de donner une idée générale de la toxicité de substances organiques aussi variées. Cependant, nous pouvons retenir certaines remarques:

a-Pour le groupe des esters, la fonction acide qui a donné naissance à l'ester imprime à l'ensemble des constituants de ce groupe une action physiologique bien déterminée. Ainsi, les phosphates organiques présentent une toxicité plus grande que celle des phtalates, cette dernière étant plus forte que celle des adipates.

b-Le caractère toxicologique est plus ou moins influencé par la fonction alcool de ces esters et qui peut varier sensiblement suivant qu'il s'agit de phtalates de méthyle d'éthyle ou de butyle. D'une manière générale, la toxicité diminue avec le poids moléculaire de l'alcool.

c-En dehors de l'action physiologique de leur sous-groupe, certaines substances possèdent des propriétés toxicologiques qui leurs sont propres.

Enfin, le pouvoir cancérigène lui non plus ne paraît pas facilement prévisible même s'il est courant de le rencontrer dans certaines familles de substances chimiques plutôt que dans d'autres [25].

2.7.3. Toxicité des lubrifiants

Etant donnée les faibles taux auxquels ils sont employés (0,1% à 3%) et qu'il s'agit d'esters ou d'amides d'acides gras ou même d'alcools à bas poids moléculaire, les lubrifiants sont peu toxiques. Les expériences ont montré leur bonne tolérance et l'absence d'effet cancérigène. Leur emploi en tant qu'additifs alimentaires est autorisé aux USA ainsi que dans les pays de la communauté européenne. La limite toxicologique imposée est du même ordre de grandeur que la limite technologique de leur emploi [39].

2.7.4. Toxicité des colorants et pigments

Certains colorants utilisés dans les emballages plastiques des produits alimentaires contiennent des métaux lourds faisant partie de la structure moléculaire ou présent

comme impuretés. Leur présence peut augmenter le risque de toxicité si les teneurs dépassent certains taux limités [39].

Parfois la matière colorante est une substance organique contenant certains groupements fonctionnels qui seraient responsables de la toxicité [39].

CHAPITRE 3

LES INTERACTIONS CONTENU- CONTENANT ET LE PHENOMENE DE MIGRATION

3.1. Introduction

Le contact des aliments avec les matériaux depuis leur production jusqu'à leur consommation, constitue l'un des aspects essentiels de la sécurité alimentaire. Ainsi les aliments emballés dans les matières plastiques peuvent être l'objet de contamination due à la migration ou à la diffusion de produits de nature non-polymère contenus dans la matière plastique [41]. Il s'agit des :

- Additifs intentionnels ou adjuvants qui servent à changer ou à améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du plastique afin d'obtenir une optimisation pendant la fabrication, l'usage et le recyclage. On distingue les antioxydants, les plastifiants, les stabilisants, etc....
- Additifs non intentionnels , tels que :
 - Les résidus de la réaction de synthèse des polymères (monomères, catalyseurs, solvants).
 - Les impuretés des produits de base.
 - Toute substance dérivée des polymères et additifs, formée lors de la fabrication des emballages, de leur utilisation ou par des traitements de stérilisation, par le contact avec l'oxygène de l'air lors du stockage ou par des effets d'irradiation.

En contact avec les liquides alimentaires, les matières plastiques sont sujettes à une migration nettement plus importante qui dépend de la nature chimique des milieux liquides [42].

3.2. Phénomène de migration

Un emballage n'est désigné apte à être utilisé dans le domaine alimentaire que si la migration mesurée reste inférieure aux limites réglementaires. La législation européenne (Directive 90/128/CEE du 23 Février 1990) distingue deux types de migration [43] :

3.2.1. Migration globale

Elle est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou un milieu simulateur. Elle peut aussi être définie comme la somme des migrations spécifiques de tous les migrants [3].

La Directive 90/128/CEE limite cette migration globale à 10 mg/dm² ou 60 mg/kg de denrée pour les emballages alimentaires usuels. Au delà de cette limite la législation considère que l'emballage provoque une altération inacceptable de l'aliment même si aucun effet toxicologique ou organoleptique n'est observé, c'est une limite toxicologique indirecte et un critère de qualité du matériau [44].

3.2.2. Migration spécifique

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances cédées par l'emballage vers l'aliment. Sa détermination est basée sur des essais de migration contrôlés effectués par des méthodes spécialement établies à cet effet afin de qualifier et d'identifier chaque élément migrant.

Seule la migration spécifique apporte des informations importantes au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels. Elle doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour, une quantité supérieure à la dose journalière tolérable. Elle est décrite par la DJA (la dose journalière admise) qui varie d'une substance à une autre [45].

3.3. Aspect réglementaire de la migration

Sur le plan international, l'aspect réglementaire de la migration se résume par une série de directives et de recommandations. C'est ainsi que :

-Les directives 90/128/CEE, 92/39/CEE, 93/9/CEE, 95/3/CEE et 96/11/CEE fixent la liste positive des monomères et des additifs intervenant dans l'élaboration des matières plastiques.

-La directive 78/142/CEE établie exclusivement pour le chlorure de vinyle monomère fixe la quantité de monomère dans l'objet fini en PVC à 1mg/kg . Par ailleurs, elle exige que les matériaux et objets ne cèdent pas aux denrées alimentaires avec lesquelles ils sont en contact une quantité de chlorure de vinyle décelable par une méthode d'analyse dont la limite de sensibilité est égale à 0,01mg/kg [46].

En 1981, deux directives ont été adoptées, la 80/766/CEE et la 81/432/CEE dans le but de fixer les méthodes d'analyse du chlorure de vinyle dans l'objet fini et dans les denrées alimentaires [46].

Quant à l'aspect toxicologique, la CEE a défini trois catégories d'essais en fonction de la migration spécifique maximale susceptible d'être rencontrée [47]. Le tableau 3.1 résume les études toxicologiques à réaliser.

Tableau3.1. Etudes toxicologiques en fonction de la migration spécifique [47].

Migration spécifique (mg/kg de simulant)	Etude toxicologique conseillée
0-0,05	Etude de mutagenèse
0,05-5	Etude de bioaccumulation Etude de mutagenèse Etude de toxicité à 90 jours
Supérieure à 5	Etude de toxicité à 90 jours Etude de mutagenèse Etude de l'absorption, la distribution, le métabolisme et l'excrétion Etude de cancérogenèse à long terme

-la directive 93/8/CEE a assoupli les conditions normalisées pour les essais de migration en autorisant l'emploi de plus grand nombre de combinaisons de temps et de températures l'orsqu'on ne peut pas utiliser ceux qui sont prévus [46]. Le tableau 3.2 donne l'ensemble des durées et températures à adopter.

Ces conditions retenues doivent être celles qui correspondent le mieux aux conditions de contact normales ou prévisibles dans l'emploi réel.

Si le matériau peut être utilisé dans n'importe quelle condition de durée et de température de contact, seuls les essais de 10 jours à 40°C et 2 heures à 70°C seront effectués car ils sont considérés conventionnellement comme étant les plus sévères [42].

Tableau .3.2. Equivalences entre les conditions d'essais de migration et les conditions réels [46].

Conditions de contact dans l'emploi réel	Conditions d'essai
1. Durée de contact : Supérieur à 24 heures	
1.1. $T < 5^{\circ}\text{C}$	10 jours à 5°C
1.2. $5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$ (obligation d'étiquetage)	10 jours à 20°C
1.3. $5^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	10 jours à 40°C
2. Durée de contact : Comprise entre 2 et 24 heures	
2.1. $T \leq 5^{\circ}\text{C}$	24 heures à 5°C
2.2. $5^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	24 heures à 40°C
2.3. $T > 40^{\circ}\text{C}$	
3. Durée de contact : Inférieure à 2 heures	
3.1. $T \leq 5^{\circ}\text{C}$	2 heures à 5°C
3.2. $5^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	2 heures à 40°C
3.3. $40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	2 heures à 70°C
3.4. $70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	1 heure à 100°C
3.5. $100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	30 minutes à 121°C
3.6. $T > 121^{\circ}\text{C}$	

-La directive 82/711/CEE complétée par la 82/572/CEE, fixe les liquides simulateurs à utiliser pour les matériaux destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires de tous types lorsqu'il y'a impossibilité d'effectuer des essais sur le produit alimentaire lui-même [46].

Les tableaux 3.3 et 3.4 donnent respectivement les liquides simulateurs et quelques exemples d'application de la directive [44, 46].

Tableau 3.3. Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration [44].

Liquides simulateurs	Dénomination
Eau distillée ou eau de qualité équivalente	A
Acide acétique à 3% en solution aqueuse	B
Ethanol à 15% en solution aqueuse	C
L'huile d'olive rectifiée	D

- Lorsque pour des raisons techniques (liées à la méthode d'analyse) à justifier il est préférable d'utiliser un autre liquide simulateur, celui-ci sera constitué d'un mélange standard de triglycérides synthétiques ou d'huile de tournesol.

Tableau. 3.4. Quelques exemples tirés de la directive sur la liste spécifique des simulants à utiliser dans les essais de migration [46].

Dénomination de denrées alimentaires	Simulants à utiliser			
	A	B	C	D
Boissons non alcoolisées, etc.	X	X	-	-
Chocolats, produits enrobés de chocolat	-	-	-	X/5
Poissons frais, réfrigérés, salés, fumés	X	-	-	X/3
Graisses et huiles animales et végétales	-	-	-	X
Vinaigre	-	X	-	-
Pommes de terre frites, beignets et autres	-	-	-	X/5
Légumes frais	X	-	-	-

- Seul le liquide simulateur indiqué par le signe X doit être utilisé. Lorsque le signe X est suivi du chiffre 3 ou 5 dont il est séparé par une barre oblique, le résultat des essais de migration doit être divisé par un chiffre adéquat, appelé « coefficient de réduction ». Celui-ci tient compte, de façon conventionnelle, du pouvoir d'extraction plus grand du simulant des aliments gras par rapport à certains types d'aliments [46].

-La directive 93/8/CEE autorise l'utilisation d'autres simulateurs pour les corps gras « fat test » lorsqu'on ne peut pas utiliser ceux qui sont prévus [46].

- La FDA accorde l'utilisation de milieux simulateurs gras volatils et que l'on note simulants alternatifs de corps gras [3].

3.4. Paramètres influençant la migration

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

3.4.1. Influence du milieu simulateur

A.BANER [48] a montré que la quantité de substance migrante dans le cas d'un simulant alternatif des corps gras est plus importante que celle retenue pour un aliment, cette grande migration est due essentiellement à la solubilité de l'additif dans le simulant gras. Il a constaté que l'éthanol et le mélange éthanol /eau sont de très bons simulants alternatifs des corps gras pour différents plastiques.

D-E .TILL [49] approuve l'éthanol à 50% comme un meilleur simulant des corps gras au contact du PVC plastifié.

J-H PETERSON [50] a utilisé l'éthanol et l'iso-octane comme simulants alternatifs des corps gras pour des essais au contact du PVC plastifié avec le DEHA. La migration du plastifiant trouvée, exprimée en mg/dm², dépasse de loin les 10 mg/dm², limite de migration globale. Après 10 jours dans l'éthanol à 40°C et 2 jours dans l'iso-octane à 20°C, les taux obtenus sont respectivement 5 et 3 fois plus grand que la limite autorisée .

M-J GALOTTO [51]a comparé la migration globale du PVC dans l'éthanol à 95% et l'huile d'olive. Les essais de migration ont été réalisés à 40°C pendant 10 jours suivis d'un chauffage au micro-ondes pendant quelques minutes. Il a constaté que la migration globale dans l'huile d'olive est beaucoup plus importante que celle dans l'éthanol à 95% .

C. ZEDDAM [52] a suivi la cinétique de migration d'un stabilisant thermique (Newstab 1383) du PVC souple et rigide par colorimétrie en utilisant le violet de cathécol à 552 nm. La migration du Newstab 1383 trouvée est plus importante dans les simulants des corps gras (huile de tournesol) que dans les simulants aqueux (éthanol à 15%, acide acétique à 3%) .

N. LAOUFI [14]a comparé la migration du DEHP du PVC plastifié à 50% au contact de quelques solvants organiques et huiles végétales. Il s'agit de l'éthanol, n-hexane, n-propanol, n-heptane, l'huile de tournesol et l'huile de colza comme le montre la figure 3.1. Les taux de migration les plus élevés sont obtenus dans l'ordre suivant: n-hexane, n-propanol, n-heptane, l'éthanol, l'huile de tournesol et l'huile de colza.

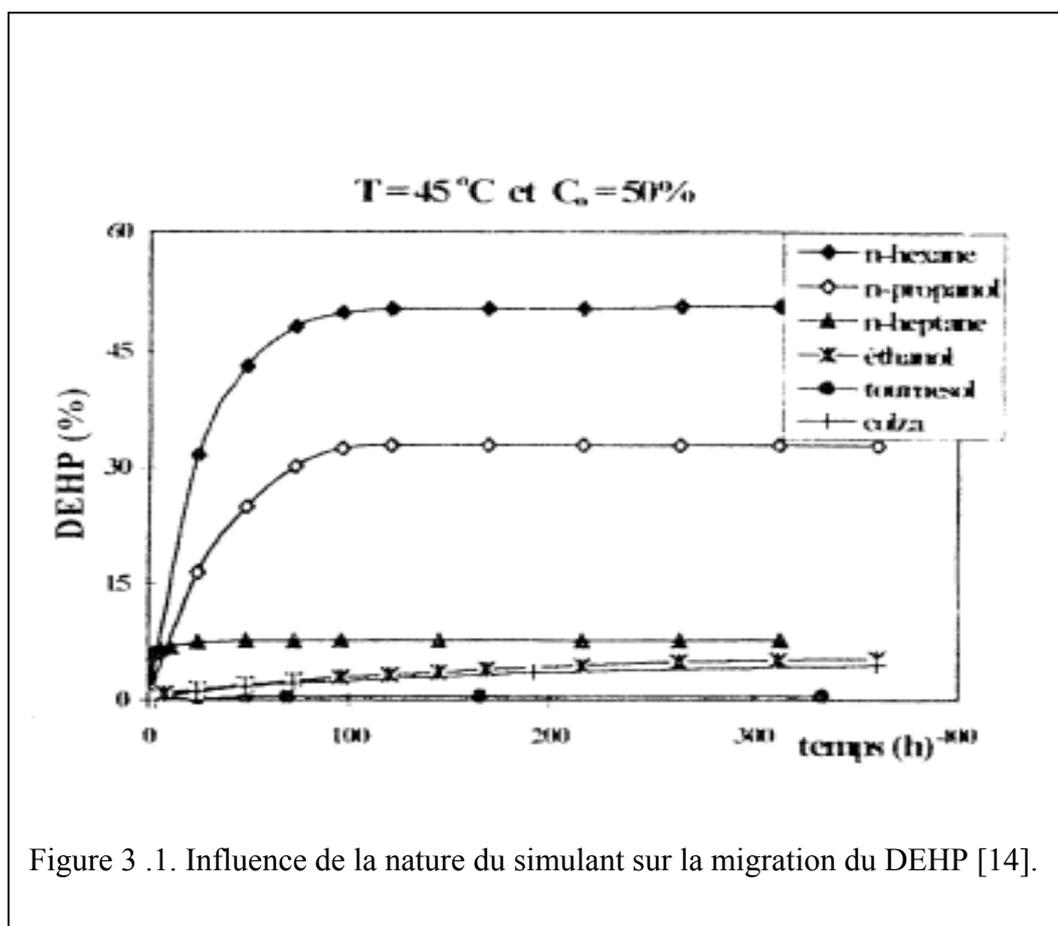


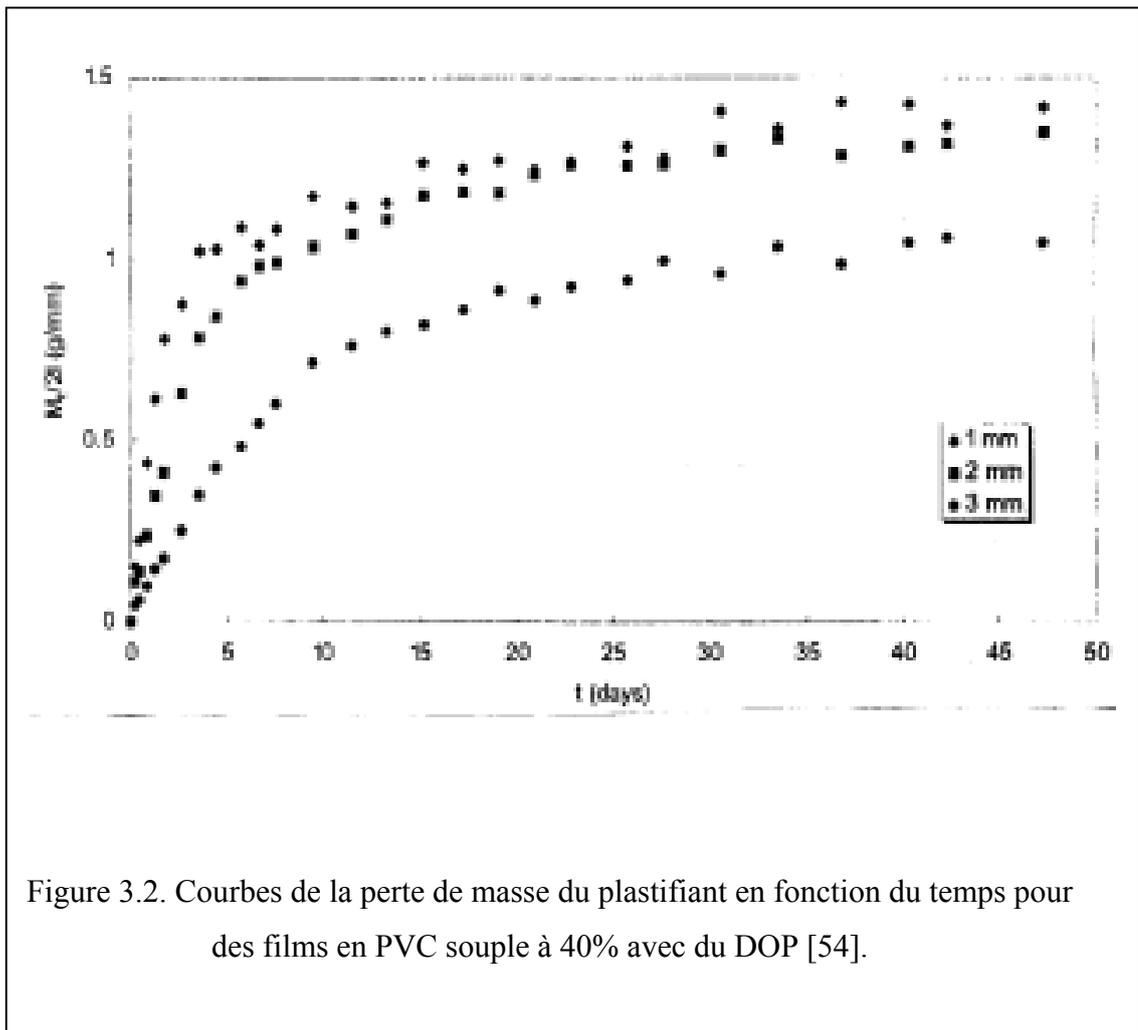
Figure 3 .1. Influence de la nature du simulant sur la migration du DEHP [14].

Les protocoles d'essais de migration précédents (avant 1988) recommandaient l'utilisation du n-heptane comme simulant alternatif des corps gras, en Avril 2002 la FDA, et vu son caractère exagératif de la migration vis à vis des plastiques relativement aux huiles utilisées, ne recommande plus l'utilisation du n-heptane comme simulant alternatif des corps gras lors des essais de migration [53].

Cependant, au National Institute of Standards and Technology (ex bureau national des normes), l'éthanol à 95% est recommandé comme simulant alternatif des corps gras pour les polyoléfinés et l'éthanol à 50% est recommandé comme meilleur simulant des corps gras pour le PVC rigide [53].

3.4.2. Influence de la quantité et la nature des additifs utilisés

C-D. PAPASPYRIDES [54] a effectué des essais de migration avec du PVC plastifié avec du DOP à (40%, 70%, 100%) et d'épaisseurs différentes au contact de l'isopropanol simulant alternatif des corps gras recommandé par la CEE. Les courbes de la perte de masse du plastifiant en fonction du temps pour des films en PVC plastifiés à 40% illustrés par la figure 3.2 montrent bien l'évolution de la migration avec l'épaisseur des films.



Les coefficients de diffusion obtenus avec les films de différentes épaisseurs sont donnés dans le tableau 3.5 [54].

Tableau 3.5. Coefficient de diffusion du plastifiant dans l'isopropanol (cm^2/s) [54] .

Coefficient de diffusion D_i (cm^2/s)	Epaisseur du film (mm)	Concentration initiale en plastifiant (%)		
		40	70	100
D_1	1	$6,11 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{-8}$	$3,21 \times 10^{-8}$
D_2	2	$4,32 \times 10^{-9}$	$1,59 \times 10^{-8}$	$2,78 \times 10^{-8}$
D_3	3	$3,43 \times 10^{-9}$	$1,28 \times 10^{-8}$	$2,39 \times 10^{-8}$

Il a été constaté que le taux de migration du plastifiant augmente avec sa concentration dans les films en PVC pour des essais réalisés avec un simulant ou avec l'aliment lui-même [43, 52,54- 59].

J-H. KIM [60] a réalisé des essais de migration du DEHP du PVC plastifié dans l'éthanol aqueux comme le montre la figure 3. 3 (a et b), pour un rapport PVC/DEHP égale à 30/70. La migration est plus importante que celle réalisée avec un rapport PVC/DEHP égale à 40/60. Les coefficients de diffusion du plastifiant obtenus selon la loi de Fick sont respectivement $8,29.10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ et $4,77.10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$. Ainsi, lorsque le rapport PVC/DEHP passe de 40/60 à 30/70 la valeur du coefficient de diffusion du DEHP est pratiquement deux fois plus importante, ce résultat est valable quelque soit la durée de l'essai de migration réalisé au cours de cette étude.

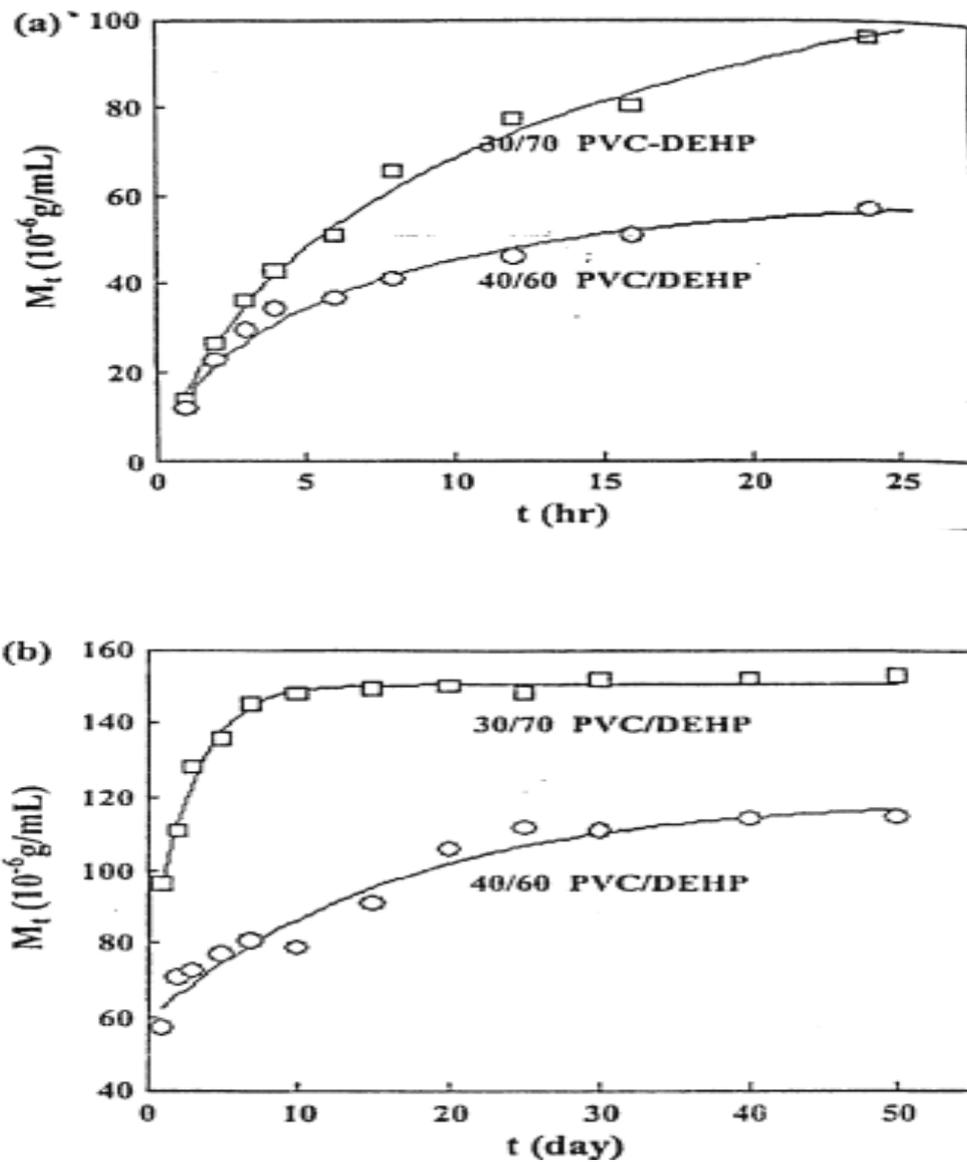
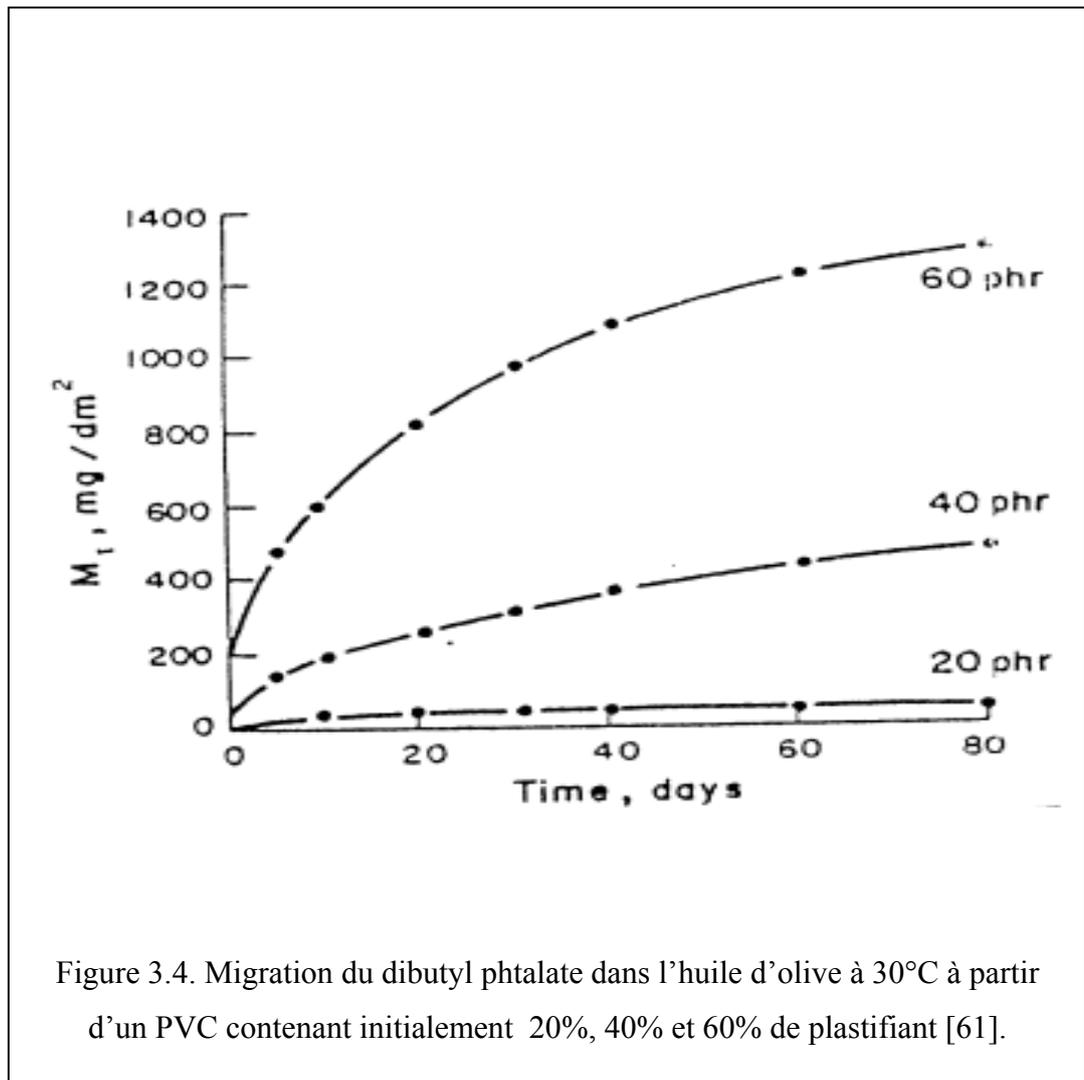


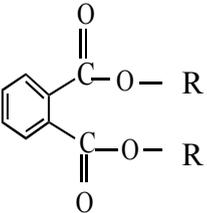
Figure 3.3. Migration du plastifiant dans l'éthanol aqueux à 40°C au contact du PVC plastifié à 60% et 70% (en masse) pendant:
 (a) 24heures et (b) 50 jours [60].

E- M. KAMPOURIS[61] a suivi la migration du dibutyl phtalate DBP dans l'huile d'olive à 30°C pour des concentrations en plastifiant égales à 20%, 40% et 60%. Les résultats illustrés par la figure 3.4 montrent que les taux les plus importants correspondent à la formulation la plus élevée en DBP .



Quant à la nature des additifs, A. MARCILLA [62] a comparé la vitesse de migration de deux familles de plastifiants (les phtalates et les citrates). Il a constaté d'une part que la migration des citrates est plus grande que celle des phtalates . D'autres part, la vitesse de migration évolue dans le sens inverse de la taille de la molécule de l'additif [63]. En effet comme l'illustre le tableau 3.6, les résultats montrent que la vitesse de migration d'un plastifiant dialkyle devient 25 fois plus grande lorsque le nombre de carbone est réduit de 10 à 4 [16].

Tableau 3.6. Influence de la taille des molécules du plastifiant sur la vitesse de migration [16].

Phtalates de dialkyle	Nombre d'atomes de carbone du radical R	Facteur de migration
	10 (decyle)	1
	8 (octyle)	4
	4 (butyle)	25

N-H. STOFFERS [6] a trouvé avec du PVC souple mis au contact de l'huile d'olive à 40°C, une migration de l'ordre de 10,2 mg/dm², valeur égale au seuil autorisé (10 mg/dm²). Quant à la migration d'un stabilisant thermique (un organoétain) utilisé dans le PVC rigide la migration obtenue dans le même liquide à 100°C est de 0,429 mg/dm², valeur très inférieure à la limite autorisée.

3.4.3. Influence de la température et de la durée de contact

Plusieurs travaux publiés ont montré que la vitesse de migration varie avec la température et la durée de contact [64].

J-H. KIM [60] a mis en évidence l'influence de la durée de contact sur la migration du plastifiant dans un mélange éthanol/eau à 40°C. Les résultats obtenus et illustrés par la figure 3.5 (a et b) montre que plus la durée de contact est longue plus la migration est importante et finit par atteindre un équilibre décrit par un palier, chose qu'on ne peut pas observer avec des essais de courte durée à cette température. Il a aussi étudié l'influence de la variation de la température et de la durée de contact sur la migration du plastifiant dans un mélange éthanol/eau comme l'illustre la figure 3.5. Il a constaté que le taux de migration le plus élevé est obtenu à la température la plus grande et au temps de contact le plus long (60°C pendant 50 jours).

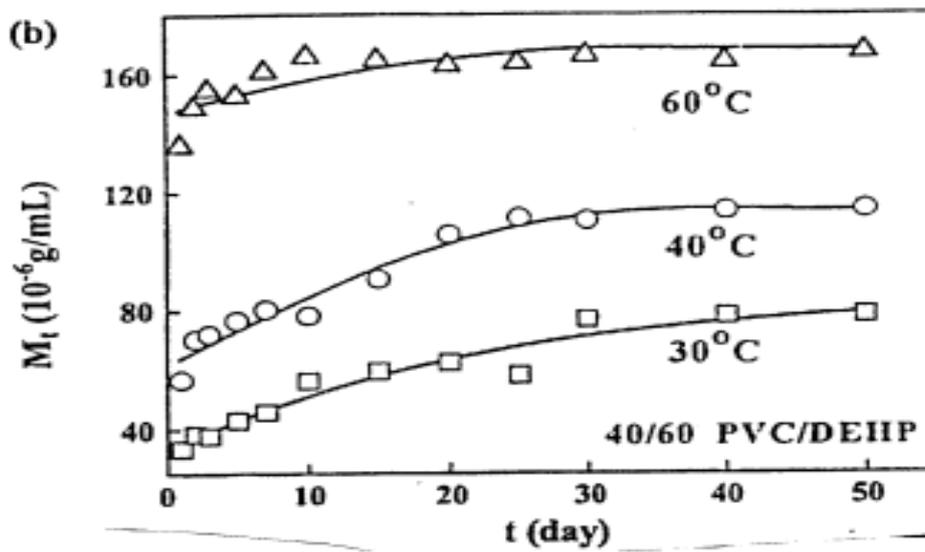
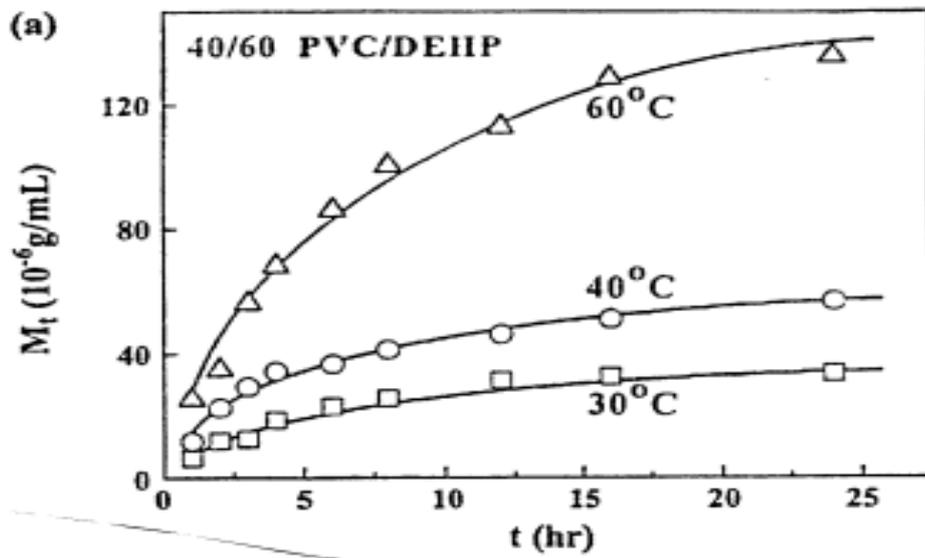


Figure 3.5. Cinétique de migration du DEHP dans un mélange éthanol/eau à 30,40 et 60°C pendant : (a) 24 heures et (b) 50 jours [60].

K. FIGGE [52] a également étudié l'effet de la température sur la migration de quelques additifs du PVC rigide, l'Ionox 330, l'acide stéarique amide, le stéarate de n-Butyle et le stabilisant thermique l'IRGASTAB 17 MOK du PVC rigide dans quelques milieux simulateurs d'aliments (l'huile de tournesol, le n-heptane, l'huile de coprah (HC) et le HB 307 qui est un produit synthétique utilisé comme simulant de matière grasse). Les cinétiques de migration de l'IRGASTAB 17 MOK dans l'huile de tournesol, le n-heptane et le tricaprilyne (TC) à 20°C et 65°C sont représentées par la figure 3.6 .

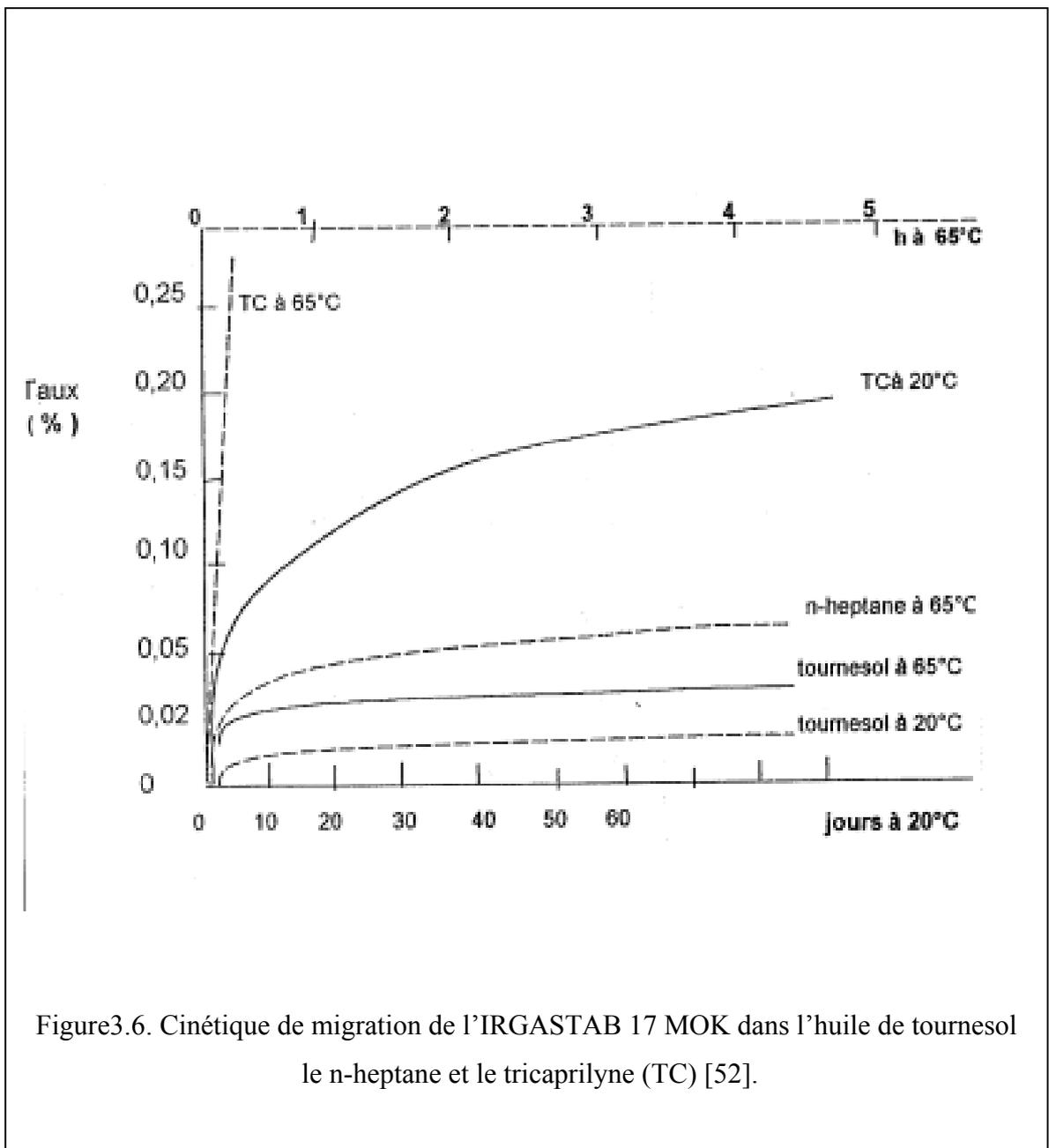


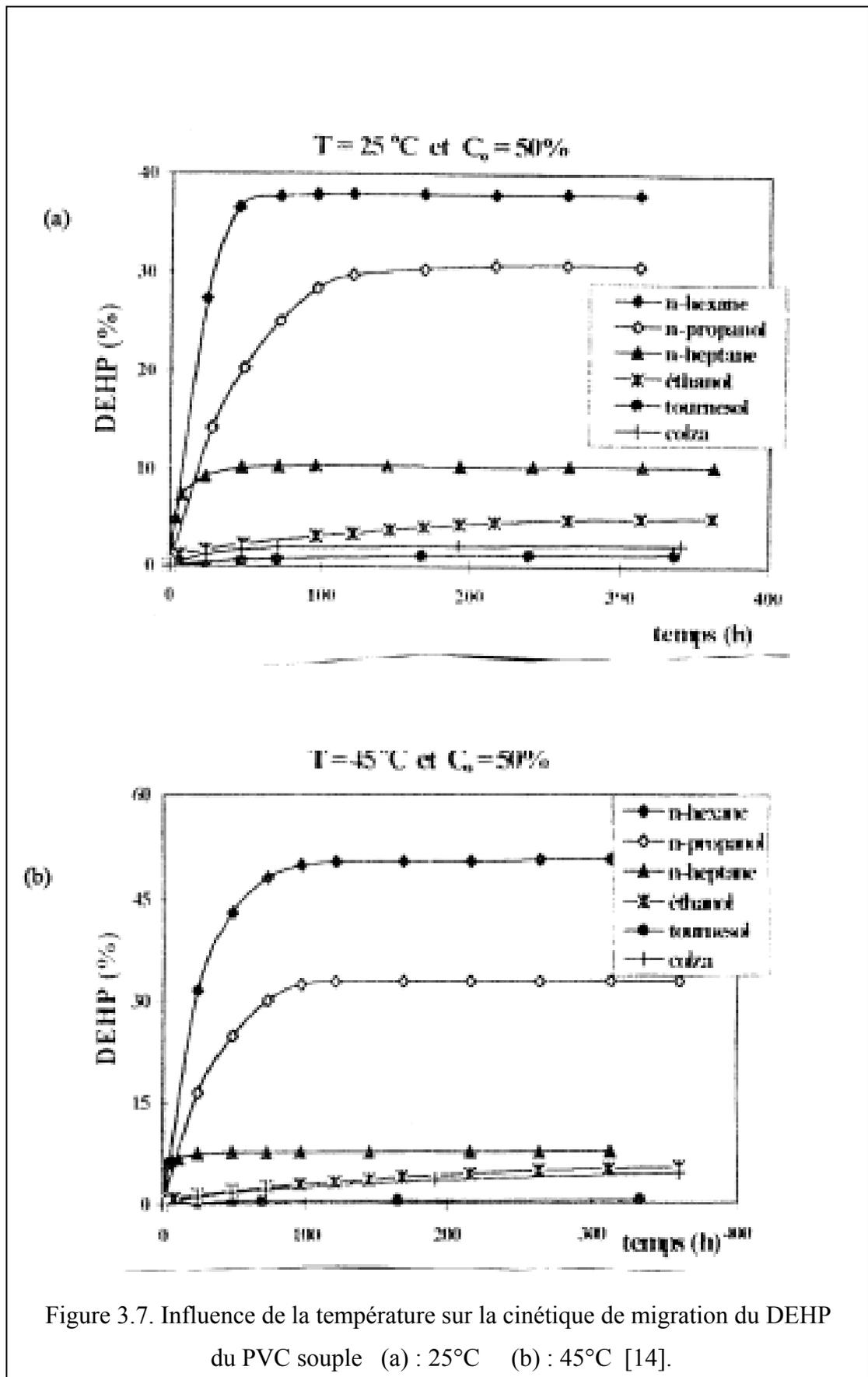
Figure 3.6. Cinétique de migration de l'IRGASTAB 17 MOK dans l'huile de tournesol le n-heptane et le tricaprilyne (TC) [52].

Le tableau 3.7 résume les taux de migration de quelques additifs présents dans le PVC, le PEHD et le PS dans l'huile de coprah (HC) et le HB 307.

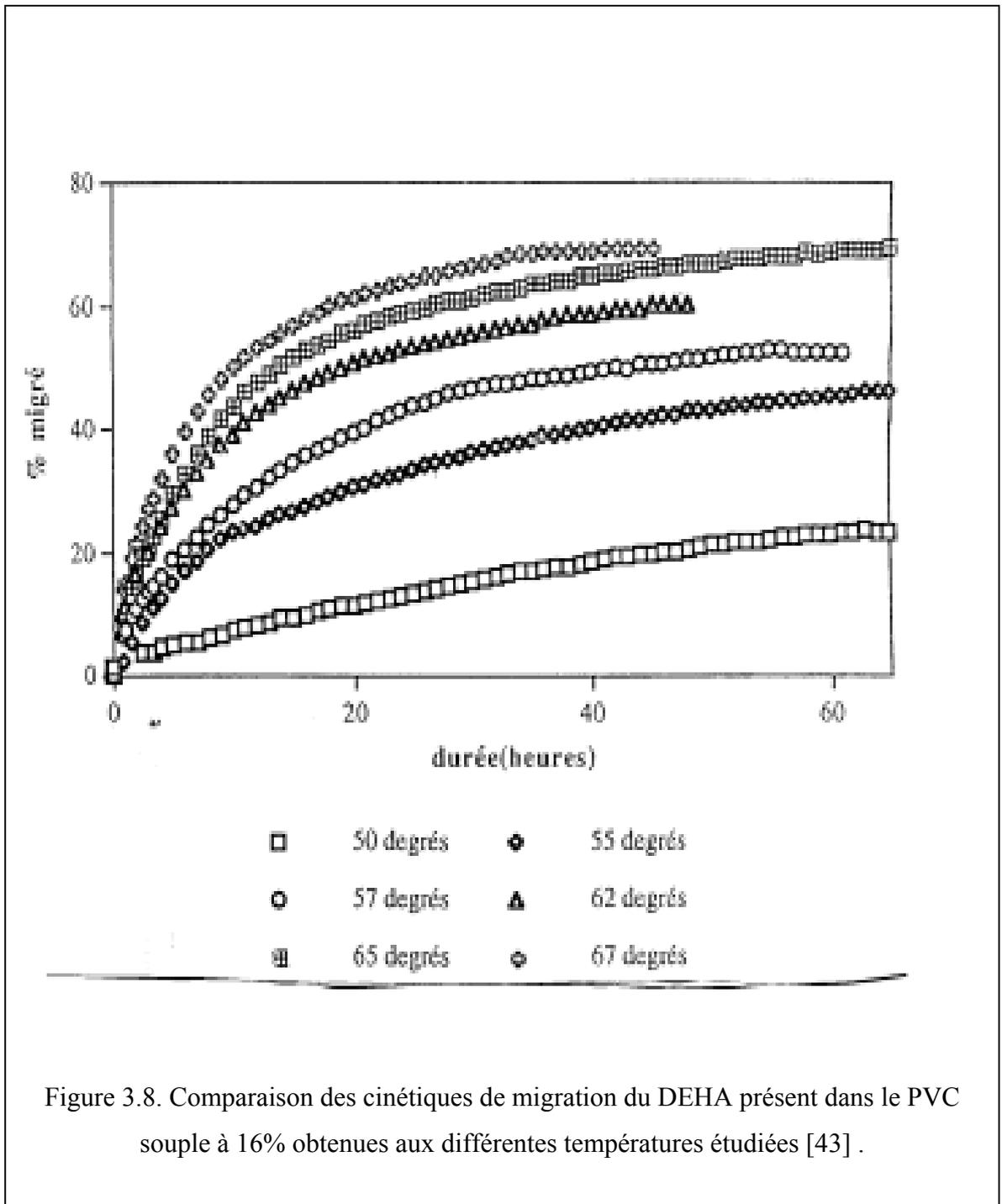
Tableau 3.7. Comparaison des taux de migration du polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène à haute densité (PEHD) et le polystyrène (PS) dans l'huile de coprah (HC) et le HB307 [52].

Films testés	Additifs	% de migration des additifs		
		Durée de contact : 30 jours à 20°C dans....		Durée de contact : 10 jours à 40°C dans....
		HC	HB 307	HB 307
PVC	IRGASTAB 17 MOK – [¹⁴ C]	0,010	0,014	0,012
PEHD	Ionox 330-[¹⁴ C]	0,080	0,120	0,106
	Acide stéarique [1- ¹⁴ C]	3,86	3,84	3,66
PS	Ionox 330-[¹⁴ C]	4,89	4,76	5,58
	Stéarate de n-butyl [1- ¹⁴ C]	5,27	5,42	5,76

N.LAOUFI [14] a également mis en évidence l'effet de la température sur la migration du DEHP à partir du PVC souple à 50% et cela dans plusieurs milieux simulateurs d'aliments à 25°C et 45°C. A titre d'exemple, la figure 3.7 montre que 50% du plastifiant migre dans le n-hexane à 45°C alors qu'à 25°C, la migration est inférieure à 40% .



C. ORIOL [43] a mis en évidence l'influence de la température en considérant une gamme comprise entre 50°C et 67°C comme le montre la figure 3.8. Les résultats montrent que le taux de migration atteint 70% pour une température de 67°C, alors qu'il ne dépasse pas les 20% pour une température égale à 50°C .



CHAPITRE 4

APPROCHE MATHEMATIQUE DU PHENOMENE DE MIGRATION

4.1. Introduction

Parallèlement à l'ensemble des études effectuées sur les phénomènes de migration entre un contenu et son contenant, un certain nombre d'approches théoriques du processus a été formalisé. Toutes issues des lois de Fick, elles sont également nombreuses et variées suivies ou non d'une confrontation avec l'expérience [43].

4.2. Phénomène de transfert de matière

Le transfert de matière est la migration d'un constituant d'un système depuis une région de l'espace où sa concentration est élevée vers une autre région où sa concentration est moindre. Cette migration peut avoir lieu soit sous l'effet du mouvement brownien ou sous l'influence de turbulences à l'intérieur du fluide [65].

4.2.1. Transfert de matière par diffusion turbulente

Elle s'observe lorsque le transfert de matière s'effectue au sein d'une phase en mouvement turbulent. Elle est accompagnée d'un déplacement de matière à l'intérieur d'une phase; ce type de transfert peut être naturel (provoqué par un gradient de concentration) ou forcé (provoqué par un facteur extérieur au système tel que l'agitation) [66].

4.2.2. Transfert de matière par diffusion moléculaire

Elle résulte de l'agitation thermique des molécules et se réalise à l'échelle moléculaire. On observe ce mode de diffusion lorsque la substance en transfert se déplace au sein d'une phase au repos ou elle est animée d'un mouvement laminaire.

Cette diffusion est donc due à la possibilité qu'ont les molécules de se déplacer les unes par rapport aux autres. Elle tend à homogénéiser le milieu en diminuant les gradients de concentrations des différents constituants; c'est ce que précisent les lois de Fick [67] .

4.3. Les lois de la diffusion

Les idées de base sur la diffusion furent émises par Fick en 1855 en ce qui concerne les liquides, mais se généralisent au cas des gaz et des solides.

L'hypothèse fondamentale de Fick est que la diffusion d'un corps pur obéit à des lois de même nature que celles qui régissent la propagation de la chaleur (lois de Fourier) exprimée par la relation (4. 1) [68].

$$\phi = -\lambda \frac{\partial \theta}{\partial x} \quad (4.1)$$

λ : Conductivité de chaleur (W. m⁻¹.°C⁻¹).

Φ : Flux de chaleur en W.m⁻².

4.3.1. La première loi de Fick

Considérons un flux de particules (des molécules, des atomes ou des ions) passant à travers une surface dans une direction x perpendiculaire à cette surface. La variation de la concentration correspondant à ce flux par unité de temps à travers la surface considérée s'écrit [69]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.2)$$

D : Constante appelée coefficient de diffusion ou diffusivité, exprimé en cm²/s.

J : Le flux de particules, exprimé en nombre de particules ou moles par unité de surface et par unité de temps.

Le signe moins de l'équation est dû au fait que le processus de diffusion a lieu dans le sens de la diminution de la concentration du composé qui diffuse.

Cette relation exprime l'évolution d'un ensemble hétérogène d'atomes mal répartis dans l'espace vers un état d'équilibre plus stable (ensemble homogène) [69] .

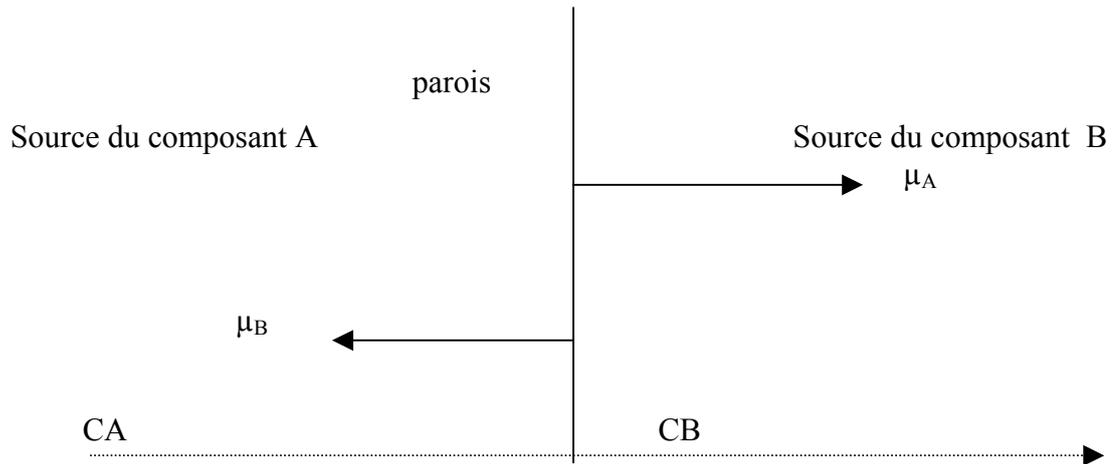


Figure 4.1. Phénomène de transfert [14].

Avec : C_A et C_B les concentrations molaires , respectivement du constituant A et B.
 μ_A et μ_B les vitesses, respectivement du constituant A et B.

4.3.2. La deuxième lois de Fick

En régime transitoire, le gradient de la concentration est exprimé par la deuxième lois de Fick, sous sa forme la plus générale elle s'écrit [69]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (4.3)$$

Avec :

D : Coefficient de diffusion de l'espèce considérée.

C : Concentration de cette espèce .

x, y, z : Directions de l'espace .

Cette lois est traitée différemment selon que le coefficient D est considéré comme une constante ou non. Dans le cas où la diffusion se fait suivant une seule direction et si le coefficient de diffusion est constant, elle peut se réduire à l'équation suivante, couramment utilisée :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \quad (4.4)$$

D'une manière générale , le transfert d'une substance d'un milieu A vers un milieu B comporte trois étapes:

- Le transfert au sein du milieu A.
- La traversée de l'interface .
- Le transfert au sein du milieu B.

Il y'a donc deux processus distincts: Les transfert au sein des deux phases et la traversée de l'interface [70, 71].

4.3.2.1. Hypothèses simplificatrices

Pour pouvoir résoudre l'équation (4.3) il nous faut poser les hypothèses suivantes :

-Le film de PVC est suffisamment mince pour considérer que les molécules diffusantes entrent et sortent par deux faces parallèles du film et que les quantités diffusées par les autres côtés sont négligeables (diffusion unidirectionnelle).

-Deux phénomènes de diffusion ont lieu simultanément dans le PVC. L'additif migre du PVC dans le liquide simulateur pendant que celui-ci pénètre dans le polymère; ces deux transferts sont contrôlés par un régime transitoire.

-Le coefficient de diffusion est considéré constant [43].

-Le processus n'est pas compliqué par un phénomène de relaxation importante du polymère résultant du gonflement provoqué par la pénétration du liquide dans le PVC [71].

4.3.2.2. Intégration de l'équation de diffusion

Les hypothèses précédentes permettent d'écrire l'équation (4.3) sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \quad (4.4)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

-Le film en PVC ($-L/2 < x < +L/2$) présente initialement une concentration uniforme C_0 et ses surfaces sont maintenues à la concentration nulle.

$t = 0$	$-L/2 < x < +L/2$	$C = C_0$
	$x = \pm L/2$	$C = 0$
$t > 0$	$-L/2 < x < +L/2$	$C = f(x, t)$
	$x = \pm L/2$	$C = 0$

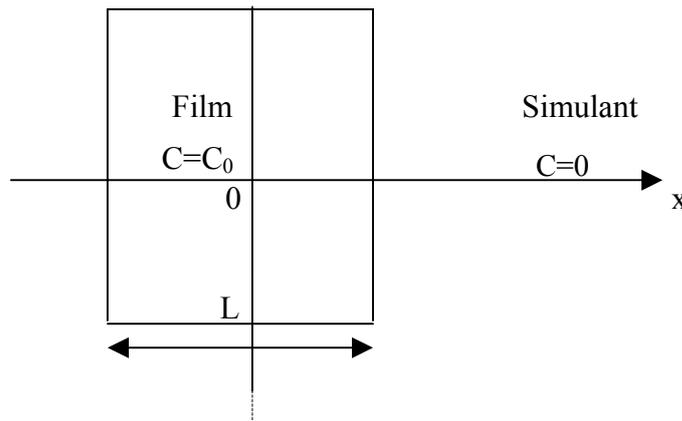


Figure 4. 2. Représentation des conditions aux limites de la migration [43].

La solution de l'équation (4.4) sous les conditions aux limites retenues se présente sous la forme d'une série trigonométrique obtenue par la méthode de séparation des variables [72].

$$\frac{C_{x,t}}{C_0} = 4 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{L}\right) \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot Dt\right] \quad (4.5)$$

Où :

$C_{x,t}$ représente la concentration dans le film au temps t et à l'abscisse x .

Enfin, la quantité totale de substance diffusée à partir du film au temps t est donnée par l'équation bien connue [72] :

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{L^2} \cdot Dt\right] \quad (4.6)$$

M_t représente la quantité migrée dans le liquide simulateur à l'instant t .

M_{∞} représente la quantité migrée dans le liquide simulateur après une durée infinie qui est souvent difficile à connaître précisément.

Selon que la durée des essais est longue ou courte, l'équation (4.6) peut être exprimée différemment. Ainsi :

a- Cas des temps longs

Pour des durées de migration suffisamment longues, seul le premier terme est significatif ainsi le coefficient de diffusion D sera évalué à partir de l'équation réécrite sous la forme suivante:

$$\frac{M_{\infty} - M_t}{M_{\infty}} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot Dt\right] \quad (4.7)$$

Avec une erreur sur M_t/M_{∞} estimée à 1/1000 en utilisant l'équation (4.6) au lieu de l'équation (4.5) quand $M_t/M_{\infty} \geq 0,55$

b- Cas des temps courts

Pour des temps courts , quand M_t/M_{∞} est faible l'équation (4.6) se réduit à :

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \cdot \left[\frac{Dt}{\pi L^2} \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

L'erreur relative sur M_t/M_{∞} en utilisant l'équation (4.6) au lieu de l'équation (4.5) est:

- de 1/1000 quand $M_t/M_{\infty} \leq 0,5$
- de 1/100 quand $M_t/M_{\infty} \leq 0,63$

4.4. Conclusion

Nous utiliserons les équations (4.7) et (4.8) pour déterminer les coefficients de diffusion aux temps courts D_c et aux temps longs D_L des différentes cinétiques étudiées. Ces deux équations reviennent souvent dans beaucoup de travaux publiés relatifs à la migration spécifique des additifs dans différents simulants et aliments [6, 43, 52,54,60,73-81].

CHAPITRE 5

METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

5.1. Introduction

Le travail expérimental effectué dans l'étude du phénomène des interactions contenu- contenant est basé sur des essais de migration (films plastiques / milieux liquides). A cet effet, des films plastiques ont été préparés et une série de milieux simulateurs a été sélectionnée. Les différentes démarches suivies (méthode de caractérisation et identification, étude cinétique, etc.) sont toutes décrites dans ce qui suit :

5.2.. Produits utilisés

Les produits utilisés dans l'étude expérimentale sont regroupés dans le tableau 5. 1.

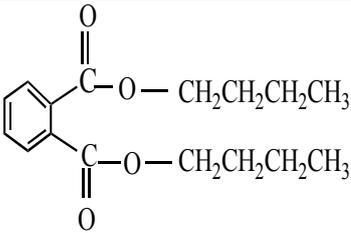
Tableau5.1. Produits chimiques.

Produit	Formule chimique	Pureté	Densité	Fournisseur
Ethanol	C_2H_5OH	96%	0,809	PANREAC- -QUIMICA
Hexane	C_6H_{14}	98,5%	0,660	MERCK
Dithizone	$C_{13}H_{12}N_4S$	99%	-	PROLABO
Acide acétique	CH_3COOH	99,7%	1,048	PANREAC- -QUIMICA
Tetrahydrofuranne	C_4H_8O	99,5%	1,407	MERCK

5.3. Produits utilisés dans les films plastiques

Les films sont composés d'une résine de base le PVC et d'additifs (stabilisant thermique et plastifiant), les caractéristiques correspondantes sont données dans le tableau 5. 2.

Tableau.5.2. Produits utilisés pour les formulations préparées.

Produit	Nature	Nom commercial	Fournisseur	Aspect
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	SHEINTECH	USA	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Organoétain	IRGASTAB 17 MOK	CIBA –GEİGY (Suisse)	Liquide incolore
Plastifiant dibutyl phtalate		PALATINOL AH-L	BASF(Allemagne)	Liquide Incolore

5.4. Formulations réalisées

L'objectif fixé étant d'étudier l'influence de chacun des additifs d'une formulation sur le phénomène de migration. Plusieurs formulations ont été adoptées.

Pour cela, nous avons fait varier la concentration des deux additifs, tel qu'il est mentionné dans le tableau 5.3.

Tableau5.3. Les différentes formulations préparées.

Adjuvants	Rôle	Teneurs (% en poids) des formulations						
		FR (PVC rigide)				FS (PVC souple)		
		FR ₂	FR ₃	FR ₄	FR ₅	FS ³⁰	FS ⁴⁰	FS ⁵⁰
IRGASTAB 17 MOK	Stabilisant thermique	1,5	2,5	3,5	4,5	4,5	4,5	FS ₅ ⁵⁰ : 4,5 FS ₄ ⁵⁰ : 3,5 FS ₃ ⁵⁰ : 2,5 FS ₂ ⁵⁰ : 1,5 FS ₁ ⁵⁰ : 0,75
DBP	Plastifiant	0				30	40	50

Pour les formulations préparées, les teneurs sont exprimées pour 100g de PVC.

5.5. Préparation des films

Les films sont préparés par un mélange (PVC+ additifs). L'ensemble est dissout dans du tétrahydrofurane et soumis à une agitation magnétique pendant 24 heures, une solution M homogène, incolore est ainsi obtenue. Des quantités liquides de mêmes volume sont prélevées de la solution M et sont versées sur un support en verre. Le solvant est alors évaporé à 60°C dans une étuve. Dans les films transparents et lissent obtenus, nous avons découpés des carrés de dimensions (2 x 2 cm), de masse moyenne (0,0500g ± 0,009 g) et d'épaisseur moyenne (120µm ± 10µm).

5.6. Mode opératoire des essais de migration

Chaque essai de migration est réalisé en immergeant un film de chaque formulation dans 10 ml de liquide simulateur d'aliment contenu dans un tube en verre à fermeture hermétique. Les essais ont porté sur une durée de 20 jours et 2 heures aux températures respectives 40°C et 70°C. Les prélèvements ont été réalisés toutes les 24 heures pour les essais à 40°C et toutes les 12 minutes pour les essais à 70°C.

Chaque film est prélevé avec 10 ml de liquide simulateur de cette façon, le rapport masse film / masse liquide est maintenu constant [72].

Nous tenons à signaler que les films sont pesés avant et après les essais de migration.

5.7. Choix des liquides simulateurs d'aliments

Les différents liquides simulateurs d'aliments utilisés dans les différents essais de migration sont regroupés dans le tableau 5.4. Ils ont été sélectionnés en fonction des données de la littérature [3-7, 42, 46, 53].

Tableau.5.4. Liquides simulateurs d'aliments utilisés.

Liquide simulateur d'aliment	Exemple de produits alimentaires simulés
Hexane	denrées grasses
Ethanol pur	Simulant des corps gras
Ethanol aqueux (v/v): (50/50)	Simulant des corps moyennement gras
Ethanol aqueux (v/v): (25/75)	Simulant des denrées alcoolisées
Ethanol aqueux (v/v): (15/85)	Simulant des denrées alcoolisées
Acide acétique à 3% (v/v)=(acide/eau)	denrées acides

5.8. Les différents essais de migration réalisés

L'ensemble des essais de migration réalisés sont regroupés dans le tableau 5. 5. Nous tenons à signaler, que pour des raisons d'ordre pratique, les essais à 70°C dans l'hexane n'ont pas pu être réalisés. Cela est due à la forte évaporation du solvant à cette température.

Tableau 5.5. Les différents essais de migration réalisés

Milieux simulateurs	Formulations	Essais à 70°C pendant 2heures	Essais à 40°C pendant 20 jours
Ethanol 15%	FR ₅	r	nr
	FS ₅ ⁵⁰	r	r
Ethanol 25%	FS ₅ ⁵⁰	r	r
Ethanol 50%	FS ₅ ⁵⁰	r	r
Acide acétique 3%	FS ₅ ⁵⁰	r	r
Ethanol	FR ₅	r	r
	FS ³⁰	r	nr
	FS ⁴⁰	r	nr
	FS ₅ ⁵⁰	r	r
Hexane	FR ₂	nr	r
	FR ₃	nr	r
	FR ₄	nr	r
	FR ₅	nr	r
	FS ₁ ⁵⁰	nr	r
	FS ₂ ⁵⁰	nr	r
	FS ₃ ⁵⁰	nr	r
	FS ₄ ⁵⁰	nr	r
	FS ₅ ⁵⁰	nr	r

➤ nr: Formulation non réalisée dans l'essai de migration considéré.

➤ r: Formulation réalisée dans l'essai de migration considéré.

5.9. Techniques d'analyses utilisées

La caractérisation des additifs ainsi que la résine de base et l'étude du phénomène de migration ont fait appel à des techniques spectroscopiques et chromatographiques.

5.9.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été appliquée aux films plastiques (souples, rigides et résine de base), aux deux additifs et aux milieux liquides simulateurs non aqueux .

L'appareil est un spectrophotomètre de marque SHIMADZU de type FTIR 8900 piloté par un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Une cellule en KBr destinée à l'analyse des substances liquides a également été utilisée. Comme le montre la figure 5.1, la cellule se compose de deux fenêtres en KBr séparées par une entretoise en téflon de 0,5mm d'épaisseur (ainsi l'épaisseur du film liquide est maintenue constante) et l'application de la loi de Beer-Lambert serait justifiée au cours de la quantification de la migration spécifique.

$$A = \zeta LC \quad (5.1)$$

Avec A = Absorbance

L = Le trajet optique (mm)

C = Concentration (g/l)

ζ = Coefficient d'extinction

Une analyse des films plastiques est réalisée avant et après les essais de migration.

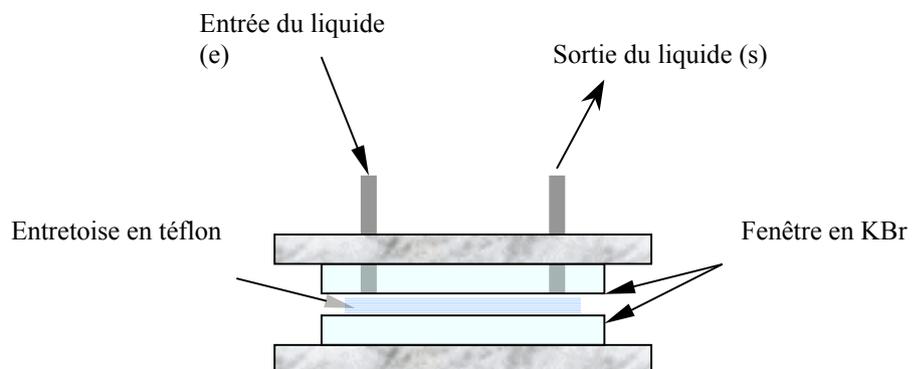


Figure 5.1. Vue en coupe de la cellule destinée à l'analyse des liquides par Infra Rouge.

Les conditions opératoires sont telles que :

- Résolution : 2cm^{-1} .
- Nombre de scans : 40.
- Domaine de fréquence: $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.
- Le logiciel est : Hyper IR 1.57.

5.9.1.1. Mode opératoire :

Chaque additif est analysé en mettant une goutte entre les deux fenêtres en KBr. L'identification et la quantification de l'espèce migrante dans les milieux liquides simulateurs est effectuée en injectant un volume du mélange (liquide/additifs) à l'aide d'une seringue par l'entrée (e) de la cellule en KBr (figure 5.1). Après l'analyse la cellule est purgée et le liquide ainsi que le solvant de rinçage sont évacués par la sortie (s).

5.9.2. Spectroscopie dans le Visible et colorimétrie

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour caractériser le stabilisant thermique.

Le spectrophotomètre est de marque VARIAN, de type CARRY WIN-UV piloté par un ordinateur pour les différents traitements informatiques.

Une cellule en verre de 1cm d'épaisseur a également été utilisée pour l'analyse des échantillons liquides des essais de migration.

Les conditions opératoires adoptés sont telles que :

- Nombre de scans: 50.
- Domaine de fréquence γ : 400-800nm.
- Le logiciel est: VARIAN.

5.9.2.1. La colorimétrie

La colorimétrie a été appliquée d'une part pour identifier l'étain dans le stabilisant thermique par la formation d'un complexe coloré en présence de la dithizone, d'autre part pour l'étude cinétique de la migration spécifique de l'additif en question. Un balayage de la zone spectrale comprise entre (400-800 nm) du maximum d'absorption du complexe formé.

La solution de dithizone à renouveler chaque semaine est préparée comme suit : [82,83].

- 0,01 g de dithizone .
- 100 ml d'éthanol.

5.9.2.2. Mode opératoire

Les échantillons liquides de l'ensemble des essais de migration ont été analysés en prenant 5ml de liquide simulateur et 0,5 ml de dithizone.

Une mesure de l'absorbance a été effectuée à 490 nm, maximum d'absorption du complexe rouge caractéristique des organoétains.

Remarque

Le choix du volume de la dithizone a été sélectionnée suite à une étude d'optimisation. Pour cela, plusieurs volumes de la solution de dithizone ont été ajoutés à 5 ml de la solution S_M contenant 2,5 mg de stabilisant thermique dans 10ml d'éthanol pur. Le tableau 5.5 indique les volumes de dithizone considérés.

Tableau 5. 6. Volumes de la dithizone.

N°								
Echantillon	Témoin	1	2	3	4	5	6	7
Volume de S_M (ml)	5	5	5	5	5	5	5	5
Volume de la dithizone(ml)	0	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1

Pour chaque mélange, on mesure l'absorbance à 490nm. Le volume est fixé lorsque l'absorbance demeure constante. La représentation graphique de l'absorbance en fonction du volume de la dithizone est donnée en appendice B.

La quantification de la migration spécifique du stabilisant thermique a été effectuée en utilisant deux courbes d'étalonnage du stabilisant thermique respectivement dans l'éthanol pur et dans l'hexane données en appendice C.

5.9.3. La chromatographie en phase gazeuse

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été utilisée d'une part pour la caractérisation des deux additifs, d'autre part pour l'étude cinétique de la migration spécifique du plastifiant dans les différents milieux liquides simulateurs.

L'appareil est de marque Shimadzu GC 17A relié à un intégrateur de marque Shimadzu CR 8A. Le détecteur est à ionisation de flamme.

La colonne est de type SE 30 dont les caractéristiques sont :

- Longueur : 25m
- Diamètre : 0,25mm
- Phase stationnaire : silicone gomme SE 30 (100 % méthyle) CP Sil 5.

Le gaz vecteur est l'azote ; pour les besoins de l'injection , une micro seringue de 0,2 µl a été utilisée.

Les conditions opératoires sont telles que :

- Température de la colonne : $T_c = 250^\circ\text{C}$
- Température du détecteur : $T_d = 320^\circ\text{C}$
- Température de l'injecteur : $T_{inj} = 300^\circ\text{C}$
- Débit du gaz vecteur est de 24 l/min pour une pression de 80 kPa
- La sensibilité : 1230
- L'atténuation : 4
- Volume injecté: 0,04µl.

5.9.3.1. Mode opératoire

Les mélanges (additifs /solvants) sont analysés séparément. Ainsi, les temps de rétention de chaque additif sont identifiés à partir des chromatogrammes enregistrés.

L'espèce migrante (le plastifiant) sera identifiée dans les chromatogrammes correspondant à chaque échantillon liquide. Les analyses sont effectués dans les mêmes conditions.

Par ailleurs, deux courbes d'étalonnage du plastifiant respectivement dans l'éthanol pur et dans l'hexane données en appendice D ont été établies pour quantifier la migration du plastifiant dans les différents milieux simulateurs utilisés.

CHAPITRE 6

RESULTATS ET DISCUSSION

6.1. Introduction

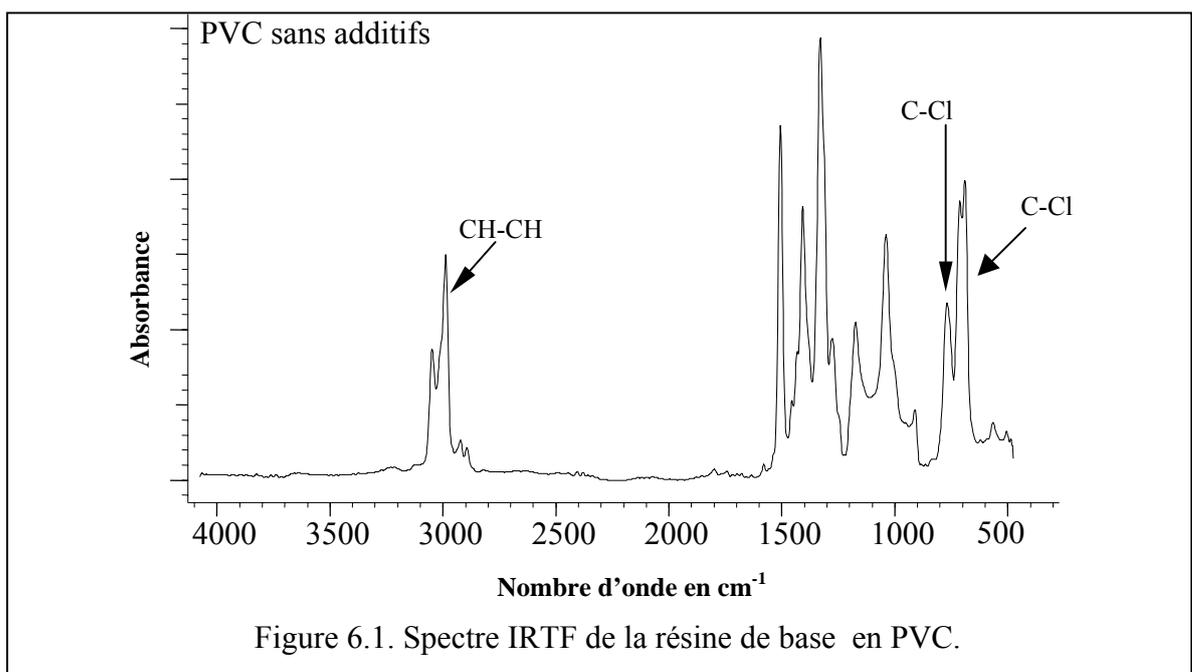
L'étude de la migration globale et spécifique des additifs du PVC a été faite en utilisant la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie dans le visible et l'infrarouge. La comparaison des résultats obtenus va permettre de sélectionner la technique la mieux adaptée pour le suivi de la cinétique de migration.

6.2. Caractérisation des deux additifs et de la résine de base

Les techniques spectroscopiques (IRTF, l'UV-Visible) et chromatographique ont été utilisées pour la caractérisation des additifs et de la résine de base. Ainsi, une identification des groupements fonctionnels constituant les espèces étudiés et les temps de rétention a été réalisée.

6.2.1. Caractérisation de la résine de base le PVC par l'IRTF

La figure 6.1 correspond au spectre de la résine de base le PVC. Elle met en évidence la liaison $-C-Cl$ caractéristique du PVC à 700 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} et 614 cm^{-1} [84].

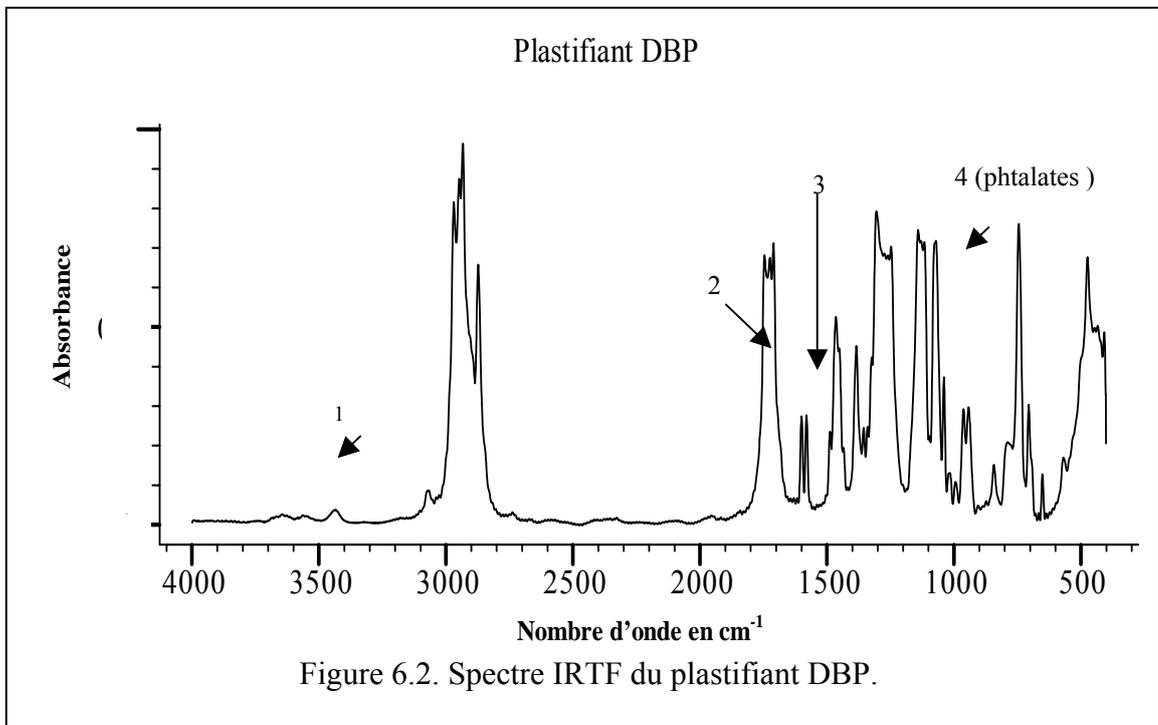


6.2.2. Caractérisation du plastifiant DBP par l'IRTF

Quant au plastifiant, le spectre représenté par la figure 6.2 met en évidence la présence des carbonyles ($C = O$), des liaisons $C = C$ et $C-O$ (dans les phtalates) [84]. L'ensemble des maxima d'absorption et les groupements fonctionnels correspondants sont donnés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1. Groupements fonctionnels présents dans la structure Chimique du plastifiant le DBP [84] .

N° de la bande	Maximum d'absorption en cm^{-1}	Groupement fonctionnel
1	3430	$[C = O]$
2	1745	$[-C = O]$
3	1600	$[-C = C]$
4	1070	$[-C-O-]$ (phtalates)



6.2.3. Caractérisation du stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) par l'IRTF

Le spectre IRTF du stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) illustré par la figure 6.3 montre la présence de deux bandes carbonyle à (1732 cm^{-1} et 1710 cm^{-1}) et de deux bandes d'absorption à 1293 cm^{-1} et 1185 cm^{-1} . Celles-ci sont respectivement attribuées aux liaisons -S-C et -C-Sn caractéristiques des mercaptoétains [84]. Le tableau 6.2 regroupe les groupements fonctionnels intervenant dans la structure chimique du stabilisant thermique.

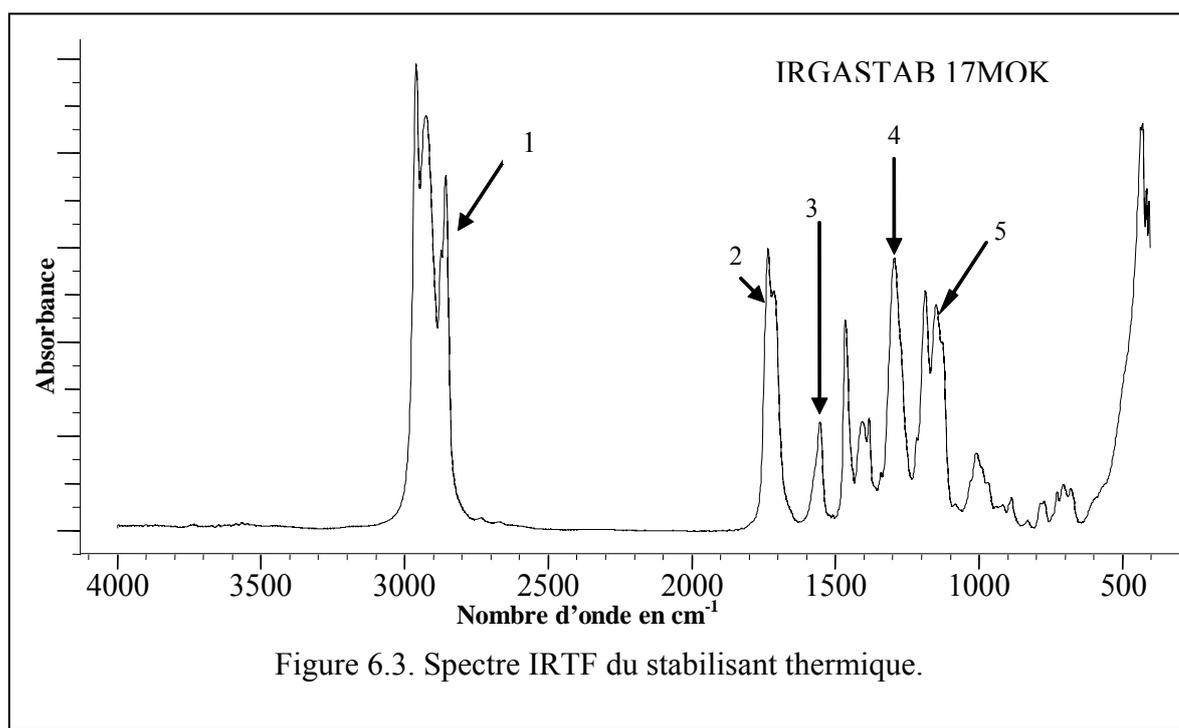
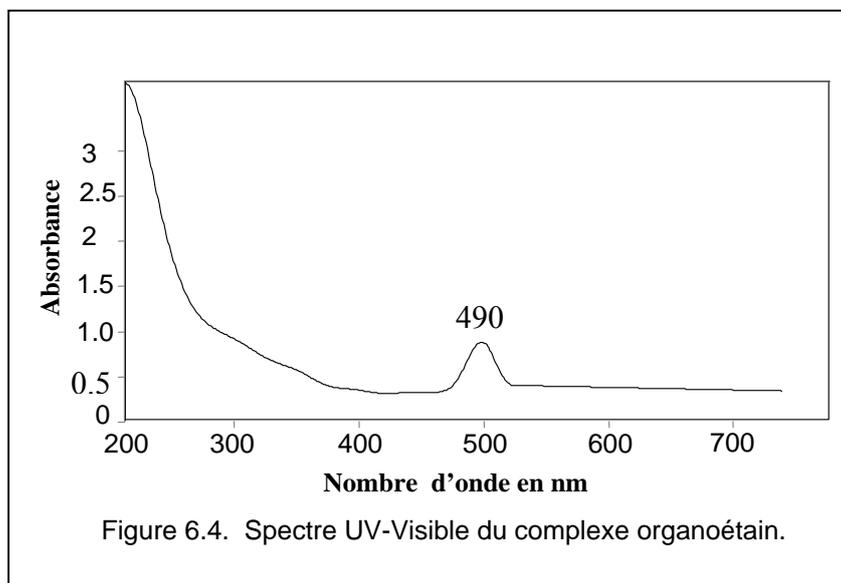


Tableau 6.2. Groupements fonctionnels présents dans la structure chimique du stabilisant thermique [84].

N° de la bande	Maximum d'absorption en cm^{-1}	Groupement fonctionnel
1	2858	$[-\text{CH}-\text{CH}-]$
2	1732 et 1710	$[-\text{C}=\text{O}]$
3	1550	$[-\text{C}-\text{O}]$
4	1293	$[-\text{S}-\text{CH}_3]$
5	1185	$[-\text{C}-\text{Sn}-]$

6.2.4. Caractérisation du stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) dans l'UV-Visible

Le stabilisant thermique mis en solution dans l'hexane ou dans l'éthanol pur réagit avec la dithizone en formant un complexe rouge absorbant à 490 nm caractéristique des organoétains [25, 82]. Le spectre enregistré est illustré par la figure 6.4.



6.2.5. Films souple et rigides (ensemble résine et additifs)

Les spectres IRTF des films des formulations rigides (FR₅) et souples (FS³⁰) illustrés par la figure 6.5 mettent en évidence la présence des bandes caractéristiques des deux additifs en question. Les modifications de ces bandes après contact des films plastiques avec les milieux liquides révéleraient un phénomène d'interactions matière plastique/milieux liquides. Ces interactions se traduiraient par la double migration des additifs du PVC vers le liquide et du milieu simulateur liquide vers la matrice polymérique [72].

La migration des additifs depuis les films plastiques vers les liquides serait décrite par la diminution de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de chaque additif. Par contre la migration du milieu simulateur dans le film se manifesterait soit :

- Par l'apparition d'une bande d'absorption caractéristique du liquide simulateur dans les spectres IRTF des films.
- par l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption communes aux additif et milieu simulateur dans les spectres IRTF des films.

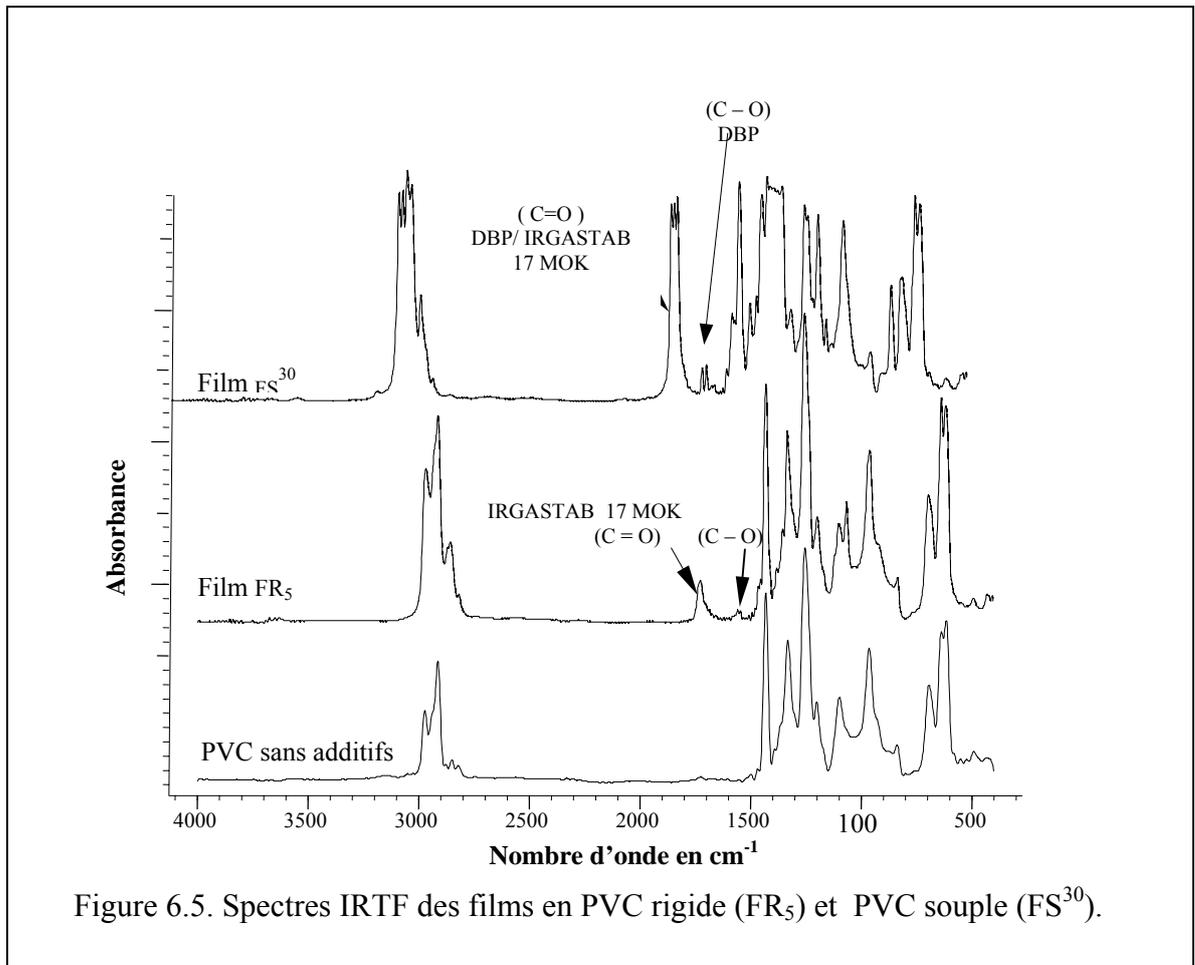
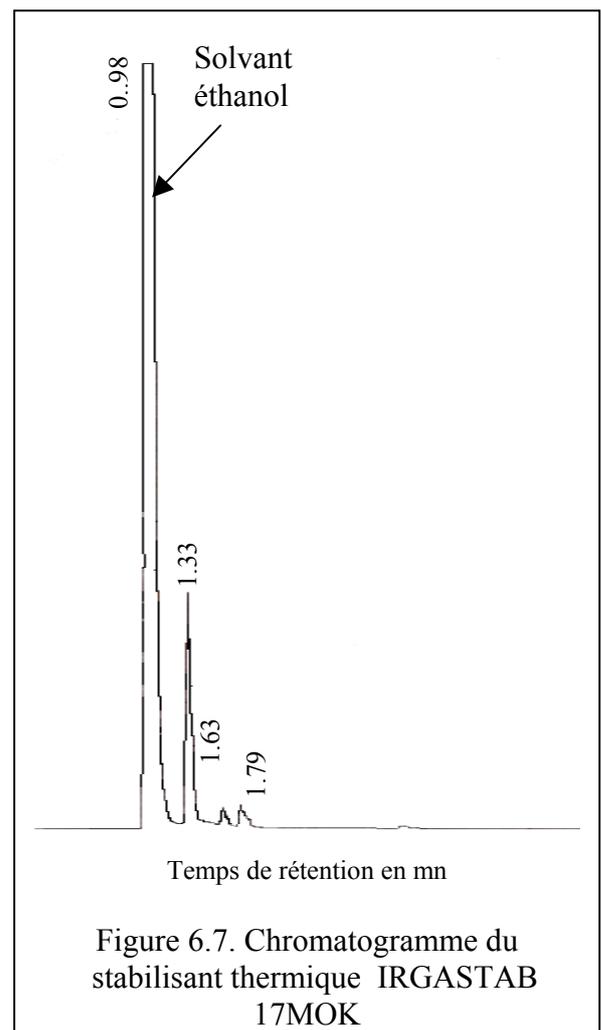
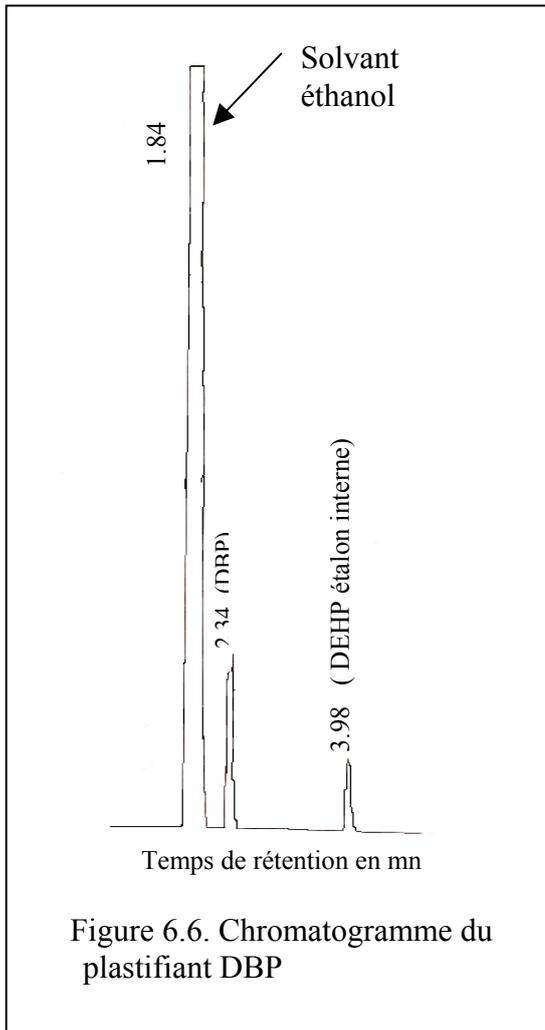


Figure 6.5. Spectres IRTF des films en PVC rigide (FR₅) et PVC souple (FS³⁰).

6.2.6. Caractérisation des deux additifs par CPG

Les chromatogrammes représentés par les figures 6.6 et 6.7 correspondent respectivement au plastifiant et au stabilisant thermique. Le premier est constitué d'un seul pic caractéristique sortant à 2,34 mn. Le second est constitué de trois pics sortant respectivement à 1,33 mn (majoritaire) ; 1,63 mn et 1,79 mn. Le pic majoritaire serait caractéristique du stabilisant thermique. Par contre les deux autres de faible hauteur seraient dus probablement à des impuretés présentes dans l'additif en question.



6.3. Etude de la migration des deux additifs des films en PVC au contact des milieux liquides

6.3.1. Etude de la migration globale dans les films en PVC

La migration globale qui traduit le transfert de l'ensemble des additifs peut être mise en évidence par la perte de masse des films plastiques au cours du temps ou par la modification des spectres IRTF des films.

6.3.1.1. Etude de la variation de la masse des films

6.3.1.1.1. Influence de la nature des formulations (souple et /ou rigide)

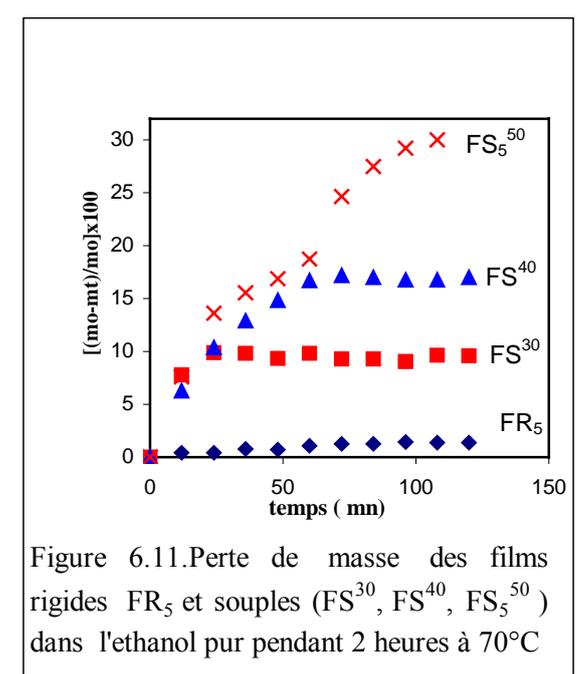
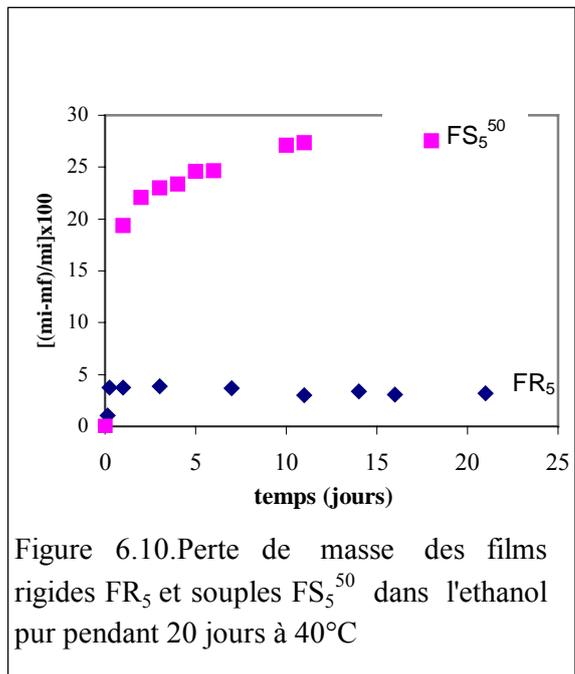
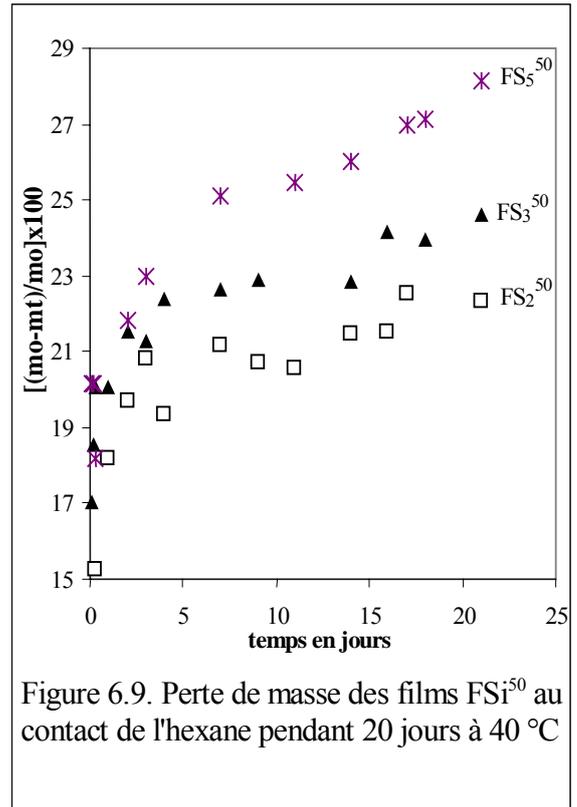
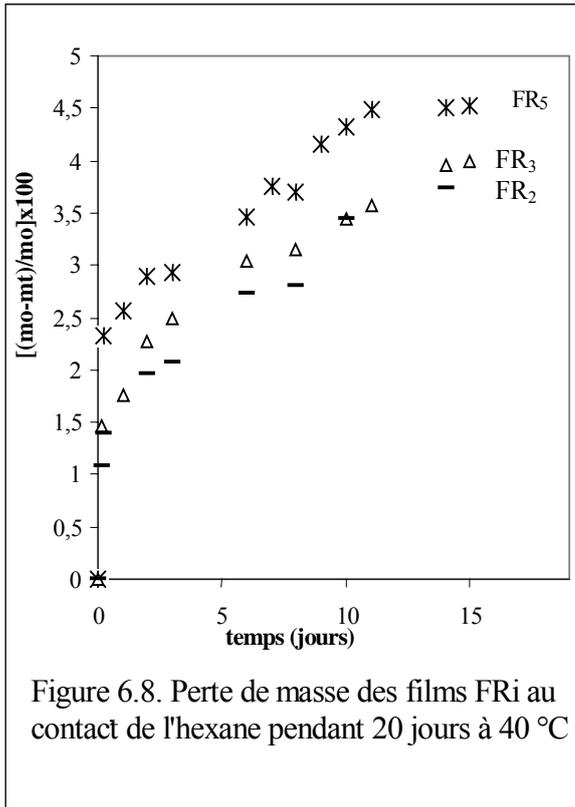
Les films utilisés ont été pesés avant et après les essais de migration. Les résultats obtenus montrent une évolution de la perte de masse au cours du temps et qui atteint un palier après 10 jours (l'équilibre), et cela pour tous les cas étudiés. A titre d'exemple les

figures 6.8 à 6.10 illustrent la représentation graphique des variations massiques au cours du temps. Les taux obtenus à l'équilibre sont regroupés dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3. Les pourcentages de perte de masse des films rigides et souples à l'équilibre dans les différents milieux liquides simulateurs étudiés.

Milieux simulateurs	Formulations	% de perte de masse (essais à 70°C)	% de perte de masse (essais à 40°C)
Ethanol 15%	FR ₅	0,69	NE
	FS ³⁰	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	3,0	1,6
Ethanol 25%	FR ₅	NE	NE
	FS ³⁰	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	4,1	3,2
Ethanol 50%	FR ₅	NE	NE
	FS ³⁰	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	27,1	22,0
Ethanol	FR ₅	1,4	3,0
	FS ³⁰	9,6	NE
	FS ⁴⁰	17,0	NE
	FS ₅ ⁵⁰	30,0	27,5
Acide acétique à 3%	FR ₅	NE	NE
	FS ³⁰	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	1,19	0,58
Hexane	FR ₂	NE	3,91
	FR ₃	NE	4,00
	FR ₄	NE	4,46
	FR ₅	NE	4,63
	FS ₁ ⁵⁰	NE	22,6
	FS ₂ ⁵⁰	NE	23,06
	FS ₃ ⁵⁰	NE	24,5
	FS ₄ ⁵⁰	NE	25,91
	FS ₅ ⁵⁰	NE	27,15

D'après les taux obtenus, on remarque que plus la quantité de l'additif augmente plus grande sera la perte de masse. En effet, la migration est due à un gradient de concentration dans le liquide. Par conséquent, plus la concentration de l'additif est importante dans le film plus son transfert dans le liquide sera élevé. Par suite la perte de masse des films sera davantage réduite jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint.



Par ailleurs, la présence du plastifiant accélère la perte de masse dans l'hexane. En effet, avec un même taux de stabilisant (4,5 %) la perte de masse des films souples (FS₅₀⁵⁰) devient sept fois plus grande que celle des films rigides FR₅ à la fin des essais de migration à 40°C (figures 6.8 et 6.9).

Des taux de perte de masse assez proches ont été obtenus à 40°C dans l'éthanol et l'hexane au contact des films de mêmes formulations (FS₅⁵⁰ et FR₅). Comme le montrent les figures 6.9 et 6.10, les masses les plus réduites sont obtenues dans l'éthanol et l'hexane avec un taux de réduction de 28 % avec les films souples.

Quant aux formulations rigides FR₅, le taux de réduction des masses est de l'ordre de 4 % en moyenne et cela dans l'éthanol et l'hexane (figures 6.8 et 6.10).

6.3.1.1.2. Influence de la nature du milieu simulateur et de la température

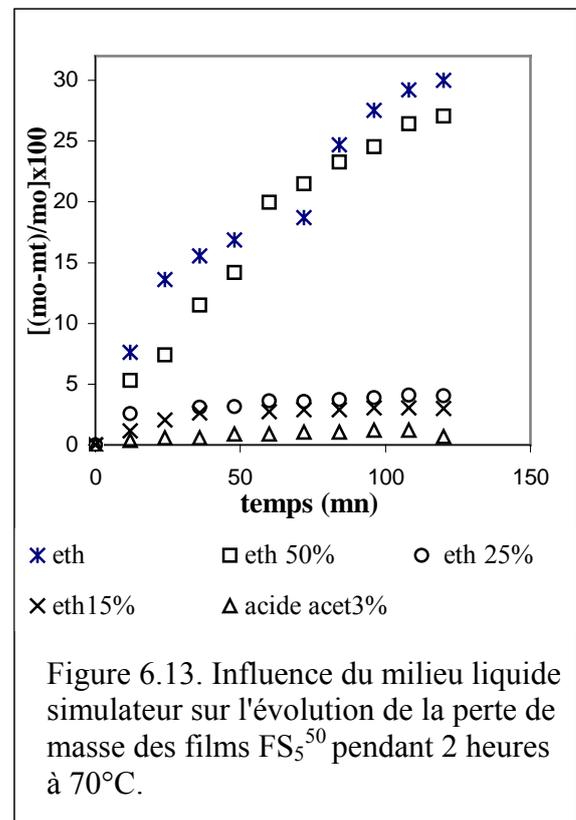
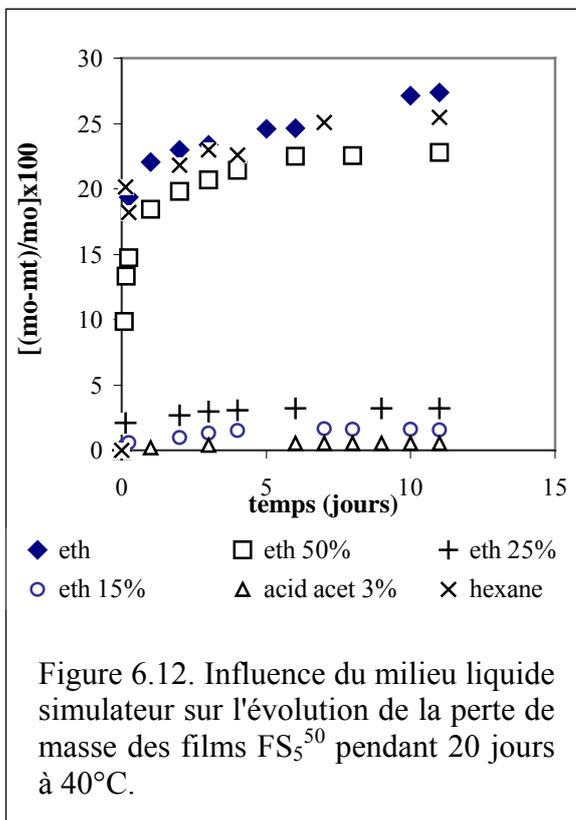
L'influence de la nature du milieu simulateur a été également étudiée en comparant les taux de perte de masse des films de même formulation. Ainsi, comme le montrent les figures 6.12 et 6.13, la perte de masse la plus élevée correspond à l'hexane et l'éthanol non aqueux. Elle devient plus faible lorsque la teneur en eau du simulant augmente. A titre d'exemple au contact de l'acide acétique à 3%, les films FS₅⁵⁰ perdent 0,58 % de leur masse à la fin des essais de migration à 40°C. Dans l'éthanol à 15 % et 25 % on note une perte de masse respectivement 3 fois et 6 fois plus grande que celle de l'acide acétique. Pour les autres milieux (éthanol à 50 %, éthanol pur et hexane) l'écart est très important par rapport à l'acide acétique à 3%.

Bien que la perte de masse traduise la migration globale, les résultats obtenus donnent une idée sur l'affinité des espèces migrantes vers les simulants organiques. Ce qui est confirmé par les données de la littérature qui mentionne que la migration des additifs de la matière plastique est d'autant plus grande dans les milieux organiques simulant des aliments gras [4,14,52,85].

Quant à l'influence de la température, la comparaison des résultats regroupés dans le tableau 6.3 montre un faible écart entre les essais réalisés à 70°C et 40°C dans l'éthanol à (25 % et 50%). Par contre les taux de perte de masse obtenus dans l'acide acétique à (3%) et l'éthanol à (15%) à 70°C sont en moyenne le double de ceux obtenus à 40°C. De ce fait la durée des essais pourrait être réduite.

Tableau 6.4. Comparaison des pourcentages de perte de masse obtenus à 40° C et 70°C avec des les films rigides FR₅ et souples FS₅⁵⁰ au contact de quelques milieux liquides simulateurs étudiés

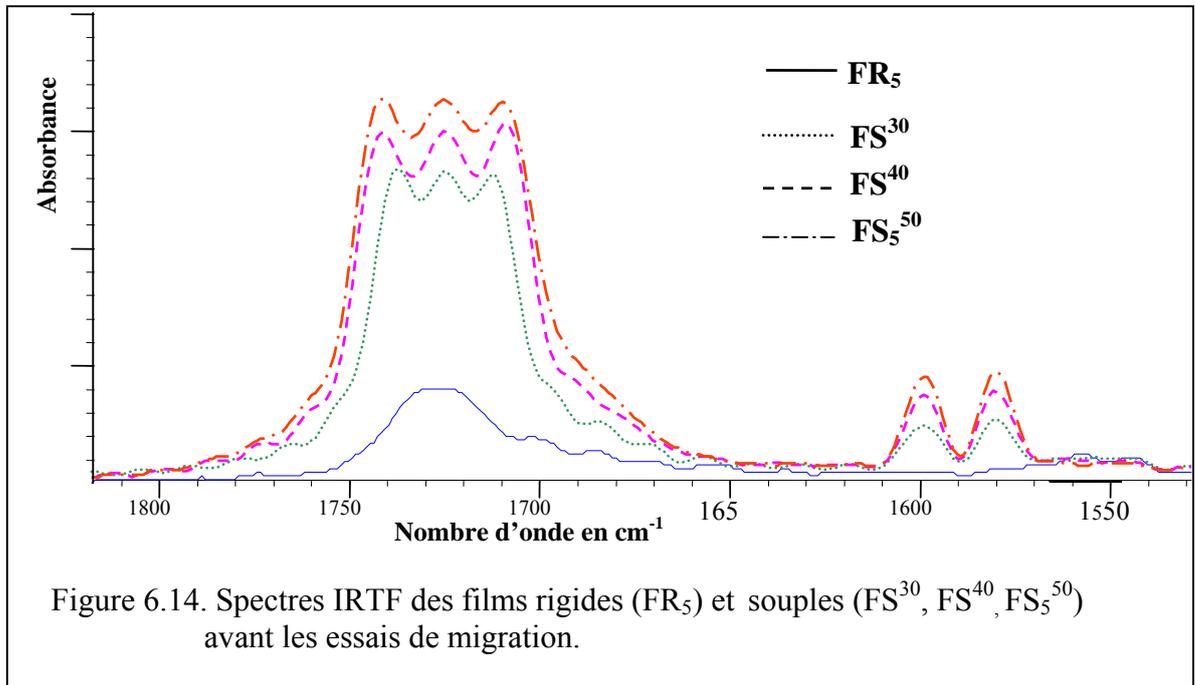
Milieux simulateurs	Formulations	% de perte de masse (essais à 70°C)	% de perte de masse (essais à 40°C)
Ethanol 15%	FS ₅ ⁵⁰	3,0	1,6
Ethanol 25%	FS ₅ ⁵⁰	4,1	3,2
Ethanol 50%	FS ₅ ⁵⁰	27,1	22,0
Ethanol pur	FR ₅ FS ₅ ⁵⁰	1,4 30,0	3,0 27,5
Acide acétique à 3%	FS ₅ ⁵⁰	1,19	0,58



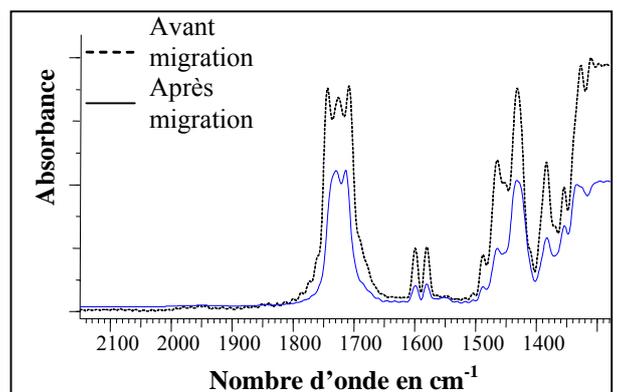
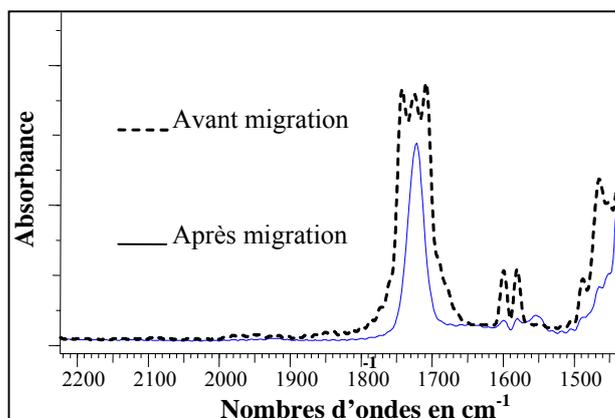
6.3.1.2. Etude de la variation de l'absorbance des bandes communes aux deux additifs dans les spectres IRTF des films

Les deux additifs possèdent en commun la fonction carbonyle dont les maxima d'absorption sont 1710 cm⁻¹ et 1732 cm⁻¹ pour le stabilisant thermique et 1745 cm⁻¹ pour le plastifiant. De ce fait et comme le montre la figure 6.14, les spectres IRTF des films

des formulations présentent dans la zone d'absorption des carbonyles une bande large due au chevauchement des bandes caractéristiques des deux additifs.



Mis au contact des liquides simulateurs, les films souples libéreront les deux additifs. Leur migration se manifestera par des modifications dans la zone des carbonyles (diminution de l'intensité et de l'aire des bandes d'absorption). Ces dernières sont illustrées par les figures 6.15 à 6.20 au cours des essais de migration à 40°C avec les différents milieux simulateurs considérés.



Les spectres IRTF des films FS₅⁵⁰ enregistrés avant et après les essais de migration montrent une diminution de l'absorbance de la bande des carbonyles. Après une migration de deux jours dans l'éthanol pur et l'hexane, la bande en question présentant initialement trois maxima rétrécit et devient une bande à maximum unique (figures 6.15 et 6.20), dans le cas de l'éthanol à (50%) , c'est une bande à deux maxima (figures 6.16).

Par contre dans l'éthanol à (25% et 15%) , une diminution de l'intensité de la bande d'absorption des carbonyles est observée. Cette dernière ne varie presque pas dans l'acide acétique à 3% (figures 6.17 à 6.19).

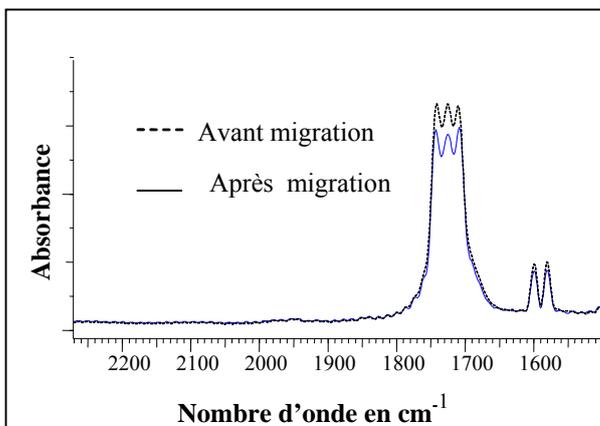


Figure 6.17. Spectres IRTF d'un film souple FS₅⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'éthanol à 25%.

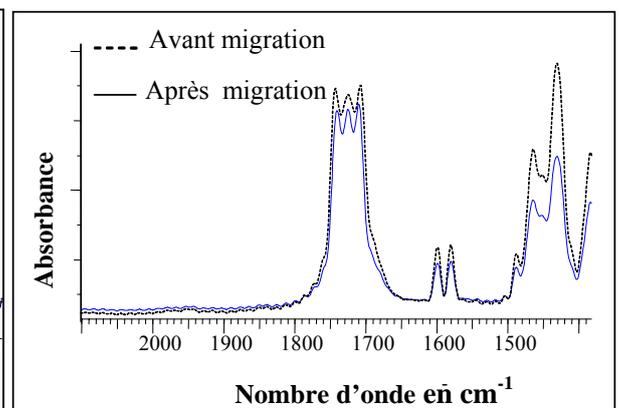


Figure 6.18. Spectres IRTF d'un film souple FS₅⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'éthanol à 15 %.

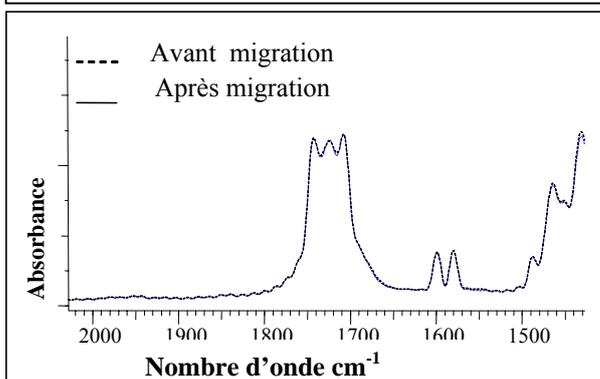


Figure 6.19. Spectres IRTF d'un film souple FS₅⁵⁰ avant et après les essais de migration dans l'acide acétique à 3 %.

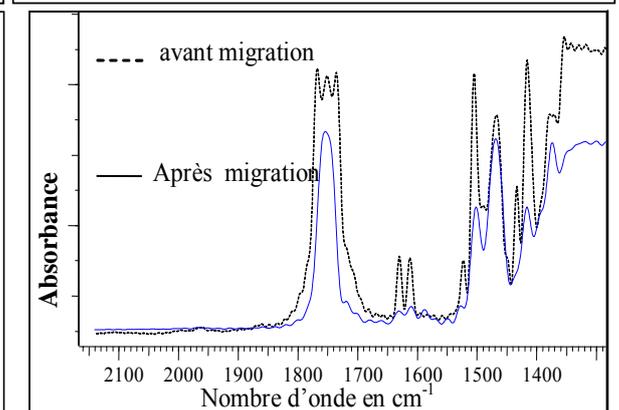


Figure 6.20. Spectres IRTF d'un film souple FS₅⁵⁰ avant et après les essais de migration l'hexane.

Ces observations sont attribuées à l'affinité des deux additifs vis-à-vis des solvants organiques simulants des aliments riches en matière grasse. Les mêmes constatations sont notées dans le cas des essais réalisés à 70°C dans l'acide acétique à (3 %), l'éthanol pur et à (50 % ; 25 %; 15 %).

6.4. Etude de la migration spécifique des additifs des films en PVC au contact des milieux liquides considérés

6.4.1. Migration du plastifiant

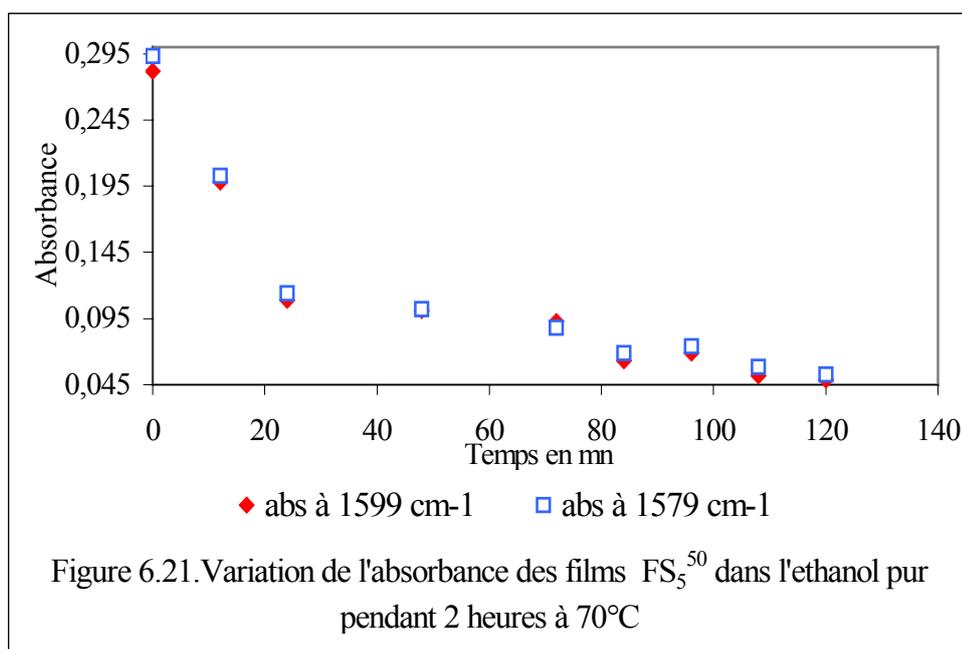
La migration du plastifiant a été suivie par la CPG dans les liquides et par IRTF dans les films plastiques et dans les liquides organiques purs.

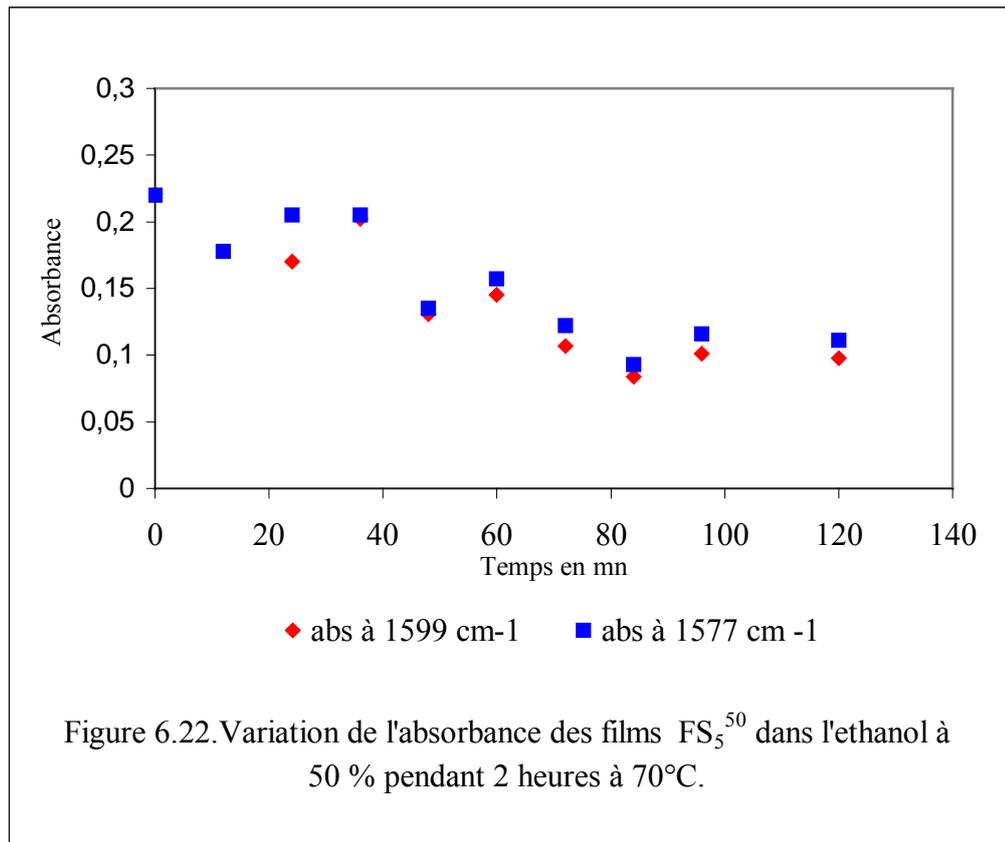
6.4.1.1. Etude de la migration du plastifiant par l'IRTF appliquée aux films

La migration du plastifiant dans les films a été basée sur la variation de l'intensité des absorbances à 1579 cm^{-1} et 1599 cm^{-1} dans les spectres des films des essais réalisés à 40°C et 70°C .

❖ Cas des essais réalisés à 70°C pendant 2 heures.

Les figures 6.21 et 6.22 représentent la variation de l'absorbance à 1579 cm^{-1} et 1599 cm^{-1} dans l'éthanol pur et l'éthanol à 50 %. On remarque qu'au bout de 120mn (2 heures) les absorbances sont de 0,053 et 0,1 dans le cas des essais réalisés respectivement avec l'éthanol pur et l'éthanol à 50 %. Ces résultats confirment l'affinité de l'additif vis à vis des solvants qui se traduit par une importante migration dans l'éthanol pur.





Les spectres IRTF des films FS₅⁵⁰ dans l'éthanol pur et l'éthanol à 50% sont donnés en appendice E

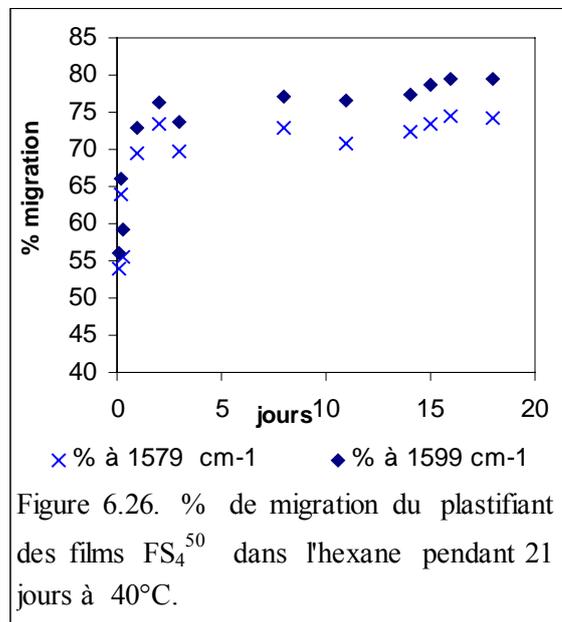
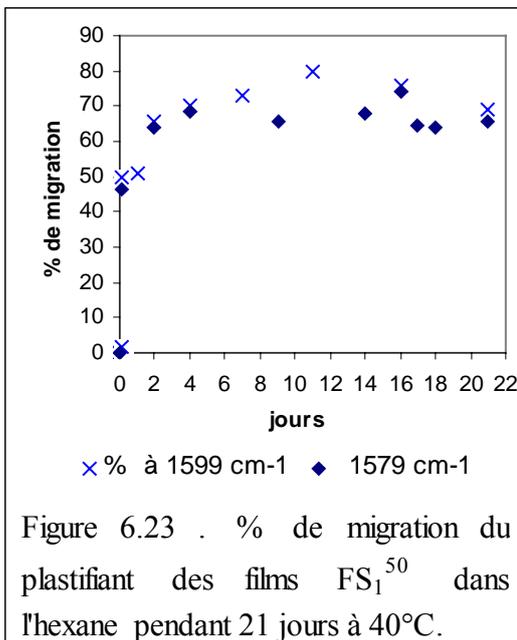
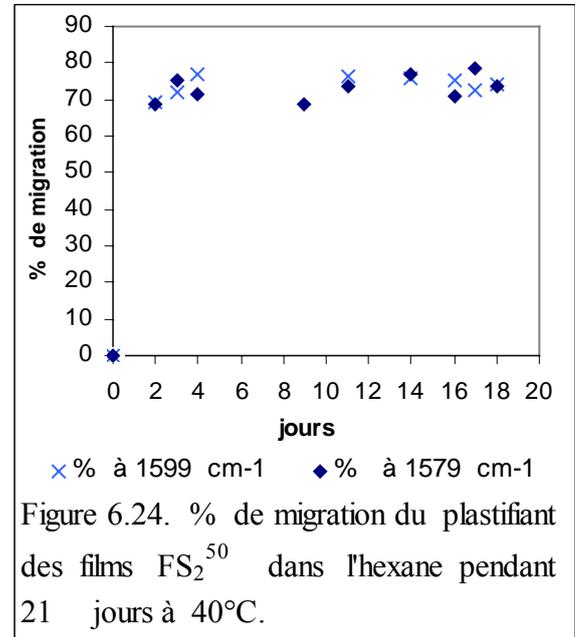
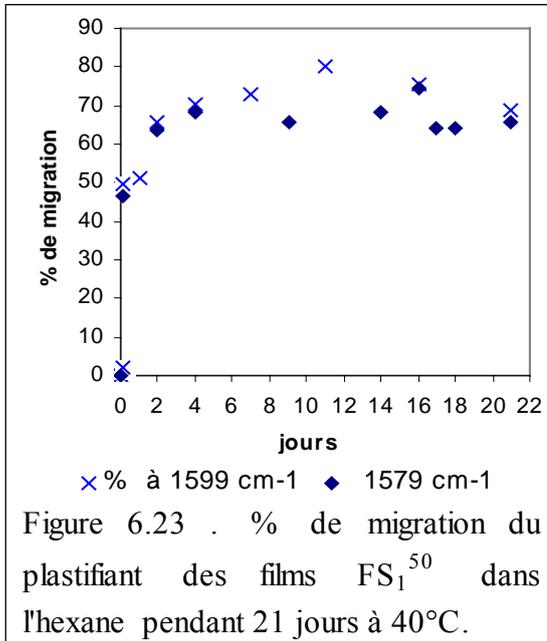
❖ **Cas des essais réalisés à 40°C pendant 20 jours dans l'hexane.**

Pour les essais réalisés à 40°C, c'est le rapport des absorbances à 1599 cm⁻¹ et 1579 cm⁻¹ qui a été noté et cela en analysant par l'IRTF les films avant et après les essais de migration. La représentation graphique au cours du temps des pourcentages de migration du plastifiant des films souples FS₁⁵⁰, FS₂⁵⁰, FS₃⁵⁰, FS₄⁵⁰, dans l'hexane est illustrée par les figures 6.23 à 6.26. Les taux en % enregistrés regroupés dans le tableau 6.5 mettent en évidence l'influence de la quantité du stabilisant thermique dans certains films au contact de l'hexane.

Tableau 6.5. Pourcentage de migration du plastifiant dans l'hexane au contact des films en PVC souple.

Milieux simulateurs	Formulations	% de migration (à 1579 cm ⁻¹)	% de migration (à 1599 cm ⁻¹)
Hexane	FS ₁ ⁵⁰	73	73
	FS ₂ ⁵⁰	66	69
	FS ₃ ⁵⁰	72	68
	FS ₄ ⁵⁰	74	79

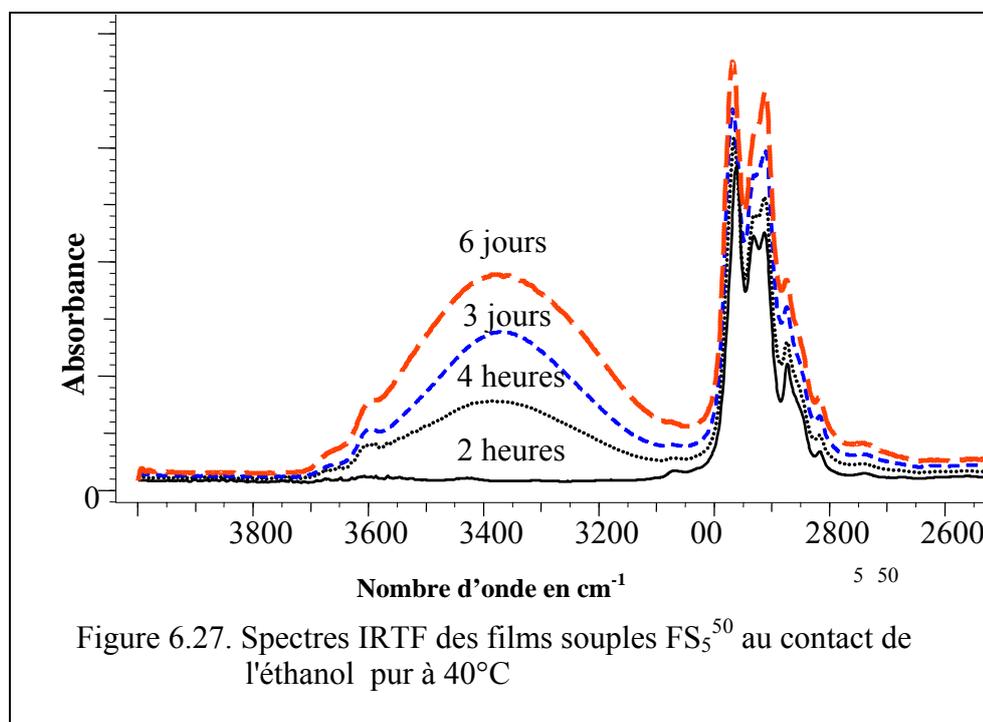
Bien que les pourcentages de migration du plastifiant soient relativement du même ordre de grandeur, une migration de 79 % est notée dans le cas des films FS_4^{50} , elle est associée à l'augmentation de la teneur du stabilisant thermique.



❖ Cas des essais réalisés à 40°C pendant 20 jours dans l'éthanol pur

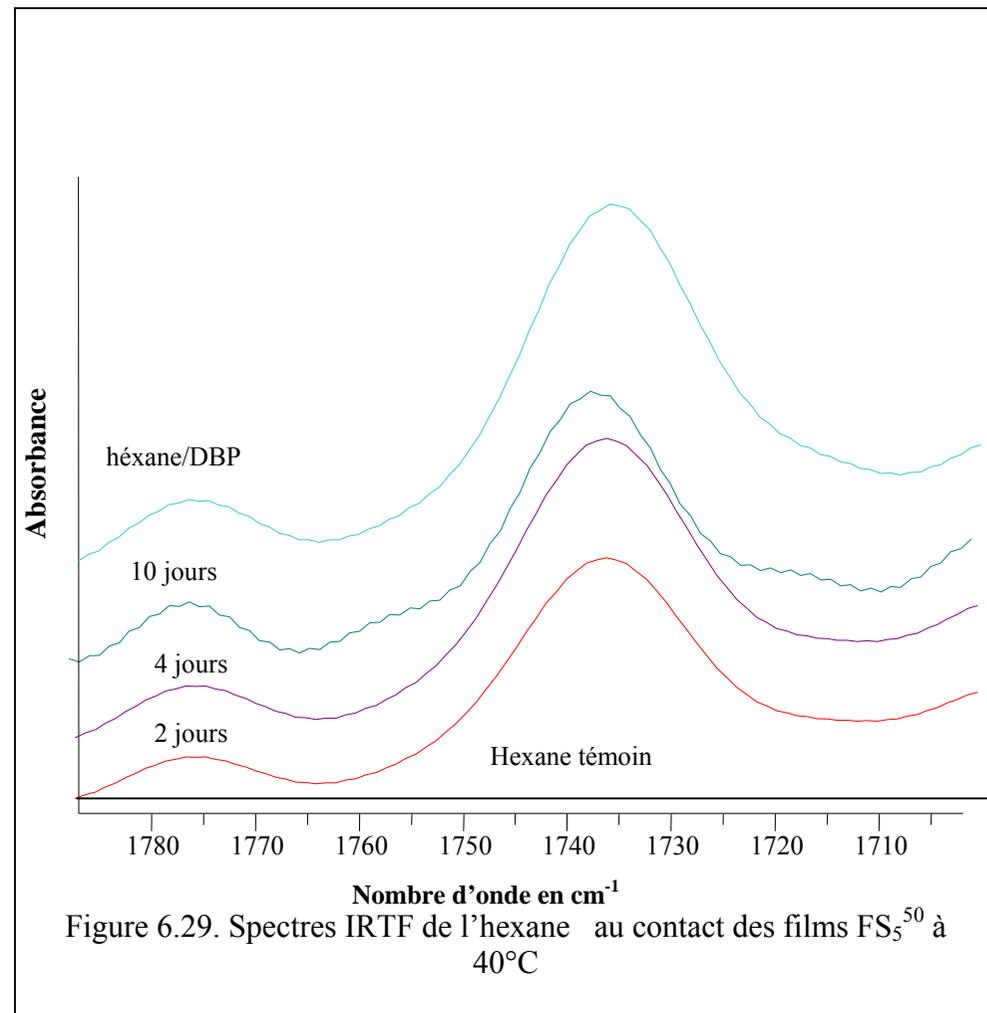
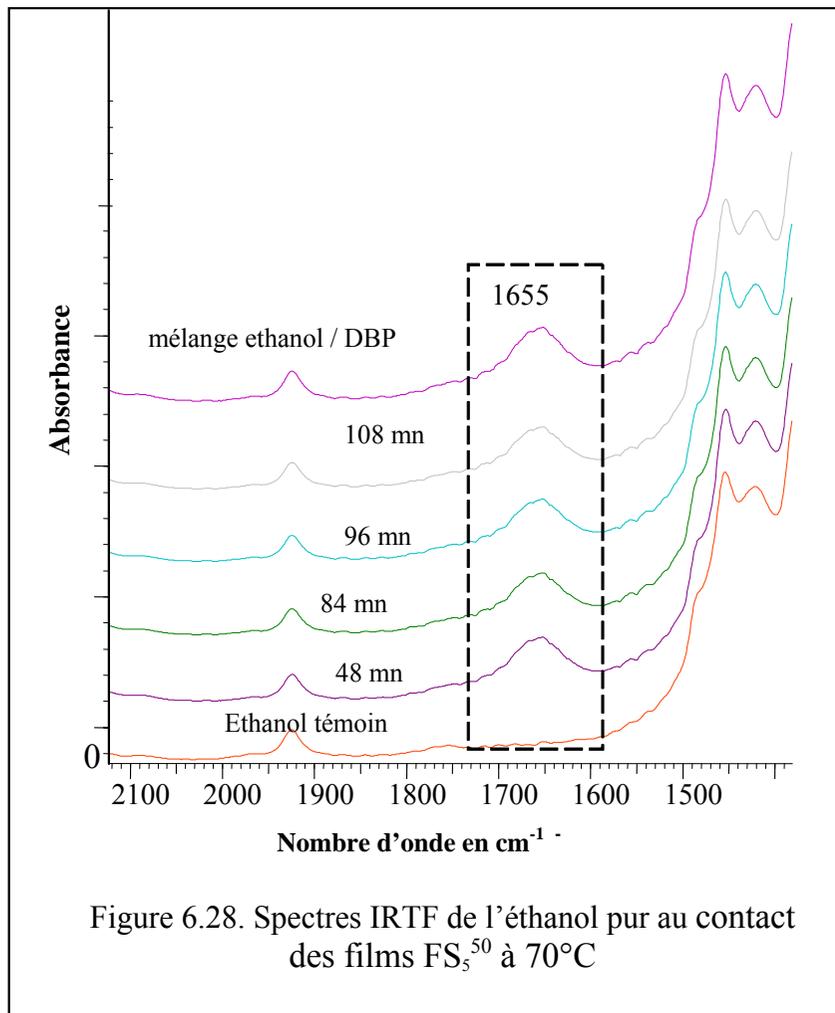
Les spectres IRTF des films FS_5^{50} mis au contact de l'éthanol pur ne permettent pas de suivre la cinétique de migration du plastifiant à 1599 cm^{-1} et 1579 cm^{-1} . En effet, la représentation graphique des absorbances (avant / après migration) présente

des fluctuations dues au transfert du simulant dans les films en PVC souple modifiant la matrice polymérique. La migration du simulant dans le polymère commence deux heures après immersion des films. Elle est confirmée par la figure 6.27 qui met en évidence l'évolution de la bande d'absorption des OH (alcool) apparaissant à 3396 cm^{-1} dans les spectres des films FS_5^{50} .



6.4.1.2. Etude de la migration du plastifiant par l'IRTF à 1655 cm^{-1} appliquée aux liquides simulateurs

L'étude des spectres IRTF de l'éthanol pur au contact des films FS_5^{50} à 70°C et 40°C montre l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption à 1654 cm^{-1} par rapport au spectre du témoin. La figure 6.28 met en évidence la bande en question dans les échantillons d'éthanol pur, les mélanges (éthanol pur / DBP) et dont l'existence serait attribuée à la migration de l'additif. La valeur 1665 cm^{-1} serait due à un déplacement de la bande des carbonyles vers les plus petites longueurs d'onde suite aux liaisons hydrogènes entre le solvant et les additifs. Quant aux essais réalisés dans l'hexane à 40°C , les spectres représentés par la figure 6.29 montrent la présence de la bande des carbonyles à 1737 cm^{-1} due à la migration globale des deux additifs.

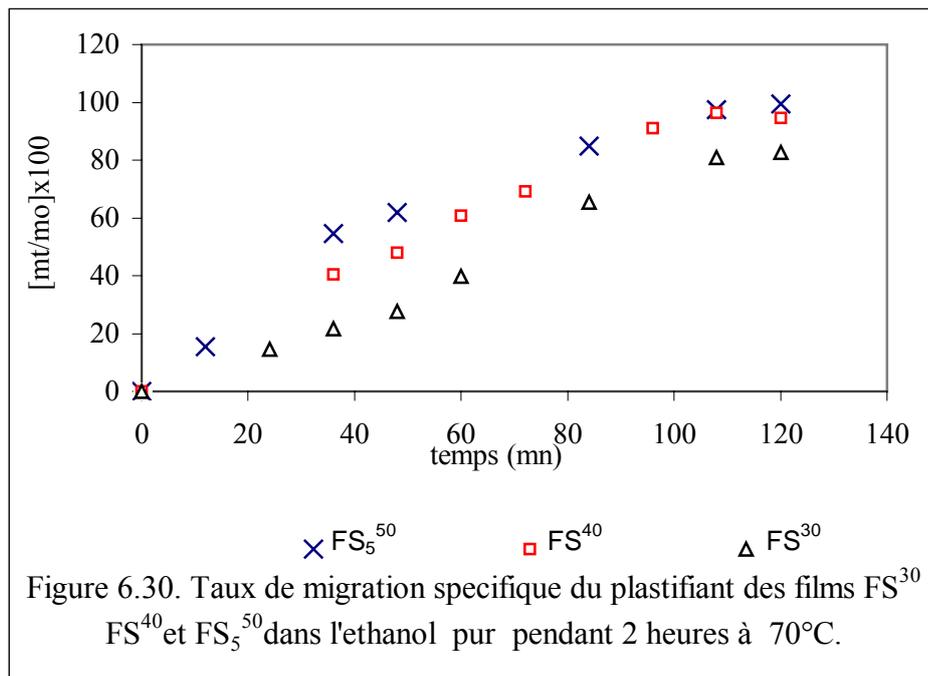


6.4.1.3. Etude de la migration du plastifiant dans les liquides simulateurs par la CPG

La migration du plastifiant a été identifiée par la CPG dans les milieux simulateurs d'aliments utilisés. L'influence de la température, de la nature du milieu et de la concentration de l'additif dans les films sur les taux de migration a été étudiée.

6.4.1.3.1. Influence de la concentration du plastifiant le DBP

Les taux de migration obtenus dans l'éthanol pur à 70°C au contact des films souples (FS³⁰, FS⁴⁰, FS⁵⁰) contenant respectivement 30%, 40 % et 50 % de DBP évoluent au cours du temps en fonction de la concentration du plastifiant. Comme le montre la figure 6.30 à l'équilibre le DBP migre à 82,74 %, 94,57 % et 99,47 % respectivement à partir des films (FS³⁰, FS⁴⁰, FS⁵⁰). Ces résultats concordent avec ceux trouvés dans la littérature mentionnant que la migration augmente avec la quantité de plastifiant dans les films plastiques [60].



6.4.1.3.2. Influence de la nature du milieu simulateur et de la température:

La migration du plastifiant a été étudiée dans l'ensemble des milieux liquides considérés au contact des films souples FS⁵⁰. Ainsi les figures 6.31 et 6.32 illustrent l'évolution des taux de transfert à 40 °C et 70 °C dont les maxima sont regroupés dans le tableau 6.6.

Tableau 6.6. Pourcentage de migration du plastifiant dans l'hexane et l'éthanol à différentes teneurs en eau au contact des films FS₅⁵⁰.

Simulant liquide	% de migration pendant 2 heures à 70°C	% de migration pendant 20 jours à 40°C
Acide acétique à 3%	0	2,9
Ethanol 15%	30,35	15,62
Ethanol 25%	63,96	24,67
Ethanol 50%	74,71	29,97
Ethanol pur	99,47	33,42
Hexane	-	77,48

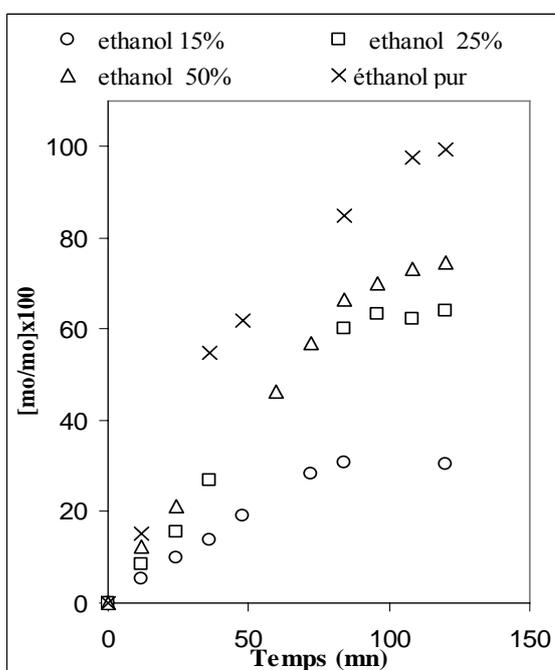


Figure 6.31. Influence de la teneur en eau dans l'éthanol sur la migration spécifique du plastifiant à partir des films FS₅⁵⁰ pendant 2 heures à 70°C.

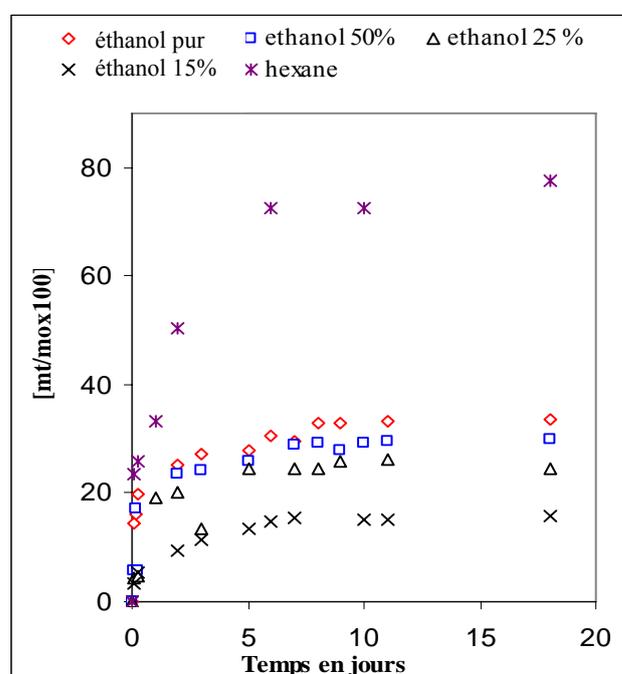


Figure 6.32. Influence de la teneur en eau dans l'éthanol sur la migration spécifique du plastifiant à partir des films FS₅⁵⁰ pendant 20 jours à 40°C.

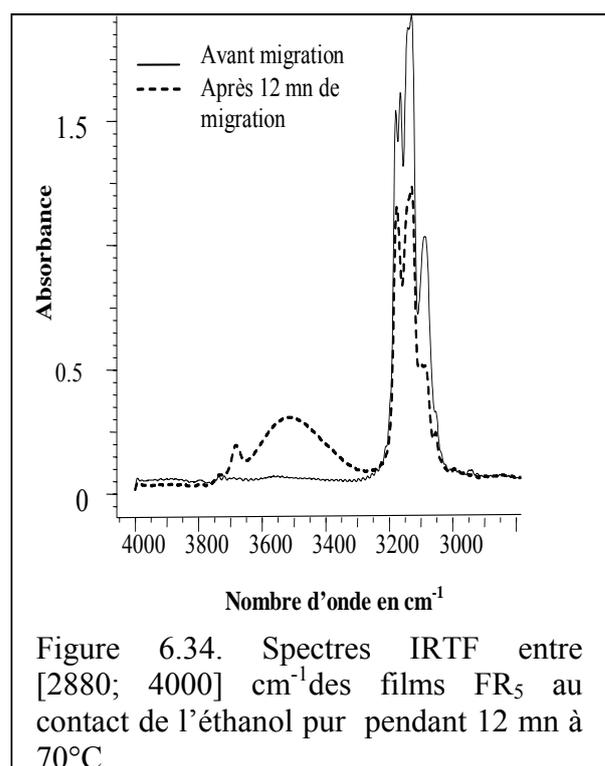
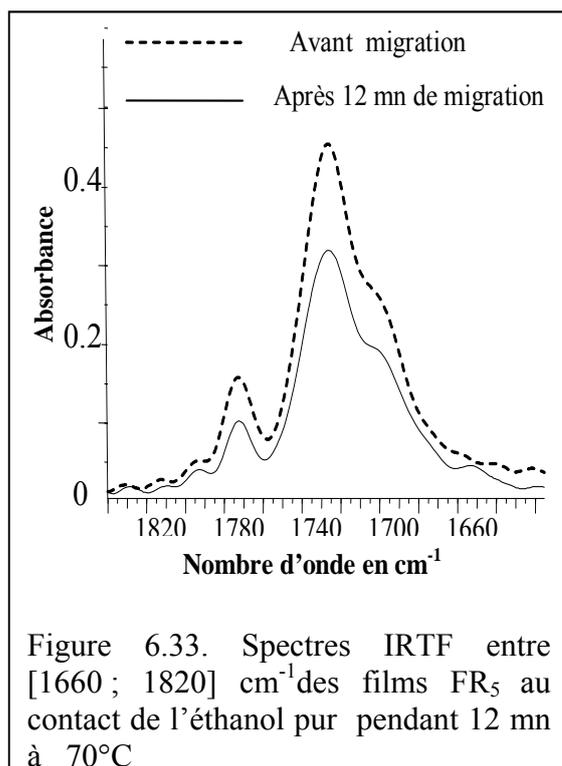
Par ailleurs, plus la teneur en eau augmente dans le simulant plus la migration du plastifiant est faible, tel est le cas de l'éthanol pur où le taux de migration (99,47 %) est trois fois plus grand que celui de l'éthanol à (15 %) dont la migration est estimée à 30,35 % à 70°C. A 40°C les taux enregistrés sont deux fois plus grands dans l'hexane que dans l'éthanol. Les chromatogrammes correspondants sont donnés en appendice F.

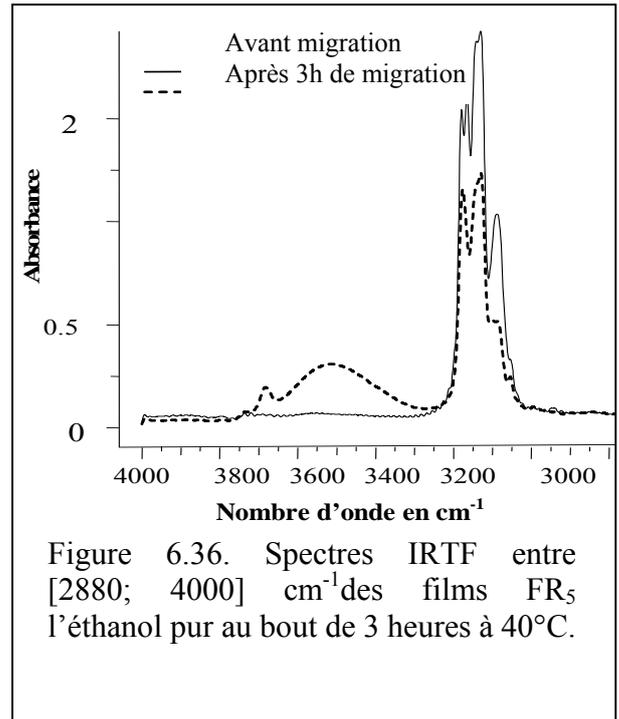
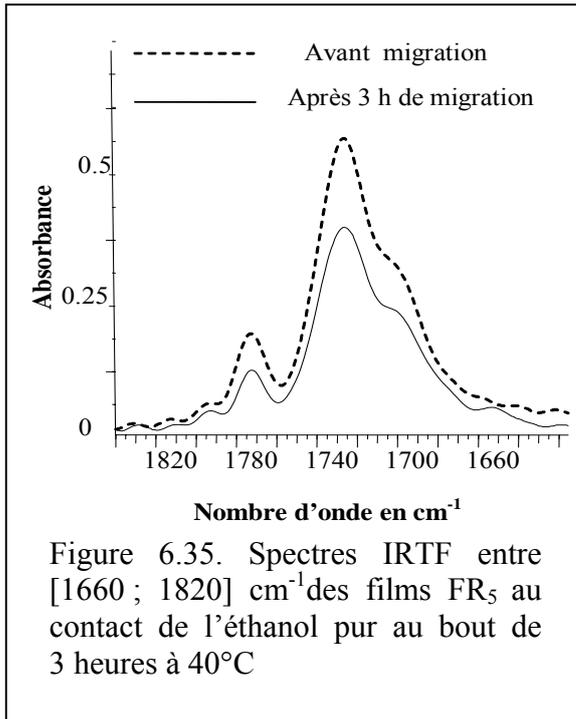
6.4.2. Migration du stabilisant thermique

La migration du stabilisant thermique a été identifiée dans les liquides simulateurs au contact des films souples et rigides par la colorimétrie à 490 nm. Par contre dans les films rigides, c'est la bande des carbonyles qui a été étudiée par l'IRTF.

6.4.2.1. Migration du stabilisant thermique par l'IRTF appliquée aux films

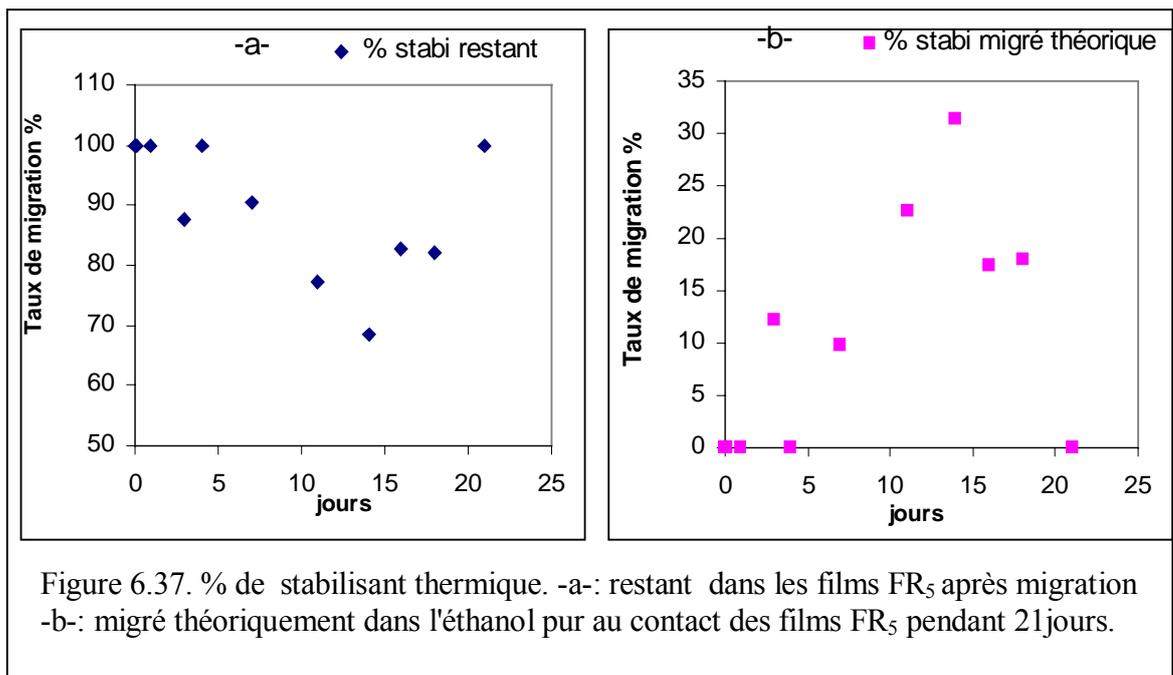
La variation de la bande des carbonyles correspondant aux films souples traduit uniquement la migration globale. Par contre dans le cas des films rigides au contact des liquides, les modifications de la bande en question seraient dues à la migration spécifique du stabilisant thermique. Les spectres IRTF représentés par les figures 6.33 et 6.34 montrent les modifications en question qui se manifestent par la diminution de l'absorbance dans la zone des carbonyles et l'apparition d'une nouvelle bande correspondant au groupement OH de l'alcool entre $[3100 ; 3600] \text{ cm}^{-1}$.



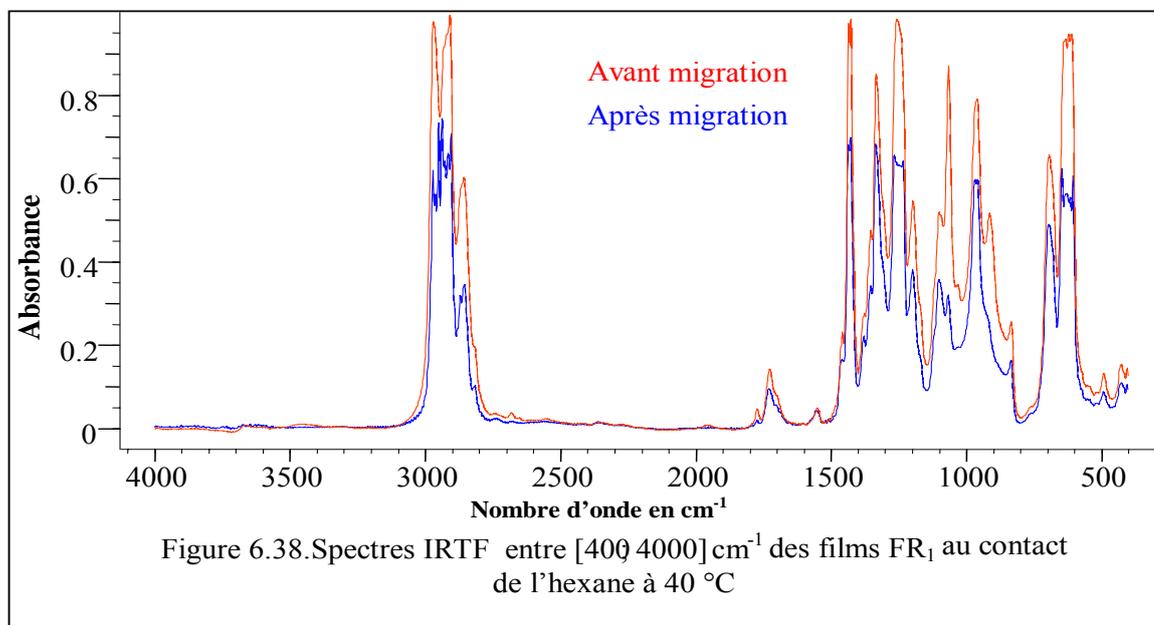


❖ Représentation graphique des taux de migration

La représentation graphique des taux de migration du stabilisant thermique au cours du temps illustrée par la figure 6.37 montre beaucoup de fluctuations. Elles sont attribuées au transfert du solvant dans les films ce qui perturbe la cinétique de migration de l'additif en question, et cela pour les essais effectués dans l'éthanol [71].



Quant aux essais réalisés dans l'hexane, et comme le montre la figure 6.38, une diminution de l'absorbance correspondant à l'ensemble des maxima d'absorption a été observée, et cela avec toutes les formulations rigides FR_i. Elle serait attribuée à la migration de la résine de base.



L'étude cinétique de la migration du stabilisant thermique par l'IRTF a conduit à des taux présentant des fluctuations attribuées également au transfert du solvant dans les films, et cela avec toutes les formulations rigides utilisées. A titre d'exemple les figures 6.39 et 6.40 illustrent la représentation graphique des résultats obtenus avec FR₁ et FR₅. Toutefois il est impossible de mettre en évidence la présence de l'hexane dans les films plastiques vu qu'il ne présente que les bandes CH-CH commune avec le PVC.

Ces résultats sont confirmés par les données de la littérature [71] qui mentionnent que la deuxième loi de Fick n'est plus valable lorsque le transfert de matière dans le polymère s'accompagne d'un changement de dimensions du solide.

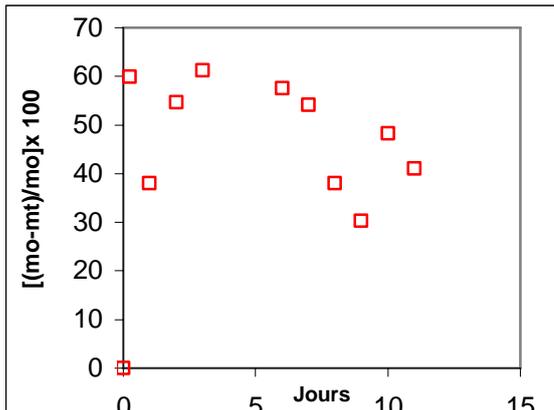


Figure 6.39. % de migration du stabilisant thermique des films FR₅ au contact de l'hexane à 40°C,

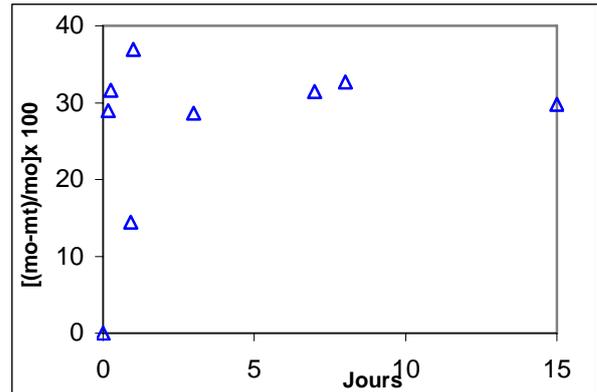


Figure 6.40. % de migration du stabilisant thermique des films FR₁ au contact de l'hexane à 40°C.

6.4.2.2. Etude de la migration du stabilisant thermique par l'IRTF appliquée aux liquides

L'étude des spectres IRTF des liquides (hexane et éthanol pur) mis au contact des films FR_i à 40°C ou à 70°C ne montre aucune différence par rapport aux témoins figures 6.41 à 6.43. Le milieu serait assez dilué pour identifier l'espèce migrante.

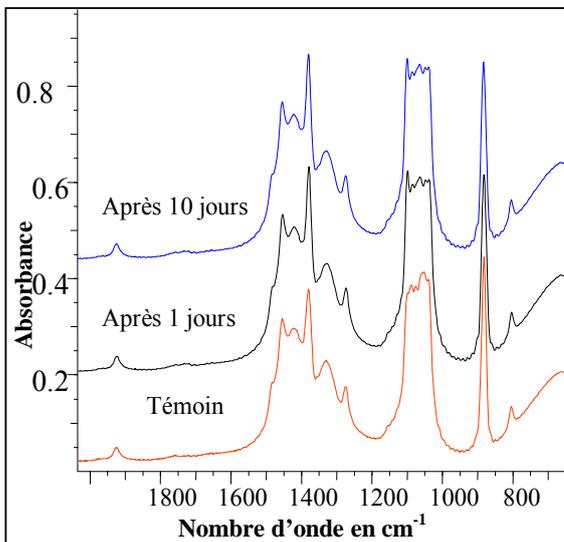


Figure 6.41. Spectres IRTF entre [1800;800] cm⁻¹ de l'éthanol pur au contact des films FR₅ à 40 °C

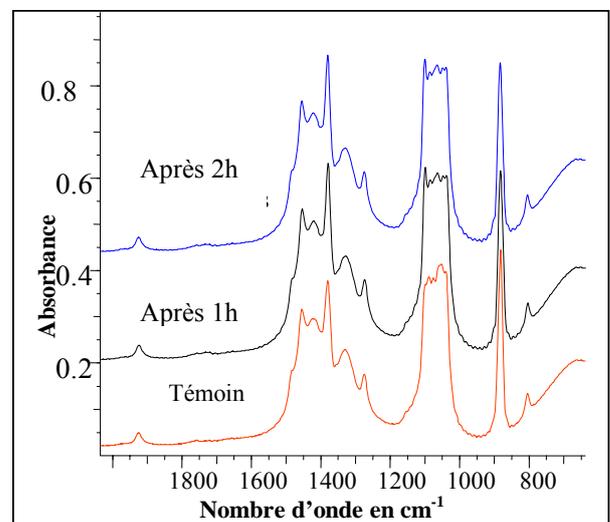
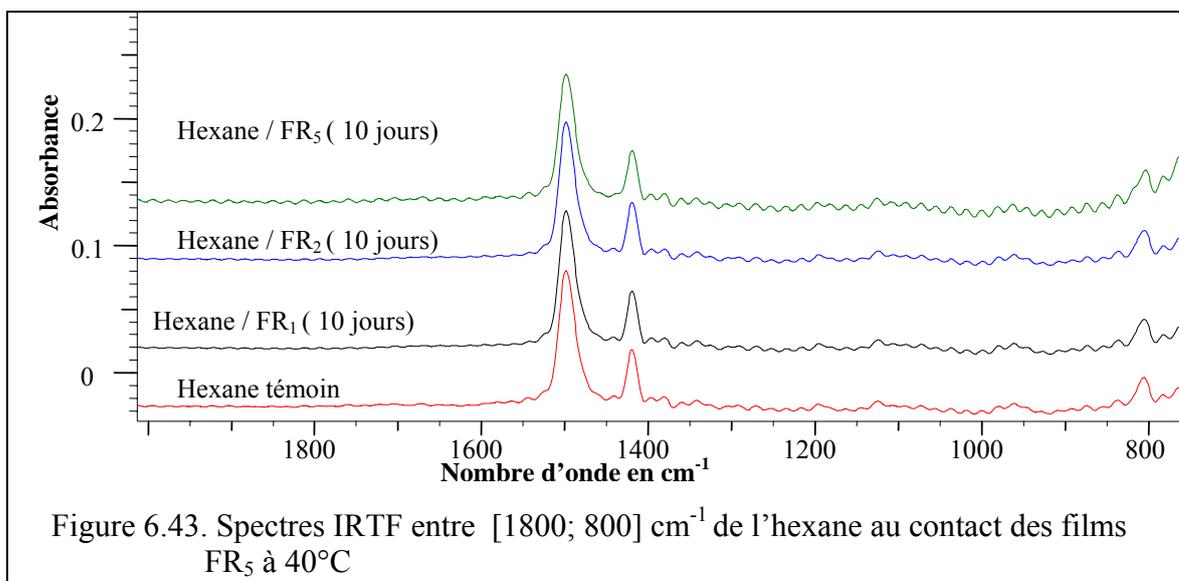


Figure 6.42. Spectres IRTF entre [1800;800] cm⁻¹ de l'éthanol pur au contact des films FR₅ à 70°C



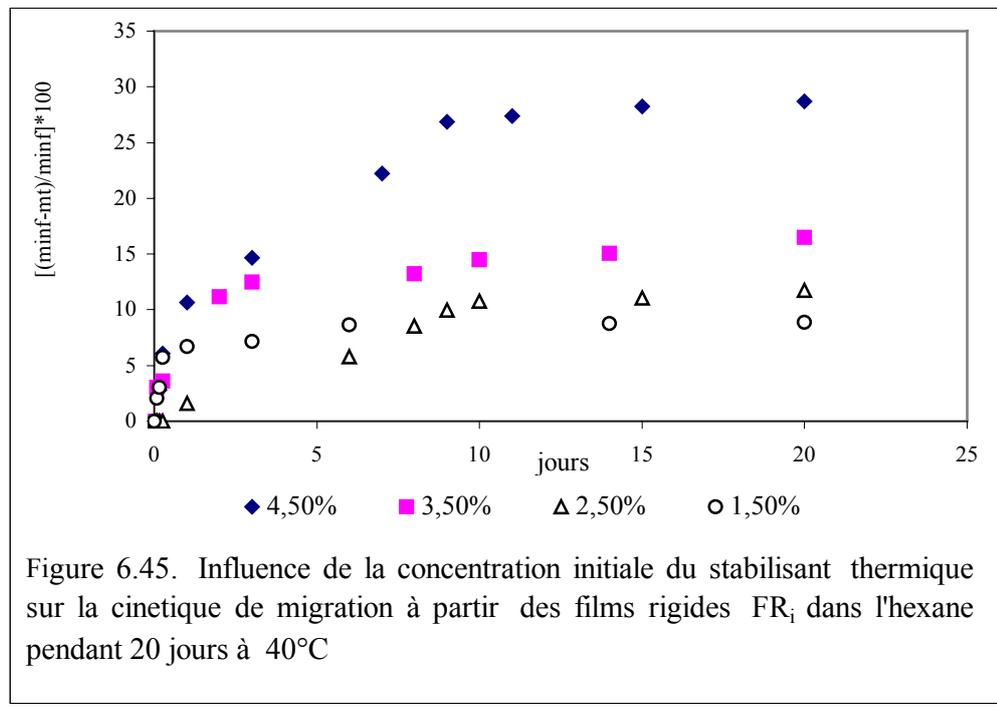
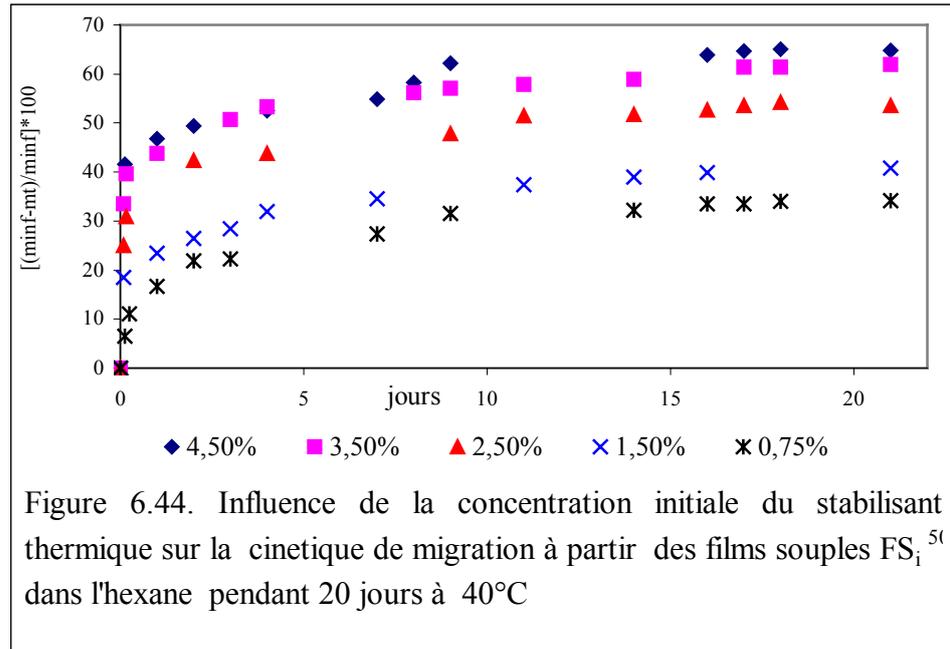
6.4.2.3. Etude de la migration du stabilisant thermique par la colorimétrie à 490nm

La migration spécifique du stabilisant thermique a été étudiée dans l'ensemble des échantillons liquides des essais réalisés à 40°C et à 70°C. Les résultats obtenus et représentés par les figures 6.44 à 6.49 montrent une évolution des taux de migration au cours du temps gérée par la deuxième loi de Fick. La migration des additifs dépend non seulement de la nature du milieu simulateur mais aussi de la température et de la concentration des espèces migrantes.

6.4.2.3.1. Influence de la concentration de l'additif sur la migration

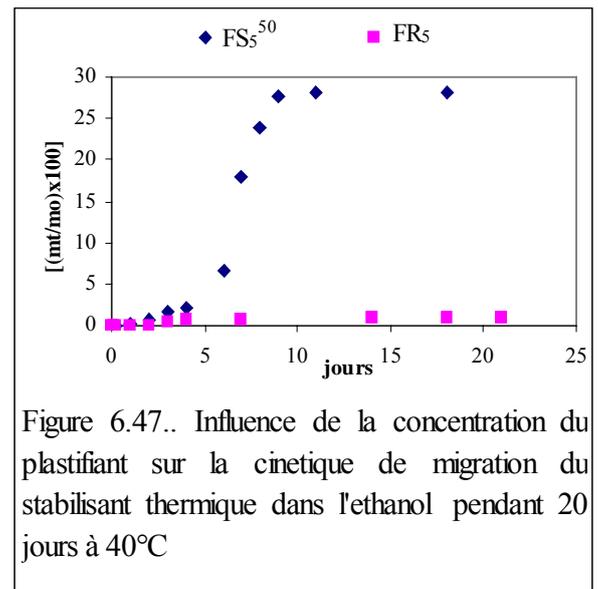
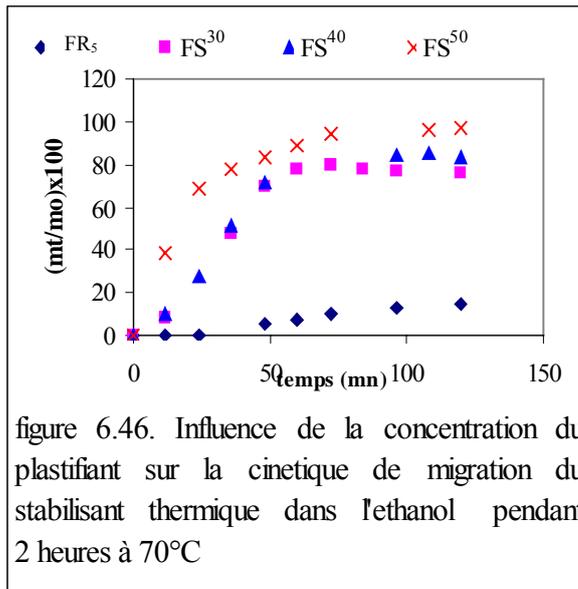
❖ Cas où la concentration du stabilisant thermique évolue

Comme le montrent les figures 6.44, 6.45 à titre d'exemple, les taux de migration obtenus évoluent avec la concentration du stabilisant. Cette même observation est notée avec les films souples et rigides et pour les températures considérées. En effet, pour les films souples contenant 4,5 % de stabilisant thermique, des taux en moyenne une fois et demi plus élevés par rapport à ceux des films contenant 1,5 % ont été notés. Par contre avec les films rigides le rapport des taux de migration dans les mêmes conditions est de l'ordre de 3. Ces résultats montrent l'influence du plastifiant sur la migration de l'autre additif.



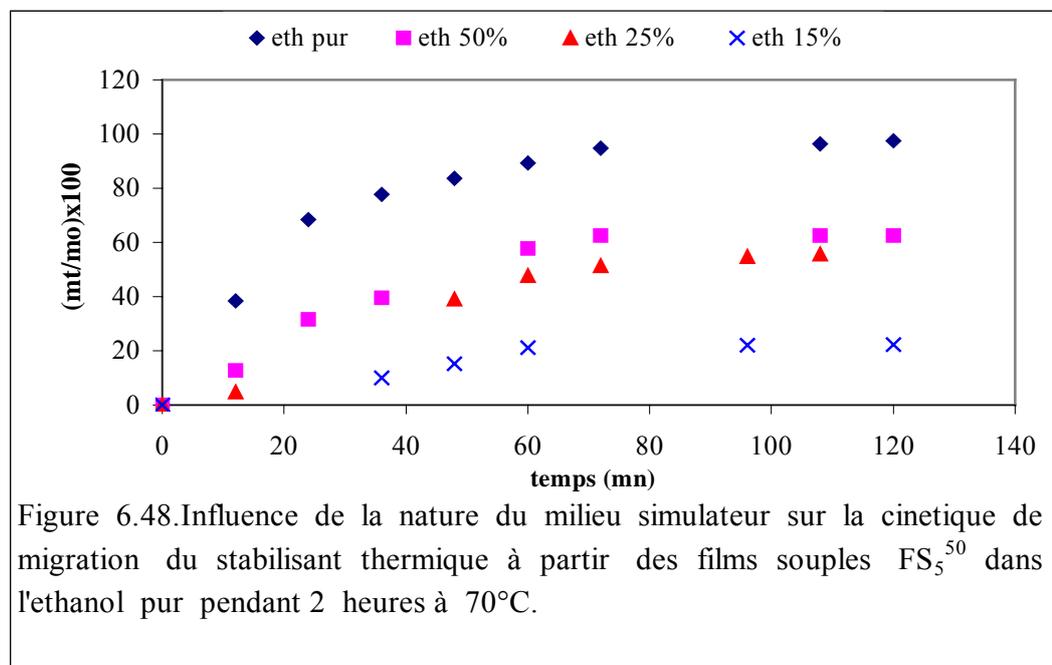
❖ Cas où la concentration du plastifiant évolue

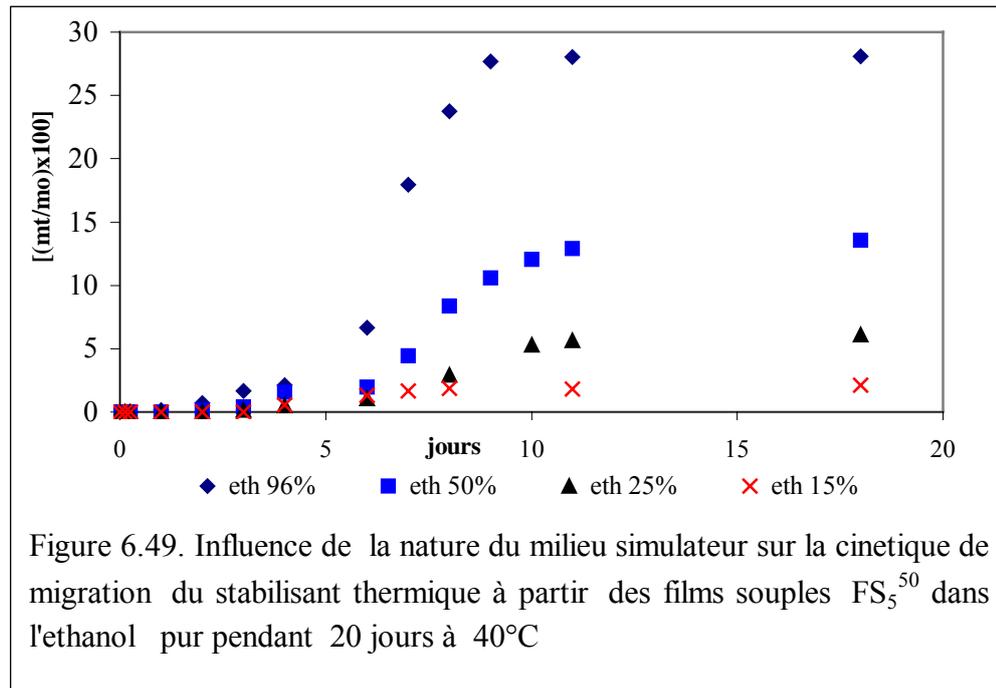
Le plastifiant migre à une grande vitesse et en quantités importantes dans les milieux liquide de faibles teneurs en eau entraînant tous les additifs intervenant dans les formulations. De ce fait, plus la concentration du plastifiant est importante et plus grande sera la migration des additifs. Les figures 6.46 et 6.47 mettent en évidence l'influence de la variation de la concentration du plastifiant sur la migration du stabilisant thermique.



6.4.2.3.2. Influence de la nature du milieu simulateur sur la migration du stabilisant thermique

La présence d'eau dans le milieu simulateur réduit la migration. En effet les figures 6.48 et 6.49 montrent à titre d'exemple que les taux de migration les plus élevés obtenus correspondent à l'éthanol pur. Une migration de 28,08 % et 97,47 % respectivement à 40 °C et 70°C a été notée avec les films FS₅⁵⁰.





6.5. Calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la pente des courbes représentatives en fonction du temps des % de migration exprimée par les relations (4.7 et 4.8) dans le cas :

- des temps de contact longs (les essais de 20 jours à 40°C)

$$\text{Log} \left[\frac{M_{\infty} - (M_t)}{M_{\infty}} \right] = \text{Log} \left[\frac{8}{\pi^2} \cdot \exp \left[-\frac{\pi^2}{L^2} \cdot D \cdot t \right] \right] \quad (4.7)$$

- des temps de contact courts (les essais de 2 heures à 70°C)

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{L} \left[\frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Où

M_{∞} et M_t représentent respectivement la quantité de l'espèce migrante à l'équilibre et à l'instant t .

D : coefficient de diffusion.

L : épaisseur du film plastique.

Les expressions des pentes correspondantes sont telles que :

- $M_{\infty}-M_t$ en fonction de $t^{1/2}$ pour les temps courts \Rightarrow

$$P = \frac{4 \cdot D}{\pi \cdot L} \quad (6.1)$$

- $\text{Log} [(M_{\infty}-M_t)/ M_{\infty}]$ en fonction de t temps de contact longs \Rightarrow

$$P = \frac{\pi^2 \cdot D}{L^2} \quad (6.2)$$

Les coefficients de diffusion ont été calculés pour le plastifiant et le stabilisant thermique ayant migré dans les liquides simulateurs de tous les essais de migration étudiés. Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 6.7 et 6.8. Ils montrent l'influence de la température, de la concentration des additifs et la nature du milieu simulateur sur le phénomène de migration. En effet :

- Dans l'éthanol pur et aqueux à 70°C, on note des coefficients de diffusion cent fois plus grand que ceux obtenus à 40°C, bien que la durée de contact soit longue (21 jours).
- Dans l'éthanol pur et l'hexane à 40°C, la présence du plastifiant dans les films FS₅⁵⁰ donne lieu à un coefficient de diffusion deux fois plus grand que celui des films FR₅.
 $[D_L = 2,80 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} ; D_L = 4,60 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}]_{(\text{éthanol})}$;
 $[D_L = 4,05 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s} ; D_L = 8,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}]_{(\text{hexane})}$.
- Le coefficient de diffusion du plastifiant évolue avec son pourcentage dans le film et dans le sens contraire de la teneur en eau du milieu simulateur.

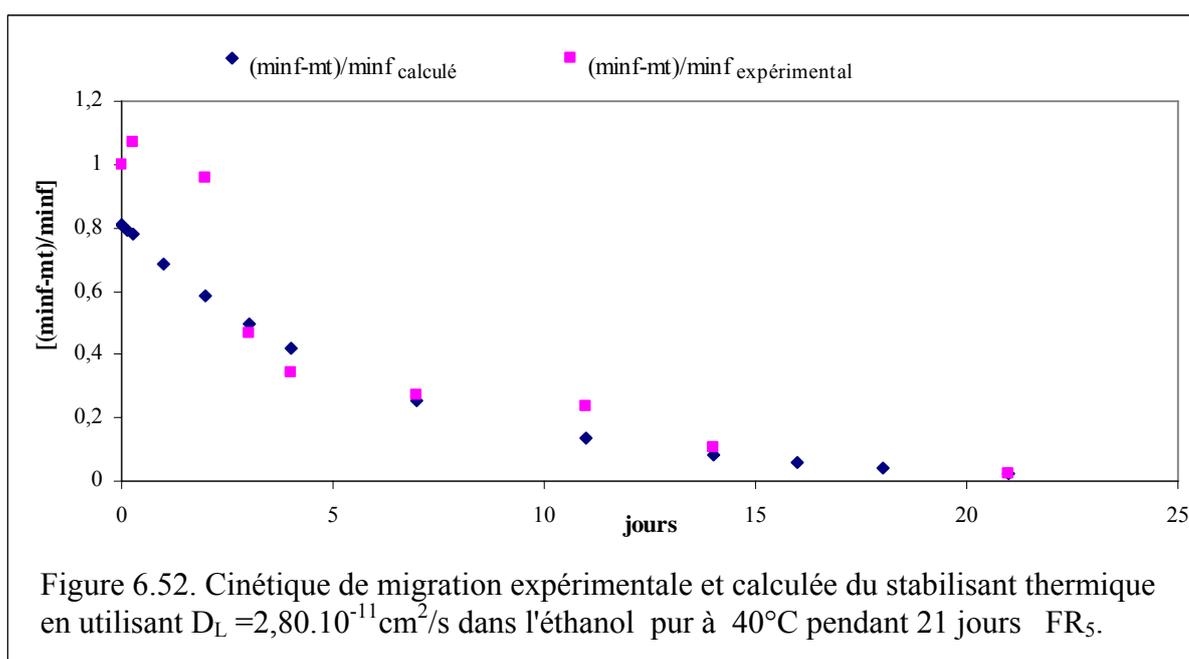
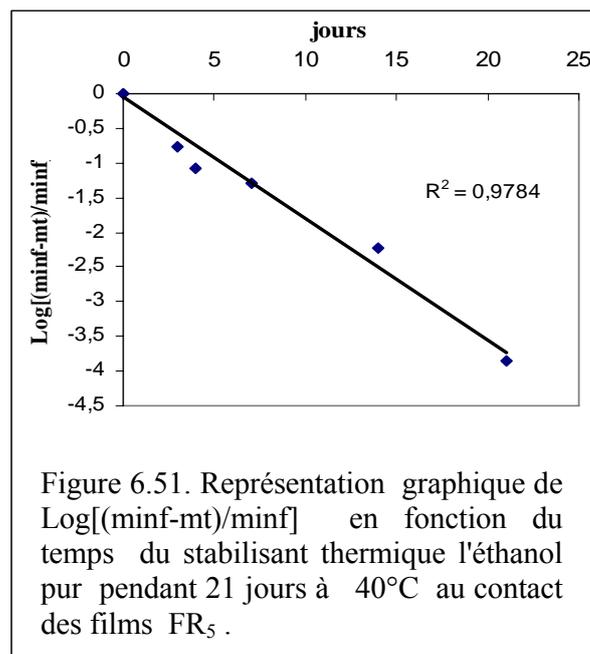
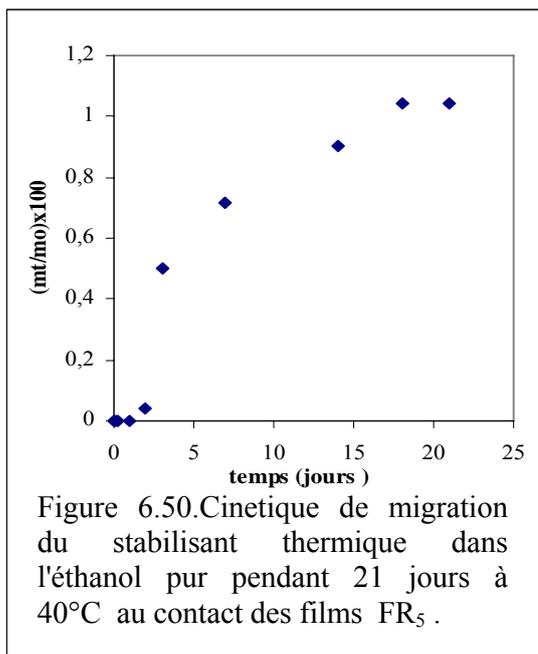
Tableau 6.7. Taux de migration et valeurs des coefficients de diffusion du stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) obtenus avec des essais à 70°C et 40°C dans les différents milieux liquides simulateurs d'aliments étudiés.

Milieux simulateurs	Formulations	% de migration (essais à 70°C)	% de migration (essais à 40°C)	$D_{70^{\circ}\text{C}} \cdot 10^9$ (cm ² /s)	$D_{40^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{11}$ (cm ² /s)
Ethanol 15%	FR ₅	0	NE	0	NE
	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	22,30	2,13	4,27	3,08
Ethanol 25%	FR ₅	NE	NE	NE	NE
	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	55,64	6,08	4,71	3,45
Ethanol 50%	FR ₅	NE	NE	NE	NE
	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	62,61	13,58	4,83	3,75
Ethanol	FR ₅	14,14	1,04	4,13	2,80
	FS ³⁰	76,20	NE	4,32	NE
	FS ⁴⁰	83,81	NE	5,94	NE
	FS ₅ ⁵⁰	97,47	28,08	6,25	4,60
Acide acétique à 3%	FR ₅	NE	NE	NE	NE
	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	0	0	0	0
Hexane	FR ₂	NE	8,87	NE	3,05
	FR ₃	NE	11,71	NE	3,20
	FR ₄	NE	16,00	NE	4,01
	FR ₅	NE	28,00	NE	4,05
	FS ₁ ⁵⁰	NE	34,20	NE	3,00
	FS ₂ ⁵⁰	NE	40,00	NE	3,40
	FS ₃ ⁵⁰	NE	53,63	NE	4,52
	FS ₄ ⁵⁰	NE	61,90	NE	5,18
	FS ₅ ⁵⁰	NE	64,83	NE	8,1

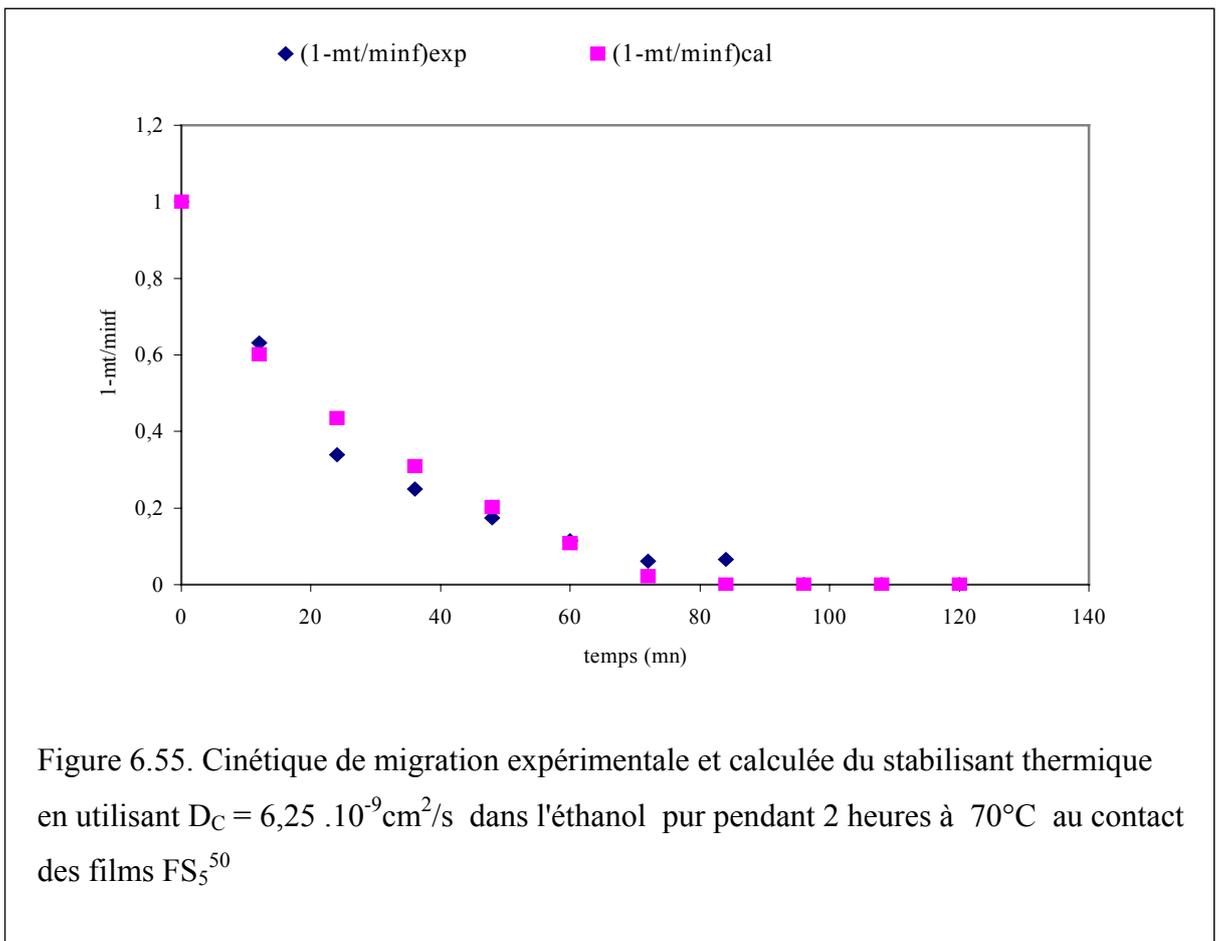
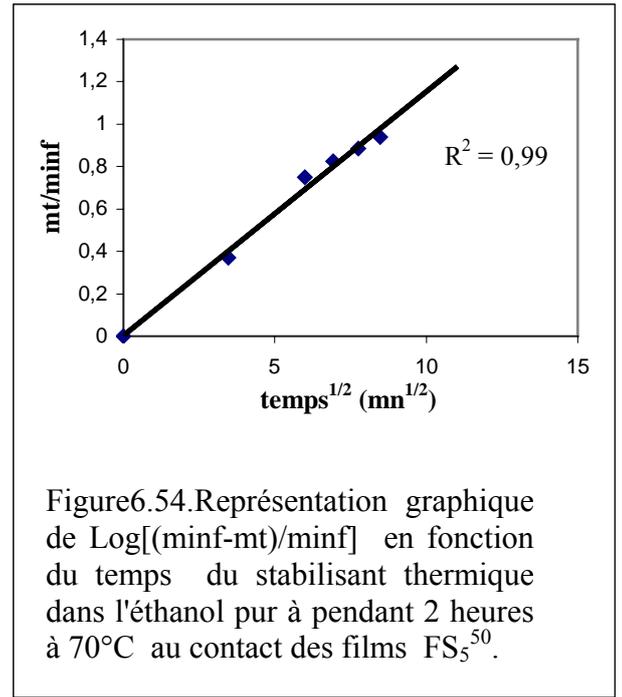
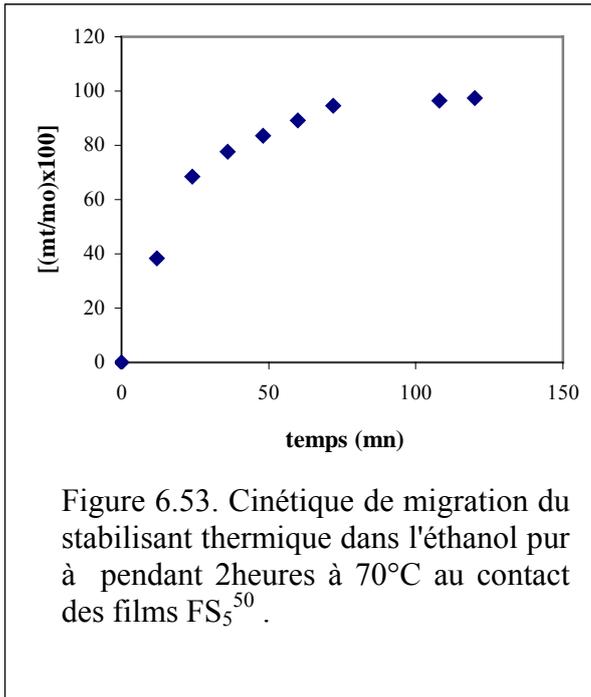
Tableau 6. 8. Taux de migration et valeurs des coefficients de diffusion du plastifiant (DBP) obtenus avec des essais à 70°C et 40°C dans les différents milieux liquides simulateurs d'aliments étudiés.

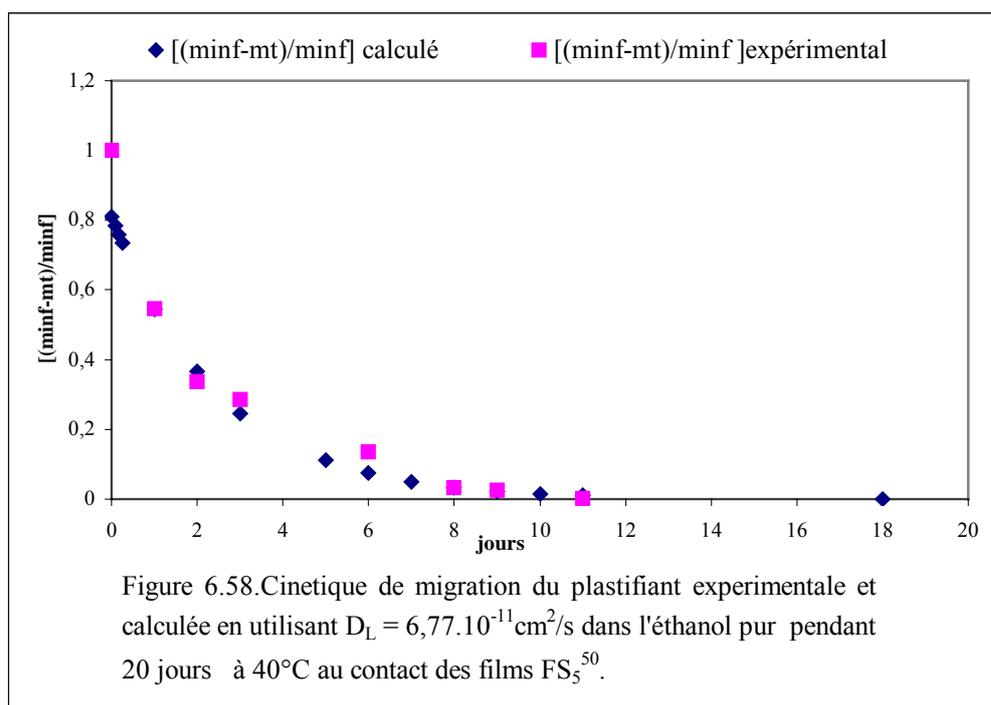
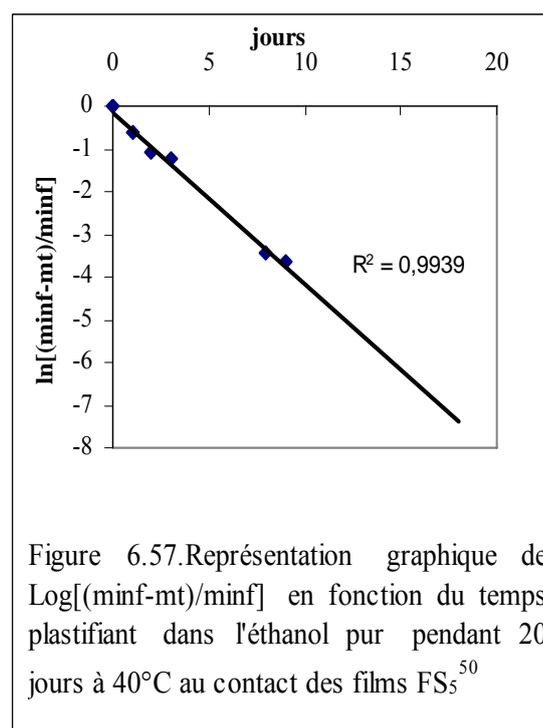
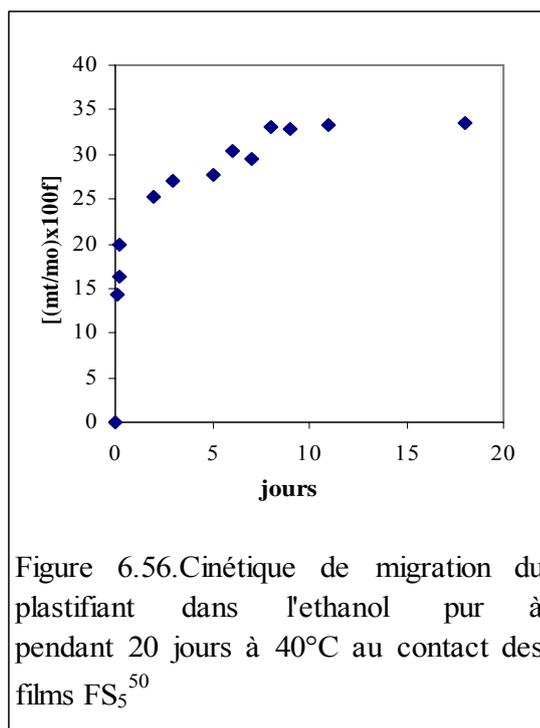
Milieux simulateurs	Formulations	% de migration (essais à 70°C)	% de migration (essais à 40°C)	$D_{70^{\circ}\text{C}} \cdot 10^9$ (cm ² /s)	$D_{40^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{11}$ (cm ² /s)
Ethanol 15%	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	30,35	15,62	3,93	3,11
Ethanol 25%	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	63,96	24,67	4,38	4,16
Ethanol 50%	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	74,71	29,97	4,45	4,31
Ethanol	FS ³⁰	82,74	NE	4,41	NE
	FS ⁴⁰	94,57	NE	4,57	NE
	FS ₅ ⁵⁰	99,47	33,42	4,71	6,77
Acide acétique à 3%	FS ³⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ⁴⁰	NE	NE	NE	NE
	FS ₅ ⁵⁰	0	2,90	0	2,4
Hexane	FS ₁ ⁵⁰	NE	36,00	NE	2,59
	FS ₂ ⁵⁰	NE	84,79	NE	3,18
	FS ₃ ⁵⁰	NE	40,00	NE	3,05
	FS ₄ ⁵⁰	NE	57,00	NE	3,26
	FS ₅ ⁵⁰	NE	77,48	NE	7,17

Par ailleurs, les coefficients de diffusion ainsi déterminés ont permis de comparer les taux de migration expérimentaux et théoriques calculés à partir des relations(6.1 et 6.2). A titre d'exemple, les figures 6.50 à 6.58 illustrent les représentations graphiques des taux de migration en fonction du temps.



La représentation graphique des taux de migration expérimentaux et théoriques (calculés) donnée par la figure 6.52 montre un écart relativement important des valeurs au début de la migration avec les films rigides au contact de l'éthanol pur. Par contre pour les essais réalisés à 40° et 70°C avec l'éthanol pur au contact des films souples FS₅⁵⁰, les taux de migration expérimentaux et théoriques semblent mieux converger. Comme le montre les figures 6.52 et 6.58, la présence du plastifiant impose la loi de la migration.





6.6. Conclusion:

L'étude du phénomène de migration effectuée sous les conditions adoptées nous a permis d'observer l'influence des paramètres physiques et chimiques qui agissent directement sur les taux de transfert et par suite sur les coefficients de diffusion.

Par ailleurs , les résultats obtenus nous ont permis de noter les avantages et les inconvénients de chaque technique analytique pour l'estimation et l'identification de la migration spécifique et globale.

CONCLUSION

L'étude expérimentale effectuée a porté en premier lieu sur la caractérisation des additifs utilisés par la spectroscopie IRTF, la colorimétrie et la CPG.

En second lieu, nous nous sommes intéressés à l'étude de la migration globale des deux additifs en tenant compte de la perte de masse des films au contact des liquides simulateurs sélectionnés. L'IRTF a été également adopté pour l'identification de la migration globale des additifs et pour mettre en évidence l'éventuelle migration du liquide simulateur vers le film plastique et plus particulièrement l'éthanol.

La présence de ce dernier dans les films a été marqué par la bande OH dans le spectre IRTF des films qui disparaît par évaporation en plaçant les films dans l'étuve à 40°C. Toutefois il faut signaler que le transfert du simulant dans le polymère perturbe la cinétique de migration qui n'obéirait plus à la seconde loi de Fick.

Quant à la migration spécifique des additifs, les techniques les mieux adoptées semblent être la colorimétrie pour le stabilisant thermique (organoétain) et la CPG pour le plastifiant.

En dernier lieu, nous avons étudié l'influence des paramètres physico-chimiques telles que la température, la concentration des additifs et la nature des milieux simulateurs qui pourraient agir sur les taux de migration spécifique des additifs. Ainsi nous avons obtenu :

- Les taux de migration évoluent avec la concentration de l'additif et la température et cela dans l'ensemble des milieux simulateurs sélectionnés.
- Dans l'éthanol pur et aqueux à 70°C, on note des coefficients de diffusion cent fois plus grand que ceux obtenus à 40°C, bien que la durée de contact soit longue (21 jours).
- Pour l'éthanol pur et l'hexane à 40°C, la présence du plastifiant dans les films FS₅⁵⁰ donne lieu à un coefficient de diffusion deux fois plus grand que celui des films FR₅.

$[D_L = 2,80 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}]; D_L = 4,60 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}]$ (éthanol);

$[D_L = 4,05 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}]; D_L = 8,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}]$ (hexane).

- . Le coefficient de diffusion du plastifiant évolue avec son pourcentage dans le film et dans le sens contraire de la teneur en eau du milieu simulateur.
- . Une meilleure convergence des taux de migration expérimentaux et théoriques des additifs est observée avec les films souples au contact des liquides simulateurs. La présence du plastifiant semble imposer la loi de la migration.

APPENDICE A
LISTES DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

UV	: UltraViolet
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse
IRTF	: Infrarouge à transformée de Fourier
CEE	: Communauté Economique Européenne
ISO	: International Standard Organisation
NF	: Norme Française
PVC	: Polychlorure de vinyle
Kt	: Kilos tonnes
Pt d'ébullition	: Point d'ébullition
Pt de congélation	: Point de congélation
P. 100	: Pour cent
FDA	: Food and Drug administration
DEHA	: Di-éthyl- hexyl- adipate
DEHP	: Di-éthyl- hexyl- phtalate
DOP	: Di-octyl-phtalate
DBP	: Di-butyl- phtalate
PS	: Polystyrène
Ethanol ou éthanol pur	: éthanol absolu
mn	: Minutes
h	: Heures
Abs	: Absorbance
C (g/l)	: Concentration en gramme par litre
NE	: Non étudié
Cal	: Calculée
Exp	: Expérimentale

APPENDICE B
OPTIMISATION DE LA QUANTITE DE DITHIZONE POUR L'ANALYSE PAR
COLORIMETRIE

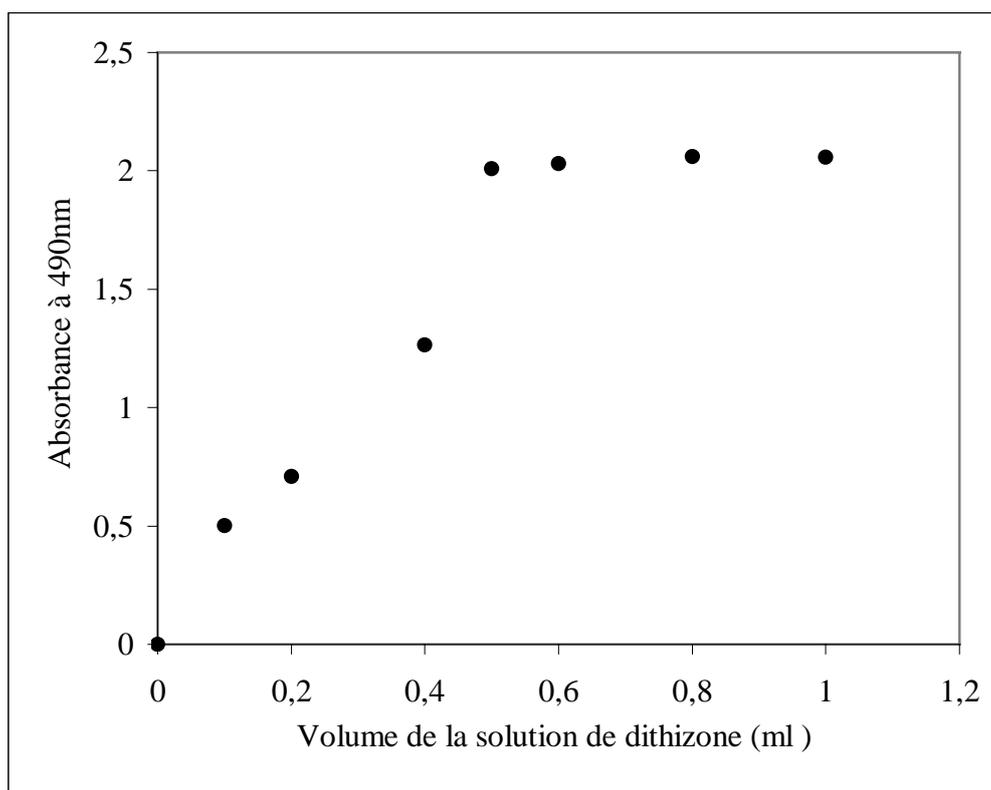


Figure B. 1. Optimisation de la quantité de dithizone à ajouter pour l'analyse des échantillons liquides par colorimétrie

APPENDICE C

COURBES D'ÉTALONNAGE DU STABILISANT THERMIQUES DANS LES SOLVANTS ORGANIQUES PAR COLORIMETRIE

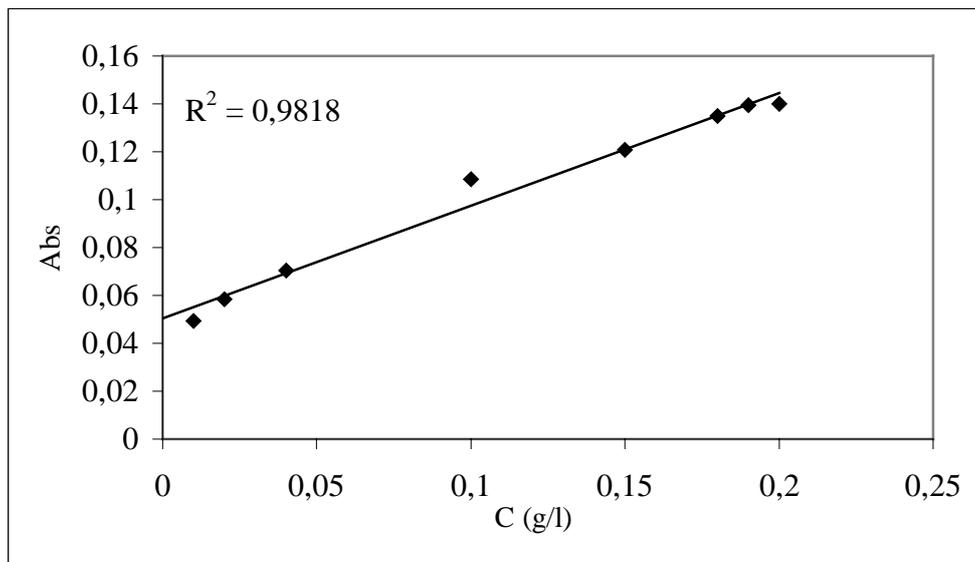


Figure C.1. Courbe d'étalonnage du stabilisant thermique dans l'éthanol par colorimétrie

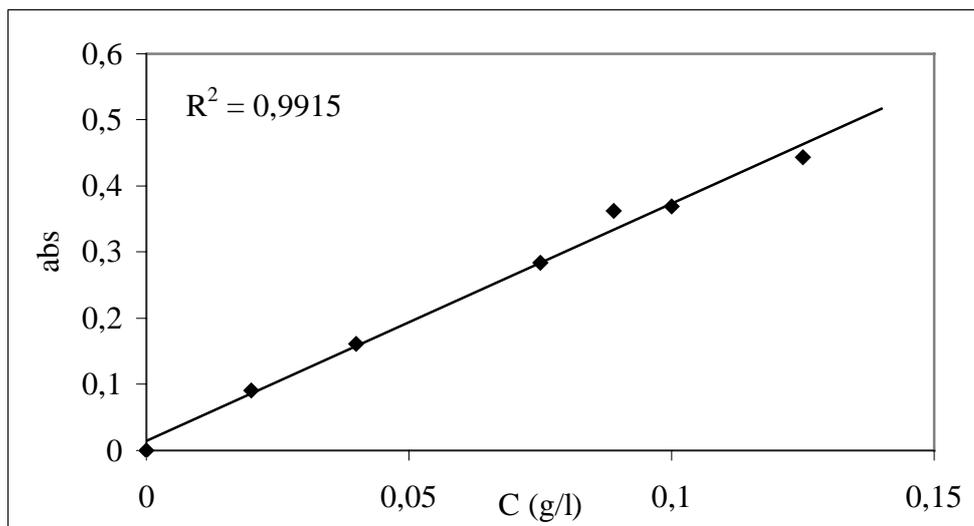


Figure C.2. Courbe d'étalonnage du stabilisant thermique dans l'hexane par colorimétrie

APPENDICE D
COURBES D'ETALONNAGE DU PLASTIFIANT DANS LES SOLVANTS
ORGANIQUES PAR CPG

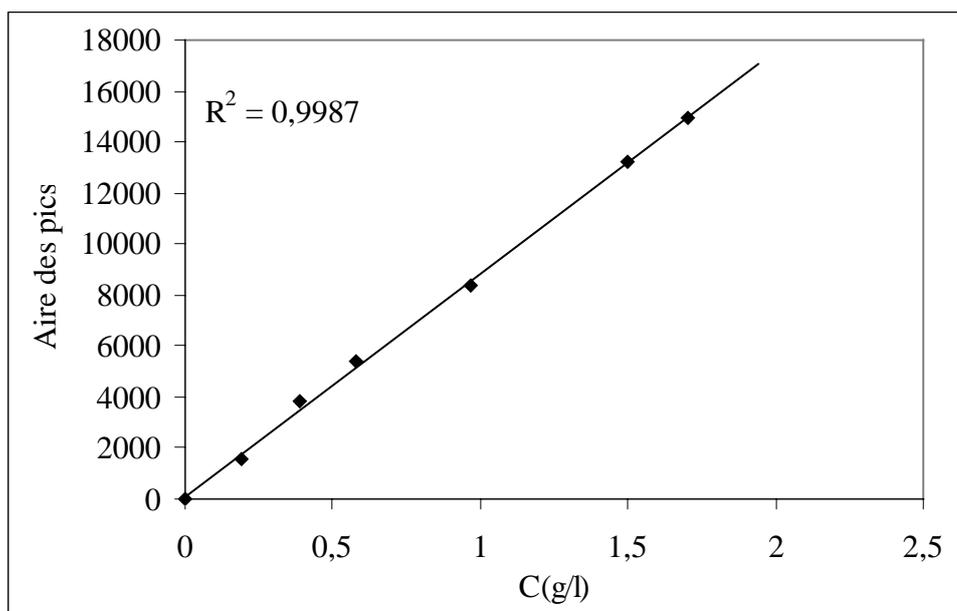


Figure D.1. Courbe d'étalonnage du plastifiant dans l'éthanol par CPG

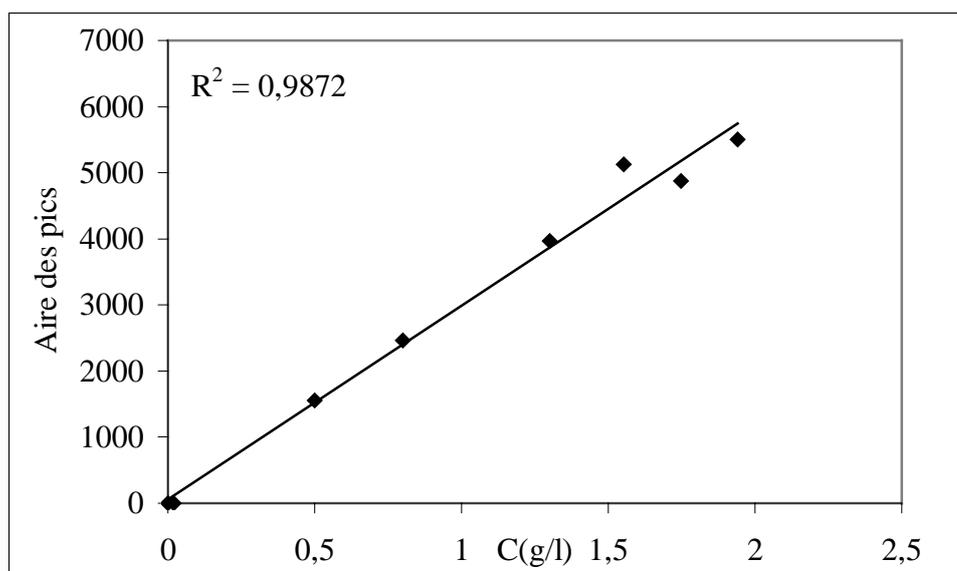


Figure D.2. Courbe d'étalonnage du plastifiant dans l'hexane par CPG

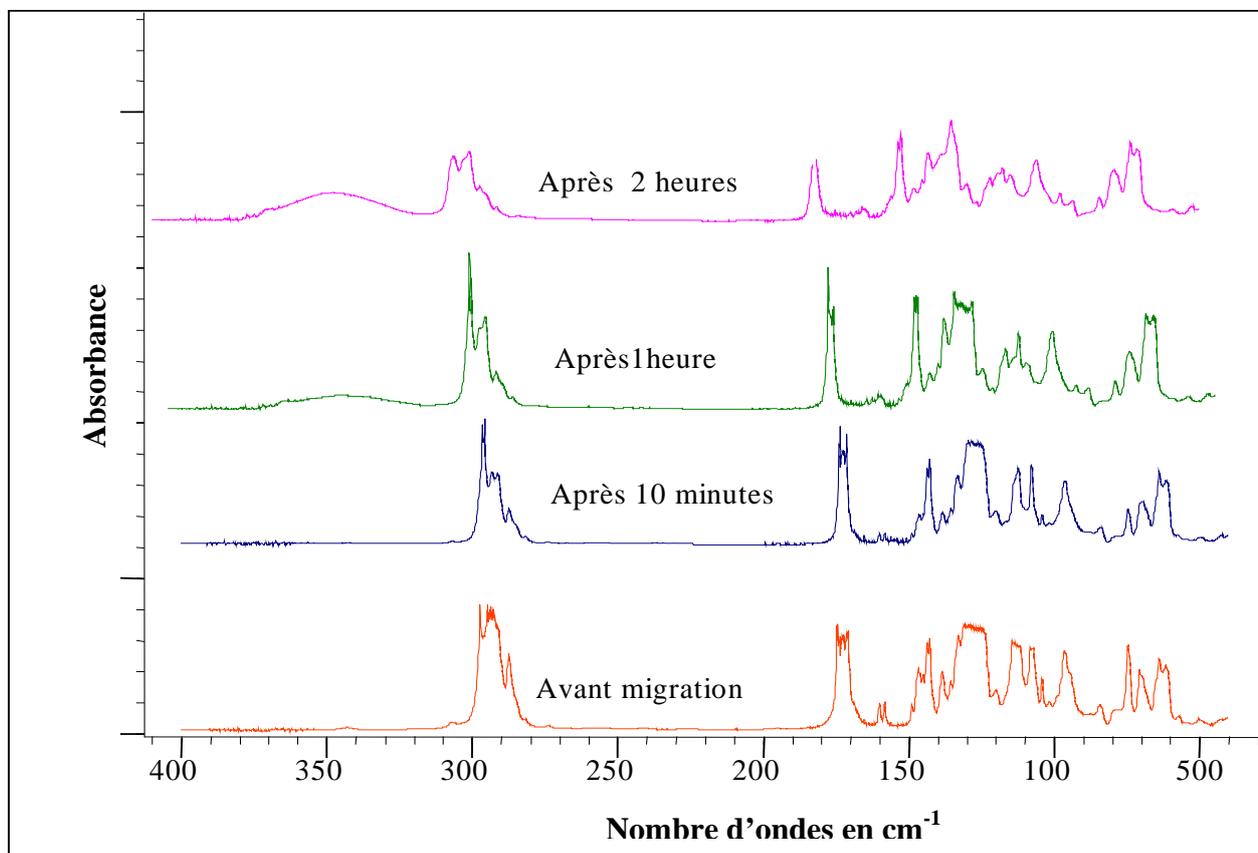


Figure E.1. Spectres IRTF des films souple FS₅₀ au contact de l'éthanol aqueux à 50% pendant 2 heures à 70°C.

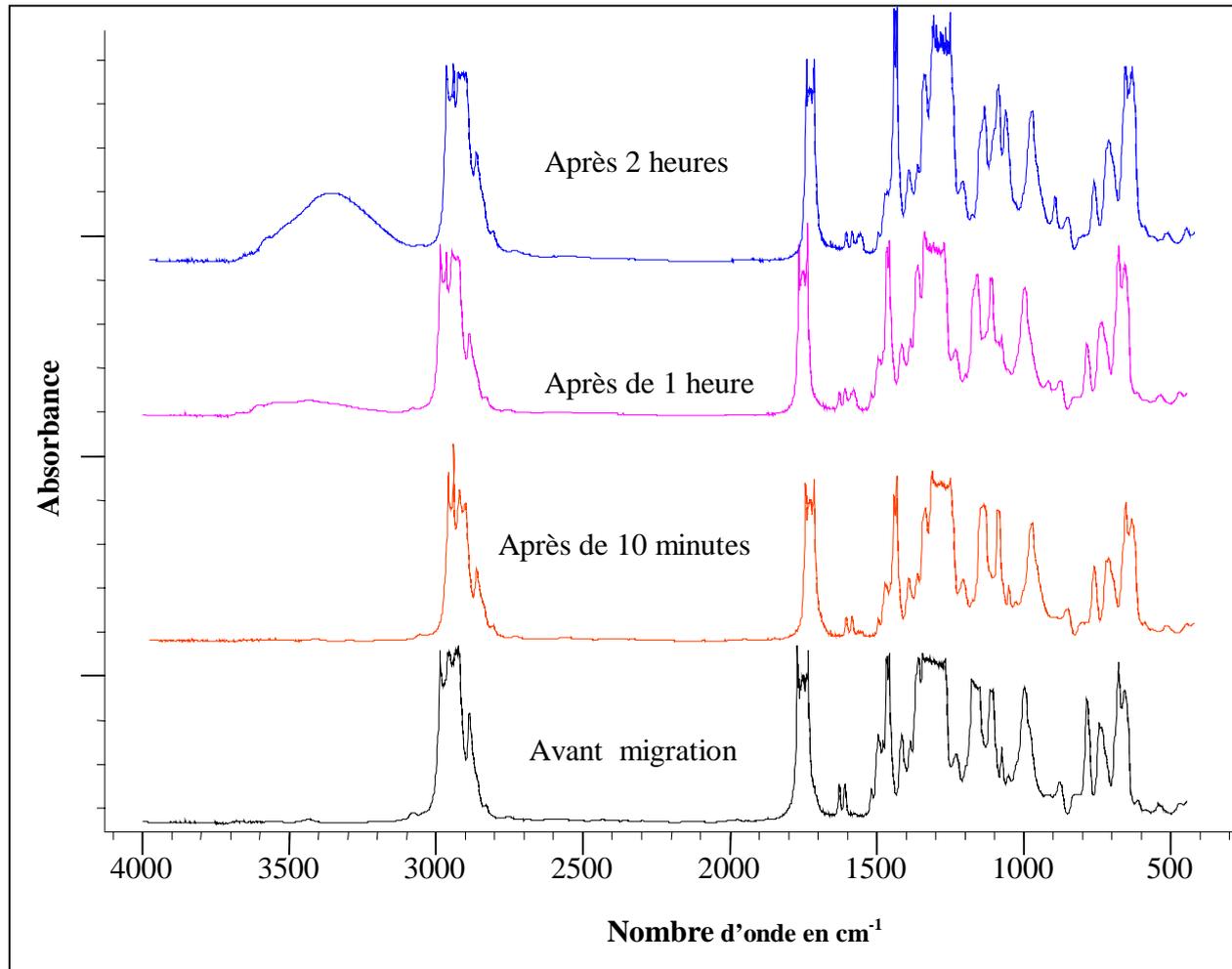


Figure E.2. Spectres IRTF d'un film souple FS₅₀ pour un essai de migration dans l'éthanol pur pendant 2heures à 70°C

APPENDICE F
CHROMATOGRAMMES DES DEUX SOLVANTS ORGANIQUES
AU CONTACT DES FILMS FS₅⁵⁰ APRES 20 JOURS A 40°C



Figure F.1. Chromatogramme de l'éthanol pur au contact des films FS₅⁵⁰ après 20 jours à 40°C



Figure F.2. Chromatogramme de l'hexane au contact des films FS₅⁵⁰ après 20 jours à 40°C

REFERENCES

1. Bureau, G., "La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires", *Ind. Alim. Agr*, n° 4, (Avril 1996), 185-188.
2. Hottchkiss, J. H., "An overview of food and packaging interaction", *Food Packaging Interaction*, ACS symposium series, ACS Books Advisory Board, (1988), 1-10.
3. Feigenbaum, A., "Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives", "L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation", édition Technique & Documentation- Lavoisier, Paris, (1998).
4. Ducruet, V., Riquet, A.M., Feigenbaum, A., "Les liquides simulants le contact d'aliments gras avec les emballages alimentaires : interaction du PVC rigide avec les esters d'acides gras", *Revue Française des corps gras*, n° 11-12, (Novembre-Décembre 1992), 317-324.
5. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA), Guidance for Industry, "Preparation of Premarket Notifications for Food Contact Substances: Chemistry Recommendations", (September 1999).
6. Stoffers, H.N., "Certified reference materials for food packaging specific migration tests: development, validation and modelling", thèse d'état, Van Wageningen Universiteit, (18 January 2005).
7. FOOD STANDARDS AGENCY (FSA), "Working Party On Chemical Contaminants From Food Contact Materials And Articles", *Annual Review Of Current Research*, (Projects 2002).
8. Crawford, R.J., "Plastics engineering", Pergamon Press, 2^{ème} édition, Belfast UK, (1987).
9. Bost, J., "Matières plastiques", tome1, "Chimie- Applications", édition Technique & Documentation- Lavoisier (1985).
10. Chesné, L., "Symboles normalisés des plastiques", *Technique de L'ingénieur*, (Octobre 2002), AM 3012.

11. Mercier, J.P., Marrechal, E., "Chimie des polymères", édition Polytechniques & Universitaires, Romandes (1996).
12. Reyne, M., "Aspect technico-économique des matières plastiques", Technique de L'ingénieur, (Juillet 1998), AM 3020.
13. Bourgeois, R., Chouvel, H., Kessler, J., "Génie des matériaux", édition Castelle, Paris, (2001).
14. Laoufi, N., "Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales", thèse de magister, USTHB, (1998).
15. Yahoo Encyclopédie, "Les Matières plastiques", Hachette Multimédia (2001).
16. Verdu, J., "Vieillessement physique des plastiques", Technique de L'ingénieur (Août 1990), AM 3150.
17. Reyne, M., "Les Plastiques dans l'emballage", édition Hermès, Paris (1991).
18. Association Canadienne de L'industrie des Plastiques, "les emballages et environnement", Edition spéciale Nouvelles et Idées, (Juillet 2000).
19. Feigenbaum, A., Vergnaud, J.M., "Emballage plastique recyclage et sécurité Alimentaire", Ind. Alim. Agr, n°4, (Avril 1996), 195 -197.
20. Riquet, A.M., "Emballage alimentaire et sécurité du consommateur",
[http// www. ecrin. Asso.fr](http://www.ecrin.Asso.fr)
21. Agassant, J. F., "Consommation des matières plastiques", Technique de L'ingénieur, (Avril 2003), A 3000.
22. Biston, J-H., "Les matériaux au service de l'emballage", www.proplast.org/
23. Gerrardi, F., "Les emballages rigides en matières plastiques pour les denrées alimentaires", "L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation", édition Technique & Documentation- Lavoisier, (Paris 1998).
24. Les films plastiques, Institut des Plastiques et de L'environnement du Canada, (2002), [www. Plastics.ca / epic](http://www.Plastics.ca/epic).

25. Lefaux, R., "Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire", édition de la Compagnie Française, Paris, (1972).
26. Chambre Syndicale des Emballages en Matière Plastique csemp, Les films plastiques , A Chaque emballage son matériau, [http: www. Film plastique. org /](http://www.Filmplastique.org/)
27. Rudolph, D., Seymour, B., "Plasticizers", "Additives for plastics", V. 1, édition Academic Press, New York, (1978).
28. Fontanelle, M., Gnanou, Y., "Chimie et physico chimie des polymères", édition Dunod, Paris, (2002).
29. Trotignon, J.P., Verdu, J., "Matières plastiques", édition Nathan, Paris, (1996).
30. Dessarthe, A., "Plastique composites et élastomères dans les technologies médicales", édition CETIM, Nantes, (1997).
31. Labrosse, M., "Plastiques et composites", Technique de L'ingénieur, (Mai 1996), A3230.
32. Weinberg, E-L., Seymour, B., " Heat Stabilizers", "Additives for plastics", V.1, édition Academic Press, New York, (1978).
33. Girois, S., "Stabilisation du PVC", Technique de L'ingénieur, (Janvier 2004), A 3232.
34. Perrin, R., Scharff J.P., "Chimie industrielle 1", édition Masson, Barcelone, (1995).
35. Verrier, P., "Plastifiant", Technique de L'ingénieur, (Février 1992), A 3231.
36. Carrega, M., "Les polymères de la molécule à l'objet", EDP Sciences, France, (1999).
37. Carette, L., "Adjuvants des plastiques, Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs ", Technique de L'ingénieur, (Août 1993), A 3236.
38. Defasse, R., "Adjuvants des plastiques. Colorants et pigments", Technique de L'ingénieur, (Février 1991), A 3233.
39. Lauwerys, R., "Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles", édition Masson, Paris, (1982).

40. Wolff, J., "Manuel des corps gras", Tome 2, édition Technique & Documentation Lavoisier, Paris, (1992).
41. Linssen, J. P.H., Roozen, J.P., "Interaction entre la flaveur des aliments et l'emballage", Article présenté au Symposium de l'IFTEC, Food Packaging Interactions and Disposability, La Haye, (15-18 Novembre 1992).
42. Lox, F., Pascat, B., "Qualité des emballages: Migration", "L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation", édition Technique & Documentation Lavoisier, Paris, (1998).
43. Oriol, C., "Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle", thèse de doctorat, université Claude Bernard-Lyon1,(1997).
44. Nortz, J., Monomères de synthèse et adjuvants, "Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires", V. 4, édition Technique & Documentation, Paris, (1981).
45. Feigenbaum, A., "Evaluating Substances Used in Food Contact Plastic Materials, Importance of the Chemical Information", Packaging Technology and Science, V. 7,(Mars 1994), 131-138.
46. Rossi, L., Motisi, B., "Législation communautaire et spécificité Française", "L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation", édition Technique & Documentation Lavoisier, Paris, (1998).
47. Lhuguenot, J.C., " La sécurité des emballages destinés aux produits alimentaires ", Ind. Alim. Agr, n°4, (Avril 1996), 189-190.
48. Baner, A., Bieber, W., "Alternative fatty food simulants for migration testing of polymeric food contact materials", Food Additives and Contaminants, V.9, n°2, (1992), 137-148.
49. Till D. E., "Plasticizer migration from polyvinyl chloride film to solvents and foods", Fd. Chem. Toxic, V.4, (1982), 95-104.
50. Peterson, J.H., Togsakov, P., "Evaluation of retail fresh meat packagings covered with stretch films of plasticized PVC and non-PVC alternatives", Packaging Technology and science, V.17, (2004), 53-66.
51. Galotto M.J., Guarda A., "Suitability of alternative fatty food simulants to study the effect of thermal and microwave heating on overall migration of plastic packaging", Packaging Technology and science, V.17, (2004), 219-223.

52. Zeddami, C., "Etude de la migration spécifique des constituants des emballages plastiques à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments", thèse de magister, école nationale polytechnique d'Alger, (2001).
53. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA), "Guidance for Industry, Preparation of food contact notifications and food additive petitions for food contact substances: Chemistry recommendations", Final guidance, (April 2002).
54. Papaspyrides, C.D., Tingas, S.G., "Effect of thermal annealing on plasticizer migration in poly(vinyl chloride)/ Dioctyl phthalate system", Journal of Applied Polymer Science, V.9,(2001), 1780-1786.
55. Panagiotis, E.K., Demertzis, G., "Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from food-grade films into ground-meat products", Food Chemistry, V. 45, (1992), 163-168.
56. Oi-Wah Lau., Siu-Kay Wong., "Determination of plasticizers in food by gas chromatography-mass spectrometry with ion-trap mass detection", Journal of Chromatography A, V.37,(1996), 338-342.
57. Gilbert, J., Castle, L., "Migration from plastics into foodstuffs under realistic conditions of use", Food Additives and Contaminants, V.5, (1988), 513-523.
58. Dedov, A.V., Nazarov, V.G., "Plasticizer migration from poly (vinyl chloride) ", Polymer Science. Ser B, V.43, (2001), 9-10.
59. Goulas, A.E., "Migration of di-(ethylhexylexyl)Adipate plasticizer from food-grade polyvinyl chloride film into hard and soft cheeses", Journal Daily Science, V.43, (2000), 1712-1718.
60. Kim, J.H., "DEHP migration behavior from excessively plasticized PVC sheets", Bull, Korean. Chem. Soc, V.24,n°3, (2003), 345-349.
61. Kampouris, E.M., "The migration of plasticizers from poly (vinyl chloride) into edible oils", Polymer Engineering and Science, V.16, n° 1, (1976), 59-64.
62. Marcilla, A., "Study of the migration of PVC plasticizers", J. Anal. Pyrolysis, V. 71, (2004), 457-463.
63. Castle, L., "Migration from plasticized film into foods", Food Additives and Contaminants, V.5, n° 3, (1988), 277-282.

64. Oi-Wah Lau., Siu-Kay Wong., "The migration of plasticizers from cling film into food during microwave heating- effect of fat content and contact time", Pack. Tech. Sci, V.9, (1996) , 19-27 .
65. Slattery, J.C., "Advanced transport phenomena", Cambridge University Press, USA,(1999).
66. Thomson, W.J., "Introduction to transport phenomena", Ed prentice Hall, USA, (2000).
67. LeFrancois, B., "Chimie industrielle", édition Technique& Documentation, Paris, (1995).
68. Turq, P., Simonin, J.P., "Mesure des coefficients de diffusion", Technique de L'ingénieur, (1990), P 1515.
69. Béranger, G., "Diffusion dans les métaux", Technique de L'ingénieur, (1990), M 55.
70. Bimbernet, J., "Genie des procédés alimentaires", édition Dunod, Paris, (2002).
71. Benghalem, A., Bouzon J., "Etude de la imite d'application des lois de Fick", 4^{ème} journée Maghrébine sur la mécanique, (25-26 Octobre 1998).
72. Vergnaud, J.M., "Liquid transport processes in polymeric materials, Modelling and industrial applications", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1991).
73. Figge, K., "Migration of component from plastics-packaging material into packed goods- test methods and diffusion model", (résumé d'une communication du séminaire) PIRA-SEMINAR S, (13-21 Novembre 1978).
74. Baner, A., Brandsch, J., "The application of predictive migration model for evaluating the compliance of plastic materials with European food regulation", Food Additives and Contaminants, V.13, n° 5, (1995), 587-601.
75. Messadi, D., Taverdet, J.L., "Plasticizer migration from plasticized poly (vinyl chloride)in to liquids. Effect of several parameters on the transfer", Ind. Eng. Chem. Prod. Dev, V.22, (1983), 142-146.
76. Taverdet, J.L., Vergnaud, J.M., "Preparation of plasticized PVC samples with very low matter transfers", Eur. Polym. J, V.22, n° 12, (1986), 959-962.

77. Piringer, O., "Migration from food packaging containing a functional barrier: Mathematical and experimental evaluation", J. Agric. Food Chem. V.46,(1998), 1532- 1538.
78. Khatir, Y., Taverdet, J.L., "Theoretical study of preparation of plasticized PVC samples exhibiting low matter transfers", Journal of Polymer Engineering, V.8, (1988), 111-129.
79. Vom Bruck, C.G., Rudolph, F.B., "Application of the diffusion theory to migration of plastics components into packed goods: Survey of recent migration studies", Fil. Cosmet. Toxicol, V.17, (1978), , 153-157.
80. Helmroth, E., Rijk, R., "Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes", Food Science &Technology, V.13, (2002), 102-109.
81. Brandsch, J., Mercea, P., "Migration modelling as a tool for quality assurance of food packaging" , Food Additives and Contaminants, V.19, (2002), 29-41.
82. Alexeev, V., "Analyse qualitative ", édition MIR, Moscou,(1980).
83. Charlot, G., "Dosages absorptiométriques des éléments minéraux", édition Masson, Paris, (1978).
84. Socrates, G., "Infrared characteristic group frequencies", Wiley publication, New York, (1980).
85. Ouahmed, S., "Etude de l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de la migration spécifique", mémoire de magister, Ecole Militaire Polytechnique, (2001).

