

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة سعد دحلب البليدة  
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



كلية الهندسة  
معهد الكيمياء الصناعية

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

**PROJET DE FIN D'ETUDES**  
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN  
CHIMIE INDUSTRIELLE  
OPTION : PROCEDES DETRAITEMENTS DES EFFLUENTS ET  
PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

*ETUDE DE LA MIGRATION D'UN PLASTIFIANT ET D'UN  
STABILISANT THERMIQUE DU PVC DANS DES MILIEUX  
LIQUIDES SIMULATEURS D'ALIMENTS*

Réalisé par :

M<sup>elle</sup> RAHMANI Zineb

Encadré par : M<sup>elle</sup> ZEDDAM

PROMOTION : 2010-2011

# Dédicaces



*Je dédie ce modeste travail :*

*À l'être le plus cher de ma vie qui m'a soutenue durant tout mon parcours, qui m'a aidée et encouragée sans cesser de garder toujours espoir*

*À ma chère MAMAN.*

*À l'homme qui m'a toujours guidé vers le droit chemin avec son amour ses sacrifices et encouragements son soutien moral*

*À mon cher PAPA.*

*À mes chers frères*

*Rachid SAID HAMZA ISMAIL*

*À mes chères sœurs*

*LYAMNA WARDA FATIHA FATIMA*

*Mes tantes et oncles.*

*Mes cousins et cousines.*

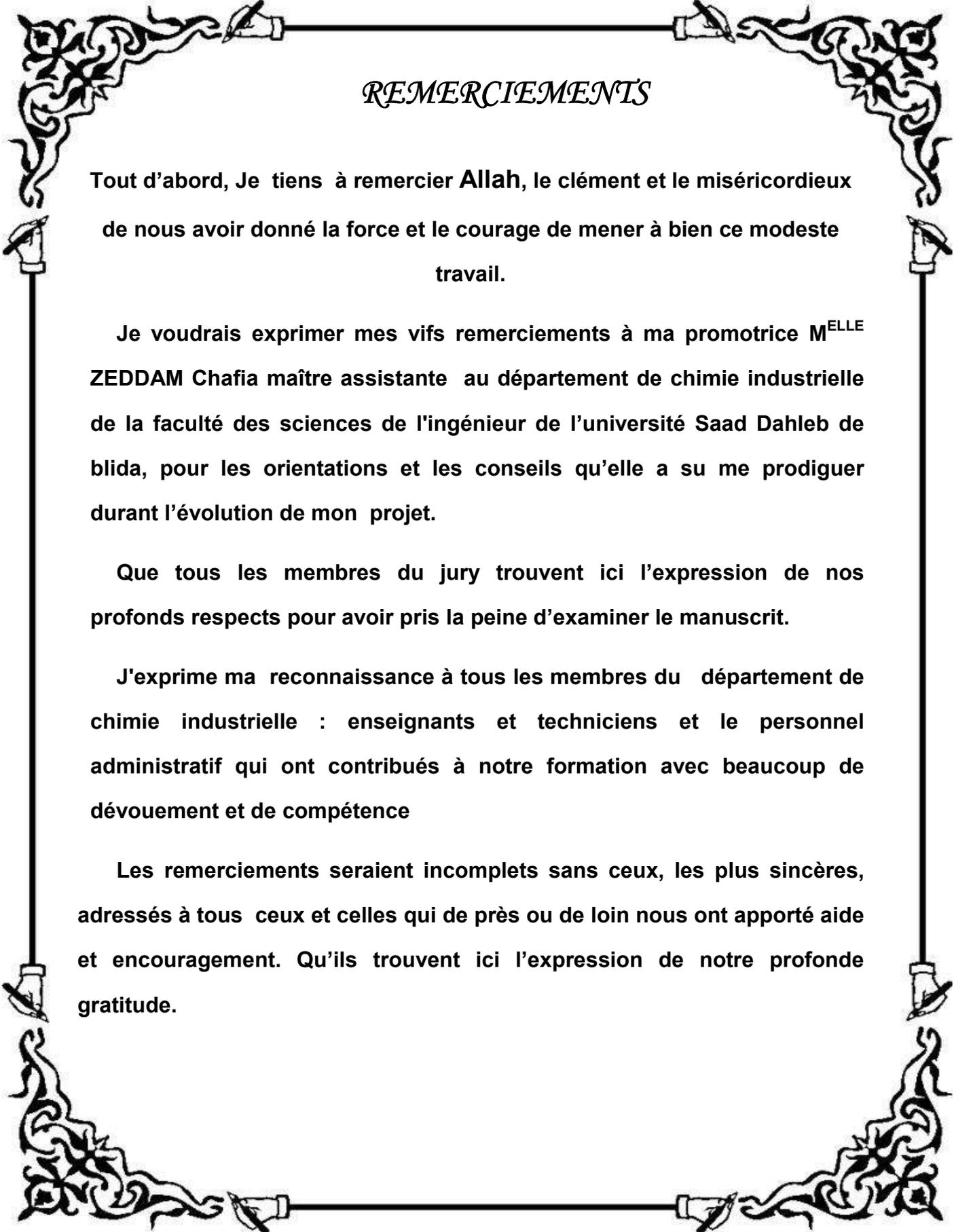
*À mes très chères amies que j'ai partagées les meilleurs moments de ma vie :*

*KHADIDJA, NACIRA, FATMA ZOHRRA, ZHIRA, ASSIA, SOUMIA.*

*Un Hommage appuyé revient aussi à mes amis de la promotion 2011, et tous ceux qui ont connus et aimés*



*RAHMANI ZINEB*



## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, Je tiens à remercier **Allah**, le clément et le miséricordieux de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

Je voudrais exprimer mes vifs remerciements à ma promotrice M<sup>ELLE</sup> ZEDDAM Chafia maître assistante au département de chimie industrielle de la faculté des sciences de l'ingénieur de l'université Saad Dahleb de blida, pour les orientations et les conseils qu'elle a su me prodiguer durant l'évolution de mon projet.

Que tous les membres du jury trouvent ici l'expression de nos profonds respects pour avoir pris la peine d'examiner le manuscrit.

J'exprime ma reconnaissance à tous les membres du département de chimie industrielle : enseignants et techniciens et le personnel administratif qui ont contribués à notre formation avec beaucoup de dévouement et de compétence

Les remerciements seraient incomplets sans ceux, les plus sincères, adressés à tous ceux et celles qui de près ou de loin nous ont apporté aide et encouragement. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre profonde gratitude.

## ملخص

يهدف موضوع هذا البحث إلى دراسة التفاعلات البيئية محتوي - محتوي بين الشرائط من نوع PVC مخصصة لتعبئة المواد الغذائية و بعض السوائل المعتبرة غذائيا، من اجل هذا الغرض تم تحضير عدة شرائط باستعمال ملحقين غذائيين (مثبت حراري و مغلف) بتركيز مختلفة. تم اختبار النزوح في أربعة أوساط سائلة و المتمثلة في الاثانول و الاثانول المميّه 25,15 و 50% في ثلاث درجات حرارة (4, 40 و 70 درجة مئوية) .

تم في هذه الدراسة استعمال وسائل للتحليل الطيفي ( IRTF و UV- Visible ) و اللوني (HPLC) من اجل ملاحظة تأثير عوامل فيزيوكيميائية ( الحرارة، تركيز المغلف و طبيعة السوائل المعتبرة).

تبين النتائج المتحصل عليها أن الزيادة في التركيز و درجة الحرارة تسرع نزوح الملحق.

## Résumé

L'objectif de ce travail consiste à étudier les interactions contenant-contenu entre les films plastiques en PVC des emballages alimentaires et quelques milieux simulateurs d'aliment, à cet effet, des films ont été préparés en utilisant deux additifs (stabilisant thermique et plastifiant) à des concentrations différents. Les tests de migration ont été réalisés dans quatre milieux liquides, il s'agit de l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% à trois températures (4, 40 et 70°C).

Des techniques spectroscopiques (UV-Visible, et IRTF) et chromatographique (HPLC) ont été utilisé dans cette étude pour observer l'influence des paramètres physico-chimiques (température, concentration du stabilisant thermique et la nature de liquide simulateur).

Les résultats obtenus montrent l'augmentation de la concentration et de la température accélèrent la migration des additifs

## Abstract

The objective of this work is to study of interactions contain-content between PVC food packaging films and some simulator liquids, by this effect, films were prepared by using two additives (thermal stabilizer and plasterer) with different concentrations. The migration tests were realized at four simulator liquids which are ethanol and aqueous ethanol at 15, 25 and 50% at three temperatures (4, 40 and 70°C).

Spectroscopic techniques (UV-Visible, IRTF) and chromatographic (HPLC) were used in this work in order to observe the influence of physico-chemic properties (temperature, thermal stabilizer concentration and simulator liquid nature).

The obtained results show that augmentation of concentration and temperature accelerate the migration of additives.

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	Page 1
<b>Chapitre I : les matières plastiques</b>	
I-1-Aperçu historique.....	Page 2
I-2-Définition.....	Page 2
I-3-Les grandes classes des matières plastiques.....	Page 2
I-3-1-Les thermoplastiques.....	Page 3
I-3-2-Les thermodurcissables.....	Page 3
I-4-Les Matières plastiques dans le secteur d’emballage .....	Page 3
I-5-Emballages plastiques alimentaires.....	Page 5
<b>Chapitre II : les plastiques vinyliques et ses additifs dans les films alimentaires</b>	
II-1-Historique.....	Page 6
II-2-Mode de préparation de polychlorure de vinyle.....	Page 6
II-3-Les propriétés de polychlorure de vinyle .....	Page 6
II-4-Les additifs et les adjuvants de PVC.....	Page 7
II-4-1-Définition.....	Page 7
II-4-2-Principaux additifs.....	Page 8
II-4-2-1- Les plastifiants .....	Page 8
II-4-2-2- Les stabilisants .....	Page 9
II-5-Toxicité de plastique vinylique.....	Page 9
II-5-1-Toxicité de polymère.....	Page 9
II-5-2-Toxicité de monomère.....	Page 9
II-6-Toxicité des principaux additifs.....	Page 9
II-6-1-Toxicité du stabilisant thermique.....	Page 9
II-6-2-Toxicologie alimentaire du plastifiant.....	Page 10
<b>Chapitre III : phénomène de migration et réglementation</b>	
III-1-Introduction.....	Page 11
III-2-Les migrants potentiels.....	Page 11
III-3- Phénomène de migration.....	Page 12
III-3-1-Définition de la migration.....	Page 12

III-3-1-1- La migration globale.....	Page 12
III-3-1-2 -La migration spécifique.....	Page 12
III-3-2- La réglementation vis-à-vis la migration.....	Page 12
III-3-3-Essais de migration.....	Page 12
III-3-4-Lois gérant le phénomène de migration dans les stimulants alimentaire... .	Page 13
III-4- Compatibilité entre l’emballage plastique et aliment/simulant.....	Page 14

## **Chapitre IV : Méthodologie expérimentale**

IV-1-Introduction.....	Page 15
IV-2- Matériels et produits chimiques utilisés .....	Page 15
IV-2-1- Produits chimique utilisés.....	Page 15
IV-2-2- Produits utilisés dans les films plastiques .....	Page 15
IV-3- Formulations réalisées .....	Page 16
IV-4-Préparation des films en PVC .....	Page 16
IV-5-Mode de préparation des essais de migration .....	Page 17
IV-5-1-La cellule de migration.....	Page 17
IV-5-2-choix des liquides simulateurs d’aliments et des conditions des essais.....	Page 17
IV-6-Techniques d’analyse utilisées.....	Page 17
IV-6-1-Spectroscopie UV –Visible et chlorométrie.....	Page 18
IV-6-2-Spectroscopie IRTF.....	Page 18
IV-6-3-Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	Page 19

## **Chapitre V : Résultats et discussion**

V-1-Introduction .....	Page 20
V-2- Caractérisation des deux additifs par la spectroscopie dans l’UV-Visible, l’HPLC et IRTF.....	Page 20
V-2-1- Caractérisation du plastifiant DOP par la HPLC .....	Page 20
V-2-1-1- Caractérisation du plastifiant DOP par la spectroscopie dans l’UV- Visible.....	Page 20
V-2-1-2- Caractérisation du stabilisant thermique l’IRGASTAB 17 MOK par la spectroscopie dans l’UV-Visible.....	Page 21
V-2-2- Par IRTF.....	Page 22
V-3-Etude de la migration des additifs des films en PVC au contact des liquides simulateurs d’aliments considérés .....	Page 22

V-3-1-Etude de la variation de la masse des films .....	Page 23
V-3-1-1- influence de la concentration de l'IRGASTAB 17 MOK et de la nature du liquide simulateur d'aliment sur de la perte de masse des films F1, F2 et F3 au contact de l'éthanol pur et aqueux à 50% à 70°C .....	Page 23
V-3-1-2- Influence de la température sur la perte de masse des films F2 au contact de l'éthanol pur et aqueux.....	Page 25
V-3-2- La migration des deux additifs dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%).....	Page 26
V-3-2-1- Migration du plastifiant par la spectroscopie UV à 276 nm.....	Page 26
V-3-2-1-1-Cas de l'éthanol pur au cours des essais à 4°C ,70°C et 40° C.....	Page 26
V-3-2-1-2-Cas de l'éthanol pur et aqueux à 50%, 25% et 15% au cours des essais à 70°C.....	Page 27
V-3-2-2- Migration du plastifiant par la HPLC .....	Page 28
V-3-2-3- Migration du stabilisant thermique.....	Page 29
V-4- approche mathématique du phénomène de migration du DOP et de l'IRGASTAB MOK 17.....	Page 30
V-4-1-Calcul du coefficient de diffusion.....	Page 30
V-4-2-Calcul du coefficient de diffusion par l'HPLC (cas du DOP).....	Page 31
V-4-3-Calcul du coefficient de diffusion par UV-Visible .....	Page 31
<b>Conclusion générale</b> .....	Page 35

## LISTE DES FIGURES

Figure V- 1-	Chromatogramme du plastifiant DOP.....	Page 20
Figure V-2-	Spectre UV- Visible du DOP dans l'éthanol.....	Page 21
Figure V-3-	Evolution des bandes d'absorption du complexe organoétain-dithizone formé en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.....	Page 21
Figure V-4-	Spectre IRTF du DOP.....	Page 22
Figure V-5-	Variation du % de perte de masse des films F1 dans l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% pendant 2heures à 70°C.....	Page 24
Figure V-6-	Variation du % de perte de masse des films F2 dans l'éthanol pur et aqueux à 50% pendant 2 heurs à 70°C.....	Page 24
Figure V-7-	Variation du % de perte de masse des films F3 dans l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% à partir des films F3 pendant 2 heures à 70°C.....	Page 25
Figure V-8-	Variation du % de perte de masse des films F2 dans l'éthanol pur à 4, 40 et 70°C pendant 2 heures.....	Page 26
FigureV-9-	% de migration de DOP à partire des films F2 dans l'éthanol pur à 4, 40 et 70°C pendant 2 heures .....	Page 27
Figure V-10-	% de migration de DOP à partir des films F3 dans l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50% à 70°C.....	Page 27
Figure V. 11-	% de migration de DOP à partir des films F2 dans l'éthanol pur et aqueux à 50% à 4, 40 et 70°C .....	Page 28
Figure V. 12-	% de migration de l'IRGASTAB 17 MOK à partir des films F2 dans l'éthanol pur et aqueux à 50% à 40 et 70°C.....	Page 29
Figure V.13-	% de migration de l'IRGASTAB 17 MOK à partir des films F1, F2 et F3 dans l'éthanol pur à 70°C .....	Page 30
Figure V.14-	Valeurs $M_t/M_\infty$ du DOP dans l'éthanol au contact des films F2 dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol.....	Page 33
Figure V-15-	Valeurs $M_t/M_\infty$ de l'IRGASTAB 17 MOK dans l'éthanol au contact des films F2 dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol.....	Page 34

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I-1</b>	Quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage.....	Page 4
<b>Tableau II-1</b>	Propriétés physicochimiques de PVC.....	Page 7
<b>Tableau II-2</b>	Principaux additifs et adjuvants..... ;.....	Page 8
<b>Tableau III-1</b>	Liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration.....	Page 13
<b>Tableau IV-1</b>	Produits utilisés.....	Page 15
<b>Tableau IV-2</b>	Produits utilisés pour les formulations préparées.....	Page 16
<b>Tableau IV-3</b>	Formulations réalisées.....	Page 16
<b>Tableau IV-4</b>	Liquides simulateurs utilisés.....	Page 17
<b>Tableau IV-5</b>	Concentrations des solutions étalons.....	Page 18
<b>Tableau IV-6</b>	Concentrations des solutions étalons du DOP filles dans l'acétonitrile .....	Page 19
<b>Tableau V-1</b>	Les valeurs du coefficient de diffusion du DOP dans le cas des films F2 dans l'éthanol pur.....	Page 31
<b>Tableau V-2</b>	<b>2</b> : Les valeurs du coefficient de diffusion du DOP dans le cas des films F2 dans l'éthanol aqueux à 50%.....	Page 31
<b>Tableau V-3</b>	<b>3</b> : Les valeurs du coefficient de diffusion du DOP dans le cas des films F2.....	Page 32
<b>Tableau V-4</b>	<b>4</b> : Les valeurs de diffusion du l'IRGASTAB 17 MOK dans le cas des films F2.....	Page 32

## LISTE DES ABREVIATIONS

**Abs** : absorbance

**CEE** : communauté économique européenne

**HPLC** : chromatographie liquide à haute performance

**C<sub>M</sub> (g/l)** : concentration de la solution mère

**C<sub>Fi</sub> (g/l)** : concentrations des solutions filles

**CPDA** : comité permanent des denrées alimentaires

**CSAH** : comité scientifique de l'alimentation humaine

**D (cm<sup>2</sup>/s)** : coefficient de diffusion temps courts

**DOP** : di-octyle-phtalate

**FDA**: food and drug administration

**FFS**: from fill seal

**g** : gramme

**IRTF** : infrarouge à transformée de Fourier

**M<sub>i</sub>** : la masse d'un film avant les essais de migration

**Min** : minute

**ml** : millilitre

**M<sub>∞</sub>**: la masse d'un film après les essais de migration

**UV-Visible** : ultraviolet et visible

## CONCLUSION GENELEALE

L'étude réalisée a porté sur le phénomène de migration d'un plastifiant (DOP) et d'un stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) du PVC dans quelques milieux liquides. Il s'agit l'éthanol pur et aqueux à 15, 25 et 50%. Ces derniers pourraient simuler des aliments contenant de la matière grasse dont le % est représenté par la fraction alcool des simulants liquides utilisés.

Les essais de migration ont été réalisés à trois températures (4, 40, 70°C) dans les milieux liquides cités au contact des films en PVC souple à 50% correspondant à trois formulations ; F1, F2, F3 contenant respectivement 0,75%, 3%, 4.5% de stabilisant thermique (un organo-étain).

La migration des deux additifs a été suivie :

- I. Dans les films on observe la variation de la masse au cours des essais. Les résultats obtenus ont montré une régression de la masse des films synonyme d'une perte d'additifs celle-ci augmente avec la température et la concentration de l'IRGASTAB 17 MOK. Par ailleurs, nous avons observé que la perte de masse est plus importante dans les liquides à faible fraction aqueuse.
- II. Dans les liquides, le stabilisant thermique a été mis en évidence par la spectroscopie UV-Visible à 490 nm par complexation de l'organo-étain par la dithizone. La cinétique de migration de l'additif permet de noter que les % de migration les plus élevés correspondent à l'éthanol pur à 70°C et avec les films F3. Ce qui montre que la migration est accélérée par l'augmentation de la température, les milieux organiques et pour les gradients de concentration élevés.

Quant au plastifiant, sa présence a été mise en évidence par la spectroscopie UV à 276 nm et la HPLC. Les résultats des essais réalisés à 4, 40 et 70°C montrent que les % les plus élevés correspondent à l'éthanol pur à 70°C au contact des films F3.

Le DOP a été mis en évidence par la HPLC dans quelques milieux liquides utilisés dans les tests de migration réalisés à 4, 40 et 70°C avec les films F2. Aussi, dans l'éthanol aqueux, l'écart entre les % obtenus à 40 et 70°C n'est pas très important. Dans l'éthanol pur les % de migration du DOP sont 42 fois plus grands que ceux obtenus à 4°C. Les deux derniers points à signaler concernent :

- La comparaison des % de migration du DOP avec les films F2 dans l'éthanol obtenus par la spectroscopie UV-Visible à 276 nm et la HPLC. Les résultats obtenus par les deux techniques présentent un écart assez important, la HPLC donne des % 2 fois plus élevés.
- L'approche mathématique qui nous a permis de calculer les coefficients de diffusion dont les valeurs augmentent avec la température et la fraction alcool du milieu liquide.

## Références bibliographiques

- [1]- Bureau, G, La neutralité des emballages alimentaires, les évolutions réglementaires, Ind. Aim, n°4, (Avril 1996), 185-188.
- [2]- Feigenbaum, A, Evolution de la migration des matériaux plastiques aux contacts des aliments par des méthodes alternatives, L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation, édition technique & documentation- Lavoisier, Paris, (1998)
- [3]- Carwford, RJ, plastics engineering, Pergamon press, 2<sup>ème</sup> édition, Belfast UK, (1987)
- [4]- Bost, J, Matières plastiques, tome 1, Chimie- applications, édition technique & documentation- Lavoisier (1985).
- [5]- Chesné, L, Symboles normalisés des plastiques, Techniques de l'ingénieur, (Octobre 2002), AM3012.
- [6]- Mercier, J.P., Marrechal, E. Chimie des polymères, édition polytechniques & universitaires, Romandes (1996).
- [7]- Reyne, M, Aspect technico-économiques des matières plastiques, Techniques de l'ingénieur, (juillet 1998), AM 3020.
- [8]- Bourgeois, R, Chouvel, H, Kessler, J, "Génie des matériaux", édition castelle, Paris, (2001).
- [9]- Biston, J-H, les matériaux au service de l'emballage, [www.proplast.org](http://www.proplast.org).
- [10]- Agassant, J.F, consommation des matières plastiques, Techniques de l'ingénieur, (Avril 2003). 3000.
- [11]- 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)
- [12]- 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).
- [13]- Lefaux, R.,\_Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire édition des compagnies Française, Paris(1972).
- [14]- Rudolph, D, Seymour, B., Plasticizers, additives for plastics, V.1, édition Academic Press, New York (1978).
- [15]-Fontanelle, M., Gnanou. Y, Chimie et physicochimie des polymères, édition Dunod, Paris (2002).
- [16]-Trotignon, J.P, Verdu, J., Matière plastique, édition Nathan, Paris(1996).

- [17]-Dessarth, A., Plastiques composites et élastomères dans les technologies médicales, édition CETEM, Nantes (1997).
- [18]-Labrosse, M, Plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur, (Mai 1996), A3230.
- [19]-Reyne, M., Les plastiques dans l'emballage, édition Hermès, Paris (1991).
- [20]-Caretel, Adjuvant des plastiques, stabilisant, Techniques de l'ingénieur, (1992), A3232.
- [21]-Verrier, P., Plastifiant, technique de l'ingénieur, (Février 1992), A3231.
- [22]-Lauwerys, R., Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, édition Masson, Paris, (1982).
- [23]-Wolff, J., Manuel des corps gras, Tome2, édition technique & documentation Lavoisier, Paris (1992).
- [24]- Glaude, D., Matières plastiques et environnement recyclage. Valorisation biodégradabilité écoconception, L'usine Nouvelle DUNOD, (2004).
- [25]-Desorby, S., Matériaux au contact des denrées alimentaires, Technique de l'ingénieur, (2004).
- [26]-Oriol, C. Phénomène de migration des additifs des films alimentaires à base de polychlorure de vinyle, thèse de doctorat, université Claude Bernard Lyon1 (1997).
- [27]- Feienbum, A. Evaluating substances used in food contact plastic materials, importance of the chemical information, packaging technology and science, V.7 (Mars 1994).
- [28]-Lox , F et Pascat ,B., Qualité des emballage : migration, emballage des denrées alimentaire de grande consommation, 2<sup>ème</sup> édition, technique et documentation, Lavoisier, Paris(1998).
- [29]-Vergnaud, J.M, "liquide transport process in polymeric materials: modelling and industrial applications Prentic -Hall New Jersey, (1991).
- [30]- Jens Hujslev. Petersen, Torben Breindahl, plasticizers in total diet samples, baby food and infant Formulae, food additives and contaminants, vol. 17, No. 2, 133-14,2000.
- [31]- Alexeev, V., Analyse quantitative, édition MIR, Moscou (1980).
- [32]- Zerraka.T, Méthodes spectroscopiques d'analyse chimiques, OPU, Alger, 1994.

# INTRODUCTION GENERALE

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

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

Cependant, l'emballage doit être inerte vis-à-vis du contenu dans le sens où il doit éviter les transferts réciproques entre contenu-contenant et donc une pollution de l'aliment. Le transfert des constituants résume en fait [1,2]

- La migration globale définie comme étant la masse cédée par un matériau à un aliment ou un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques.
- La migration spécifique concerne la présence de certains constituants de l'emballage très majoritaires dans l'aliment et dont la détermination basée sur des essais de migration contrôlés et effectués par des méthodes spécialement établies.

Le travail effectué dans le cadre de ce mémoire de fin d'étude est l'étude de cinétique de migration du DOP et l'IRGASTAB 17 MOK à partir des films en PVC dans quelques milieux simulateurs d'aliments : éthanol pur et aqueux à 15, 25, 50%.

Différents paramètres ont été considérés, tels que le temps de contact des films avec le milieu simulateur, la température, la concentration de l'IRGASTAB 17 MOK ainsi que la nature de milieu simulateur.

Pour cela trois techniques analytiques ont été utilisées : l'UV-Visible, HPLC et l'IRTF.

# *Sommaire*

# *Introduction générale*

# *Chapitre I*

# *Chapitre II*

# *Chapitre III*

# *Chapitre IV*

# *Chapitre V*

# *Conclusion générale*

# *Bibliographie*

# *Annexes*

## Chapitre I

### Les matières plastiques

#### I-1-Aperçu historique

Les matières plastiques de synthèse sont apparues en 1865, en s'inspirant des travaux antérieurs de Parks Hayatt qui a réussi à mélanger à chaud une partie de camphre et deux parties de nitrocellulose donnant ainsi naissance à un produit au devenir célèbre le celluloïde [3].

En 1909, un chimiste belge, Bakeland découvrit les usines formo-phénoliques .leur structure fut précisée vers 1930 sous le nom de bakélite marquant ainsi le début des premiers des plastiques. Il s'agit de la première matière plastique vraiment synthétique et leur véritable développement commença vers 1960, c'est l'histoire d'une matière jeune [4].

#### I-2-Définition

Les matières plastiques sont définies selon les normes ISO472 (Novembre 1999) et NF en ISO 472 (Janvier 2002) :Toute matière contenant comme ingrédient essentiel un haut polymère ou plus généralement un polymère, ce dernier est défini selon les mêmes normes comme un produit constitué de molécules caractérisées par un grand nombre de répétitions d'une ou de plusieurs espèces d'atomes ou de groupes d'atome (motifs constitutionnels), reliés en quantité suffisante pour conduire à un ensemble de propriétés qui ne varient pratiquement pas avec l'addition ou l'élimination d'un ou d'un petite nombre de motifs constitutionnels. C'est aussi un produit constitué de molécules de polymères de masse moléculaire élevée [5].

Les matières plastiques sont des matériaux synthétiques et modernes ; dérivées du pétrole et du gaz mais qui consomment moins de quatre pourcent de nos réserves pétrolières et gazières [6].

#### I-3-Les grandes classes des matières plastiques

A priori, on distingue deux groupes de plastiques qui se différencient par leur constitution, leur mise en œuvre et leur utilisation ; les thermoplastiques (TP) qui présentent l'essentiel du marché et les thermodurcissables(TD) dont l'emploi a décliné mais qui conservent une place importante dans l'application sous forme de composites [7].

### **I-3-1-Les thermoplastiques**

Les polymères composés de chaînes macromoléculaires ou avec ramifications sont désignés sous le terme thermoplastiques. Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme est figée [7].

Exclusivement possédée par les thermoplastiques, cette caractéristique permet la recyclabilité de ces matières. En générale les thermoplastiques se présentent sous forme d'une longue chaîne linéaire et peuvent être utilisés au-delà de 120 °C. Les polymères vinyliques constituent 94% des thermoplastiques, ils constituent les polymères d'usage courant [7].

### **I-3-2-Les thermodurcissables**

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

A l'inverse des thermoplastiques, la mobilité thermique est réduite. Plus la température est élevée plus les chaînes tridimensionnelles se figent, les liaisons ou nœuds se renforcent. L'opération est irréversible. Le polymère se rigidifie dès la première transformation jusqu'à se dégrader si la température continue d'augmenter [8].

### **I-4-Les matières plastiques dans le secteur d'emballage**

Les plastiques sont les seconds matériaux utilisés dans l'emballage [9], ce dernier est au service de nombreux autres secteurs : L'agro-aliment qui consomme 60% de la production, la santé, les cosmétiques. Protéger et préserver, conditionner, informer, séduire et disparaître telles sont les fonctions demandées à un emballage moderne [9]. Le développement de l'utilisation des matières plastiques dans tous les secteurs d'activités s'explique par le fait que les polymères sont par leurs propriétés, en parfaite adéquation avec les applications envisagées, chaque polymère ayant des propriétés qui lui sont propres. Le tableau 1-1 regroupe quelques polymères de grande diffusion (exclusivement des thermoplastiques) dans le domaine alimentaire et les applications qui en découlent. Certains polymères sont également associés afin d'obtenir une complémentarité finale voire même une synergie.

Si l'association des polymères s'effectue au niveau moléculaire (microscopique) on parle d'alliages des polymères, si l'association est au niveau macroscopique on parle alors de complexes [10].

**Tableaux 1-1 quelques matières plastiques utilisées dans le domaine de l'emballage [11,12].**

<b>Matériaux</b>	<b>Propriétés</b>	<b>Application</b>
<b>PEBD</b> (polyéthylène base densité)	-très bonne éritabilité -transparence -barrière à lavapeur d'eau -flexibilité -inertie thermique	-films alimentaires -sacs de congélation -boitage -barquettes -sachets de lait
<b>PEHD</b> (polyéthylène haute densité)	-opacité -rigidité -stérilisation	-bouteilles pour lait -films alimentaires
<b>PET</b> (polyéthylène téréphtalate)	-transparence -résistance aux chocs -barrière aux gaz	-films pour emballage alimentaire -bouteilles
<b>PP</b> (polypropylène)	-conditionnement à chaud -perméabilité à la vapeur d'eau	-films -barquettes pour plats cuisinés
<b>PVC</b> (polychlorure de vinyle)	-transparence -légèreté -bonne étirabilité -résistance au vieillissement -barrière aux gaz et aux arômes	-films étirables alimentaires -boites pâtisserie -bouteilles, flacons -blister (pharmacie)
<b>PS</b> (polystyrène)	PS cristal -transparence -brillance -rigidité -opacité -résistance aux chocs	-pots de yaourt et autres produits laitières -barquettes associées à un film étirable

## I-5-Emballages plastiques alimentaires

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

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

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

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

Cependant, ce sont les propriétés physiques et plus spécialement la solubilité qui présente un facteur déterminant la compatibilité de la matière plastique avec les denrées alimentaires, par leur caractère macromoléculaire et en absence de porosité, les polymères ne sauraient polluer l'aliment. Ce sont les petites molécules d'adjuvants qui peuvent jouer un rôle polluant compte tenue de leur faculté plus ou moins grande de migrer [13].

## **Chapitre II**

### **les plastiques vinyliques et ses additifs**

### **dans les films alimentaires**

#### **II-1-Historique**

La réaction de polymérisation de chlorure de vinyle a été découverte en 1835 par Regnault et ce n'est qu'en 1913 que Klatt déposa les premiers brevets et en fin la première fabrication industrielle du PVC fut réalisée en 1931[14-15].

#### **II-2-Mode de préparation de polychlorure de vinyle**

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

Il existe plusieurs modes de polymérisation dont nous citons :

- Polymérisation en émulsion (11%) : le chlorure de vinyle est maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants. La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Après séchage de l'émulsion on obtient des "graines" de 15 à 200 µm de diamètre.
- Polymérisation en suspension (82%) : la polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans le monomère, le PVC est séparé de l'eau par centrifugation, décantation et séchage.
- Polymérisation en masse (7%) : cette méthode permet d'éviter l'eau et dispersants la difficulté étant d'évacuer la chaleur de la réaction. le PVC ainsi fabriqué exempt d'adjuvants et présente une structure avantageuse par la mise en œuvre [16].

#### **II-3-Les propriétés du polychlorure de vinyle**

Les différentes propriétés de PVC rigide et souple sont regroupées dans le tableau 2-1 [17].

Tableau II-1 propriétés physicochimiques du PVC [17].

		PVC rigide	PVC souple
<b>Caractéristiques mécaniques</b>	Densité (Kg/dm <sup>3</sup> )	1.38	1.3 à 1.7
	Limite en traction (MPa)	50	10 à 20
	Module d'élasticité (MPa)	2000-2500	-
	Allongement à la rupture	10 à 50	200 à 500
	Resistance à l'abrasion	excellente	Excellente
<b>Propriétés thermiques</b>	Température de transition vitreuse C°	75-85	-10 à 40
	Point de fusion	165 C°	150 C°
<b>Tenue chimiques</b>	Acides	***	**
	Alcools	*** 65	** 65
	Bases	*** 65	***65
	Hydrocarbures aromatiques	Réaction	Réaction
	Eau distillée	***	***

\*\*\* tenue excellente

\*\* tenue moyenne

\*\*\* excellente jusqu'à 65 C°

## II-4-Les additifs et adjuvant du PVC

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

### II-4-1-Définition

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

Lorsque leur fonction le justifie, des produits minéraux peuvent être classés dans la catégorie des adjuvants, les carbonates mixtes d'aluminium et de magnésium par exemple

comme stabilisants thermiques du PVC, les noirs de carbone sont des antioxydants des polyoléfinés [18].

Les adjuvants sont classés en fonction de leur effet principal. Ainsi, on a les plastifiants, les lubrifiants, les antistatiques, les antioxydants, les stabilisants,... le tableau 2-2 regroupe quelques additifs des matières plastiques et en particulier du PVC [19].

### **II-4-2-Principaux additifs**

#### **II-4-2-1-Les plastifiants**

L'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant dont la définition donnée dans la norme ISO472(1988) plastiques et vocabulaire ainsi que (NFTSI) est la suivante :

Plastifiant : substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité [16,21].

**Tableau II-2 principaux additifs et adjuvants [19]**

<b>Types d'additifs</b>	<b>effets</b>	<b>Nature des additifs</b>
<b>Antioxydant</b>	Lutter contre l'oxydation (UV, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> ,)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques
<b>Colorant</b>	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydes métalliques, Cd, Fe, Cr, Mb, Ti,...) Pigments organiques (noire de carbone, diazoïques...)
<b>Antistatique</b>	Dissiper l'énergie électrostatique en accélérant la décharge	Alkyl phénols, alkyl sulfonâtes, dérivés amines et amides
<b>Lubrifiant</b>	Faciliter le moulage, rendre les surfaces lisses et brillantes	Stéarates de butyle, acides palmitiques et stéariques
<b>stabilisants</b>	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de Pb, Ba, Ca, Sn, stéarates, huile de soja époxydée
<b>Anti-UV</b>	Empêcher ou retarder la dégradation photochimique	Benzophénones, Benzotriazoles, salicylates organique
<b>plastifiant</b>	Donner la souplesse et réduire la fragilité	Phtalates, phosphates, adipates, glycols

### **II-4-2-2-Les stabilisants**

Différents stabilisants chimiques, les antioxydants par exemple, empêchent la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisants contre les effets de la température, de l'oxygène et du rayonnement UV. Ils sont ajoutés à la résine à raison de 0.1 à 1% [20].

## **II-5-Toxicité du plastique vinylique**

### **II-5-1-Toxicité du polymère**

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

### **II-5-2-Toxicité du monomère**

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) provoque une dépression du système nerveux central parfois précédé d'un état d'euphorie. Plusieurs cas d'intoxication aigue sont survenus chez les travailleurs des industries du PVC. Les symptômes comportaient des vertiges, désorientation, perte de connaissance et mort si l'exposition persiste. Cependant, le risque le plus sérieux pour les travailleurs et dont on n'a pris qu'en 1973 dans une usine américaine fabricant du chlorure de polyvinyle est son action cancérigène, des tumeurs similaires ont été apportées chez des travailleurs des divers pays (Angleterre, Allemagne, Belgique, France...) ayant été en contact avec le chlorure de vinyle. Le même problème a été observé chez les habitants résidant à proximité de ces usines où on décelait dans l'air 1 à 2 ppm de CVM [22].

## **II-6-Toxicité des principaux additifs**

### **II-6-1-Toxicité du stabilisant thermique**

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

Par contre les dérivés dialcylés sont moins toxiques, ils occasionnent surtout des troubles du système hépatique. Cette toxicité déjà plus faible des dérivés dioctyliques ce qui

favorise leur utilisation dans le domaine des matériaux destinés au contact des denrées alimentaires ; il faut rappeler que la présence du soufre augmente la toxicité [13,23].

Il est important de signaler que l'étain n'a pas été à l'origine d'une intoxication mortelle chez l'homme. Cependant, il a été observé des irritations du tube digestif, des nausées et des vomissements. Il peut être dans certains cas fixé par les os et causer ainsi une calcémie et inhiber la fixation de calcium [22].

### **II-6-2-Toxicologie alimentaire du plastifiant**

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

- a- Pour le groupe des esters, la fonction acide qui a donné naissance à l'ester imprime à l'ensemble des constituants de ce groupe une action physiologique bien déterminée. Ainsi, les phosphates organiques présentent une toxicité plus grande que celle des phtalates,
- b- Le caractère toxicologique est plus ou moins influencé par la fonction alcool de ces esters et qui peut varier sensiblement suivant qu'il s'agit de phtalates de méthyle ou de butyle. D'une manière générale, la toxicité diminue avec le poids moléculaire de l'alcool
- c- En dehors de l'action physiologique de leur sous groupe, certaines substances possèdent des propriétés toxicologiques qui leurs sont propres. En fin, le pouvoir cancérigène lui non plus ne paraît pas facilement prévisible même s'il est courant de le rencontrer dans certaines familles des substances chimiques plutôt que dans d'autres [13].

## Chapitre III: Phénomène de migration et réglementation

### III-1-Introduction

Plusieurs types d'interaction existent entre un emballage et l'aliment qu'il contient. L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer une altération des propriétés organoleptique de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique [24].

Les principaux types d'interaction contenant /contenu sont les suivants :

- La sorption des constituant de l'aliment par l'emballage (ex : arômes).
- La perméation des substances d'un coté à l'autre des parois de l'emballage (constituants d'encre de colles, des fongicides,...). On accorde une importance particulière à la perméation de gaz ( $O_2$  vers l'aliment,  $CO_2$  vers l'extérieur de l'emballage).
- La migration des substances présentes dans le matériau d'emballage.

Dans cette étude bibliographique, la migration sera détaillée de façon plus important que les autres interactions car, c'est ce mécanisme qui constitue actuellement un frein au développement des emballages recyclés en contacte alimentaire [25].

### III-2-Les migrants potentiels

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le comité scientifique de l'alimentation humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal, une classification des migrations potentielles en trois catégories facilite l'évaluation des risques sanitaires.

- Les réactifs et produits de polymérisation
- Les additifs des polymères
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes et à caractère non prévisible [25].

### **III-3-Phénomène de migration**

Un emballage n'est désigné apte à être utilisé dans le domaine alimentaire que si la migration mesurée reste inférieure aux limites réglementaires [26].

#### **III-3-1- Définition de la migration**

L'inertie, ou encore la neutralité, est exprimée par les phénomènes de migration signifiant conventionnellement : un passage de composants migrant depuis le matériau vers le produit alimentaire [26].

##### **III-3-1-1- La migration globale.**

La migration globale est définie comme la masse cédée par un matériau à un aliment ou à un milieu simulateur sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants. Elle peut être aussi définie comme la somme des migrations spécifiques [26].

##### **III-3-1-2- La 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. Au niveau des risques toxicologiques et / ou sensoriels, il est clair que seules les migrations spécifiques apportent des informations importantes. La migration spécifique doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable [27].

#### **III-3-2-La réglementation vis-à-vis la migration**

Sur le plan international, l'aspect réglementaire de la migration se résume par une série de directives et de recommandation. C'est ainsi que Les directives 90/128/CEE, 92/39/CEE, 93/9/CEE, 95/3/CEE et 96/11/CEE. Fixent la liste positive des monomères et des additifs intervenant dans l'élaboration des matières plastiques [25].

#### **III-3-3-Essais de migration**

La restriction de la migration se base sur la quantité maximale de l'espèce migrante, dans quatre milieux liquides simulateurs d'aliments regroupés dans le tableau III-2 :

Tableau III-1 liquides simulateurs à utiliser dans les essais de migration [28]

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

### III-3-4-Lois gérant le phénomène de migration dans les stimulants alimentaires

Le phénomène de migration obéit aux lois de la diffusion décrite par Fick suivant l'équation différentielle III-1:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \quad (\text{III-1})$$

Telle que

C, représente la concentration de l'espèce migrante dans le plastique au contact de l'aliment ou son simulant à l'instant t et à une distance x du centre du film plastique d'épaisseur L assez fine, D le coefficient de diffusion de l'espèce migrante dans l'aliment ou son simulant

La résolution de cette équation donne lieu à deux solutions relatives au temps de contact (liquide/film) qu'il soit long ou court [29]. Ainsi on a :

Dans le cas des temps de contact courts (cas des essais de 2 heures)

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

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

$M_\infty$  représente la quantité migrée dans le liquide simulateur après une durée infinie qui est souvent difficile à connaître précisément.

C'est cette dernière équation (III-3) qui va être utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion.

#### **III-4- Compatibilité entre l'emballage plastique et aliment / simulant**

Un emballage est compatible avec un aliment conditionné lorsqu'il assure sa fonction protectrice. En d'autres termes, lorsque la contamination du contenu par la migration des constituants de l'emballage est très faible. Le phénomène d'interaction contenant-contenu est important quand l'aliment est riche en matière grasse. Cette dernière solubilise un grand nombre d'additifs de nature organique de matières plastiques. Ainsi, beaucoup de travaux publiés ont prouvés la présence d'antioxydants, de plastifiants dans les aliments ou leurs milieux simulateurs [30].

## Chapitre IV

### Méthodologie expérimentale

#### IV-1-Introduction

L'étude expérimentale effectuée sur les risques de migration des deux additifs de PVC :

Un stabilisant thermique (IRGASTAB 17 MOK) et un plastifiant (DOP) vers quelques milieux simulateurs d'aliment.

L'étude est basée sur :

- Des essais de migration réalisés par immersion des films en PVC dans des milieux simulateurs d'aliment.
- Une étude cinétique du phénomène de migration des additifs vers quelques milieux simulateurs d'aliment.

#### IV-2- Matériels et produits chimiques utilisés

##### IV-2-1- Produits chimique utilisés

Les produits utilisés dans l'étude expérimentale sont regroupés dans le tableau IV-1

**Tableau IV-1 Produits utilisés.**

produit	formule	pureté	Densité	Marque
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	96%	0,809	PANREAC-QUIMICA
Dithizone	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> S	85%	-	PROLABO
THF	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	99,5%	1,407	MERCK

##### IV-2-2- Produits utilisés dans les films plastiques

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

**Tableau IV-2 Produits utilisés pour les formulations préparées.**

produit	nature	Nom commercial	aspect
Polychlorure de vinyle PVC	$-(CH_2-CHCl)_n-$	SHEINTECH	Poudre blanche
Stabilisant thermique	Organoétain	IRGASTAB 17 MOK	Liquide incolore
Plastifiant Di-octyle-phtalate	$C_{24}H_{38}O_4$	BASF	Liquide huileux limpide

### IV-3- Formulations réalisées

Les détails des formulations considérées sont donnés dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3 : Formulations réalisés.**

Formulations	Masse de PVC	% plastifiant DOP	% stabilisant thermique IRGASTAB 17 MOK
F1	100g	50	0,75
F2	100g	50	3
F3	100g	50	4,5

### IV-4-Préparation des films en PVC :

Les films en PVC des différentes formulations considérées ont été préparés par un mélange de 100 g de résine, 50 g de DOP et x% IRGASTAB 17 MOK. L'ensemble est dissout dans 100 ml de THF. Une solution homogène incolore est ainsi obtenue. Des quantités liquides de même masse sont versées sur un support en verre (boîte de pétri). Celles-ci sont placées sous hotte pour évaporer le solvant pendant 24 heures à température ambiante.

Les films secs sont par la suite détachés du support en verre et déposés sur une feuille de papier filtre et placés dans l'étuve à 60°C pour éliminer le solvant résiduel.

Dans les films bien secs nous avons découpé des carrés de dimension ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ), de masses voisines et d'épaisseur moyenne ( $120 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ ).

### IV-5-Mode de préparation des essais de migration

#### IV-5-1-La cellule de migration

Elle est constituée d'une série de 10 tubes en verre à fermeture hermétiques, d'une série de 10 films de même masse et de 100 ml de liquide simulateur. Dans chaque tube nous avons introduit 10 ml de liquide et un film carré ( $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ).

#### IV-5-2-choix des liquides simulateurs d'aliments et des conditions des essais

Les différents liquides simulateurs d'aliments utilisés dans les essais de migration sont regroupés dans le tableau IV-1. Les essais ont porté sur une durée de 2 heures aux températures respectives ( $40^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ). Les prélèvements ont été réalisés toutes les 12 minutes ; chaque film est prélevé avec 10 ml de liquide simulateur, de cette façon, le rapport masse film/masse liquide est maintenu constant.

**Tableau IV-4 Liquides simulateurs utilisés.**

Liquide simulateur d'aliment	Exemple de produits alimentaires simulés
Ethanol pur	Simulant des corps gras
Ethanol 50%	Simulant des corps moyennement gras
Ethanol 25%	Denrées alcoolisées
Ethanol 15%	Denrées alcoolisées

### IV-6-Techniques d'analyse utilisées

Les techniques utilisées dans l'étude du phénomène de migration sont : les spectroscopies UV- Visible, IRTF et la HPLC.

### IV-6-1-Spectroscopie UV –Visible

La spectroscopie dans l'UV- Visible a été appliquée pour déterminer les maxima d'absorption des deux additifs considérés, dans l'éthanol à 96%. Par ailleurs une série des solutions étalons a été appliquée (S1 : DOP/éthanol pur) (S2 : IRGASTAB 17 MOK/éthanol pur).

Les concentrations sélectionnées des solutions étalons sont regroupées dans le tableau IV-5 Cette technique a été également utilisée dans l'étude cinétique de la migration des deux additifs dans les différents milieux considérés.

**Tableau IV-5 Concentrations des solutions étalons**

S1 : C (g/l)	0,009	0,015	0,18	0,36	0,9
S2 : C (g/l)	0,00028	0,0028	0,0056	0,014	0,028

La Spectroscopie UV –Visible a été appliquée d'une part pour identifier l'étain dans le stabilisant thermique par la formation d'un complexe coloré en présence de la dithizone, d'autre part pour l'étude cinétique de la migration spécifique de l'additif en question, un balayage de la zone spectrale comprise entre (400-800 nm) du maximum d'absorption du complexe formé, la solution de dithizone à renouveler chaque semaine est préparée comme suit[31] :

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

#### **Mode opératoire :**

Les échantillons liquides de l'ensemble des essais de migration ont été analysés en prenant 5 ml de liquide simulateur et 0,5 ml de dithizone. Une mesure de l'absorbance a été effectuée à 490 nm, maximum d'absorption du complexe rouge caractéristique des organoétains

### IV-6-2-Spectroscopie IRTF

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

L'appareil est un spectrophotomètre de marque SHIMADZU de type FTIR 8900. Le traitement des données a été effectué par le logiciel IRsolution.

Des pastilles de KBr ont été utilisées pour l'analyse des additifs utilisés dans les conditions opératoires suivantes :

- Résolution :  $2 \text{ cm}^{-1}$ .
- Nombre de scans : 40.
- Domaine de fréquence:  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### IV-6-3- Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La HPLC a été appliquée pour quantifier le DOP dans les échantillons liquides des essais de migrations.

Les conditions opératoires sont telles que:

- colonne C18
- Phase mobile : acétonitrile.
- Débit:  $0.8 \text{ ml / mn}$ .
- Longueur d'onde  $276 \text{ nm}$
- Volume d'injection  $10 \mu\text{l}$ .

Appareil de marque Shimadzu détecteur UV-Visible

L'étalonnage de l'appareil est réalisé par une série de solution DOP / acétonitrile grade HPLC dont les concentrations sont regroupés dans le tableau IV.6

**Tableau IV-6** Concentrations des solutions étalons du DOP dans l'acétonitrile.

Dénomination des solutions	CF1	CF2	CF3
Concentration (mg/l)	0 ,01	0 ,005	0,002

## Chapitre V

### Résultats et discussion

#### V-I-Introduction

Le travail effectué consiste à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le phénomène de migration du plastifiant le DOP et du stabilisant thermique l'IRGASTAB 17 MOK. Il s'agit de la température, la nature du milieu liquide au contact des films plastiques et en fin la concentration du stabilisant thermique l'IRGASTAB 17 MOK dans les films souples à 50%. La migration des deux additifs a été suivie par la spectroscopie dans l'UV-Visible et la HPLC

#### V-2- Caractérisation des deux additifs par la spectroscopie dans l'UV-Visible, l'HPLC et IRTF

##### V-2-1- Caractérisation du plastifiant DOP par la HPLC

le chromatogramme du DOP dissout dans l'éthanol pur représenté par la figure V-1 montre un pic ayant un temps de rétention de 3,16 mn

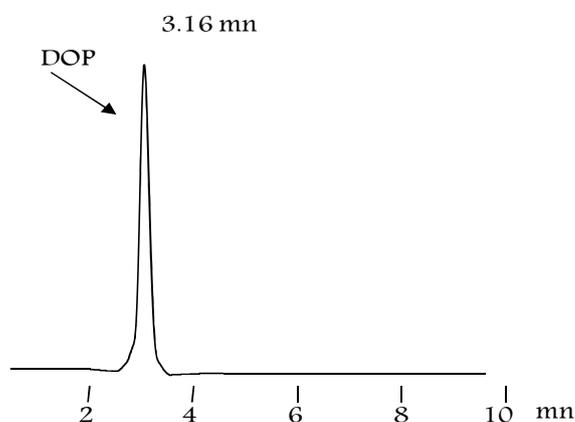


Figure V- 1 : Chromatogramme du plastifiant DOP .

##### V-2-1-1- Caractérisation du plastifiant DOP par la spectroscopie dans l'UV-Visible

Un balayage de la zone spectrale comprise entre 200-700 nm appliquée à une solution incolore contenant 0,1 g/l du plastifiant dans l'éthanol pur a permis d'enregistrer un spectre

dont la bande d'absorption est observée à 276 nm, attribué au noyau aromatique [32]. La figure V-2 illustre le spectre UV- Visible du DOP dans l'éthanol.

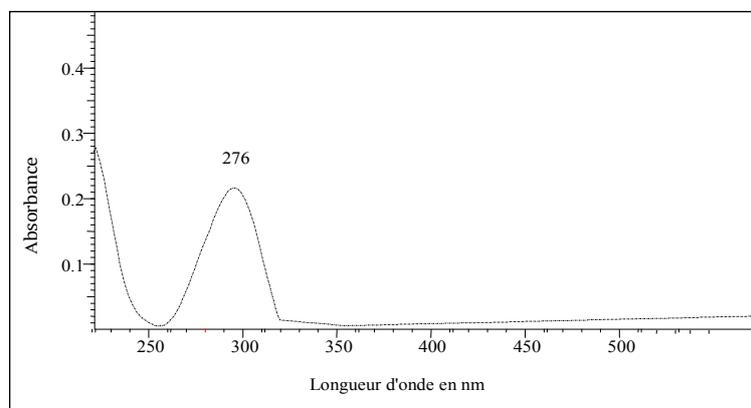


Figure V-2. Spectre UV- Visible du DOP dans l'éthanol

### V-2-1-2- Caractérisation du stabilisant thermique l'IRGASTAB 17 MOK par la spectroscopie dans l'UV-Visible

La réaction du stabilisant thermique en présence de la dithizone donne un complexe rouge qui met en évidence la présence du métal (l'étain) et absorbant à 490 nm. Les spectres visibles enregistrés en fonction de la concentration de l'IRGASTAB 17 MOK sont donnés par la figure V-3.

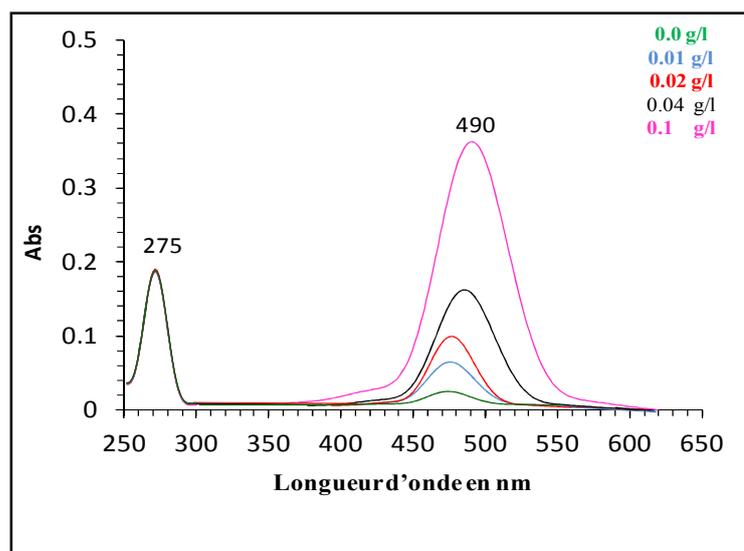


Figure V- 3. Evolution des bandes d'absorption du complexe organoétain-dithizone formé en fonction de la concentration de l'IRGASTAB MOK 17.

### V-2-2- Par IRTF

La spectroscopie IRTF a permis d'enregistrer le spectre illustré par la figure V-4. Elle met en évidence les bandes d'absorption correspondant aux groupements fonctionnels suivants [31] :

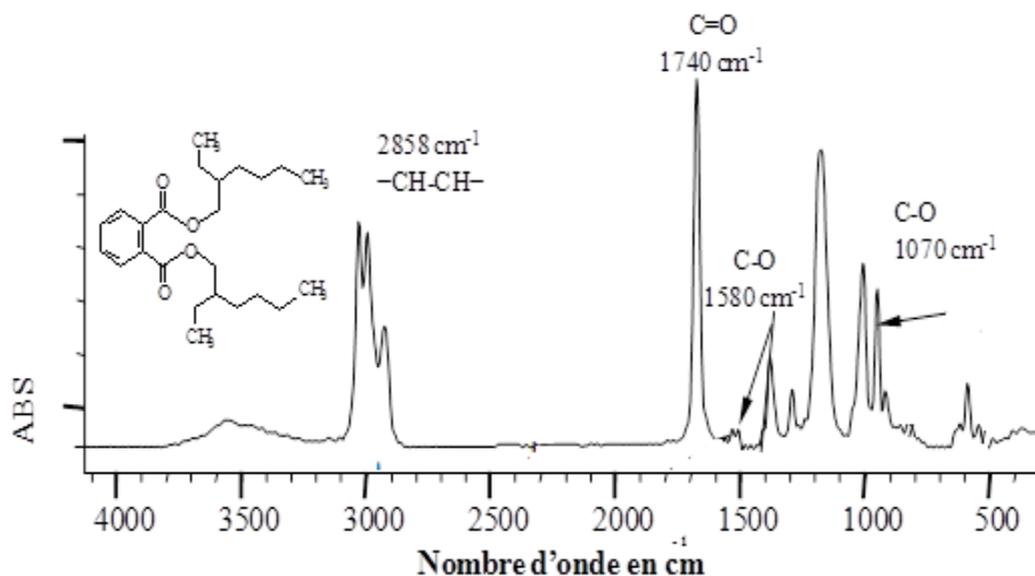


Figure V-4. Spectre IRTF du DOP.

### V-3-Etude de la migration des additifs des films en PVC au contact des liquides simulateurs d'aliments considérés

Comme la migration correspond au transfert de l'additif dans les liquides simulateurs ; elle peut être mise en évidence donc par :

- i. la variation de la perte de masse des films plastiques au cours du temps dans le sens où une diminution de la masse des films correspond à une perte des additifs, une augmentation de la masse des films traduit un transfert de milieu liquide dans les films.
- ii. La HPLC et la spectroscopie dans l'UV-Visible appliqué aux échantillons liquides des essais à 276 nm pour le plastifiant à 490 nm pour le stabilisant thermique.

### V-3-1-Etude de la variation de la masse des films

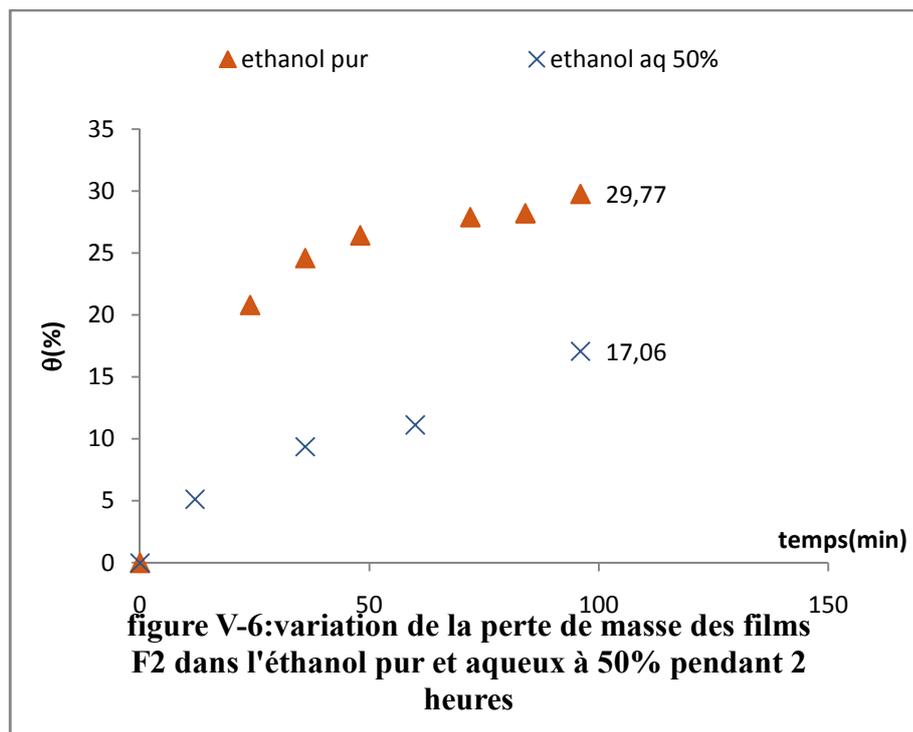
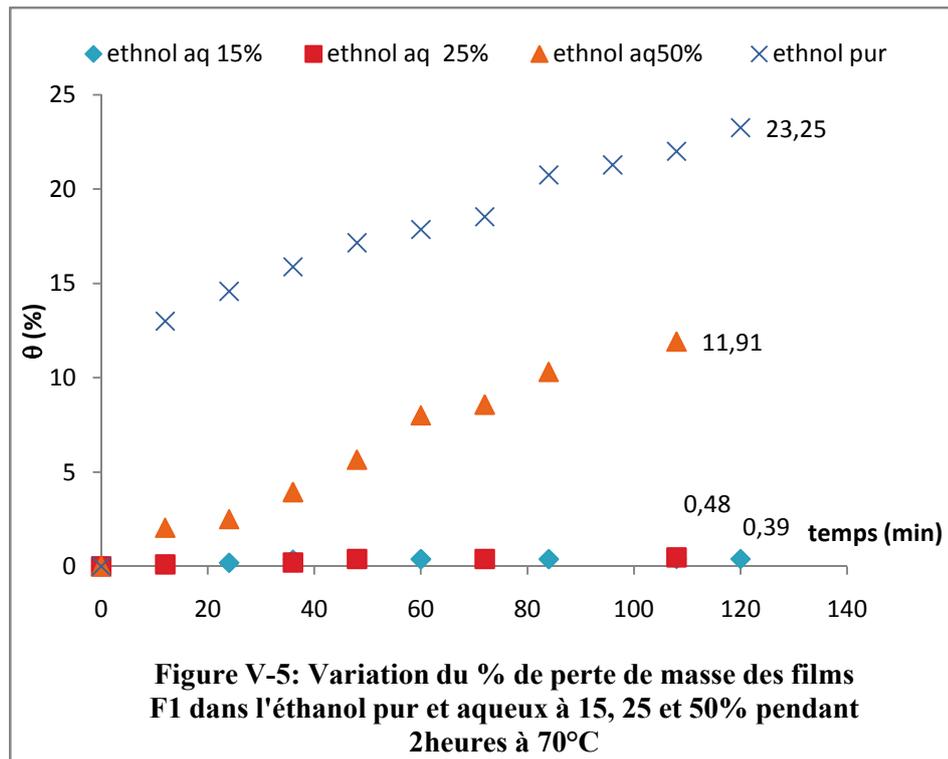
L'évolution de la perte de masse est exprimée en % par l'équation suivante :

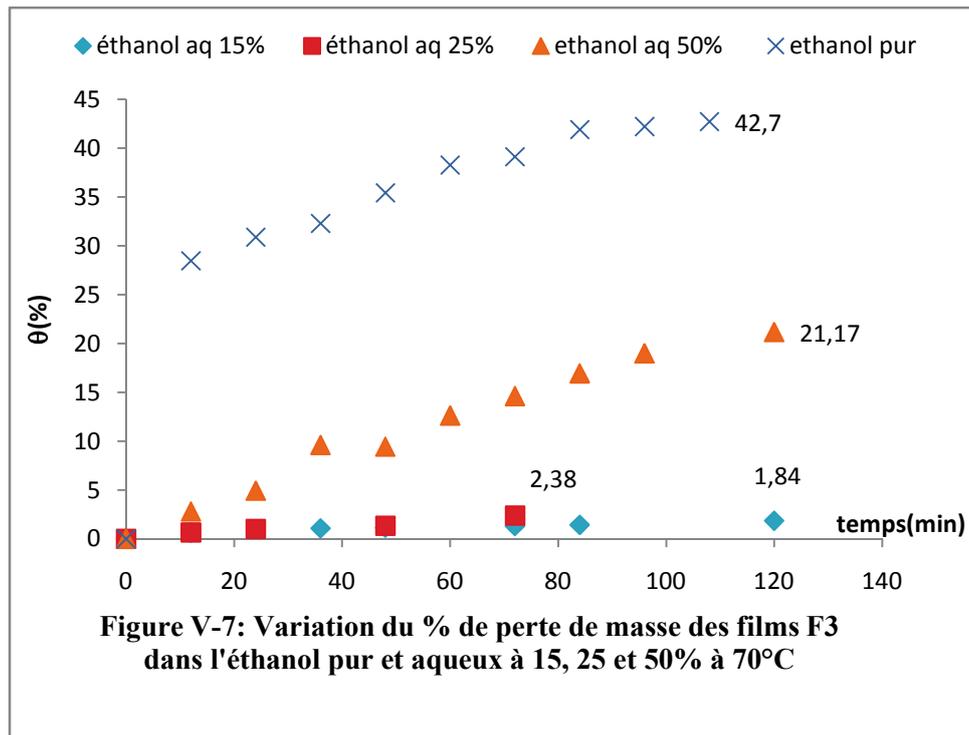
$$\theta(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (\text{V-1})$$

$M_i$  et  $M_f$  sont respectivement les masses d'un film de chaque formulation avant et après les essais de migration. Les films utilisés ont été pesés avant et après les essais de migration. Comme la migration dépend de la concentration des additifs, de la nature du liquide simulateur d'aliment ainsi que de la température, on étudiera l'effet de chaque paramètre.

#### **V-3-1-1- influence de la concentration de l'IRGASTAB 17 MOK et de la nature du liquide simulateur d'aliment sur de la perte de masse des films F1, F2 et F3 au contact de l'éthanol pur et aqueux à 50% à 70°C :**

Les résultats obtenus et illustrés par les figures (V.5, 6 et 7) montrent une augmentation de perte de masse en fonction de temps. Les valeurs des % enregistrées à la fin des essais avec F1, F2 et F3 dans l'éthanol aqueux à 50% sont de l'ordre de 11,91, 17,06 et 21,17% respectivement. Dans l'éthanol pur au contact de F1, F2 et F3, on a noté une perte de masse des films de 23,25, 29,77 et 42,7% respectivement. Ces résultats mettent en évidence l'influence de la concentration de l'additif ainsi que la nature du milieu liquide simulateur d'aliment. En effet, c'est dans l'éthanol pur au contact de F3 que la perte de masse est la plus élevée.

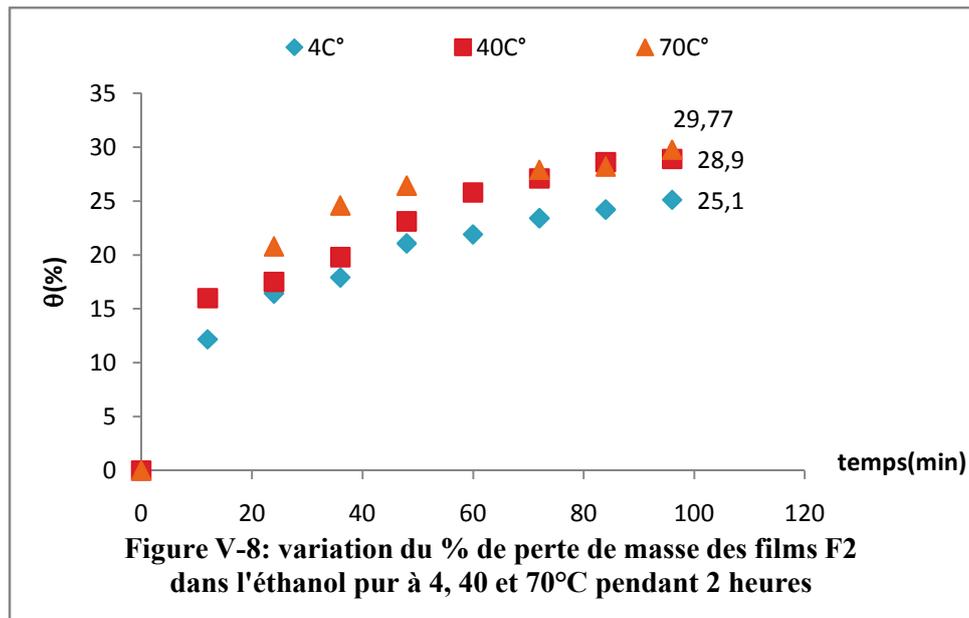




### V-3-1-2- Influence de la température sur la perte de masse des films F2 au contact de l'éthanol pur

Les testes de migration ont été effectués à trois températures (4, 40 et 70°C) dans l'éthanol pur au contact des films. Les résultats obtenus et représentés par la figure (V.8) montrent une nette perte de masse des films confirmant le transfert de matière vers le liquide au cours du temps.

Les % de perte de masse obtenus à la fin des essais, sont : 25,1, 28,9 et 29,77 à 4, 40 et 70°C respectivement. Les valeurs obtenus montrent bien l'effet de la température qui accélère la migration conformément aux données de littératures [28].



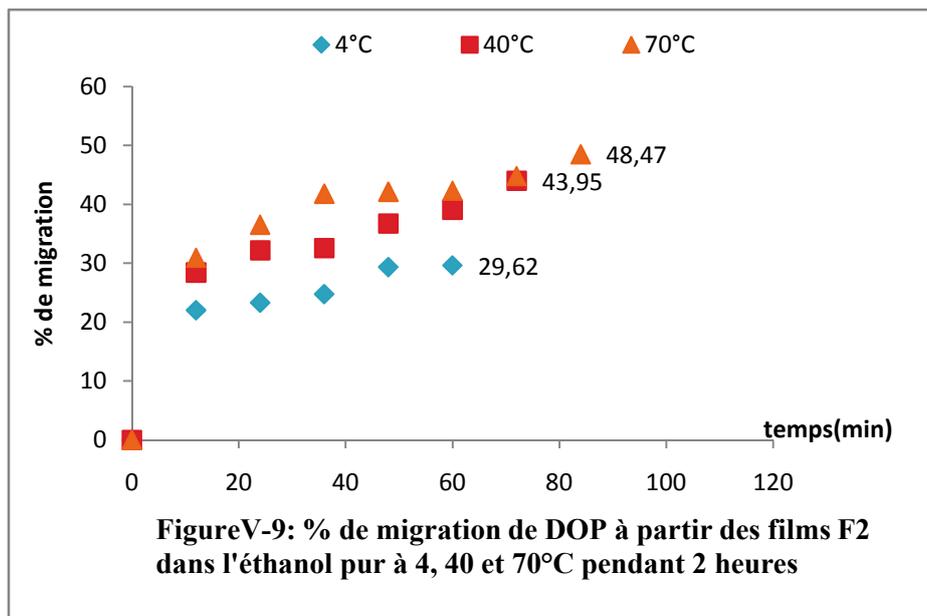
### V-3-2- La migration des deux additifs dans l'éthanol pur et aqueux à (15, 25 et 50%)

#### V-3-2-1- Migration du plastifiant par la spectroscopie UV à 276 nm

##### V-3-2-1-1-Cas de l'éthanol pur au cours des essais à 4°C, 70°C et 40°C :

La représentation graphique illustrée par la figure V.9 montre une évolution du % de migration du DOP dans l'éthanol pur au contact des films F2 à différentes températures (4°C, 40°C et 70°C).

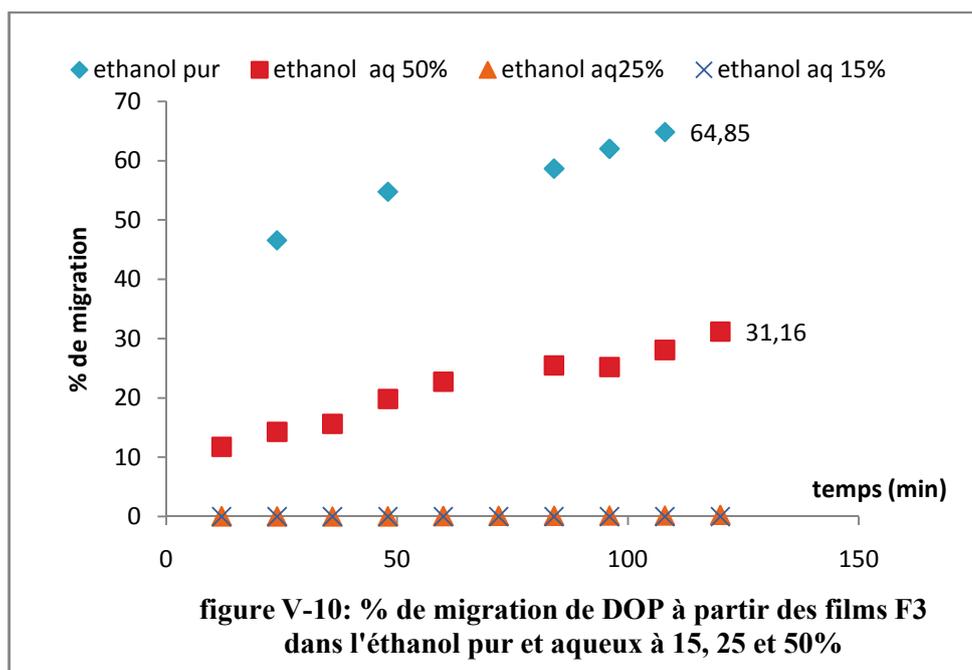
En moyenne 29,62%, 43,95% et 48,47% du DOP migrent respectivement pendant 2h à 4°C, 40°C et 70°C, donc d'après ces résultats on remarque que la migration est plus élevée à 70°C suivie de 40°C. Ce qui est en parfaite concordance avec les données de la littérature qui signale que la diffusion est accélérée lorsque la température augmente. [2].



**V-3-2-1-2-Cas de l'éthanol pur et aqueux à 50%, 25% et 15% au cours des essais à 70°C:**

La représentation graphique illustrée par la figure V.10 montre une évolution du % de migration du DOP dans l'éthanol pur et aqueux à 70°C.

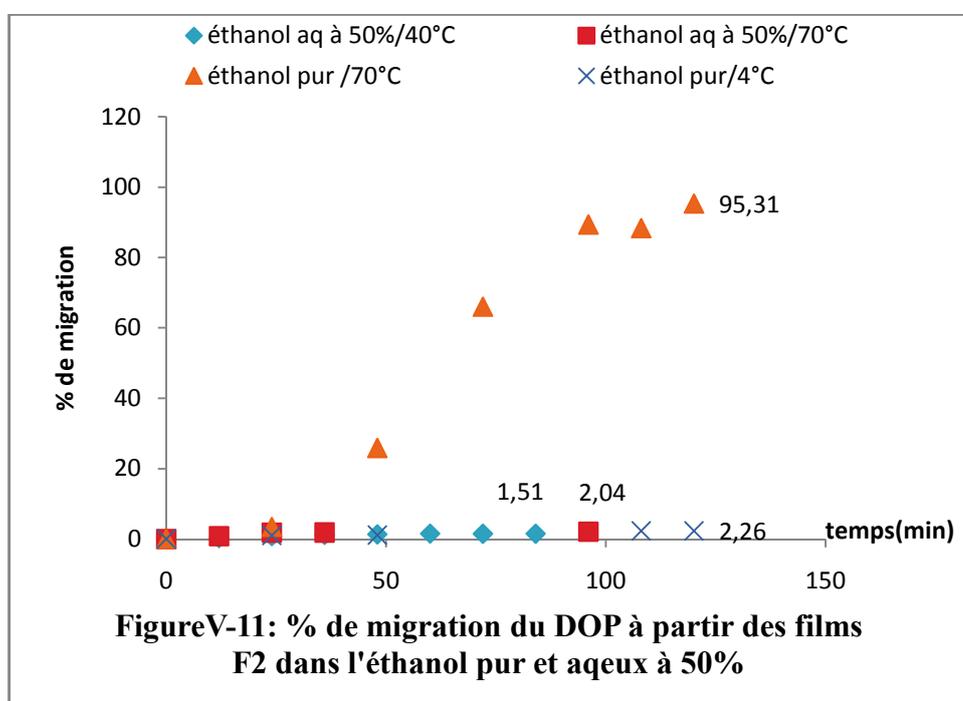
Les taux de migrations obtenus dans l'éthanol pur sont deux fois élevés que ceux obtenus dans l'éthanol aqueux à 50%, ils sont nuls dans l'éthanol aqueux à 15% et 25%.



### V-3-2-2- Migration du plastifiant par la HPLC

Les représentations graphiques illustrées par la figure V.11 montre une évolution du % de migration du DOP dans l'éthanol pur et aqueux à 4, 40, et 70°C.

Les taux de migrations obtenus dans l'éthanol sont de l'ordre 2,26 et 95,31% à 4 et 70°C respectivement, ils sont très faibles dans l'éthanol aqueux : 1,51 et 2,04% à 40 et 70°C respectivement. Ce qui est en conformité avec les résultats des % de perte de masse, c'est-à-dire les % de migration sont assez élevés dans les milieux purement organiques.

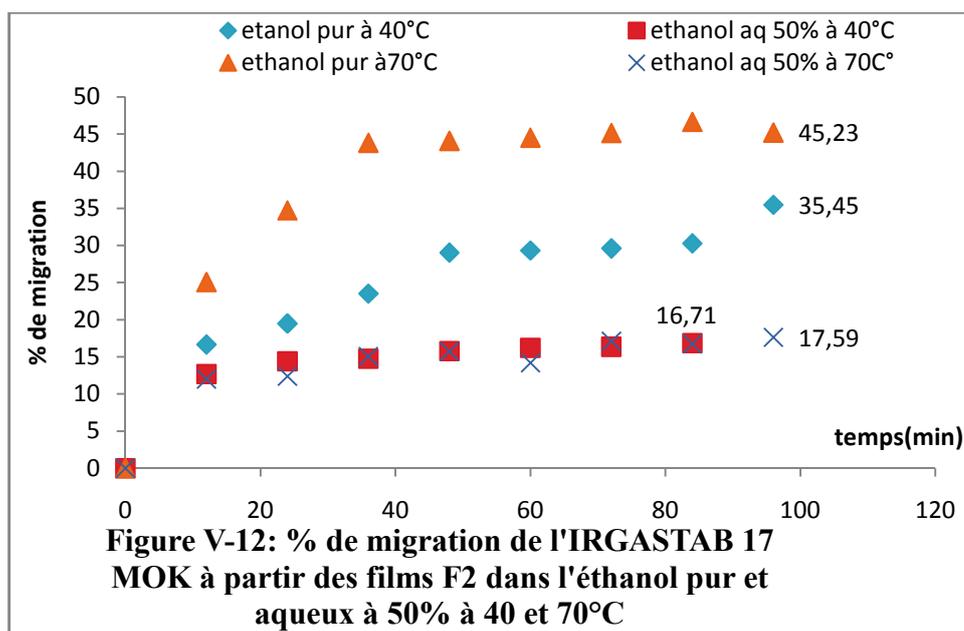


-pour l'influence de la température sur le phénomène de migration, on remarque d'après la figure V.11, que les % de migration augmentent avec l'augmentation de la température ; donc la température accélère la migration.

### V-3-2-3- Migration du stabilisant thermique

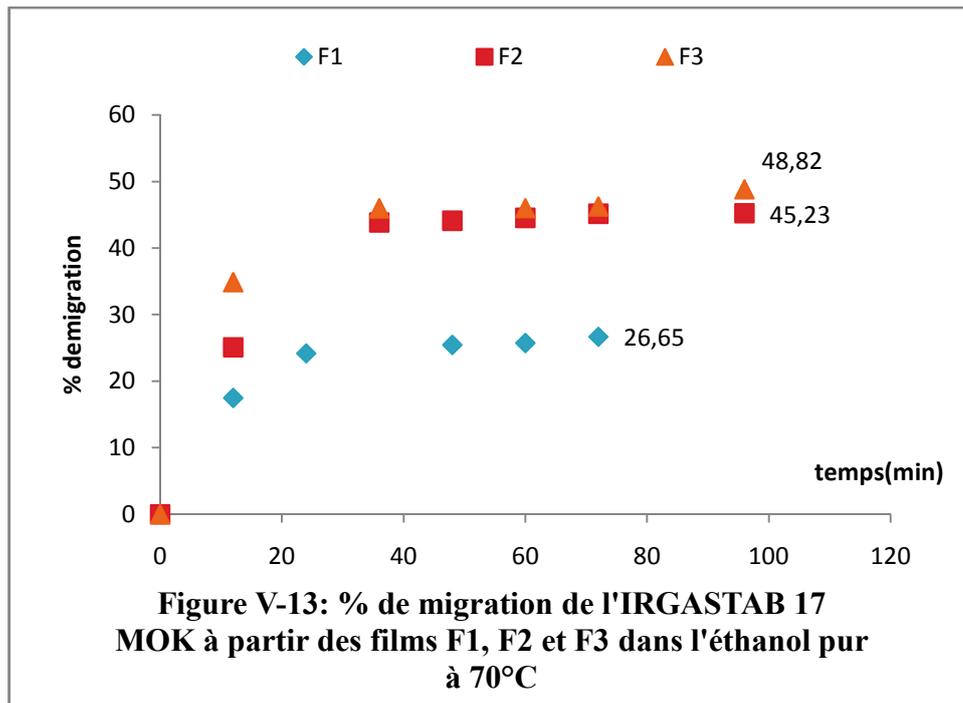
#### – Influence de la température et la nature du liquide simulateur

On remarque d'après les résultats trouvés dans la figure V.12 que les % de migration de l'IRGASTAB 17 MOK sont assez élevés dans l'éthanol pur au contact des films F2 à 40 et 70°C, Ils sont de l'ordre de 35,45% et de 45,23 respectivement. Dans le cas de l'éthanol aqueux à 50% aux températures citées, les % de migration sont confondus et les valeurs moyennes sont de 16,71 % au bout de 80 mn.



#### – Influence de la concentration de l'additif sur la migration

Nous avons étudié l'influence de la concentration du stabilisant thermique sur la migration. Pour cela, nous avons comparé les % de migration du stabilisant thermique l'éthanol pur à 70°C à partir des trois films F1, F2 et F3 contenant respectivement 0,75%, 3% et 4,5 % d'IRGASTAB MOK 17. Les résultats obtenus sont représentés par la figure V-16. Les valeurs des % de migration correspondant F1, F2 et F3 à sont de 26,65 %; 45,23% et 48,82 %, respectivement.



#### V-4- approche mathématique du phénomène de migration du DOP et de l'IRGASTAB MOK 17.

##### V-4-1-Calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la pente des courbes représentatives de  $M_t/M_\infty$  en fonction de la racine carré du temps exprimée par la relation (1) issue de la résolution de la second loi de Fick dans le cas des temps de contact courts (essais de 2 heures)

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{L} \cdot \left[ \frac{D \cdot t}{\pi} \right]^{1/2} \quad \text{III-2}$$

$M_\infty$  et  $M_t$  représentent respectivement la quantité migrante à l'équilibre et à l'instant  $t$

$D$  : coefficient de diffusion

$L$  : l'épaisseur du film plastique

La pente  $P$  exprimée par l'équation V-2 de la courbe représentative de  $M_t/M_{inf} \leq 0,66$ .

Ainsi on a :

$$P = \frac{4}{L} \left[ \frac{D}{\pi} \right]^{1/2} \quad \text{V-2}$$

#### V-4-2- Calcul du coefficient de diffusion par l'HPLC (Cas du DOP)

Les valeurs de coefficient de diffusion du DOP dans l'éthanol pur et aqueux à 50% à partir des films F2 sont regroupées dans les tableaux (V-1) et (V-2)

**Tableau V-1** : Les valeurs du coefficient de diffusion du DOP dans le cas des films F2 dans l'éthanol pur

Milieu simulateur	D à 4C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D à 70C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ethanol pur	3,8.10 <sup>-9</sup>	5,8.10 <sup>-9</sup>

**Tableau V-2** : Les valeurs du coefficient de diffusion du DOP dans le cas des films F2 dans l'éthanol aqueux à 50%

Milieu simulateur	D à 40C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D à 70C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ethanol aqueux à 50%	1,95.10 <sup>-9</sup>	3,16.10 <sup>-9</sup>

#### V-4-3- Calcul du coefficient de diffusion par UV-Visible

Les valeurs de coefficient de diffusion du DOP et du l'IRGASTAB 17MOK dans l'éthanol pur et aqueux à 50% au contact des films F2 au contact de sont regroupées dans les tableaux (V-3) et (V-4).

**Tableau V-3** : Les valeurs du coefficient de diffusion du DOP dans le cas des films F2

Milieu simulateur	D à 40C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D à 70C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ethanol pur	2,04.10 <sup>-9</sup>	5,16.10 <sup>-9</sup>
Ethanol 50%	1,02.10 <sup>-9</sup>	1.3.10 <sup>-9</sup>

**Tableau V-4** : Les valeurs de diffusion du l'IRGASTAB 17 MOK dans le cas des films F2

Milieu simulateur	D à 40C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	D à 70C° (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ethanol pur	1,3.10 <sup>-9</sup>	2,83.10 <sup>-9</sup>
Ethanol 50%	10 <sup>-9</sup>	1,2.10 <sup>-9</sup>

Les valeurs des coefficients sont injectées dans l'équation III-3 afin de calculer le rapport  $M_t/M_\infty$  dont les valeurs seront comparées avec les valeurs expérimentales.

– Cas du DOP

La représentation graphique des valeurs théoriques et expérimentales de  $M_t/M_\infty$  sont représentés par la figure V-14. Nous remarquons un écart entre les valeurs de  $M_t/M_\infty$  théoriques et expérimentales, il est plus marqué dans le cas de l'éthanol pur à 70°C (figure V-17c); dans ce cas l'équilibre théorique ( $M_t = M_\infty$ ) est atteint au bout de 24 nm. Dans les trois autres cas, l'équilibre est atteint à la fin de l'essai ( au bout de 120 mn).

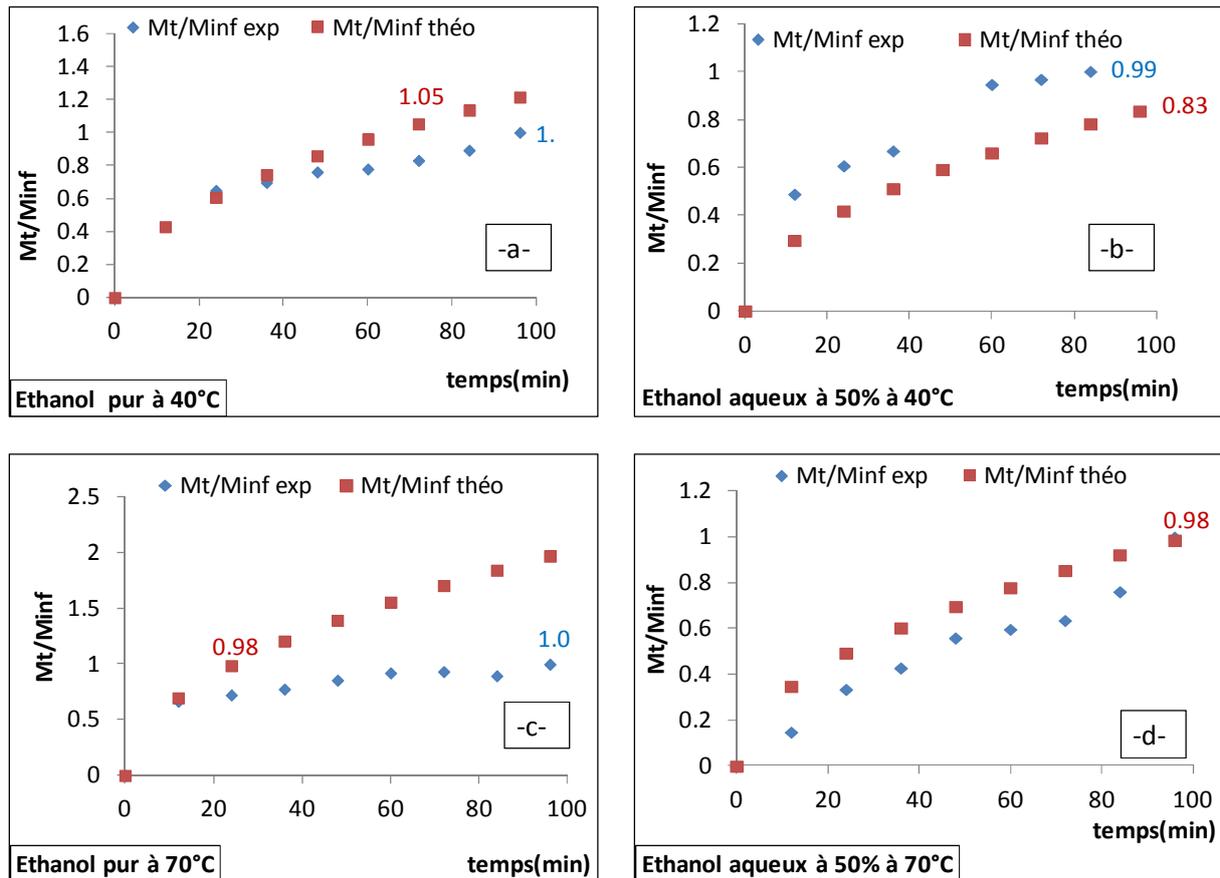


Figure V-14 : Valeurs  $Mt/M_{\infty}$  du DOP dans l'éthanol au contact des films F2 dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol

– Cas de l'IRGASTAB 17 MOK

La représentation graphique des valeurs théoriques et expérimentales de  $Mt/M_{\infty}$  sont représentés par la figure V-15. L'écart entre les valeurs de  $Mt/M_{\infty}$  théoriques et expérimentales est assez marqué dans le cas de l'éthanol aqueux à 50% pur à 40 et 70°C (figure V-18b). Une convergence des valeurs  $Mt/M_{\infty}$  théoriques et expérimentales est observée dans l'éthanol pur à 40°C et à 70°C (figure V-18a, c).

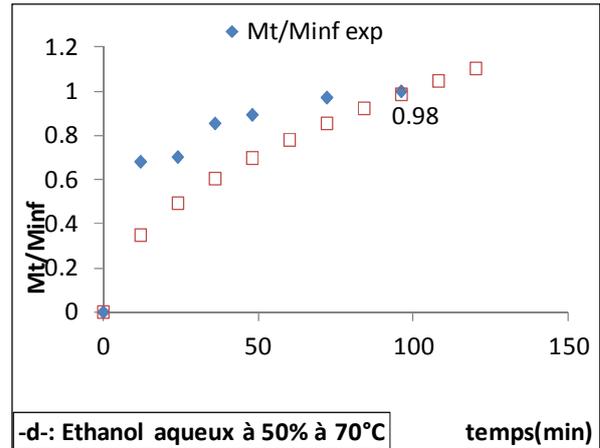
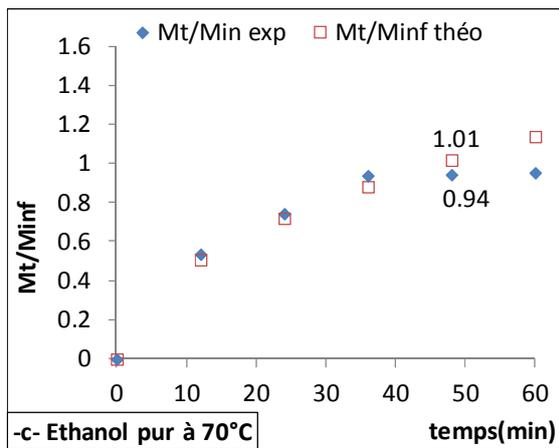
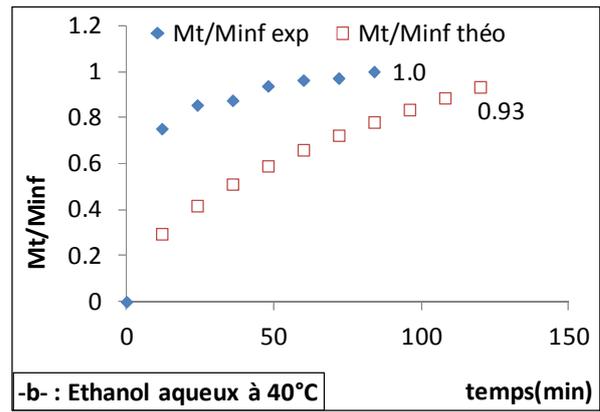
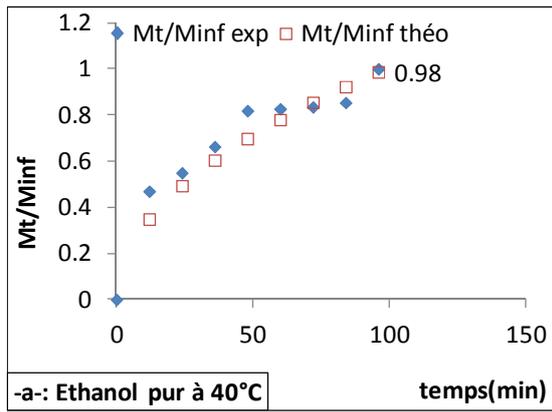


Figure V-15 : Valeurs  $M_t/M_\infty$  de l'IRGASTAB 17 MOK dans l'éthanol au contact des films F2 dans le cas des essais réalisés avec l'éthanol

