

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER

En Génie des procédés
Spécialité : Génie des polymères

Présentées par :

-HAMAI DI SADIA

-BEN ABDERRAHMANE FELLA

**Etude de l'effet de la matrice polymérique sur la migration des additifs
des matières plastiques**

Encadreur : Dr. AIT MESBAH Z.

2021/2022





بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



Dédicace

Avant toute dédicace, je tiens à remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

A celui qui a sacrifié toute sa jeunesse pour nous, qui m'a toujours encouragé, qui m'a soutenu durant toute la longue durée de mes études.

Pour tout cela je dédie ce modeste mémoire à mon très cher **père** à qui je suis reconnaissante

A ma très chère et tendre **mère** qui a veillée jour et nuit sur mon éducation et qui est présente à chaque instant pour moi. À qui je dis aujourd'hui merci mère.

A ma chère sœur **Wissam** et mes deux frères **Zineddine** et **Abderrahim**.

Et bien sûr à **ma binôme Fella**, avec qui j'ai eu des moments difficiles et tristes et parfois faciles et drôles, mais nous avons déifié tous ces obstacles et atteint notre objectif Hamdoullah.

Et à tous ceux qui me sont chers, toute ma famille et mes amis.



SADIA

Dédicace

c'est avec plaisir que je dédie ce modeste travail :

A la personne la plus précieuse de ma vie « Ma Mère » ,

a celui qui m'a fait de moi une femme « mon père »

A toi mon « Grand père » , ceci est ma profonde gratitude pour ton éternel
amour.

A mes chères frères

A mon très cher « Mari » pour son aide et ses encouragements

A tout les membres de ma famille.

Je ne pourrais finir sans remercier mon binôme « Saadia » , merci pour ton
implication et ta ponctualité et surtout pour nos discussions passionnés
pour faire avancé ce travail qui nous a réunis .

Je dédie ce travail a tous ceux qui ont participé a ma réussite



FELLA

Remerciement

Nous tenons à remercier tout d'abord ALLAH le tout puissant qui nous a donné la force et la volonté d'accomplir ce travail.

Nous tenons avant tout à exprimer nos profondes reconnaissances à Madame Z.AitMesbah, qui a assuré la direction de ce mémoire, malgré ses nombreuses responsabilités. Nous voulons lui témoigner notre profonde gratitude pour sa disponibilité, sa patience, son écoute, sa rigueur scientifique et ses conseils judicieux qui nous ont permis de mener à bien ce travail de recherche.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté de consacrer un peu de leur temps à examiner ce travail

Nos remerciement vont également à tous les enseignants de la faculté des sciences en général et à ceux du département de génie des procédés
Nous remercions monsieur Fettaka Mohamed pour sa disponibilité, son aide et ses conseils. Pour nous, ce fut un grand plaisir d'avoir travaillé ensemble.

Nous remercions aussi madame Kiradi ingénieure de laboratoire d'analyse.

Nous remercions infiniment nos parents pour leurs soutiens indéfectibles, toute nos familles nous vous somme très reconnaissant pour tous ce que vous avez fait pour nous, merci encore une fois de plus.

Nous remercions tous nos amis, pour les échanges et les conversations, qui ont rendu ces années très agréables.

Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire de master recherche.

MERCI.



ملخص

الهدف من هذه الدراسة يتعلق بتأثير بنية البوليمرات البلاستيكية على ظاهرة هجرة المواد المضافة في المواد الغذائية. يمكن أن تكون مشاكل الهجرة هذه مصدرًا للتلوث يمكن أن يكون له عواقب على صحة الإنسان. اختبرنا تركيبات مختلفة تعتمد على PS و PVC المحتوية على Irganox1010 و DEHP بتركيزات مختلفة والتي تم ملامستها للإيثانول وتخزينها عند 70 درجة مئوية لمدة ساعتين (ظروف ثبات متسارعة). لتقييم معدلات الترحيل، تم استخدام طرق تحليلية مختلفة وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الهجرة كانت أكبر في حالة PS وهذا مرتبط بهيكلها غير المتبلور حيث تكون سلاسل البوليمر أكثر أو أقل اضطرابًا. التشكل البلوري الضعيف الذي يمكن أن يكون حاجزًا أمام ظاهرة الهجرة.

Résumé

L'objectif de cette étude porte sur l'influence de la structure des polymères plastiques sur les phénomènes de migration des additifs dans les denrées alimentaire. Ces problèmes de migration peuvent être source de contaminations pouvant engendrer des conséquences sur la santé humaine.

Nous avons testé différentes formulations à base de PS et PVC contenant de l'Irganox1010 et du DEHP à différentes concentrations qui ont été mises en contact avec de l'éthanol et conservées à 70°C pendant 2h (conditions de stabilité accélérée).

Pour évaluer les taux de migration, différentes méthodes d'analyse ont été utilisées et les résultats obtenus ont démontré que la migration était plus importante dans le cas du PS et ceci est lié à sa structure amorphe dans laquelle les chaînes polymériques sont plus ou moins désordonnées comparativement au PVC a une morphologie faiblement cristalline pouvant être une barrière aux phénomènes de migration.

Abstract

The aim of this study is to examine the influence of the structure of plastic polymers on the migration of additives into food. These migration problems can be a source of contamination that can have consequences for human health. We tested various PS and PVC formulations containing Irganox1010 and DEHP at different concentrations that were brought into contact with ethanol and stored at 70°C for 2 hours (accelerated stability conditions). To assess migration rates, different methods of analysis were used and the results obtained showed that migration was more important in the case of the PS and this is related to its amorphous structure in which the polymeric chains are more or less disordered compared to the PVC has a low crystalline morphology that can be a barrier to migration phenomena.

Mots clés :

PVC, PS, DEHP, IRGANOX1010, MIGRATION

Liste des abréviations :

A : absorbance

AFSSA : Agence française de sécurité sanitaire

BPF : Bonne Pratique de Fabrication

C : Concentration molaire.

C° : Degré Celsius

CEE : communauté économique européenne

CCM : chromatographie couche mince

CSAH : Comité scientifique de l'alimentation humaine

D : coefficient de diffusion

DEHP : di-2-éthylhexylphtalate

FDA : Food and Drugs administration

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier

HPLC : Chromatographie liquide à haute performance

IR : Infrarouge

IRG : irganox1010

PEBD : polyéthylène basse densité

PEHD : polyéthylène haute densité

PET : polyéthylène tetraphtalate

PP : polypropylène

PS : polystyrène

PVC : polychlorure de vinyle

USA: united States of America

UV: ultraviolet

ϵ : Le coefficient d'absorption molaire

λ : longueur d'onde

Liste des figures :

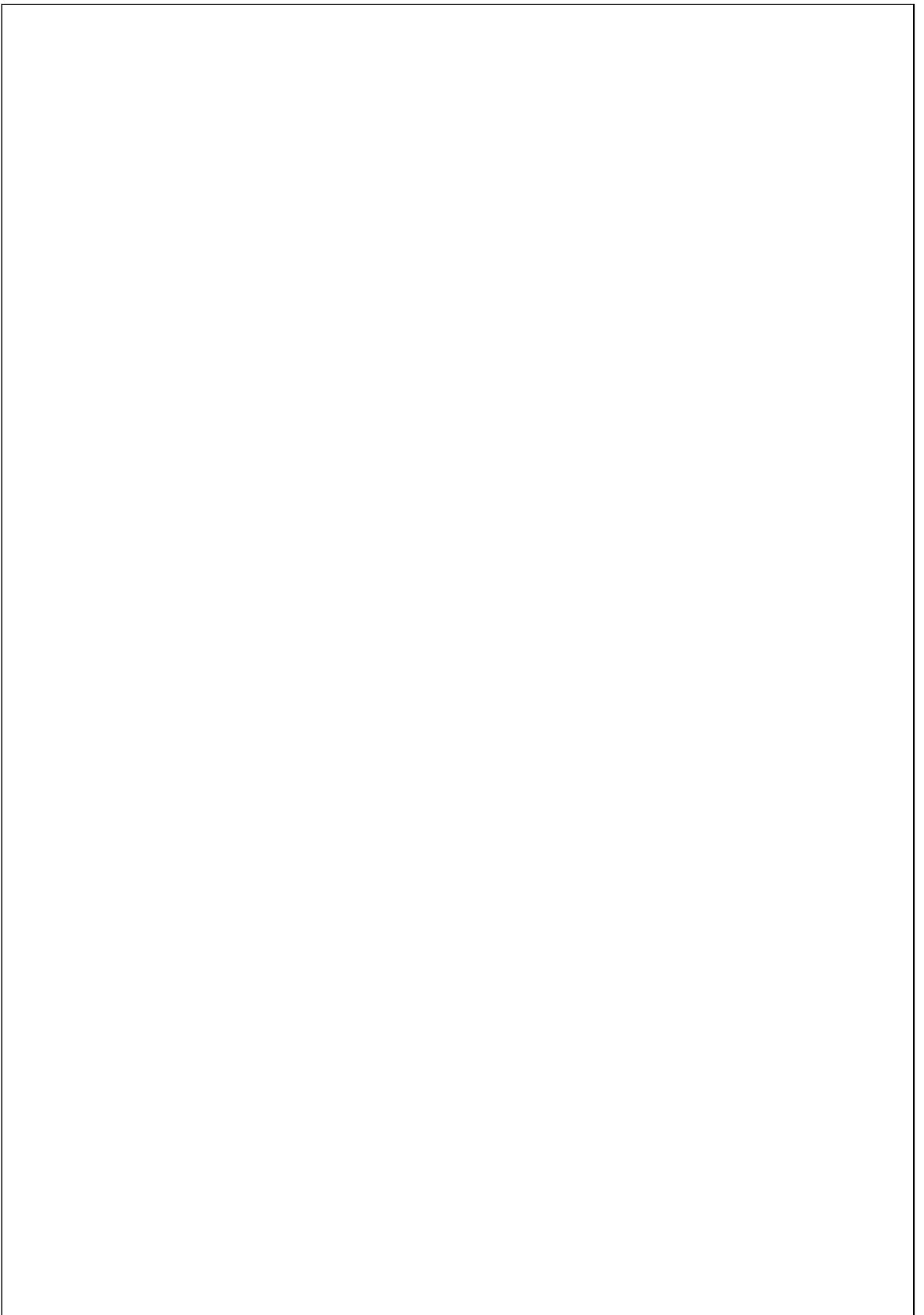
Figure 1: Les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique (d'après CSEMP, 1996)	5
Figure 2 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tomalia.	8
Figure 3 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin.	11
Figure 4 : Plastification du PVC.....	12
Figure 5 : formule chimique du PS.....	16
Figure 6 : réaction de polymérisation de PVC.....	20
Figure 7 : Les différents phénomènes d'interactions entre un packaging primaire et une formulation.....	26
Figure 8 : Les facteurs influant sur la migration	28
Figure 9 : Spectre FTIR du PS.....	40
Figure 10 : Spectre de référence du PS	41
Figure 11 : Spectre FTIR du PVC	41
Figure 12 : Spectre FTIR du PVC référence	42
Figure 13 : Spectres UV de l'Irganox1010 et du DEHP	43
Figure 14 : Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par CCM.....	43
Figure 15 : Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par HPLC.....	44
Figure 16 : Spectres du PVC (blanc) et de PVC (1% Irganox1010).....	46
Figure 17 : Spectres du PVC (blanc) et de PVC (1% DEHP)	46
Figure 18 : Vibration correspondant à la fonction carbonyle dans les deux additifs	47
Figure 19 : Analyse des films en PVC et PS par FTIR avant et après étude de migration.....	47
Figure 20 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox1010 dans l'éthanol par UV	50
Figure 21 : Courbe d'étalonnage du DEHP dans l'éthanol par UV	50
Figure 22 : Analyse par UV, du DEHP qui a migré du PS et du PVC dans l'éthanol.	52
Figure 23 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox1010 dans l'éthanol par HPLC.	53
Figure 24 : Courbe d'étalonnage du DEHP dans l'éthanol par HPLC.....	54
Figure 25 : Analyse par HPLC, du DEHP qui a migré du PS et du PVC dans l'éthanol.	55

Liste des tableaux :

Tableau 1 : quelques matières plastique utilisées dans l'emballage	6
Tableau 2 : Identification du DEHP.....	13
Tableau 3 : Propriétés de l'irganox1010.....	15
Tableau 4: propriétés de polystyrène.....	19
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du PVC.....	23
Tableau 6 : matières premières et réactifs	31
Tableau 7 : Réactifs utilisés	32
Tableau 8 : Bandes de vibration caractéristiques du PS.....	41
Tableau 9 : Bandes de vibration caractéristiques du PVC [.....	42
Tableau 10: Rapport frontal des additifs Irganox1010 et DEHP	44
Tableau 11 : Taux de migration moyens (%) de l'Irganox1010 et du DEHP par gravimétrie	48
Tableau 12: Etude de la linéarité de la méthode UV pour l'analyse de l'Irganox1010 ..	50
Tableau 13 : Etude de la linéarité de la méthode UV pour l'analyse du DEHP.....	50
Tableau 14 : Taux de migration (%) de l'Irganox1010 et du DEHP par UV.....	51
Tableau 15 : Etude de la linéarité de la méthode HPLC pour l'analyse de l'Irganox1010	53
Tableau 16 : Etude de la linéarité de la méthode HPLC pour l'analyse du DEHP.....	53
Tableau 17 : Taux de migration (%) de l'Irganox1010 et du DEHP par HPLC.....	54
Tableau 18 : Taux(%) de migration de l'Irganox1010 à partir du PS et du PVC par gravimétrie	64
Tableau 19 : Taux (%) de migration du DEHP à partir du PS et du PVC par gravimétrie	64
Tableau 20 : Taux (%) de migration du DEHP à partir du PS et du PVC par UV.	65
Tableau 21 : Résultats de la migration de l'Irganox1010 par HPLC.	66
Tableau 22 : Résultats de la migration du DEHP par HPLC.....	67
Tableau 23 : Comparaison des caractéristiques entre le PVC et le PS	68

Sommaire :

Introduction	1
Chapitre1 : partie bibliographique	2
1-L'emballage	3
2-Généralités sur les polymères	7
3. Les additifs pour les matières plastiques	11
4. Le polystyrène (PS)	16
5- LE Poly (chlorure de vinyle) PVC	20
Chapitre 2 : Phénomène de migration	24
1 Introduction	25
3. Aspects théoriques des mécanismes d'interaction	25
4 .Facteurs influençant les phénomènes d'interactions contenu-contenant	26
5. Aspect réglementaire	28
Chapitre 3 : Matériel et méthodes	30
1. Introduction	31
2. Matériel	31
3. Matières premières et réactifs	31
4. Méthodes	33
5. Généralités et principes des méthodes d'analyse utilisées	33
6. Caractérisation des matières premières	35
7. Etude de la migration des additifs Irganox1010 et DEHP à partir du PS et du PVC	36
Chapitre 4 : Résultats et discussions	39
1. Caractérisation des matières premières	40
2. Caractérisation des additifs Irganox1010 et DEHP	43
3. Evaluation de la migration des additifs Irganox1010 et DEHP à partir du PS et du PVC	45
4. Conclusion générale	57
5. Référence	58
6. Annexe	64



Introduction

L'emballage joue un rôle déterminant puisque c'est de lui, de son choix, de son adaptation au contenu, de ses caractéristiques spécifiques, que dépendront pour une large part le succès ou l'échec d'une mise sur le marché.

En effet, le choix d'un procédé de conditionnement implique le choix d'un emballage alimentaire adéquat et vice-versa, et ce, afin d'assurer la compatibilité contenant-contenu et la bonne conservation des denrées alimentaires emballées. [1]

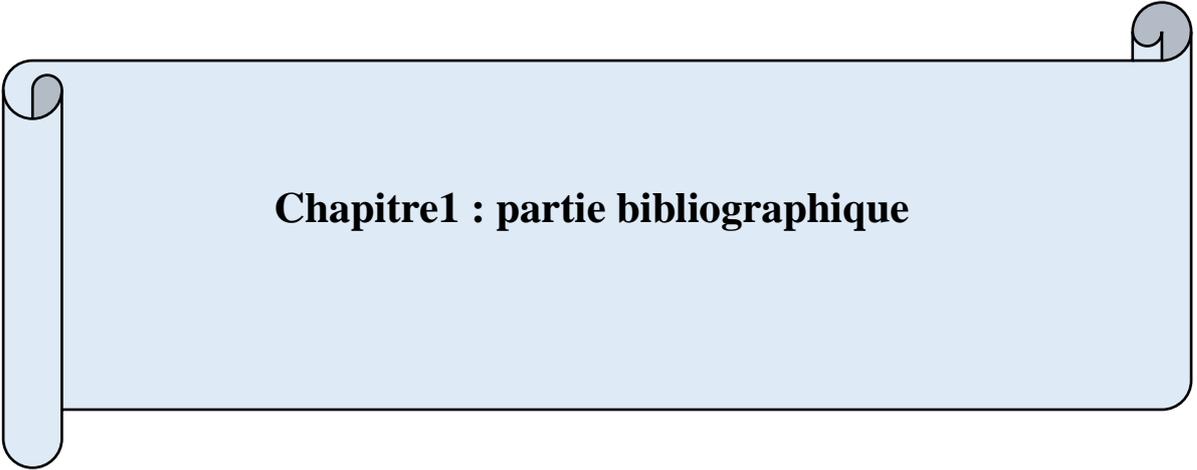
Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent. [2]

Aussi, des additifs ou adjuvants sont utilisés dans les matières plastiques pour leur donner des propriétés spécifiques mais ils ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est élevé. Généralement, toutes les substances entrant dans la composition du polymère que ce soit monomère, catalyseur ou additif peuvent migrer. [3]

La migration dépend de la structure chimique du migrant tel que la forme, la taille, la polarité, la concentration ainsi que sa solubilité dans l'aliment ou dans le simulant et aussi des conditions de conservation (durée et température de stockage) [4]

Le but de cette étude est de vérifier l'influence de la morphologie des emballages plastiques sur la migration des additifs ; nous avons choisi pour cela, les deux polymères PS et PVC et les deux additifs Irganox1010 et DEHP disponibles au niveau du laboratoire. L'étude a été réalisée dans le milieu éthanol à 70°C pendant 2h (conditions de stockage considérées accélérées pour provoquer la migration).

Plusieurs méthodes analytiques FTIR, UV et HPLC ont été utilisées pour vérifier la migration des additifs et évaluer leurs taux dans le milieu simulateur.



Chapitre1 : partie bibliographique

1-L'emballage

11-Introduction

Au moment où le monde des matériaux se développe, où de nouvelles techniques de fabrication apparaissent, le concepteur doit avoir une parfaite connaissance des matériaux et du produit à emballer.

Dans la pratique, le choix des matériaux d'emballage est très difficile. Cette difficulté vient le plus souvent, donc on a besoin d'un ensemble de propriétés qu'une seule substance ne possède pas ou ne possède qu'insuffisamment.

Le choix du matériau d'emballage sera en fonction du produit à conditionner, des technologies de conservation utilisées, de la durée de vie commerciale souhaitée, des conditions de stockage, de transport et de distribution.

1-2Définition d'un emballage [5]

Emballage : étymologiquement vient du préfixe « en » et de « balle » lequel dérive lui-même de l'ancien allemande « balla » dont le sens était de serrer avec une idée de pelotonner ; emballer c'est donc mettre en balle et par extension.

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

1-3 Catégories d'emballages [6]

Il existe quatre catégories d'emballages et ils sont les suivants :

1.3.1L'emballage primaire

Il est en contact direct avec le produit, il a pour but de contenir et de préserver celui-ci. Cet emballage doit être compatible avec le produit et le protéger de tout contaminant extérieur pouvant causer une éventuelle dégradation non souhaitée.

1.3.2 L'emballage secondaire

Il est souvent utilisé pour la protection de l'unité ou pour faciliter l'utilisation du produit. Plusieurs emballages primaires peuvent être contenus dans un emballage secondaire qui correspond donc à l'unité de vente. Il a également pour fonction de communiquer au consommateur l'information sur le produit et, par conséquent, de vendre le produit.

1.3.3 L'emballage d'expédition

Il regroupe plusieurs emballages secondaires pour la manutention et la protection des contenants durant le transport.

1.3.4 L'emballage de transport

Il est souvent fait par des palettes réutilisables en bois ou en plastique qui permettent le transport, le stockage et la manutention de certaines quantités d'unités d'expédition.

1.4 Types d'emballages [7]

1.4.1 Emballage en verre et en métal

Les emballages en verre et en métal sont parmi ceux qui étaient les plus utilisés dans l'industrie alimentaire, mais ils coûtent chers et sont plus lourds à transporter. Les papiers cartons et plastiques ont pris beaucoup de place dans nos emballages, car ils sont plus flexibles et plus légers.

Dès leur conception, les emballages en verre sont prévus pour résister à l'écrasement vertical, aux chocs sur les lignes de conditionnement (physique ou thermique), au transport, ainsi qu'à la pression interne à l'intérieur du contenant. De plus, ces emballages sont recyclables à l'infini.

Les emballages en verre et en métal sont souvent utilisés pour les boissons.

1.4.2 Emballage en aluminium

L'aluminium est extrêmement fonctionnel en tant que matière d'emballage alimentaire, car il tolère des températures extrêmes. Par conséquent, il convient bien aux aliments qui ont besoin d'être surgelés, grillés, cuits ou simplement conservés au frais. Certains récipients sont suffisamment robustes pour contenir des quantités importantes d'aliments, tout en conservant la légèreté qui caractérise l'aluminium. L'inconvénient le plus important des emballages alimentaires en métal et aluminium est leur incompatibilité avec le réchauffement par micro-ondes. Tout comme l'acier et le verre, l'aluminium présente un caractère indéfiniment et entièrement recyclable, sans altération de ses propriétés intrinsèques. Sa valorisation permet de limiter la consommation énergétique.

L'aluminium est principalement utilisé comme emballage de boissons sucrées comme les sodas, les boissons énergétiques ou encore les sirops.

1.4.3-Emballage papier et carton

Cet emballage est un dérivé de l'industrie du bois. Les fibres de cellulose sont recyclables jusqu'à sept fois, ce qui rend ce produit intéressant au point de vue environnemental mais également au plan des coûts.

Le carton est utilisé essentiellement pour des boîtes pliantes (tubes, plateaux, paniers, etc. au secteur biscuits), des contenants de liquide (Tétra Brik, Gable Top, etc. au secteur laitier) ou des boîtes ondulées pour la manutention et le transport (tous les secteurs).

1-5 Les matières plastiques dans le secteur de l'emballage [8]

Les plastiques sont les seconds matériaux utilisés dans l'emballage, 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.

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.

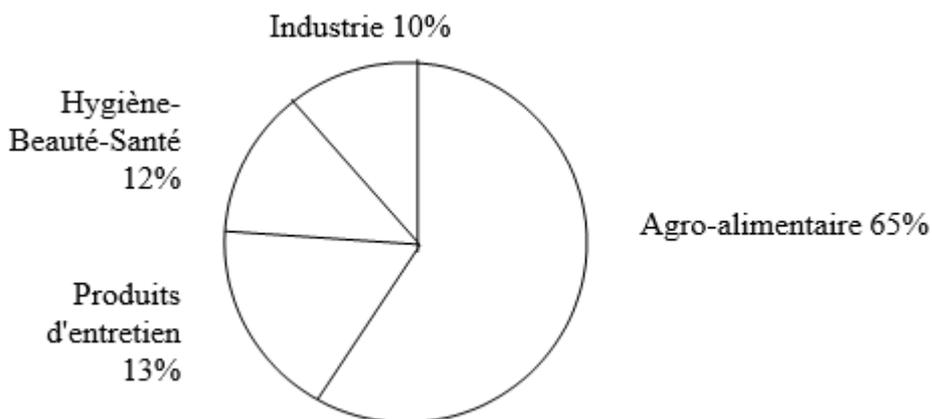


Figure 1: Les grands secteurs utilisateurs d'emballages en plastique (d'après CSEMP, 1996) [9].

Tableau 1 : quelques matières plastique utilisées dans l'emballage [10],[11]

Matériaux	Proprieties	Applications
PEBD (Polyéthylène basse densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne étirabilité - Transparence - Barrière vapeur d'eau -Flexibilité -Inertie chimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Films alimentaires - Sacs de congélation -Boitage -Barquettes -Sachets de lait
PEHD (Polyéthylène haute densité)	<ul style="list-style-type: none"> - Opacité - Rigidité - Stérilisation 	<ul style="list-style-type: none"> - Bouteilles pour lait - Films alimentaires
PET (Polyéthylène téréphtalate)	<ul style="list-style-type: none"> - Transparence - Résistance aux chocs -Barrière aux gaz 	<ul style="list-style-type: none"> -Films pour emballage alimentaire -Bouteilles
PP (Polypropylène)	<ul style="list-style-type: none"> • Conditionnement à chaud • Perméabilité à la vapeur d'eau 	<ul style="list-style-type: none"> -Films -Barquettes pour plats cuisinés
PVC (polychlorure de vinyle)	<ul style="list-style-type: none"> -Transparence -Légèreté -Bonne étirabilité -Résistance au vieillissement -barrière aux gaz et aux arômes 	<ul style="list-style-type: none"> -Films étirables alimentaires -boites pâtisserie -Bouteilles, flacons (huile, vinaigre ...)
PS (polystyrène)	<ul style="list-style-type: none"> PS cristal -Transparence -Brillance -Rigidité -Opacité -Résistance aux chocs 	<ul style="list-style-type: none"> -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)

2-Généralités sur les polymères

2.1 Définition d'un polymère [12]

Qu'appelle ton polymère ?

La définition la plus généralement acceptée est celle d'un système formé par un ensemble de macromolécules, c à d d'entités moléculaire de grande taille issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées monomères. Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties », poly veut dire « plusieurs » et mère veut dire« partie ». Parlons chimiquement, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Monomère : Un monomère est une molécule de base.

2.2 Différentes classes de polymères [13]

Il existe de nombreuses classifications pour les polymères, en fonction du mode d'obtention, (polyaddition, polycondensation ou polymérisation) ou bien alors en fonction de leurs propriétés (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères).

On peut également les différencier par leurs structures : cristallines ou amorphes.

Lorsque l'on classe les polymères selon leurs propriétés ont distingué 3 grands types de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification

2.2.1 Classification selon l'origine [14]

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- **Des polymères naturels** ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

- **Des polymères artificiels** obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple : méthyl cellulose.

- **Des polymères synthétiques** obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature. Les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

2.2.2 Classification selon l'architecture [15]

Selon Tomalia [16], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

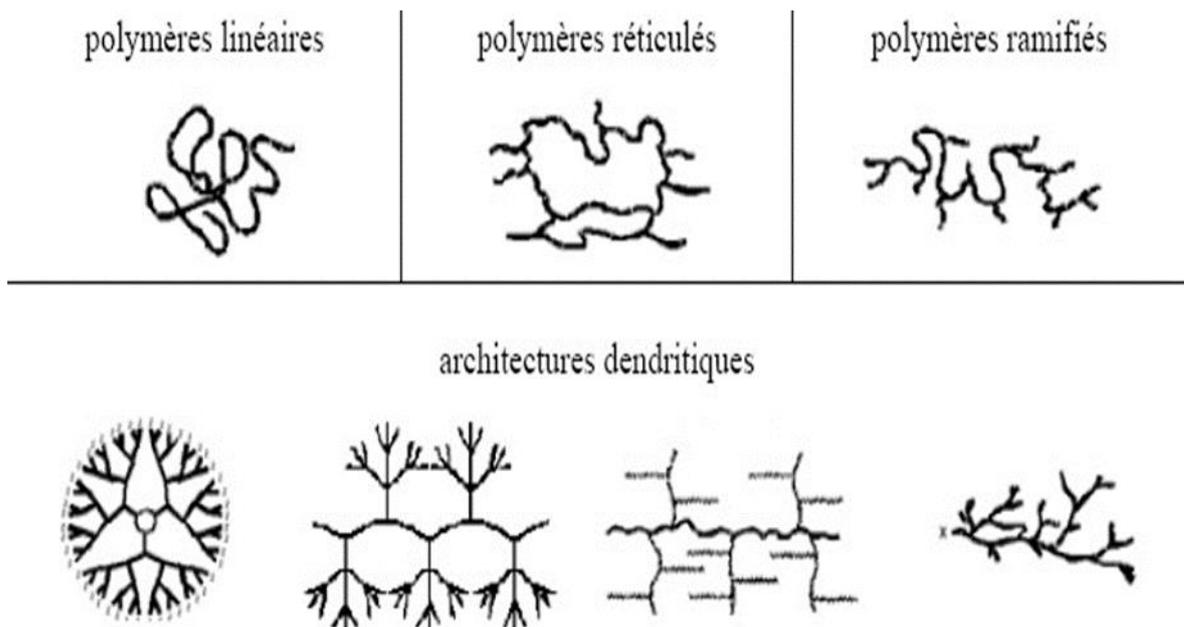


Figure 2 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tomalia.

- **Les polymères d'architecture linéaire** sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne « vivante ».
- **Les architectures ramifiées** découlent de réactions de transfert de chaîne, ou

Bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques.

- L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, **les polymères réticulés**. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables.
- **Les systèmes dendritiques** constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire.

2.2.3 Classification selon la structure chimique [17]

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- **Les homopolymères** sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

- **Les copolymères** sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

2.2.4 Classification selon le comportement thermique [18]

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

- **Les thermoplastiques** Un polymère thermoplastique possède une structure chimiquement linéaire. Il est composé des chaînes macromoléculaires liées entre elles par des forces de cohésion. Ils ramollissent sous l'effet de la chaleur, deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables.

- **Les thermodurcissables** Les plastiques thermodurcissables sont transformés sous l'impact conjugué de température, la pression et les produits chimiques. Les macromolécules réticulent pendant la cuisson. Cet état de la matière est irréversible, et donc les thermodurcissables ne peuvent pas être fondus de nouveau après leur réticulation.

- **Les élastomères** Elastomères est le terme générique désignant les polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques. Ils peuvent être d'origine naturelle (caoutchouc) ou synthétique. Ils peuvent subir aussi une élongation qui peut atteindre plusieurs fois leur longueur initiale puis reprendre leur forme originelle.

2.2.5 Selon la structure

Le terme de structure est bien commode en science des matériaux, car il permet de recouvrir sous un même vocable des aspects bien différents. Ainsi, dans le cas des polymères, il convient de distinguer différentes structures.

2.2.5.1 La structure moléculaire

Elle est héritée de la synthèse chimique. Cette synthèse consiste à unir des petites molécules par des liaisons covalentes pour former des macromolécules, éléments constitutifs des polymères. Elle fixe la configuration de la chaîne macromoléculaire, c'est-à-dire les enchaînements covalents (agencement des atomes et des substituants, longueurs de liaison et angles de valence).

2.2.5.2 La structure conformation elle

C'est l'organisation spatiale de la macromolécule. A configuration fixée, une même macromolécule peut adopter de nombreuses positions dans l'espace du fait des possibilités de rotation autour des liaisons covalentes.

2.2.5.3 La structure morphologique ou morphologie

(Du grec morphé : forme), qui concerne la description d'entités morphologiques ou **morphologies** : cristaux et arrangements de cristaux et de phase amorphe [19]

- **Les polymères amorphes** : Dans la structure amorphe, les macromolécules sont flexibles et disposées d'une façon aléatoire. En général, les polymères amorphes sont transparents.
- **Les polymères cristallins** : Dans les zones cristallines, les chaînes resteront parallèles les unes aux autres. La rigidité de celles-ci et la régularité de la répartition des substituant éventuels le long de la chaîne.
- **Les polymères semi-cristallins** : Ce type des polymères se présente lorsque la répartition des chaînes n'est pas parfaitement alignée et parallèles, ils sont constitués de cristallites enrobées de matière amorphe. Autrement dit, les Polyméries semi cristallins se caractérisent par la présence des deux phases « cristalline » et « amorphe ». [20]

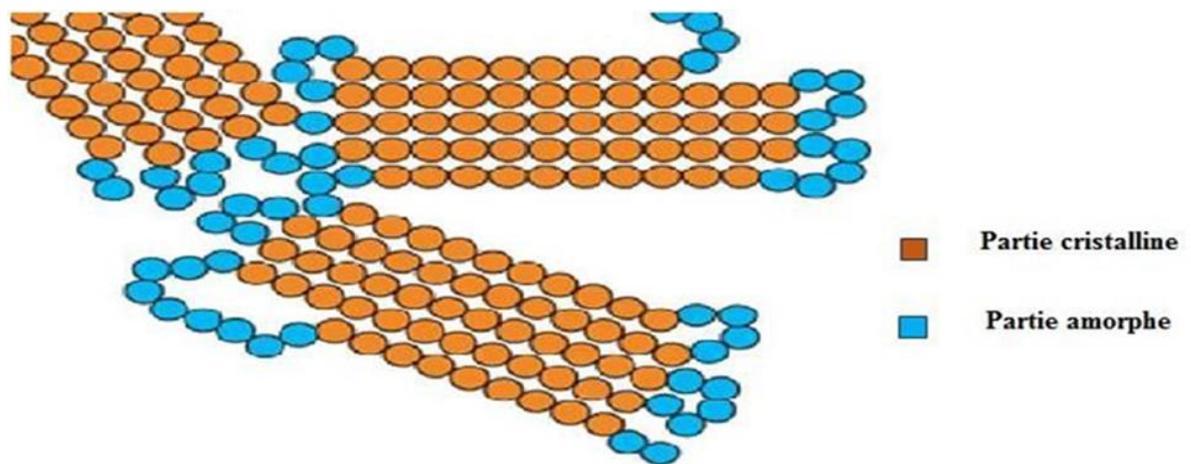


Figure 3 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin. [21]

2.3 Applications des polymères [13]

Les polymères sont fortement utilisés dans :

- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport.
- les secteurs du bâtiment, les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux.
- l'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture.

3. Les additifs pour les matières plastiques

La fabrication des emballages plastiques nécessite l'utilisation d'additifs. Ce sont des matières ajoutées au polymère qui permettent de modifier ses propriétés ou ses caractéristiques.

Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit, ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit etc.

Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [22, 23].

Les adjuvants peuvent être très nombreux et très divers, on distingue : [24].

- Les plastifiants : ils ont été utilisés pour augmenter la plasticité.
- Les stabilisants permettent de retarder ou supprimer le vieillissement.
- Les charges : ce sont des substances inertes destinées soit à diminuer le prix de revient, soit à apporter des propriétés nouvelles au polymère.
- Les colorants : ils peuvent être solubles ou insolubles (pigments) et permettent de donner une couleur au matériau plastique.

3.1 Les plastifiants

Le plastifiant est défini dans la norme ISO 472 (1988) comme : 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.

Les plastifiants sont des composés généralement liquides, polymérisés ou non, de faible masse molaire (200 à 400 g/mol.). Ils peuvent entrer à plus de 100 % en masse de polymère dans la composition d'une matière plastique. Ils modifient les propriétés rhéologiques du polymère ou mélange de polymères, améliorent la mise en œuvre, en distinguant deux types de plastifiants : plastifiants primaires et plastifiants secondaires, utilisés en association avec les premiers pour en modifier les propriétés et diminuer les prix de revient.

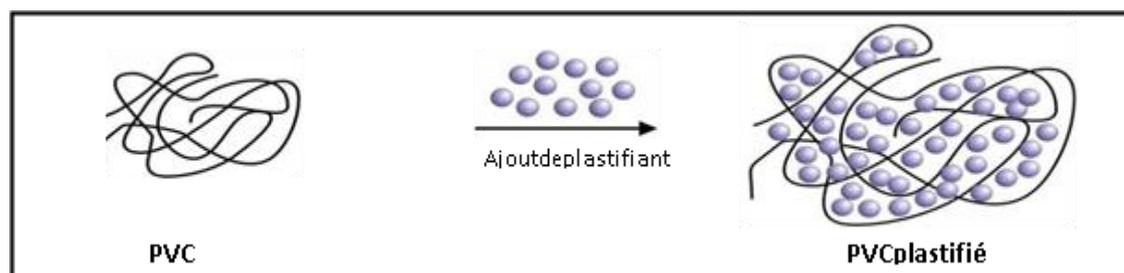


Figure 4 : Plastification du PVC

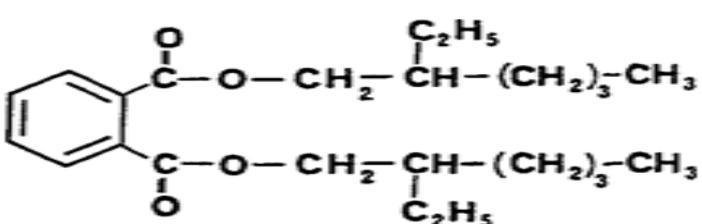
La famille de plastifiants la plus utilisée est les phtalates sont les plus courants en raison de leurs performances en termes de plastification et de compatibilité avec le PVC, et de leur coût peu élevé. Ils sont parfois combinés à d'autres plastifiants comme les esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques dans le but d'améliorer les propriétés aux basses températures. [25].

3.1.1. Le phtalate de bis (2-éthylhexyle) DEHP [25].

LE DEHP fait partie de la famille des phtalates. Ils ont principalement des applications comme plastifiants pour les matières plastiques et les polymères.

Il se présente sous forme de liquide visqueux transparent. Il est très peu volatil et pratiquement insoluble dans l'eau, ses principales propriétés sont présentées ci-dessous, dans le tableau. Il se caractérise par une solubilité très faible et par une volatilité peu élevée. Sa pression de vapeur croît toutefois avec la température, accélérant sa migration dans l'air.

Tableau 2 : Identification du DEHP

Numéro	CAS : N° 117-81-7 EINECS:N°204-211-0
Nom	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)
Formule	
Synonymes	Phtalate de di (2-éthylhexyle)(DEHP) Phtalate de di-sec-octyle(DOP)
Formule brute	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Forme physique	Liquide huileux très peu volatil, presque incolore, odeur très faible (INRS, 2004)
Poids moléculaire	390,57g.mol ⁻¹ (INRS, 2004)
Point d'ébullition	384°C (ECB, 2008)
Point de fusion	-47°C (ECB, 2008)

Pression de vapeur	3,4.10 ⁻⁵ Pa (20°C) (ECB, 2008)
Densité	0,984g/mlà20°C (ECB, 2008)
Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (41ug/là25°C), soluble dans les Solvants organiques (ECB, 2008)
Pointd'éclair	196°C (ECB, 2008)

3.1.1.1-Usages du DEHP

Plus de 95% du DEHP est employé comme plastifiant dans l'industrie des polymères et plus particulièrement pour la production d'articles en Polychlorure de Vinyle (PVC) souple.

Le DEHP apporte à ce dernier des propriétés mécaniques particulières, la flexibilité voulue et facilite sa mise en forme. De manière générale, les plastiques en contiendraient entre 1 et 40%. Egalement très apprécié pour son rapport qualité/prix, le DEHP est considéré depuis une trentaine d'années comme le produit standard du marché des plastifiants, même si la part qu'il occupe dans le marché est en décroissance (80% dans les années 60, contre 30% en 2002). Le DEHP sert également de plastifiant dans d'autres types de polymères (résines vinyliques, esters cellulosiques, caoutchouc) mais cet usage est plus marginal (2 à 3%).

La part restante du DEHP consommé (<5%) trouve des applications diverses liées aux matériaux non polymères : peintures, encres, laques, vernis, colles adhésifs, céramiques à application électrique, fluides diélectriques et papier

3.1.1.2Règlementation de DEHP dans les emballages alimentaires [26]

Le règlement CE n°10/2011 a interdit le DEHP dans les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires grasse et fixe une LMS de 1,5 mg/kg simulant de denrée alimentaire pour le contact avec les aliments non gras, avec utilisation comme auxiliaire technologique à des concentrations ≤0,1%.

Le DEHP a été inscrit sur la liste des substances prioritaires à entrer sur la « liste des candidats » pour l'autorisation sous REACH publiée le 28 octobre 2008 par l'ECHA (Bergé, 2012).

3.2 –Les antioxydants [27]

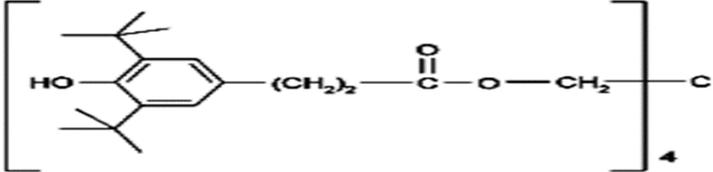
Les antioxydants sont des substances capables d'empêcher l'action de l'oxygène (oxydation) sur les matières spontanément oxydables ou auto oxydables. Elles ralentissent la vitesse de réaction ; ce sont des agents inhibiteurs, protecteurs qui agissent par diminution de l'activité de l'oxygène.

Les anti-oxygènes sont d'origine synthétique. La plupart sont des molécules possédant un noyau aromatique, qui va jouer le rôle d'accepteur de radicaux libres .Ils sont employés à hauteur de maximum1%.

3.2.1L'irganox1010 [28]

Un antioxydant phénolique à encombrement stérique – est un stabilisant hautement efficace et non décolorant pour les substrats organiques tels que les plastiques, les fibres synthétiques, les élastomères, les adhésifs, les cires, les huiles et les graisses. Il protège ces substrats contre la dégradation thermo-oxydative.

Tableau 3 : Propriétés de l'irganox1010

Nom chimique	Tétrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4 hydroxyphényl) propionate) de pentaérythrito
Structure	
Forme de produit	poudre blanche fluide granulé
Masse moléculaire	1 178 g/mol
Intervalle de fusion	110-125 °C
Point de rupture	297°C
Densité à 20°C	1.15 g/ml

3.2.1.1Applications

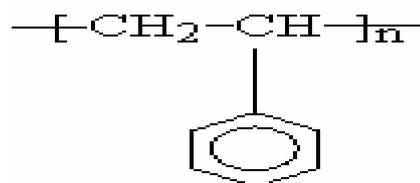
Irganox1010 peut être appliqué dans les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène et les copolymères d'oléfines tels que les copolymères

éthylèneacétate de vinyle. En outre, son utilisation est recommandée pour le traitement de polymères tels que les polyacétals, les polyamides et les polyuréthanes, les polyesters, le PVC, les homopolymères et copolymères de styrène, l'ABS, les élastomères tels que le caoutchouc butyle 1 ainsi que comme d'autres caoutchoucs synthétiques, adhésifs, résines collantes naturelles et synthétiques et autres substrats organiques.

4. Le polystyrène (PS)

4.1 Définition du PS [29]

Le polystyrène est l'un des polymères les plus prédominants utilisés dans l'emballage des produits laitiers. C'est un polymère vinylique composé d'une longue chaîne polyéthylénique avec un groupement phényle attaché sur certains atomes de carbone



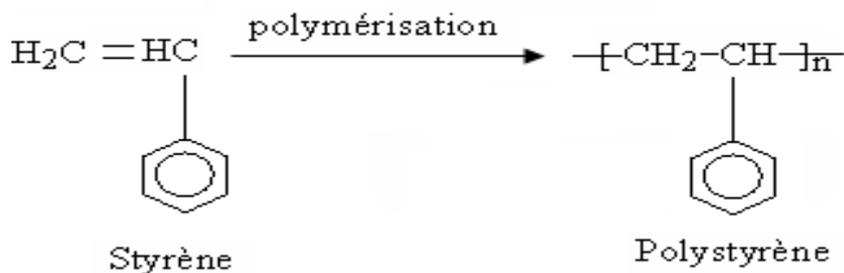
(styrène monomère), c'est un thermoplastique transparent avec une structure amorphe sa formule chimique est :

Figure 5 : formule chimique du PS.

4.2-Synthèse du polystyrène

Le polystyrène est fabriqué par polymérisation, à partir du monomère styrène.

La polymérisation s'effectue suivant trois procédés selon la réaction suivante :



4.2.1 Polymérisation radicalaire en suspension [30]

Le styrène monomère, est polymérisé en discontinu sous forme de microgouttelettes (0,5 à 1 mm de diamètre) dispersées dans une phase aqueuse continue, en présence d'un ou plusieurs catalyseurs de type peroxyde organique. Le polystyrène obtenu sous forme de perles est essoré puis séché en fin d'opération.

Ce procédé n'est utilisé que pour le polystyrène expansé, l'ABS et certains polystyrènes spéciaux (à très haute masse moléculaire) ou bien pour le polystyrène choc utilisant du caoutchouc.

4.2.2 Polymérisation en masse (radicalaire) [30]. [31].

C'est le procédé de fabrication du PS cristal et du PS choc.

La polymérisation se fait avec ou sans catalyseur, sous agitation et sous l'action contrôlée de la température (de 80 à 200 °C), en présence ou non d'un diluant (éthyl- benzène, 0 à 15% en masse) qui abaisse la viscosité du milieu réactionnel et facilite le contrôle des températures.

Le produit qui s'écoule continuellement de la colonne de polymérisation est repris par une boudineuse à 200°C qui l'extrude sur un tapis refroidi. Le produit est ensuite soumis à un broyage qui permet d'obtenir des granulés [32].

Le procédé "masse" permet des capacités, des coûts d'exploitation et d'investissements bien plus faibles que le procédé "suspension", avec des rejets liquides ou gazeux très faibles dans l'environnement. Ce procédé a remplacé presque partout le procédé suspension pour la fabrication du polystyrène

4.2.3 Polymérisation en émulsion

Elle s'effectue en absence d'oxygène libre, en présence d'un catalyseur soluble dans l'eau et d'un émulsifiant, de la même manière que pour les vinyliques. Le polymère peut ensuite être précipité par un électrolyte, séché et transformé en granulés.

C'est le procédé de fabrication des copolymères à bloc styrène/butadiène de type "CLIPS" (Clear Impact Polystyrène)

4.3 Types de polystyrènes

Il s'agit de trois types de polystyrène de masse moléculaire moyenne comprise entre 110 000 et 350 000

4.3.1 Polystyrène cristal

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne un homopolymère, le polystyrène standard cristal. C'est un polymère amorphe de structure atactique, transparent, brillant, rigide et cassant. La masse moléculaire moyenne des divers produits commerciaux se situe entre 150 000 et 400 000 ce qui correspond à 1 500 et 4 000 unités de styrène par macromolécule.

4.3.2 Polystyrène choc

C'est aussi un polymère amorphe. Il contient de 15 à 25% de polybutadiène issu de la polymérisation radicalaire, finement dispersé dans la matrice polystyrénique et liée de façon covalente à des blocs de polystyrène. Le polystyrène choc est opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases.

4.3.3 Polystyrène expansé

Le polystyrène expansé (PSE) est un matériau alvéolaire (ou cellulaire) rigide et peu dense. Il se présente sous la forme de perles de polystyrène cristal dont la masse moléculaire moyenne est comprise entre 160 000 et 260000.

4.4 Propriétés de polystyrène

Le polystyrène est l'un des polymères les plus importants aujourd'hui, sa popularité provient du fait qu'il possède beaucoup des bonnes propriétés.

Les propriétés physiques du polystyrène dépendent du poids moléculaire et de la présence des additifs le tableau suivant résume quelques propriétés de polystyrène les plus utilisées : [33,34 ,35]

Tableau 4: propriétés de polystyrène.

Propriétés	Valeurs
Masse molaire	104.15 g/mol
Energie cohésive	29.6-35.4 KJ/Mol
Enthalpie de fusion	8.37-10 KJ/Mol
Entropie de fusion	0.0153-0.0168 KJ/ K Mol
Température de transition vitreuse	373 K
Capacité thermique : T=100K	0.04737 KJ/K Mol
Conductivité thermique (Amorphe, T= 473)	0.13 J/s m K
Coefficient de diffusion D0	
Solvant T (K) M.W (Kg/Mol)	
Acétone 293 1.200-2.450	1.18-0.80
Benzène 298 1.32-3.9	27.9-17.2
Cyclohexane 303 90	4.0
Toluène 293 140-2.850	4.30-0.74
Paramètre d'interaction	
Solvant T (K) M.W (Kg/Mol) Acétone	
298 0.6-1	0.81-1.1
Cyclohexane 307 0-0.8	0.50-0.93
Toluène 298 1-0.2	0.16-0.37
Paramètre de solubilité	15.6-21.1 (M Pa) 1/2
Propriétés optiques	Blanc pale

5- LE Poly (chlorure de vinyle) PVC

5.1 Définition

Le poly (chlorure de vinyle), dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « Poly VinylChloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %).

La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930. C'est un plastique très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages. [36].

5.2 Préparation du PVC [37, 36].

Le PVC est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM). La synthèse est réalisée par voie radicalaire au moyen d'initiateurs appropriés. La découverte de cette réaction de polymérisation par le chimiste français Regnault date de 1835 et la synthèse du monomère (CVM) depuis 1970 dont la formule semi-développée est $\text{CH}_2=\text{CH Cl}$.

Le monomère (CVM) est obtenu en 2 étapes :

- Production de 1,2 dichloroéthane, soit par chloration de l'éthylène au moyen du chlore et/ou d'acide chlorhydrique, soit par oxychloration de l'éthylène par le chlorure d'hydrogène en présence d'air (ou d'oxygène),
- Pyrolyse du 1,2 dichloroéthane en chlorure de vinyle

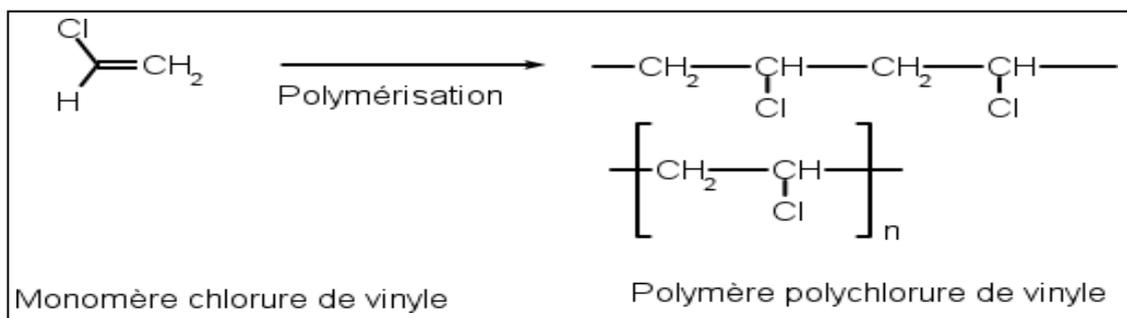


Figure 6 : réaction de polymérisation de PVC

5.3 Les différentes voies de synthèse du PVC

Le PVC peut être synthétisé par différents procédés industriels conduisant à des chaînes de polymère de différentes masses, ce qui modifie ses propriétés comme sa stabilité thermique [36]

5.3.1 La polymérisation en suspension

Dans l'eau représente environ 80% du PVC produit. La température de réaction est de 40 à 60°C.

La polymérisation du monomère de chlorure de vinyle est amorcée, par exemple, avec du peroxyde de dioctanoyle ou du peroxyarbonate de dicétyle. Le PVC, insoluble dans son monomère, précipite et les particules sont alors obtenues après élimination du monomère résiduel. Des particules de PVC d'un diamètre compris entre 120µm et 150µm sont alors formées. Cette méthode donne des produits transparents avec une faible propension à l'absorption d'eau.

5.3.2 Polymérisation en masse

De même que pour la polymérisation en suspension, des particules de PVC de 120 à 150µm peuvent être obtenues par un procédé de polymérisation en masse représentant 10% de la production. Le PVC est alors exempt d'adjuvant et les produits obtenus sont encore plus transparents et brillants. Cette technique permet de travailler sans eau. Une première étape de pré-polymérisation permet de former des particules de PVC de morphologie définie. Elles sont ensuite placées dans un milieu réactionnel composé du monomère, entraînant leur croissance et la précipitation du PVC.

5.3.3 Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion, qui représente environ 10% du PVC produit, permet d'obtenir des particules de PVC dont le diamètre atteint 10 à 100µm. Elle s'effectue dans les gouttelettes de tensio-actifs et de monomères formées en présence d'un amorceur hydro-soluble. Le latex obtenu est composé de particules de diamètre compris entre 0,1µm et 3µm qui vont atteindre 10 à 100µm après séchage. Cette technique permet de produire des PVC non transparents, faciles à mettre en œuvre et ayant tendance à absorber l'eau.

5.3.4 Polymérisation en micro-suspension

Le PVC peut également être synthétisé par polymérisation en micro-suspension, beaucoup moins répandue. Ce procédé consiste à dissoudre à froid ($<10^{\circ}\text{C}$) du monomère dans l'eau, en présence de tensio-actifs et d'un catalyseur organo-soluble. La polymérisation est ensuite réalisée entre 40 et 60°C sous agitation lente, et conduit après séchage à des particules de PVC d'un diamètre de $0,2\mu\text{m}$ à $4\mu\text{m}$. [37]

5.4 Les différents types du PVC

On distingue trois types du PVC :

5.4.1 Le PVC rigide (sans plastifiant)

Il est très solide à température ordinaire mais se fragilise à froid et perd de sa rigidité au-dessus de 70°C . Il se met en œuvre par extrusion ou calandrage et aussi par injection avec des formulations spécifiques.

5.4.2 Le PVC plastifié

Il est plus ou moins souple selon la proportion de plastifiant. Il est souvent transparent et se met en œuvre facilement par tous les procédés de transformation et de soudage.

5.4.3 Les films de PVC plastifié (commercialisé en bobines)

Ils sont utilisés comme film adhésif, pour le marquage publicitaire, ou sous forme de film étirable comme emballage.

5.5 Les propriétés du polychlorure de vinyle [38]

Les différentes propriétés du PVC rigide et du PVC souple sont regroupées dans le tableau suivant :

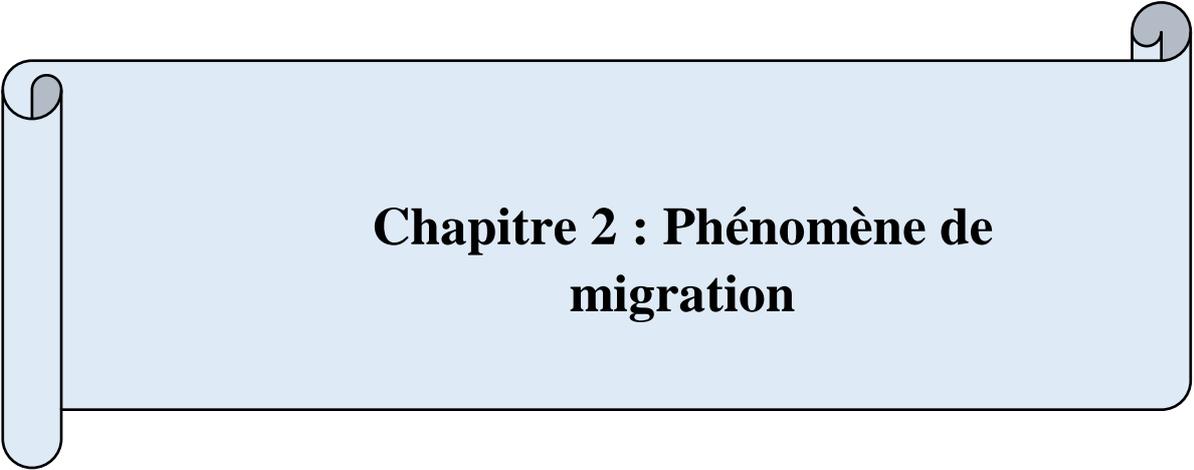
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du PVC.

		PVC rigide	PVC souple
Caractéristiques mécaniques	Densité (kg/dm ³)	1,38	1,3à1,7
	Limite en traction (MPA)	50	10 à20
	Module d'élasticité(MPA)	2000-2500	-
	Allongement à la rupture	10-50	200à500
	résistance à l'abrasion	excellente	excellente
Propriétés thermiques	Température de transition vitreuse °C	75-85	-10à 40
	Point de fusion °C	165	150
Tenue chimique	Acides	***	**
	Alcools	***65	**65
	Bases	***65réaction	***65réactio
	Hydrocarbures aromatiques	***	n
	Eau distillée		***

*** : Tenue excellente.

** : Tenue moyenne.

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



Chapitre 2 : Phénomène de migration

1 Introduction

Le choix d'un emballage plastique à usage alimentaire implique la connaissance de la composition du matériau. Les matières plastiques peuvent contenir des additifs intentionnels ou adjuvants qui servent à améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du plastique. Des additifs non intentionnels tels que Les résidus de polymérisation, impuretés des produits de base.

La migration de ces substances est possible en absence des aliments, mais négligeable dans ces conditions. Elle est accélérée dans les aliments riches en matière grasse.

2. Types de migration

La migration concerne le transfert des substances provenant essentiellement de la paroi des emballages vers le produit emballé.

Le contrôle de la migration des constituants des matériaux d'emballage peut être effectué selon deux voies. [39,40].

La migration globale.

La migration spécifique

2.1 Migration globale

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur .Elle peut être aussi définie comme la masse des migrations spécifiques.

2.2 Migration spécifique

La migration spécifique concerne le transfert de certaines substances très majoritaires vers l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés est effectuée par des méthodes spécialement établies à cet effet. Elle s'efforce de qualifier et d'identifier chaque élément migrant.

3. Aspects théoriques des mécanismes d'interaction [41,42]

Les interactions entre le produit et son contenant, peut se faire par :

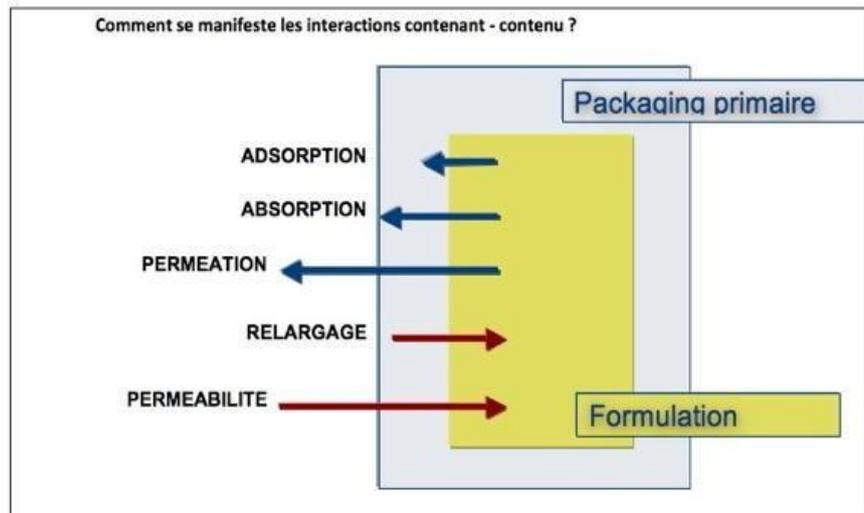
-Migration du produit vers le contenant par

Adsorption : Des molécules du contenu se fixent sur les surfaces solides du contenant.

Absorption : C'est un processus intégrant la pénétration puis la dispersion des substances du contenu dans la matrice du contenant.

Perméation : Phénomène physique consécutif à l'adsorption et l'absorption, correspondant à la traversée de la matrice du contenant par les molécules du contenu.

-Migration du contenant vers le contenu : relargage



Passage de gaz ou du liquide à travers la paroi du contenant : perméabilité

Figure 7 : Les différents phénomènes d'interactions entre un packaging primaire et une formulation

4 .Facteurs influençant les phénomènes d'interactions contenu-contenant [43, 44]

Différents facteurs influencent le phénomène de diffusion de constituants du matériau vers le milieu de contact (migration) ou de la préparation vers le matériau (sorption). Ces facteurs sont propres au matériau de conditionnement, à la molécule qui diffuse, au milieu de contact et aux conditions de stockage et de stérilisation.

4.1 Morphologie et flexibilité des chaînes du polymère

La diffusion d'une espèce dans le matériau dépend essentiellement de sa morphologie microscopique et notamment de l'arrangement des chaînes macromoléculaires, d'autres facteurs comme la polarité et l'encombrement stérique des chaînes peuvent apporter leur contribution.

Contrairement à la phase cristalline que l'on peut considérer comme imperméable, la phase amorphe favorise la diffusion des migrants grâce à son volume libre. Ce volume

libre est lié à la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et conditionne le mouvement des chaînes. En effet, les petits mouvements segmentaires possibles au-dessus de la T_g vont permettre d'accroître la vitesse de diffusion car cette mobilité des chaînes permet la création et le déplacement des micro-vides au sein de la matrice polymère. Ainsi, plus le polymère est amorphe plus la diffusion est

Importante. De la même façon, la cristallinité du polymère a un impact sur la sorption des constituants du milieu de contact vers le matériau. Par ailleurs, la présence d'additifs dans le matériau, comme par exemple les plastifiants, influence aussi la mobilité des chaînes et donc la T_g . Ainsi la quantité de plastifiant joue un rôle important dans l'absorption de principes actifs.

4.2 Taille et forme de la molécule qui diffuse

La vitesse de diffusion d'une molécule dépend de sa masse molaire (qui influence sa taille) ainsi que de sa forme. Autrement dit, elle dépend du volume spécifique de la molécule.

4.3 Nature du milieu

Il englobe les termes de polarité et de lipophile. Les additifs ont en général un caractère lipophile et leur migration est donc favorisée en présence d'un milieu lipophile et est inversement limitée en solution aqueuse. De plus, la présence d'un plastifiant dans le polymère influence le phénomène d'absorption de principe actif car il modifie le caractère lipophile et la polarité du matériau et entraîne ainsi une modification du coefficient de partage.

4.4 Durée de contact

La migration des additifs dépend de la durée de mise en contact du couple formulation/conditionnement.

4.5 Température de stockage

La vitesse de diffusion est influencée par la température et cette dépendance est régie par la loi d'Arrhenius. Ainsi, la température favorise la cinétique de migration des additifs. Ph de la solution (contenu).

Il peut influencer les phénomènes de migration et de sorption. En effet, quand le ph (acide ou base) de la solution favorise l'ionisation du principe actif, son absorption dans le matériau est défavorisée car les principes actifs s'absorbent sous forme moléculaire.

4.6 Effet de l'irradiation

Cette augmentation du phénomène de migration peut être expliquée, en partie, par la scission des chaînes macromoléculaires du polymère induite par l'irradiation aux doses indiquées. Une telle dégradation du polymère provoque l'augmentation de son volume libre, ce qui favorise la migration. A des doses plus élevées, une réticulation de la structure de polymère est observée, ce qui aboutit à diminuer le taux de migration des additifs en raison de la diminution du volume libre dans le polymère.

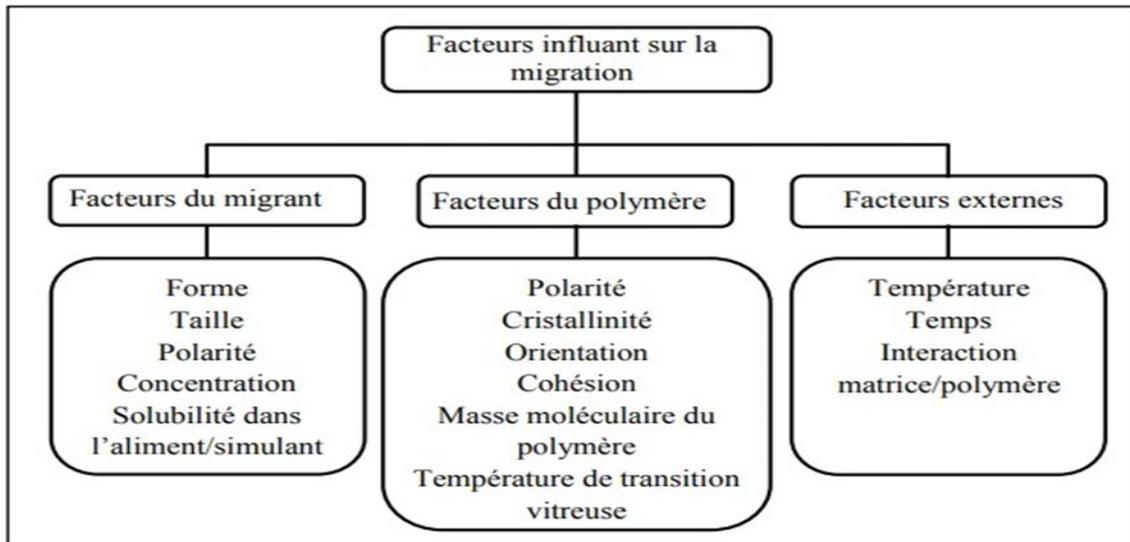


Figure 8 : Les facteurs influant sur la migration [3].

5. Aspect réglementaire [45-46]

Plusieurs organismes et commissions internationaux (AFSSA, CPDA, FDA, CEE, CSAH) s'impliquent dans l'élaboration d'une réglementation sur les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

L'initiative de la réglementation a été lancée à la fin des années 50 aux USA.

En 1972, la commission des communautés européennes a lancé un vaste programme visant à harmoniser toutes les réglementations existant dans le domaine des matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.

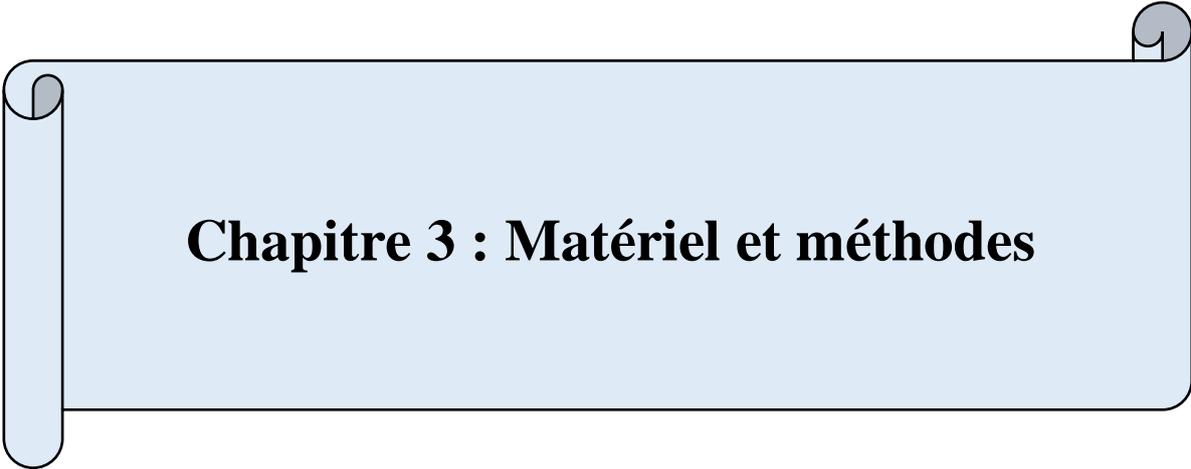
La première directives cadre 76/893/CEE, a été établie le 23/11/1976 et elle est rentrée en vigueur le 26/11/1998 : elle fixe de principes généraux :

- Principe de l'inertie du matériaux d'emballage et la pureté des denrées alimentaires, selon lequel les matériaux et objets ne doivent pas céder aux denrées alimentaires des composants en quantités susceptibles de présenter un danger pour la santé

humaine et d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires ou une altération des caractères organoleptiques de celui-ci. Cette règle s'applique non seulement à l'emballage mais aussi à tous les objets dans la surface peut entrer en contact avec les denrées alimentaires à tous les stades de la production, de stockage de transport et de la communication.

- Le second principe «l'étiquetage positif», selon lequel les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires doivent être accompagnés de "pour contact alimentaire" éventuellement remplacée par un symbole approprié ou en cas de limitation de leur emploi d'une indication mettant en évidence la limitation en question, de façon que le consommateur ou l'utilisateur soit informé des possibilités et des limitations d'emploi des matériaux et objets qu'il acquiert. Cette directive cadre fut complétée en 1980 par une directive d'application 80/590/CEE qui a défini le symbole d'un verre et une fourchette à apposer sur les matériaux et objets.

En 1989, la directive cadre 76/893/CEE a été remplacée par la directive 89/109/CEE. Elle adopte les mêmes principes. Toutefois elle détermine d'une part, les secteurs où la commission et invitée à établir des règles communautaires et d'autre part, les critères et procédures qu'elle est tenue d'appliquer lors de l'élaboration des directives spécifiques.



Chapitre 3 : Matériel et méthodes

1. Introduction

Dans ce chapitre sont décrits les protocoles expérimentaux utilisés pour l'évaluation de l'impact ou l'influence de la morphologie ou la structure du polymère plastique utilisé dans l'emballage alimentaire sur les phénomènes de migration.

Les matériaux ayant fait l'objet de cette étude sont le chlorure de polyvinyle PVC et le polystyrène PS qui sont utilisés respectivement dans la fabrication de films à usage alimentaire ou médical (poches à sang) et pour l'emballage de produits laitiers comme les yaourts, crème fraîche, desserts lactés etc. ; Ces deux matériaux ont été sélectionnés sur la base de leur disponibilité et leur facilité de manipulation.[47]

Le suivi de la migration a été réalisé sur les deux additifs Irganox1010, un antioxydant efficace et très utilisé dans les emballages plastiques pour les protéger contre la dégradation thermo-oxydative et le diéthylhexyl phtalate DEHP, un plastifiant employé pour donner plasticité et élasticité aux matériaux plastiques.

Plusieurs méthodes analytiques ont été exploitées dans cette étude à savoir, la spectrométrie FTIR, la spectrométrie UV, la chromatographie sur couche mince CCM et la chromatographie liquide à haute performance HPLC.

2. Matériel

Pour la réalisation de cette étude, nous avons eu besoin de :

Verrerie de laboratoire (Fioles, béchers, boîtes de pétrie, verre de montre, éprouvettes, pipettes, tubes à essai...).

Plaque CCM 0,25mm de gel de silice UV₂₅₄ (Macherey-Nagel)

Etuve : memmert.DTZ-72

3. Matières premières et réactifs

Ils sont résumés dans les Tableaux 6 et 7 ci-dessous avec leurs spécifications.

Tableau 6 : matières premières et réactifs

Produits	Formule développée	Nom commercial	Référence	Aspect
Polystyrène (PS)	$\begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{---CH}]_n\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Polystyrène	SABIC (Arabie saoudite)	Grains blancs

Polychlorure de vinyle (PVC)		Polychlorure de vinyle	INOVYN (Espagne)	Poudre blanche
Pentaerythrit oltrakis[3-(3,5-di-tert-butyl,4-hydroxyphényl) propionate]		Irganox 1010	Sigma Aldrich	Poudre blanche
Le phtalate de bis (2-éthylhexyle)		DEHP	LG-CHIMICAL	Liquide transparent huileux

Tableau 7 : Réactifs utilisés

Solvants	Formule chimique	Pureté	Densité	Référence
Chloroforme pour analyse	CHCl ₃	99%	1,4892	Biochem chemopharma
Ethanol pour spectrométrie	C ₂ H ₅ OH	96%	0,804-0,807	Panreac(Espagne)
Tétrahydrofurane (THF) pour analyse	C ₄ H ₈ O	99%	0.890	Panreac(Espagne)
Méthanol pour HPLC	CH ₃ OH	99%	0.791	Prolabo(France)

4. Méthodes

Avant de décrire les méthodes utilisées pour la réalisation de cette étude, nous avons donné quelques notions théoriques sur les principes des techniques d'analyse exploitées à savoir les spectrométries FTIR et UV et les chromatographies CCM et HPLC.

5. Généralités et principes des méthodes d'analyse utilisées

5.1 Méthodes spectrales

5.1.1 Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) [47]

La spectroscopie dans l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'identification des groupements fonctionnels présents dans un composé à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques et le domaine exploité en analyse en le moyen infrarouge qui s'étend de (2,5 à 25 μm) soit (4000-400) cm^{-1} . La spectrométrie infrarouge en mode transmission ou absorption, est utilisée principalement en analyse qualitative (identification des groupements fonctionnels) mais peut donner des informations quantitatives (détermination de concentrations) via la loi de Beer-Lambert.

La spectrométrie FTIR a été appliquée pour :

- L'identification du PS et du PVC utilisés (sous forme de films),
- La mise en évidence de la migration des additifs Irganox1010 et DEHP en suivant l'évolution d'une de leurs bandes spécifiques en fonction des conditions de l'étude cinétique sélectionnées.

5.1.2 Spectrométrie dans l'ultraviolet (UV)

La spectroscopie dans l'ultraviolet (UV) met en jeu des photons dont la longueur d'onde se trouve dans le domaine (200-400) nm. Dans ce domaine, les molécules qui absorbent le photon, subissent une ou plusieurs transitions électroniques en fonction de la longueur d'onde.

C'est une méthode d'analyse très utilisée pour des déterminations quantitatives via la loi de Beer-Lambert donnée par la formule ci-dessous :

$$A = \epsilon l C$$

- A : Absorbance, paramètre optique sans dimension, accessible au moyen du spectrophotomètre,
- l : Trajet optique ou épaisseur (en cm) de la cuve contenant la solution analysée,
- C : Concentration molaire.
- ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à la longueur d'onde à laquelle

est faite la mesure.

La spectroscopie UV a été appliquée dans notre étude pour déterminer les taux de migration des deux additifs Irganox1010 et DEHP à partir du PS et du PVC. [48]

5.2 Méthodes chromatographiques

5.2.1 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) [49]

Parmi les techniques chromatographiques dont la phase mobile est un liquide, la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est la plus connue. Son succès est dû à la possibilité d'agir de manière très précise sur la sélectivité entre les composés par le choix de la colonne et de la composition de l'éluant, c'est-à-dire en exploitant les interactions soluté /phase mobile /phase stationnaire ; Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec les deux phases et se répartissent suivant leur affinité. En sortie de colonne et, grâce à un détecteur approprié, les solutés (molécules) sont représentés par des pics et identifiés grâce à leur temps de rétention. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme.

Nous avons appliqué l'HPLC pour la détermination des taux de migration des deux additifs Irganox1010 et DEHP à partir des deux polymères PS et PVC. Aussi, les taux de migration déterminés par cette méthode, ont été comparés à ceux retrouvés par la spectrométrie UV.

5.2.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement de réactions, connaître la composition de fractions séparées sur une colonne ou contrôler la pureté des produits.

La séparation par CCM, des constituants de l'échantillon est réalisée sur une fine couche (100-200)mm de phase stationnaire, généralement à base de gel de silice, déposée sur une plaque rectangulaire en verre, plastique ou aluminium ; Pour maintenir la phase stationnaire sur le support et assurer la cohésion des particules, un liant organique est incorporé au cours de la fabrication de la plaque.

Le principe de la séparation entre phases stationnaire et mobile est semblable à celui de l'HPLC, mais la conduite de l'expérience de CCM est différente et se distingue par trois étapes, le Dépôt de l'échantillon (quelques μL sur la plaque), le développement de la plaque (La phase mobile migre par capillarité à travers la phase stationnaire sèche, entraînant à des vitesses différentes les constituants à séparer) et enfin la révélation chimique ou par UV (Localisation des composés après migration)

Chaque soluté est identifié grâce à son rapport frontal Rf déterminé par l'expression :

$$Rf = \frac{\text{distance parcourue par le constituant considéré}}{\text{distance parcourue par la phase mobile}}$$

Ainsi, le Rf de chaque composé est comparé à celui de la référence correspondante. [50]

6. Caractérisation des matières premières

6.1 Les matières plastiques

Avant d'entamer toute étude, il était nécessaire de s'assurer de la nature et la pureté des matières premières utilisées ; dans notre cas, les deux plastiques PVC et PS ont été caractérisés par FTIR, méthode analytique très utilisée à cet effet.

Le spectromètre infra rouge à transformée de Fourier (FTIR) utilisé est de marque SHIMADZU FTIR 8900 (résolution : 2 cm⁻¹, nombre de scans : 40, domaine de fréquence 400-4000 cm⁻¹), piloté par un ordinateur et dont le traitement des spectres est effectué grâce au logiciel IR solution.

Les deux matériaux PVC (poudre) et PS (grain) ont été solubilisés dans le THF et le chloroforme respectivement et quelques gouttes des solutions homogènes obtenues ont été déposées sur des verres de montre. Après évaporation des solvants, les films fins obtenus sont analysés par FTIR et les spectres obtenus sont comparés à ceux des spectres de référence correspondants [51] [52] [53]

6.2 Les additifs des matières plastiques

Notre étude a porté sur les deux additifs disponibles au niveau du laboratoire à savoir l'Irganox1010 et le DEHP. Leur identification et leur pureté ont été vérifiées par trois méthodes analytiques à savoir la spectrométrie UV, la CCM et l'HPLC.

6.2.1 Analyse de l'Irganox1010 et du DEHP par spectrométrie UV

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU UV-VIS 1700 Pharmas pec, mini d'une cuve transparente en quartz de 1cm.

Les deux additifs étudiés ont été solubilisés dans l'éthanol ; un balayage des solutions obtenues a été réalisé dans le domaine UV de 200nm à 400nm. Les spectres obtenus ainsi que les longueurs d'ondes maximales (λ max) ont été comparés à ceux de la littérature.

6.2.2 Analyse de l'Irganox1010 et du DEHP par CCM

Nous avons pour cela suivi deux protocoles cités dans la pharmacopée européenne (Ph Eu) et dans la littérature. Pour les conditions chromatographiques, nous avons utilisé des plaques CCM en verre recouverte de gel de silice F254 avec deux phases mobiles, la première composée de Toluène à 100% et la deuxième, constituée d'un mélange Dichlorométhane/ Heptane avec des proportions respectives de 75/25.

Les solutions d'Irganox1010 et de DEHP, préparées dans l'éthanol, sont déposées sur les plaques CCM. Après élution, celles-ci sont récupérées, séchées à l'air puis observées sous lampe UV à 254nm. Les tâches sont repérées et les rapports frontaux sont ainsi déterminés pour chaque additif. [54]

6.2.3 Analyse de l'Irganox1010 et du DEHP par HPLC [55][56]

Pour l'analyse des deux additifs par HPLC, nous avons exploité des conditions déjà optimisées et validées dans des travaux antérieurs.

L'appareil utilisé est de marque SHIMADZU SPD-10AV VP avec un détecteur UV-Visible et une pompe de type LC-10AT VP et un dégazeur de type DGU-14A.

Des solutions d'Irganox1010 et de DEHP, préparées dans l'éthanol, sont injectées dans les conditions chromatographiques suivantes :

- Colonne type RP C18 (5 μ m, 4.6mm x150 mm)
- Phase mobile et débit : Méthanol 100% à 0.8 ml/min
- Volume injecté : 20 μ l
- Détection : par UV à λ_{max} spécifique pour chaque additif (déterminée par balayage par spectrométrie UV).

A partir des chromatogrammes obtenus, les temps de rétention de chaque additif sont déterminés.

7. Etude de la migration des additifs Irganox1010 et DEHP à partir du PS et du PVC

Les phénomènes de migration des additifs à partir d'emballages alimentaires ou conditionnements pharmaceutiques plastiques ont fait l'objet de nombreuses études du fait de l'importance de la problématique et des risques que ça peut engendrer sur la santé humaine.

Plusieurs paramètres peuvent avoir une influence sur les phénomènes de migration des additifs à partir des emballages plastiques comme le temps de contact avec l'aliment, la

température de conservation, la nature de l'aliment et ses caractéristiques, la nature des additifs dans le matériau et leurs concentrations etc. [57][45]

Dans cette étude, nous nous sommes focalisées sur la morphologie (structure) du matériau plastique et son influence sur le phénomène de migration et le travail a été limité aux deux matrices PS et PVC et aux deux additifs Irganox1010 et DEHP.

Après avoir défini les méthodes analytiques à utiliser pour l'analyse des deux additifs Irganox1010 et le DEHP, nous nous sommes intéressées à l'objectif même de cette étude, à savoir l'influence de la structure du plastique sur les phénomènes de migration.

Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

7.1 Préparation des films

Des films plastiques à base de PVC et PS contenant différentes quantités d'additifs ont été préparés pour l'obtention des formulations :

PS (Irganox1010 à 1% et 2%) et PVC (Irganox1010 à 1% et 2%)
PS (DEHP à 1%, 5%, 10% et 20%) et PVC (DEHP à 1%, 5%, 10% et 20%)

Pour la préparation des films, solubiliser dans un bécher les quantités correspondantes pour chaque formulation en matériau plastique et additif dans le solvant adéquat (Chloroforme pour la PS et THF pour le PVC), après solubilisation complète, verser le contenu du bécher dans une boîte de pétri, laisser à l'air libre sous la hotte pour l'évaporation du solvant. A partir des films transparents récupérés, découper grâce à un cutter, des petits carrés (éprouvette) de 2x2cm². Sélectionner les éprouvettes (carrés) de masses proches pour la réalisation de l'essai de migration.

Préparer des blancs pour le PS et le PVC en suivant la même procédure sans ajout d'additif.

Le choix des concentrations est basé sur les concentrations réglementaires des 2 additifs dans les emballages alimentaires et pharmaceutiques. [58][59]

7.2 Procédure de l'étude de la migration

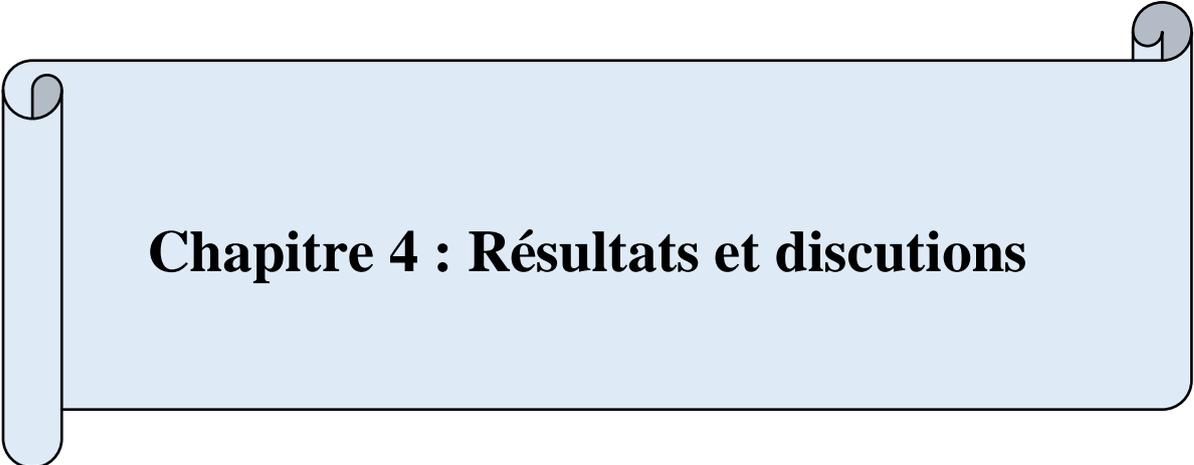
Pour chaque formulation, prendre une éprouvette (film carré de 2x2cm²), la peser puis l'introduire dans un tube à essai contenant 10ml d'éthanol. Fermer hermétiquement et placer les tubes dans une étuve à une température de 70°C pendant 2h. [60][61] Ces conditions, considérées comme très agressives peuvent permettre la diffusion des deux additifs.

Retirer les tubes de l'étuve et laisser refroidir à température ambiante. Récupérer les films plastiques (les éprouvettes) des milieux de contact (éthanol).

7.3 Evaluation de la migration de l'Irganox1010 et du DEHP

Dans cette étude, nous avons suivi la migration des deux additifs :

- En évaluant les variations des masses (gravimétrie) et des bandes d'absorption vibrationnelles (FTIR) produites sur les films plastiques (épreuve).
- En déterminant les taux de migration des deux additifs dans le milieu de contact (éthanol) par UV et HPLC et dans ces cas, des gammes d'étalonnage ont été préparées pour déterminer le domaine de linéarité des deux méthodes utilisées.



Chapitre 4 : Résultats et discussions

1. Caractérisation des matières premières

1.1 Identification des matières plastiques PS et PVC par FTIR

L'analyse des matières plastiques utilisées dans cette étude, à savoir le PS et le PVC, par FTIR a donné les spectres représentés par les Figures 9 et 11 ci-dessous. Ces derniers ont été comparés aux spectres de références correspondants (Figures 10 et 12) et les bandes de vibrations caractéristiques pour chaque plastique sont reportées dans les Tableaux 8 et 9.

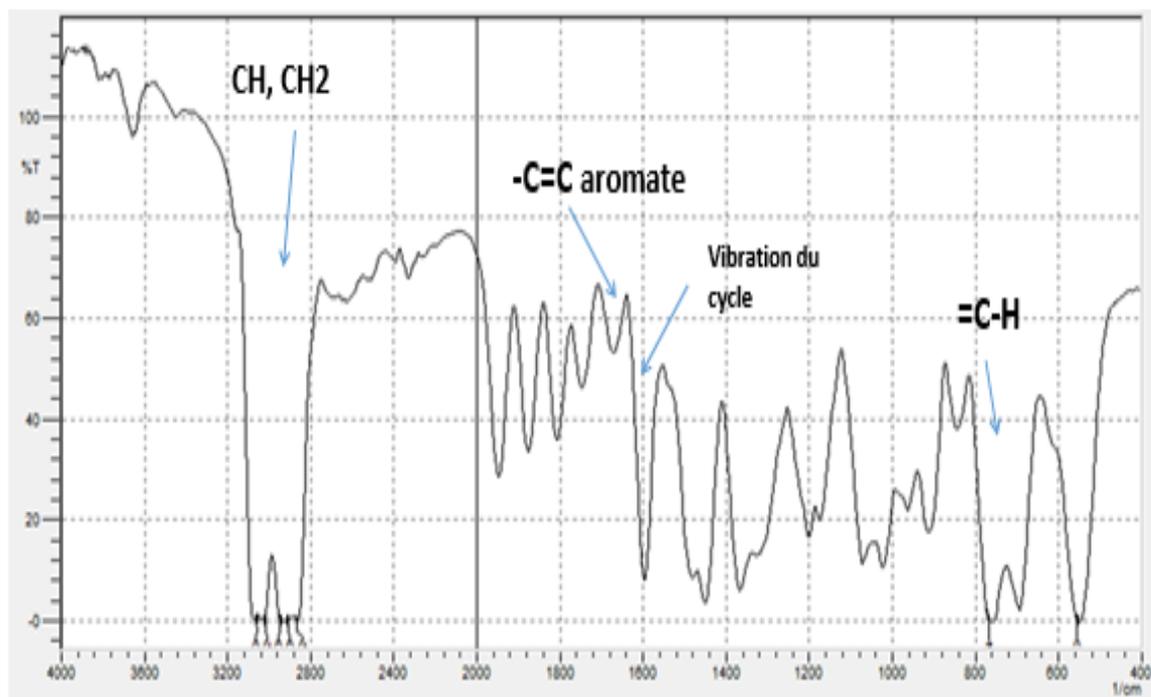
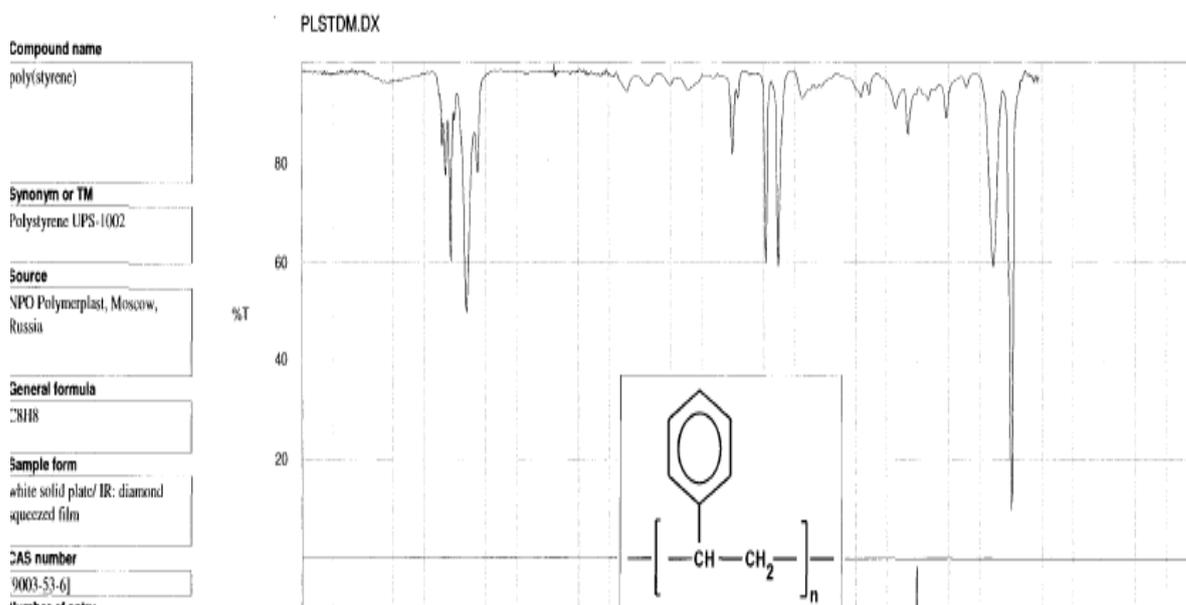


Figure 9 : Spectre FTIR du PS



Compound name

poly(styrene)

Synonym or TM

Polystyrene UPS-1002

Source

NPO Polymerplast, Moscow, Russia

General formula

C₈H₈

Sample form

white solid plate/ IR: diamond squeezed film

CAS number

9003-53-6]

Number of notes

Figure 10 : Spectre de référence du PS [52]

Tableau 8 : Bandes de vibration caractéristiques du PS

Nombred'onde(cm^{-1})	Groupemen fonctionnel correspondant
3000 - 2800	-C-H
2926, 2853	-CH ₂
770 - 730	=C-H (benzene monosubstitué)
710 - 690	
1610 - 1590	Vibration du cycle (aromates)
1600- 1660	-C=C (aromates)
1200 – 600	-C-C (squelette des aromates)

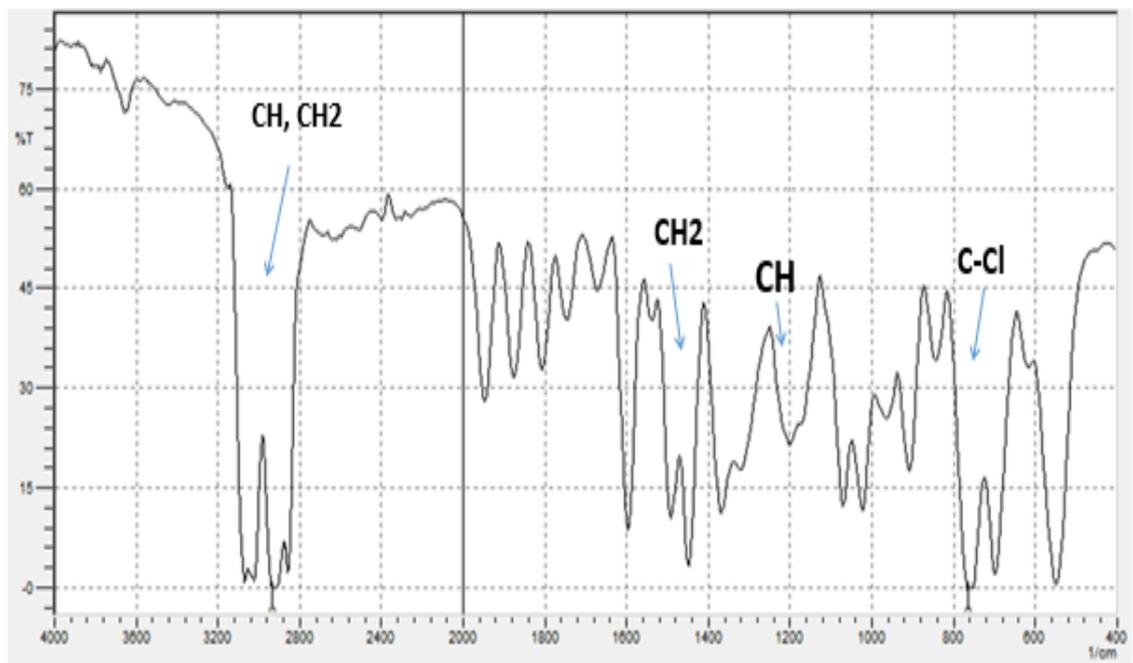


Figure 11 : Spectre FTIR du PVC

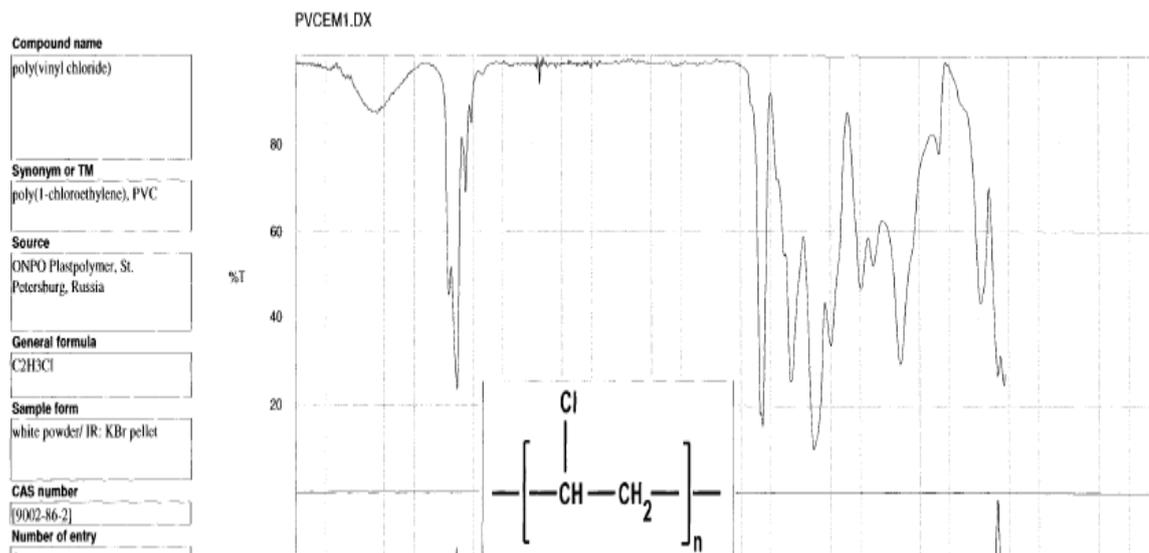


Figure 12 : Spectre FTIR du PVC référence [52]

Tableau 9: Bandes de vibration caractéristiques du PVC [62]

Nombred'onde(cm^{-1})	Groupement fonctionnel correspondant
2975	C-H
2865, 1430	CH ₂
1255	C-H
690, 615	C-Cl

Nous avons repéré dans les spectres obtenus, les bandes de vibrations caractéristiques à chaque plastique, il s'agit des deux matériaux PS et PVC.

Par ailleurs, la comparaison de nos spectres avec ceux des références correspondantes met en évidence la présence de bandes supplémentaires, celles-ci peuvent être attribuées aux différents adjuvants qui ont été incorporés aux matières plastiques lors de leur fabrication ; ceci nous permet de conclure que nos matières plastiques sont bien du PS et du PVC mais que ces dernières ne sont pas pures.

2. Caractérisation des additifs Irganox1010 et DEHP

2.1 Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par spectrométrie UV

L'analyse des solutions d'Irganox1010 et de DEHP dans l'éthanol dans le domaine allant de 200nm à 400nm a donné les spectres représentés dans la Figure 13.

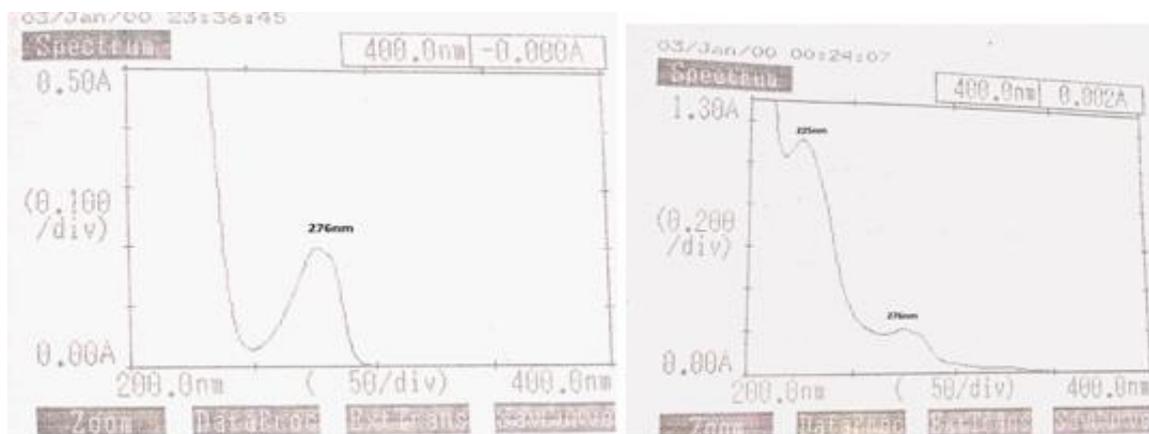


Figure 13 : Spectres UV de l'Irganox1010 et du DEHP

Les maximums d'absorption ont été observés à 276nm pour l'Irganox1010 et 276nm et 225nm pour le DEHP et sont similaires à ceux retrouvés en littérature. [56][69].

2.2 Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par CCM

La CCM permet de vérifier la pureté des additifs Irganox1010 et le DEHP (1 et 2) disponibles au laboratoire et qui sont utilisés dans cette étude. Les résultats des deux systèmes chromatographiques utilisés ont permis d'obtenir les chromatogrammes représentés par la Figure 14 Ci-dessus. A partir des tâches repérées sous lampe de Wood à 254nm, les rapports frontaux ont été déterminés et reportés dans le Tableau 10.

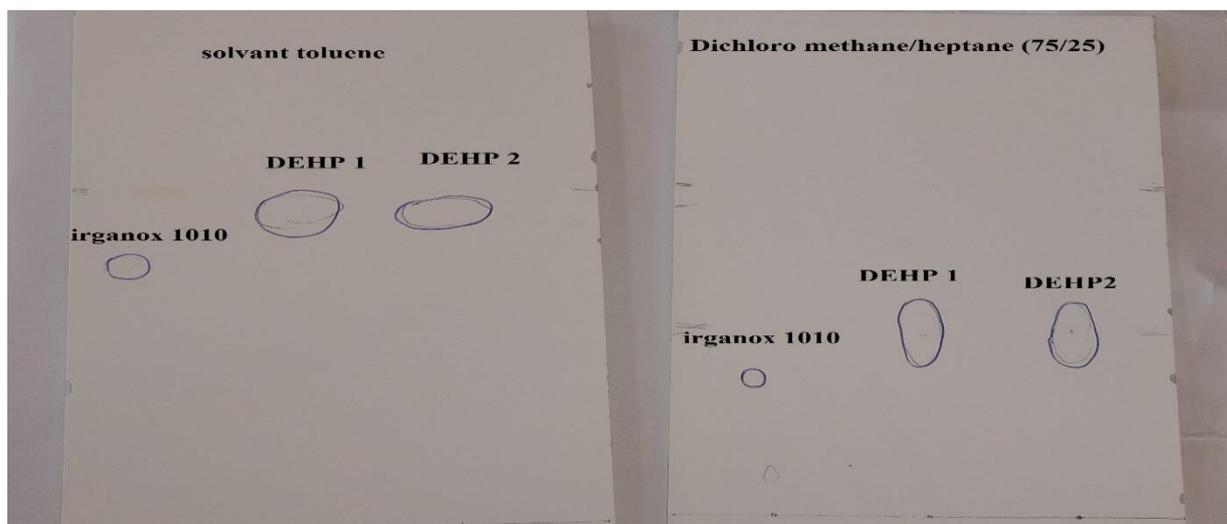


Figure 14 : Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par CCM.

Tableau 10: Rapport frontal des additifs Irganox1010 et DEHP

Phase mobile	Toluène		Dichloromethane/heptane (75/25)	
Additif	Irganox1010	DEHP	Irganox1010	DEHP
Rf	0,77	0,93	0,12	0,54

A partir des résultats obtenus, nous avons remarqué que :

- Les taches de l'Irganox1010 et du DEHP présentent des Rf différents ce qui confirme qu'il s'agit de deux composés différents,
- Les deux matières premières de DEHP (disponibles au laboratoire) présentent le même Rf, nous pourrions ainsi utiliser une ou l'autre des deux MP pour la suite du travail,
- Pour chaque additif, une seule tâche est observée avec les deux systèmes chromatographiques, ce qui confirme la pureté de ces additifs.

2.3 Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par HPLC

- Les chromatogrammes obtenus, en injectant les deux additifs Irganox1010 et DEHP dans les conditions chromatographiques fixées dans cette étude sont représentés dans la Figure 15.

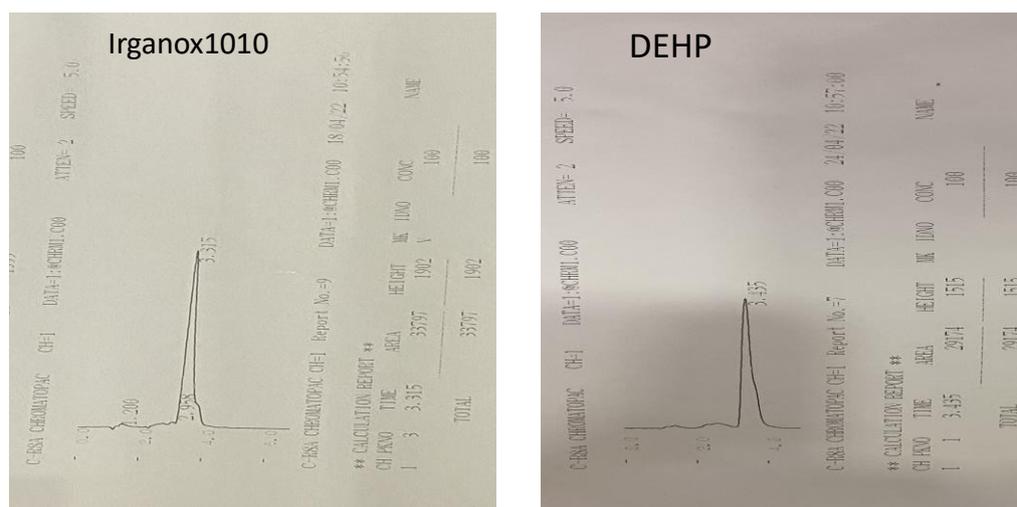


Figure 15 : Analyse des additifs Irganox1010 et DEHP par HPLC

-L'analyse des deux additifs Irganox1010 et le DEHP par HPLC en fixant λ_{\max} à 276nm, a donné des pics bien élués à des temps de rétention proches à savoir 3.3 et 3.4 pour l'Irganox1010 et le DEHP respectivement, ce qui montre que les conditions chromatographiques retenues dans cette étude sont adéquates dans cette analyse puisque les deux additifs sont analysés séparément. Aussi l'analyse du DEHP aux deux longueurs d'onde maximales 276nm et 225nm a donné le même pic, nous retiendrons donc 276nm comme λ_{\max} pour les deux additifs pour la suite du travail.

En conclusion de cette première partie de l'étude relative à la caractérisation, nous pouvons dire que les deux matières plastiques ont été identifiées comme PS et PVC par FTIR, et que la spectrométrie UV, la CCM et l'HPLC ont permis d'une part d'identifier les deux additifs Irganox1010 et DEHP par rapport à la littérature mais aussi de confirmer leur pureté.

3. Evaluation de la migration des additifs Irganox1010 et DEHP à partir du PS et du PVC

Après mise en contact des formulations sélectionnées dans cette étude avec de l'éthanol à une température de 70°C pendant 2h, nous avons évalué les phénomènes de migration en exploitant différentes méthodes d'analyse appliquées sur le film plastique et sur le milieu de Contact (éthanol).

3.1 Evaluation des phénomènes de migration par FTIR (appliqué sur les films plastiques)

Avant de suivre la migration de l'Irganox1010 et du DEHP par FTIR, nous avons fait une analyse de films en PS et PVC auxquels nous avons rajouté les additifs pour repérer les bandes caractéristiques de ces derniers.

Les spectres obtenus sont représentés par les Figures 16 et 17.

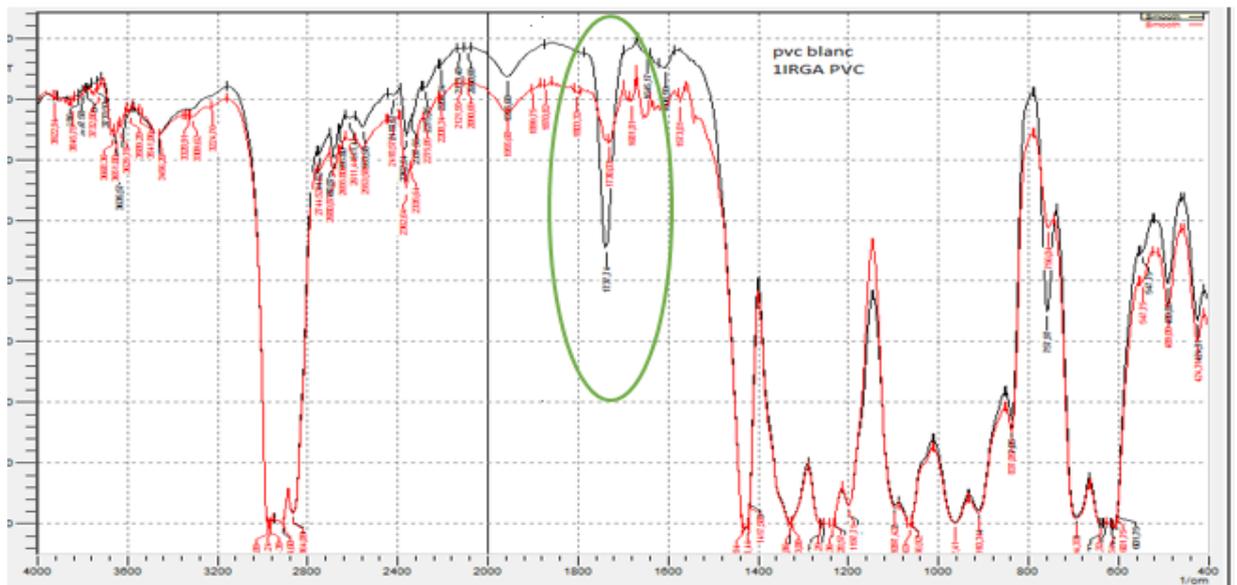


Figure 16 : Spectres du PVC (blanc) et de PVC (1% Irganox1010)

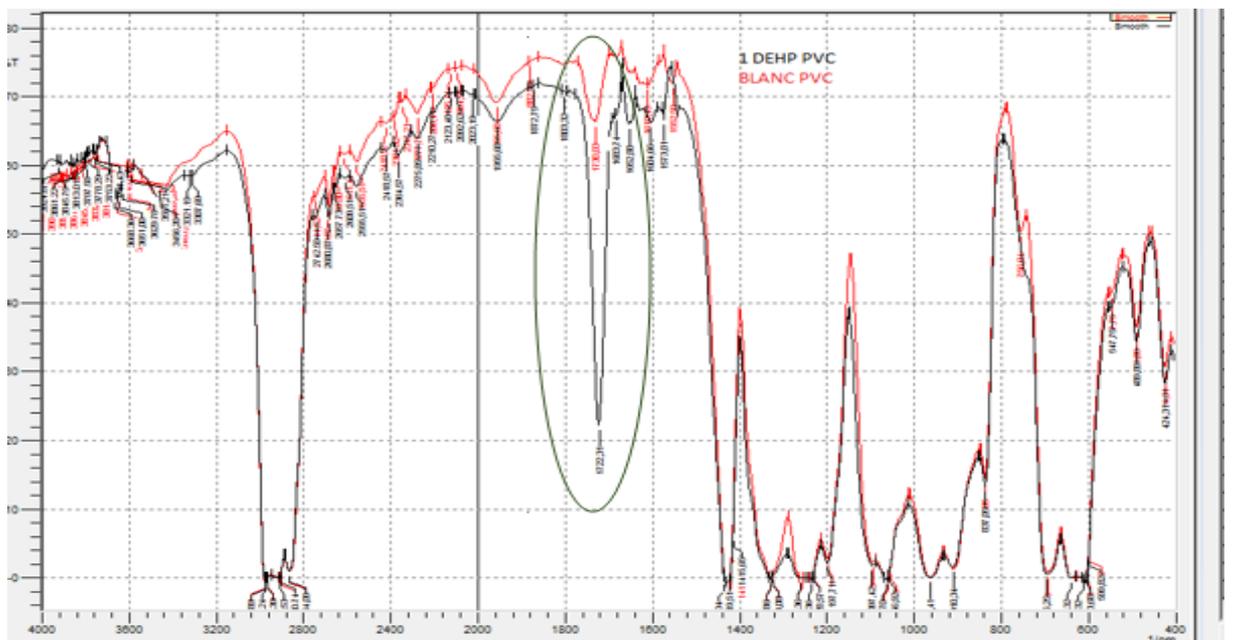


Figure 17 : Spectres du PVC (blanc) et de PVC (1% DEHP)

A partir des spectres, nous pouvons facilement remarquer la bande spécifique aux carbonyles présente dans les deux additifs et qui se trouve aux environs de 1730cm^{-1} (Figure 18 ci-dessous).

Cette technique pourrait aussi être exploitée en analyse quantitative en suivant les surfaces des bandes en fonction des concentrations via la loi de Beer- Lambert et grâce au logiciel IR-Solution, mais des précautions particulières et très délicates doivent être prises en compte comme l'épaisseur des films analysés, l'homogénéité de l'additif dans les préparations des films, les caractéristiques du film (transparent ou opaque), le choix de la bande spécifique à suivre pour l'analyse (bien résolue) ect [63]

3.2 Evaluation de la migration sur les films plastiques par gravimétrie

Les films (échantillons) utilisés ont été pesés avant et après étude de migration une fois récupérés de l'éthanol et séchés. Les masses, les variations de masses et les taux de migration sont reportés dans les tableaux 18 et 19 qui se trouvent en annexe.

Les taux de migration moyens de l'Irganox1010 et du DEHP à partir des deux matériaux PS et PVC sont reportés dans le tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11 : Taux de migration moyens (%) de l'Irganox1010 et du DEHP par gravimétrie

Additif / Polymère Formulation(%)	Irganox1010		DEHP	
	PS	PVC	PS	PVC
1	11.40	6.93	5.42	2.66
2	5.44	3.24		
5			7.78	3.44
10			7.71	1.58
20			/	/

A partir des résultats du tableau 11, nous pouvons dire que :

Pour le même polymère, avec une composition croissante en additif, nous ne retrouvons pas une bonne corrélation. On Effet, des fois la migration augmente avec la concentration en additif et des fois c'est la même ou diminue, ceci n'est pas en accord avec la littérature qui confirme que le taux de migration évolue avec la concentration en additif.

Dans cette étude, nous pouvons attribuer cette anomalie d'une part, à une mauvaise homogénéité des films préparés au niveau du laboratoire, et d'autre part, à la présence du milieu (éthanol) dans les films même après séchage.

Aussi, nous n'avons pas pu déterminer de taux des films en PS et PVC à 20% en DEHP car ils avaient changé d'aspect surtout dans le cas du PS qui est devenu cassant les films perdent leur souplesse suite à la migration des additifs, des parties sont alors irrécupérables. Aussi, une nouvelle pesée serait inefficace, la réelle perte de masse (ou la migration) calculée serait masquée ; pour cela nous avons fait appel à d'autres techniques analytiques pour estimer la migration spécifique de chaque additif et de comparer par la suite les migrations globales déterminées par les différentes méthodes adoptées.

Des problèmes similaires ont été observés dans des travaux réalisés sur la même thématique. [45]

Mais, ce que nous avons remarqué, pour la plupart des résultats, c'est que les taux de migration sont plus importants dans le cas du PS par rapport au PVC pour les deux additifs étudiés dans les mêmes conditions. Ceci, peut être lié à la structure du polymère.

Nous retenons de cette partie de l'étude que la méthode gravimétrique pour l'évaluation des phénomènes de migration, présente certaines difficultés liées aux films plastiques qui peuvent d'une part, changer d'aspect quand ils sont soumis à des conditions sévères (milieu de contact, température ect..) ou bien, contenir une partie de solvant de contact (qui s'adsorbe ou diffuse dans le polymère) et qui n'est pas éliminé par séchage. Et peut même provoquer un phénomène de gonflement [45].

3.3 Evaluation de la migration dans le milieu (Ethanol) par spectrométrie UV

Nous avons utilisé la spectrométrie UV pour déterminer les taux de migration des deux additifs Irganox1010 et DEHP dans les milieux de contact (éthanol) provenant du PS et du PVC.

Pour la réalisation d'une analyse quantitative par UV il est nécessaire de vérifier au préalable, la validité de la loi de Beer-Lambert dans le domaine des concentrations de l'étude. Pour cela, une gamme d'étalonnage a été préparée dans l'éthanol pour les deux additifs et les absorbances obtenues sont consignées dans les Tableaux 12 et 13 Les courbes d'étalonnage correspondantes sont ainsi représentées par les deux Figures 20 et 21.

Tableau 12: Etude de la linéarité de la méthode UV pour l'analyse de l'Irganox1010

C (mg/ml)	0.0036	0.0073	0.0183	0.0290	0.0366
A (à 276nm)	0.018	0.036	0.115	0.169	0.203

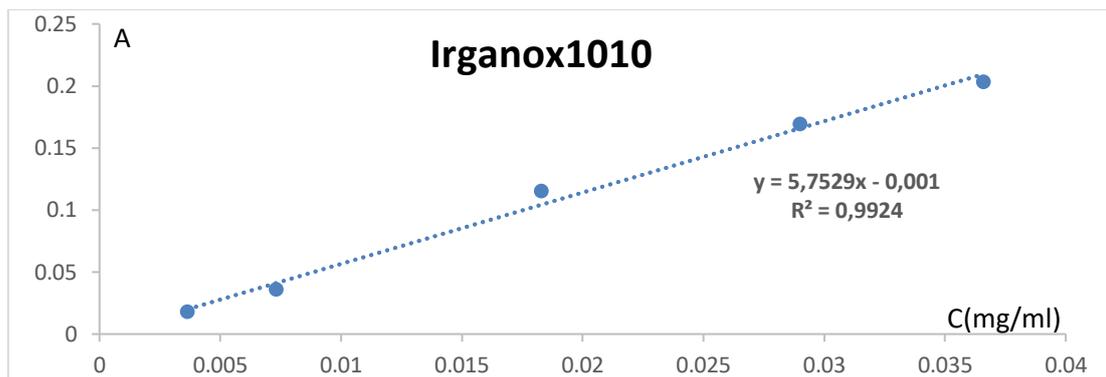


Figure 20 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox1010 dans l'éthanol par UV

Tableau 13 : Etude de la linéarité de la méthode UV pour l'analyse du DEHP.

C (mg/ml)	0.0039	0.0078	0.0196	0.0313	0.0392
A (à 225nm)	0.136	0.266	0.679	1.051	1.308
A (à 276nm)	0.014	0.034	0.098	0.155	0.193

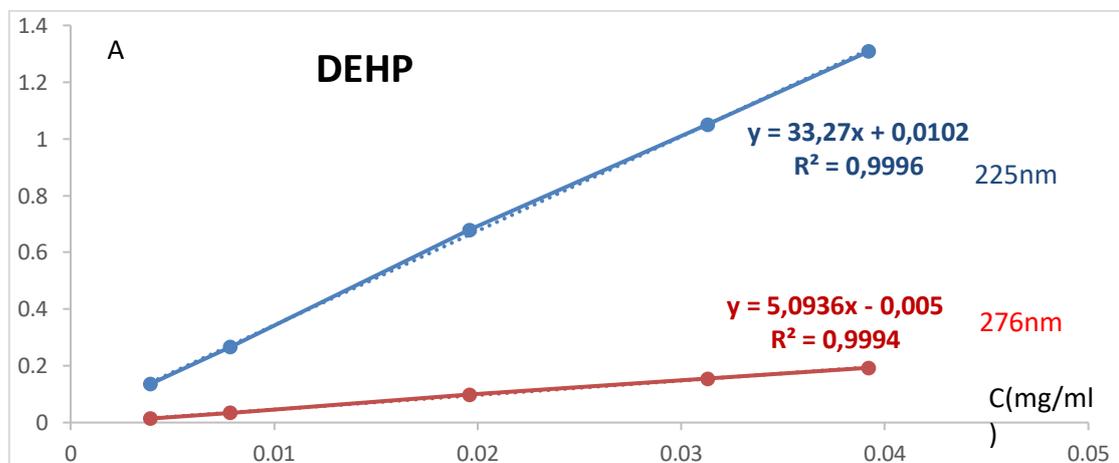


Figure 21 : Courbe d'étalonnage du DEHP dans l'éthanol par UV

Les coefficients de régression étant proches de 1, ceci indique la bonne linéarité de la méthode UV pour l'analyse des deux additifs Irganox1010 et DEHP par spectrométrie UV.

Nous avons appliqué la spectrométrie UV à l'analyse des différentes solutions éthanol récupérées des essais de migration ; A partir des absorbances obtenues, nous avons déterminé les taux de migration de l'Irganox1010 et DEHP en exploitant les courbes d'étalonnage correspondantes et les résultats sont reportés dans le Tableau 20. (En annexe) et le résumé des résultats est repris dans le Tableau 14ci-dessous.

Dans le cas du DEHP, les lectures des absorbances ont été lues dans la plupart des cas, aux deux longueurs d'ondes 225nm et 276nm mais pour certains échantillons, soit l'absorbance n'a pas pu être lue (trop faible) à 276nm soit au contraire, elle est élevée à 225nm (trop concentré même après dilution) et dans ces cas, nous avons fait les calculs des taux de migration avec une seule absorbance.

Tableau 14 : Taux de migration (%) de l'Irganox1010 et du DEHP par UV

Additif / Polymère Formulation(%)	Irganox1010		DEHP	
	PS	PVC	PS	PVC
1	/	/	3.57	2.14
2	/	/		
5			3.47	4.65
10			21.39	15.49
20			32.30	17.60

A partir des résultats obtenus, nous remarquons que :

Aucune migration n'a été observée dans le cas de l'Irganox1010 à 1% et 2% dans les deux polymères PS et PVC, ceci est lié au manque de sensibilité de la méthode UV qui n'a pas pu détecter les additifs à l'état de traces.

Dans le cas du DEHP et d'une façon générale, les taux de migration augmentent en fonction de la concentration initiale de l'additif dans le polymère plastique, que ce soit du PS ou le PVC et ceci est en accord avec la littérature. [45]

Par ailleurs, et c'est ce qui nous intéresse de près, les taux de migration sont plus importants dans le cas du PS comme nous pouvons le voir d'une façon plus significative dans les chromatogrammes représentés en Figure 22 des formulations (PS et PVC) à 20% en DEHP et ceci confirme les résultats obtenus précédemment (FTIR et gravimétrie).

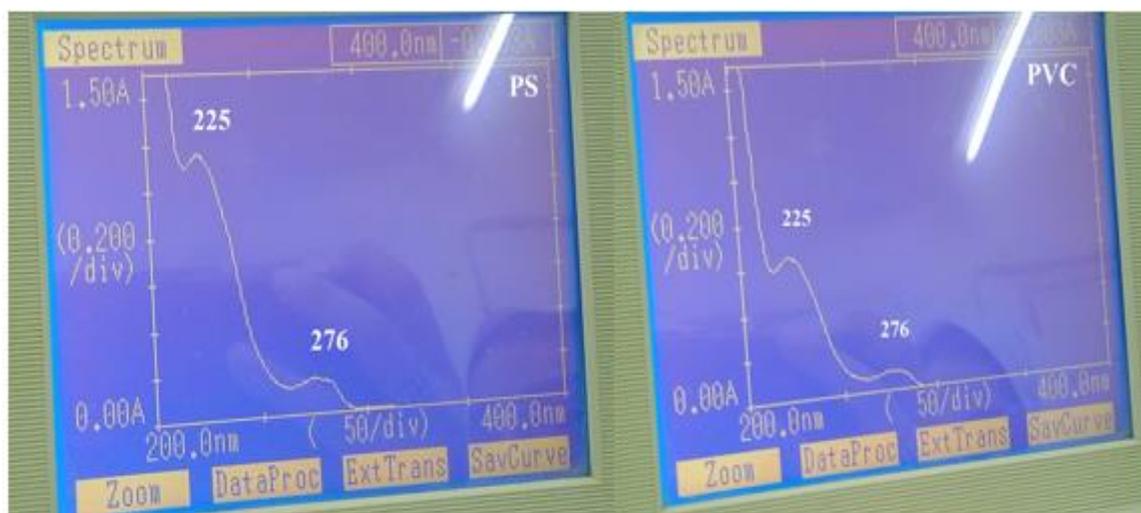


Figure 22 : Analyse par UV, du DEHP qui a migré du PS et du PVC dans l'éthanol.

3.4. Evaluation de la migration dans le milieu (Ethanol) par chromatographie HPLC

Nous avons exploité aussi l'HPLC pour déterminer les taux de migration des deux additifs Irganox1010 et DEHP dans les milieux de contact (éthanol) provenant du PS et du PVC.

Aussi, avant de réaliser une analyse quantitative par HPLC, il est nécessaire de vérifier la linéarité de la méthode dans le domaine des concentrations de l'étude. Des gammes d'Irganox1010 et de DEHP ont été préparées et analysées par HPLC, les surfaces obtenues sont reportées dans les Tableaux 15 et 16 ; Les courbes d'étalonnage correspondantes sont ainsi représentées par les deux Figures 23 et 24.

Tableau 15 : Etude de la linéarité de la méthode HPLC pour l'analyse de l'Irganox1010

C (mg/ml) 10 ³	1.83	3.66	7.33	18.32	36.64
S (à 276nm)	2902	5603	13755	34318	69377

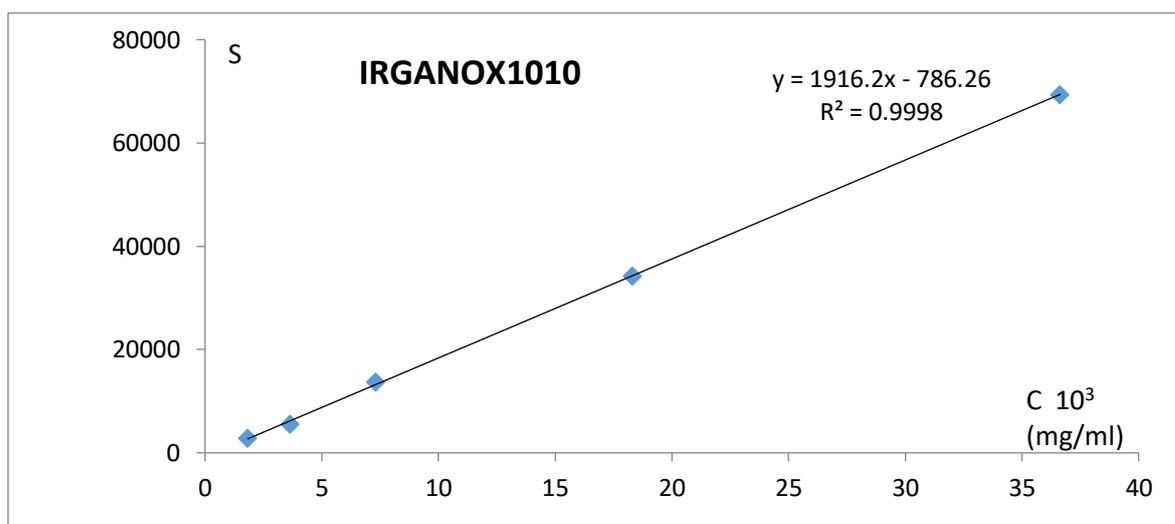


Figure 23 : Courbe d'étalonnage de l'Irganox1010 dans l'éthanol par HPLC.

Tableau 16 : Etude de la linéarité de la méthode HPLC pour l'analyse du DEHP

C (mg/ml) 10 ³	1.92	3.84	7.68	19.20	38.40
A (à 276nm)	8005	16571	28456	72016	141054
A (à 225nm)	58806	120108	196089	489623	952925

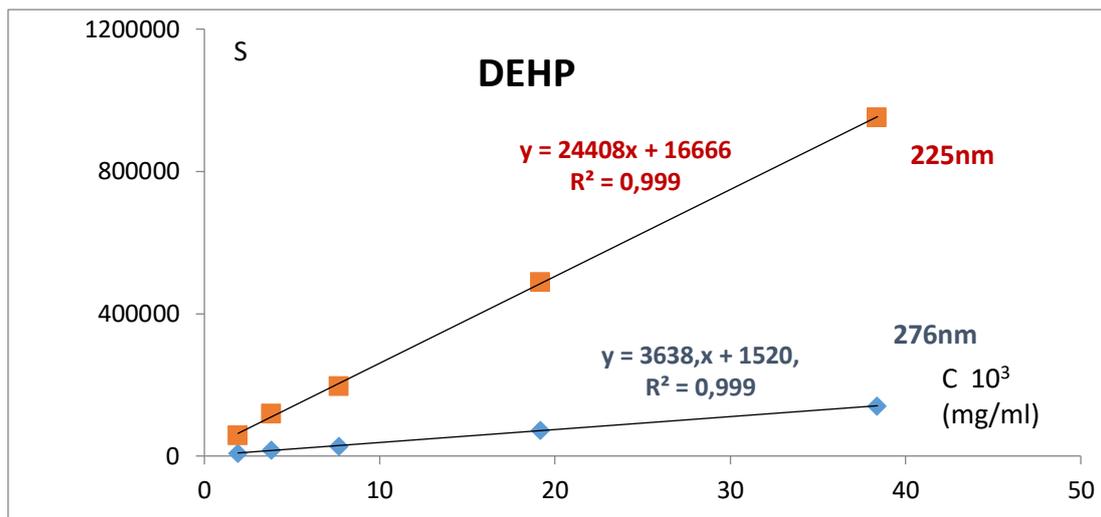


Figure 24 : Courbe d'étalonnage du DEHP dans l'éthanol par HPLC

Les tracés des surfaces obtenues avec les deux longueurs d'ondes 225nm et 276nm, en fonction des concentrations du DEHP, sont des droites linéaires avec des coefficients de régression proches de 1. La méthode HPLC peut être appliquée pour l'analyse des deux additifs Irganox1010 et DEHP.

La détermination des taux de migration des deux additifs Irganox1010 et DEHP dans les différentes solutions éthanol des essais de migration a été effectuée à partir des courbes D'étalonnage ; Les résultats sont résumés dans les Tableaux 21 et 22 (en annexe) et la moyenne des résultats est reprise dans le Tableau 17 ci-dessous.

Tableau 17 : Taux de migration (%) de l'Irganox1010 et du DEHP par HPLC.

Additif / Polymère Formulation(%)	Irganox1010		DEHP	
	PS	PVC	PS	PVC
1	1.07	1.11	3.41	2.91
2	0.79	1.79		
5			2.58	3.25
10			7.34	5.68
20			21.56	14.11

A partir des résultats obtenus, nous remarquons que :

- L'HPLC a pu mettre en évidence la migration de l'Irganox1010 à partir du PS et du PVC mais à des taux très faibles (traces), la méthode est donc plus sensible que la spectrométrie UV.
- Dans le cas du DEHP et comme il a été constaté précédemment par UV, d'une façon générale, les taux de migration augmentent quand la concentration de l'additif augmente dans la matrice polymérique que ce soit le PS ou le PVC. [45]
- Les taux de migration sont plus faibles que ceux retrouvés par UV (surtout aux concentrations élevées en additifs), ceci est attribué à la méthode d'analyse. En effet, la spectrométrie UV renseigne sur une migration globale (additifs + autres adjuvants du polymère) contrairement à l'HPLC, qui elle, est plus spécifique.
- L'HPLC confirme aussi, que les taux de migration sont plus importants dans le cas du PS par rapport au PVC comme nous pouvons le voir d'une façon plus significative dans les chromatogrammes des formulations (PS et PVC) à 20% en DEHP représentés par la Figure 25 et ceci est lié à la structure du polymère. En effet, la structure amorphe du PS dans laquelle les chaînes sont plus ou moins désordonnées permet une plus grande mobilité de l'additif par rapport au PVC qui présente une morphologie faiblement cristalline réduisant ainsi la migration. Aussi et à partir du Tableau 23 des caractéristiques du PS et du PVC (en annexe), nous remarquons que le PVC constitue une meilleure barrière à l'humidité et l'oxygène par rapport au PS et qu'il est plus résistant à différents solvants et ceci est attribué à sa structure intrinsèque. [64]

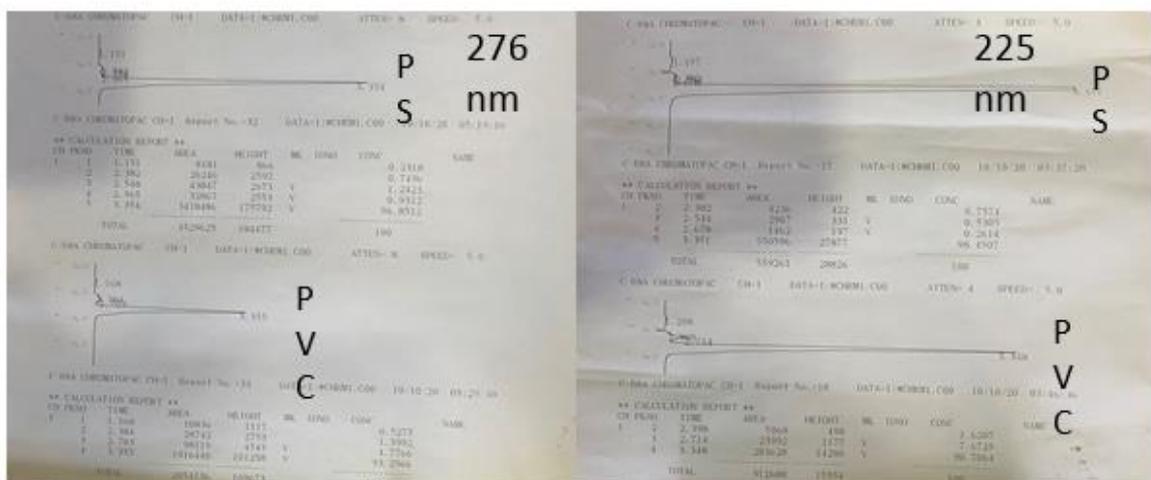


Figure 25 : Analyse par HPLC, du DEHP qui a migré du PS et du PVC dans l'éthanol.

En conclusion, nous retenons des différents résultats de cette étude que, les études de migration nécessitent :

- Une bonne connaissance du matériau (nature, morphologie, composition) et caractéristiques (épaisseur, masse) et de l'additif (nature, pureté, ..)
- Des préparations de films homogènes en additif (préparés de préférence par extrudeuse pour éviter l'utilisation de solvant)
- L'application de méthodes d'analyse performantes et spécifiques comme l'HPLC.

Aussi, l'objectif tracé dans cette étude a été atteint puisque nous avons démontré que structure du polymère avait une influence sur la migration des additifs. En effet, la diffusivité des substances est réduite dans le cas de structure cristalline ou semi-cristalline, nécessitant une déformation supplémentaire pour permettre le passage des diffusants entre les chaînes comparativement aux polymères amorphes. [65][66]

Des études récentes ont porté sur des optimisations de structures de polymères plastiques dans le but de minimiser les phénomènes de migration. En effet, l'incorporation de nanoparticules d'argile ou de silice dans un polymère entraînerait une augmentation de son degré de cristallinité ainsi que sa température de fusion et de transition vitreuse ce qui affecterait la migration des additifs. [67][68]

4. Conclusion générale

L'alimentarité peut être définie comme l'aptitude d'un matériau ou objet à être mis en contact avec des denrées alimentaires en respectant toutes les exigences générales et spécifiques applicables mais surtout le principe de base lié à son inertie. Elle ne constitue pas une caractéristique intrinsèque d'un matériau mais dépend aussi de l'aliment au contact et des conditions d'usage comme la température et durée du contact notamment.

La mise en contact d'un contenu (denrée alimentaire) et d'un contenant (emballage) entraîne, presque inéluctablement, un risque de migration pouvant engendrer des contaminations et un risque sur le consommateur.

Nombreuses études ont été réalisées pour évaluer les taux de migration des additifs à partir des emballages plastiques et des paramètres influençant ce phénomène.

La nature et la cristallinité du polymère utilisé dans l'emballage, qu'il soit cristallin, semi-cristallin ou amorphe peut être aussi un facteur déterminant de la migration des additifs.

La phase cristalline, composée généralement d'un assemblage ordonné de chaînes polymériques liées entre elles, peut être une barrière aux échanges entre le contenu, le contenant et même l'environnement. Ainsi, plus le polymère présente dans ses chaînes des phases amorphes et plus le phénomène de diffusion sont importants.

Nous avons pu, grâce aux résultats obtenus dans cette étude, vérifier que la migration des deux additifs Irganox1010 et DEHP était plus importante dans le cas du PS comparativement au PVC. En effet les valeurs obtenues, que ce soit par spectrométrie UV ou par HPLC, traduisent l'influence de la structure ou morphologie du polymère sur la migration des additifs.

En perspective, nous aurions aimé poursuivre les investigations en utilisant des méthodes plus caractéristiques des polymères plastiques pour confirmer les résultats de l'étude telles la colorimétrie différentielle à balayage (DCS) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

5. Référence

- [1] : Le Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage –CACQE/ dépt. Emballage / B.N
- [2] : Structure moléculaire et morphologie des polymères, Auteur(s) : Michel FONTANILLE, Yves GNANOU
- [3]: Skjevraak, I., Brede, C., Steffensen, I.L., Mikalsen, A., Alexander, J., Fjeldal, P. et Herikstad, H. "Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their riskassessment." Food additives and contaminants 22.10 (2005).
- [4] : Al Rayes, Layal. Étude des interactions PET-Eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires. Diss (2013).
- [5] : Mémoire de Fin de Cycle thème : Contribution à l'étude d'un emballage biodégradable de l'entreprise GENERAL EMBALLAGE destiné à la conservation des fruits BENNACER Siham & BOUGUERMOUH Sabrina Université A. MIRA – BEJAIA.
- [6] : Amrouche, Les emballages, 2012.
- [7] : Guide de l'emballage alimentaire Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation.
- [8] : Biston, J-H., "Les matériaux au service de l'emballage.
- [9] : Duval, C., "Matières plastiques et environnement", Edition Dunod, Collection Techniques et Ingénierie, (2004), 310 p.
- [10] : 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).
- [11] : 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).
- [12] chimie et physico-chimie des polymères 3eme édition Dunod , paris 2005.
- [13] : REACH for Polymères, meilleures méthodes d'essai et techniques disponibles ©2011, smithersRapra.

- [14] : "Polymère" Microsoft® Encarta® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- [15] : F. Moingeon ; Thèse de Doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [16] : D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, (2001).
- [17] : S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères ; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [18] R. Perrin, J. PirreScharef, "chimie industrielle", 2e édition : Dunod, Paris, 1999.
- [19] structure et morphologie des polymères de la macromolécule à la sphérolite Jean-Mark Haudin, éditions. Lavoisier 2006.
- [20] : G. Champetier, "Chimie macromoléculaire", tome 1, HERMANN, Paris, 1970.
- [21] : P. Weiss, La chimie des polymères Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. Université Médicale Virtuelle Francophone 2010.
- [22] : I. Mkacher. (2012). Vieillesse thermique des gaines PE et PVC. Thèse de doctorat. ParisTech. 17-146.
- [23] : LAU, O., WONG, S. Contamination in food from packaging material. Journal of Chromatography A, 2000, Vol. 882, 255-270.
- [24] : A. Le Hir, J. C. (2009). Pharmacie galénique, Bonnes pratiques de fabrication des médicaments, Matériaux de conditionnement (éd. 9e). MASSON.
- [25] : Guide pratiques sur les phtalates , EURO PHARMA (2010).
- [26] : Le règlement (UE) n°10/2011 de la Commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (2011).
- [27] : faizamammeri . étude de la migration d'un antioxydant du polystyrène dans quelques milieux liquides simulateurs d'aliments , mémoire de magister chimie Industrielle blida1.
- [28] : BASF Suisse AG Additifs plastiques 4057 Bâle, Suisse octobre 2013.
- [29] Boyle, S.H., Horn, J., Prybylski, M., "Plastics in packaging", CE 435, (April 2001).

- [30] : Heim, P., Linarés, O., Hym, L., "Polystyrène et copolymères de styrène".
- [31] : Barran, B., "Polystyrène, polymérisation en continu", Techniques de l'ingénieur, J 6550, (1984), 1 – 5.
- [32] : Bost, J., "Matières plastiques, chimie et applications", 2 ème édition, Technique & Documentation – Lavoisier, Paris, (1985), 456 p.
- [33]:D. W .Van Krevelen, Properties of polymers, Ed. Elsevier New York, (1990).
- [34]:J. Brandrup, E. H. Immergut. Polymer Handbook, 3d ed. Wiley Interscience, New York, (1989).
- [35]:R.F. Boyer, In Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Ed by H. F. Mark, et al. John Wiley and Sons, New York, (1970), vol. 13.
- [36]: Z. HRUSKA, P. GUSNET, Ch. SALIN, JJ. COUCHOUD, poly (chlorure de vinyle) ou PVC, Technique de l'ingénieur, AM3325, V2, p39, 40.
- [37]: AlsoppMW.,Vianello G., "Vinyl Chloride Polymers in Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 4th Ed., New York, (2014).
- [38] : Dessarthe, A., "Plastique composites et élastomères dans les technologies médicales", édition CETIM, Nantes, (1997).
- [39] : G.Bureau, La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires », Ind.Alim.Agr, N°4Avril, (1996).
- [40] : F.Lox, B. Pascat ; Qualité des emballages : migration, Emballage des denrées alimentaires de grande consommation, 2ème édition, Techniques et Documentation Lavoisier, paris (1998).
- [41]: Daniels P.H., "A brief Overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction", J. ofVinyl and Additive Technology,(2009).
- [42] : Guillaume Gillet, Thèse de Doctorat en procédés biotechnologique et alimentaire, " Prévion de la conformité des matériaux d'emballage par intégration de méthode de formulation et de modélisation du coefficient de partage", Institut national polytechnique de Lorraine (2008).

[43]: Piringer Otto G., Baner Albert L., "Plastic Packaging, Interactions with Food and Pharmaceuticals", 2nd Ed., WILEY-VCH, (2008).

[44]: Dennis Jenke, "Compatibility of Pharmaceutical Products and Contact Materials", JohnWiley& Sons, (2009).

[45] : C.Zeddami, Etude de la migration d'un stabilisant thermique du PVC souple et rigide et de deux antioxydants phénoliques du polystyrène dans des stimulants liquides alimentaires, Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique d'Alger (2012).

[46] : François de Champs, Réglementation des plastiques au contact de l'eau et des aliments, F 1 300, Techniques de l'Ingénieur (2004).

[47] : Christine Oriol ; Phénomènes de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle ; Thèse de doctorat en Sciences. Analyse physico-chimique, Lyon1 (1997).

[48] : ANALYSE CHIMIQUE : Méthodes et techniques instrumentales modernes ; Rouessac, F., Rouessac, A., &Cruché, D, (2004), (6ième éd.), Paris, Dunod.

[49] : Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques ; Gwenola Burgot, J.-L. B, (2006), (3ième éd.), Rennes, France, Lavoisier.

[50]: Handbook of Thin-Layer Chromatography; Joseph Sherma Bernard, (2003), (3ième éd.), Easton, Pennsylvania.

[51]: S. Thomas Y. Grohens P. Jyotishkumar ; «Characterization of Polymer Blends» Wiley VCH (2014).

[52]:Bolgar, M; Hubball, J; Groeger, J; Meronek, S; « Handbook for the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives » Ed.1; CRC Press, Taylor and Francis Group (2008).

[53]:Hummel, Dieter O. « Atlas of plastics additives, analysis by spectrometric methods » (2002).

[54] : Ait mesbah Z. ; Contribution des méthodes chromatographiques à l'étude des interactions contenu-contenant : poches plastiques clearflex – pénicillines ; Mémoire de magister en chimie appliquée, Institut algérien du pétrole IAP (2002).

[55]Boulaziz F. et Stambouli N. ; Méthodologie d'étude de migration de l'Irganox 1010 du polyéthylène à usage pharmaceutique et agroalimentaire ; Mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, Blida1 (2011).

[56]Kouba, S. (2016). Mise au point d'une méthode d'analyse pour le dosage du plastifiant 'DEHP' dans les conditionnements en PVC à usage pharmaceutique. Mémoire de Master, Université Saad Dahleb Blida -1-, Département de chimie industrielle

[57] ElahehForooghi et al. ; Migration of Irganox 1010, Irganox 1076, and Titanium dioxide into Doogh and corresponding food simulant from laminated packaging; J Environ Health Sci Eng. 2022. (T milieu ect...)

[58]Fiche technique d'irganox1010 BASF Suisse AG, Additifs plastique 2013

[59]Pharmacopée européenne, monographie 3.1.14. « Matériaux à base de poly (chlorure de vinyle) plastifié pour récipients destinés à contenir des solutions aqueuses pour perfusion intravaineuse» (2008).

[60] : Boumerzouga Amara A. ; Etude de la migration de deux additifs des films alimentaires à base de PVC dans différents milieux liquides simulateurs d'aliments ; Mémoire de magister en génie des procédés, 2005.

[61] : Mémoire fin d'études ; études de la migration d'un antioxydant l'irganox 1010 d'un emballage plastique en polystyrène vers quelque milieux liquides simulateurs d'aliments ; KHORCHI NACERA 2010.

[62] : Mémoire de master professionnelle thème L'application de la spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier dans l'évaluation des interactions contenu-contenant : Matières plastiques – produits pharmaceutiques (Mimouni Amel/Tinguali Khadîdja).

[63] : Ait mesbah Z.; Etude des interactions contenu-contenant : Matières plastiques - produits pharmaceutiques ; Thèse de doctorat en chimie industrielle, U. Blida1 (2019).

[64] : <https://multidesign.ca/guide-des-plastiques/> Les emballages Multi Design Inc 2019.

[65]: Pennarun, P.Y. Migration from recycled PET bottles. Elaboration and validation of a model usable of fonctionnal barriers, University of Reims Champagne-Ardenne, Reims (France) (2001).

[66]: Feigenbaum, A., and E. Barthélémy. "Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson." Rapport AFSSA (2006).

[67]:Maryam ZabihzadehKhajavi ; A model study on the migration of Irganox 1010 from low density polyethylene into a fatty food simulant as a function of incorporated spherical and plate-like nanoparticles; Food Packaging and Shelf Life 22(4), 2019.

[68]: NajmehHafttanian et al. ; Migration of nano-clay and nano-silica from low-density polyethylene nanocomposites into different food stimulants; Journal of Food Measurement and Characterization 15(4–5), 2021.

[69] : Contrôle qualité des matériaux a base de PVC entrant dans la fabrication des dispositifs médicaux a L'IMC (Rouiba) ; Pharmacie Industrielle RaoutiSamia .YedjerAssiablida 2016.

6. Annexe

Tableau 18 : Taux(%) de migration de l'Irganox1010 à partir du PS et du PVC par gravimétrie

Formulation	Masse de l'additif /g de film plastique	Masse Avant migration (g)	Masse après migration (g)	Variation de masse (g)	Taux de migration (%)	moyenn e
PS/Irganox1010 1%	0.0114	0.0507	0.0494	1.3*10 ⁻³	11.40	11.40
PVC/Irganox1010 1%	0.0101	0.0511	0.0504	7.10* ⁻⁴	6.93	6.93
PS/Irganox1010 2% (1)	0.0202	0.0529	0.0519	1*10 ⁻³	4.95	5.44
PS/Irganox1010 2% (2)	0.0202	0.0522	0.0510	1.2*10 ⁻³	5.94	
PVC/Irganox1010 2%	0.0216	0.0566	0.0559	7*10 ⁻⁴	3.24	3.24

Tableau 19 : Taux (%) de migration du DEHP à partir du PS et du PVC par gravimétrie

Formulation	Masse de l'additif /g de film plastique	Masse avant Migration (g)	Masse après Migration (g)	Variation de masse (g)	Taux de migration (%)
PS/DEHP 1%	0.0166	0.0439	0.0430	9*10 ⁻⁴	5.42
PVC/DEHP 1%	0.0150	0.0524	0.0520	4*10 ⁻⁴	2.66
PS/DEHP 5%	0.0565	0.0560	0.0516	4.4*10 ⁻³	7.78
PVC/DEHP 5%	0.0522	0.0587	0.0569	1.8*10 ⁻³	3.44
PS/DEHP 10%	0.1115	0.0580	0.0494	8.6*10 ⁻³	7.71
PVC/DEHP10%	0.1015	0.0580	0.0564	1.6*10 ⁻³	1.58

Tableau 20 : Taux (%) de migration du DEHP à partir du PS et du PVC par UV.

Echantillons	Quantité de DEHP avant la cinétique (mg)	Quantité de DEHP Après la cinétique (mg)		% de migration		MOYENNE
				225nm	276 nm	
1% DEHP PS (1)	0.756	0.0357	/	4.72	/	3.57
1%DEHP PS (2)	0.728	0.0175	/	2.42	/	
1%DEHP PVC	0.817	0.00861	/	2.14	/	2.14
5% DEHP PS (1)	3.16	0.107	/	3.38	/	3.47
5%DEHP PS 2	2.99	0.175	0.082	3.57	2.75	
5%DEHP PVC (1)	3.06	0.140	0.132	4.57	4.31	4.65
5%DEHP PVC (2)	2.88	0.136	0.1156	4.74	4.013	
10%DEHP PS (1)	6.46	0.536	0.692	8.29	10.71	21.39
10%DEHP PS (2)	5.99	0.90	1.92	15.025	32.05	
10 %DEHP PVC (1)	5.88	0.566	0.924	9.62	15.71	15.49
10%DEHP PVC (2)	5.68	0.522	0.868	9.18	15.27	
20%DEHP PS (1)	9.85	2.94	4.56	29.84	46.39	32.30
20DEHP PS (2)	10.01	3.48	8.91	34.76	55.55	

20%DEHP PVC (1)	10.39	1.80	1.76	17.37	16.95	17.60
20%DEHP PVC (2)	10.55	1.88	0.99	17.81	15.13	

Tableau 21 : Résultats de la migration de l'Irganox1010 par HPLC.

Echantillons	Quantité avant	Quantité après		% de migration		MOYENNE
		225	276	225	276	
1% irganox1010 PS (1)	0.577	8.08*10 ⁻³	/	1.40	/	1.077
1% irganox1010 PS (2)	0.705	5.32*10 ⁻³	/	0.755	/	
1% irganox1010 PVC (2)	0.516	6.49*10 ⁻³	/	1.15	/	1.15
2% Irganox1010 PS (1)	1.06	6.89*10 ⁻³	/	0.65	/	0.795
2% Irganox1010 PS (2)	1.054	9.97*10 ⁻³	/	0.94	/	
2% Irganox1010 PVC (2)	1.25	2.24*10 ⁻²	/	1.79	/	1.79

Tableau 22 : Résultats de la migration du DEHP par HPLC

Echantillons	Quantité avant	Quantité après		% de migration		Moyenne
		225	276	225	276	
1% DEHP PS(1)	0.75	/	3.57*10 ⁻²	/	4.76	3.41
1 %DEHP PS(2)	0.729	0.015	/	2.06	/	
1% DEHP PVC(1)	0.817	0.0335	0.025	4.10	3.05	2.91
1% DEHP PVC(2)	0.786	0.0125	/	1.59	/	
5% DEHP PS(1)	3.16	0.060	0.097	1.89	3.06	2.58
5 %DEHP PS(2)	3.16	0.089	/	2.81	/	
5% DEHP PVC(1)	3.06	0.0672	0.105	2.19	3.43	3.25
5% DEHP PVC(2)	2.88	0.119	/	4.13	/	
10% DEHP PS	5.99	0.44	/	7.34	/	7.34
10% DEHP PVC	5.68	0.322	/	5.68	/	5.68
20% DEHP PS(1)	9.85	2.015	2.62	20.45	27.34	21.56
20% DEHP	10.01	2.270	/	22.67	/	

PS(2)						
20 %DEHP PVC	10.39	/	1.467	/	14.11	14.11

Tableau 23 : Comparaison des caractéristiques entre le PVC et le PS [64]

Abréviation	PVC	PS
Clarté	Transparent	Transparent
Barriere contre l'humidité	Bonne	faible
Barriere contre l'oxygène	bonne	Faible
température de fléchissement sous charge	65°C	76°C
Rigidité	élevée	Passable
Résistance au craquelage	Excellent	Faible
Résistance au froid	passable	Faible
Résistance aux impacts	Bonne	Passable
Résistance à l'alcool	Excellent	Passable
Résistance aux alcalins	Excellent	Faible
Résistance aux solvants	bonne	faible
Résistance aux graisses	bonne	Faible
Résistance aux acides	bonne	Passable