

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

N° D'ORDRE :

SERIE :

UNIVERSITE CONSTANTINE 3

**Faculté de Génie des Procédés
Département de Génie Pharmaceutique**

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de

Doctorat LMD

en Génie des procédés.

Option : Génie Pharmaceutique

Par

M^{elle} BENHAMADA Malika

THÈME

**Etude de la migration du Bisphénol A des matériaux plastiques
alimentaires**

- **Jury** -

Dr. CHIKHI Mustapha

U.Constantine 3

Président

Pr. BOUNEKHEL Mahmoud

U. Ferhat Abbas. Setif

Examineur

Pr. EL KOLLI MERBAH Meriem

U. Ferhat Abbas. Setif 1

Examineur

Dr. ARRIS Sihem

U.Constantine 3

Examineur

Dr. BOUZID Djallel

ENP Constantine

Rapporteur

Soutenue le : 18 Novembre 2015

REMERCIEMENTS

L'aboutissement de cette thèse n'est pas le travail d'une seule personne, mais l'échange d'idées et la collaboration de beaucoup de personnes et je tiens à les remercier.

Tout d'abord, mes sincères remerciements sont adressés à mon directeur de thèse Dr.Djallel BOUZID. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir encadrer cette thèse. Je le remercie pour sa gentillesse et pour m'avoir guider par ses conseils, sans son soutien et son implication, cette thèse ne serait pas devenue une réalité.

Tous mes remerciements à M. Ouacil Saouli et à Mme. Touati Souheila pour leurs aide et leurs soutien.

Je tiens à apporter mes remerciements les plus chaleureux à M.Ghanem, Mme. Kassem Chaouch et M. Bekkouche qui m'ont formé à l'usage de l'HPLC.

Je souhaiterais également exprimer une profonde reconnaissance à l'ensemble des membres du laboratoire C2P2 à Villeurbanne en France pour leur collaboration.

Je tiens à remercier Dr. CHIKHI Mustapha d'avoir accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse.

J'exprime ma gratitude également au Pr.Mahmoud BOUNEKHEL, Pr.Meriem ELKOLLI MERBAH et Dr Sihem ARRIS qui ont accepté de juger ce travail.

Enfin, je dédie ce travail à mon père, ma mère et toute ma famille.

Merci à tous.

Table des matières

Table des matières.....	i
Abréviations.....	iv
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	viii
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Les interactions contenant/contenu dans les matériaux d'emballage alimentaire

I.1 Introduction.....	4
I.2 Interactions de l'emballage alimentaire.....	6
I.2.1 Perméation.....	6
I.2.2 Sorption.....	8
I.2.3 Migration.....	8
I.3 Conséquences des transferts de matière.....	10
I.3.1 Conséquence sur le produit emballé.....	10
I.3.2 Conséquences sur les matériaux polymères.....	10
I.3.2.1 Plastification.....	11
I.3.2.2 Gonflement.....	11
I.3.2.3 Endommagement.....	12
I.3.2.4 Migration d'adjuvant.....	12
I.4 Migrants potentiels.....	13
I.4.1 Substances intentionnellement ajoutées.....	13
I.4.2 Substances non intentionnellement ajoutées.....	14
I.4.3 Migrants potentiels et leurs méthodes analytiques.....	15
I.5 Facteurs influant la migration à partir d'un polymère.....	16
I.5.1 Propriétés du migrant.....	16
I.5.2 Propriétés du polymère.....	17
I.6 Réglementations sur les matériaux destinés à entrer au contact des denrées alimentaires.....	18
I.7 Conclusion.....	19

Chapitre II

Le Bisphénol A -Polycarbonate

II.1 Introduction.....	20
II.2 Polycarbonate.....	21
II.2.1 Bisphénol A.....	23
II.2.2 Synthèse du polycarbonate.....	24
II.2.3 Dégradations des polymères	26
II.2.3.1 Différents types de dégradation du Polycarbonate.....	27
II.2.3.2 Mécanismes et produits de dégradation du polycarbonate.....	32
II.2.4 Facteurs influençant la migration du BPA à partir d'un emballage en PC.....	40
II.2.4.1 Influence des la nature de l'emballage.....	40
II.2.4.2 Influence des de la nature de migrant.....	41
II.2.4.3 Influence des conditions en contact.....	42
II.2.4.4 Influence des propriétés du milieu en contact.....	43
II.2.5 Sources et voies d'exposition à l'homme.....	43
II.2.5.1 Contamination par l'alimentation.....	43
II.2.5.2 Contamination par l'environnement.....	46
II.2.5.3 Autres modalités et voies d'exposition.....	46
II.2.6 Techniques d'analyse de diffusants	47
II.2.6.1 Dans le milieu en contact avec le polymère.....	47
II.2.6.2 Dans le polymère.....	50
II.2.7 Interdiction du bisphénol A dans la fabrication des biberons en polycarbonate.....	52
II.2.7.1 La dose Journalière Admissible (DJA).....	52
II.2.7.2 Positions des autorités sanitaires.....	53
II.2.7.3 Alternatives possible des matériaux polycarbonates contenant du BPA.....	53
II.3 Conclusion.....	54

Chapitre III

Etude et caractérisation du contenu

III.1 Introduction.....	55
-------------------------	----

III.2 Procédure expérimental.....	56
III.2.1 Produits et matériels.....	56
III.2.2 Préparation des échantillons.....	56
III.3 Mise au point de la méthode d'analyse.....	58
III.3.1 Optimisation des conditions de détection par HPLC-UV.....	58
III.3.1.1 Optimisation de la composition de la phase mobile.....	60
III.3.1.2 Evaluation de la limite de détection.....	61
III.3.1.3 Influence de la composition de la phase mobile.....	61
III.3.1.4 Conditions opératoires après optimisation.....	67
III.3.2 Validation de la méthode d'analyse.....	67
III.3.2.1 Limite de détection de BPA.....	68
III.3.2.2 Linéarité.....	68
III.3.2.3 Précision de la méthode.....	69
III.4 Quantification du bisphénol A dans les liquides de remplissage.....	73
III.4.1 Méthodologie expérimentale de la migration du bisphénol A	73
III.4.2 Résultats de la migration du bisphénol A	74
III.5 Conclusion.....	77

Chapitre IV

Etude et caractérisation du contenant

4.1 Introduction.....	78
4.2 Détermination des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique.....	79
4.2.1 Expérimental.....	79
4.2.1.1 Matériaux et équipements.....	79
4.2.1.2 Analyse des échantillons par SEC.....	80
4.2.2 Résultats et discussion.....	80
4.2.2.1 Distribution des masses moléculaires.....	80
4.2.2.2 Fractions des poids cumulatives.....	83
4.3 Analyse Thermogravimétrique du polycarbonate.....	86
4.3.1 Expérimental.....	86
4.3.1.1 Matériaux et équipements.....	86

4.3.1.2 Analyse des échantillons par ATG.....	87
4.3.2 Résultats et discussion.....	87
4.3.2.1 Perte de masse et taux de dégradation.....	87
4.3.2.2 Interprétation des courbes TGA	88
4.4 Modélisation de la cinétique de dégradation.....	88
4.4.1 Détermination du triplet cinétique.....	89
4.4.1.1 Modèle cinétique.....	90
4.4.1.2 Détermination des énergies d'activation.....	95
4.5 Conclusion.....	100
Conclusion générale.....	101
Références bibliographiques.....	103
Annexes.....	115
Résumé.....	139
Summary	140
Résumé en arabe.....	141

Abréviations

A : Facteur pré-exponentiel
ATD : Analyse thermique différentielle
TGA : Analyse thermogravimétrique
BPA : Bisphénol A
CPG : Chromatographie par perméation sur gel
DJA: Dose journalière admissible
DJT : Dose journalière tolérable ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$)
DSC : Calorimétrie par balayage différentielle
Ea : Energie d'activation (KJ/mol)
EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments
FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FDA : Food and Drug Administration
GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse
HPLC : Chromatographie en phase liquide haute performance
LMG : Limite de migration globale
LMS : Limite de migration spécifique
LOAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level “la plus faible dose pour laquelle un effet délétère n'est observé” (mg/kg/j)
Mn : Poids moléculaire en nombre(g/mol)
NOAEL : No Observed Adverse Effect Level “dose la plus élevée pour laquelle aucun effet délétère est observé” (mg/kg/j)
PC : Polycarbonate
PET : Polyéthylène téraphtalate
PP : Polypropylène
PVC : Polychlorure de vinyle
R : Constante des gaz parfait (J/mol.K)
 r^2 : Coefficient de corrélation de Pearson
RMN : Résonance magnétique nucléaire
SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
T : Température (K°)
 α : La conversion

Listes des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Échanges de matières entre l’emballage, l’aliment et leur environnement (Nielsen T J et al, 1994).....	6
Figure I.2	Schématisation de la pénétration d’un solvant dans un polymère (VERDU J, 1990).....	11
Figure I.3	Les types d’endommagement (VERDU J, 1990).....	12
Figure I.4	Schématisation des différents mécanismes de perte d’adjuvants (VERDU J, 1990).....	13
Figure II.1	Chaîne macromoléculaire principale d’un polycarbonate.....	21
Figure II.2	Structure chimique du Bisphénol A (BPA).....	23
Figure II.3	Répartition des différentes applications du BPA dans les produits de consommation de la vie quotidienne.....	24
Figure II.4	Réaction de formations de la résine polycarbonate (INERIS, 2010).....	26
Figure II.5	Schéma général des mécanismes de dégradation par oxydation (Verdu J, 1990).....	28
Figure II.6	Photo-oxydation du bisphénol A-polycarbonate (Diepens M et al, 2007)....	29
Figure II.7	Les spectres UV d’absorption d’un film de BPA-PC pour différentes durées d’irradiation (Diepens M et al, 2009).....	30
Figure II.8	Schéma 1 hydrolyse du polycarbonate en présence d’un catalyseur (Ca(OH) ₂ /CaO) (Guido G et al, 2009).....	31
Figure II.9	Schéma 2 dégradation du bisphenol A (Guido G et al., 2009).....	32
Figure II.10	Mécanismes de dégradation du polycarbonate d’après Davis and Golden (Davis A et Golden J H, 1967, 1968 et 1969).....	33
Figure II.11	Schéma 1 de la dégradation du PC d’après McNeill et Rincon (McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993).....	34
Figure II.12	Schéma 2 de la dégradation du PC d’après McNeill et Rincon (McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993).....	35
Figure II.13	Schéma 3 de la dégradation du PC d’après McNeill et Rincon (McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993).....	36
Figure II.14	Schéma 4 de la dégradation du PC d’après McNeill et Rincon (McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993).....	37

Figure II.15	Schéma 1 de la dégradation du PC d'après Montaudo et Puglisi (Montaudo G et Puglisi C, 1987 et 1992. Puglisi C et al, 1999).....	38
Figure II.16	Schéma 2 de la dégradation du PC d'après Montaudo et Puglisi (Montaudo G et C Puglisi, 1987 et 1992; Puglisi C et al, 1999).....	39
Figure II.17	Spectromètre de masse à attachement d'ions des produits de la décomposition thermique du PC enregistré à 450°C (Kitahara Y et al, 2010).....	40
Figure II.18	Diagramme schématique d'un système de HPLC colonne de commutation. (1) Phase mobile; (2, 3) pompes; (4) vanne de commutation d'écoulement à haute pression; (5) la colonne de prétraitement; (6) colonne analytique; (7) système d'ED; (8) échantillons (Watabe Y et al, 2004).....	48
Figure II.19	SEC traces de l'oxydation thermiques d'échantillons de PC à 300°C pour 0 et 180 min (A), et à 350°C pendant 0, 90 et 180 min (B) (Montaudo G et al, 2002).....	49
Figure II.20	chromatogrammes GC-MS d'une pièce de biberon en PC (A) et un spectre de masse du pic (10,52 min) du chromatogramme (B) (Maia J et al, 2009).	50
Figure II.21	Courbes de l'analyse thermogravimétrique et différentielle de BPA-PC à une vitesse de chauffage de 20 °C sous azote (Bok N J et al, 2004).....	51
Figure III.1	Schéma représentatif de la mise en contact d'une pièce de biberon en polycarbonate avec le liquide simulateur.....	57
Figure III.2	Temps de rétention en fonction des compositions de la phase mobile.....	63
Figure III.3	Chromatogramme de la séparation du BPA et du phénol pour la composition ACN-Eau (50/50)	64
Figure III.4	La sélectivité en fonction des différentes compositions de la phase mobile.	64
Figure III.5	Le facteur de capacité en fonction des proportions de la phase mobile.....	65
Figure III.6	Courbe de la résolution obtenue par HPLC-UV pour la composition ACN-Eau (50/50)	66
Figure III.7	La résolution en fonction des différentes proportions de la phase mobile....	66
Figure III.8	Courbe d'étalonnage de BPA.....	69
Figure III.9	Concentrations de BPA après différents traitements suivant le protocole (1).....	75

Figure III.10	Concentrations de BPA après différents traitements suivant le protocole (2).....	75
Figure IV.1	Masses molaires en fonction des conditions de traitement du PC	82
Figure IV.2	Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour échantillons de PC : a) PC00 (Mn= 12 099), b) PC18 (Mn= 10 541) et c) PC01 (Mn= 14 699).....	84
Figure IV.3	Courbes expérimentales de la dégradation thermique d'une pièce de biberon en polycarbonate non usé (PC00) sous différents taux de chauffe 1, 2 et 5 °C/min.....	87
Figure IV.4	Étapes de la résolution de l'équation (4.10) pour le calcul des paramètres cinétique : n, m.....	93
Figure IV.5	Courbe de la résolution de l'équation (4.10) sous Matlab pour une pièce de PC non usé (PC19), donne : n= 0,99 et m= 4,31.....	94
Figure IV.6	Application de la méthode de Friedman pour certaines valeurs de α sélectionnées des courbes expérimentales présentées dans la Figure IV.3...	98
Figure IV.7	Les énergies d'activation pour les échantillons de PC après différents traitements.....	99

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	Propriétés physiques et thermiques du polycarbonate.....	22
Tableau II.2	Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire (Feigenbaum A et al, 1993).....	42
Tableau II.3	Concentrations en BPA dans des aliments en conserves exprimées en ng g ⁻¹ .	45
Tableau II.4	NOAEL et DJA issues des études d'évaluation du risque par les agences réglementaires dans différents pays.....	52
Tableau II.1	Description de la chaîne HPLC.....	56
Tableau III.2	Conditions de traitements des échantillons.....	57
Tableau III.3	Influence de la composition de la phase mobile sur : temps de rétentions, résolution, sélectivité, facteur de capacité et limite de détection.....	62
Tableau III.4	Conditions opératoires après optimisation.....	67
Tableau III.5	linéarité de la méthode d'analyse vérifiée par injection des solutions étalons d'analyte.....	68
Tableau III.6	Résultats d'analyse de la répétabilité d'un standard de 50 µg l ⁻¹	70
Tableau III.7	Calcul des grandeurs statistiques de la répétabilité.....	71
Tableau III.8	La reproductibilité d'une analyse d'un standard de 100 µg l ⁻¹	72
Tableau III.9	Calcul des grandeurs statistiques de la reproductibilité.....	72
Tableau III.10	Migration du BPA à partir des pièces de biberons en PC dans les liquides de remplissage obtenue par HPLC-UV.....	74
Tableau IV.1	Masse moléculaire moyenne en nombre Mn, en poids Mw et l'indice de polymolécularité Ip (Mw/Mn) pour les dix-neuf échantillons de PC étudiés..	81
Tableau IV.2	Fraction de poids cumulé à différents poids moléculaires pour les différents échantillons de PC.....	85
Tableau IV.3	Propriétés de l'analyseur thermogravimétrique ATG.....	86
Tableau IV.4	Les fonctions cinétiques f(α) pour les modèles cinétiques les plus employés d'après Sánchez-Jiménez P E et al, 2010.....	90
Tableau IV.5	valeurs de l'énergie d'activation pour différentes valeurs de la conversion avec leurs coefficients de corrélation, obtenue par la méthode de Friedman	98

pour l'échantillon (PC00) étudié dans la figure IV.3.....

Introduction générale

L'emballage plastique épouse le quotidien, sa multiplicité lui permet d'être présent dans tous les secteurs de l'industrie : de l'agro-alimentaire, de la cosmétique, de la santé, des produits d'entretien, des produits chimiques, du transport, de la distribution, des produits industriels et agricoles.

Un des rôles essentiels de l'emballage est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si l'emballage évite les pollutions, les contaminations extérieures que pourraient subir les produits emballés ; s'il permet de contribuer au maintien de la qualité et de la sécurité, il faut également que le matériau utilisé soit inerte, c'est-à-dire ne risque pas de perturber le produit venant au contact dans les mêmes termes de sécurité comme de qualité sensorielle.

Différents transferts de matières sont susceptibles d'intervenir dans le système aliment/emballage. Ces échanges de matières s'accompagnent de migration de constituants du matériau d'emballage vers l'aliment. Les migrations concernent tous les emballages et des milliers de substances.

De nombreux récipients et emballages plastiques sont fabriqués à partir de bisphénol A (BPA) comme monomère, une substance chimique qui peut se retrouver dans les denrées alimentaires. C'est notamment le cas des biberons en polycarbonate (PC).

Plusieurs études ont déjà confirmées la libération du bisphénol A à partir des biberons en polycarbonate. La quantification du migrant sous différentes conditions a été aussi largement documentée (**Ehlert K A et al, 2008. Maia J et al, 2009. Nam et al, 2010**). Mais la cinétique de cette migration n'est pas suffisamment étudiée. Est-ce que le BPA est le résultat de la dégradation du matériau, ou bien du monomère résiduel piégé dans la matrice polycarbonate car la polymérisation est incomplète ?

L'objectif de cette thèse est non seulement la détection et/ou la quantification du migrant dans les solutions en contact avec le PC mais d'étudier la cinétique de migration du contaminant (BPA) et de modéliser ce phénomène de transfert à partir du matériau plastique (PC).

La mise au point d'une stratégie rigoureuse et pertinente pour aborder la complexité de la migration et/ou la dégradation des matériaux plastiques a été réalisée dans notre travail sur différentes pièces de biberon en polycarbonate (usé et non usé). La mise en

contact des échantillons de biberon en polycarbonate avec les solutions de traitement est effectuée à différentes conditions.

Tous les échantillons (solutions de traitement et pièces de PC), ont subis les analyses suivantes :

- Dosage par chromatographie liquide haute performance (HPLC) : dans le but de quantifier le BPA qui migre à partir des pièces de PC vers les solutions de traitement (analyse du contenu).
- Caractérisation des poids moléculaire et des distributions des masses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) : pour déterminer le poids moléculaire des pièces de PC avant et après traitement (analyse du contenant).
- Caractérisation de la dégradation par analyse thermogravimétrique (TGA) à partir des pièces de PC et par la suite la modélisation de la cinétique de dégradation.

Les résultats obtenus à travers ces trois analyses nous ont permis de mieux comprendre le phénomène de migration du BPA et de prédire sa cinétique de migration à partir du PC.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous exposerons les principaux problèmes que posent les transferts de masse entre l'emballage et le produit emballé et les principaux résultats qui ont été abordés dans la littérature. Nous présenterons les conséquences des transferts de matière sur l'emballage et sur le produit emballé. Les migrants potentiels et les facteurs qui influent sur la migration à partir du polymère, ainsi que les réglementations sur les matériaux destinés à entrer au contact des denrées alimentaires seront également présentées.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le matériau concerné par cette étude (le bisphénol A-polycarbonate). Les différents types de dégradation, les mécanismes et les produits de dégradation du polycarbonate seront détaillés. Par conséquent, nous aborderons aussi, les techniques d'analyse de diffusants ; dans le milieu en contact avec le polymère (contenu) et dans le polymère (contenant).
- Le troisième traite de l'étude expérimentale de la migration à partir des biberons en PC, nous exposerons trois points :

(1) la mise au point d'une méthode d'analyse par l'optimisation des conditions opératoires permettant une détection chromatographique satisfaisante, fiable et reproductible du BPA.

(2) La validation de cette méthode d'analyse.

(3) Application de différents traitements de température, pH et durée de contact, puis l'analyse des solutions de traitement par HPLC-UV, avec comme objectif l'étude de l'effet du traitement (température, pH et temps de contact) sur la migration du BPA.

- Le dernier chapitre sera consacré à l'étude et la caractérisation du contenant (le polymère). Le chapitre est divisé en deux parties; dans la première partie, nous déterminerons l'effet du traitement sur la distribution des poids moléculaire des différents échantillons de polycarbonate, utilisant la SEC. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la dégradation thermique du polycarbonate caractérisée par TGA, et à la modélisation cinétique de cette dégradation et la détermination du triplet cinétique (E_a , A et $f(\alpha)$). L'énergie d'activation sera déterminée à partir de la méthode cinétique isoconversionnelle de Friedman. Le modèle cinétique $f(\alpha)$ choisis lors de cette étude est le modèle de Sestak-Berggren.

Chapitre I

Les interactions contenant/contenu dans les matériaux d'emballage alimentaire

Chapitre I

Les interactions contenant/contenu dans les matériaux d'emballage alimentaire

I.1 Introduction

L'emballage plastique contribue à la qualité de vie et au bien-être dans un sens très large. Il protège, évite le gaspillage et la perte de produits. Il conserve et transporte en préservant le contenu. Il assure l'hygiène et facilite le quotidien.

L'emballage plastique, grâce à sa diversité de solutions et d'applications, est un acteur de la modernité. La diversité des matériaux, des technologies de transformation, des décors et des qualités techniques, fait qu'il est présent dans tous les secteurs de l'industrie et de la distribution. Il joue un rôle actif et positif dans la chaîne du produit jusqu'à l'utilisateur final et en particulier le consommateur. Les matériaux plastiques constitués majoritairement d'un polymère, contiennent toujours des additifs et des adjuvants technologiques nécessaires à la mise en œuvre comme à l'utilisation.

L'inertie d'un emballage est rarement totale, ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés du produit emballé. Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu), ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés thermomécaniques de l'emballage.

Les emballages destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires doivent répondre à la condition essentielle d'inertie. C'est-à-dire que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ces derniers ne doivent pas céder aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible;

- de présenter un danger pour la santé humaine,
- d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées,

- d'entraîner une altération des caractères organoleptiques de celles-ci (gout, apparence, texture, arôme, etc.).

Tous les matériaux pour emballage et conditionnement, les matériaux, les machines et matériels utilisés dans la production, le stockage ou le transport de denrées alimentaires doivent respecter le principe d'inertie. Ils ne doivent pas céder de constituants dans une quantité susceptible de constituer un danger pour la santé humaine ou susceptible de modifier la composition de l'aliment ou ses propriétés organoleptiques.

I.2 Interactions de l'emballage (Interactions emballage / aliment)

Les emballages alimentaires sont rarement inertes. Les interactions entre le contenant et le contenu peuvent aboutir à des transferts de matière. Ces phénomènes sont susceptibles d'altérer la qualité de l'aliment, de détériorer les propriétés mécaniques de l'emballage et de causer des problèmes toxicologiques.

Les principaux types d'interactions emballage / aliment sont : la perméation, la sorption et la migration (Nielsen T J et al, 1994). Ces trois types de phénomènes sont illustrés dans la figure ci-dessous.

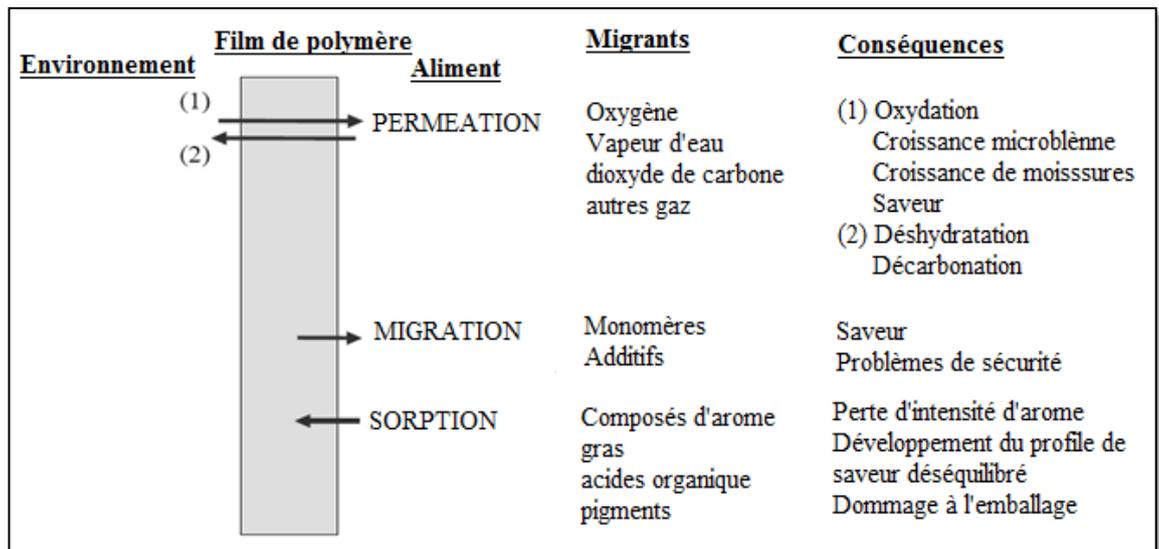


Figure I.1 : Échanges de matières entre l'emballage, l'aliment et leur environnement (Nielsen T J et al, 1994).

I.2.1 Perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz à travers l'emballage, notamment l'oxygène (O₂) vers l'aliment, le dioxyde de carbone (CO₂) vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment. Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses, la perte des arômes ou de saveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un équilibre entre les composés volatils qui sont susceptibles de se transférer du produit vers l'extérieur (perte d'arômes) et les substances susceptibles de passer de l'extérieur vers l'aliment (contamination de produit) (Zaki O, 2008. Severin I et al, 2011).

Lorsque les petites molécules passent au travers d'une membrane ou d'un film, le taux de perméation est gouverné par la nature physique et chimique de la molécule pénétrante et de la membrane, les facteurs externes tels que la température, la pression et l'humidité relative. Ceci peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$q = D.S (p/L) = P (p/L) \dots\dots\dots(1.1)$$

- Où q : flux de perméation (kg.m⁻².s⁻¹)
- D : coefficient de diffusion (m².s⁻¹)
- S: constante de solubilité (kg.m⁻³.bar⁻¹)
- p : pression partielle (bar)
- L: épaisseur du film (m)
- P: perméabilité (kg.m⁻¹.s⁻¹. bar⁻¹)

La dépendance de la perméabilité vis-à-vis la température obéit généralement à la loi d'Arrhenius, c'est à dire la perméabilité augmente avec température selon l'équation suivante :

$$p = p_0 \exp (-EP/RT) \dots\dots\dots(1.2)$$

- Avec p₀: perméabilité initiale
- E_p : énergie d'activation pour la perméabilité
- R : constante des gaz parfaits
- T : température absolue

Le transfert par perméation est important à deux niveaux. D'abord, la détérioration des aliments emballés peut être due au passage d'oxygène, d'eau ou de molécules organiques au travers du film d'emballage. Ceci a été le sujet de recherche de plusieurs auteurs (**Stanislav Zeman et al, 2007, 2012. L Kubík1 et al, 2013**).

L'emballage doit contrôler les échanges de molécules volatiles et des gaz et doit protéger l'aliment contre tous les agents indésirables de l'environnement pour le conserver le plus longtemps possible.

D'un autre coté, la perméation est qu'elle permet d'optimiser l'échange de gaz pendant la respiration de certains produits stockés en atmosphère modifiée et d'assurer l'activité biologique de certains produits emballés, comme le fromage (**Mark R et al, 1999. Simal S et al, 2001**).

I.2.2 Sorption

La sorption est le terme généralement employé pour décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère. Ce terme inclut l'absorption et l'adsorption.

Il est important de noter que dans une même membrane polymérique, les molécules diffusantes peuvent être sorbées de différentes manières. De plus, la distribution du pénétrant selon ces modes divers peut changer avec la température, la concentration sorbée, le comportement du gonflement de la matrice, le temps, etc.

La quantité de molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernés par la dynamique du système polymère/pénétrant, en particulier par la nature et la force des interactions (**Psychès-Bach A, 2009**).

Ce phénomène joue un rôle important dans le cas des arômes : l'emballage plastique peut effectivement causer une perte d'arôme et un déséquilibre aromatique et par conséquent peut avoir des effets négatifs tant sur le plan toxicologique qu'organoleptique (**IFN N°145, 2010. Severin I et al, 2011. Balaguer M et al, 2012**).

Kobayashi M et al, 1995 ont étudié la sorption de d-limonène par le polyéthylène en contact. Ils ont démontré que la quantité de d-limonène dans le jus de citron diminue au cours de conservation. **Bizet C et al, 1995** ont évalué l'influence de certains paramètres, comme la composition ou la porosité, sur la sorption de l'eau des aliments par un emballage multicouches. L'influence de la structure de l'emballage sur la sorption est vérifiée dans les travaux expérimentaux de **David H et al, 1989**.

I.2.3 Migration

La migration des constituants de l'emballage (monomères résiduels, additifs...etc.) vers le produit conditionné est un autre type d'échange de matière qui constitue un problème de sécurité alimentaire. La migration est influencée par divers facteurs (**IFN N°145, 2010**). Dans le cas des emballages en matières plastiques, ce transfert est inévitable quelque soit l'aliment conditionné, à cause de la complexité chimique de l'emballage qui est souvent constitué de plusieurs éléments, et à cause des exigences de présentation qui nécessitent le recours à divers adjuvants de fabrication : vernis, encres, colorant...etc.

La réglementation envisage deux notions de migrations :

- Migration globale : est définie dans la réglementation européenne des matières plastiques, comme la quantité maximale de substances non volatiles qui migrent dans les aliments, aussi appelée « migrant ». Il s'agit d'une propriété du matériau et le seuil admis est indépendant de la toxicité du migrant (**Sauvegrain P, 2014**). Elle correspond à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants.

- Migrants spécifiques : désigne la quantité d'une substance particulière qui migre dans les aliments, aussi désignée comme un migrant, et dont le seuil admis est en principe déterminé à partir de la toxicité connue de la substance (**Sauvegrain P, 2014**). Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable (**RIQUET A-M, 1998**).

Le principe des directives issues de la législation européenne est que chaque matériau destiné à être mis en contact alimentaire doit être stable et aucun transfert des substances, considérées dangereux pour la santé publique et provoquant les changements indésirables de produit alimentaire, n'existe (**Règlement CE N° 10/2011**). Dans ce cadre, un grand nombre de travaux de recherches se sont orientés vers l'étude de l'effet migratoire des molécules volatiles de l'emballage vers les produits alimentaires.

Khurana A L et al, 1991 ont évalué l'interaction entre l'acétate de polyvinyle et les nutriments des aliments tels que l'acide ascorbique, la niacine, la phénylalanine et la caféine.

La migration des monomères de matériaux plastiques a suscité beaucoup de travaux de recherche en raison de son importance vis-à-vis de la santé publique (**Choi JO et al, 2005. Bach C et al, 2013. Coltro L et al, 2014**)

Certains composés migrants sont produits au cours du traitement thermique de fabrication des polymères d'emballage. Ces composés sont soit toxiques soit produisent des odeurs défavorables dans les produits alimentaires. Des études ont également été consacrées à développer des méthodes expérimentales pour déterminer la concentration des monomères ayant migré dans les aliments (**Watabe Y et al, 2004. Maragou Niki C et al, 2006. Ballesteros-Gomez A et al, 2009. Kim D-J et al, 2012. Shuangling Z et al, 2014**).

La migration du bisphénol A (BPA) à partir des aliments en conserve a été largement démontré dans le lait (**Biles J E et al, 1997. O'Mahony J et al, 2013**), dans le thon (**Munguía-Lopez E M et al, 2001, 2002, 2005**), et dans les tomates en conserve par **Errico S et al, 2014**.

Dans la présente étude, nous allons nous intéresser à ce phénomène exclusivement pour les biberons en polycarbonates (PC). Dans le présent chapitre, les fondements de la migration polymère/aliment seront détaillés et nous focaliserons nos recherches sur le polycarbonate (PC).

I.3 Conséquences des transferts de matière

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au plastique peuvent se transférer dans l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique ou toxicologique. Ce phénomène de migration dépend de la composition de l'emballage (nature, volatilité, concentration des molécules) mais également de celle de l'aliment, puisque la migration est fonction des affinités entre le migrant et le produit emballé.

I.3.1 Conséquence sur le produit emballé (consommateur)

La fabrication des polymères modernes requiert l'emploi de nombreux additifs. Les matériaux plastiques utilisés dans l'emballage alimentaire ne font pas exception, les additifs ont généralement une faible compatibilité avec les polymères et ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans les aliments. Ce problème d'origine technique a de toute évidence des conséquences sanitaires. Le consommateur peut être exposé par le biais de l'alimentation à certains additifs (résidus de synthèse, impuretés de produits de base, produits de dégradation...) (**Roth T et al, 2000. Wolfgang V et al, 2008. Lee Y-J et al, 2008. Mariscal-Arcas M et al, 2009. Nim et al, 2013. Xin et al, 2014**).

I.3.2 Conséquences sur les matériaux polymères

Les phénomènes de transport (pénétration de solvant ou migration d'adjuvants) peuvent provoquer le vieillissement physique des polymères qui se traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés (**Verdu J, 1990**). Cette altération peut concerner la structure chimique de ses molécules, la composition du matériau ou son état physique. Le vieillissement physique se traduit de plusieurs manières différentes que nous allons aborder :

I.3.2.1 Plastification

La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire. Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent, les liaisons secondaires entre chaînes, responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire.

Théoriquement, une plastification pure est réversible. En réalité, elle induit des réarrangements internes et peut aussi faciliter la relaxation des contraintes internes. Ces phénomènes se retrouvent souvent lorsque le matériau possède des chaînes de faible masse moléculaire ou lorsqu'il a un taux de cristallinité bas (Verdu J, 1990).

La plastification est caractérisée par une modification des propriétés mécaniques du matériau, qui se traduit par une baisse de la température de transition vitreuse (T_g), transition entre le domaine caoutchoutique et le domaine viscoplastique (Verdu J, 2002).

La figure I.2 schématise la pénétration d'un solvant dans un polymère.

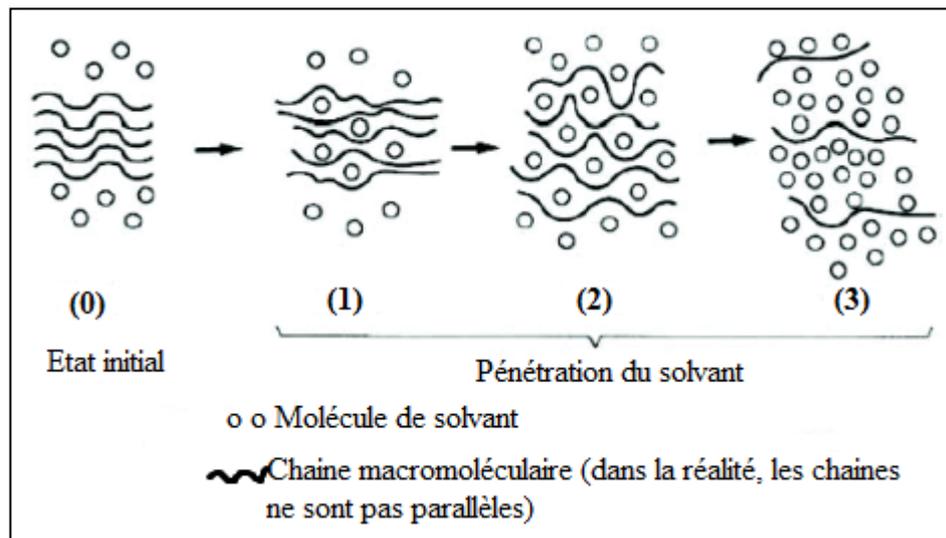


Figure I.2 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère (Verdu J, 1990).

I.3.2.2 Gonflement

Lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère, son volume tend à s'ajouter à celui de ce dernier, il y a donc gonflement. Les molécules s'insèrent entre les chaînes et tendent à écarter ces dernières les unes des autres (Verdu J, 2002).

Ce gonflement provoqué par la pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables).

Ce gonflement peut aussi intervenir lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration (**Verdu J, 1990**).

I.3.2.3 Endommagement

L'endommagement sous contraintes peut produire des craquelures ou des fissures dans le matériau. Le craquelage concerne les zones constituées de vide et de fibrilles très orientées dans le polymère (Figure I.3. a). La fissuration est issue de la craquelure qui peut conduire à la formation d'une microfissure puis d'une fissure (Figure I.3 b) (**Verdu J, 1990**).

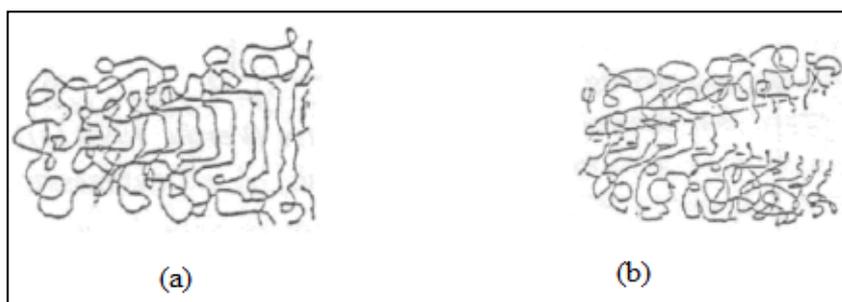


Figure I.3 : Les types d'endommagement (**Verdu J, 1990**).

I.2.3.4 Migration d'adjuvant

Un échantillon de polymère contenant un additif est, en principe, hors équilibre puisque la pression de vapeur de cet additif dans l'environnement (sauf cas particulier de confinement) est nulle. L'additif a donc tendance à migrer dans l'environnement et au sein du matériau, c'est-à-dire à tendre vers une concentration négligeable dans les deux milieux.

Dans le cas de la migration d'adjuvant, il y a d'abord départ des molécules proches de l'interface (passage dans l'environnement), puis diffusion du cœur vers la surface (dans la direction du gradient de concentration) (**Verdu J, 1990**).

La migration d'adjuvants se caractérise par la perte des propriétés qu'il devait fournir au polymère. La figure I.4 présente les types de migrations possibles au sein des matériaux.

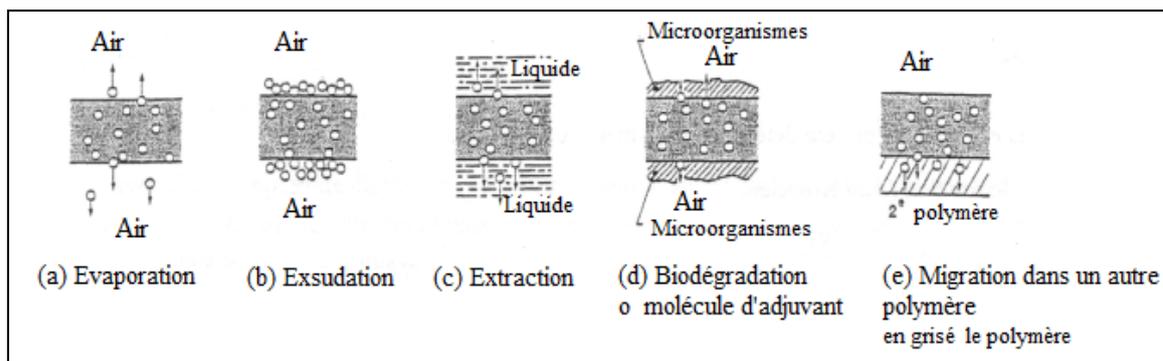


Figure I.4 : Schématisation des différents mécanismes de perte d'adjuvants

(Verdu J, 1990).

I.4 Migrants potentiels

Différents transferts de matières sont susceptibles d'intervenir dans le système aliment/emballage. Ces échanges de matières s'accompagnent de migration de constituants du matériau d'emballage vers l'aliment. Les migrations concernent tous les emballages et des milliers de substances, mais les adjuvants constituent la classe principale des migrants potentiels car ils ne sont pas liés à la taille du polymère et sont sources probables de composés néoformés. Parmi ces migrants, on retrouve les polyoléfines, polychlorure de vinyle, polystyrène, polyéthylène, téréphtalates, polycarbonate, vernis des conserves. Les migrants potentiellement dangereux ont une masse molaire inférieure à 1000 g mol^{-1} , car au-delà ils ne sont plus absorbés par le tractus gastro-intestinal (Severin I et al, 2011).

De façon générale, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé.

I.4.1 Substances intentionnellement ajoutées

- **Monomères ou Substances de départ**

Le terme « substances polymériques de départ » couvre des substances macromoléculaires telles que des oligomères, des pré-polymères et des polymères utilisés en tant que monomères ou autres substances de départ (Règlement (UE) N°10, 2011. Commission européenne, 2014).

- **Additifs**

Une substance ajoutée volontairement à une matière plastique afin d'obtenir un effet physique ou chimique lors de la transformation de la matière plastique ou de modifier les caractéristiques physiques ou chimiques du matériau ou de l'objet final, et qui est destinée à être présente dans le matériau ou l'objet final (**Règlement (UE) N°10, 2011**).

Ces adjuvants sont de plusieurs types avec des rôles spécifiques en fonction de la quantité incorporée. Ces additifs ont tendance à diffuser hors de l'emballage et à se retrouver dans le produit. Ce problème d'origine technique a de toute évidence des conséquences sanitaires.

- **Auxiliaire de production du polymère**

Toute substance utilisée pour servir de milieu propice à la fabrication de polymères ou de matières plastiques, qui peut être présente mais n'est pas destinée à être présente dans les matériaux ou objets finaux et qui ne modifie pas les caractéristiques physiques ou chimiques du matériau ou de l'objet final (**Règlement (UE) N°10, 2011**).

Les auxiliaires de polymérisation sont des substances qui amorcent la réaction de polymérisation et/ou contrôlent la formation de la structure macromoléculaire. Ils sont destinés à être incorporés dans le polymère final et n'ont pas de fonction dans la matière plastique finale.

Les auxiliaires de polymérisation ne sont pas couverts par la liste de l'union européenne, car ils sont utilisés en quantités infimes et ne sont pas destinés à rester dans le polymère final.

I.4.2 Substances non intentionnellement ajoutées

Les substances ajoutées involontairement sont soit : des impuretés dans les substances utilisées, soit des produits intermédiaires de la réaction qui se sont formés pendant le processus de polymérisation ou des produits de décomposition ou de réaction qui peuvent se présenter dans le produit final (**Règlement (UE) N°10, 2011**).

I.4.3 Migrants potentiels et leurs méthodes analytiques

Comme les substances de masse moléculaire supérieure à 1000 g mol^{-1} sont peu absorbées par le tractus gastro-intestinal, le contrôle est effectué que pour celles de masse moléculaire inférieure.

Les démarches ne sont pas les mêmes selon que l'on s'intéresse à des migrants potentiels volatils ($M < 150 - 200 \text{ g mol}^{-1}$) ou non volatils ($M > 200 \text{ g mol}^{-1}$). Il faut généralement avoir recours à des techniques analytiques complémentaires. Les migrants potentiels (oligomères, additifs et éventuels produits de dégradation) peuvent être analysés principalement par des techniques complémentaires.

- **Migrants potentiels volatils ($M < 150 \text{ g mol}^{-1}$)**

Monomères du matériau polymérique

Comme la liste des monomères susceptibles d'être utilisés pour la fabrication des matériaux au contact des aliments est fixée, il importe de contrôler leur présence et leur migration. En pratique, les méthodes analytiques à utiliser pour les monomères courants sont les mêmes que pour d'autres migrants potentiels volatils. Les limites à contrôler concernent la quantité de monomères présents soit à l'état résiduel dans un matériau, soit dans les aliments après migration. La méthode la plus simple consiste à identifier le polymère par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier couplée à une banque de données. La connaissance du polymère en contact avec l'aliment indique les monomères du matériau.

Malgré la grande diversité des monomères dans les inventaires et directives européens, un nombre réduit de polymères se partagent le marché de l'emballage alimentaire en Europe : le PE, le PP, le PVC, le PS et le PET. Une identification plus fine de ces sous-groupes peut être menée par analyse thermique différentielle (**Gillet S, 2008**).

Monomères d'additifs polymériques

Les matériaux contiennent souvent d'autres monomères liés à la présence d'additifs polymériques. Ainsi, l'emploi d'agents choc, destinés à améliorer la résistance à l'impact des matériaux, peut induire la présence de styrène, de butadiène, de méthacrylate de méthyle dans les matériaux (**Gillet S, 2008**).

- **Migrants potentiels non volatils ($M > 150 \text{ g mol}^{-1}$)**

Le Comité scientifique de l'alimentation humaine (organe consultatif de la Commission européenne sur les aspects touchant à la santé des consommateurs) a estimé récemment que des substances de poids moléculaire supérieur à 1000 g mol^{-1} n'étaient pas absorbées dans le tractus gastro-intestinal. Pour s'assurer de l'aptitude au contact alimentaire d'un matériau, il faut donc contrôler les migrants potentiels ayant un poids moléculaire inférieur ou égal à 1000 g mol^{-1} . La CPG ne permet d'analyser, dans des conditions de routine, que des substances ayant des masses inférieures à 600 g mol^{-1} . Cette limitation ne s'applique pas à la RMN, qui est donc une technique de choix.

En CPG comme en RMN, certains pics peuvent être masqués par d'autres. En CPG, il est alors possible d'optimiser les temps de rétention en jouant sur la nature de la phase ou sur le programme de température. En RMN, où les déplacements chimiques sont des propriétés intrinsèques des migrants, une meilleure résolution peut être obtenue par l'utilisation d'un appareil à champ plus élevé. En CPG, les substances insuffisamment volatiles ne sont pas éluées. En RMN, les pics d'oligomères, qui sont souvent majoritaires dans les extraits, peuvent masquer des zones importantes des spectres. Lorsqu'il n'est pas possible d'identifier spécifiquement un migrant potentiel par RMN, on peut souvent reconnaître sa famille (ou classe fonctionnelle) (Gillet Steve, 2008).

I.5 Facteurs influant la migration à partir d'un polymère

Les monomères du matériau de base ou les additifs incorporés au polymère peuvent se transférer à l'aliment, avec des conséquences sur les plans organoleptique et/ou toxicologique. Ce phénomène de migration peut être influencé par différents facteurs : propriétés du migrant, propriétés du polymère :

I.5.1 Propriétés du migrant

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité.

Il existe des phénomènes d'affinité entre le migrant et le produit emballé; comme la plupart des monomères et des adjuvants sont lipophiles, le migrant migrera mieux dans un milieu gras que dans un milieu aqueux. Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact (RIQUET A-M, 1998).

Le taux de migration dépend aussi de la taille et la forme du migrant et aussi de la taille et le nombre des intervalles (le vide) entre les molécules (**Helmroth E, 2002**).

I.5.2 Propriétés du polymère

Font référence à des propriétés des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère.

- **Influence de la microstructure du polymère**

Les polymères semi-cristallins sont constitués d'une phase amorphe et d'une phase cristalline. La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus ou moins désordonnées et jouent le rôle de liaison entre les cristallites qui constituent la phase cristalline. Les zones cristallines sont beaucoup plus denses que les zones amorphes. Elles sont donc pratiquement imperméables. Ainsi, la diffusion se produite principalement dans les régions amorphes du polymère, où des petits mouvements vibratoires se produisent le long des chaînes polymériques (**Zaki O, 2008**).

La température de transition vitreuse T_g du polymère détermine la flexibilité des molécules du polymère (**Helmroth E, 2002**). En général, Les plus basses T_g correspondent au haut taux de migration à partir de ce polymère, par contre et pour des hautes T_g les molécules du polymère sont hautement flexible (**Chaoxu L et al, 2005**).

- **Influence de la morphologie du polymère**

La masse moléculaire du polymère ou la présence de ramifications sur celui-ci peuvent également influencer sa propre morphologie. Plus la masse moléculaire est faible, plus il y aura de fins de chaînes générant des défauts dans les cristallites, et plus le taux de cristallinité sera faible. De la même façon, plus il y a de ramifications, plus il y a de défauts dans les cristallites du polymère. Dans les deux cas, un taux de cristallinité plus faible permet une diffusivité ou une migration plus importante (**Pennarun P-Y, 2001**).

- **Influence de la température**

Les phénomènes de migration (et ou de diffusion) d'une molécule d'un polymère suivent un processus d'activation de type Arrhénius, la vitesse de diffusion est fonction de la température selon la relation : $k = A \exp(-E_a/RT)$

Où k est la constante de vitesse, T est la température, E_a est l'énergie d'activation et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

L'énergie d'activation (E_a) qui dépend de la facilité avec laquelle les segments de chaînes de polymère peuvent être mus, peut aussi intervenir de façon très importante sur l'évolution de la vitesse de dégradation.

- **Influence des conditions de contact et de conservation**

La migration augmente avec la durée et la température de stockage. Elle est aussi fonction de la surface et de l'épaisseur du matériau au contact de l'aliment, mais il existe aussi des matériaux très fins susceptibles de transférer des additifs (**Severin I et al, 2011**).

I.6 Réglementations sur les matériaux destinés à entrer au contact des denrées alimentaires

Les matériaux d'emballage à contact alimentaire jouent un rôle incontournable en matière de conservation et de protection des denrées, mais aussi d'optimisation du contrôle de leurs conditions de transport et de stockage. Pour autant, un emballage s'avère rarement inerte: il existe toujours des échanges entre l'emballage et l'aliment, en particulier un phénomène de migration, c'est-à-dire un transfert vers l'aliment de constituants des matériaux d'emballage. C'est pourquoi, au niveau européen, les emballages sont réglementés.

L'Union Européenne entre autres gouvernements ou entités régionales a une démarche d'harmonisation des exigences réglementaires applicables aux matériaux au contact des aliments qui visent à garantir la sécurité sanitaire afin d'éviter, notamment, la contamination des aliments par des substances provenant des emballages.

➤ **Règlement CE N° 10/2011**

Ce règlement a abrogé la directive n° 2002/72/CE ainsi que les directives n° 80/766/CEE et 81/432/CEE. Par rapport aux dispositions réglementaires précédemment en application, les principaux changements intervenus sont les suivants :

- La liste des substances autorisées a été complétée pour constituer une liste exhaustive pour les monomères et les additifs (liste positive) et le statut de certains autres ingrédients a été clarifié.

- La limite de migration globale (LMG) pour les matières plastiques en contact avec des aliments destinés aux nourrissons et enfants en bas âge ne doit pas dépasser 60 mg des constituants totaux par kg de simulant de denrée alimentaire.

- Il a été établi une limite de migration spécifique (LMS) générique de 60 mg kg⁻¹ pour les substances de la liste positive pour lesquelles aucune LMS ou restriction a été fixée.

1.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, les différents phénomènes de transferts de matières qui peuvent survenir entre emballage plastique et aliment ont été développés. Ces échanges peuvent s'accompagner d'une migration de constituants du matériau d'emballage vers l'aliment.

L'étude bibliographique donne des orientations sur les différents phénomènes de transfert qui ont lieu entre l'emballage alimentaire et le produit emballé d'une part, et sur les facteurs qui seront susceptibles d'interférer sur la migration du bisphénol A à partir du polycarbonate, ces facteurs seront étudiés dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Le Bisphénol A -Polycarbonate

Chapitre II

Le Bisphénol A -Polycarbonate

II.1 Introduction

Les matériaux d'emballage à contact alimentaire jouent un rôle incontournable de protection de l'aliment (lumière, microorganismes...) mais aussi de conservation des qualités nutritionnelles et organoleptiques. Il doit aussi être fonctionnel, faciliter l'usage et le transport d'un produit. Dans le cadre de cette étude, nous nous référerons plus particulièrement aux matériaux plastiques alimentaires à base de bisphénol A-polycarbonate (PC).

De nombreux récipients et emballages plastiques sont fabriqués à partir de bisphénol A, une substance chimique qui peut se retrouver dans les denrées alimentaires. C'est notamment le cas des biberons en polycarbonate, ces contenants sont destinés à effectuer plusieurs séjours chez le consommateur. Au terme de chaque séjour ils sont soumis à un traitement de lavage et de désinfection qui, s'il réduit fortement le risque microbiologique, est susceptible d'altérer l'intégrité structurale du polymère et de favoriser la migration vers l'aliment de constituants de l'emballage : monomères, additifs et autres.

La législation européenne relative aux matériaux plastiques en contact avec les denrées alimentaires repose sur le concept de la liste positive : elle énumère les substances (monomères et additifs) autorisées pour la fabrication de matériaux destinés à l'emballage alimentaire et fixe pour certains produits la teneur maximale dans le matériau d'emballage ou la concentration limite acceptable dans l'aliment emballé; cependant elle néglige le fait que durant leur fabrication et/ou leur utilisation, les matières plastiques peuvent réagir ou se dégrader.

II.2 Polycarbonate

Les chercheurs Bottenbruch, Krimm et Schnell de Bayer AG découvrent le polycarbonate (PC) en 1953, un polymère transparent et extrêmement résistant aux chocs et à la chaleur, inaltérabilité dans le temps. Sa surface lisse permet de limiter la fixation des bactéries, il est donc très intéressant en terme d'hygiène (**Donald A, 1991. Delaunay M, 2011**).

Les polycarbonates sont, par définition, des polyesters linéaires thermoplastiques de l'acide carbonique, c'est-à-dire des chaînes macromoléculaires de masse moléculaire élevée, dont la structure est caractérisée par la présence de groupements carbonates (**Donald A, 1991**).

Le polycarbonate est un polymère issu de la polycondensation du bisphénol A (BPA) et d'un carbonate ou du phosgène, ou par transestérification. On obtient ainsi une matière plastique disposant d'excellentes propriétés mécaniques et d'une résistance thermique permettant une utilisation jusqu'à 120 °C.

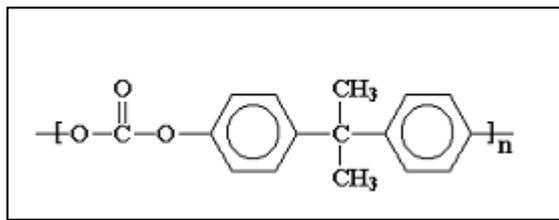


Figure II.1 : Chaîne macromoléculaire principale d'un polycarbonate.

Il est largement utilisé pour la fabrication de récipients destinés aux denrées alimentaires. Par exemple, il peut être utilisé pour la fabrication de bouteilles d'eau, de contenants de lait et de biberons pour les nourrissons (**Delaunay M, 2011**).

Sa neutralité physiologique permet son utilisation dans le domaine médical pour la fabrication de matériel et de prothèses. Par contre, il résiste mal aux contacts prolongés avec l'eau, aux agents chimiques et aux rayons ultraviolets (**Delaunay M, 2011. CAP sciences, 2006**)



plastiques alimentaires contenant du bisphénol A affiche un symbole de récupération accompagné du chiffre 7 ou des lettres PC.

Le code 7 désigne les matières plastiques classées dans la catégorie (Autres), dont le polycarbonate.

Le
fond des

- **Propriétés physiques et thermiques du PC**

Les polycarbonates sont des matières plastiques amorphes et transparentes, très résistantes à la chaleur. Dans l'intervalle des masses moléculaires comprises entre 20 000 et 35 000, les polycarbonates se prêtent à la mise en œuvre par injection et extrusion.

Les polycarbonates passent à l'état caoutchoutique à partir de 148°C. Un peu au-dessus de cette température, les éprouvettes peuvent être maintenues durant une période prolongée à une température de 150 à 155°C sans qu'une modification excessive de leur géométrie en découle (Donald A, 1991).

Tableau II.1 : propriétés physiques et thermiques du polycarbonate.

paramètres	valeurs
Propriétés physiques	
Densité	1,2 g/cm ³
Absorption d'eau à 23 °C HR 50 %	0,15 %
Dureté	75 Mpa
Allongement à la rupture 53455	50 %
Résistance à la traction 53455	70 N/mm ²
Module d'élasticité en traction	2300 N/mm ²
Propriétés thermiques	
T° d'utilisation en continu	-60/+115 °C
Point de Fusion	220 °C
Coefficient de dilatation thermique lin.	6,510E-5 mm/°C
T° de déformation sous charge 1,85 N/mm²	135 °C
Conductivité thermique	0,21 W/°C.m
Classement au feu	HB
Indice d'Oxygène	26 %

II.2.1 Bisphénol A

Le 2,2-bis (4-hydroxyphényl) propane, (CAS: 80-05-7) ou bisphénol A ou BPA découvert par le chimiste russe Alexandre Dianin en 1891, il provient de la condensation de l'acétone avec deux phénols. La réaction est catalysée par l'acide chlorhydrique ou par une résine de polystyrène, le BPA est composé de deux cycles aromatiques (phényles) liés par un pont carbone, appartient à la famille des diphenylalcanes hydroxylés ou bisphénols

(INSERM, 2010). Les deux noyaux aromatiques confèrent une grande rigidité à cette molécule (Figure II.2).

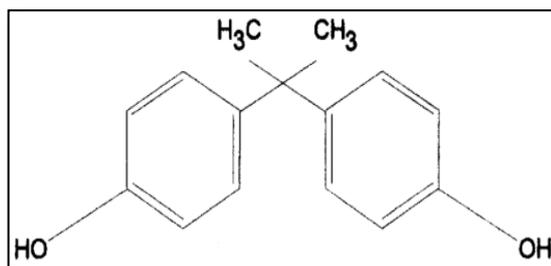


Figure II.2 : Structure chimique du Bisphénol A (BPA)

Le BPA est un solide blanc qui peut se présenter sous forme de poudre, écailles ou cristaux, de faible odeur phénolique, peu soluble dans l'eau (0,12-0,30 g l⁻¹ à 25°C), soluble dans l'acide acétique, les solutions aqueuses alcalines et dans certains solvants (acétone, éthanol, méthanol), insoluble dans le n-heptane ou le dichlorométhane (Bursztyka J, 2008. Bonnard N et al, 2010).

- **Principales utilisations du BPA**

Le Bisphénol A est un produit chimique qui est généralement associé à la fabrication de plastiques de type polycarbonate et de résines époxydes en tant que monomère (figure II.3). Le polycarbonate, en raison de sa grande rigidité est utilisé largement dans la fabrication de nombreux récipients et ustensiles alimentaires, tels que les biberons. Les résines époxy, alors que les résines époxy sont principalement utilisées pour réaliser le revêtement intérieur des boîtes de conserves ou les amalgames dentaires.

Le BPA intervient également comme inhibiteur de polymérisation pour le PVC, comme antioxydant dans les plastifiants ou encore comme agent actif dans les papiers thermosensibles.

Enfin, le BPA sert à la fabrication d'un ignifugeant capable de retarder la prise de feu des matières plastiques et des textiles (Clair E, 2009. Bisphénol A fiche technique, 2010).

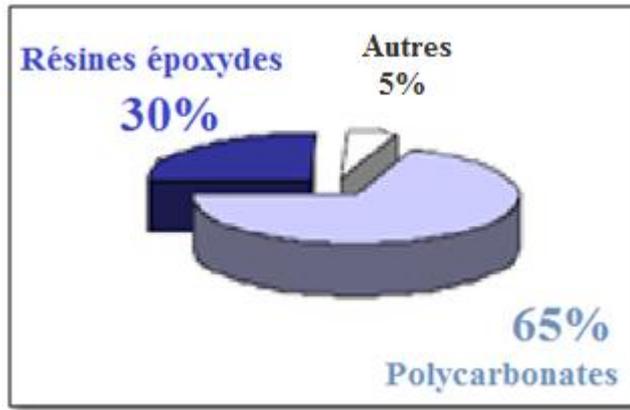


Figure II.3 : Répartition des différentes applications du BPA dans les produits de consommation de la vie quotidienne.

II.2.2 Synthèse du polycarbonate

Trois procédés ont essentiellement été élaborés jusqu'ici pour fabriquer les polycarbonates linéaires :

- Le procédé de transestérification ou de polycondensation en fusion
- Le procédé de polycondensation en phase homogène
- Le procédé de polycondensation interfaciale à deux phases

La polycondensation est le seul procédé important aujourd'hui pour la production industrielle des polycarbonates ; les différentes méthodes de synthèse sont décrites ci-après (**Donald A, 1991**).

a. Transestérification

Le procédé de transestérification consiste à condenser des esters de l'acide carbonique, tel le carbonate de diphényle, avec des bisphénols, tel le bisphénol A, en présence de catalyseurs de transestérification, de façon à obtenir des polycarbonates de masse moléculaire élevée. Cette technique a des avantages indéniables:

- pas d'utilisation de solvants (qu'il ne faut donc pas récupérer par la suite) ;
- transformation aisée des polymères obtenus, le procédé d'estérification en fusion présente aussi certains inconvénients, dont le plus important réside dans les réactions secondaires qui se déroulent à haute température et qui rendent les polycarbonates ainsi

fabriqués inutilisables pour une série d'applications particulièrement exigeantes sur le plan technique (Donald A, 1991).

b. Polycondensation en phase homogène

La polycondensation en phase homogène n'a connu qu'une certaine importance temporaire. Elle est caractérisée par la phosgénation des bisphénols dans un milieu organique homogène constitué par un mélange d'hydrocarbures chlorés et de pyridine (Donald A, 1991).

c. Polycondensation interfaciale à deux phases

Tous les grands fabricants de polycarbonates appliquent aujourd'hui le procédé de polycondensation interfaciale à deux phases qui a été élaboré dans les années cinquante par le fabricant Bayer (INERIS, 2010).

Dans une première étape, le procédé est basé sur la phosgénation du sel sodique du bisphénol A sous forme d'une solution (ou d'une suspension) basique en phase aqueuse, en présence d'un solvant organique inerte. Ce solvant est d'abord destiné à dissoudre le phosgène introduit et sert, au fur et à mesure que la réaction progresse, de milieu de réaction pour recueillir les arylchlorocarbonates et les oligocarbonates formés dans la première phase. On emploie surtout des hydrocarbures chlorés, tels que le chlorure de méthylène.

Dans la seconde étape, les oligocarbonates qui prédominent dans le milieu organique sont condensés en polycarbonates de masse moléculaire élevée avec des catalyseurs appropriés ; les amines tertiaires, telles que la triéthylamine et la tri-n-propylamine, ont particulièrement fait leurs preuves dans ce domaine (Donald A, 1991).

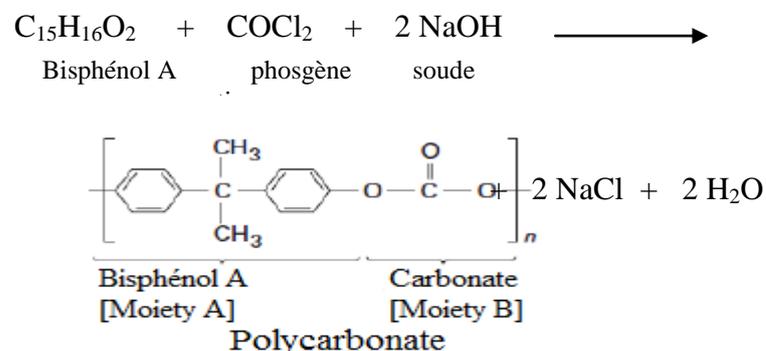


Figure II.4 : Réaction de formations de la résine polycarbonate (INERIS, 2010).

II.2.3 Dégradation des polymères

L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact des denrées alimentaires, comme le PC, PET, PVC, PP...etc, est régie par une réglementation européenne complète et spécifique qui permet d'assurer la sécurité sanitaire du matériau. Mais en réalité, est ce que tout ces contenants alimentaires sont-ils inertes ?

Cependant, plusieurs études ont montré la migration à partir de bouteille d'eau en PET (**Bach C et al, 2013. Fan Y-Y et al, 2014. Carneado S et al, 2015**). La migration depuis un récipient en PET vers son contenu (simulateur d'aliment) a été aussi confirmée (**Sánchez-Martínez M et al, 2013**).

Dans les années 1970, les pouvoirs publics Européens ont été confrontés à un problème de santé publique lié à l'emploi des matériaux plastiques dans le domaine de l'alimentaire. Des emballages en PVC contenaient des traces de chlorure de vinyle (monomère du PVC), substance hautement cancérigène, qui migrait dans les aliments.

En **1996, Hamdani M et Feigenbaum A**, montrent qu'il y a une migration de l'huile de soja époxydé, plastifiant du PVC, vers trois liquides de différentes polarités : éthanol, huile de tournesol et isooctane (simulateur d'aliment). Une étude récente de **Coltro L et al, 2014** confirme aussi la migration à partir d'un film PVC.

Le polypropylène, qui a remplacé le polycarbonate dans certaines marques de biberons, est moins intéressant en matière d'hygiène car sa surface est moins lisse. Il est également moins résistant (**Delaunay M, 2011**). La sorption d'arômes présents dans un jus de fruit placés dans une solution aqueuse tamponnée en contact avec du polypropylène a été prouvée en **1997** par **Lebosse R et al**. En effet, en **1998, Riquet A-Met al**, montrent que l'huile ou le simulateur d'aliment gras en contact avec le polypropylène sont sorbés par ce dernier et modifient le coefficient de diffusion des additifs.

D'autre part, le polystyrène est un plastique alimentaire qui se dépolymérise au cours du temps en se retransformant en styrène (**Philo MR et al, 1997. Choi JO et al, 2005. Gelbke HP et al, 2014**) et celui-ci est un cancérigène potentiel.

o Polycarbonate

Comme tout procédé chimique, il est possible de retrouver des traces inévitables de monomère BPA (appelé «BPA libre » ou résiduel de BPA) dans le polymère final (PC).

Théoriquement, le bisphénol permet aux plastiques de résister à des températures jusqu'à 145°C. Mais, selon certaines études, si à température est ambiante il reste stable, sous l'effet de la chaleur ou de l'usure il pourrait se libérer et polluer la chaîne alimentaire.

Du BPA peut migrer du contenant vers le contenu et le contaminer soit par chauffage prolongé et/ou à température trop élevée (**De Coensel N et al, 2009. Maia J et al, 2009. Nam S-H et al, 2010. Li X et al, 2010**), soit en cas de contenu alcalin ou acide (**Biedermann-Brem S et al, 2008 et 2009; Maia J et al, 2010**) ou encore lors de lavages avec des détergents (**Maia J et al, 2009**) et rinçages insuffisants.

De fait, des études scientifiques ont prouvé que dans des conditions d'usage quotidien comme l'usure (**Brede C et al, 2003. Biedermann-Brem S et al, 2008. Cao X-L et al, 2008. Nam S-H et al, 2010**), le réchauffement aux micro-ondes (**Ehlert K A et al, 2008. De Coensel N et al, 2009. Alin J et al, 2012**), le lavage, l'essorage et la stérilisation (**Brede C et al, 2003. Biedermann-Brem S et al, 2008. Maragou N C et al, 2008**) peuvent aussi influencer sur la migration du bisphénol A.

II.2.3.1 Différents types de dégradation du Polycarbonate

Les polymères sont souvent relativement instables, dans ce paragraphe nous étudierons les différents types de dégradation du polycarbonate.

A. L'oxydation du PC

Le schéma général pour décrire les mécanismes d'oxydation d'un polymère est le suivant :

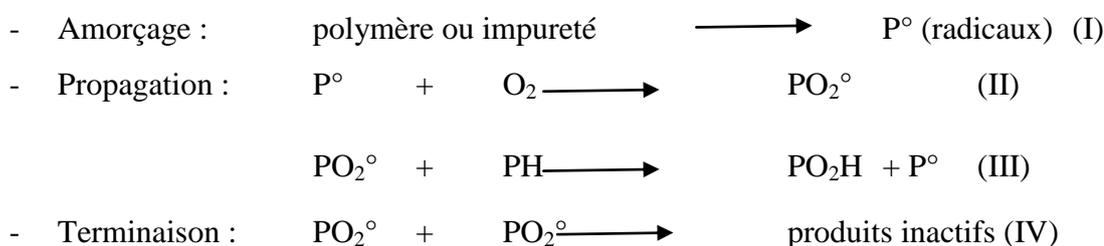


Figure II.5 : Schéma général des mécanismes de dégradation par oxydation
(Verdu J, 1990).

Selon **Verdu J (1990 et 2002)**, ce processus comprend les étapes suivantes :

(I) Formation des radicaux libres (P°).

(II) Transformation des radicaux primaires en radicaux peroxy (PO_2°) en présence d'oxygène.

(III) Arrangement d'un atome d'hydrogène sur le polymère pour former de groupements hydroperoxydes (PO_2H), thermiquement instables.

(IV) L'étape de terminaison avec le réarrangement de $POOP^\circ$ pour former de produits inactifs tels que des peroxydes ($POOP$) et de l'oxygène.

L'étape d'amorçage (I) peut être activée:

- Thermiquement par rupture des liaisons les plus faibles du polymère et on parle d'une dégradation thermo-oxydative.
- Photo chimiquement par exposition à l'UV solaire et on parle de photo-dégradation.
- Radio chimiquement par interaction du polymère aux radiations ionisantes (rayons X, γ , α , β , etc.).
- Chimiquement par contact avec des réactifs oxydants (permanganate de potassium, bichromate de potassium, etc.).

Les produits de l'oxydation thermique du polycarbonate, ont fait l'objectif du travail de **Montaudo et al, 2002**, Les mécanismes responsables de la formation de produits d'oxydation thermique du PC comprennent le fonctionnement de plusieurs réactions simultanées: (i) hydrolyse de groupes carbonate de PC pour former du bisphénol A libre des groupes terminaux; (ii) l'oxydation des groupes isopropényle de PC; (iii) le couplage par oxydation de groupes phénols d'extrémité pour former des groupes de diphényle.

B. La photo-oxydation du PC

La photo-oxydation du polycarbonate (PC) a été largement étudié (**Munro H S et al, 1985. Diepens M et al, 2007**).

D'après l'étude de **Diepens M et al, 2007**, lorsqu'un PC est subit à une irradiation ; deux mécanismes de dégradation du PC ont été montré : photo-oxydation et réarrangement photo-Fries. Il est déterminé que pendant l'initiation du processus de photodégradation, la réaction de réarrangement photo-Fries est la source de radicaux libres.

En présence d'oxygène, les radicaux formés mènent à des produits d'oxydation photo-labile tels que les hydro peroxydes et les cétones aromatiques. Les hydro peroxydes

peuvent initier de nouveaux cycles d'oxydation provoquant photo-oxydation auto catalytique.

Selon Diepens M et al, la photo oxydation reste la dégradation la plus dominante.

Le mécanisme de la photo-oxydation du PC décrit par Diepens est comme suit (figure II.6)

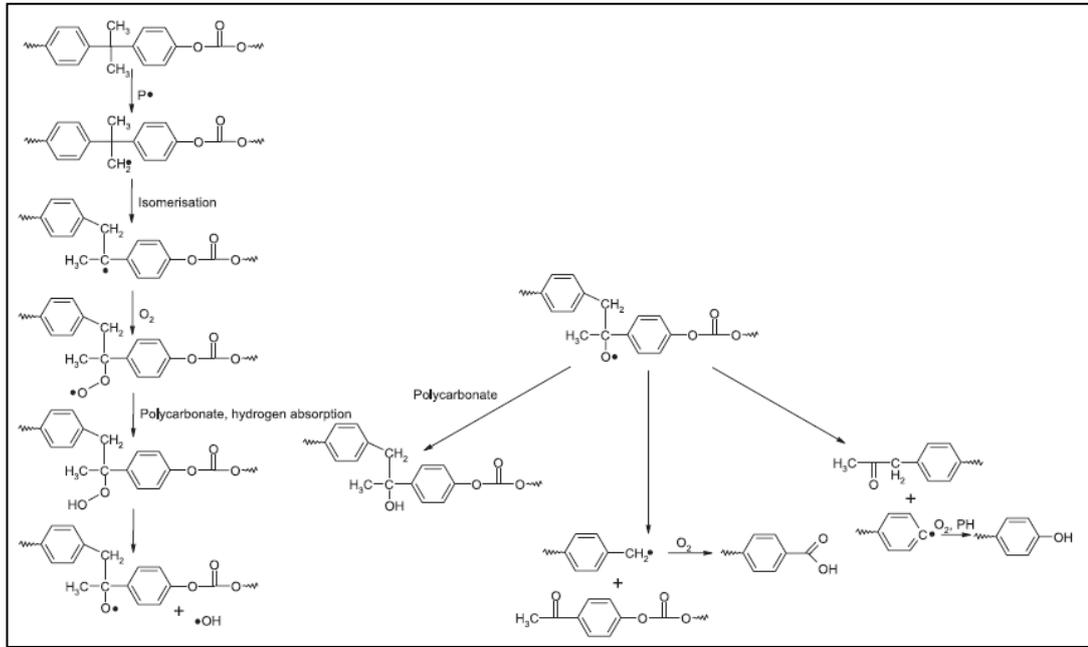


Figure II.6 : Photo-oxydation du bisphénol A-polycarbonate (Diepens M et al, 2007).

C. La photo-dégradation du PC

Un polymère exposé à la lumière solaire et à l'air, peut être sujet au vieillissement photochimique. En effet, c'est le cas pour le PC qui absorbe dans une longueur d'onde (λ) située à l'extrême limite de la lumière UV ($275 \text{ nm} \leq \lambda \leq 395 \text{ nm}$). Cette dégradation est un phénomène superficiel, l'épaisseur de la couche dégradée est fonction décroissante de l'absorptivité du matériau et peut être limitée par la diffusion de l'O₂ (Donald A, 1991. Verdu J, 2002).

La photodégradation du PC a été largement étudié (Kaneco S, 2004. Diepens M et al, 2007, 2009. Wen-Tien T et al, 2009).

En 2009, Diepens M et al, ont étudiés la photo dégradation du PC dans des conditions bien déterminé, un film de BPA-PC a été soumis à une irradiation avec la même

longueur d'onde des rayons de soleil, en variant l'intensité d'irradiation. Le taux de la photo dégradation ainsi que le mécanisme est déterminé par IR, UV et Fluorescence spectroscopie.

D'après les résultats de Diepens, la photo dégradation augmente proportionnellement avec l'intensité d'irradiation. Les hautes intensités accélèrent la photo dégradation du BPA-PC, mais le mécanisme de dégradation reste le même quelque soit l'intensité d'irradiation. Pendant l'exposition, l'absorption entre 250 et 450 nm augmente dans le temps.

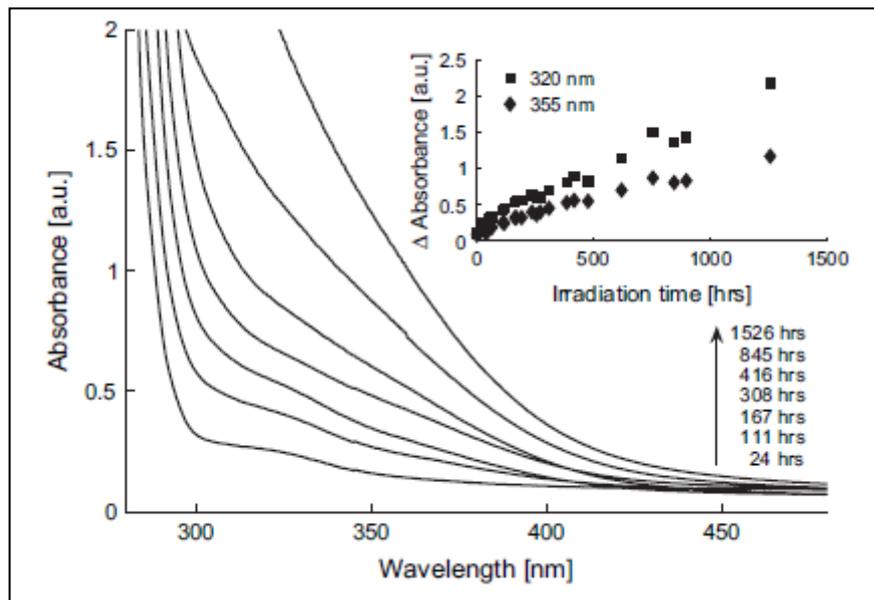


Figure II.7 : Les spectres UV d'absorption d'un film de BPA-PC pour différentes durées d'irradiation (**Diepens M et al, 2009**).

D. L'hydrolyse du PC

L'hydrolyse consiste à la scission des liaisons esters de la chaîne du polymère. Chaque coupure de chaîne entraîne la formation des groupements terminaux d'acides carboxyliques et hydroxyles. L'accumulation d'acides et d'alcools est susceptible de modifier certaines propriétés d'utilisation. Cependant, l'hydrolyse peut s'accompagner de modifications à une autre échelle de structure, et ces modifications peuvent avoir des conséquences beaucoup plus graves (**Verdu J, 2011**). Le polycarbonate (PC) est une macromolécule avec une stabilité thermique et hydrolytique élevée.

Dans le travail de **Grause G et al, 2009**, ils ont développés un procédé pour l'obtention du bisphénol A (BPA), le phénol et isopropénylphénol (IPP) par hydrolyse du polycarbonate PC à des températures entre 300 et 500 °C.

Les expériences ont été effectuées dans une atmosphère de vapeur en présence de MgO, CaO, Mg (OH)₂ ou Ca (OH)₂ en tant que catalyseurs, respectivement. BPA était le produit principal à 300 °C, avec un rendement de 78% obtenu en présence de MgO. A 500 °C, le BPA est principalement dégradée en phénol et isopropénylphénol (IPP). On peut montrer qu'un traitement combiné impliquant l'hydrolyse du PC à 300 °C et BPA fission à 500 °C conduit à des rendements élevés de phénol et de l'IPP.

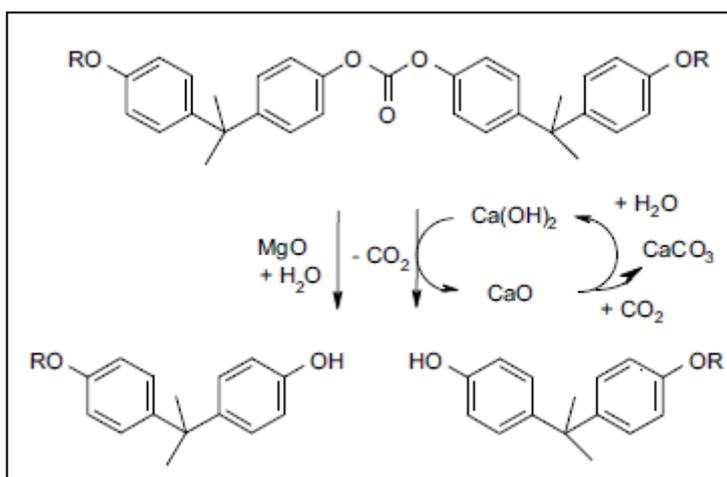


Figure II.8 : Schéma 1 hydrolyse du polycarbonate en présence d'un catalyseur (Ca(OH)₂/CaO) (**Grause G et al, 2009**).

Le BPA formé par l'hydrolyse de base, est soumis à diverses réactions secondaires (schéma 2).

Le schéma 2 montre que le phénol est produit par le clivage de bisphénol A et de la dégradation de la PIP, de même, ce qui entraîne des rendements élevés de phénol obtenus à partir de l'hydrolyse de PC à 500 °C en présence de Ca (OH)₂ / CaO et de MgO, respectivement.

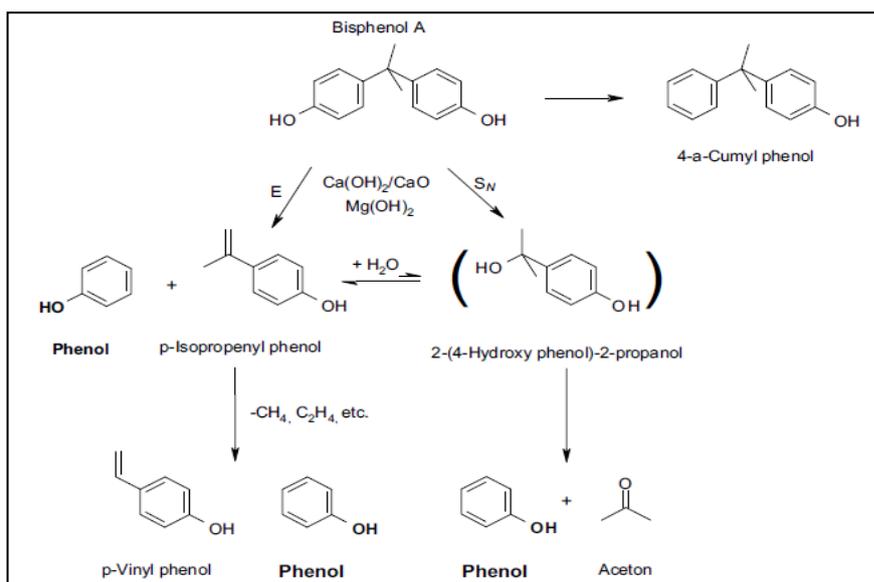


Figure II.9 : Schéma 2 dégradation du bisphénol A (Grause G et al, 2009).

II.2.3.2 Mécanismes et produits de dégradation du polycarbonate

Le polycarbonate a été étudié pendant plus de 45 années, la discussion existe toujours sur les véritables réactions chimiques qui se produisent lors de la dégradation de ce dernier. Afin de mieux comprendre le phénomène de dégradation du PC, des études sur la cinétique et les produits de dégradation du polycarbonate sont résumés ci-après.

Une grande partie des premiers travaux sur le mécanisme chimique de dégradation du polycarbonate a été réalisée par Davis et Golden (Davis A et Golden J H, 1967, 1968 et 1969). Plusieurs techniques telles que viscosité intrinsèque, spectrométrie de masse, et chromatographie gazeuse ont été choisies pour leur travail. Mais le problème c'est que leurs techniques sont adoptées principalement pour détecter que les produits volatils.

Leurs résultats indiquent très peu de décomposition inférieure à 250 °C. Si le système est évacué en continu de sorte que les produits volatils sont éliminés, le matériau subit à une ramification et réticulation éventuelle pour former un gel insoluble. Si les matières volatiles ne sont pas retirées dans ce cas une scission de la chaîne est observée, obéissant à une équation de vitesse de premier ordre. Ces deux modes de dégradation sont le résultat de la concurrence entre la condensation et l'hydrolyse.

Les principaux produits volatils de la dégradation du polycarbonate déterminés suivant Davis et Golden sont : le bisphénol A et le dioxyde de carbone, avec de moindres

quantités de monoxyde de carbone, le méthane, le phénol, le 2 (4-hydroxyphényl) -2-phényle propane et le carbonate de diphényle. La suite répartition de bisphénol A conduit à l'éthyle-phénol, l'isopropénylphénol, l'iso-propyle-phénol, et le crésol.

Le bisphénol-A polycarbonate généralement possède un groupe phényle ou un groupe hydroxyle comme un groupe terminal. La dégradation initiale commence au groupe terminal qui réagit avec tous les hydrogènes libres présents, tel que l'eau ou des groupes hydroxyle libres. Les mêmes produits sont formés quelque soit le groupe terminal présente. Les réactions sont présentées dans la figure II.10, équations 1-3.

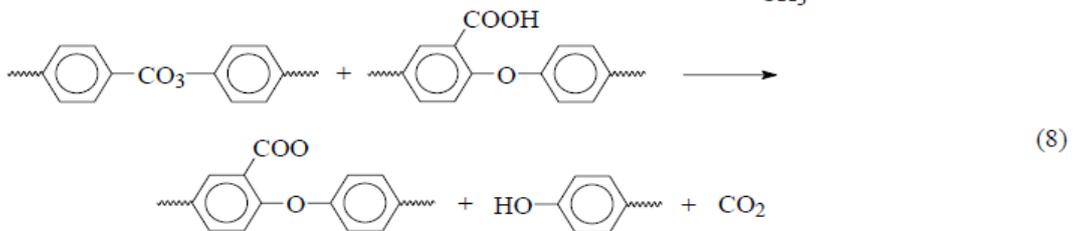
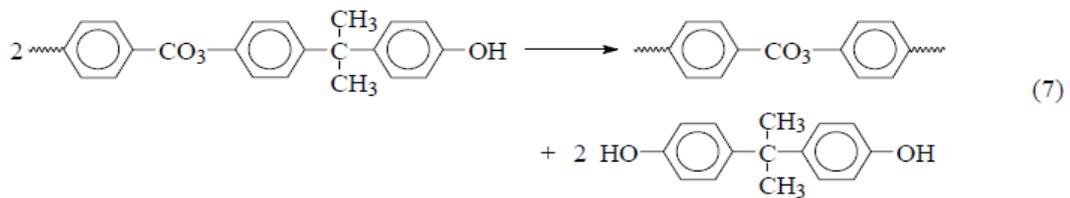
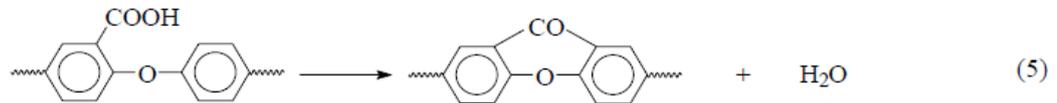
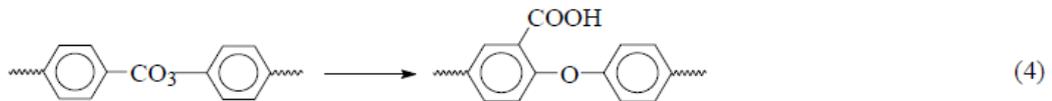
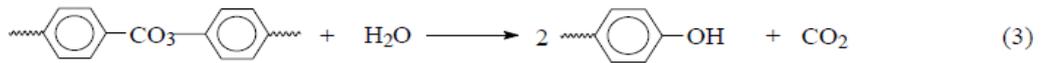
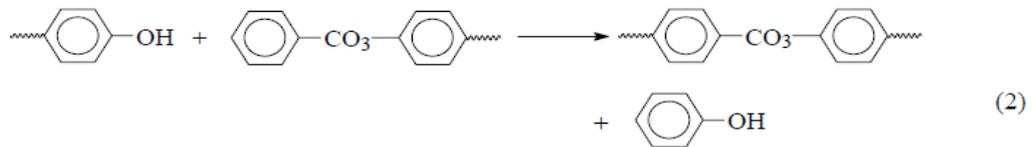
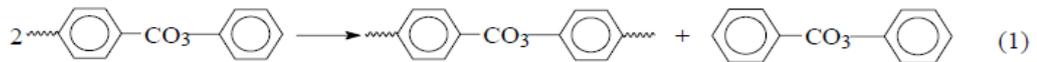


Figure II.10 : Mécanismes de dégradation du polycarbonate d'après Davis and Golden (**Davis A et Golden J H, 1967, 1968 et 1969**).

Les chaînes avec les groupes terminaux (PhCO_3^-) libèrent une montante quantité de phénol et de diphenyle carbonate tandis que ceux avec des groupes terminaux hydroxyles libèrent seulement des traces de phénol.

En étudiant un composé modèle, diphenyle carbonate, les réactions spécifiques ont été élucidées. En utilisant les données du composé modèle, Davis et Golden postulé un mécanisme de dégradation de BPA-PC comme dans la figure II.10, équations 4-8. Dans cette voie, une ramification peut se produire dans Eq. (4) et (8). La gélification se produira uniquement si les produits des équations 5-7 sont supprimés par enlèvement de volatiles. Sinon, la scission des chaînes est dominante.

Davis et Golden concluent que la dégradation du BPA-PC est une scission aléatoire qui se déroule principalement sur les liaisons carbonate. Ce processus a également été montré à suivre une cinétique de premier ordre.

Des nouvelles méthodes permettent d'analyser les produits volatiles ainsi que produits de dégradation non volatiles, ce qui a conduit à une meilleure compréhension du mécanisme. McNeill et Rincon (**McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993**) ont utilisé une technique pour élucider les mécanismes de dégradation du polycarbonate. En plus de DSC et TGA, les auteurs ont également utilisé une analyse de la volatilisation thermique (TVA), sub-ambiante TVA (SATVA), spectroscopie infrarouge et chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS).

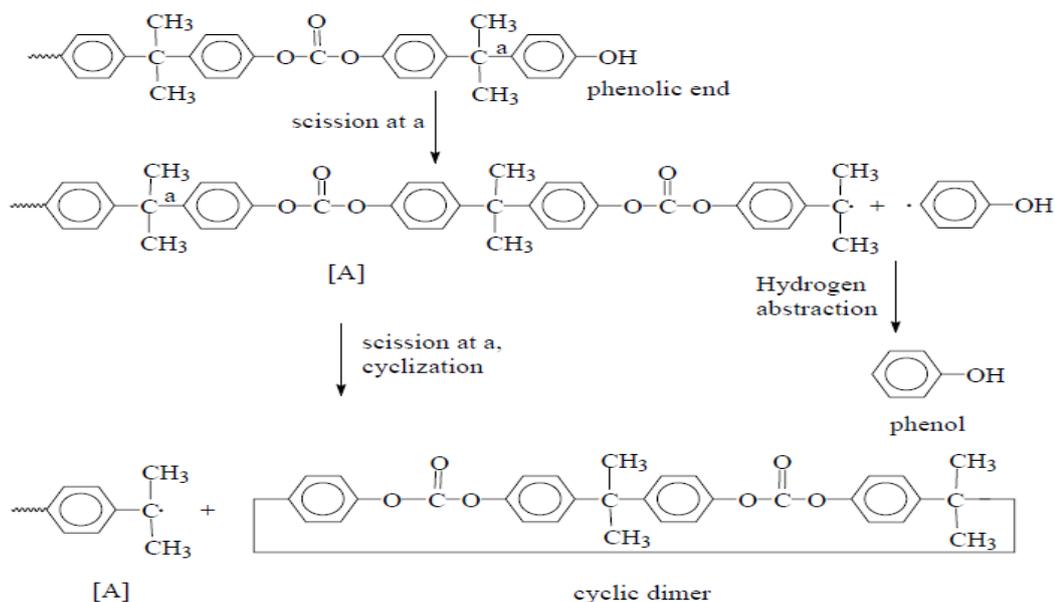
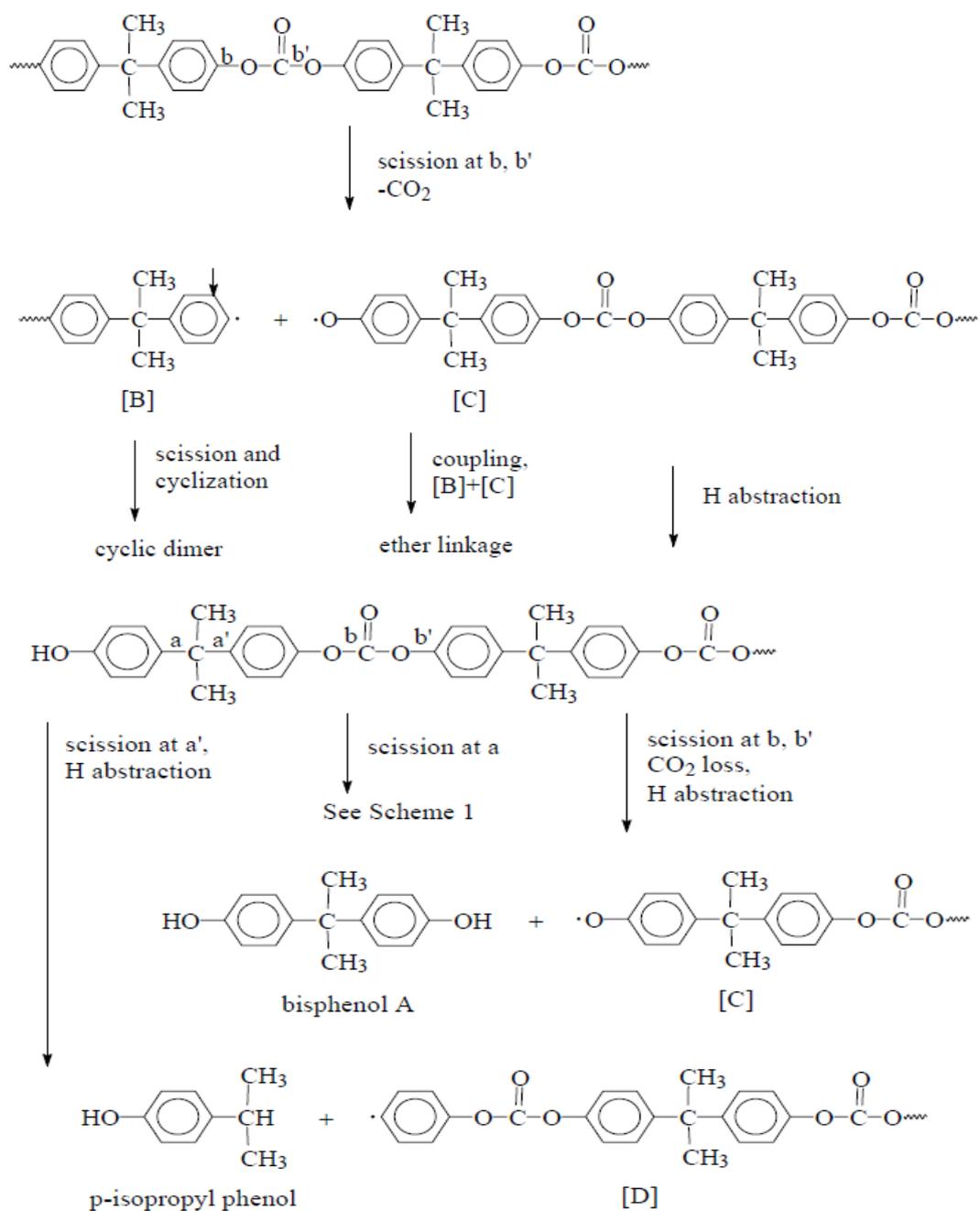


Figure II.11 : Schéma 1 de la dégradation du PC d'après McNeill et Rincon (McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993).

Les auteurs soulignent que le phénol est un produit de dégradation précoce (schéma 1, figure II.11) produit par la dépolymérisation radicalaire qui implique scission à l'isopropylidène.

La figure II.12 montre une scission homolytique de la liaison carbonate et production du BPA.



complexes se produisent à des températures différentes qui compliquent sensiblement la décomposition.

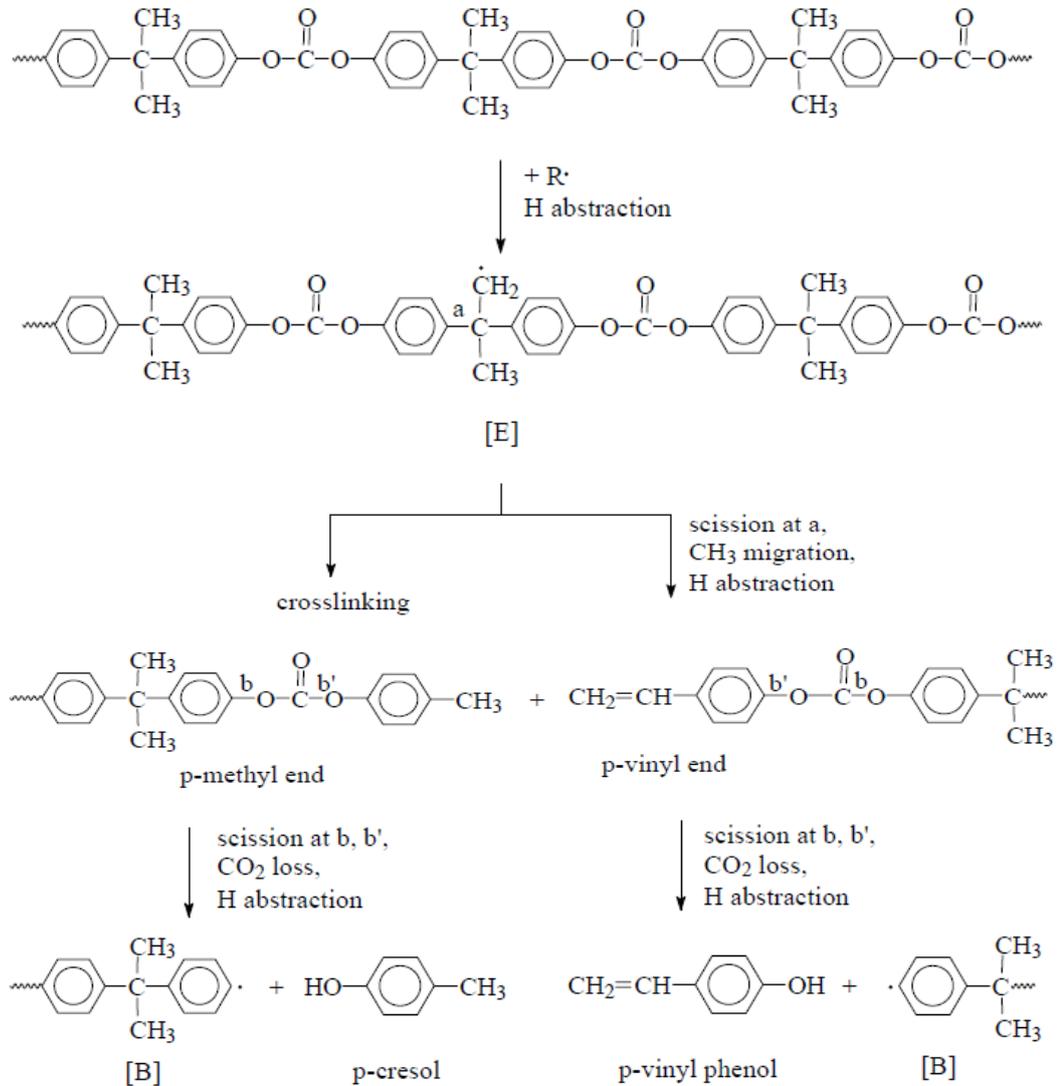


Figure II.14 : Schéma 4 de la dégradation du PC d'après McNeill et Rincon (McNeill I C et Rincon A, 1991 et 1993).

Contrairement aux conclusions de McNeill et Rincon, Montaudo et Puglisi (Montaudo G et al, 1987, 1992. Puglisi C et al, 1999) prendre le point de vue opposé. Tout en convenant de la sensibilité du PC à l'eau, leurs point de vue est que le changement intramoléculaire d'ester (processus ionique) est l'étape initiale de la dégradation.

Montaudo et Puglisi comptent principalement sur le pyrolyse-MS directe (DPMS), mais aussi utiliser la thermogravimétrie, la viscosité inhérente, l'isotherme pyrolyse, et

l'aminolyse du résidu de pyrolyse. Les mesures ont été faites à partir de DPMS dans une gamme de température entre 100-700 °C et une vitesse de 10 °C min⁻¹ de chauffage.

Les résultats sont à nouveau organisés en schémas de réaction.

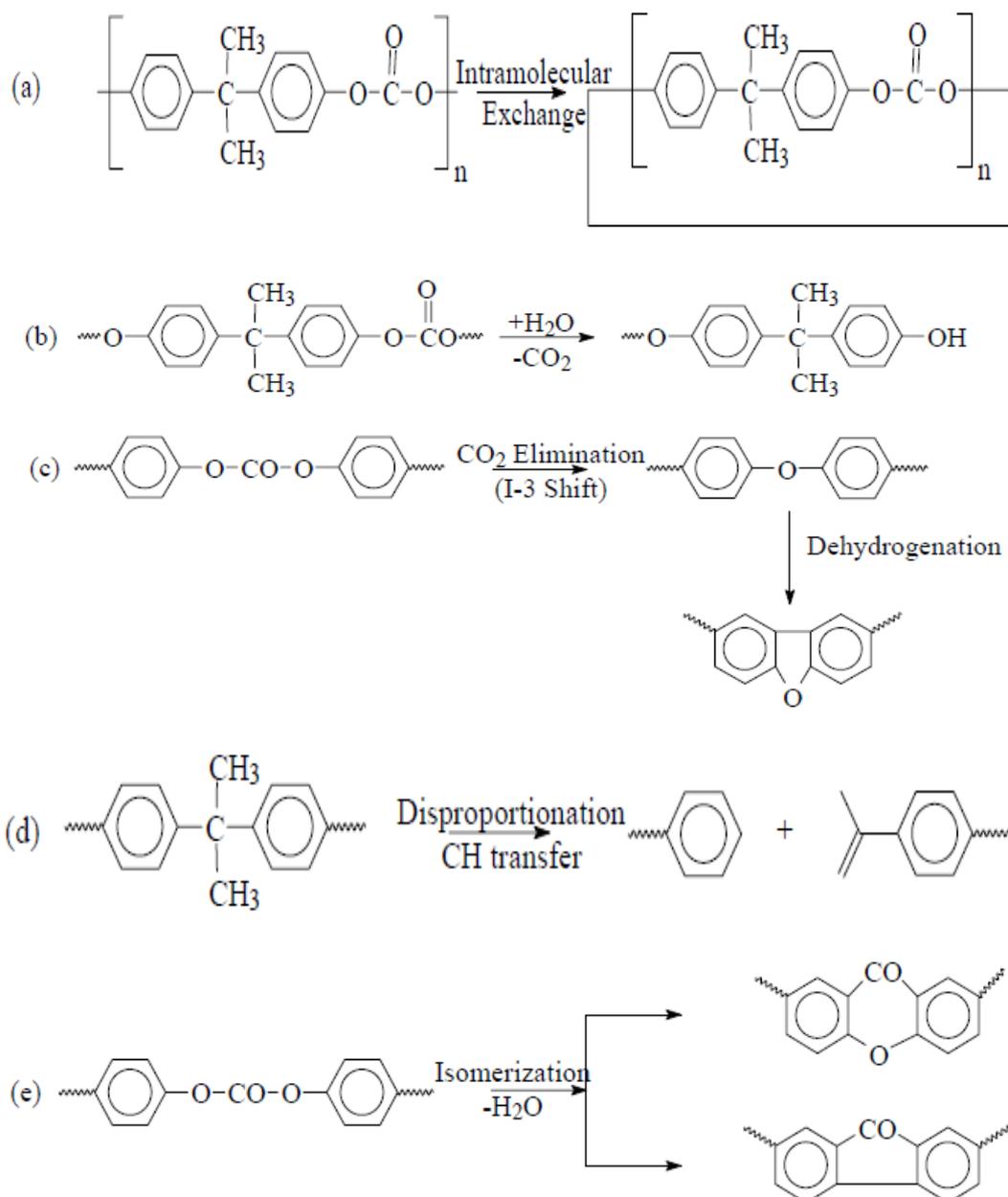


Figure II.15 : Schéma 1 de la dégradation du PC d'après Montaudo et Puglisi (Montaudo G et al, 1987, 1992. Puglisi C et al, 1999).

Comme le montre le schéma 1 de la figure II.15, dans la réaction (a), le PC subit à un échange intramoléculaire pour donner des oligomères cycliques suivie en (b) par clivage hydrolytique du groupe carbonate. Ensuite, (c) élimination du dioxyde de carbone, (d), du bisphénol A, et enfin (e) isomérisation du groupe carbonate.

Une variante réaction d'isomérisation est illustrée dans le Schéma 2, de la figure II.16 ci-après.

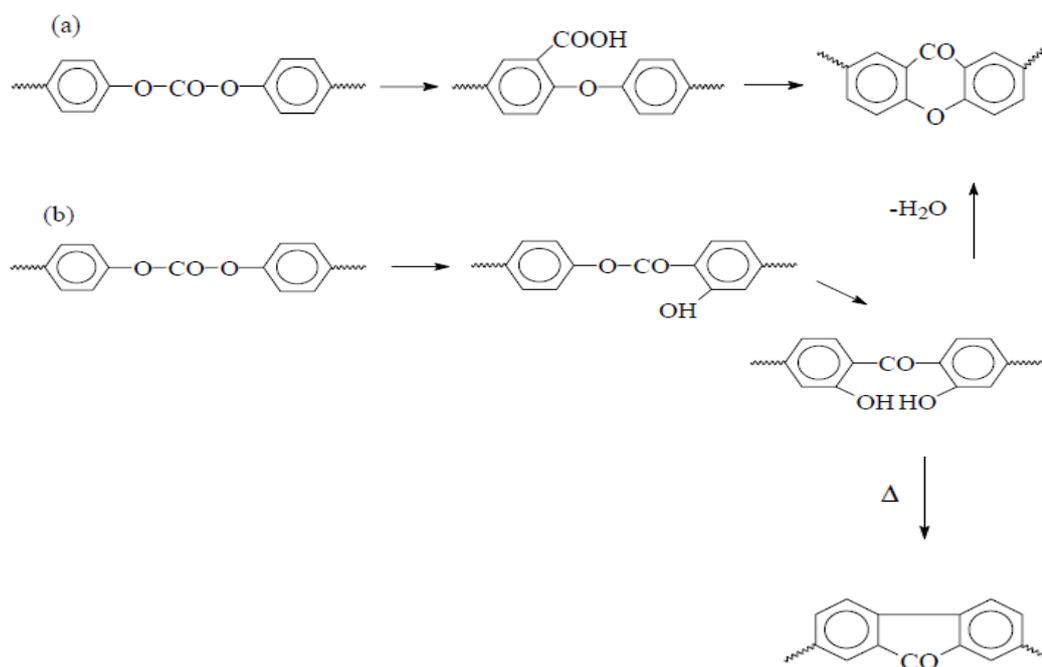


Figure II.16 : Schéma 2 de la dégradation du PC d'après Montaudo et Puglisi (Montaudo G et al, 1987, 1992. Puglisi C et al, 1999).

Les auteurs commentent que le dégagement de l'eau et de dioxyde de carbone se produit pendant la pyrolyse et forment un éther par décarboxylation et, par hydrolyse des groupes terminaux phénoliques. Les réarrangements moléculaires et la décomposition structurelle se produisent à des températures plus élevées (500-700 °C). La disproportion de l'isopropylidène donne le phényle et des groupes terminaux isopropylidène. La déshydrogénation des éthers conduit à la formation de dibenzofuranne, tandis que le xanthone et le fluorénone sont les résultats de l'isomérisation et la condensation (Montaudo G et al, 1987, 1992. Puglisi C et al, 1999).

D'après une étude récente de Kitahara Y et al, 2010, à part le BPA, plusieurs migrants potentiels à partir des contenants en polycarbonate sont identifiés, il s'agit de : phénol, méthyle phénol (m/z 115), éthyle phénol (m/z 129), propylidène phénol (m/z 141), propyle phénol, éthyle benzène, propylidène benzène, et propyl benzène et se sont les produits de la décomposition du PC déterminés par Kitahara (figure II.17).

Ces migrants potentiels sont à leurs tours susceptibles de se dégrader libérant dans le milieu les molécules correspondantes.

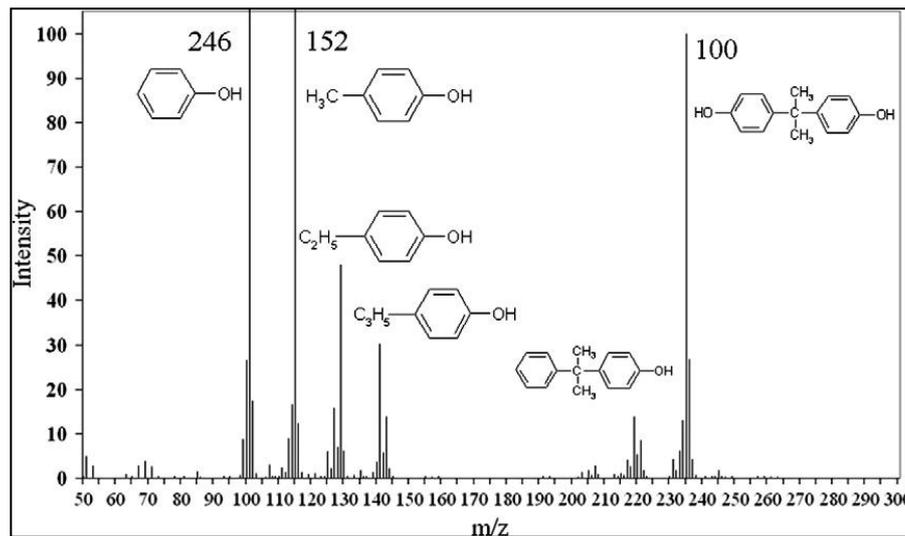


Figure II.17 : Spectromètre de masse à attachement d'ions des produits de la décomposition thermique du PC enregistré à 450°C (Kitahara Y et al, 2010).

II.2.4 Facteurs influant sur la migration du BPA à partir d'un emballage en polycarbonate

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la diffusivité des molécules présentes dans l'emballage.

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules diffusantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi que l'état structural et la morphologie du polymère. Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la diffusivité.

II.2.4.1 Influence de la nature de l'emballage

Le coefficient de diffusion évolue d'une façon plus importante en fonction de la nature et de l'état des polymères. La diffusion dans les polymères à l'état caoutchouteux, comme les polyoléfinés et le PVC plastifié, est plus rapide que pour les polymères à l'état vitreux et semi-cristallin (PET, PC). Par contre, le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule diffusante (EFSA, 2004 et 2006).

Les phénomènes de diffusion ont été décrits au moyen de deux modèles: un modèle de volume libre et un modèle moléculaire. Dans les deux cas, la diffusion est basée sur l'existence d'une reptation entre les microcavités ou les vides de la phase amorphe des polymères semi-cristallins. Cela provoque le déplacement des molécules piégées dans ces espaces. La cristallinité réduit la mobilité des chaînes en diminuant la distance entre les liaisons des chaînes amorphes et des cristallites. En effet, la cristallinité empêche l'accessibilité aux zones amorphes et allonge le chemin de diffusion. C'est pour cette raison que la phase cristalline agit comme une barrière imperméable à la diffusion.

De plus, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité.

D'une autre part, toutes les substances entrant dans la composition (monomères, catalyseurs, additifs, etc.) des matières plastiques sont susceptibles de migrer. Les additifs (stabilisants et adjuvants technologiques), utilisés pour donner des propriétés spécifiques au produit final, ne sont pas liés à la chaîne polymérique par des liaisons fortes et leur risque de migration est plus élevé.

De plus, des substances ajoutées involontairement dans les matières plastiques, non listées dans le règlement N°10/2011, telles que des impuretés des monomères, et des produits de dégradation des additifs, peuvent être aussi présentes dans le polymère.

II.2.4.2 Influence de la nature de migrant

La nature des migrants potentiels est un des paramètres à prendre en compte pour prédire la diffusion de ces molécules. **Feigenbaum A et al, 1993** ont rapporté que le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur le coefficient de diffusion. Naturellement, le coefficient de diffusion diminue si la masse moléculaire augmente.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau II.2 (ci- après) ont été listées.

D'un point de vue toxicologique, les molécules avec un poids moléculaire supérieur à 1000 g mol^{-1} ne sont pas absorbées par le tractus gastro-intestinal. Par conséquent, elles ne présentent pas un risque pour la santé humaine (**Severin I et al, 2011**).

Tableau II.2 : Catégories des migrants potentiels emballage/aliment classifiées selon leur poids moléculaire (**Feigenbaum A et al, 1993**).

Poids moléculaire (PM) du migrant (g mol ⁻¹)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250 - 300	- Monomères les plus communs -Quelques additifs (p.ex. BHT)	Migration spontanée due à la volatilité des composés
200 < PM < 1200	-Peu de monomères -Additifs communs -Produit de dégradation	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux/gras)
PM > 1200	-Autres additifs -Oligomères -Produits de dégradation des additifs de grande masse	Migration très basse

La diffusivité diminue généralement à l'inverse de la masse ou du volume moléculaire du diffusant. Elle dépend également de la géométrie du migrant et/ou diffusant. La diffusivité dépende aussi de la taille du diffusant.

II.2.4.3 Influence des conditions de contact

➤ *La température*

L'influence de la température sur la migration du BPA a été largement étudiée (**Brede C et al, 2003. Cao X-L et al, 2008. Ehlert K A et al, 2008. Maragou N C, 2008. De Coensel N et al, 2009. Maia J et al, 2009. Nam S-H et al, 2010**).

Lorsque le contenant en PC est chauffé, le BPA se détache facilement et infecte les aliments. Kang et al, a mené une étude approfondie et constaté que la température de chauffage a un effet significatif sur la migration de BPA, plus grand par rapport au temps de chauffage (**Kang J-H, 2003**).

D'autres récipients de polycarbonate destinée à être utilisée en tant que contenants alimentaires réutilisables, ont le potentiel de libère du BPA. Parmi ces conteneurs les plastiques destinés aux micro-ondes, bien qu'un chauffage peut augmenter les niveaux de lixiviation de BPA (**Ehlert K A et al, 2008. Mariscal-Arcas M et al, 2009. Lim DS et al,**

2009. Alin J et al, 2012). La migration du BPA augmente en tout cas fortement à haute température.

➤ *L'usure*

Le degré d'usure du polycarbonate affecte le taux de migration du BPA. Cela a été démontré par **Nam S-H et al, 2010**.

Un biberon neuf et usagé de polycarbonate testés par Nam et al, induisent une migration du BPA dans le liquide simulateur sous des conditions normales d'utilisation. Le taux de migration est important pour le biberon usagé que pour le biberon neuf.

➤ *Surface de mise en contact*

Lorsqu'un produit est mis en contact avec un matériau, des transferts de molécules peuvent se produire. Ce transfert peut être influencé par la surface de mise en contact contenant/contenu.

II.2.4.4 Influence des propriétés du milieu au contact

La diffusivité dans un emballage alimentaire peut dépendre de la concentration d'une espèce dans le polymère, comme des constituants d'aliments (influence des amines présent dans le lait sur la migration du BPA des biberons en PC par exemple (**Maia J et al, 2010**).

L'interaction entre le matériau polymère et la capacité de dissolution du migrant par l'aliment ont été examinées par **Feigenbaum A et al, 1993**. En effet, le caractère lipophile ou hydrophile du migrant va déterminer sa capacité à diffuser vers l'aliment. Les monomères, stabilisants et adjuvants technologiques sont habituellement des molécules lipophiles. Même si leur diffusion est possible dans les aliments aqueux, ils migrent davantage dans les aliments gras.

II.2.5 Sources et voies d'exposition à l'homme

II.2.5.1 Contamination par l'alimentation

Selon les agences d'évaluation du risque (**EFSA, 2004 et 2006**), la principale voie d'exposition de la population générale est la voie alimentaire. En raison de ces utilisations où le BPA se trouve en contact avec les aliments, d'infimes quantités de ce dernier peuvent

potentiellement migrer dans le liquide ou dans l'aliment. Par conséquent, les consommateurs peuvent être exposés au BPA par voie alimentaire.

Cette exposition relève d'une part des monomères résiduels de BPA présents dans ces matériaux et susceptibles de migrer dans l'aliment, et d'autre part du BPA qui peut être libéré par l'hydrolyse du polymère, en particulier au cours du chauffage, comme cela peut se produire pour les biberons en polycarbonate par exemple.

a) Migration du BPA à partir des emballages alimentaires

Du BPA a été détecté dans des légumes, des boissons, des viandes, des poissons, des thons, des poivres, des produits laitiers et des laits en poudre maternels en conserves ou contenus dans des emballages plastiques à base de BPA (tableau ci-après)

Cette migration est d'autant plus importante que le polycarbonate a été utilisé à de nombreuses reprises (**Brede C et al, 2003**) ou qu'il est au contact de solutions alcalines (**Bierdermann-Brem S et al, 2009**). Dans des conditions normales d'utilisation d'un biberon, cette migration est de quelques $\mu\text{g l}^{-1}$ d'eau ou de lait (**Maragou N C, 2008**). Chez les adultes, la consommation de boissons contenues dans des bouteilles en polycarbonates (**Carwile JL et al, 2009**), d'aliments en conserve (**Lim DS et al, 2009b**, **Mariscal-Arcas M et al, 2009**) ou de denrées chauffées au micro-onde dans leur emballage plastique (**Ehlert K A et al, 2008**, **Lim DS et al, 2009b**).

Les facteurs principaux influençant la migration de BPA monomère depuis les revêtements intérieurs des conserves sont la durée de chauffage et les températures utilisées pendant la fabrication des produits (étape de stérilisation).

Depuis les contenants en polycarbonate, le facteur principal est leur usure (plastique vieilli, rayé) (**Takao Y et al, 1999**, **Brede C et al, 2003**). Brede et al, ont mesuré des concentrations moyennes en BPA de 0,2, 8,4 et 6,7 $\mu\text{g l}^{-1}$ après avoir testé des biberons respectivement neufs, utilisés depuis 51 et 169 jours.

Ainsi, bien que le polycarbonate soit considéré comme stable, une hydrolyse peut avoir lieu à pH alcalin ou à haute température, telles celles employées pour stériliser les biberons.

Tableau II.3 : Concentrations en BPA dans des aliments en conserves exprimées en ng g⁻¹

Aliments en conserves	Nombre d'échantillons	Concentration (moyenne) ng g ⁻¹	Références
Produits laitiers	3	31 (21-43)	Kang J H et al, 2003
Fruits et végétales	9 10 33	42 (ND-95) ^b 25 (9-48) 6 (<10-24)	Yoshida M et al, 2001 Goodson A et al, 2002 Thomson B M et al, 2005
Lait maternel	14	5 (0,1-13)	Biles J E et al. 1999.
Viandes	5 6	110 (17-380) 21 (<20-98)	Goodson A et al, 2002 Thomson B M et al, 2005
Poissons	10 8 9	22 (ND-43) 23 (<20-109) 30 (<5-102)	Goodson A et al, 2002 Thomson B M et al, 2005 Munguia-Lopez E M et al, 2005
Boissons	11 80 4	<1 (ND-<7) 18 (ND-212) <10	Goodson A et al, 2002 Yoshida M et al, 2001 Thomson B M et al, 2005

^a Les concentrations indétectables ont été calculées comme égales à zéro. ND = non détectables.

^b concentrations en BPA dans la matière sèche.

b) Ingestion du BPA

L'analyse d'échantillons d'urine humaine a démontré que l'exposition humaine est considérable. **Wolfgang V et al, 2008** Ont détecté la présence de BPA (de 0,3 à 2,5 µg l⁻¹) dans 10% parmi 474 échantillons de 287 sujets, d'âge, sexe et de lieux de résidences différents. L'exposition des femmes enceintes au BPA, fait le sujet du travail de Lee Y-J et al. (2008), l'étude a été réalisée sur 300 sujets (de moyen âge de 31,5 ans et de poids moyen pendant la grossesse atteint les 67,2 Kg). La concentration du BPA dans le sang atteindre 66,48 µg l⁻¹ pour la femme enceinte et 8,86 µg l⁻¹ dans le cordon ombilical (**Lee Y-J et al, 2008**).

La limite réglementaire d'ingestion maximale de BPA (DJA) est de $50 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ jour}^{-1}$ dans l'Union européenne. Néanmoins, des études scientifiques ont suggéré que le BPA pourrait avoir des effets délétères à des doses inférieures à cette limite.

II.2.5.2 Contamination par l'environnement

Le BPA est rejeté dans l'environnement à partir de la formulation et de l'utilisation des produits dont il est l'un des monomères de synthèse. Une fois dans l'environnement, et plus particulièrement dans l'eau, les phtalates d'une façon générale ont fortement tendance à s'adsorber sur les matières en suspension et sur les sédiments.

Les sources d'entrée de BPA dans l'environnement sont multiples. Au niveau des usines de fabrication et d'élaboration, de faibles quantités de BPA sont autorisées à être directement rejetées dans l'atmosphère et dans les eaux de surface. Les concentrations en BPA mesurées dans différentes eaux : eau distillée, l'eau de mer et de rivière à 20 et 37°C est de 5 jusqu'à 30 ng l^{-1} à 20°C et de 50 jusqu'à 500 ng l^{-1} à 37°C (**Sajiki J et al, 2003**). Le BPA a été aussi détecté dans l'eau de robinet avec une concentration de 317 ng l^{-1} (**Li X et al, 2010**).

II.2.5.3 Autres modalités et voies d'exposition

Plusieurs auteurs ont étudié l'exposition faisant suite à l'application de scellements dentaires à base d'amalgames composés de BPA. **Olea N et al, 1996** ont mesuré les concentrations salivaires en BPA chez des patients auxquels avaient été appliqués des amalgames composés de bis-glycidyl diméthacrylate et de bisphénol A-diméthylacrylate. Les niveaux de BPA salivaire observés chez 17 patients variaient de 3 000 à 30 000 $\mu\text{g l}^{-1}$ de salive.

Les autres modalités d'exposition telles que celles provenant de la manipulation de papiers thermosensibles ou encore l'inhalation de poussières contaminées par du BPA sont peu documentées et sont considérées comme négligeables pour le consommateur (**EFSA, 2004**). En ce qui concerne ce deuxième point, peu de données existent sur l'absorption par inhalation ainsi que sur les niveaux de contamination de l'air. Toutefois, des travaux récents indiquent que les poussières domestiques peuvent contenir plus de 15 000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de BPA (**Volkel W et al, 2008. Geens T et al, 2009**).

II.2.6 Techniques d'analyse de diffusants

Le succès de n'importe quelle recherche scientifique est largement lié au choix et à l'utilisation rationnelle de méthodes expérimentales. Dans cette partie, les techniques les plus importantes pour l'analyse qualitative et quantitative des polymères seront exposées.

Pour comprendre le mécanisme de dégradation d'un polymère, il faut effectuer les expériences suivantes:

- Analyse quantitative des produits libérés,
- Mesure de la perte en poids en fonction de la température et du degré de dégradation,
- Mesure de la vitesse de dégradation et de son énergie d'activation.

Notre objectif est de rappeler ici les techniques essentielles qui apportent le plus d'informations sur la nature, la structure et les caractéristiques des polymères. Les théories ou principes de ces techniques ne seront pas présentés.

Les méthodes expérimentales de détermination des cinétiques de diffusants peuvent être divisées en deux parties :

II.2.6.1 Dans le milieu en contact avec le polymère

Ces méthodes consistent à déterminer, au cours du temps, la quantité de diffusant dans le milieu en contact avec le polymère après migration (dans un liquide). Les techniques analytiques les plus courantes permettant de quantifier le diffusant dans le milieu en contact sont les suivantes :

Chromatographie

Le BPA est souvent analysé par différentes méthodes chromatographiques, tels que la CPG/SEC (**De Coensel N et al, 2009. Li X et al, 2010**), l'HPLC avec détection ultraviolette conventionnel (**Watabe Y et al, 2004. Diepens M et al, 2009. Wen-Tien T et al, 2009**), la fluorescence (**Munguia-Lopez E M et al, 2001. Maia J et al, 2009**) ou la détection électrochimique (**Sajiki J et al, 2003. Watabe Y et al, 2004**).

➤ Chromatographie liquide haute performance HPLC

Des recherches ont été effectuées afin de quantifier le BPA par HPLC (**Biles J E et al, 1997. Maia J et al, 2009 et 2010**), même à l'état de trace (**Kuroda N et al, 2003. Watabe Y et al, 2004**). En 2004, **Watabe Y et al**, ont développés une nouvelle technique

pour l'analyse des traces par HPLC, modifiant quelques conditions opératoires. Ils ont analysés de BPA à l'état de trace utilisant un Système de Commutation de Ligne de Colonne. Le système de l'HPLC consiste à la commutation de colonne d'une colonne de prétraitement relié à une colonne de HPLC analytique au moyen d'une vanne d'inversion d'écoulement à six orifices (figure II.18 ci-après).

La limite de détection obtenue avec les nouvelles conditions opératoires est de 0,36 ng l⁻¹. D'après Watabe Y et al cette méthode peut être appliquée à l'eau de l'environnement et à l'eau purifiée qui contient entre 2 et 70 ng l⁻¹ de BPA.

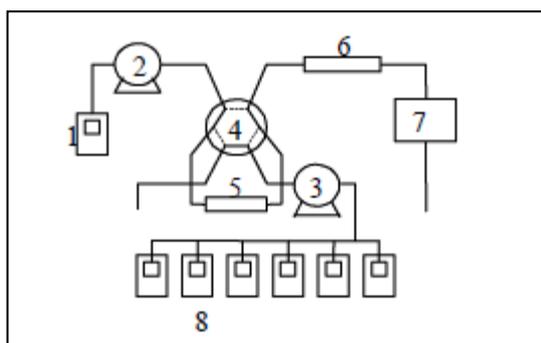


Figure II.18 : Diagramme schématisé d'un système de HPLC colonne de commutation. (1) Phase mobile; (2, 3) pompes; (4) vanne de commutation d'écoulement à haute pression; (5) la colonne de prétraitement; (6) colonne analytique; (7) système d'ED; (8) échantillons (**Watabe Y et al, 2004**).

Dans une étude séparée de **Kuroda N et al, 2003**, une HPLC avec commutation de colonne a été développée pour être appliquée au sérum sanguin et à des échantillons de fluides ascitiques. D'après les résultats de Kuroda, la quantité du BPA dans les fluides du corps humain déterminée par l'HPLC (commutation de colonne) est entre 0,21 et 0,79 µg l⁻¹ avec une limite de détection de 0,04 µg l⁻¹ et qui reste d'après Kuroda, la plus basse parmi les autres méthodes d'analyse.

➤ **Chromatographie en phase gazeuse CPG**

L'analyse du PC par SEC a été étudié par **Montaudou G et al, 2002**, l'appareil utilisée est SEC Waters 515 A, équipé avec cinq colonnes ultrastyrigel (la taille des pores : 10⁵, 10³, 500, 10⁴ and 100 Å).

La figure II.19 montre la distribution des masses molaires du PC en fonction du temps de chauffe dans le THF.

Les masses molaires des échantillons de PC dégradé à 300 °C sont comme suit:
temps 0 ; Mw=21,000, Mn=16,000, 60 min ; Mw=18,300, Mn=12,100, 120 min;
Mw=17,600, Mn=16,500, 180 min; Mw=15,600 Mn=8400.

Les masses molaires à 350 °C sont comme suit: 15 min; Mw=15,900 Mn=10,500, 75 min;
Mw=7880 Mn=4010, 120 min; Mw=5500 Mn=2700, 180 min; Mw=4900 Mn=2200.

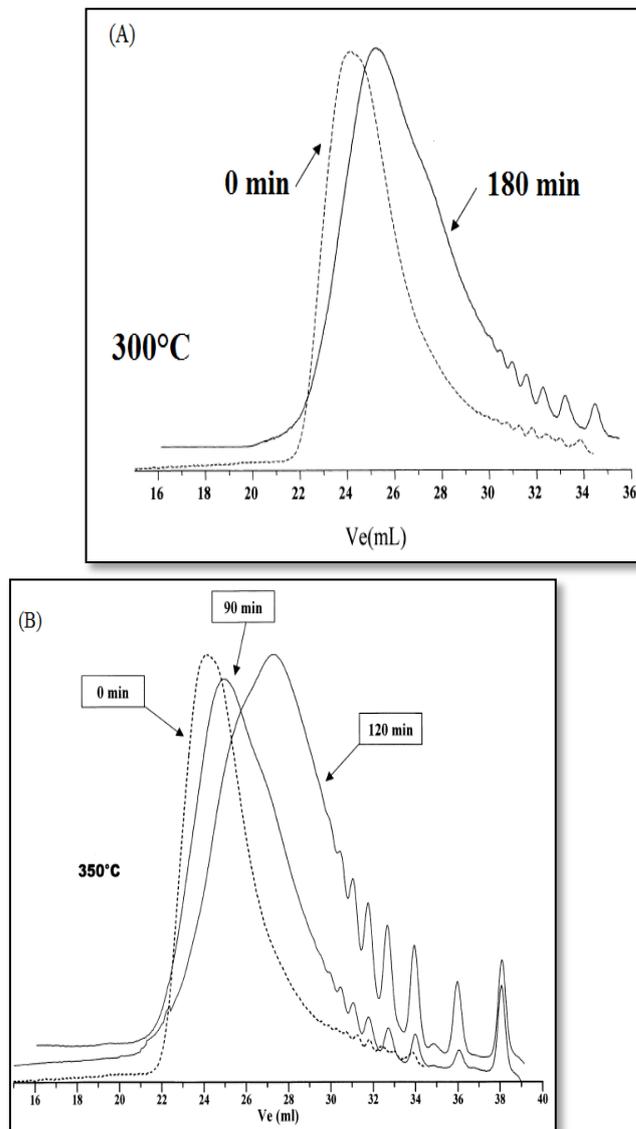


Figure II.19 : SEC traces de l'oxydation thermiques d'échantillons de PC à 300°C pour 0 et 180 min (A), et à 350°C pendant 0, 90 et 180 min (B) (Montaudo G et al, 2002).

D'après les résultats de Montaudo, les mécanismes d'oxydation thermique du PC comprennent le fonctionnement de plusieurs réactions simultanées: (i) hydrolyse de groupes carbonate de PC pour former le bisphénol A libre des groupes terminaux; (ii)

l'oxydation des groupes iso-propényle de PC; (iii) l'oxydation des groupes terminaux de phénols donne la formation des groupes de bi-phényle (Montaudo G et al, 2002).

➤ Couplage GC-MS

La quantification de la migration du BPA à partir des emballages alimentaires a été largement étudié par le couplage GC-MS (Biles J E et al, 1997. Brede C et al, 2003. Cao X-L et al, 2008. Ehlert K A et al, 2008. De Coensel N et al, 2009. Maia J et al, 2009 et 2010. Nam S-H et al, 2010)

Maia J et al, 2009, ont étudié l'effet des détergents sur la migration du BPA à partir des biberons en PC. GC-MS est la technique choisie pour l'identification et la quantification du monomère.

Les éléments instrumentaux choisis dans cette étude sont : le gaz vecteur est l'hélium (He) avec un débit de $0,8 \text{ ml min}^{-1}$, et avec un volume et température d'injection de $1 \mu\text{l}$ et 225°C , respectivement.

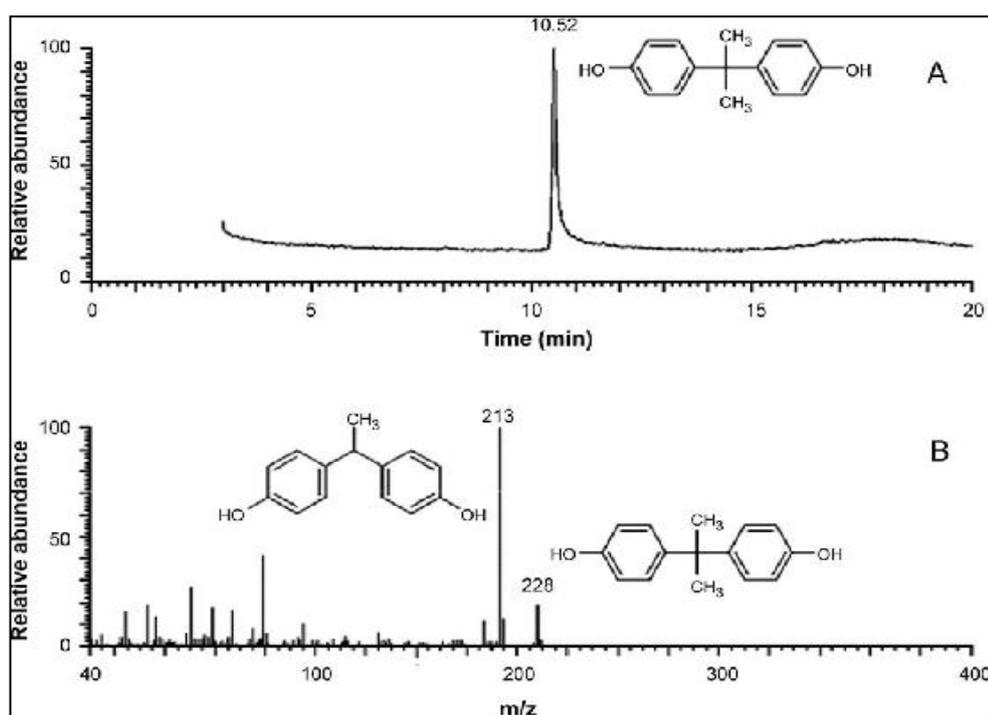


Figure II.20 : chromatogrammes GC-MS d'une pièce de biberon en PC (A) et un spectre de masse du pic (10,52 min) du chromatogramme (B) (Maia J et al, 2009).

D'après les résultats de Maia, le temps d'éluion du BPA est 10,2 min, le BPA a été identifié par comparaison des spectres de masse du pic obtenu (figure II.20) avec ce d'une

solution standard de BPA ($m/z = 213$, correspond au fragment diméthyle de BPA, et $m/z = 228$, correspond au BPA).

II.2.6.2 Dans le polymère

Les techniques de migration ou de dégradation d'un polymère permettent de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce chimique. Pour mesurer les taux de dégradation au cours du temps, les techniques suivantes sont envisageables :

➤ Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique est une caractérisation qui apporte des informations sur la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température.

L'analyse du polycarbonate par TGA a été largement étudiée (**Li X-G et al, 1999; Bok N J et al, 2004 et 2005**).

Dans une étude de **Bok N J et al, 2004**, la dégradation thermique du polycarbonate a été étudiée par TGA (Cahn TG 131), avec un taux de chauffe de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et sous nitrogène de 60 ml min^{-1} de débit.

Un exemple d'application est montré sur la figure II.21.

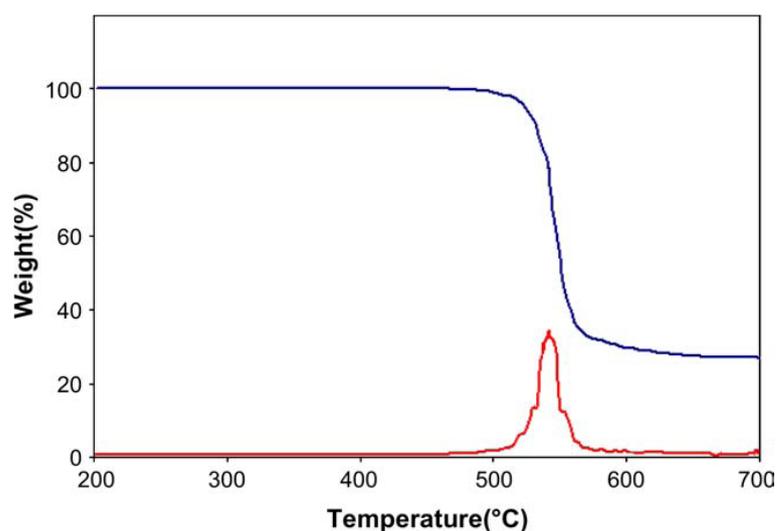


Figure II.21 : Courbes de l'analyse thermogravimétrique et différentielle de BPA-PC à une vitesse de chauffage de 20°C sous azote (**Bok N J et al, 2004**).

Le thermogramme de la figure II.21 peut être divisé en trois parties :

- Pour des températures inférieure à 450 °C ; la dégradation (perte de poids) du polycarbonate est presque négligeable.
- Entre 500 et 600°C ; la dégradation du polycarbonate est importante et proportionnelle avec la température (maximum taux de dégradation à 540°C).
- Une température supérieure à 600 °C conduit à la dégradation du polymère.

Donc selon les résultats TGA, la gamme de température pour une meilleure dégradation du PC est entre 480 °C et 550 °C (**Bok N J et al, 2004**).

II.2.7 Interdiction du bisphénol A dans la fabrication des biberons en polycarbonate

La Directive n°2011/8/CE, publiée le 29/01/2011, a modifié la directive n°2002/72/CE en interdisant l'utilisation du bisphénol A dans la fabrication des biberons en polycarbonate, destinés aux nourrissons au sens de la directive n°2006/141/CE. Cette directive entre en vigueur le 1/02/2011. L'interdiction du bisphénol A dans la fabrication des biberons en polycarbonate est effective à partir du 1/03/2011, et la commercialisation des articles en matières plastiques non conformes aux exigences de la nouvelle directive est interdite à compter du 1/06/2011 (**Directive n°2011/8/CE**).

II.2.7.1 La dose journalière admissible (DJA)

La DJA est une estimation de la quantité de BPA qui peut être ingérée, toutes sources d'expositions confondues, chaque jour durant toute la vie, sans effet néfaste appréciable sur la santé. Au moment de la rédaction du manuscrit, la DJA définie par l'EFSA (European Food Safety Authority) au niveau européen est de 50 µg/(kg.j).

La dose la plus élevée sans effet délétère observable (NOAEL) est de 5 mg/(kg.j) prise en compte par l'EFSA a été obtenue à partir d'études toxicologiques réglementaires réalisées selon les bonnes pratiques de laboratoire (tableau II.4).

Tableau II.4 : NOAEL et DJA issues des études d'évaluation du risque par les agences réglementaires dans différents pays.

Agence d'évaluation	NOAEL mg/(kg.j)	DJA µg/(kg.j)	références
EFSA, 2002, 2006 et 2008 / Europe	5	10 (2002) 50 (depuis	11 12

		2006)	
US FDA, 2008 / Etats-Unis	LOAEL, 50	50	11,12
Health Canada, 2008 / Canada	5	50	

DJA : Dose Journalière Admissible

NOAEL : "No Observed Adverse Effect Level" dose la plus élevée pour laquelle aucun effet délétère est observé,

LOAEL : "Lowest Observed Adverse Effect Level" la plus faible dose pour laquelle un effet délétère n'est observé.

II.2.7.2 Positions des autorités sanitaires

➤ **Autorité européenne de sécurité des aliments «EFSA»**

L'EFSA réalisait en 2006 une évaluation complète des risques associés au BPA et établissait une dose journalière tolérable (DJT) de 0,05 mg/kg pc/jour.

En janvier 2015, l'EFSA a publié sa réévaluation complète de l'exposition au BPA et de sa toxicité. Les experts de l'EFSA ont conclu que le BPA ne posait pas de risque pour la santé des consommateurs de tous les groupes d'âge. Les experts de l'EFSA ont réduit le niveau sans danger du BPA de 50 µg/kg de pc/jour à 4 µg/kg de pc/jour (**EFSA, 2015**).

➤ **Food and Drug Administration (FDA)**

Le 15 Janvier 2010, la FDA a publié un communiqué concernant le BPA dans lequel le risque potentiel associé à cette substance est reconnu pour la 1^{ère} fois.

La FDA américaine a publié son évaluation de 2014 concernant les risques liés au bisphénol A (BPA) et réaffirme leur conclusion que l'exposition au BPA liée au contact alimentaire ne présente pas de danger aux niveaux actuels (**Aungst J, 2014**).

II.2.7.3 Alternatives possible des matériaux polycarbonates contenant du BPA

Les excellentes propriétés mécaniques et thermiques des polycarbonates en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications. Comme pour tous les matériaux, chaque polycarbonate possède des propriétés particulières qui ne lui permettent parfois qu'un usage particulier.

Les substituts possibles présentés ci-après sont extraits en partie du rapport de l'Anses de 2013 sur les alternatives au BPA. Les données concernant les MCDA ont été actualisées et complétées grâce aux réponses apportées au premier semestre 2014 par les industriels dans le questionnaire élaboré par la DGGCRF, les informations concernant les autres applications ont été actualisées par la DGPR, sur la base des données transmises par des fédérations professionnelles contactées individuellement et des entreprises qui avaient contribué au rapport de l'Anses (ANSES, 2013).

II.3 Conclusion

Le bisphénol A est principalement utilisé en tant que monomère pour la fabrication de polycarbonate, le BPA peut être libéré dans les aliments destinés à la consommation humaine, cette migration peut être influencée par différents facteurs. A cause à la toxicité du BPA, l'utilisation de ce dernier dans la chaîne alimentaire est réglementée.

Au cours de ce chapitre, les différentes techniques d'analyse du BPA et de caractérisation du polycarbonate ont été décrites, ces techniques seront exploitées dans les deux chapitres qui suivent, pour mieux comprendre la migration du BPA à partir du polycarbonate et étudier en profondeur la cinétique de migration.

Chapitre III

Etude et caractérisation du contenu

Chapitre III

Etude et caractérisation du contenu

III.1 Introduction

De nombreux récipients et emballages plastiques sont fabriqués à partir du Bisphenol A, qui peut se retrouver dans les denrées alimentaires par migration en très faibles quantités d'où la difficulté de sa quantification.

La migration de la molécule peut être particulièrement pertinente dans le cas des biberons en polycarbonate, ce qui doit nous emmener à choisir une méthode robuste et fiable pour le dosage du BPA, la technique étant la chromatographie liquide haute performance HPLC avec une détection UV.

Les objectifs fixés dans cette partie sont comme suit :

1. La quantification du BPA migrant à partir du PC subissant différents traitements tels que le temps de contact, la température et le pH.
2. Comprendre le phénomène du déplacement du PBA à partir du matériau.

Avant de se lancer dans l'analyse proprement dite, il est nécessaire de mettre au point une méthode d'analyse recommandée par la rigueur scientifique et la réglementation en vigueur.

La mise au point de la technique HPLC-UV se fait en deux étapes :

1. l'optimisation des paramètres qui sont : la phase mobile, la phase stationnaire, la longueur d'onde, le volume d'injection...etc
2. La validation de la méthode qui consiste en la définition de la limite de détection, la résolution, le facteur de capacité, l'exactitude, le temps mort, la spécificité, la fiabilité et la robustesse.

Après validation, la mise en contact simulant/matériau est réalisée pour étudier l'effet du traitement sur la migration du BPA, puis les liquides de contact sont analysés par HPLC-UV.

III.2 Procédure expérimentale

III.2.1 Produits et matériels

Le matériau polycarbonate choisi pour l'étude provient des biberons en PC achetés sur le marché local.

L'acide acétique, l'acide chlorhydrique, Na_2HPO_4 et NaOH sont achetés de SIGMA ALDRICH Chimie (France).

Les caractéristiques de la chaîne HPLC-UV sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Description de la chaîne HPLC.

Détecteur	UV-Vis. Applied biosystems, 785 A programmable absorbance detector
Pompe	PERKIN, ELMER, Series 200 lc pump
Colonne	MZ analytical nucléosil , C18,4.6 mm x 250mm, 5 μm , Ser : N° 1921, ART : N° 250
Injecteur	7725i avec une capacité de 20 μl
Enregistreur	PE NELSON

III.2.2 Préparation des échantillons

Mise en contact

On découpe le matériau en des échantillons de dimension (2cm x 1cm x 0,9mm) pour étudier :

- L'effet du pH (acide, basique et neutre)
- L'effet du temps de contact
- L'effet de la température

Les échantillons en PC sont immergés dans des tubes à essai à vis contenant des solutions liquides à un pH entre 1.8 et 12.1 dans un bain thermostaté à des températures de 20°C, 50°C et 100°C, pendant 25 et 50 heures.

Préparation des tampons

- **pH 1,8** : 20 g d'acide acétique ont été dissous dans 200 ml d'eau distillée, puis 200 ml d'hydroxyde de sodium 1 M, 210 ml d'acide chlorhydrique 1 M et 300 ml d'eau distillée ont été ajoutés sous agitation.
- **pH 12,1** : 17.41g de Na_2HPO_4 ont été dissous dans 500 ml d'eau distillée, puis 4,23 g de NaOH (5M) et 500 ml d'eau distillée ont été ajoutés sous agitation.

- **pH 6,7** : 45,5 ml d'acide acétique (0,5 M) ont été ajoutés à 309 ml de Na_2HPO_4 (0,5 M), le volume a été complété à 1 litre par de l'eau distillée.

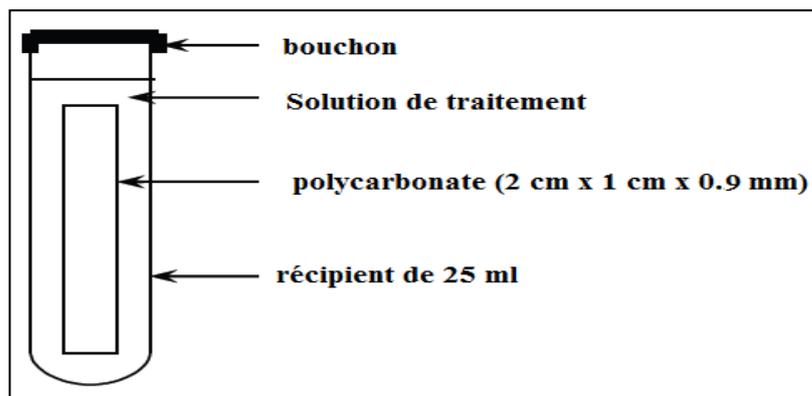


Figure III.1 : Schéma représentatif de la mise en contact d'une pièce de biberon en polycarbonate avec le liquide simulateur.

Les conditions de traitement des échantillons sont représentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Conditions de traitements des échantillons.

Echantillon	Conditions de traitement		
	T (°C)	pH	t (h)
PC00	*		
PC01	20	6,7	25
PC02	20	1,8	25
PC03	20	12,1	25
PC04	50	6,7	25
PC05	50	1,8	25
PC06	50	12,1	25
PC07	100	6,7	25
PC08	100	1,8	25
PC09	100	12,1	25
PC10	20	6,7	50
PC11	20	1,8	50
PC12	20	12,1	50
PC13	50	6,7	50
PC14	50	1,8	50
PC15	50	12,1	50
PC16	100	6,7	50
PC17	100	1,8	50

PC18	100	12,1	50
-------------	-----	------	----

*Polycarbonate non traité

III.3 Mise au point de la méthode HPLC-UV

III.3.1 Optimisation des conditions de détection par HPLC-UV

Cette étape de notre travail a pour objectif de déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir une détection chromatographique satisfaisante de BPA.

Dans tous les cas où la séparation n'est pas satisfaisante après quelques essais préliminaires, que la résolution soit insuffisante ou la durée d'analyse excessive, on est amené à optimiser les conditions expérimentales. L'idéal, bien sûr, est d'obtenir une résolution élevée en un temps très court et sans perte de charge prohibitive, mais il est clair que ces différentes exigences sont contradictoires.

Ainsi, dans le cas d'une résolution très faible, on peut envisager d'accroître l'efficacité de la colonne et de la résolution :

- En augmentant la longueur L de la colonne mais, à vitesse égale, cela se traduit par une augmentation simultanée de la durée d'analyse et de perte de charge. Ces deux grandeurs étant proportionnelles à L .
- En diminuant le diamètre des particules de la phase stationnaire, mais là encore, toutes choses égales par ailleurs, si effectivement l'efficacité augmente, la perte de charge, inversement proportionnelle aux diamètres des particules augmente rapidement, pouvant même devenir supérieure à la pression maximale du refoulement de la pompe du chromatographe.

Il est connu que l'optimisation des conditions d'une analyse ne puisse résulter que d'un compromis entre plusieurs exigences contradictoires, faisant intervenir: la résolution, le temps d'analyse, la capacité de la colonne et la perte de charge dans celle-ci.

Dans la pratique, le choix est fonction des impératifs expérimentaux, ainsi, dans le cas d'une séparation très difficile, on pourra être amené à sacrifier la durée d'une analyse à l'obtention d'une résolution suffisamment élevée, alors que pour des analyses plus faciles mais ayant un caractère répétitif, on cherchera surtout à réduire le temps d'analyse, aux dépens de la résolution en augmentant la vitesse de l'éluant.

Les essais ont été réalisés avec différentes compositions de la phase mobile tout en maintenant les autres paramètres de l'analyse invariables et en fonction de la résolution obtenue pour chaque phase mobile nous choisissons celle qui donne le temps de rétention et la limite de détection les plus bas.

Deux colonnes ont été utilisées au cours de l'optimisation: une colonne de type C8 et la colonne C18.

La colonne C8, donne des résultats insuffisants (une mauvaise résolution en un temps d'analyse court). Mais, nous cherchons la colonne qui permette l'analyse de traces et offrent de très bonnes résolutions. Donc, l'utilisation de la phase stationnaire de type C18 c'est imposée.

a. Mode opératoire

Afin de déterminer les conditions opératoires avant et après optimisation, on a suivi le mode opératoire suivant :

Matériels

- Spectrophotomètre ultra violet(UV) ; 160A, SHIMADZU.
- Dispositif de filtration sous vide avec pompe Vacuum gaspump VWR.
- Bain à ultrasons BRANSON ultrasoniccleaner B-3200.
- Agitateur magnétique + plaque chauffante IKAMAG[®] RCT.
- Balance precisa 180 Asuissquality avec une précision de 0,1 mg.

Produits

- Eau distillée.
- Acétonitrile (grade HPLC) ; PAI Panreac avec 99,6% de pureté et une densité de 0,779-0,783.
- Méthanol (grade HPLC) ; PAI Panreac.
- Bisphénol A 97%; SIGMA ALDRICH Chemistry.
- Phénol BioCHEMchemopharma.

a.1 Préparation de la solution standard du BPA

Une quantité de BPA (quelques mg) est placée dans une fiole de 1 L, puis on ajoute l'eau distillée au trois quart, la solution est mise sous une agitation à 50°C. Après dissolution complète du BPA, on complète avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Pour atteindre la limite de détection minimale du BPA, des dilutions de la solution mère de BPA sont préparées.

a.2 Préparation de la phase mobile (Acétonitrile-Eau)

L'eau distillée est filtrée à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide sur une membrane en cellulose. On a préparé un volume d'un mélange d'acétonitrile-Eau filtré avec les pourcentages choisis, en installant le flacon contenant la phase mobile dans un

bain à ultrason pour dégazage de l'éluant pendant 15 minutes. Après dégazage, l'éluant est introduit dans un réservoir (bouteille) destiné à contenir la phase mobile pour le relier avec la chaîne HPLC-UV.

a.3 Mesure de la longueur d'onde de l'échantillon

Les spectres UV-visibles ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux SHIMADZU 1650 dans la gamme 200 - 800 nm.

Les spectres UV-visible montrent des spectres avec un $\lambda_{\max} = 220$ nm

a.4 Injection de la solution

L'injection se fait à travers une seringue de volume 20 μ l dans la boucle, maintenue à pression atmosphérique. L'échantillon contenu dans la boucle dépressurisée, est entraîné dans le flux de la phase mobile à travers une colonne de type C18 contenant la phase stationnaire. Lorsque l'échantillon (liquide de contact) passe à travers la colonne, les différents produits contenus dans le liquide seront répartis entre les deux phases (mobile et stationnaire) et ceci en fonction de l'affinité avec chaque phase.

Après séparation, les produits arrivent dans le détecteur (UV) et sur le chromatogramme, le pic correspond au produit détecté pour $\lambda_{\max} = 220$ nm est observé.

III.3.1.1 Optimisation de la composition de la phase mobile

La phase mobile joue un rôle important sur la séparation et sur la sensibilité de la détection, sa composition est le facteur sur lequel le chemin de l'expérimentale sera déterminé.

En générale, la phase mobile est composée d'une phase aqueuse et d'une phase organique. Les solvants organiques les plus utilisés en HPLC sont le Méthanol et l'Acétonitrile. On fait varier la polarité de la phase mobile en variant sa teneur en solvant. Cela joue à la fois sur les temps de rétention et sur le facteur de capacité k' et donc modifie la qualité de la séparation.

En fonction de la polarité de la phase mobile, nous allons chercher celle qui nous donne la meilleure résolution possible avec un temps de rétention raisonnable, dans conditions fixées.

Les compositions testées au cours de ce travail sont : une phase mobile composée d'une part d'acétonitrile-eau et d'autre part, d'une phase mobile composée de méthanol-eau, à différentes proportions d'eau.

Les résolutions obtenues avec la phase méthanol-eau ont donné des résolutions moins bonnes qu'avec la phase Acétonitrile–Eau d'où le choix de cette dernière phase mobile. Les différentes compositions sont présentées dans le tableau III.3 ci- après.

III.3.1.2 Evaluation de la limite de détection

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle, qui lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions (INRS., 2005).

La limite de détection de BPA est déterminée à partir de la mesure de sa concentration minimale pouvant être détectée contenu dans le même échantillon et dans le même étalonnage.

III.3.1.3 Influence de la composition de la phase mobile

Pour voir l'influence de chaque composition de la phase mobile sur le temps de rétention (t_r), la limite de détection, la résolution (R_s), la sélectivité (α) et le facteur de capacité (k'), on a effectué des dilutions successives de la solution mère (standard) de concentration 900 $\mu\text{g/l}$ jusqu'à l'obtention de la plus petite concentration détectable.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Influence de la composition de la phase mobile sur : temps de rétentions, résolution, sélectivité, facteur de capacité et limite de détection

Compositi on de la phase mobile ACN- EAU (v/v)	Temp s de rétention du BPA (min)	Résoluti on (R_s)	Sélec tivité (α)	Facte ur de capacité (k')	Limite de détection ($\mu\text{g l}^{-1}$)
60/40	4,8	1,15	1,69 8	0,70	9,375

50/50	7,4	2,19	2,09 6	1,62	5
40/60	15	4,2	4,98 7	4,32	14,06
30/70	30	5,33	7,87 5	9,64	225

Les résultats du tableau III.3 montrent que les temps de rétention, la sélectivité, le facteur de rétention et la résolution des différentes compositions de la phase mobile sont proportionnel à la polarité de cette dernière.

1. Temps de rétention dans les différentes phases mobiles

Il est important, pour des raisons pratiques, que la durée de l'analyse soit la plus courte possible (environ 10 min).

La relation entre la composition de la phase mobile et le temps de rétention est donnée par les deux équations qui suivent

$$\log K' = a \log x + b \dots\dots\dots(3.1)$$

Avec :

K' : facteur de rétention

x : teneur volumique en solvant organique de la phase mobile.

a et b : sont des constantes qui dépendent essentiellement de la nature du soluté et dans une moindre mesure de la nature du solvant organique.

L'augmentation de la teneur en solvant organique (x) permet généralement de raccourcir les temps de rétentions et donc la durée d'analyse. Sachant que, le temps de rétention est lié au facteur de capacité par la relation :

$$k' = \frac{t_r - t_0}{t_0} \dots\dots\dots(3.2)$$

Avec :

t_r : temps de rétention, t_0 : temps de rétention de l'air.

L'impact de la teneur en solvant organique (x) sur le temps de rétention est bien montré sur la figure III.2.

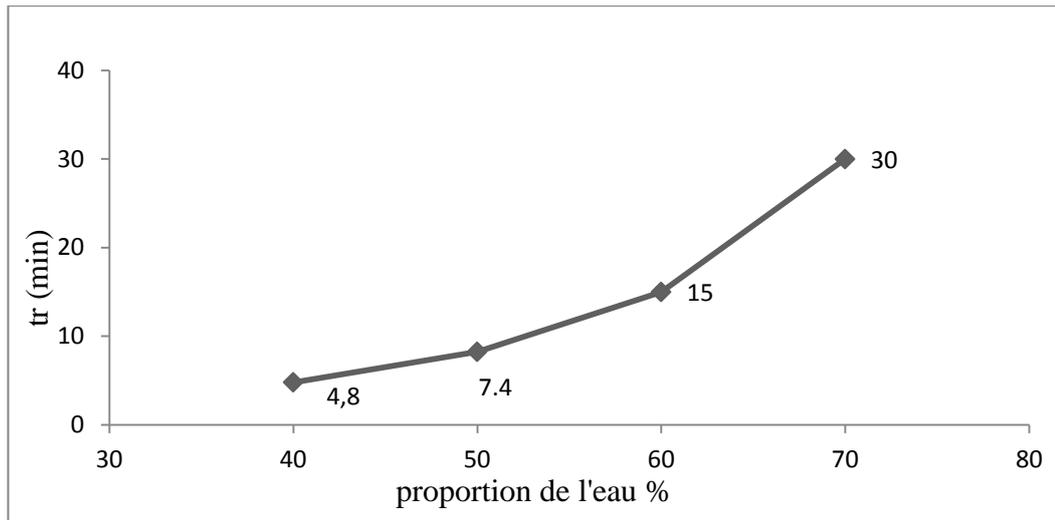


Figure III.2 : Temps de rétention en fonction de la composition de la phase mobile.

Le graphe ci-dessus montre que le temps de rétention (t_r) du BPA pour les deux phases mobiles (50/50) et (60/40) est le plus bas (7,4 min et 4,8 min respectivement). Ces valeurs sont acceptables, mais la limite de détection de la phase mobile (50/50) est plus basse par rapport à la composition (60/40), par contre la phase mobile ACN-Eau (30/70) à un temps de rétention le plus élevé (30 minutes).

➤ **Paramètres intervenants dans la résolution R_s**

Sélectivité des différentes phases mobiles

La résolution augmente avec le facteur de sélectivité α qui mesure les différences des distributions des deux substances entre les deux phases.

Le facteur de sélectivité α est donné par :

$$\alpha = \frac{t_{r2} - t_0}{t_{r1} - t_0} \dots\dots\dots (3.3)$$

t_{r1} : temps de rétention du soluté 1

t_{r2} : temps de rétention du soluté 2

t_0 : temps de rétention de l'air

Afin de mesurer la rétention relative entre le bisphénol A et le phénol, un mélange des deux substances est analysé par HPLC-UV dans les mêmes conditions fixées, à l'exception de la composition de la phase mobile qui a été changé. La rétention relative α ou bien la sélectivité du système est calculée à partir des temps de rétention du bisphénol A (t_{r1}) et du phénol (t_{r2}) (voir équation 3.3) pour chaque composition de la phase mobile.

Le chromatogramme de la séparation du BPA et du phénol **obtenue par HPLC-UV pour la composition (50/50)** est représenté sur la figure III.3 ci-dessous.

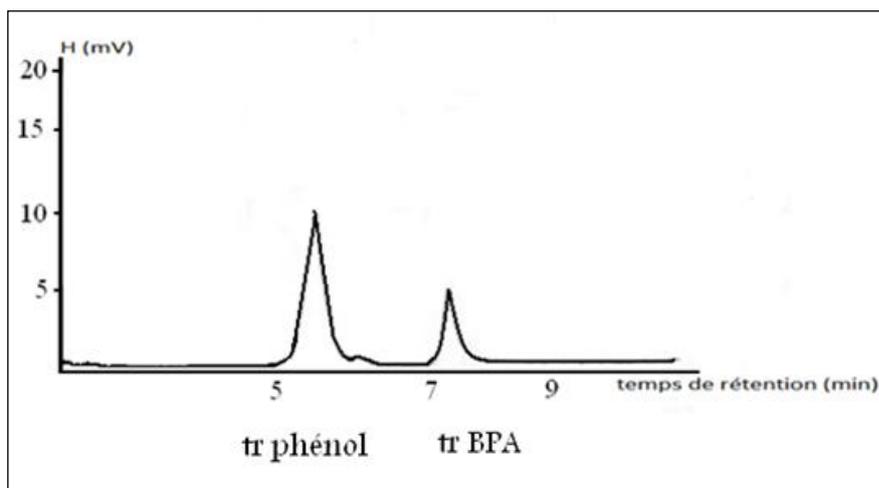


Figure III.3 : Chromatogramme de la séparation du BPA et du phénol **pour la composition ACN-Eau (50/50)**.

Selon les résultats obtenues et présentés sur la figure III.4, on a remarqué que l'augmentation du pourcentage d'eau dans la phase mobile permet d'avoir une bonne évolution de la sélectivité entre le BPA et le phénol et donc une bonne rétention.

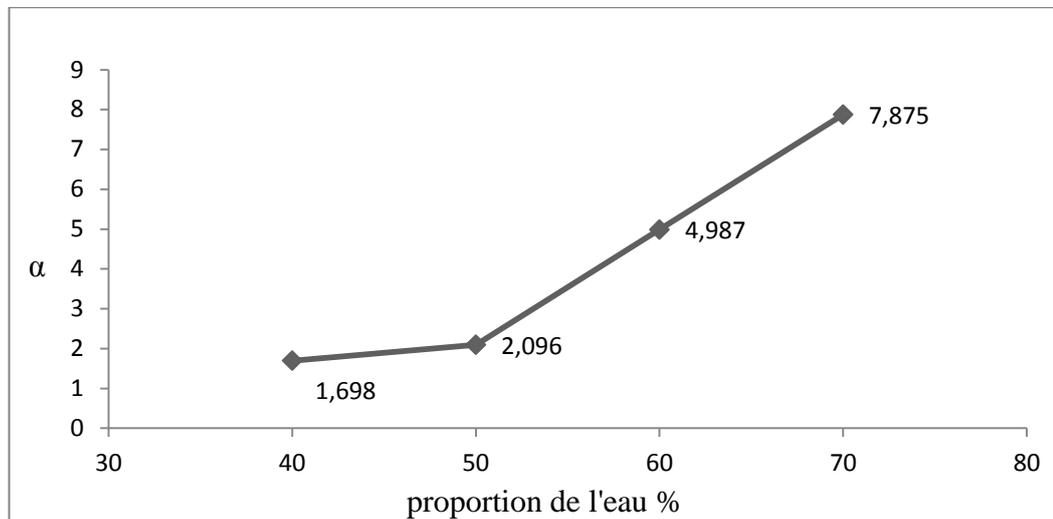


Figure III.4 : La sélectivité en fonction des différentes compositions de la phase mobile.

Pour un rapport 60/40 (ACN/Eau), la sélectivité est faible, par contre pour la composition ACN/Eau (30/70), la sélectivité est très élevée et les deux pics sont bien séparés, mais pour un temps d'analyse très élevé (30 min). Par conséquent, la composition

qui présente une assez bonne sélectivité pour une durée d'analyse faible semble être un bon compromis.

Facteur de capacité des différentes phases mobiles

Le second paramètre qui intervient dans l'expression de la résolution est le facteur de capacité du composé le plus retenu (K') (voir équation 3.2)

Par ailleurs, le temps d'analyse augmente, lui, beaucoup plus rapidement avec le facteur de capacité puisque l'on a:

$$tr = (1 + k') \frac{L}{u} \dots\dots\dots (3.4)$$

Avec :

tr : temps de rétention, K : facteur de rétention, L : longueur de la colonne, U : vitesse de la phase mobile.

Le facteur de capacité est calculé selon l'équation (3.2) ci-dessus

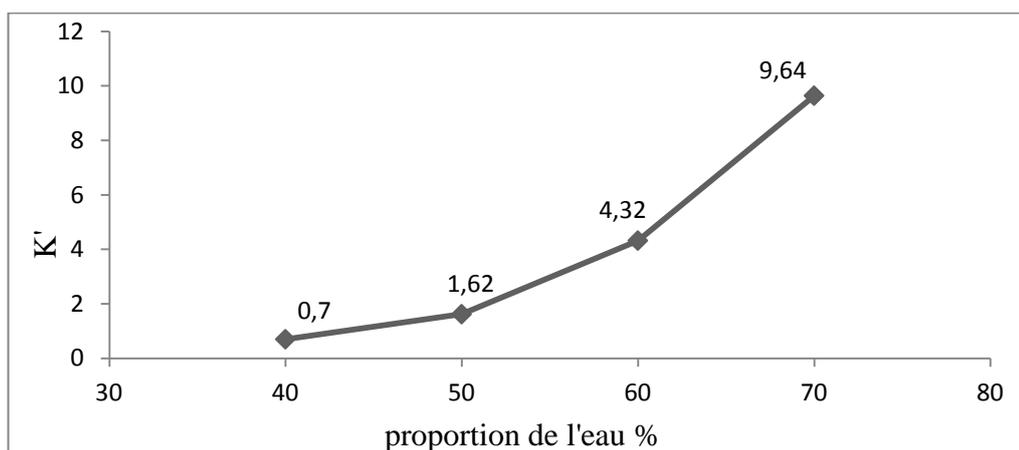


Figure III.5 : Le facteur de capacité en fonction des compositions de la phase mobile.

A partir de la figure III.5, on observe que l'augmentation de la proportion en eau de la phase mobile engendre une augmentation du facteur de capacité K' .

Selon l'étude théorique le facteur de capacité des composés non complexes comme le BPA, doivent être dans l'intervalle de 1 à 5 et ceci satisfait le choix de notre phase mobile.

2. Résolution de différentes phases mobile

La résolution est la grandeur qui caractérise l'aptitude d'un système chromatographique (colonne, solutés et solvants) à séparer deux solutés. Il est important d'obtenir la meilleure résolution dans le temps le plus court possible.

La résolution peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$R_S = \frac{1}{4} \cdot \frac{(\alpha-1)}{\alpha} \cdot \frac{K'_2}{1+K'_2} \cdot \sqrt{N}$$

.....(3.5)

Avec ; N : nombre de plateaux théoriques

La courbe de résolution obtenue par HPLC-UV pour la composition (50/50) est représentée sur la figure III.6.

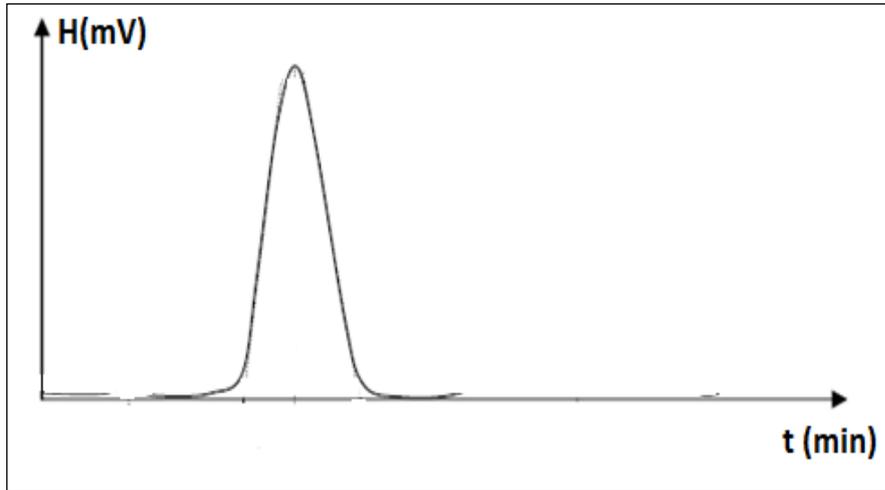


Figure III.6 : Courbe de la résolution obtenue par HPLC-UV pour la composition ACN-Eau (50/50).

D'après la figure III.7 (ci-dessous), la résolution est proportionnelle à la quantité de l'eau, ceci a causé une limite de détection plus grande et une durée d'analyse excessive (30 minutes). Notre objectif est l'obtention d'une bonne résolution en un temps d'analyse court avec une limite de détection minimum, ce qui correspond à la proportion (50/50).

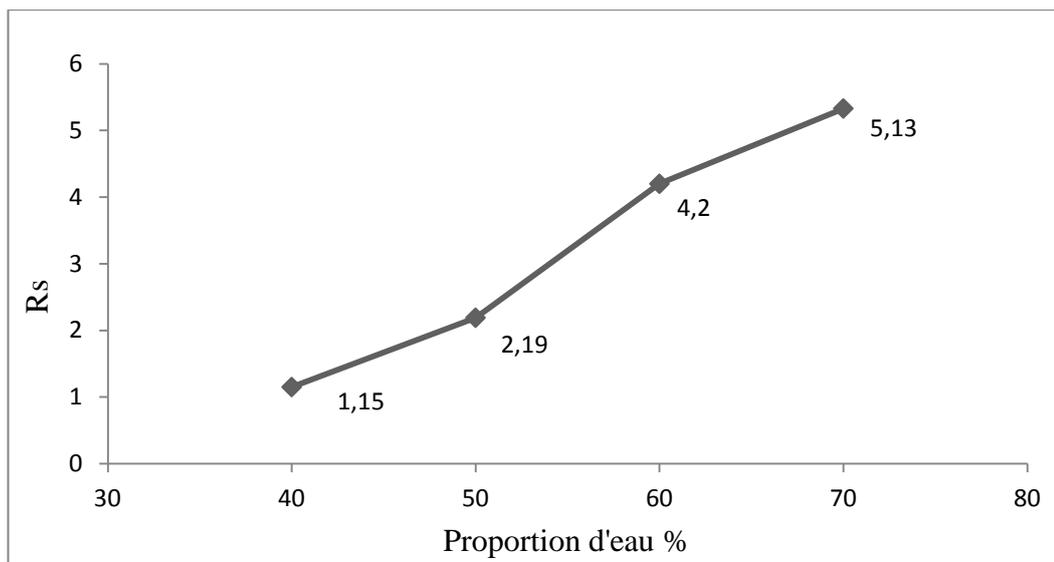


Figure III.7 : La résolution en fonction des différentes compositions de la phase mobile.

III.3.1.4 Conditions opératoires après optimisation

On conçoit que l'optimisation des conditions d'une analyse ne puisse résulter que d'un compromis entre plusieurs exigences contradictoires, faisant intervenir : la résolution, le temps d'analyse.

Nous avons procédé à des investigations expérimentales afin d'optimiser les conditions opératoire qui nous donne la meilleurs résolution possible en un temps court avec une limite de détection de BPA assez faible, le tableau III.4 résume les conditions opératoires après optimisation.

Tableau III.4 : Conditions opératoires après optimisation.

Pompe	200 lc pump
Volume d'injection	20µl
Température de la colonne	25°C (température ambiante)
Détecteur	Ultraviolet
Colonne	C18
Phase mobile (V/V)	Acétonitrile-Eau (50/50)
Débit (mode isocratique)	1 ml/min

Ces conditions opératoires sont les conditions optimisées et fixées pour réaliser la validation de la méthode.

III.3.2 Validation de la méthode d'analyse

Le but de la validation d'une méthode d'analyse est de démontrer qu'elle correspond à l'usage pour lequel elle est prévue et de s'assurer de la fiabilité et la robustesse de la technique.

L'évaluation des paramètres de répétabilité et de répliquabilité permettront d'apprécier la précision de la méthode et la limite de détection définira la quantité minimale qui peut être détectée par la méthode.

III.3.2.1 Limite de détection de BPA

Pour déterminer la plus petite concentration ou la quantité de substance détectable, on a procédé à des dilutions successives jusqu'à se qu'on ne détecte plus la molécule de BPA.

Le chromatogramme de la limite de détection de BPA obtenu dans les conditions opératoire de l'HPLC-UV motionnées dans le tableau III.4 et représenté en annexe 1 (annexe 1.1), est donné pour une concentration de $5 \mu\text{g l}^{-1}$.

III.3.2.2 Linéarité

La linéarité est la capacité dans un intervalle donné d'obtenir des résultats de dosage directement proportionnels à la concentration ou à la quantité d'analyte dans l'échantillon.

Dans notre étude des dilutions appropriées sont préparées à partir d'une solution mère de $5 \cdot 10^3 \mu\text{g l}^{-1}$ de manière à obtenir des concentrations de 1000, 500, 100, 50 et $10 \mu\text{g l}^{-1}$ qui seront traitées par la méthode déjà décrite ci-dessus.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : linéarité de la méthode d'analyse vérifiée par injection des solutions étalons d'analyte.

Solution	Concentration ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Surface du pic
1	1000	670372
2	500	350196
3	100	93217
4	50	45272
5	10	37964

La courbe d'étalonnage du BPA obtenue des 5 solutions standards est représentée sur la figure III.8 (ci-après).

La courbe montre clairement une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation (r^2) de 0,9993.

L'équation de la droite de linéarité qui exprime la concentration en fonction de la surface du pic est donné par :

$$C = 0,0015 S - 38,011 \dots\dots\dots(3.6)$$

Avec :

S : surface des pics.

C : concentration du BPA en $\mu\text{g l}^{-1}$.

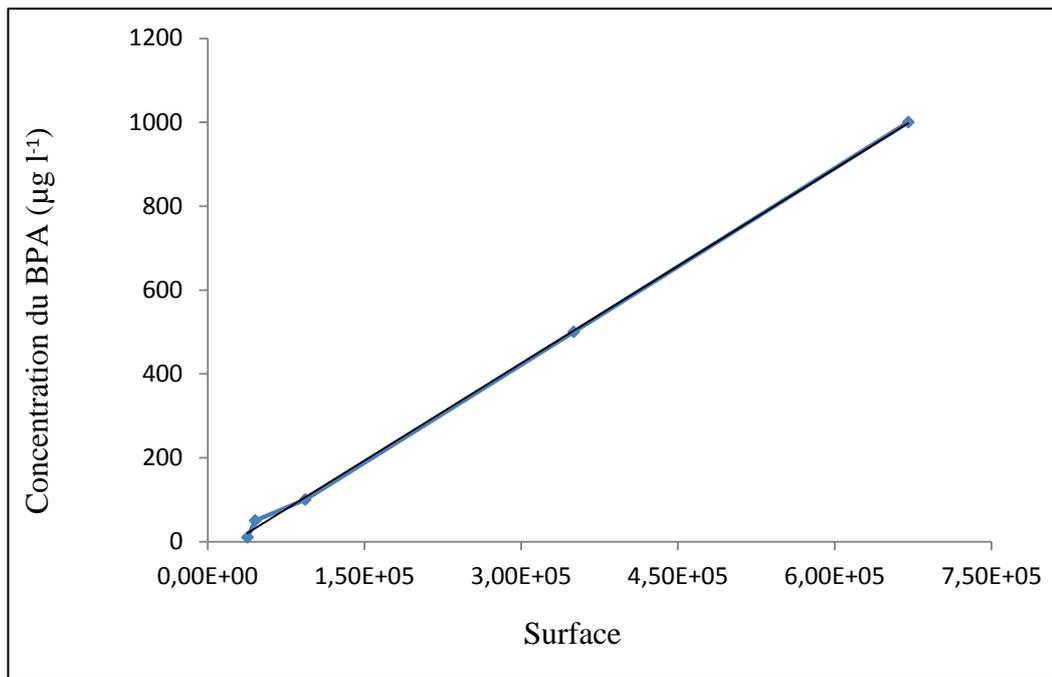


Figure III.8 : Courbe d'étalonnage du BPA.

III.3.2.3 Précision de la méthode

Pour obtenir la qualité de l'accord entre les différentes mesures dans le temps et entre les conditions chromatographiques et opératoires, on est amené à étudier la répétabilité pour la fiabilité et la reproductibilité pour la robustesse.

a. La répétabilité

La répétabilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels successifs obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil et même jour. La valeur sera déterminée à partir de l'écart-type et de l'intervalle de confiance.

Les résultats d'analyse de répétabilité d'un standard de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ sont représentés dans le tableau ci-après.

Le dosage d'une solution standard de BPA de $50 \mu\text{g l}^{-1}$ est effectué, l'injection est répétée 10 fois ($n = 10$), successivement dans le même jour de l'analyse, par le même opérateur et suivant les mêmes conditions opératoire mentionnés dans le tableau III.4. Les résultats du dosage sont réunis dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Résultats d'analyse de la répétabilité d'un standard de $50 \mu\text{g l}^{-1}$.

N° ESSAI	Concentration du BPA $\mu\text{g l}^{-1}$	Surfaces de pic
1	51,5	34883
2	48,9	26502
3	49,5	27149
4	50,2	28610
5	48,5	25417
6	48,7	24651
7	48,9	26446
8	50,1	28506
9	48,1	24233
10	51,3	34838

Si on suppose que les valeurs des concentrations représentent une loi normale $N(m, \delta^2)$ pour un risque de 5 % , le coefficient de variation, l'écart-type et l'intervalle de confiance sont calculés comme suit:

➤ Coefficient de variation

Le Coefficient de variation (Cv) est donné par la relation :

$$Cv = \sigma/x .100 \dots\dots\dots(3.7)$$

➤ Ecart type

La répétabilité (ou la reproductibilité) est estimée à partir de l'écart-type « σ » :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \dots\dots\dots(3.8)$$

Avec X_i : i^e valeur, obtenue sur une série de n mesures d'un échantillon
 \bar{X} : valeur moyenne, sur la série de n mesures
n : nombre de mesures

➤ **Intervalle de confiance**

L'intervalle de confiance est un intervalle dans lequel on a une probabilité connue de trouver la vraie valeur, donc c'est un intervalle t_1, t_2 tel que probabilité $(t_1 < \theta < t_2) = 1 - \alpha$.

t_1 et t_2 sont les limites de l'intervalle de confiance, α est le seuil de risque de l'estimation, $P = 1 - \alpha$ le seuil de confiance (Pierre Jost. Statistiques à l'usage des ingénieurs et des techniciens).

$$IC_{1-\alpha} = \left[\bar{X} - t_\alpha \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \bar{X} + t_\alpha \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right] \dots\dots\dots(3.9)$$

Avec

$\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$: La dispersion autour de la moyenne, appelée aussi erreur standard

t_α : le [quantile](#) d'ordre α de la loi de Student (voir annexe 1.2)

Où t_α est donné par :

$$\mathbb{P}(|U| \leq t_\alpha) = 1 - \alpha \Leftrightarrow \mathbb{P}(U \leq t_\alpha) = 1 - \alpha/2$$

$$\dots\dots\dots(3.10)$$

Nous cherchons le quantile d'ordre $1 - \alpha/2 = 0.975$ de la loi de student avec 9 degré de liberté (notant que ; le degré de liberté associé à la loi de Student est n-1).

On pose : $1 - \alpha/2 = 0,975$. On a donc $\alpha/2 = \gamma = 1 - 0,975 = 0,025$. Dans la table, le quantile d'ordre 0,975 de la loi de Student avec 9 degrés de liberté se trouve donc à l'intersection de la ligne $k = 9$, avec la colonne $\gamma = 0,025$ ($\alpha = 0,05$). On obtient la valeur $t_{0,05} = 2,262$.

On appliquant les données sur l'équation 3.9 on obtient :

$$IC_{1-\alpha} = \left[50 - 2,262 \frac{1,66}{\sqrt{10}}, 50 + 2,262 \frac{1,66}{\sqrt{10}} \right]$$

Donc l'intervalle de confiance sera :

$$IC_{0,95} = [50-1,18, 50+1,18]$$

Tableau III.7 : Calcul des grandeurs statistiques de la répétabilité.

N	X	σ	CV	IC	Résultat de la précision
10	50	1,66	3,36	1,18	$50 \pm 1,18$

$$\frac{\Delta C}{C} \cdot 100 = 2.36 \%$$

Les résultats obtenues de l'étude de la répétabilité nous donne une erreur de 2.36 %, cette erreur est appréciable puisque elle est inférieure à 5%.

b. La reproductibilité

La reproductibilité à un niveau donné correspond à l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus sur le même échantillon soumis à l'essai dans des laboratoires différents et dans les conditions suivantes : analyste différent, appareil différent, jour différent ou même jour (INRS, 2005).

Tableau III.8 : La reproductibilité d'une analyse d'un standard de $100 \mu\text{g l}^{-1}$.

Essai	Concentration du BPA $\mu\text{g/l}$	Surfaces
1	99,8	49915
2	101,7	53490
3	99,4	46783
4	101,1	49253
5	98,8	47301
6	102	54392
7	101,5	54620
8	100,3	50692
9	102,2	55582
10	101,2	52060

Pour le calcul des grandeurs statistique de la reproductibilité, on suit les mêmes étapes de calcul citées ci-dessus et les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Calcul des grandeurs statistiques de la reproductibilité.

N	X	σ	CV	IC	Résultat de la précision
---	---	----------	----	----	--------------------------

10	100,8	1,26	1,25	2,24	100,8 ±2,24
----	-------	------	------	------	----------------

$$\frac{\Delta C}{C} \cdot 100 = 2.22 \%$$

L'erreur de l'étude de la reproductibilité est de 2.22 %. C'est un résultat acceptable.

L'étude de la validation de cette méthode à travers les intervalles de confiance montre que l'utilisation de ces conditions opératoire est fiable et reproductible.

III.4 Quantification du bisphénol A dans les liquides de contact

La mise en contact des échantillons de polycarbonates avec les solutions de traitement est effectuée à trois températures différentes :

1. Une température ambiante de 20°C,
2. Une température d'utilisation des biberons de 50°C ;
3. Une température d'ébullition de l'eau qui est la température de stérilisation des biberons de 100°C.

Le pH du milieu varie entre 1.8 et 12.1 et un temps de contact de 25 et 50 heures.

Les conditions de la mise en contact des pièces de biberon en polycarbonate (PC) avec les solutions de traitement sont représentées dans le tableau III.2.

III.4.1 Méthodologie expérimentale de la migration du bisphénol A

A travers cette partie d'analyse, nous avons souhaité développer une méthodologie expérimentale rigoureuse et pertinente pour non seulement quantifier la migration du bisphénol A dans les liquides de contact, mais aussi de caractériser le phénomène de migration de ce dernier à partir des biberons en polycarbonate.

Le protocole d'analyse par HPLC-UV des échantillons c'est fait en deux étapes :

1. Analyse des solutions pour chaque échantillon suivant les conditions de traitement, l'analyse a été répétée trois fois.
2. Après l'analyse, toutes les pièces de PC sont rincées par de l'eau distillée, puis chaque pièce est placée dans les mêmes conditions de température, de pH et de temps de contact et ensuite immergées dans un bain marie pendant 1 heure de temps. Les solutions des pièces de PC après rinçage sont analysées par HPLC-UV pour une deuxième fois. L'analyse des liquides de l'étape 2 est refaite trois.

Le but de l'étape 1 est la dégradation du PC et l'extraction de bisphénol A provenant de la dégradation et du monomère résiduel, tandis que l'étape 2 est seulement une étape d'extraction des produits de dégradation (et de vérifier si le PC après vieillissement continue à libérer le BPA pour un temps de traitement court).

III.4.2 Résultats de la migration de bisphénol A

Les résultats d'analyse des liquides obtenus sont représentés dans le tableau III.10.

Le bisphénol A (BPA) était détectable dans tous les échantillons sauf les échantillons traités à la température ambiante (20 °C).

Tableau III.10 : Migration du BPA à partir des pièces de biberons en PC dans les liquides de contact obtenue par HPLC-UV.

s	Echantillon	Concentration moyenne de BPA ($\mu\text{g l}^{-1}$)	
		(1)	(2)
	PC01	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC02	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC03	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC04	39 \pm 1,6	12 \pm 0,4
	PC05	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC06	121 \pm 1,8	27 \pm 0,3
	PC07	137 \pm 2,1	28 \pm 0,3
	PC08	78 \pm 1,1	18 \pm 0,2
	PC09	311 \pm 2,3	33 \pm 0,3
	PC10	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC11	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC12	00 ^{a)}	00 ^{a)}
	PC13	55 \pm 0,9	19 \pm 0,1
	PC14	14 \pm 0,8	06 \pm 0,1
	PC15	199 \pm 1,7	35 \pm 0,2
	PC16	322 \pm 2,6	41 \pm 0,3
	PC17	106 \pm 2,2	22 \pm 0,1

PC18	541 ± 3,1	57 ± 0,2
-------------	-----------	----------

a) : Limite de Détection.

Les résultats du tableau III.10 montrent que les concentrations de BPA varient entre 0 $\mu\text{g l}^{-1}$ et 541 $\mu\text{g l}^{-1}$ et les valeurs plus élevées correspondent aux températures, durée du traitement et pH les plus grands.

Même dans l'étape (2) de l'analyse, la migration de BPA est proportionnelle avec la température, la durée de traitement et le pH; la quantité du BPA est de 0 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 20 °C et 57 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 100 °C dans une solution basique.

La figure III.9, montre la concentration de bisphénol A des différents échantillons de PC traités pendant 25 et 50 heures à différentes températures et pH.

Il est clairement montré que cette concentration augmente avec la température pour les trois cas de pH dans les deux analyses (1) et (2). La migration est égale à zéro ou non détectable à 20 °C, moyenne à 50 °C, et importante à 100 °C. Cette migration tend à être élevée dans les solutions basique et peu en solution acide.

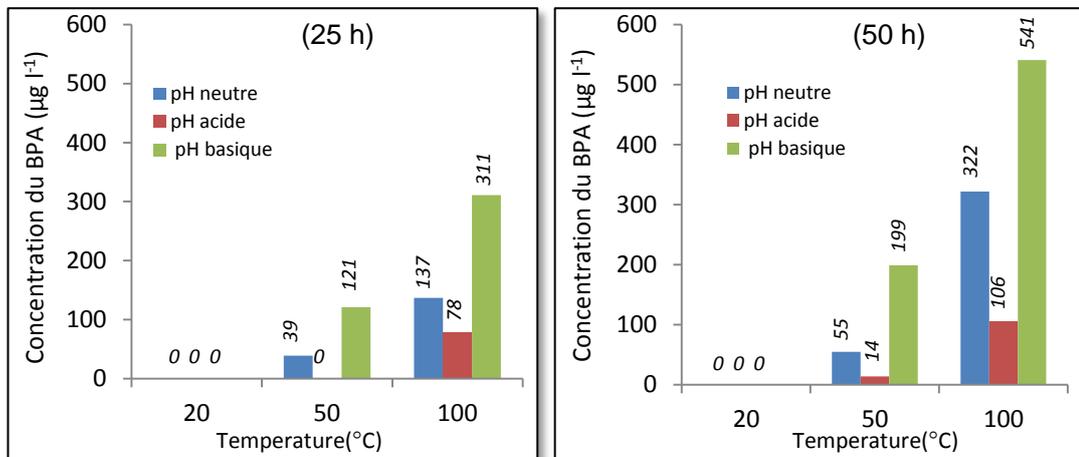


Figure III.9 : Concentrations de BPA après différents traitements suivant le protocole (1)

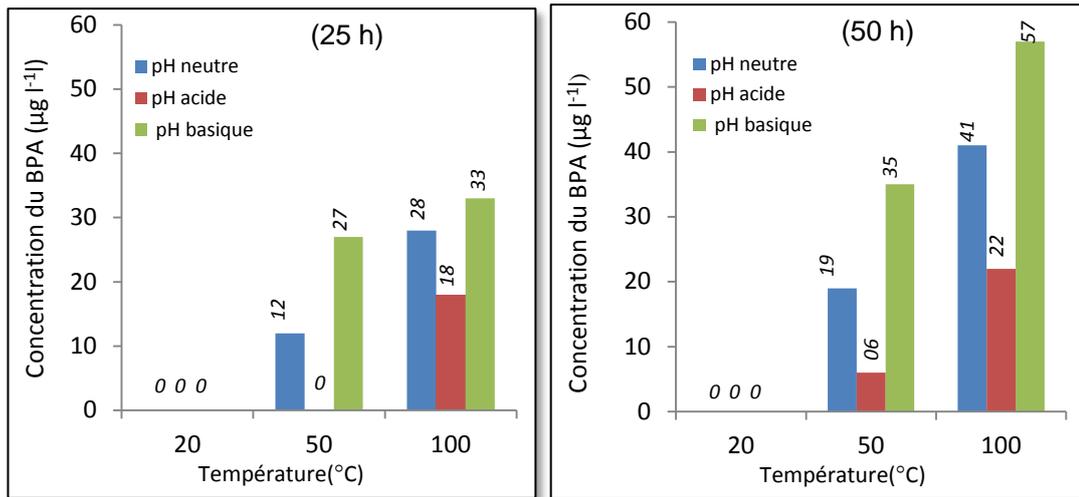


Figure III.10 : Concentrations de BPA après différents traitements suivant le protocole (2)

L'effet du pH est également signalé; il est clair à partir des trois différentes valeurs de pH que la migration augmente avec le pH (figure III.9). La concentration de BPA détectées après 25 h de traitement est de 78, 137 et 311 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans la solution acide, neutre et basique, respectivement. Ainsi, en ce qui concerne les valeurs de pH, on conclut que plus les valeurs de pH sont élevées, plus le BPA sera libéré facilement.

En outre, il est à noter que ce changement dans la migration du BPA à haute température varie en fonction du pH. Le niveau de BPA atteint la valeur la plus élevée à pH alcalin, 541 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 100 $^{\circ}\text{C}$ après 50 h de traitement, et le degré le plus bas est marqué dans le milieu acide : 106 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 100 $^{\circ}\text{C}$ pour la même durée de traitement.

L'hydrolyse du polycarbonate est accélérée en pH alcalin et retardé par le pH acide (**Krishnan et al, 1993**). Il a aussi été rapporté que l'hydrolyse du PC se produit également avec le chauffage répété des aliments aqueux (**Gachter et Muller, 1990**).

En ce qui concerne les résultats obtenus à partir des échantillons de PC traités selon le protocole 2 (analyse 2) les mêmes évolutions sont observées, avec des concentrations plus faibles (Figure III.10).

L'influence de la durée du traitement sur la dégradation du PC est également démontrée dans les deux étapes d'analyse (1) et (2). Le niveau des concentrations de BPA augmente avec la durée du traitement (figures III.9 et III.10). Après 25 heures de traitement la concentration du BPA est 39 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 50 $^{\circ}\text{C}$ et 137 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 100 $^{\circ}\text{C}$ dans des solutions neutres. Ce niveau atteint 55 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 50 $^{\circ}\text{C}$ et 322 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 100 $^{\circ}\text{C}$ après 50 h de traitement. La même évolution est observée pour les échantillons traités dans des solutions

acides et basiques. Donc la concentration du BPA augmente avec la durée de traitement quelque soit la température.

D'après ces résultats on observe que le niveau de la migration du BPA augmente rapidement à des températures élevées (températures supérieures à 80 °C), ce résultat peut être interprété par la rupture des liaisons de carbonate qui sont soumises à une attaque hydrolytique lorsque les températures augmentent. C'est plus apparent dans le cas du PC usé que dans le cas du PC non-usé. Par conséquent, l'eau chaude favorise l'hydrolyse de la liaison carbonate du PC ainsi que l'augmentation de l'espacement d-spacing de ce dernier. L'espacement entre les chaînes (d-spacing) du biberon en PC calculé par (DRX) augmente avec l'utilisation répétée de cette matière (l'usure) (Nam et al, 2010).

Nous rappelons que le but de l'étape (1) de l'analyse est la dégradation du matériau et l'extraction du BPA qui provient de la dégradation et du monomère résiduel, tandis que l'étape (2) est seulement une étape d'extraction de produits de dégradation, parce que tout monomère résiduel a été extrait lors de l'étape (1). D'après les résultats obtenus les quantités de BPA détectées sont encore très élevées: 28 ug l⁻¹ dans la solution neutre, 18 ug l⁻¹ pour la solution acide, et 33 ug l⁻¹ dans la solution basique à 100 °C. Les résultats obtenus de l'étape (2) ont montré que le PC a continué à se dégrader parce que le BPA a continué à être libéré, cette dégradation est essentiellement due au vieillissement et à la fatigue causée lors de l'étape (1).

Le fait que le BPA a continué à être libéré à différents traitements et après des extractions plus ou moins longues, il peut être conclu que le BPA résulte essentiellement du phénomène de dégradation.

III.5 Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étape (1) et l'étape (2) de l'analyse, montrent que la concentration du BPA dans le liquide de traitement augmente si la température, le pH et la durée du traitement augmentent.

Les protocoles de préparation et d'analyse (1) et (2) permettent de conclure que le BPA quantifié en solution peut être le résultat de deux phénomènes. Tout d'abord, le transport de monomère non polymérisé qui est piégé dans la matrice de polycarbonate. Puis la dégradation de PC qui peut être expliqué par l'usure et le vieillissement du

matériau; cette fatigue est influencée par certains facteurs comme, dans ce cas, la température, le pH et l'usure.

Donc, la quantité de monomère libre (BPA) dans le polymère (PC) ne joue cependant pas un rôle fondamental dans la migration du BPA. Cela vient du fait que le mécanisme principal responsable de la migration du BPA du polymère au liquide en contact est l'hydrolyse et/ou la dégradation, et pas seulement la quantité de BPA libre (BPA résiduel).

Chapitre IV

Etude et caractérisation du contenant

Chapitre IV

Etude et caractérisation du contenant

IV.1 Introduction

La migration du monomère peut provoquer la dégradation (vieillissement) physique du polymère qui se traduit par une altération lente et irréversible de ses propriétés.

L'objectif de ce chapitre consiste à étudier le phénomène de dégradation du polycarbonate et de comprendre la cinétique de migration du BPA à partir de ce polymère. Les techniques de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et d'analyse thermogravimétrique (TGA) ont été utilisées pour étudier la dégradation du polycarbonate.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

Dans la Première partie, il s'agit de l'analyse et l'étude de la distribution du poids moléculaire des différentes pièces de polycarbonate avant et après traitement par chromatographie d'exclusion stérique.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la dégradation des différents échantillons du polymère par analyse thermogravimétrique, et déterminer les cinétiques de dégradation.

La modélisation de la cinétique de la décomposition est cruciale pour une prévision précise du comportement de matériaux sous différentes conditions de travail. Une prévision précise exige la connaissance du triplet cinétique : l'énergie d'activation (E_a), le facteur pré-exponentiel (A) et le modèle cinétique $f(\alpha)$.

Dans ce chapitre, le modèle cinétique qui décrit la cinétique de migration du bisphénol A est étudiée en fonction de la température, et suivant la loi d'Arrhénius, à partir de laquelle on construit le cheminement mathématique.

L'énergie d'activation « E_a » des différents échantillons de polycarbonate (usé et non usé) a été calculée à partir de la méthode isoconversionnelle de Friedman.

IV.2 Détermination des masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique

Une chaîne polymère est caractérisée par son degré de polymérisation, qui est le nombre de motifs monomères la constituant, et par sa masse molaire, qui est le produit de la masse molaire d'un motif par le nombre de motifs. Le polymère est alors caractérisé par sa distribution de masses molaires et par ses masses molaires en nombre et en masse, ces paramètres peuvent être déterminés par SEC ou CPG.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est notamment utilisée pour faire l'étude de polymère.

Elle consiste à fractionner les espèces macromoléculaires selon leur volume hydrodynamique et donc de leur masse molaire. Les espèces dissoutes éluées par ordre décroissant des masses moléculaires. Le choix du système gel/solvant dépend principalement de la solubilité de l'échantillon :

Polymères hydrosolubles analysés avec eau comme phase mobile et gels en PHEMA, PS sulfoné, copolymère méthacrylique ou hydroxylé (**LAMURE A, 2013**).

Le matériau étudié dans ce travail est le polycarbonate de bisphénol A. Sur la chaîne principale se trouvent deux groupes phényle reliés par un atome de carbone. Il fait partie de la famille des thermoplastiques amorphes car sa viscosité importante l'empêche de cristalliser. C'est donc un polymère à longues chaînes macromoléculaires non réticulées obtenu par phosphogénéation du bisphénol A. Sa masse molaire comprise entre 21500 et 30000 g/mol (**Etienne S et al, 2002**).

L'étude de la distribution de la masse molaire de polycarbonate avant et après traitement (vieillessement) fait l'objectif de cette partie du travail.

IV.2.1 Expérimental

IV.2.1.1 Matériaux et équipements

➤ Matériaux

Après analyse des liquides de traitement, les pièces de biberon des différents échantillons de polycarbonate mentionnées dans le tableau III.1, sont analysées par SEC.

➤ Equipements

Les analyses ont été réalisées avec un système Viscotek TDMax de Malvern Instruments qui se compose d'un module solvant intégré, d'un module d'injection (GPCmax) et un Détecteur Tetra à barrette de (TDA) 7°- 90 °, un angle de diffusion de la lumière (LS) avec détecteur (RALS / LALS), un viscosimètre différentiel 4-capillaire, un détecteur différentiel d'indice de réfraction (IR) et un réseau de diodes du détecteur UV. Le THF a été utilisé comme phase mobile à un débit de 1 ml min⁻¹ flux.

IV.2.1.2 Analyse des échantillons par SEC

Les échantillons ont été dissous dans THF jusqu'à dissolution totale. Tous les polymères ont été injectés à une concentration de 3 mg ml⁻¹ après filtration à travers une membrane 0,45 µm. Le volume d'injection était 100 µl. La séparation a été effectuée sur trois colonnes Polymer Laboratories [3 × PLgel 5 µm Mixed C (300 x 7,5 mm)] et une colonne de garde (PL gel de 5 µm). Les colonnes et détecteurs ont été maintenus à 40 °C. Le logiciel OmniSEC 4.6 a été utilisé pour l'acquisition et l'analyse de données. La masse molaire et les indices de dispersité Mw/Mn ont été calculés avec une courbe d'étalonnage étroite à base de polystyrène (PS), en utilisant le détecteur réfractométrique.

Tous les échantillons de PC traités ont énumérés dans le tableau III.1.

IV.2.2 Résultats et discussion

IV.2.2.1 Distribution des masses moléculaires

Les poids moléculaires obtenus à partir de l'analyse des chromatogrammes des pièces de biberon en polycarbonate neuf et vieilles dans des solutions d'eau distillée à différents pH, températures et temps de trempage sont rapportées dans le tableau IV.1 ci-après.

Il est montré que le poids moléculaire le plus élevé mesurée dans tous les échantillons de PC était de 14 819 g mol⁻¹ pour l'échantillon traité dans un milieu acide à 100 ° C pendant 25 h (PC08) , alors que la valeur minimale était 10 541 g mol⁻¹ pour la pièce de PC traitée dans un pH basique à 100 ° C pendant 50 h (PC18).

Tableau IV.1 : Masse moléculaire moyenne en nombre M_n , en poids M_w et l'indice de polymolécularité I_p (M_w/M_n) pour les dix-neuf échantillons de PC étudiés.

Echan tillons	M_n (g mol⁻¹)	M_w (g mol⁻¹) 1)	<math>M_w/ M_n</math>
PC00	12 099 ± 107	28 916 ± 207	2,39
PC01	14 699 ± 105	35 277 ± 231	2,40
PC02	14 442 ± 98	35 094 ± 286	2,43
PC03	14 603 ± 80	35 047 ± 199	2,40
PC04	12 781 ± 111	31 569 ± 301	2,47
PC05	14 667 ± 113	35 787 ± 331	2,44
PC06	11 406 ± 101	28 058 ± 308	2,46
PC07	12 156 ± 97	29 903 ± 297	2,46
PC08	14 819 ± 88	35 565 ± 343	2,40
PC09	11 322 ± 74	28,305 ± 189	2,50
PC10	14 743 ± 89	36 562 ± 332	2,48
PC11	14 683 ± 91	35 532 ± 345	2,42
PC12	13 408 ± 109	33 520 ± 264	2,50
PC13	12 002 ± 71	29 404 ± 306	2,45
PC14	13 945 ± 96	34 025 ± 357	2,44
PC15	11 299 ± 83	28 021 ± 246	2,48

PC16	11 978 ± 107	29 945 ± 209	2,50
PC17	14 447 ± 121	35 395 ± 311	2,45
PC18	10 541 ± 99	26 563 ± 251	2,52

Il est clair que la masse moléculaire de tous les échantillons de PC diminue lorsque la température augmente. Par exemple, le poids moléculaire des échantillons traités dans un pH neutre pendant 25 h sont 14 699, 12 781 et 12 156 g mol⁻¹ à 20, 50, et 100 ° C respectivement.

L'influence du pH a également été étudiée. Le poids moléculaire des échantillons de PC atteint les valeurs les plus élevée pour les échantillons de PC traités en solution acide pendant 50h : 14 683, 13 945 et 14 447 g mol⁻¹ à 20, 50, et 100 ° C respectivement. Par contre les valeurs les plus basses correspondent aux échantillons traités en solution alcaline avec 13 408, 11 299, et 10 541 g mol⁻¹ à 20, 50, et 100 ° C respectivement pour la même durée de traitement (50 h).

L'effet du temps d'usage ou la durée du traitement a été aussi démontrée (figure IV.1). Le poids moléculaire de tous les échantillons de PC diminuer avec l'augmentation de la durée de traitement, à savoir, la masse moléculaire pour les échantillons traités dans un pH neutre à 20 ° C pendant 25 h et 50h était 14 699 et 14 743 g mol⁻¹, respectivement.

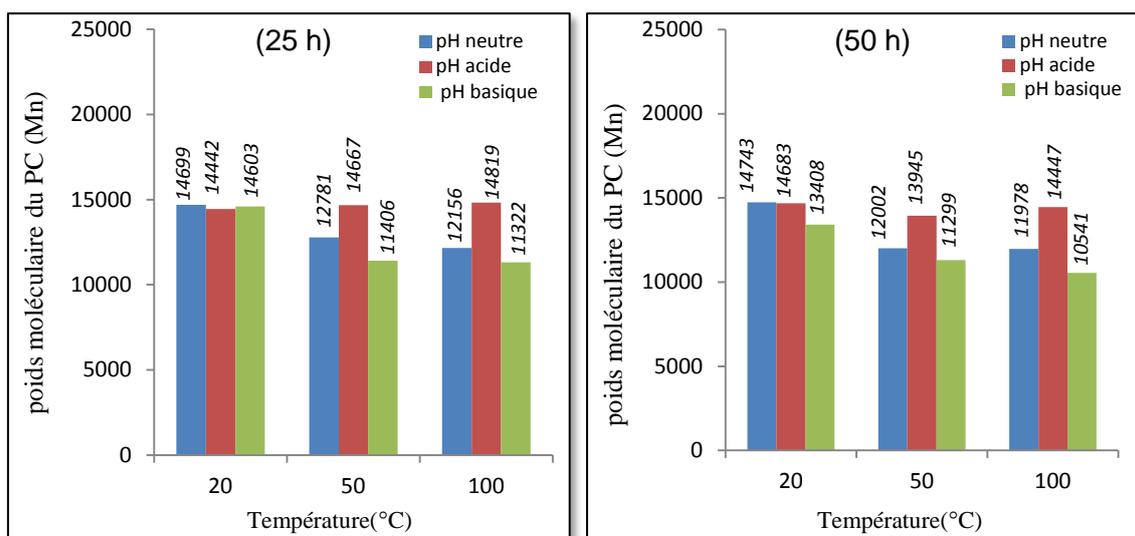


Figure IV.1 : Masses molaires en fonction des conditions de traitement du PC.

La tendance pour les valeurs moyennes des poids est essentiellement comme on pouvait s'y attendre, avec une diminution de M_n avec l'augmentation de la durée, de la température et de pH.

La présence des monomères et oligomères dans le polymère diminue le poids moléculaire moyen, donc les traitements comme le lavage / opérations d'extraction peuvent être considéré comme un processus de dégradation. Il est noté que juste après les premiers traitements, les masses molaires des PC diminuent significativement même si les conditions sont douces.

Le travail en cours a démontré que la température, le pH et l'usure diminue les masses moléculaires de polymère (PC) et augmente la libération du BPA. La quantité de BPA migré a augmenté rapidement à des températures et pH élevé. Ceci a été causé par l'hydrolyse de la liaison carbonate. Le BPA détectée dans les solutions ne résulte pas seulement du mécanisme de diffusion de monomère non polymérisé, mais le contaminant est également fourni par le processus de dégradation de PC provenant du contact entre le matériau et les solutions.

IV.2.2.2 Fractions des poids cumulatives

La répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour trois échantillons de polycarbonate : l'échantillon non traitée (PC00) de masse moléculaire $M_n=12\ 099$, l'échantillon traité dans un milieu alcalin (PC18) de masse moléculaire $M_n=10\ 541$ et l'échantillon traité dans un milieu neutre (PC01) de masse moléculaire $M_n=14\ 699$, est présentée sur la figure IV.2.

Les fractions massiques cumulatives calculées à partir des chromatogrammes des différents échantillons de polycarbonate sont indiquées dans le tableau IV.2 ci-après.

Les fractions massiques cumulatives des échantillons de PC indiquées dans le tableau IV.2, montrent la formation de petites chaînes ayant des masses molaires de moins de 5000 g mol^{-1} . Cette formation des petites chaînes est plus apparente dans les échantillons PC09 et PC18 que dans l'échantillon PC00 (un écart de 2 %) et le PC01 (un écart de 4 %), cet écart augmente si l'on considère le seuil de $10\ 000\text{ g mol}^{-1}$ (5 % par rapport à PC00, et 10 % par rapport à PC01).

Il est également observé que 25% des chaînes de PC01 ont un poids moléculaire supérieur à $50\,000\text{ g mol}^{-1}$ tandis que PC18 et PC00 ont seulement 10,5 % et 16,5 % respectivement.

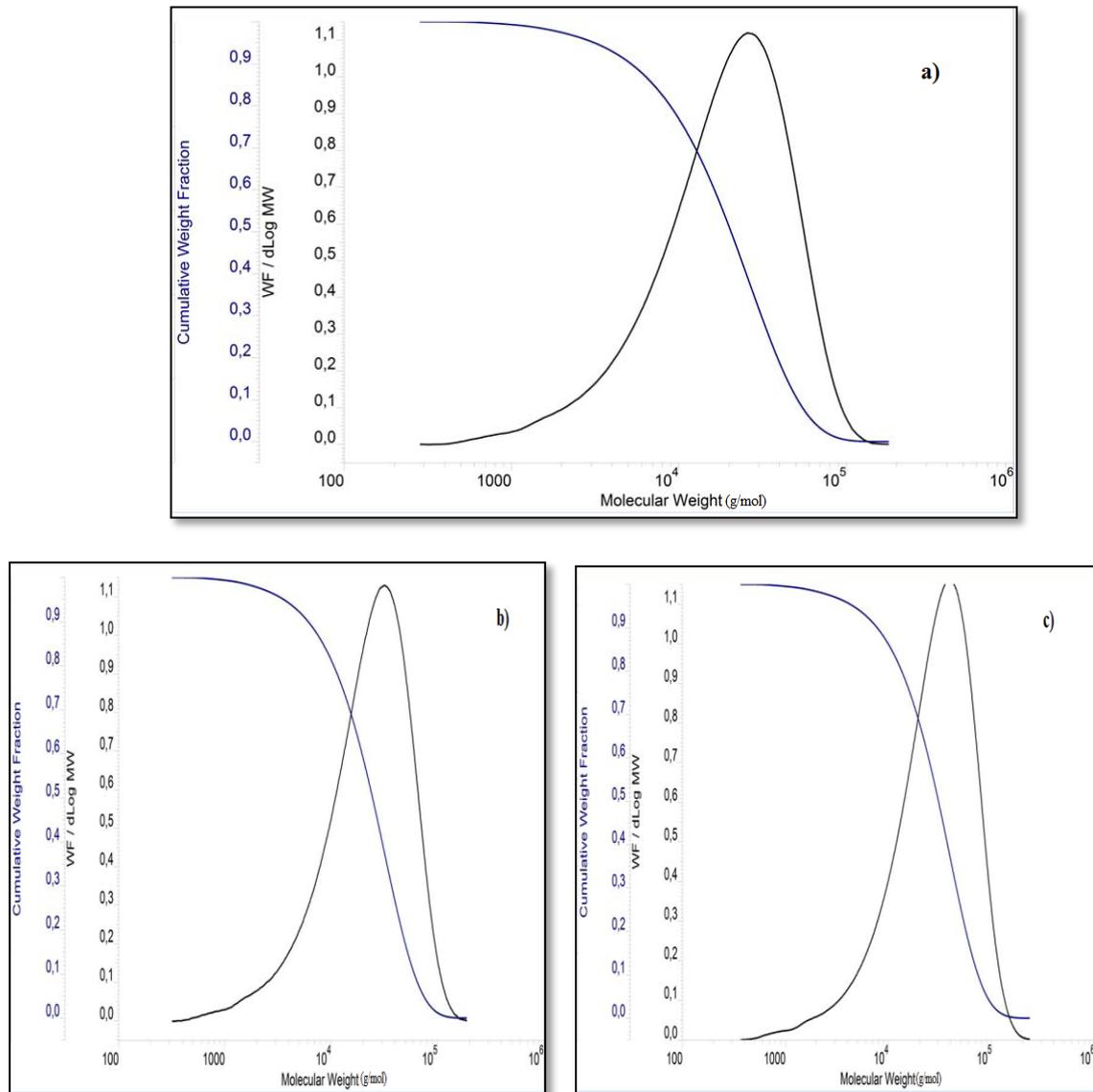


Figure IV.2 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour trois échantillons de PC : a) PC00 (Mn= 12 099), b) PC18 (Mn= 10 541) et c) PC01 (Mn= 14 699).

Les figures qui représentent la distribution des poids moléculaires et des fractions de poids cumulé pour les différents échantillons de polycarbonate sont présentées dans l'annexe 2.

Tableau IV.2 : Fraction de poids cumulé à différents poids moléculaires pour les différents échantillons de PC.

Echantillons	Fraction de poids cumulé (%)								
	Pour des poids moléculaire (g mol ⁻¹) inférieur à								
	5000	10 ⁴	2.10 ⁴	4.10 ⁴	5.10 ⁴	6.10 ⁴	8.10 ⁴	9.10 ⁴	10 ⁵
0 PC0	89	91	24	46	4,58	09	79	89	99,5
1 PC0	64	61	32,5	36	4,55	78	89	99	97
2 PC0	65	61	33	36	4,57	88	99	99	97
3 PC0	65	61	43	36	77	68	39	69	98
4 PC0	89	91	41	47	88	88	99	99	99
5 PC0	64	61	43	36	78	88	99	99	98
6 PC0	90	92	43,5	47	86	89	99	99	99,5
7 PC0	89	91	42	47	88	99	99	99	99,5
8 PC0	6,5	64	61	32	56	78	88	99	98
9 PC0	01	12	24	47	68	88	99	99	99,5
0 PC1	64	61	32	36	78	88	99	99	97
1 PC1	65	61	32,5	36	77	88	99	99	97
2 PC1	77	71	37	36	80	88	99	99	99
3 PC1	89	91	41	47	88	99	99	99	99,5
4 PC1	65	61	35	36	78	88	99	99	99
5 PC1	92	92	47	47	88	88	99	99	99,5
6 PC1	89	91	42	47	88	99	99	99	99,5
7 PC1	76	71	36	36	78	88	99	99	99
8 PC1	01	14	29	47	79,5	89	99	99	99,5

Ces résultats montrent clairement que le traitement appliqué sur le polycarbonate dans des solutions alcalines à haute température a fait diminuer les poids moléculaires moyens en brisant les chaînes (essentiellement les extrémités de chaînes).

IV.3 Analyse Thermogravimétrique du polycarbonate

L'objectif général de cette partie du travail consiste à modéliser le phénomène de migration du bisphénol A pour permettre de prédire la cinétique de migration à partir du polymère.

IV.3.1 Expérimental

IV.3.1.1 Matériaux et équipements

Matériaux

Afin d'étudier l'effet du traitement sur la cinétique de migration du bisphénol A, les pièces de biberon en polycarbonate mentionnées dans le tableau III.1 sont analysées par TGA.

Equipements

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps. Elle est utilisée pour étudier la stabilité thermique des échantillons au cours du vieillissement.

Dans ce travail, nous avons utilisé un analyseur thermogravimétrique TGA METTLER, de l'unité de recherche Chimie, Catalyse, Procédés et Polymérisation (C2P2) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Tableau IV.3 : Propriétés de l'analyseur thermogravimétrique TGA.

Spécifications de l'appareille	TGA/DSC 1 - Analyseur thermogravimétrique
Fabriquant	METTLER TOLEDO
Plage de température	de la température ambiante à 1600 °C
Refroidissement	de 1100 à 60 °C en 8,8 mn
Vitesse de chauffe	variable peut atteindre les 1000 °C en 2 mn
Précision de la balance	1 µg

IV.3.1.2 Analyse des échantillons par TGA

Les échantillons de masse variant entre 6 à 10 mg sont placés dans des creusés et soumis à l'analyse, sous différents vitesses de chauffe 1, 2 et 5 °C min⁻¹, de la température ambiante 25 °C jusqu'à 600 °C sous azote pour éviter toutes réaction chimique hors dégradation.

Selon les échantillons on observe sur les thermogrammes de l'TGA, la cinétique de dégradation du PC et la perte de masse en fonction de la température.

IV.3.2 Résultats et discussions

IV.3.2.1 Perte de masse et taux de dégradation

En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus par TGA, le calcul du degré de conversion (α) se fait en calculant la variation de masse à chaque instant t, donc le degré de conversion (α) est donné par l'expression :

$$\alpha = \frac{W_i - W_t}{W_i}$$

Avec : w_i la masse initiale, w_t la masse à l'instant t.

L'évolution des courbes de la conversion non isotherme obtenue expérimentalement (α -T) pour une pièce de biberon en PC non utilisé (comme exemple) sous vitesse de chauffage linéaire (1, 2 et 5 °C/min) sont présentées sur la figure IV.3.

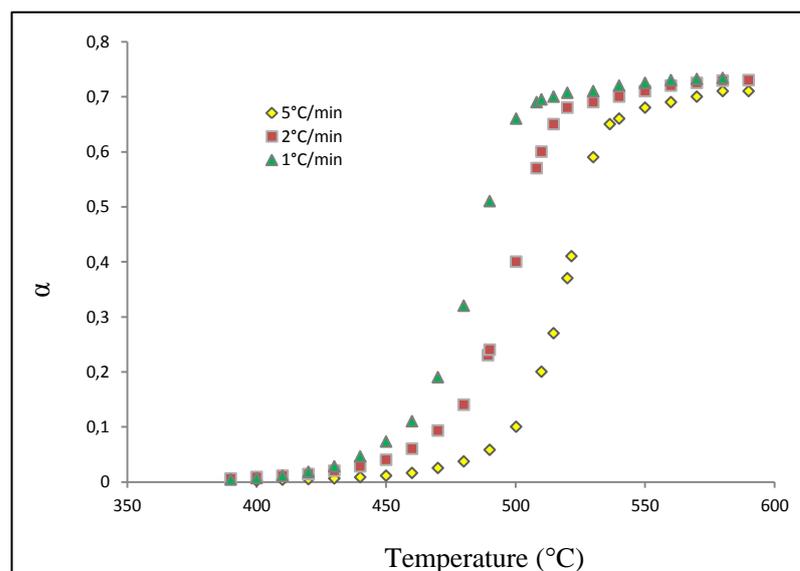


Figure IV.3 : Courbes expérimentales de la dégradation thermique d'une pièce de biberon en polycarbonate non utilisé (PC00) sous différents taux de chauffe 1, 2 et 5 °C/min.

D'après l'allure de la figure IV.3, on peut conclure que la décomposition de l'échantillon (PC00) aura lieu en une seule étape.

Les échantillons de polycarbonate (PC01) et (PC12) ont la même forme de conversion (voir annexe 3).

En réalisant différentes mesures à des vitesses de chauffage différentes (1, 2 et 5 °C/min), on obtient différentes vitesses de perte de masse de l'échantillon analysé et plusieurs valeurs de la température pour une perte de masse donnée.

IV.3.2.2 Interprétation des courbes TGA

Dégradation avant 430 °C

L'échantillon de PC non traités ne montre aucune évolution dans cet intervalle de température. Cela est tout à fait normal car le polycarbonate est très stable avant la température de fusion qui est de l'ordre de 240 °C, sachant que la température de dégradation du polycarbonate est près de 400 °C.

Dégradation entre 430 °C et 500 °C

D'après les thermogrammes de la figure IV.3, une perte de masse plus importante est observée dans cet intervalle. Cette perte de masse correspond à la décomposition rapide du polymère. Au cours du traitement thermique, (la montée en température) une diminution de la masse est observée pour les 19 échantillons de polycarbonate. La dégradation est plus rapide et importante en diminuant le taux de chauffe (β).

Dégradation après 500 °C

Après les 500 °C, les échantillons subissent une dégradation lente pour y devenir presque constante pour l'ensemble des PC (Figure IV.3).

IV.4 Modélisation de la cinétique de dégradation

La modélisation numérique du transfert de masse entre les emballages thermoplastiques et les produits emballés a fait l'objet de plusieurs travaux (**Helmroth E et al, 2002. Sanches S A et al, 2007. Crus J-M et al, 2008**). Les chercheurs ont donné beaucoup d'importance à la modélisation du transfert de masse entre l'emballage thermoplastique et le produit emballé pour préserver la qualité du système

emballage/produit et pour construire des modèles numériques qui peuvent prédire ces phénomènes.

Dans cette partie, nous allons calculer l'énergie d'activation (E_a) des différents échantillons de polycarbonate, en utilisant une méthode différentielle dite de « Friedman ». Nous allons aussi proposer un modèle cinétique de la migration de bisphénol A à partir du des polycarbonates qui permettra de comprendre ce phénomène. La résolution et l'identification des paramètres du modèle cinétique $f(\alpha)$ a été réalisée à l'aide du logiciel « Matlab », et la détermination des paramètres de la dégradation « le triplet cinétique » est effectuée.

IV.4.1 Détermination du triplet cinétique

La combinaison de l'énergie d'activation (E_a), du facteur pré exponentiel (ou facteur de fréquence) A et du modèle cinétique $f(\alpha)$ est nommée **la triplète cinétique**.

Ces paramètres peuvent être utilisés pour obtenir des informations cinétiques en écrivant les équations de la manière suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \dots \dots \dots (4.1)$$

Chaque terme de la triplète a sa signification physique et sa contribution dans le phénomène thermique. De nombreuses méthodologies existent dans la littérature, visant à les déterminer soit séparément ou ensemble (**Sanchez et al, 2009 et 2010. Budrugaec P. 2011**).

Les méthodes de résolution de l'équation (4.1) ci-dessus, peut être classifie selon deux types d'approches en (**Vyazovkin S et al, 1995**):

➤ **Les méthodes classiques, dites "Model Fitting" :**

Elles consistent à chercher un modèle approprié de la fonction $f(\alpha)$ parmi ceux existants (tableau IV.4). Toutefois, dans certaines réactions, ces méthodes ont prouvé leurs limites en raison du choix non univoque de la forme mathématique de la fonction $f(\alpha)$, qui fait intervenir plusieurs autres paramètres physiques.

➤ **Les méthodes isoconversionnelles, dites "Model Free" :**

Ce sont des méthodes mathématiques qui font appel aux formes intégrales et différentielles pour la résolution de l'Eq.4.1. Elles ne prennent pas en considération de modèles cinétiques préétablis mais suivent une méthodologie bien définie visant la

détermination de l'énergie d'activation en premier lieu suivit de l'ordre de la réaction et du facteur pré-exponentiel. En mode dynamique, ces méthodes nécessitent la réalisation des expériences de l'analyse thermique avec au moins trois différentes vitesses de chauffe.

Tableau IV.4 : Les fonctions cinétiques $f(\alpha)$ pour les modèles cinétiques les plus employés d'après **Sánchez-Jiménez P E et al, 2010**.

Mécanisme	Symbole	$f(\alpha)$
Réaction commandée de frontière de phase (secteur d'adjudication)	R2	$(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$
Réaction commandée de frontière de phase (volume d'adjudication)	R3	$(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
instantanée des noyaux. (Equation d'Avrami-Erofeevn = 1)	F1	$(1 - \alpha)$
Nucléation et croissance aléatoires de noyaux par la nucléation différente et modèles de croissance de noyau. (Equation d'Avrami-Erofeev)	An	$n(1 - \alpha)[- \ln (1 - \alpha)]^{1-\frac{1}{n}}$
Diffusion bidimensionnelle	D2	$(1 - \alpha) \ln (1 - \alpha) + \alpha$
Diffusion tridimensionnelle (Équation de Jander)	D3	$\frac{3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{2[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]}$
Diffusion tridimensionnelle (Équation de Ginstling-Brounshtein)	D4	$(1 - \frac{2\alpha}{3}) - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
Scission aléatoire	L2	$2(\alpha^{\frac{1}{2}} - \alpha)$
Scission aléatoire	L3- L8	Aucune solution

IV.4.1.1 Modèle cinétique

Le modèle cinétique $f(\alpha)$ explique la dépendance de taux de réaction on α . $f(\alpha)$ est une expression algébrique qui est habituellement associée à un modèle physique qui décrit la cinétique des réactions de l'état de solide.

Dans notre étude, l'équation générale proposée est la formule présentée dans les travaux récents, où la fonction $f(\alpha)$ s'écrit suivant l'expression générale :

$$f(\alpha) = c (1 - \alpha)^n \alpha^m$$

Cette équation est une forme modifiée de l'équation empirique de **Sestak-Berggren, 1971**.

Il a été montré, qu'on peut adapter à chaque fonction énumérée dans le tableau IV.4 en ajustant simplement les paramètres C, n et m au moyen de la fonction de maximum a incorporé dans un programme en Matlab que nous avons mis au point. Par conséquent,

cette expression couvre les modèles physiques les plus communs dans des conditions idéales.

1. Développement mathématique

La détermination des paramètres cinétiques, et principalement du modèle cinétique de la dégradation thermique s'appuie sur différents modèles. Tenant compte de la nature complexe de la dégradation des polymères, les réactions sont généralement caractérisées par un taux de conversion.

Le degré de conversion (α) peut être calculé à partir de l'expression :

$$\alpha = \frac{w_i - w_t}{w_i} \dots\dots\dots(4.2)$$

Avec : α le taux de dégradation, w_i la masse initiale, w_t la masse à l'instant t.

La vitesse d'une réaction de dégradation aléatoire peut être décrite par l'équation générale suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \dots\dots\dots(4.3)$$

Dont ; k la constante de vitesse, α la conversion (degré de dégradation), $f(\alpha)$ le modèle cinétique.

Les phénomènes de transfert suivent un processus d'activation de type Arrhénius (**Chiang IJ et al, 2002**), l'équation d'Arrhenius qui décrit la réaction entre la constance de vitesse k et la température de la réaction est donnée par la relation :

$$K(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \dots\dots\dots(4.4)$$

Avec ; A le facteur pré exponentiel, E_a l'énergie d'activation, T la température absolue, R la constante de gaz parfait.

En substituant k de l'équation d'Arrhenius (Eq.4.4) dans l'équation de la vitesse de réaction (Eq.4.3) on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \dots\dots\dots(4.5)$$

L'équation (4.5) est l'expression générale qui décrit la relation entre la vitesse de réaction et la température.

Dans le cas où les données expérimentales ont été enregistrées à une vitesse de chauffe constante $\beta = dT/dt$, l'équation (4.5) peut être écrite comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \dots\dots\dots(4.6)$$

L'équation (4.5) qui donne l'expression générale qui décrit la relation entre la vitesse de réaction et la température peut être décrite sous la forme suivante :

$$\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (4.7)$$

Le modèle cinétique $f(\alpha)$ choisi de Sestak-Berggren est définie par :

$$f(\alpha) = c(1 - \alpha)^n \alpha^m \dots \dots \dots (4.8)$$

L'Eq.4.7 et 4.8 donnent ;

$$\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n \alpha^m} = cA \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \dots \dots \dots (4.9)$$

La forme logarithmique de l'Eq.4.9 peut être écrite comme suit :

$$\ln \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{(1-\alpha)^n \alpha^m} = \ln cA - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \dots \dots \dots (4.10)$$

L'équation 4.10 est une droite, d'où α , t et T sont les données de cette équation, par contre les deux paramètres n et m sont des inconnus.

Ce modèle ne prend pas en compte non plus les propriétés morphologiques du polymère considéré. Il est conçu pour évaluer la migration à partir du polymère.

2. Application et résultats

Nous avons utilisé la combinaison des valeurs expérimentales avec le modèle cinétique proposé par Sestak-Berggren (SB) dans la littérature.

Pour identifier les paramètres n et m du modèle défini par l'équation (4.10) pour les différents échantillons de PC, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de la dégradation du PC obtenus par gravimétrie.

➤ Détermination des paramètres n et m

Plusieurs modèles mathématiques n'ont pas de solution analytique exacte et on se trouve dans l'obligation de chercher des solutions alternatives, et c'est le cas pour notre équation (4.10).

L'algorithme se base sur la recherche et l'optimisation des valeurs de n et m pour donner un coefficient de corrélation (r) le plus proche de 1 de l'équation (4.10).

Les étapes suivies de la résolution de l'équation (4.10) sont comme suit :

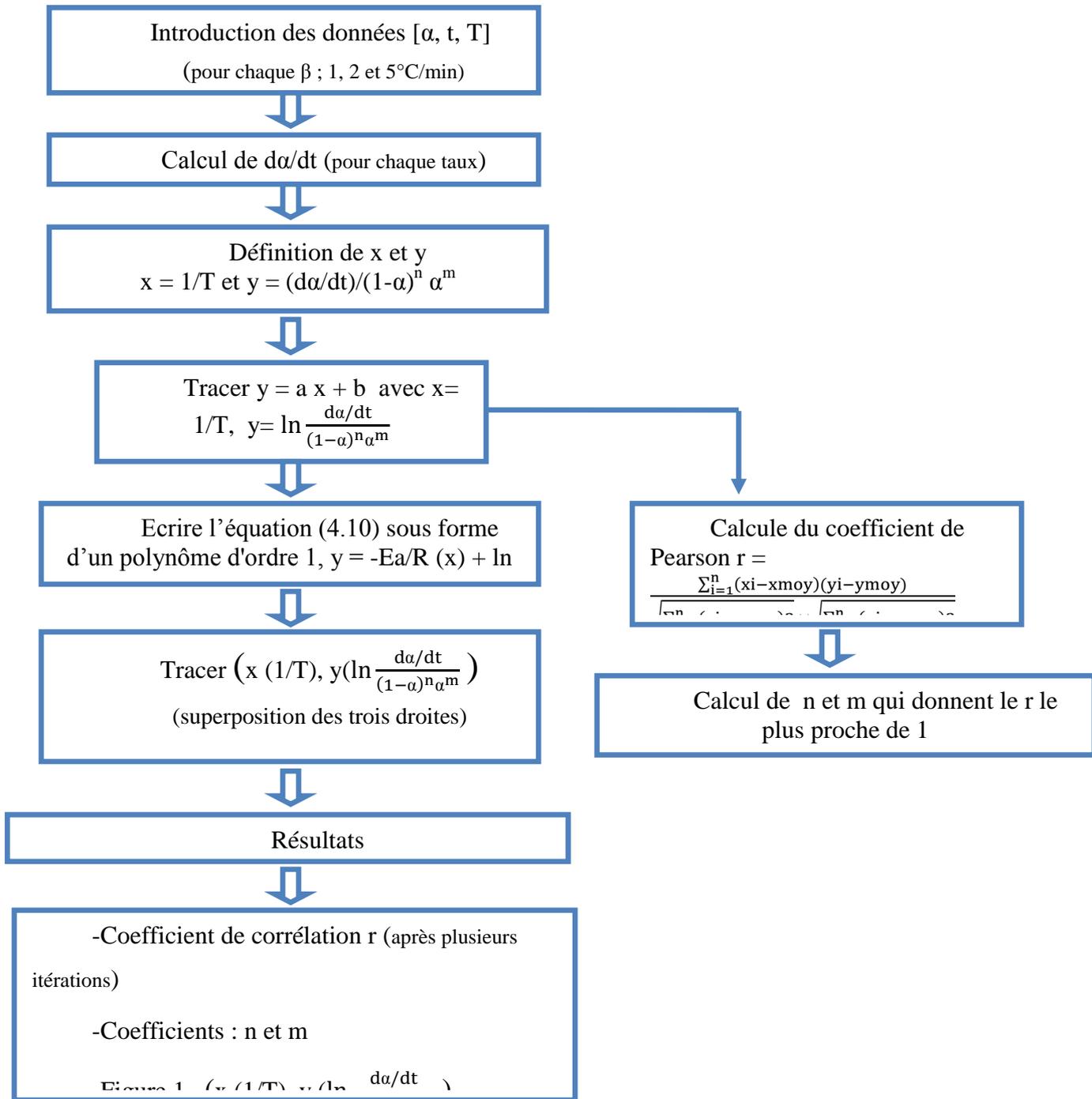


Figure IV.4 : Etapes de la résolution de l'équation (4.10) pour le calcul des paramètres cinétique : n, m.

La droite obtenue après résolution de l'équation 4.10 sous Matlab pour une pièce de polycarbonate non traité (comme exemple) est représenté sur la figure IV.5 ci- après.

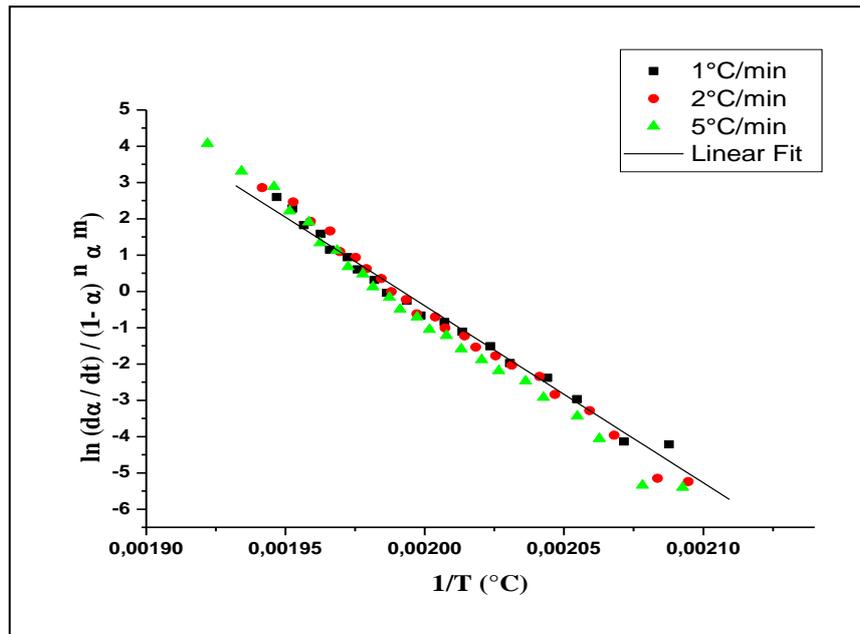


Figure IV.5 : Courbe de la résolution de l'équation (4.10) sous Matlab pour une pièce de PC non usé (PC00), donne : $n= 0,99$ et $m= 4,31$.

Avec une régression linéaire des points expérimentaux (figure IV.5), nous obtenons une droite dont la pente représente l'énergie d'activation et l'ordonnée à l'origine représente le logarithme népérien du facteur pré-exponentiel.

D'après la figure IV.5, on observe que les points expérimentaux donne droite avec les paramètres cinétique : $n = 0.99$ et $m = 4.31$, et avec un coefficient de corrélation de 0.9926.

Donc, le modèle qui décrit la cinétique de migration du BPA à partir d'une pièce de biberon non usé en polycarbonate (PC00), est donné par : $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{0.99} \alpha^{4.31}$.

Les paramètres (n et m) du modèle cinétique pour deux pièces de PC traitées dans un milieu neutre et un milieu basique à température ambiante (PC01 et PC12 respectivement) obtenus après résolution de l'équation (4.10); on utilisant les données expérimentales de l'TGA obtenus pour les trois taux de chauffe; sont comme suit : $n = 1.98$ et $m = 3.37$ pour l'échantillon (PC01), et pour l'échantillon (PC12) les paramètres du modèle sont : $n = -0.74$ et $m = 1.38$ (voir annexe 3).

D'après le résultat obtenu, les échantillons de polycarbonate traités et non traité ne pas les mêmes paramètres cinétique (n et m), ce résultat nous à permet de conclure que les échantillons de polycarbonate ne suivent pas la même cinétique de dégradation. Donc, l'effet du traitement sur la cinétique de migration du bisphénol A est démontré.

IV.4.1.2 Détermination des énergies d'activation

Les méthodes isoconversionnelles suivent le principe qui stipule qu'à conversion constante, la vitesse de réaction est une fonction qui ne dépend que de la température. Cette définition met en évidence le caractère multi-étapes des processus de décomposition, avec des valeurs d'énergies E_a variables avec le degré de conversion α . Ces méthodes permettent aussi de confirmer que le fait d'utiliser des équations dont la base est un processus à une seule étape n'est pas appropriée, comme c'est le cas des méthodes de fittage "Model Fitting".

Les méthodes d'analyse isoconversionnelles peuvent être classées en deux groupes : d'un côté la méthode différentielle dite de FRIEDMAN et de l'autre les méthodes intégrales (Sbirrazzuoli N et al., 1997 et 2009).

A. Méthode différentielle (Méthode de FRIEDMAN)

Cette méthode utilise directement l'équation différentielle du modèle cinétique apparent de l'équation :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \dots \dots \dots (4.11)$$

En prenant le logarithme de l'équation différentielle ci-dessus et son réarrangement, on aura l'équation connue sous le nom de « méthode de Friedman » :

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,\beta} = \ln(A f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT_{\alpha,\beta}} \dots \dots \dots (4.12)$$

β étant la vitesse de chauffe.

Les valeurs des énergies E_a sont obtenues graphiquement par le traçage de la fonction

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,\beta} \text{ Vs } \left(\frac{1}{T} \right)_{\alpha,\beta} \dots \dots \dots (4.13)$$

La valeur de l'énergie d'activation apparente peut alors être déterminée pour chaque degré de conversion en calculant la pente de la droite obtenue en traçant le logarithme de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température, $\ln (d\alpha/dt) \text{ Vs } (1/T)$ pour différents taux de chauffe β (Friedman HL., 1964).

La méthode de FRIEDMAN a le double avantage d'être simple à utiliser et de ne nécessiter aucune approximation.

B. Méthodes intégrales

Les méthodes intégrales sont divisées en deux types : méthodes intégrales linéaires et méthodes intégrales non linéaires, on peut citer également :

- **Méthode de OZAWA-FLYNN-WALL**

D'après la relation d'Ozawa, l'énergie d'activation (Ea) peut être calculé à partir de la pente de la droite $\log \beta$ Vs $1/T$ (**Ozawa T., 1965**).

$$\log \beta = \log \frac{A Ea}{g(\alpha) R} - 2,315 - 0,457 \frac{Ea}{RT} \dots\dots\dots(4.14)$$

- **Méthode de KISSINGER-AKAHIRA-SUNOSE (KAS)**

Cette méthode constitue une extension de la méthode de KISSINGER (**H.E. Kissinger., 1957**), très répandue, qui permet de calculer l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température T_m du maximum du pic exothermique en balayage de température, en fonction de la vitesse β , grâce à la relation suivante :

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{Ea} \right) - \frac{E}{RT_m} \dots\dots\dots(4.15)$$

- **Méthode de VYAZOVKIN**

Contrairement aux autres auteurs, **Vyazovkin S et al., 1996** proposent une méthode de calcul non linéaire de l'énergie d'activation, l'objectif étant de limiter les erreurs dues à l'approximation de P(x).

La relation entre le taux de chauffe et la température est donné par l'équation :

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{A Ea}{R g(\alpha)} \right) - \frac{Ea}{R} T$$

Avec $g(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT}$

1. Détermination de l'énergie d'activation

Dans le cadre de cette étude la méthode isoconversionnelle est la méthode choisie pour déterminer la valeur de l'énergie d'activation Ea.

Les méthodes isoconversionnelles (model-free) sont utilisées pour déterminer l'énergie d'activation en fonction de la vitesse de réaction, sans hypothèse sur le précédent modèle cinétique monté par la réaction.

La méthode isoconversionnelle de Friedman est une méthode différentielle largement utilisée qui contrairement aux méthodes classiques, fournit des valeurs précises des énergies d'activation, même si l'activation était fonction de la vitesse de réaction (**Criado JM., 2008**).

Le principe de cette méthode est de représenter le logarithme de la vitesse de réaction $\ln \frac{d\alpha}{dt}$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$, et c'est pour des valeurs constantes de la conversion α et pour différents taux de chauffe (β). Le résultat obtenu est une droite de pente correspondante à l'énergie d'activation E_a .

L'expression générale qui décrit la relation entre la vitesse de réaction et la température (Eq.4.5) peut être décrite sous la forme :

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln (A f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (4.16)$$

Pour une valeur constante de α , $f(\alpha)$ doit être aussi constante et l'Eq.4.16 peut être décrite :

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln (\text{const}) - \frac{E_a}{RT} \dots \dots \dots (4.17)$$

D'après Friedman, pour une valeur constante de la conversion (α); l'énergie d'activation peut être déterminée à partir de la pente de la droite de l'Eq.4.17.

2. Application et résultats

Pour calculer l'énergie d'activation « E_a » des différents échantillons de PC, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de la dégradation du PC obtenus par gravimétrie (TGA).

La réalisation de plusieurs expériences à différentes vitesses de montée en température, comme dans notre cas (1, 2 et 5 °C/min) permet donc théoriquement, pour chaque taux d'avancement donné de la réaction de dégradation, de calculer une énergie d'activation en traçant le logarithme de la vitesse de dégradation en fonction de l'inverse de la température par la méthode de Friedman.

Les résultats expérimentaux de la dégradation des différentes pièces de polycarbonate obtenus par gravimétrie (TGA) à différents taux de chauffe, nous a permis de tracer le logarithme de la vitesse de réaction $\ln d\alpha/dt$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$.

Les résultats graphiques pour une pièce de PC non utilisé (comme exemple) sont illustrés dans la Figure IV.6.

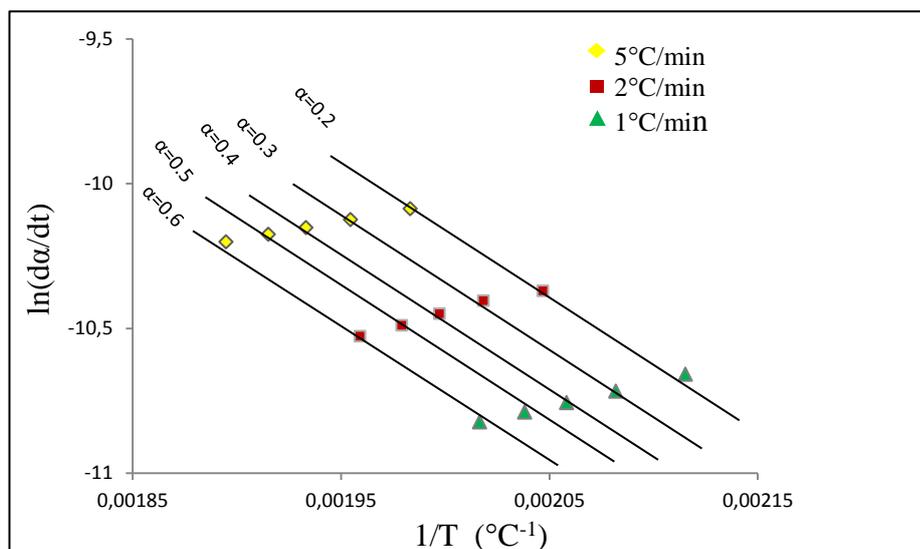


Figure IV.6 : Application de la méthode de Friedman pour certaines valeurs de α sélectionnées des courbes expérimentales présentées dans la Figure IV.3.

Les valeurs de l'énergie d'activation calculée à partir de la pente de la droite de l'équation 4.17, pour différentes valeurs de la conversion (α) sont indiquées dans le tableau IV.5 avec leurs coefficients de corrélation correspondants.

La moyenne des énergies d'activation de la pièce de polycarbonate non traité (PC00) calculée à partir des résultats du tableau IV.5 est de : $E_a = 172,46 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Tableau IV.5 : valeurs de l'énergie d'activation pour différentes valeurs de la conversion avec leurs coefficients de corrélation, obtenue par la méthode de Friedman pour l'échantillon étudié dans la figure IV.3 (PC00).

α	$E_a \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	r^2
0,1	174,58	0,991
0,2	173,67	0,992
0,3	174,34	0,995
0,4	172,36	0,991
0,5	171,28	0,993
0,6	170,70	0,997
0,7	171,21	0,992
0,8	172,95	0,990
0,9	171,39	0,989

Les figures qui représente le tracer de Friedman pour la pièce PC01 et la pièce PC12 avec les tableaux qui indique les valeurs des énergies d'activation calculées à partir de la

penne de la droite de l'équation 4.17, pour différentes valeurs de (α) sont présentés dans l'annexe 3.

L'énergie d'activation « E_a » est le seuil pour lequel la dégradation commence, plus la dégradation est facile et précoce plus ce seuil est bas. E_a devient plus importante si le polymère est plus stable et sa dégradation difficile. Ce paramètre est couramment utilisé pour évaluer la stabilité thermique des matériaux polymères.

A partir des valeurs de l'énergie d'activation (E_a) des différents échantillons de polycarbonate présentés dans la figure IV.7, nous pouvons observer que les valeurs des énergies d'activation E_a changent en fonction de la température, le pH et le temps de contact.

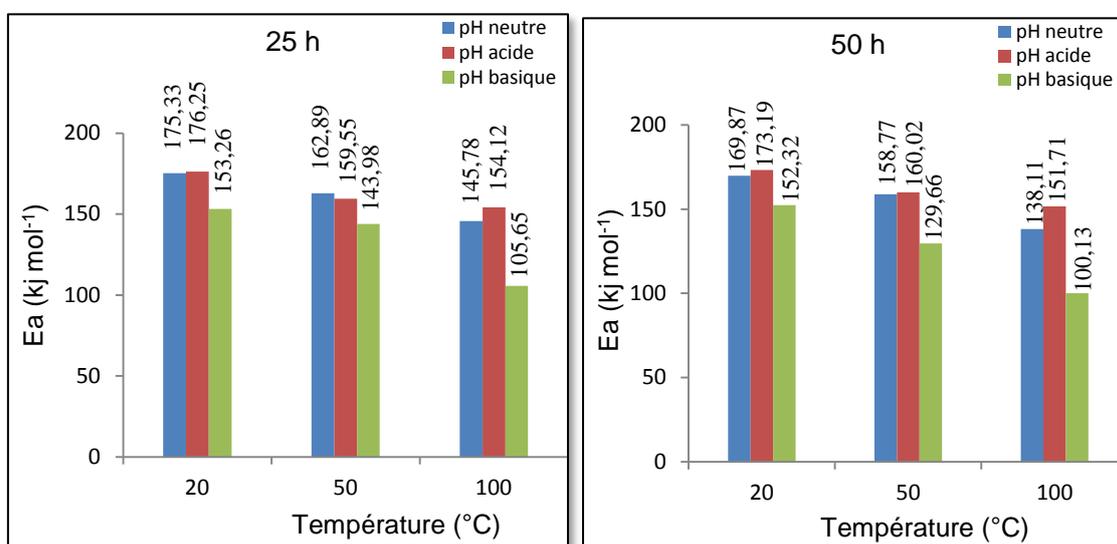


Figure IV.7 : Les énergies d'activation pour les échantillons de PC après différents traitements.

Le résultat nous permet de conclure que les liaisons entre les chaînes de polymère sont plus faibles (vieillessement et la fatigue de polymère) nécessite peu d'énergie pour les briser. Les liaisons carbonate sont soumis à l'attaque hydrolytique à des températures élevées.

Les valeurs de l' E_a les plus faibles sont également été obtenues pour les échantillons traités dans des solutions alcalines (pH élevé).

Donc, nous avons conclu que dans le cas du pH, le taux de dégradation du polymère en pH alcalin est rapide et nécessite peu d'énergie. Bien que les pH élevé doivent accélérer la dégradation des polycarbonates et augmenter la libération du bisphénol A (**Krishnan et al, 1993**).

Les résultats obtenus : (i) les différentes valeurs des paramètres cinétique (n et m), (ii) les valeurs des énergies d'activation pour les différents échantillons de polycarbonate traité et non traité démontrent bien l'effet de la température, du pH et du temps de contact sur la cinétique de migration du bisphénol A.

4.5 Conclusion

Les changements dans les poids moléculaires des PC sous l'effet du traitement ont été démontrés par SEC. Il a aussi été démontré que l'effet de la température, le pH et l'usure diminue les masses moléculaires de polymère (PC), cette diminution devient importante on augmentant la température, le pH et le temps de contact.

L'objectif de l'étude thermique par TGA est de calculer les paramètres cinétiques de la migration du bisphénol A à partir des biberons en polycarbonate avant et après traitement.

La modélisation de la dégradation et l'obtention des valeurs des paramètres cinétiques (n et m) calculées pour les différents échantillons de polycarbonate qui ont subi différents traitements montrent que les polycarbonates ne suivent pas la même cinétique de dégradation.

La détermination de l'énergie d'activation des échantillons de PC, on utilisant la méthode différentielle de Friedman montre des valeurs de E_a qui changent en fonction de la température, du pH et du temps de contact, ces valeurs deviennent faibles en augmentant la température, le pH et le temps de contact, et signifie que le taux de dégradation du polymère en pH alcalin et température élevé est rapide et nécessite peu d'énergie.

On faisant une corrélation entre les résultats obtenus par TGA et SEC, on montre que le processus de migration de bisphénol A est comme suit : tout d'abord, le transport de monomère non polymérisé qui est piégé dans la matrice de polycarbonate. Puis la dégradation de PC qui peut être expliqué par l'usure et le vieillissement du matériau; cette fatigue est influencée par certains facteurs comme, dans notre cas, la température, le pH et l'usure.

Conclusion générale

Les résultats obtenus lors de l'étape (1) et l'étape (2) de l'analyse, montrent que la concentration du BPA dans le liquide de traitement augmente si la température, le pH et la durée du traitement augmentent. La comparaison entre ces résultats indique que la quantité de monomère libre (BPA) dans le polymère (PC) ne joue cependant pas un rôle fondamental dans la migration du BPA. Cela vient du fait que le mécanisme principal responsable de la migration du BPA du polymère au liquide en contact est l'hydrolyse et/ou la dégradation, et pas seulement la quantité de BPA libre (BPA résiduel).

Les changements dans les poids moléculaires des PC sous l'effet du traitement ont été démontrés par SEC. Il a aussi été démontré que l'effet de la température, le pH et l'usure diminue les masses moléculaires de polymère (PC), cette diminution devient importante on augmentant la température, le pH et le temps de contact.

Les résultats des fractions massiques cumulatives des échantillons de PC, montrent que le traitement appliqué sur le polycarbonate dans des solutions alcalines à haute température a fait diminuer les poids moléculaires moyens en brisant les chaînes (essentiellement les extrémités de chaînes).

La cinétique de dégradation du polycarbonate est étudiée suivant la loi d'Arrhénius, à partir de laquelle on suit cheminement mathématique qui nous a fourni le model suivant :

$$\ln \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{(1-\alpha)^n \alpha^m} = \ln cA - \frac{Ea}{R} \frac{1}{T}$$

L'équation donnée est une droite, d'où α , t et T sont les données de cette équation, par contre les deux paramètres n et m sont des inconnus. La résolution de cette équation différentielle en utilisant la corrélation de linéarisation de PEARSON, les paramètres n et m pour les échantillons de PC à été calculée.

D'après les résultats, les échantillons de polycarbonate traités et non traité non pas les mêmes paramètres cinétique (n et m). Ce résultat nous à permet de conclure que les échantillons de polycarbonate ne suivent pas la même cinétique de dégradation.

La détermination de l'énergie d'activation des échantillons de PC, on utilisant la méthode différentielle de Friedman montre des valeurs de Ea qui changent en fonction de

la température, du pH et du temps de contact, ces valeurs deviennent faibles en augmentant la température, le pH et le temps de contact, et signifie que le taux de dégradation du polymère en pH alcalin et température élevé est rapide et nécessite peu d'énergie.

On faisant une corrélation entre les résultats obtenus par TGA et SEC, on montre que le processus de migration de bisphénol A est comme suit : tout d'abord, le transport de monomère non polymérisé qui est piégé dans la matrice de polycarbonate. Puis la dégradation de PC qui peut être expliqué par l'usure et le vieillissement du matériau; cette fatigue est influencée par certains facteurs comme, dans notre cas, la température, le pH et l'usure.

Références bibliographiques

- Alin J, M Hakkarainen. 2012. Migration from polycarbonate packaging to food simulants during microwave heating. *Polymer Degradation and Stability*. 97:1387-1395.
- ANSES. 2013. Evaluation des risques sanitaires du bisphénol A. Dossier de presse. Maisons-Alfort.
- Aungst J. 2014. Updated safety assessment of Bisphenol A (BPA) for use in food contact applications. Department of health & human services. Public Health Service Food and Drug Administration
- Bach C, Dauchy X, Severin I, Munoz J F, Etienne S, Chagnon MC. 2013. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*. 139, 672–680.
- Ballesteros-Gomez A, Rubio S, Perez-Bendito D. 2009. Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. *Journal of Chromatography A*, 1216, 449-469.
- Batch C, Dauchy X, Severin I, Munoz JF, Etienne S, Chagnon MC. 2013. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water Chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*.139, 672–680.
- Biedermann-Brem S, Grob K, Fjeldal P. 2008. Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: mechanisms of formation and investigation of worst case scenarios. *European Food Research Technology* 227:1053–1060.
- Bierdermann-Brem S, et Grob K. 2009. Release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles: Water hardness as the most relevant factor. *European Food Research and Technology*, 228(5), 679–684.
- Biles J E, McNeal T P, and Begley T H. 1997. Determination of Bisphenol A Migrating from Epoxy Can Coatings to Infant Formula Liquid Concentrates. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 45, 4697-4700.
- Biles J E, McNeal T P, Begley T H, and Hollifield H C. 1997. Determination of Bisphenol-A in Reusable Polycarbonate Food-Contact Plastics and Migration to Food-Simulating Liquids. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 45, 3541-3544.
- Biles J E, White K D, McNeal T P and Begley T H. 1999. Determination of the diglycidyl ether of bisphenol A and its derivatives in canned foods. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 47 (5) 1965-9.

- Bisphénol A fiche technique. 2010. Le gouvernement du Grand-duché De Luxembourg. Direction de la santé. Service de sécurité alimentaire.
- Bisphénol A ou diphénylolpropane (DPP). 1998. Techniques de l'ingénieur: 4, j6165.
- Bizet C, Desobry S and Hardy J. 1995. Study of water migration kinetics from a simulated high moisture food into packaging material by means of NIR réflexion spectroscopy. *Package. Technol. Sei.* 8, 279-289.
- Bok N J, Charles A. Wilkie. 2004. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability.* 86. 419-430.
- Bok N J, Charles A. Wilkie. 2005. The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air. *Thermochimica Acta.* 426. 73–84.
- Bonnard N, Brondeau M T, Falcy M, Jargot D, Schneider O. 2010. Fiche toxicologique. Bisphénol A. Institut National de Recherche et de Sécurité « inrs ».
- Brede C, P Fjeldal, I Skjevraak, H Herikstad. 2003. Increased migration levels of bisphenol A from polycarbonate baby bottles after dishwashing, boiling and brushing. *Food Additives and Contaminants.* 20, 684–689.
- Budrugaec P. 2011. An iterative model-free method to determine the activation energy of heterogeneous processes under arbitrary temperature programs. *Thermochimica Acta* 523, 84-89.
- Bursztyka J. 2008. Métabolisme du BISPHEENOL A, de la VINCHLOZOLINE et de la GENISTEINE dans les systèmes biologiques utilisés pour étudier les perturbateurs endocriniens, conséquences en termes de toxicité. Thèse de doctorat, université de TOULOUSE.
- Cao X-L and Corriveau J. 2008. Migration of Bisphenol A from Polycarbonate Baby and Water Bottles into Water under Severe Conditions. *Journal of Agricultural Food Chemistry.* 56, 6378–6386.
- CAP sciences. 2006. Dossier Enseignant. Voyage en industrie. Différents types de matières plastiques.
- Carneado S, E Hernández-Nataren , J F López-Sánchez , A Sahuquillo. 2015. Migration of antimony from polyethylene terephthalate used in mineral water bottles. *Food Chemistry.* 166, 544–550.
- Carwile JL, Luu HT, Bassett LS, Driscoll DA, Yuan C. 2009. Polycarbonate bottle use and urinary bisphenol A concentrations. *Environ Health Perspect,* 117, 1368-1372.

- Chaoxu L, Qingshan K, Qingrong F, Yanzhi X. 2005. Crystallization behavior of polycarbonate/poly(ethylene oxide) blends studied by DSC. *Materials Letters*. 59, 773-778.
- Chiang I J, Chau C C, Lee S. 2002. The Mass Transport of Ethyl Acetate in Syndiotactic Polystyrene. *Polymer Engineering and Science*. 42, 724-732.
- Choi JO, Jitsunari F, Asakawa F, Sun Lee D. 2005. Migration of styrene monomer, dimers and trimers from polystyrene to food simulants. *Food Additives and Contaminants*. 22, 693-699.
- CLAIR E. 2009. Bisphénol A. Toxicité sur les mammifères et les humains. Université de Caen.
- Commission Européenne. 2003. European Risk Assessment Report, Bisphenol A, EUR20843EN.
- Commission européenne. 2014. Lignes directrices de l'Union sur le règlement (UE) n° 10/2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. Direction générale de la santé et des consommateurs. Bruxelles.
- Criado JM, Sanchez-Jimenez PE, and Perez-Maqueda LA. 2008. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 92:199-203.
- Cruz J M A, Sanches S, Sendon Garcia R, Franz R, Paseiro Losad P. 2008. Studies of mass transport of model chemicals from packaging into and within cheeses. *Journal of Food Engineering*. 87, 107-115.
- David H, Bouzon J et Vergnaud JM. 1989. Controlled absorption and release of an active agent by using EV AC beads. Effect of various parameters. *European Polymer Journal*. 25, 1007-1011.
- Davis A, J H Golden. 1968. Thermal degradation of polycarbonate. *Journal of the Chemical Society Part B. Physical Organic*. 40-45.
- Davis A, J H Golden. 1967. *Journal of Gas Chromatography*. 5, 81.
- Davis A, J H Golden. 1969. Stability of polycarbonate. *Sci.-Revs. Macromolecular Chemistry*. 3, 49-68.
- De Coensel N, David F, Pat S. 2009. Study on the migration of bisphenol-A from baby bottles by stir bar sorptive extraction thermal desorption-capillary GC-MS. *Journal of Separation Science*. 32, 3829–3836.

- Delaunay M. 2011. Assemblée Nationale, rapport N° 3773. Au nom de la commission des affaires sociales sur la proposition de loi visant à la suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire contenant du bisphénol a.
- Diepens M et Gijsman P. 2009. Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*. 94, 34–38.
- Diepens M et Pieter Gijsman. 2007. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*. 92, 397-406.
- Directive 2002/72/CE de la commission, 2002, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires.
- Directive n°2011/8/CE. L'Union Européenne interdit le bisphénol A dans la fabrication des biberons en polycarbonate ; 31–01–11Publication.
- Donald A. Folatjar et Klaus Horn. 1991. Polycarbonates PC. *Techniques de l'ingénieur*. A 3 381.
- Dong-Joo K, Keun Taik L. 2012. Analysis of specific migration of monomers and oligomers from polyethylene terephthalate bottles and trays according to the testing methods as prescribed in the legislation of the EU and Asian countries. *Polymer Testing*, 31, 1001-1007.
- EFSA. 2004. Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to the introduction of a Fat (consumption) Reduction Factor for infants and children (Question No EFSA-Q-2003-070) Adopted on 5 /10/2004. *The EFSA Journal* 103,1-8.
- EFSA. 2006. Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food on a request from the Commission related to 2,2-BIS(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE (Bisphenol A). Question number EFSA-Q-2005-100. Adopted on 29 November 2006. *The EFSA Journal* (2006) 428, 1-75.
- Ehlert K A, C W E Beumer, M C E Groot. 2008. Migration of bisphenol A into water from polycarbonate baby bottles during microwave heating. *Food Additives and Contaminants*. 25, 904–910.
- Errico S, Bianco M, Mita L, Migliaccio M, Rossi M, Nicolucci C, C Menale, Portaccio M, Gallo P, Damiano G M, Diano N. 2014. Migration of bisphenol A into canned

tomatoes produced in Italy: Dependence on temperature and storage conditions. *Food Chemistry*, 160, 157-164.

- Etienne S, David L. 2002. *Introduction à la physique des polymères*, Editions Dunod.
- Feigenbaum A, Riquet A-M, Ducruet V et Scholler D. 1993. Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach. *Journal of Chemical Education* 70(11), 883-null.
- Friedman HL. 1964. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic. *Journal of Polymer Science C Polym. Symp*;6PC:183–95.
- Geens T, Roosens L, Neels H, Covaci A. 2009. Assessment of human exposure to Bisphenol-A, Triclosan and Tetrabromobisphenol-A through indoor dust intake in Belgium. *Chemosphere*, 76: 755-760.
- Gelbke HP, Banton M, Faes E, Leibold E, Pemberton M, Duhayon S. 2014. Derivation of safe health-based exposure limits for potential consumer exposure to styrene migrating into food from food containers. *Food and Chemical Toxicology*, 258–269.
- Gillet S. 2007/2008. *Les phénomènes de migration*. Département technique. Formation d'ingénieur en emballage et conditionnement.
- Goodson A, Summerfield W, Cooper I. 2002. Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Addit. Contamn.* 19, 796–802.
- Grause G, Sugawara K, Mizoguchi T, Yoshioka T. 2009. Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*. 94, 1119–1124.
- Hamdani M, et Feigenbaum A. 1996. Migration from plasticized poly(vinyl chloride) into fatty media : importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants, *Food Additives and Contaminants*. 13, 717-730.
- Helmroth E, R Rijk, M Dekker and W Jongen. 2002. Predictive modelling of migration from packaging materials into food products for regulatory purposes. *Trends in Food Science & Technology*. 13, 102–109.
- INERIS, 2010. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Bisphénol A*, INERIS –DRC-10-102861-01251A, 66 p.
- INRS Métropol. 2005. *Le calcul d'incertitude dans les méthodes de mesurage de l'exposition professionnelle*.

- INSERM ; Institut national de la santé et de la recherche médicale. 2010. Bisphénol A Effets sur la reproduction. Rapport préliminaire.
- Kaneco S. 2004. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 163, 419–424.
- Kang J-H, Kito K, Kondo F. 2003. Factors influencing the migration of bisphenol A from cans. *Journal of Food Protection*. 66:1444-7.
- Kang J-H, Kondo F. 2003. Determination of bisphenol A in milk and dairy products by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. *J. Food Protect.* 66, 1439–1443.
- Khurana AL et Ho CT. 1991. Evaluation of polyvinyl acetate for food packaging by studying interactions using HPLC. *J. Liquid Chromatography*. 14 (18), 3425-3437.
- Kitahara Y, S Takahashi, M Tsukagoshi, T Fujii. 2010. Formation of bisphenol A by thermal degradation of poly (bisphenol A carbonate). *Chemosphere*.
- Kobayashi M, Kanno T, Hanada K and Shin-Ichi O. 1995. Permeability and Diffusivity of d-Limonene Vapor in Polymeric Sealant Films. *Journal of Food Science*. [60](#), 205–209.
- Krishnan A V, Stathis P, Permuth S F, Tokes L, Feldman D. 1993. Bisphenol- A: An estrogenic substance is released from polycarbonate flasks during autoclaving. *Endocrinology*, 132, 2279–2286.
- Kubik1 L, S Zeman. 2013. Determination of oxygen permeability of polyethylene and polypropylene nonwoven fabric foils. *Research Agricultural Engineering*. 59, 105–113.
- Kuroda N, Y Kinoshita, Y Sun, M Wada, N K, Kenichiro Nakashima, T Makino, H Nakazaw. 2003. Measurement of bisphenol A levels in human blood serum and ascitic fluid by HPLC using a fluorescent labeling reagent. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 30, 1743-1749.
- Lamure A. 1993. *Techniques d'analyse des polymères, échelle moléculaire*.
- Lebosse R, Ducruet V, Feigenbaum A. 1997. Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 45, 2836-2842.
- Lecomte-Beckers J. *Physique Des Matériaux: Partie Polymères. Chapitre 4* Température de transition des polymers, p 1-28.

- Leda C, Joyce Borghetti P, P Afonso da Costa , M A Fávoro Perez , V Aparecida de Araújo, R Rodrigues. 2014. Migration of conventional and new plasticizers from PVC films into food simulants: A comparative study. *Food Control*. 44, 118–129.
- Lee Y-J, Heui-Young Ryu, Hyun-Kyung Kim, Chung Sik Min et al. 2008. Maternal and fetal exposure to bisphenol A in Korea *Reproductive Toxicology*. 25, 413–419.
- Lettre scientifique de l'IFN « institut français pour la nutrition ». 2010. N°145. Evaluation et gestion des risques. Exemple des matériaux d'emballage à contact alimentaire. ISSN 1629 0119.
- Li X, Ying G-G, Su H-C, Yang X-B, Wang L. 2010. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International*.
- Li X-G and Huang M-R. 1999. Thermal degradation of bisphenol A polycarbonate by high-resolution thermogravimetry. *Polymer International*. 48: 387-391.
- Lim DS, Kwack SJ, Kim KB, Kim HS, Lee BM. 2009a. Potential risk of bisphenol A migration from polycarbonate containers after heating, boiling, and microwaving. *J Toxicol Environ Health A*, 72: 1285-1291.
- LIM DS, KWACK SJ, KIM KB, KIM HS, LEE BM. Risk assessment of bisphenol A migrated from canned foods in Korea. *Journal of Toxicologique Environnement Health A* 2009b, 72 : 1327-1335.
- Maia J, Cruz J M, Sendón R, Bustos J, Cirugeda M E, José Juan Sanchez, Perfecto Paseiro. 2010. Effect of amines in the release of bisphenol A from polycarbonate baby bottles. *Food Research International*. 43, 1283-1288.
- Maia J, Cruz JM, Sendón R, Bustos J, Sanchez J J, Paseiro P. 2009. Effect of detergents in the release of BPA from baby bottles. *Food Research International*. 42, 1410-1414.
- Maragou N C, Eugenia N. Lampi, Nikolaos S. Thomaidis, Michael A. Koupparis. 2006. Determination of bisphenol A in milk by solid phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1129, 165-173.
- Maragou N C, Makri A, Lampi E N, Nikolaos S. Thomaidis; Michael A. Koupparis. 2008. Migration of bisphenol A from polycarbonate baby bottles under real use conditions. *Food Additives and Contaminants*, 25(3): 373–383.
- Mariscal-Arcas M, A Rivas, A Granada, C Monteagudo, M A Murcia, F Olea-Serrano. 2009. Dietary exposure assessment of pregnant women to bisphenol-A from cans and

- microwave containers in Southern Spain. *Food and Chemical Toxicology*. 47, 506–510.
- Mark R Payne, Ken R Morison. 1999. A multi-component approach to salt and water diffusion in cheese. *International Dairy Journal*, 9, 887-894.
 - McNeill I C et A Rincon. 1991. *Polymer Degradation and Stability*. 31, 163.
 - McNeill I C et A Rincon. 1993. *Polymer Degradation and Stability*. 39, 13.
 - Montaudo G et C Puglisi. 1987. In *Developments in Polymer Degradation*, N. Grassie, ED., Elsevier, London, p. 35.
 - Montaudo G, Carroccio S, Concetto Puglisi. 2002. Thermal oxidation of poly (bisphenol A carbonate) investigated by SEC/MALDI, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 137-146.
 - Montaudo G. and Puglisi C. 1992. *Polymer Degradation and Stability*. 37, 91.
 - Munguía-Lopez E M and Soto-Valdez H. 2001. Effect of Heat Processing and Storage Time on Migration of Bisphenol A (BPA) and Bisphenol A-Diglycidyl Ether (BADGE) to Aqueous Food Simulant from Mexican Can Coatings. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 49, 3666-3671.
 - Munguía-Lopez E M, EPeralta, Alberto Gonzalez-Leon, Claudia Vargas-Requena, and Herlinda Soto-Valde. 2002. Migration of Bisphenol A (BPA) from Epoxy Can Coatings to Jalapeño Peppers and an Acid Food Simulant. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 50, 7299-7302.
 - Munguía-Lopez E M, S. Gerardo-Lugo; E. Peralta; S. Bolumen; H. Soto-Valdez. 2005. Migration of bisphenol A (BPA) from can coatings into a fatty-food simulant and tuna fish. *Food Additives and Contaminants*, 22: 892–898.
 - Munro H S and Allaker R S. 1985. Wavelength Dependence of the Surface Photo oxidation of Bisphenol A Polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*. 11, 349-358.
 - Nam S-H, Seo Y-M, Kim M-G. 2010. Bisphenol A migration from polycarbonate baby bottle with repeated use. 79, 949-952.
 - NF EN ISO CEI 17025. 2005. AFNOR Association Française de Normalisation.
 - Nielsen T J, Jagerstad I M. 1994. Flavour scalping by food packaging. *Food Science and Technology*. 5, 353-356.
 - O’Mahony J, Moloney M, McCormack M, Nicholls I A, Mizaikoff B, Danaher M. 2013. Design and implementation of an imprinted material for the extraction of the

- endocrine disruptor bisphenol A from milk. *Journal of Chromatography B*, 931, 164-169.
- Olea N, Pulgar R, Perez P, Olea-Serrano F, Rivas A, Novillo-Fertrell A, Pedraza V, Soto AM, Sonnenschein, C. 1996. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environ Health Perspect*, 104 : 298-305.
 - Ozawa T. 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 38 : 1881-1886.
 - Pau Balaguer M, R Gavara, P Hernández-Muñoz. 2012. Food aroma mass transport properties in renewable hydrophilic polymers. *Food Chemistry*. 130, 814-820.
 - PENNARUN P-Y. 2001. Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles. Thèse de doctorat. REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE.
 - Peychès-Bach A. 2009. Interactions Vin/Emballage/ Environnement. Ecole doctorale science des procédés-sciences des aliments. Montpellier SupAgro.
 - Philo MR, Fordham PJ, Damant AP, Castle L. 1997. Measurement of styrene oxide in polystyrenes, estimation of migration to foods, and reaction kinetics and products in food simulants. *Food and Chemical Toxicology*. 35, 821-826.
 - Puglisi C, L Sturiale, G Montaudo. 1999. Thermal decomposition processes in aromatic polycarbonates investigated by mass spectrometry. *Macromolecules*. 32, 2194.
 - Rapport d'étude. Le Bisphénol A-mise à jour juin 2010. N°INERIS-DRC-10-109972-01125C.
 - Rapport du gouvernement au Parlement relatif aux substituts au Bisphénol A. Loi du 24 décembre 2012.
 - Règlement (CE) n°1935/2004 du parlement européen et du conseil du 27 octobre 2004, concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires.
 - 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.
 - Riquet A-M, Wolff N, Laoubi S, Vergnaud J-M et Feigenbaum A. 1998. Food packaging interactions : determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentrations profiles, *Food Additives and Contaminants*. 15, 690-700.

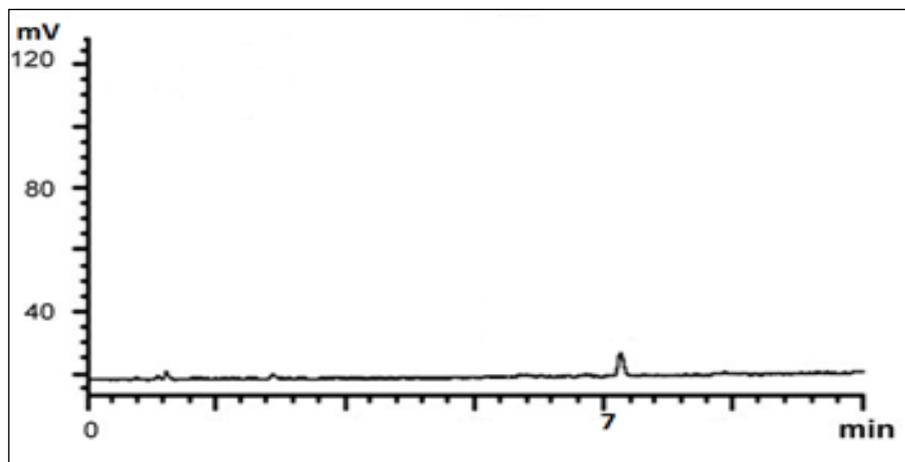
- Riquet A-M. 1998. INRA. Emballages alimentaires et sécurité du consommateur. Unité de recherches sur la sécurité et la qualité des aliments emballés.
- Roth T et Aebischer J N. 2000. Influence des produits de dégradation des matériaux d'emballage sur les aliments: formation et diffusion du p-méthylbenzaldéhyde dans le polypropylène. *Mitt. Lebensm. Hyg.* 91, 131–145.
- Sajiki J et Jun Yonekubo. 2003. Leaching of Bisphenol A (BPA) to seawater from polycarbonate plastic and its degradation by reactive oxygen species. *Chemosphere.* 51, 55–62.
- Sanches Silva A, J M Cruz, R Sendo'n Garcí'a, R. Franz, P. Paseiro Losada. 2007. Kinetic migration studies from packaging films into meat products. *Meat Science.* 77, 238–245.
- Sánchez-Martínez M, Pérez-Corona T, Cámara C, Madrid Y. 2013. Migration of antimony from PET containers into regulated EU food simulants. *Food Chemistry.* 141, 816–822.
- Sauvegrain P. 2014. Les matériaux au contact des boissons fermentées et distillées (journée thématique organisée par le RMT FIDELE. Laboratoire national de métrologie et d'essais.
- Sestak J, Berggren G. 1971. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature. *Thermochim Acta.* 3:1–12.
- Severin I, Riquet A M et Chagnon M C. 2011. Évaluation et gestion des risques Matériaux d'emballage à contact alimentaire. *Cahiers de Nutrition et de Diététique* 46, 59-66.
- Simal S, Sánchez E S, Bon J A, Femenia C. 2001. Water and salt diffusion during cheese ripening: effect of the external and internal resistances to mass transfer. *Journal of Food Engineering.* 48, 269-275.
- Takao Y, Lee H C, Ishibashi Y, Kohra S, Tominaga N et Arizono K. 1999. Fast screening method for bisphenol A in environmental water and in food by solid-phase microextraction (SPME). *Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health.* 45, 39.
- Thomson B M et Grounds P R. 2005. Bisphenol A in canned foods in New Zealand: an exposure assessment. *Food Addit Contam* 22 (1) 65-72.

- Tyl RW, C B Myers, M C Marr, B F Thomas, A R Keimowitz, D R Brine. 2002. Three-generation reproductive toxicity study of dietary bisphenol A in CD Sprague-Dawley rats. *Toxicological Sciences*. 68(1):121-46.
- Tyl RW, C B Myers, M C Marr, C S Sloan, N P Castillo, M M Veselica. 2008. Two-generation reproductive toxicity study of dietary bisphenol A in CD-1 (Swiss) mice. *Toxicological Sciences*. 104(2): p.362-84.
- Verdu J et Fayolle B. Vieillissement physique des matériaux polymères. *Technique de l'ingénieur*. COR 108
- Verdu J et Richaud E. 2011. Vieillissement chimique des polymères. Mécanismes de dégradation. *Techniques de l'ingénieur*. AM 3 151 v2.
- Verdu J. 1990. *Traité des matières plastiques: Vieillissement chimique*. Techniques de l'ingénieur A3150.
- Verdu J. 1990. Vieillissement physique des plastiques. *Techniques de l'ingénieur*, A 3150.
- Verdu J. 2002. Différents types de vieillissement chimique des plastiques. *Techniques de l'ingénieur* AM 3152.
- Verdu J. 2002. Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux. *Techniques de l'ingénieur*, AM 3151.
- Völkel W, Kiranoglu M, Fromme H. 2008. Determination of free and total bisphenol A in human urine to assess daily uptake as a basis for a valid risk assessment. *Toxicology Letters*, 179: 155-162.
- Watabe Y, Kondo T, Masatoshi M, Nobuo T, Haginaka J, Hosoya K. 2004. Determination of bisphenol A in environmental water at ultra-low level by high-performance liquid chromatography with an effective on-line pretreatment device. *Journal of Chromatography A*, 1032, 45–49.
- Watabe Y, Kondo T, Morita M, Tanaka N, Haginaka J, Hosoya K. 2004. Determination of bisphenol A in environmental water at ultra-low level by high-performance liquid chromatography with an effective on-line pretreatment device. *Journal of Chromatography A*, 1032, 45–49.
- Weibin G, Shimin H, Minjiao Y, long J, Yi D. 2009. The effects of hydrothermal aging on properties and structure of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*. 94. 13–17.

- Wen-Tien T, Lee M-K, Su T-Y, Chang Y-M. 2009. Photodegradation of BPA in a batch TiO₂ suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 269-275.
- Wolfgang V, Mandy Kiranoglu, Hermann Fromme. 2008. Determination of free and total bisphenol A in human urine to assess daily uptake as a basis for a valid risk assessment. *Toxicology Letters*. 179, 155–162.
- Ying-Ying F, Jian-Lun Z, Jing-Hua R, Jun L, Lena Q M. 2014. Effects of storage temperature and duration on release of antimony and bisphenol A from polyethylene terephthalate drinking water bottles of China. *Environmental Pollution*. 192, 113–120.
- Yoshida M, Ono H, Mori Y, Chuda Y, Onishi K. 2001. Oxidation of bisphenol A and related compounds. *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*. 65, 1444–1446.
- Zaki O. 2008. Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transfert de masse sur le comportement mécanique de flocons en polypropylène, Université de Paris-Est, Paris (France).
- Zeman S et Kubik L. 2007. Permability of polymeric packaging materials. *Technical sciences*.
- Zeman S et Kubik L. 2012. Evaluation of oxygen permeability of polyethylene films. *Technical sciences*.
- Zhang S, Zhao H. 2014. Study on flavonoid migration from active low-density polyethylene film into aqueous food simulants. *Food Chemistry*, 157, 45-50.

Annexes

Annexe 1

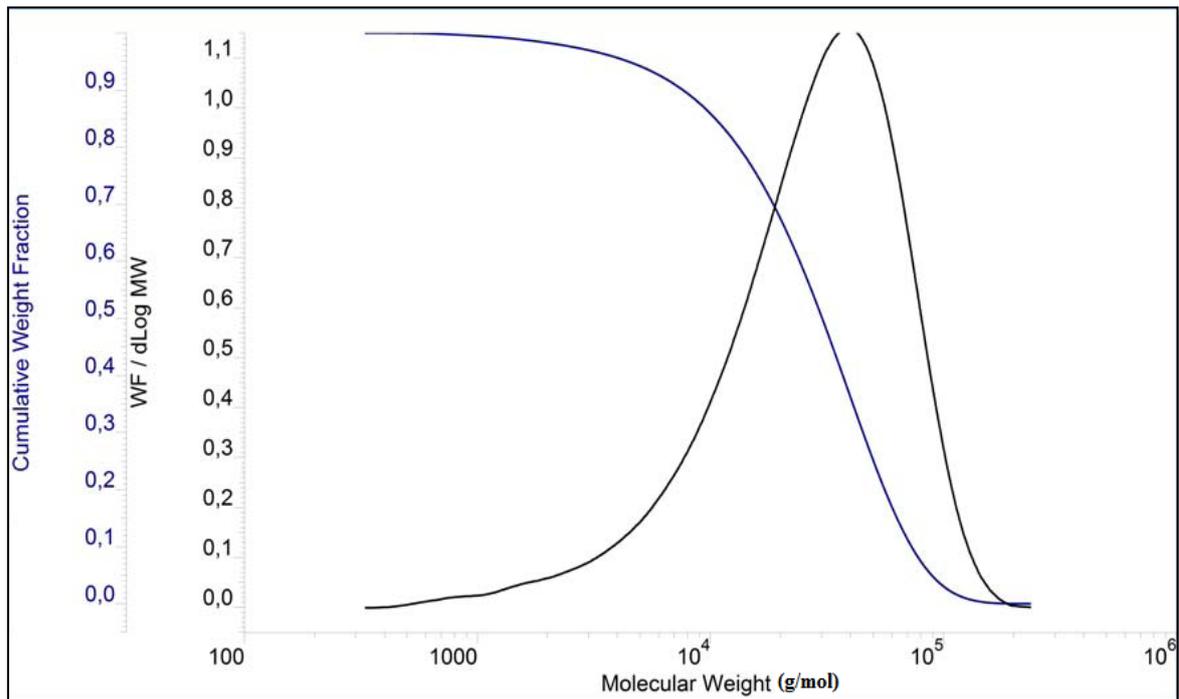


Annexe 1.1: Chromatogramme de la limite de détection du BPA.

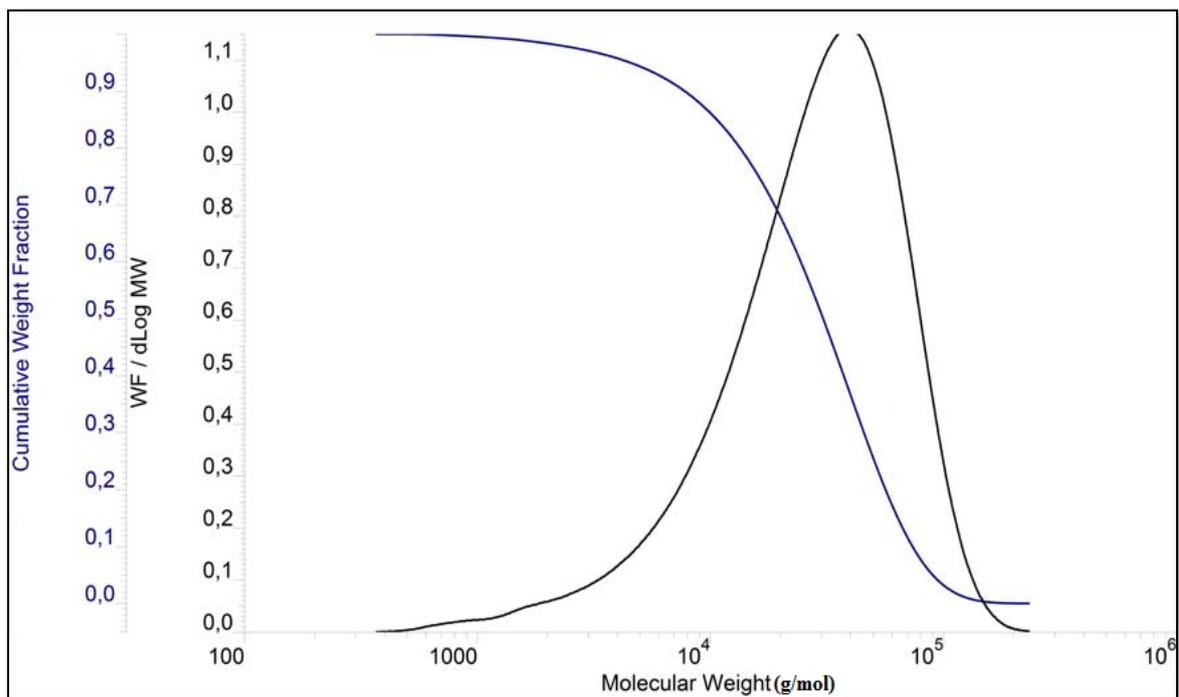
Annexe 1.2 : Loi de Student avec k degrés de liberté, Quantiles d'ordre $1 - \gamma$ (Claude Blisle. Table de la loi de Student).

k	γ										
	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0.025	0.010	0.005	0.0025	0.0010	0.0005
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.71	31.82	63.66	127.3	318.3	636.6
2	0.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.09	22.33	31.60
3	0.765	0.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.21	12.92
4	0.741	0.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.727	0.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.773	5.893	6.869
6	0.718	0.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.711	0.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.029	4.785	5.408
8	0.706	0.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.703	0.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.700	0.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.697	0.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.695	0.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.694	0.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.221
14	0.692	0.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.787	4.140
15	0.691	0.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.690	0.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.686	4.015
17	0.689	0.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.688	0.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.688	0.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.579	3.883
20	0.687	0.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.552	3.850
21	0.686	0.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.686	0.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.685	0.858	1.060	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.685	0.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.467	3.745
25	0.684	0.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.684	0.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.684	0.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.683	0.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.683	0.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.683	0.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.681	0.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
50	0.679	0.849	1.047	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	2.937	3.261	3.496
60	0.679	0.848	1.045	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
80	0.678	0.846	1.043	1.292	1.664	1.990	2.374	2.639	2.887	3.195	3.416
100	0.677	0.845	1.042	1.290	1.660	1.984	2.364	2.626	2.871	3.174	3.390
120	0.677	0.845	1.041	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.674	0.842	1.036	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291

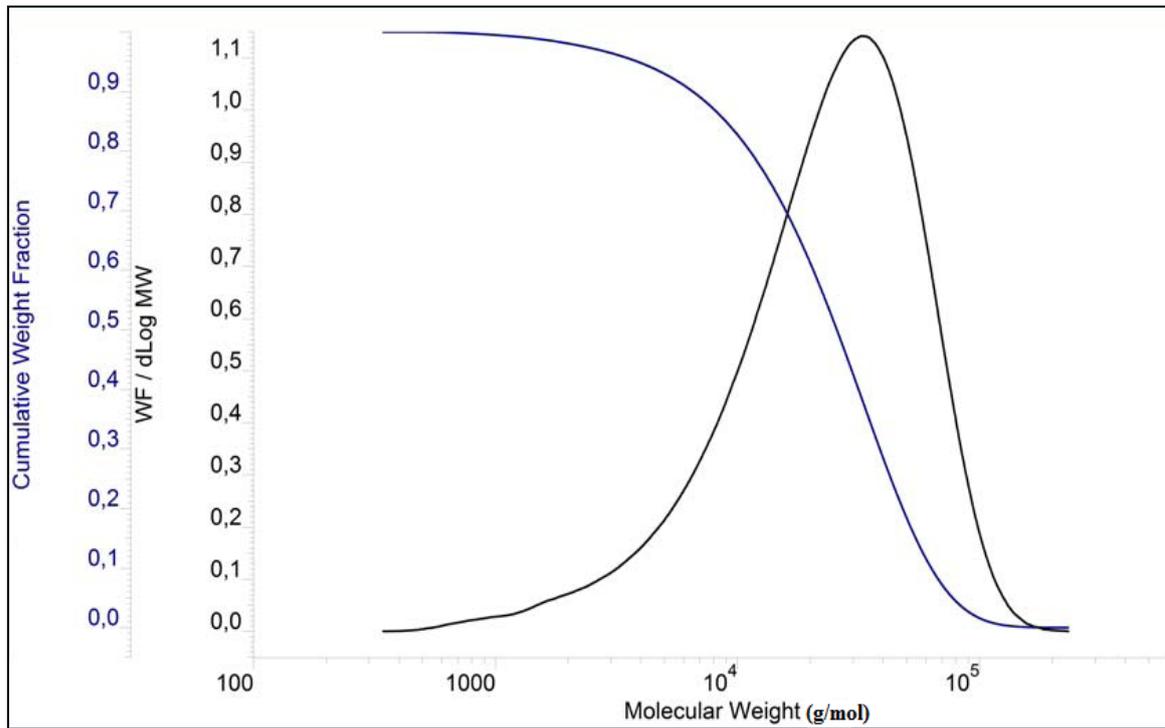
Annexe 2



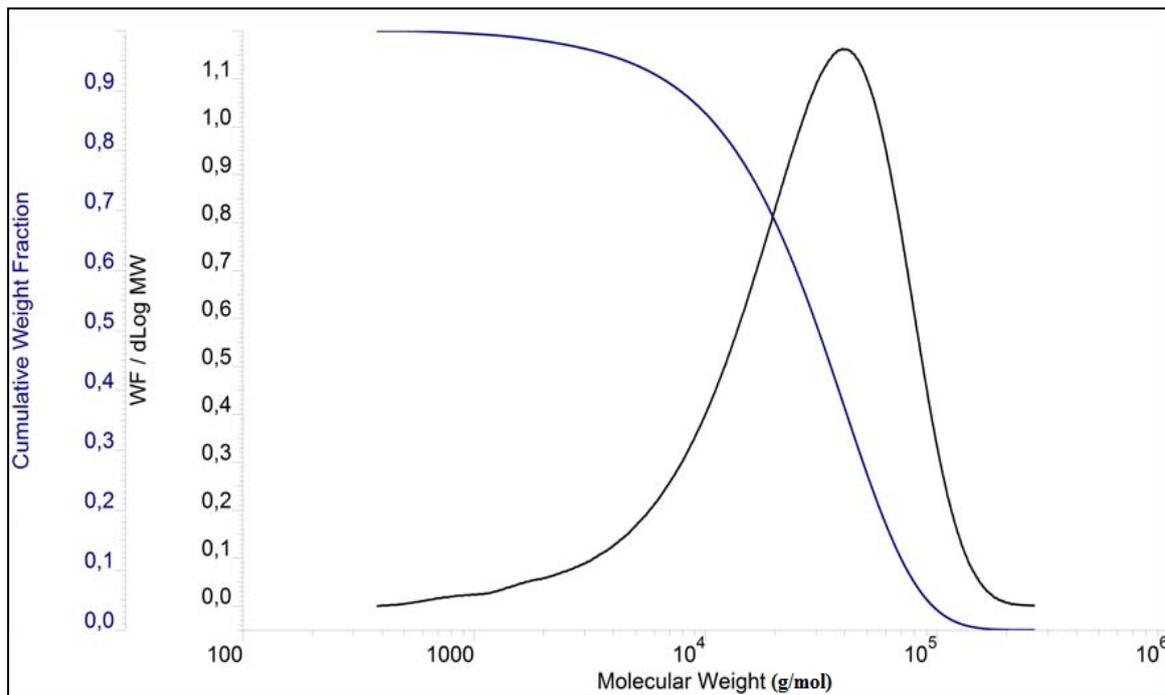
Annexe 2.1 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC02.



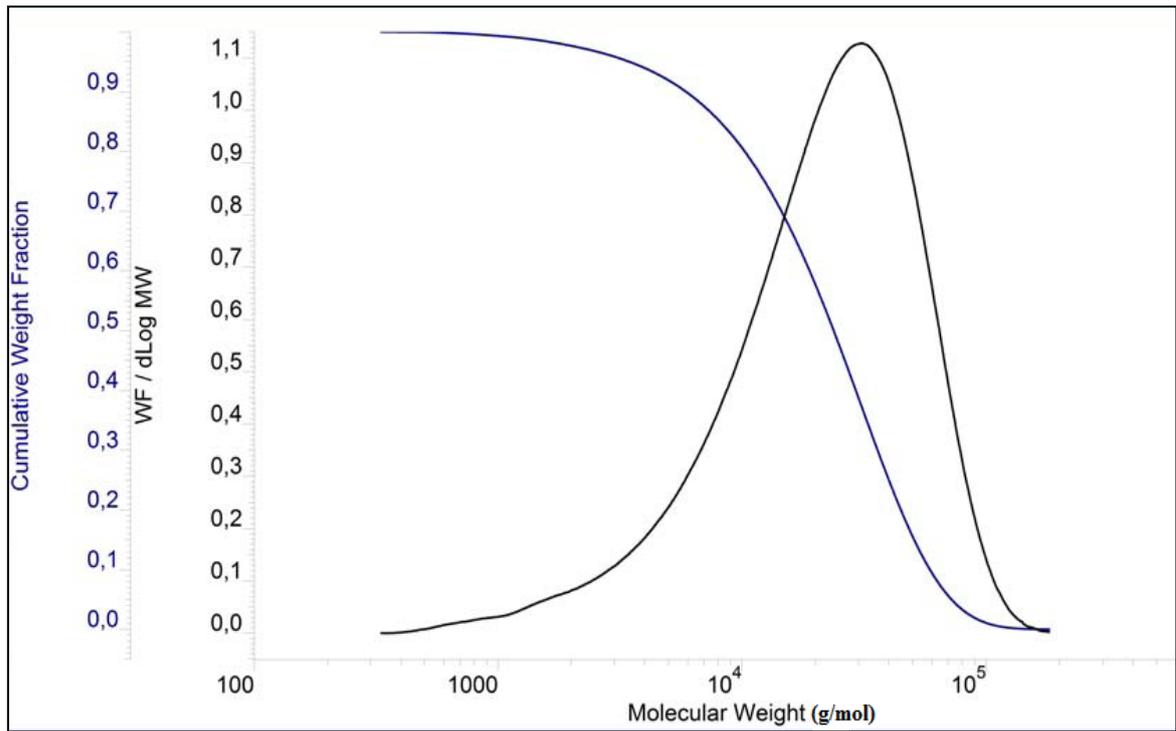
Annexe 2.2 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC03.



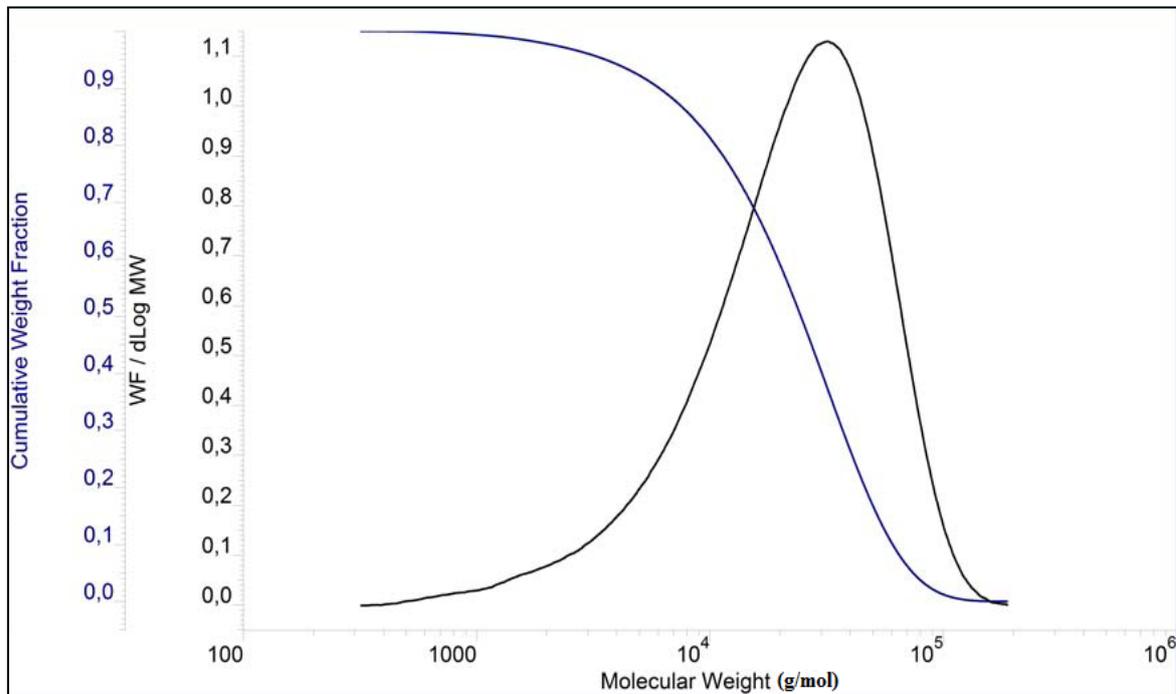
Annexe 2.3 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC04.



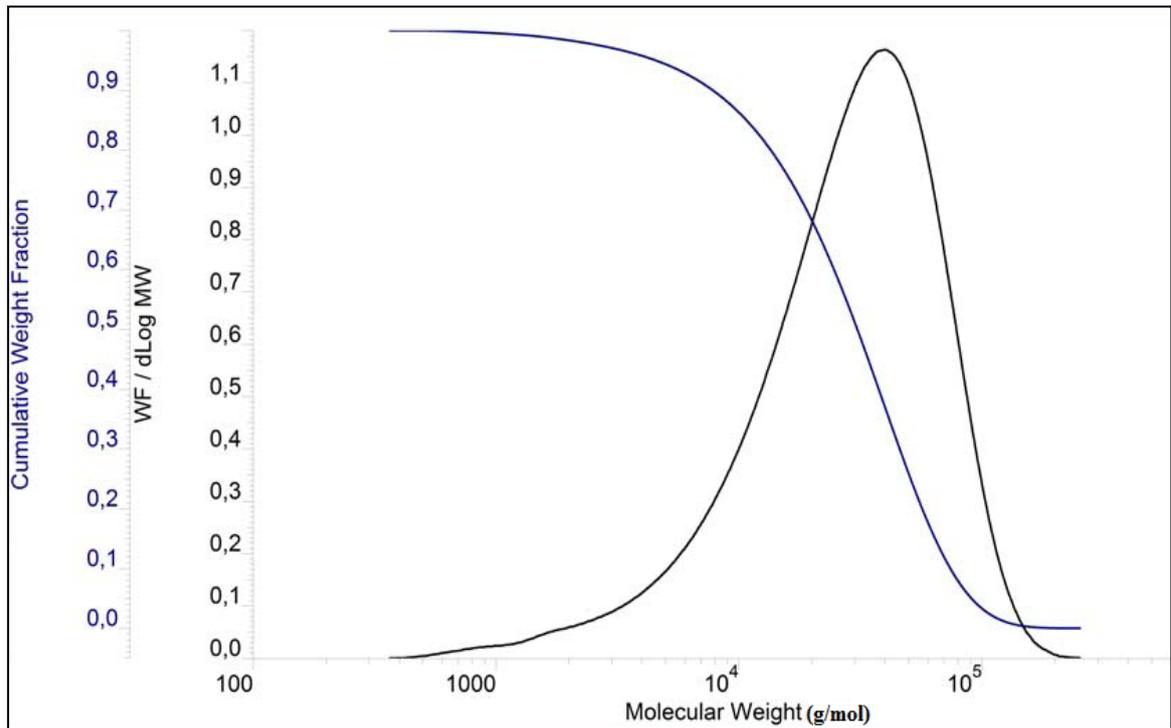
Annexe 1.4 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC05.



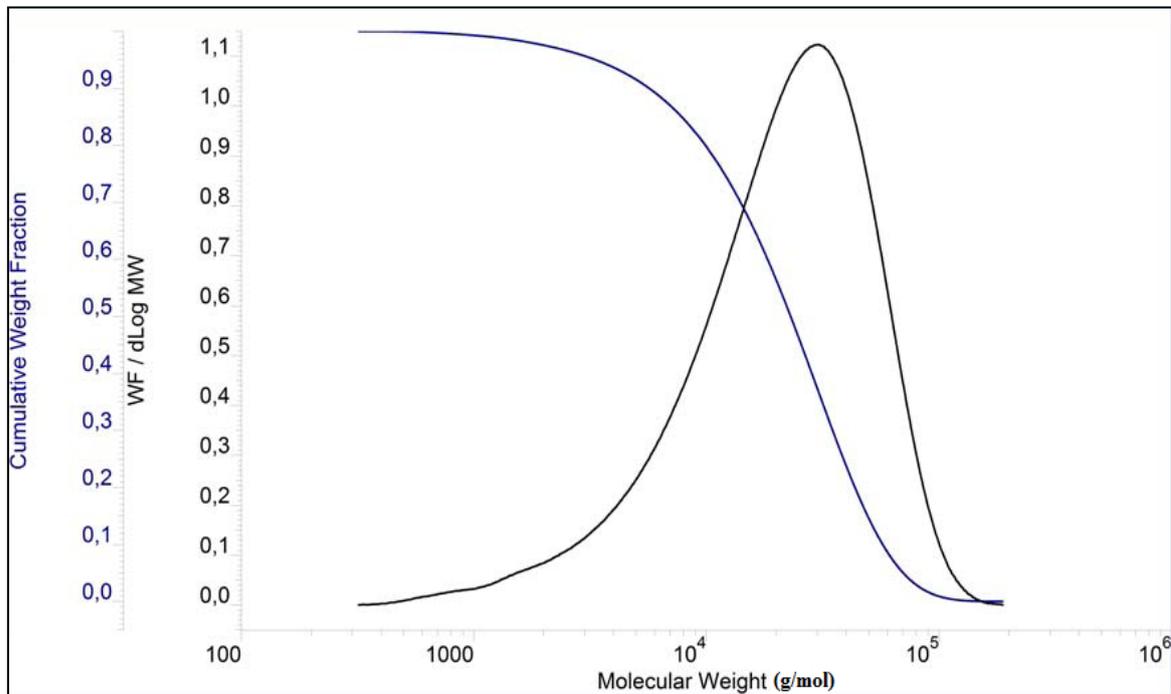
Annexe 1.5 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC06.



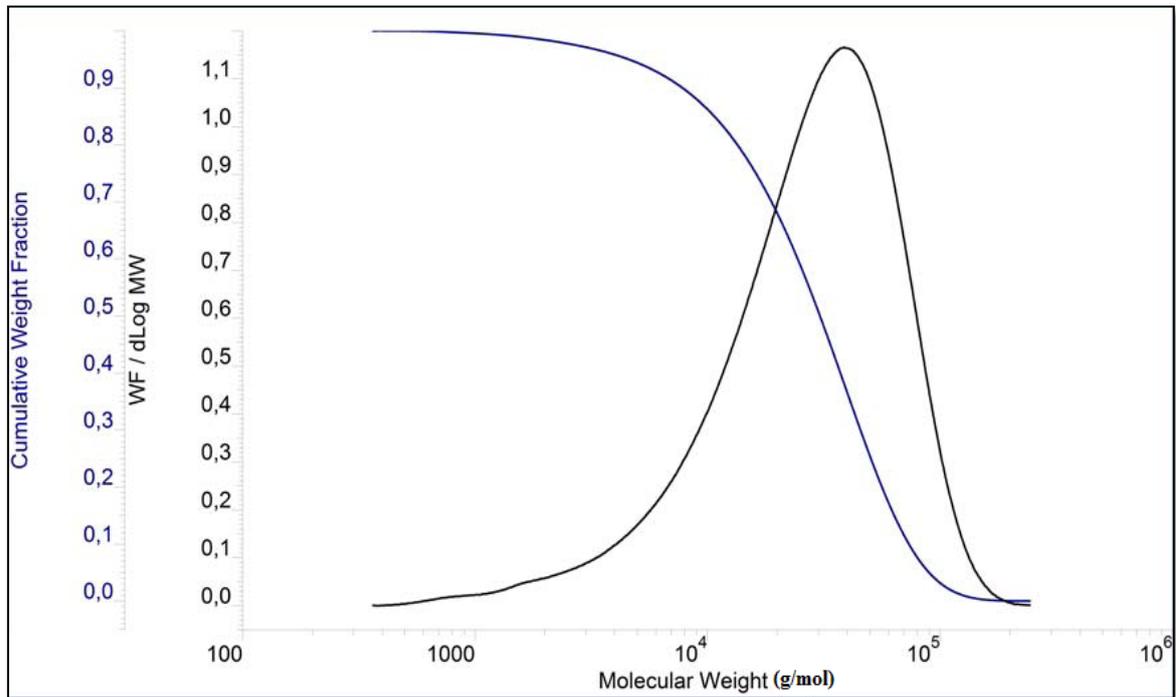
Annexe 1.6 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC07.



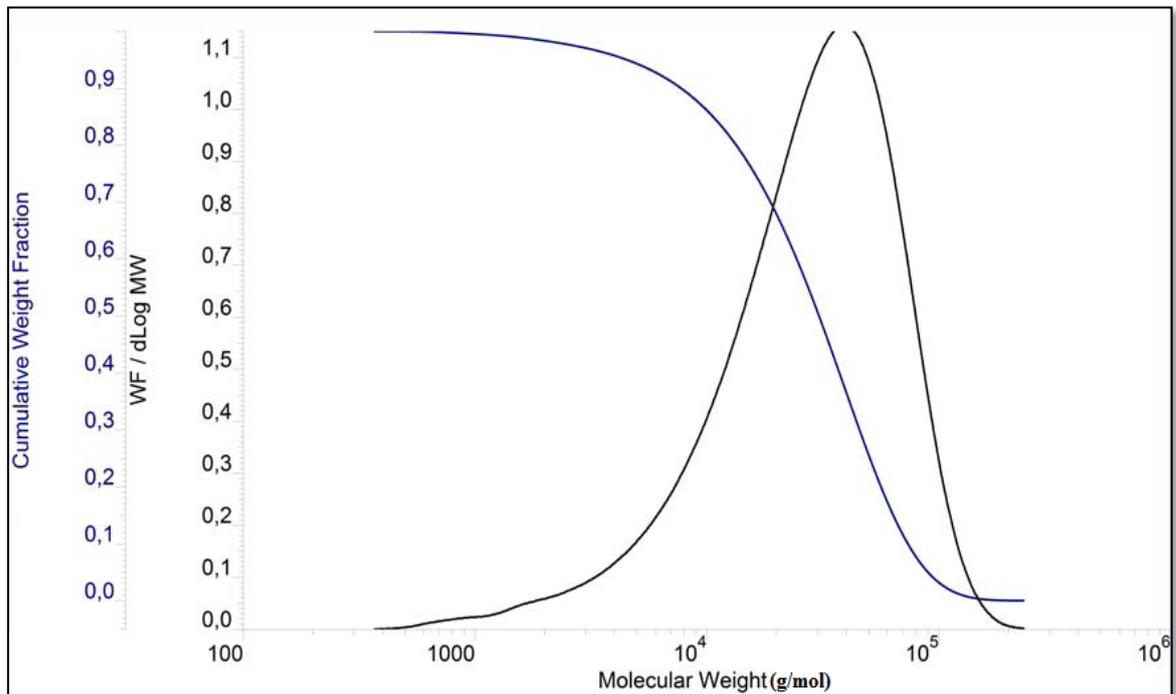
Annexe 1.7 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC08.



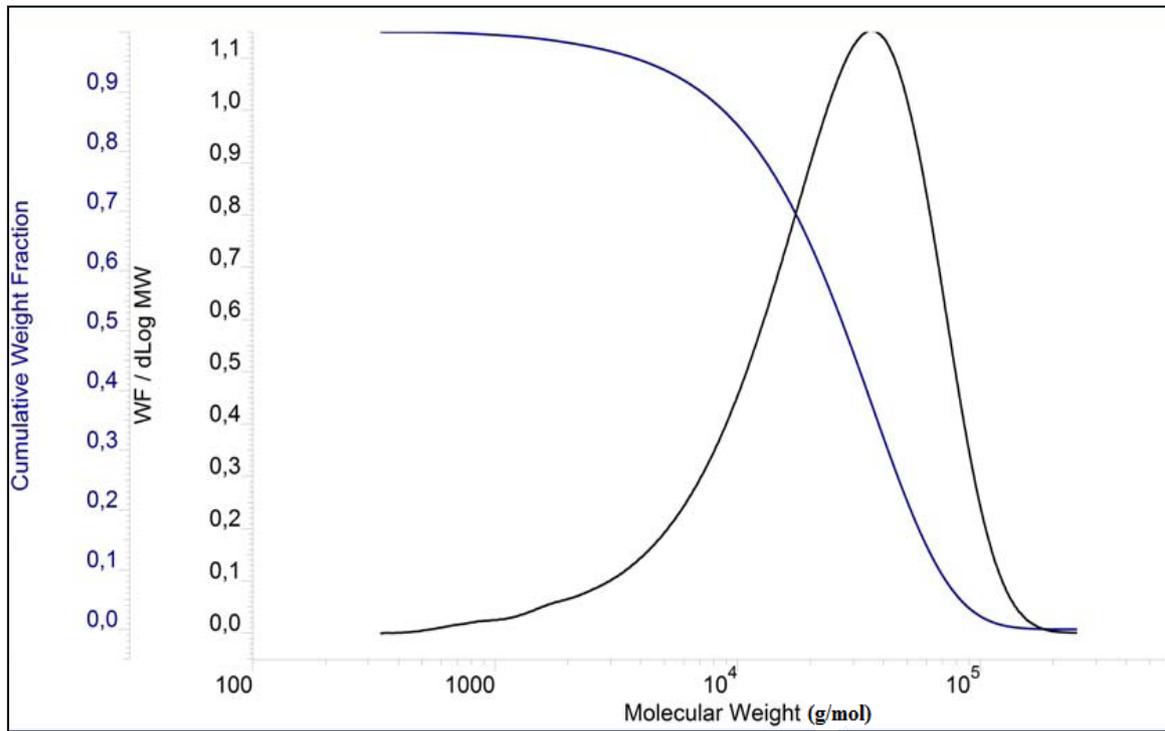
Annexe 1.8 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC09.



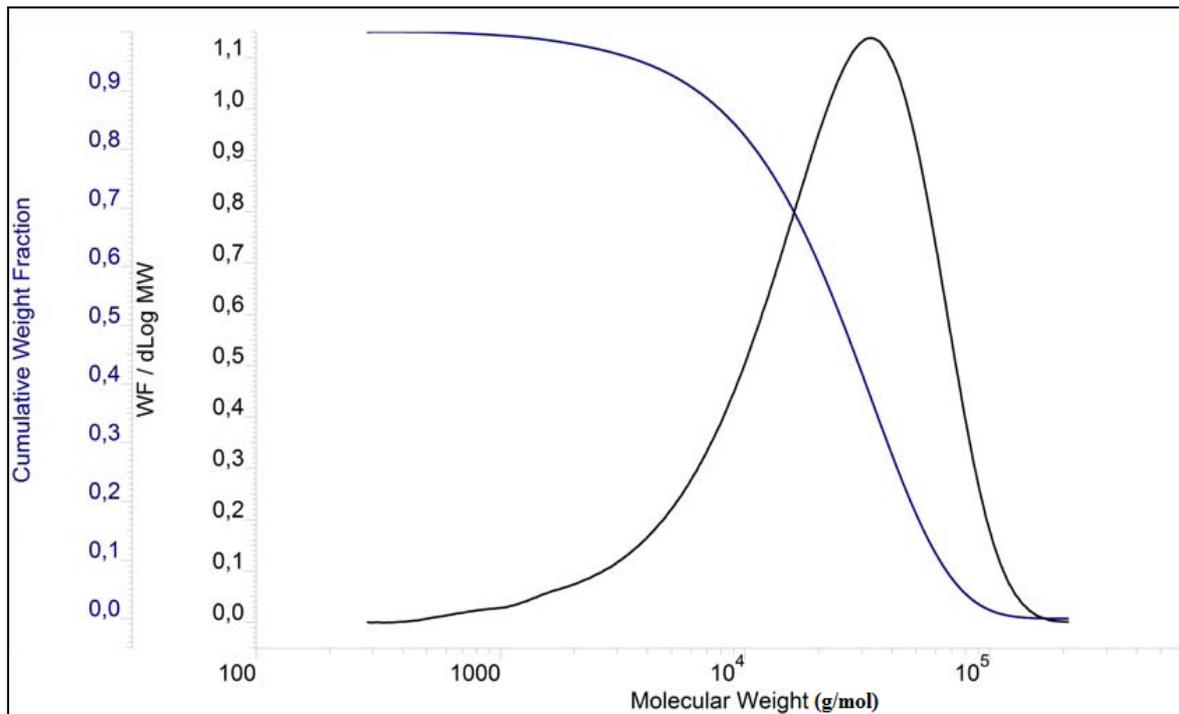
Annexe 1.9 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC10.



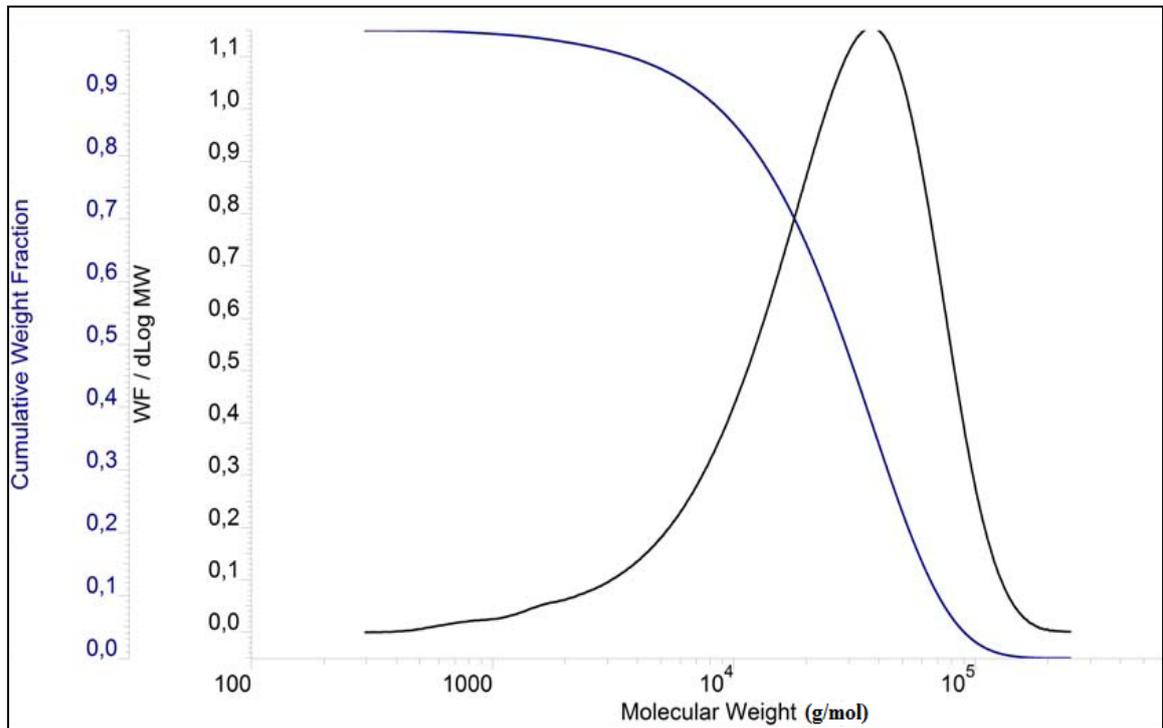
Annexe 1.10 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC11.



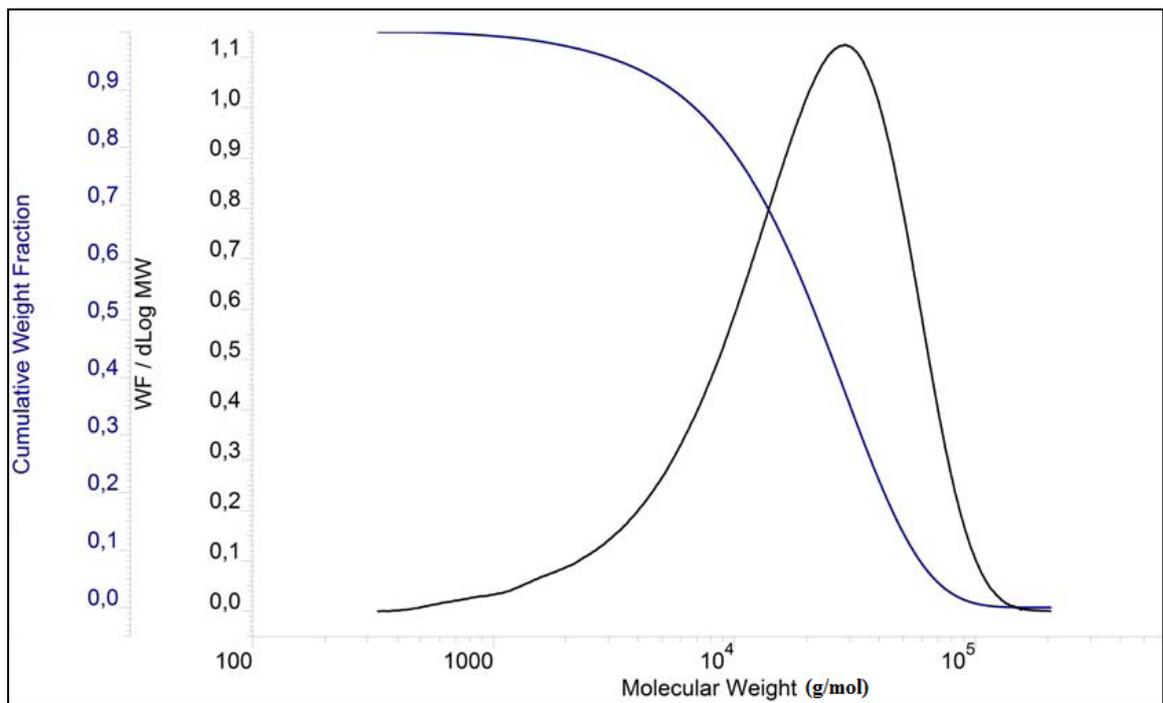
Annexe 1.11 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC12.



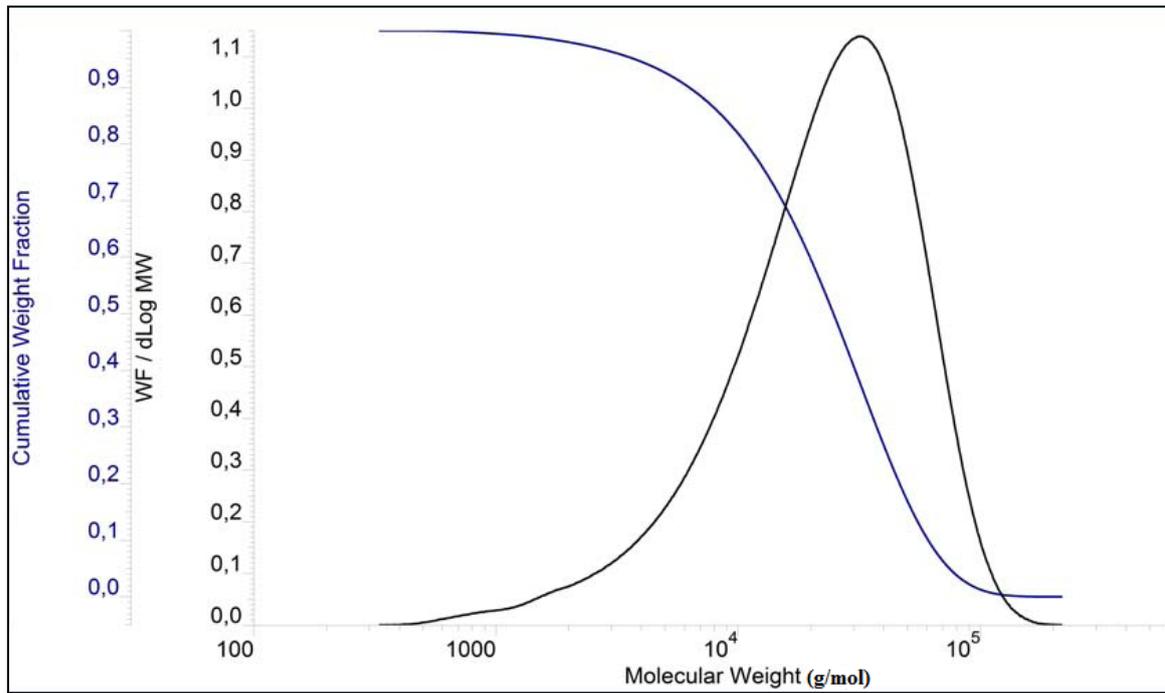
Annexe 1.12 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC13.



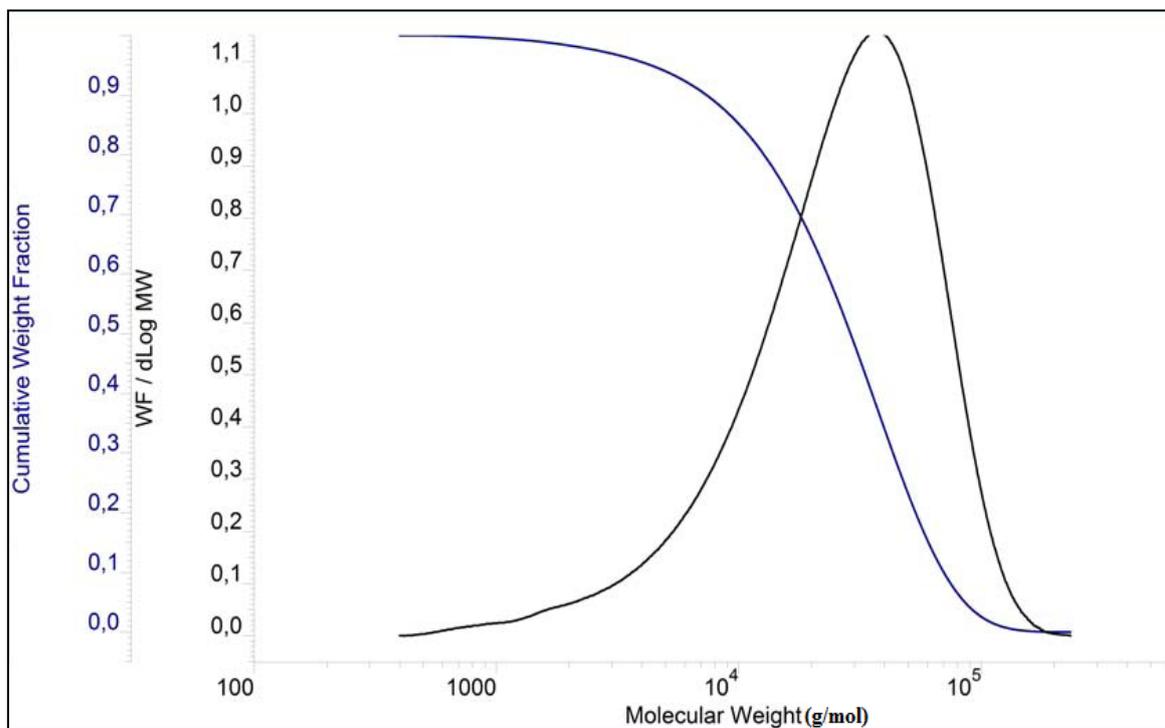
Annexe 1.13 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC14.



Annexe 1.14 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC15.

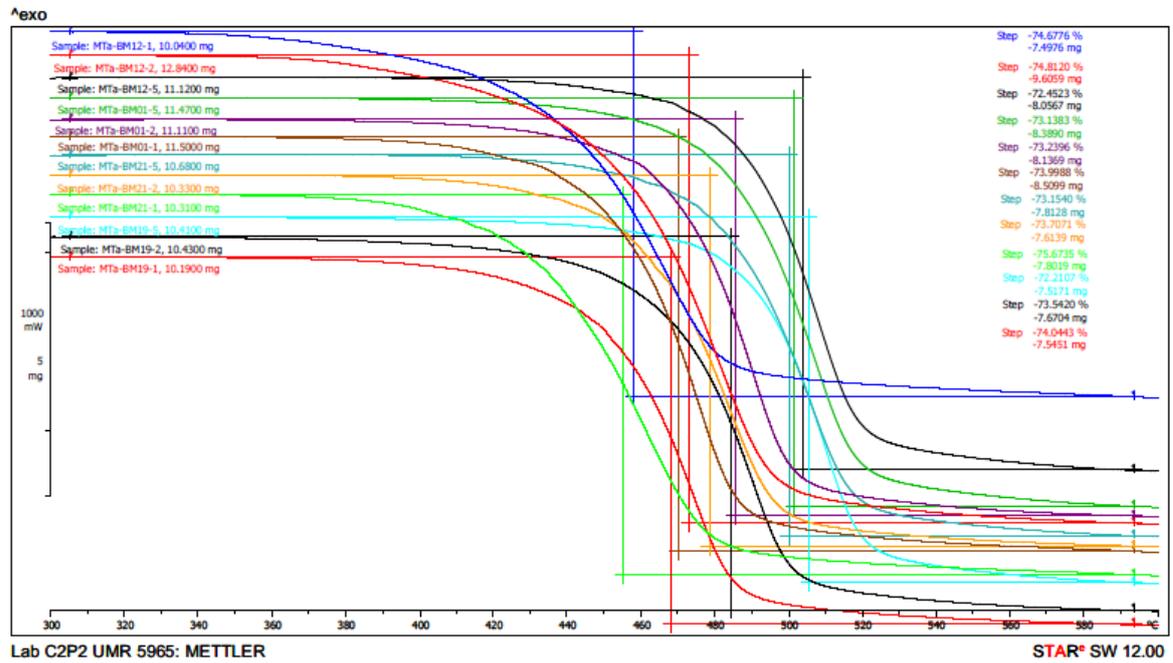


Annexe 1.15 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC16.

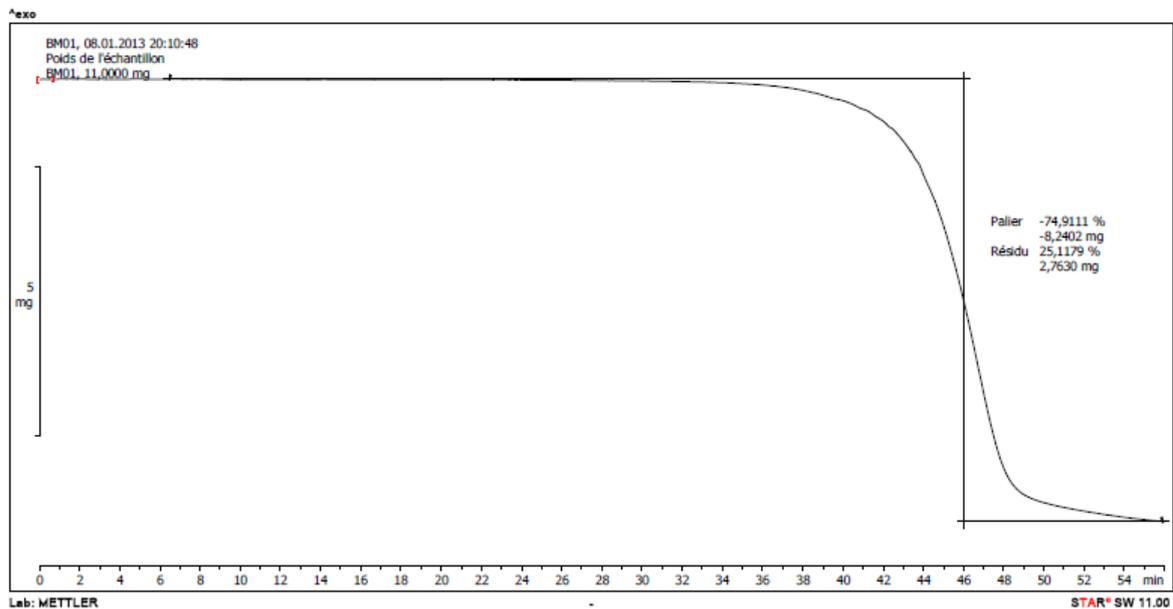


Annexe 1.16 : Répartition du poids moléculaire et de la fraction de poids cumulé pour l'échantillon PC17.

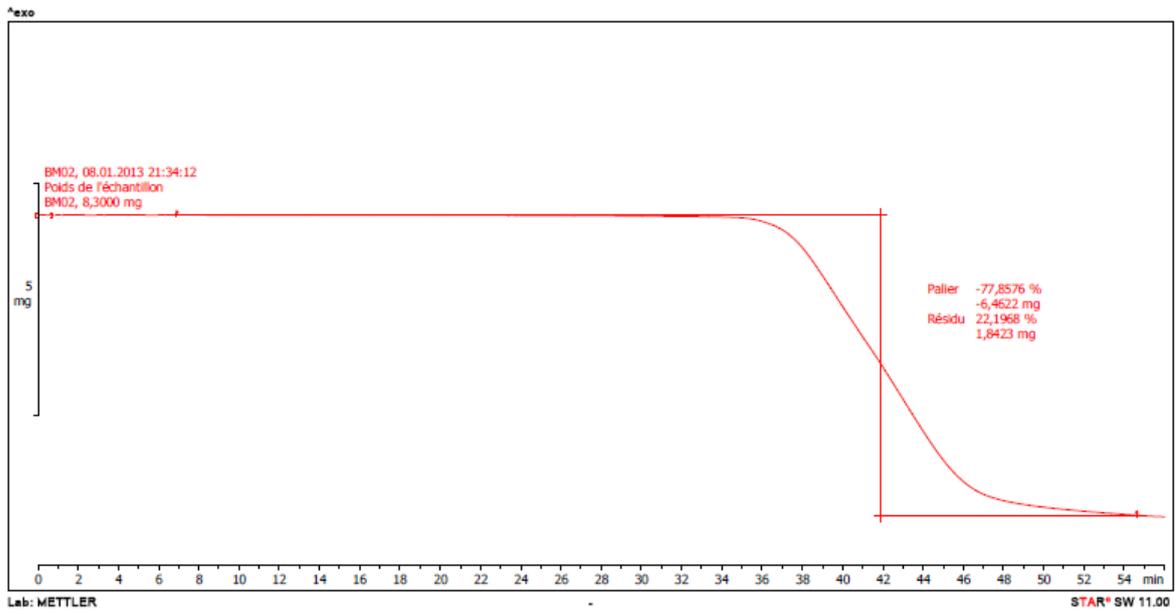
Annexe 3



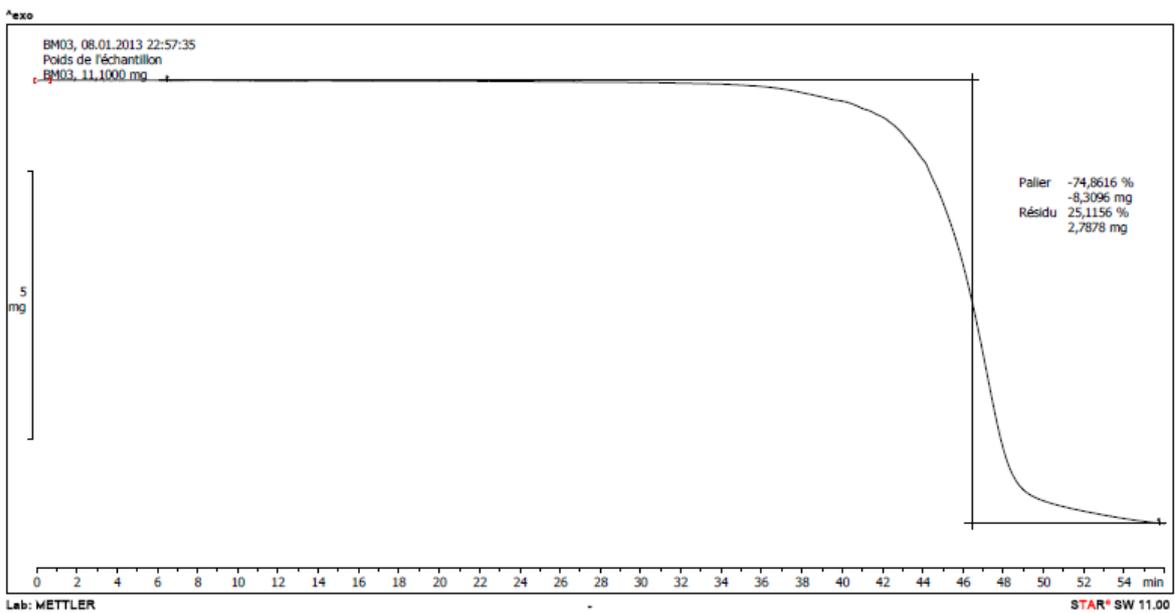
Annexe 3.1 : Thermogrammes de la TGA sous différents taux de chauffe 1, 2 et 5°C/min, pour 04 échantillons de PC.



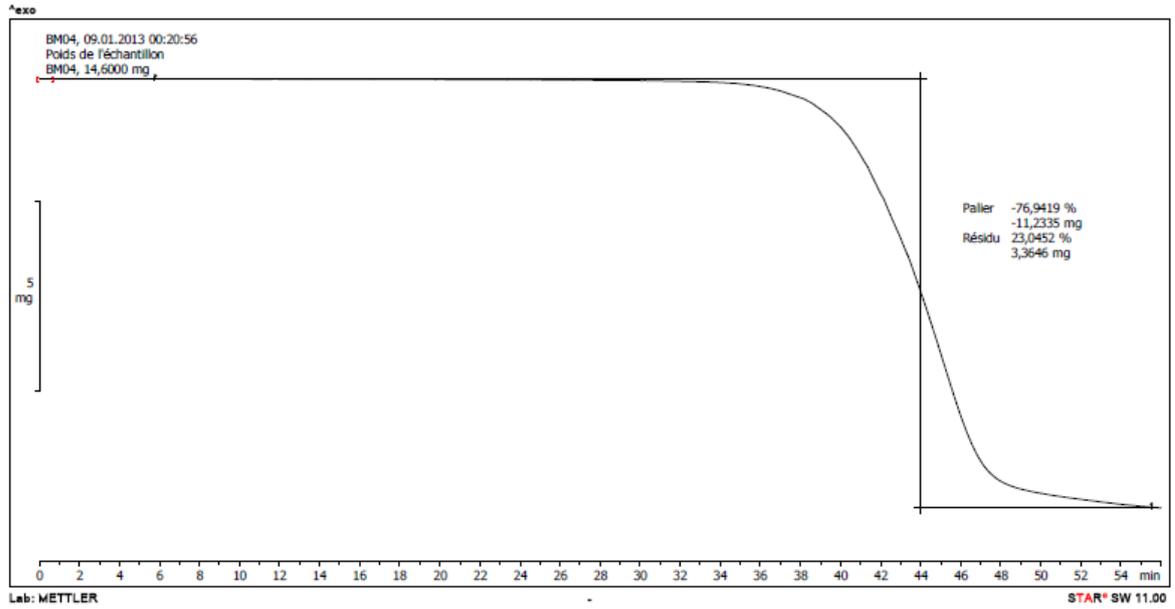
Annexe 3.2 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC01.



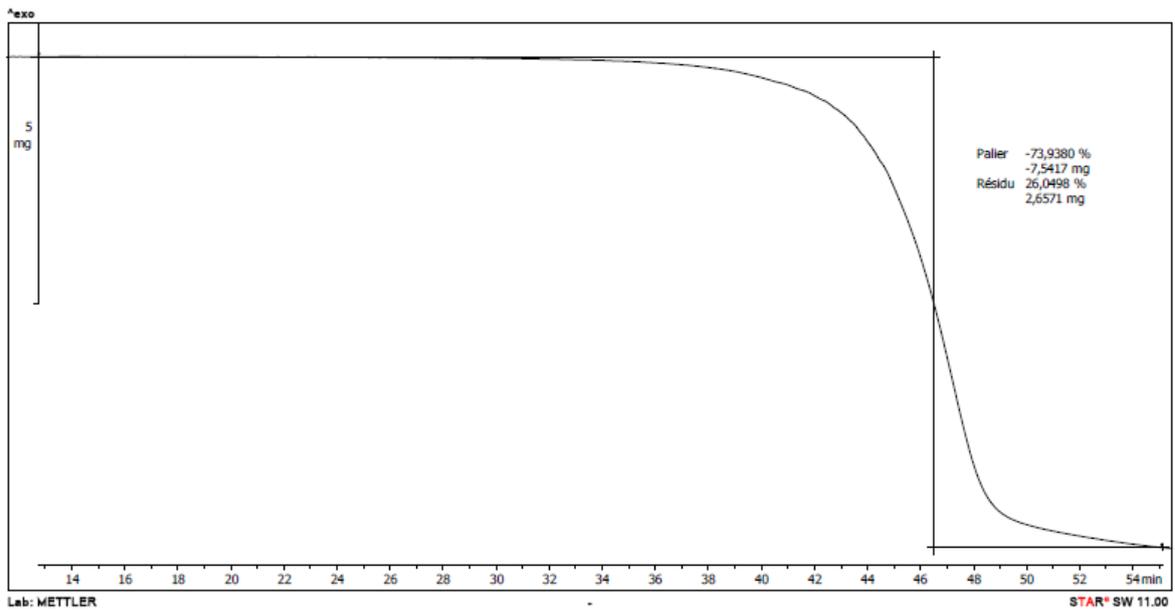
Annexe 3.3 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC02.



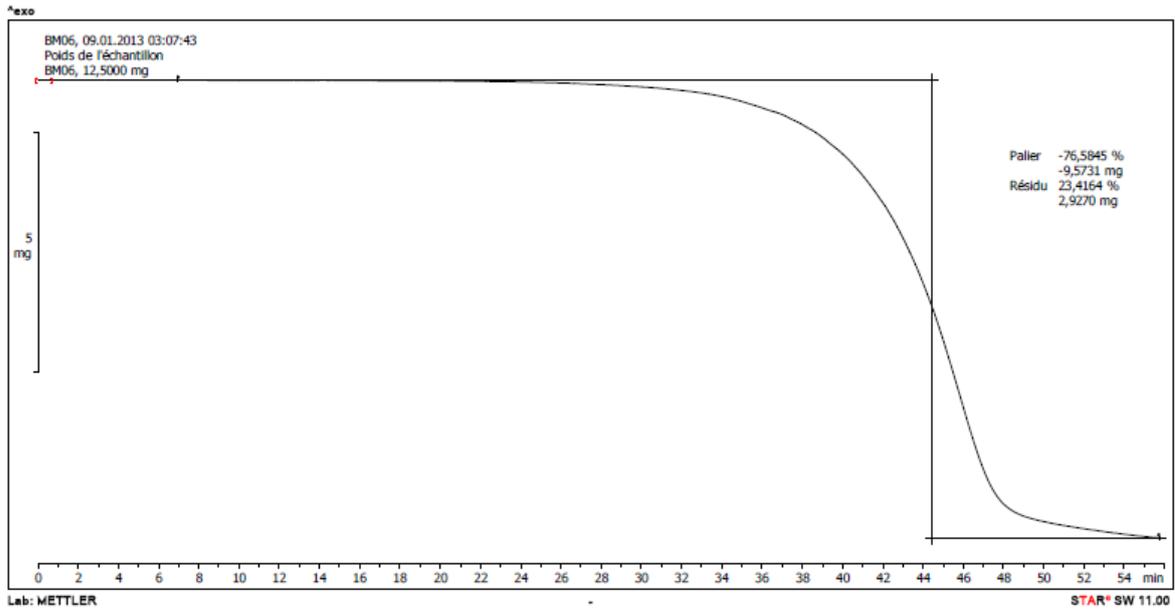
Annexe 3.4 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC03.



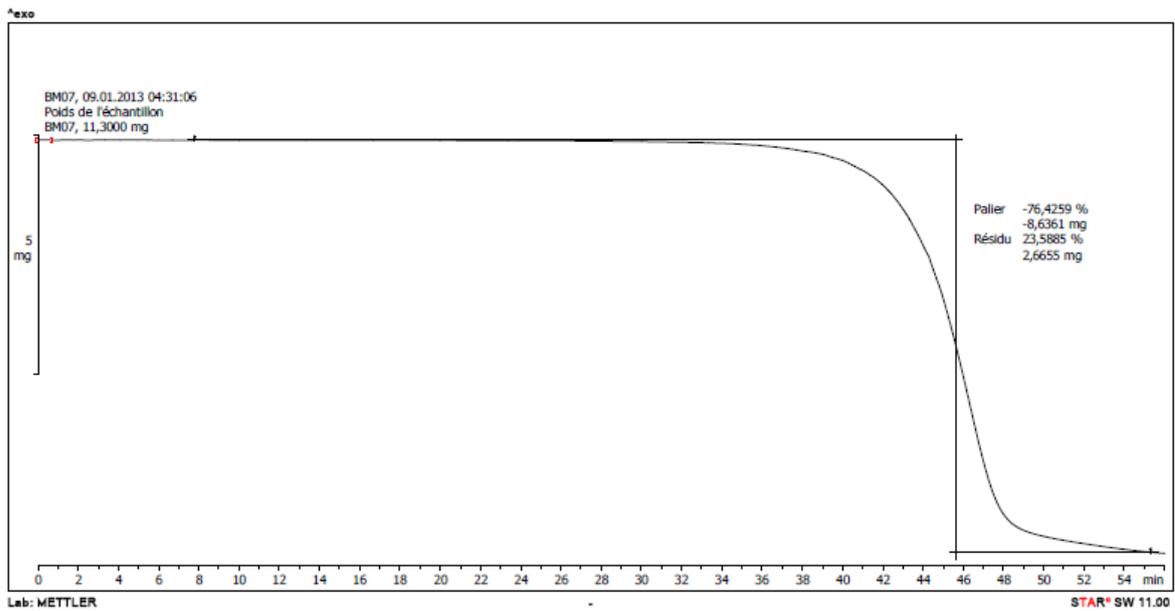
Annexe 3.5 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC04.



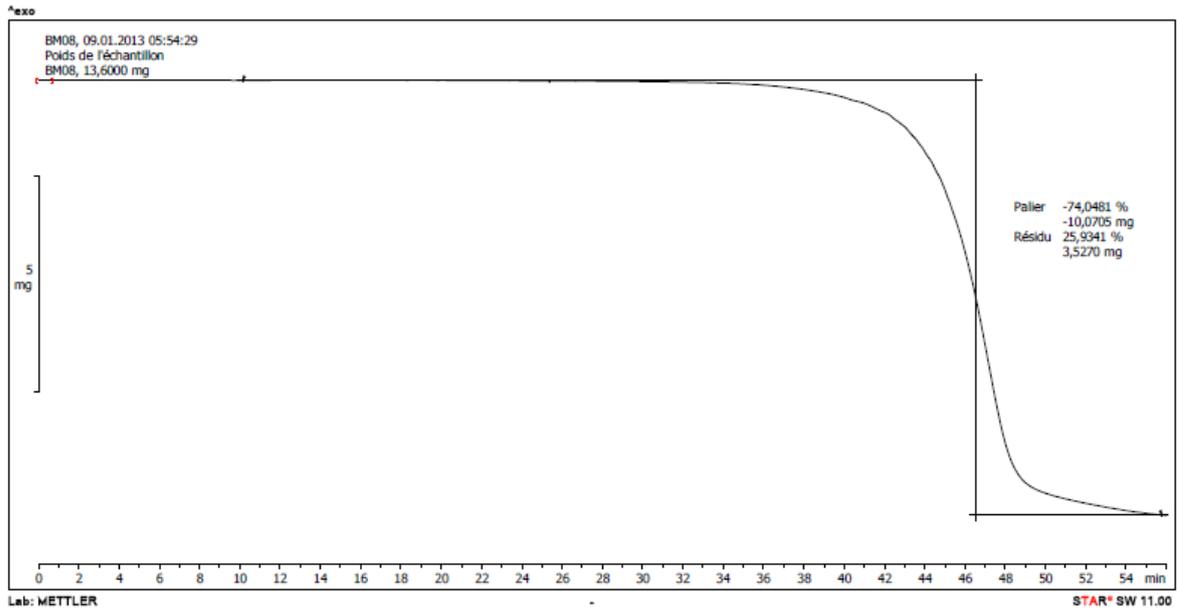
Annexe 3.6 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC05.



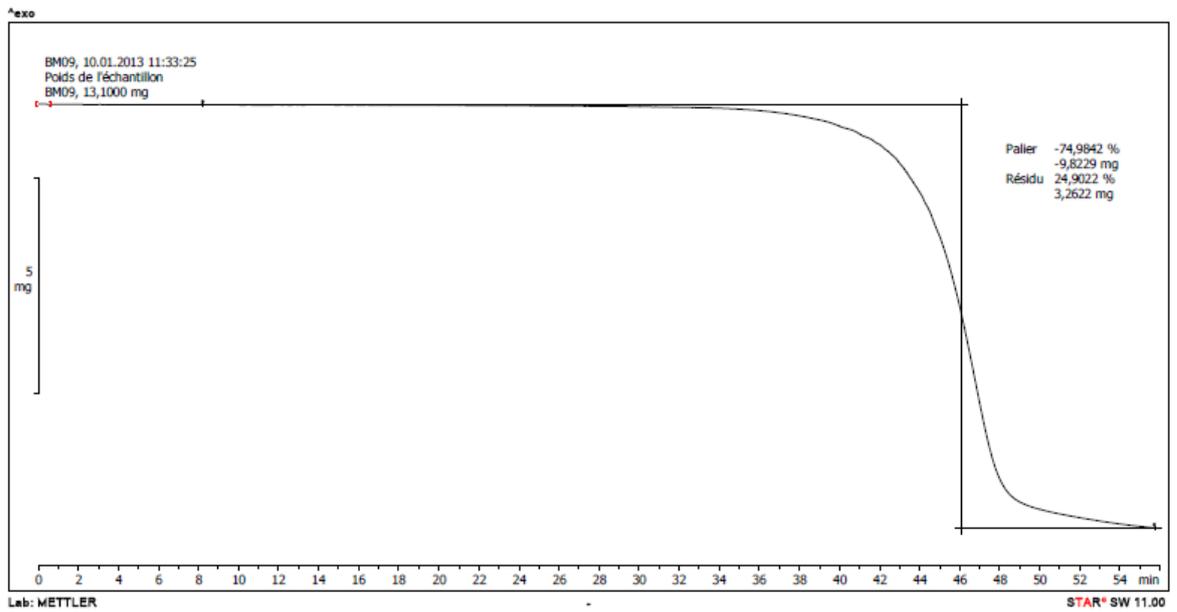
Annexe 3.7 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC06.



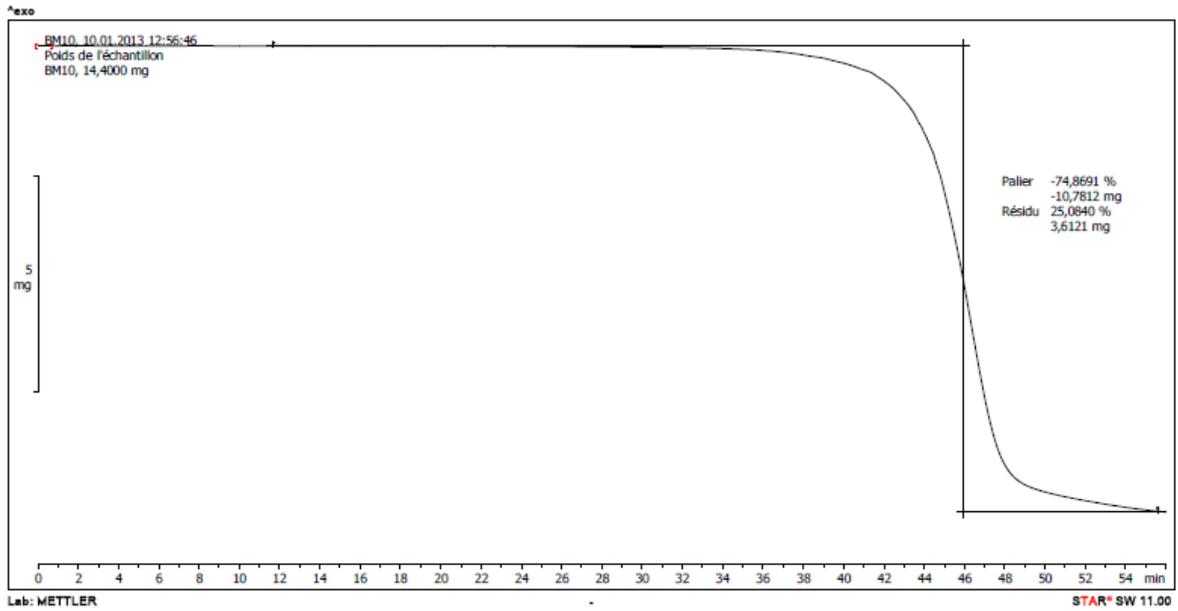
Annexe 3.8 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC07.



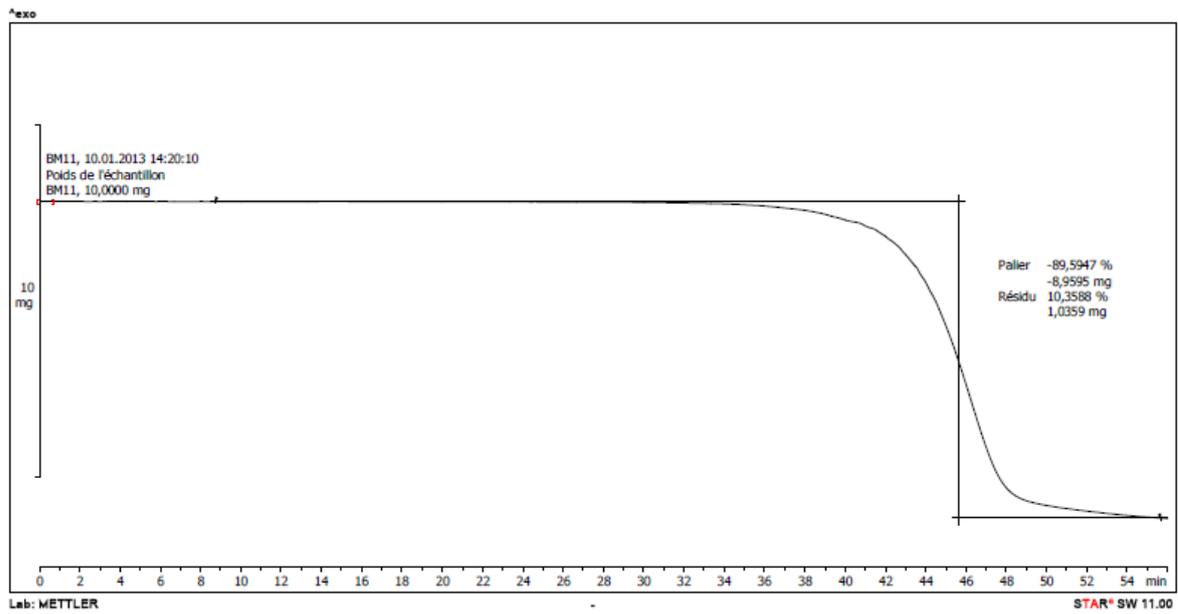
Annexe 3.9 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC08.



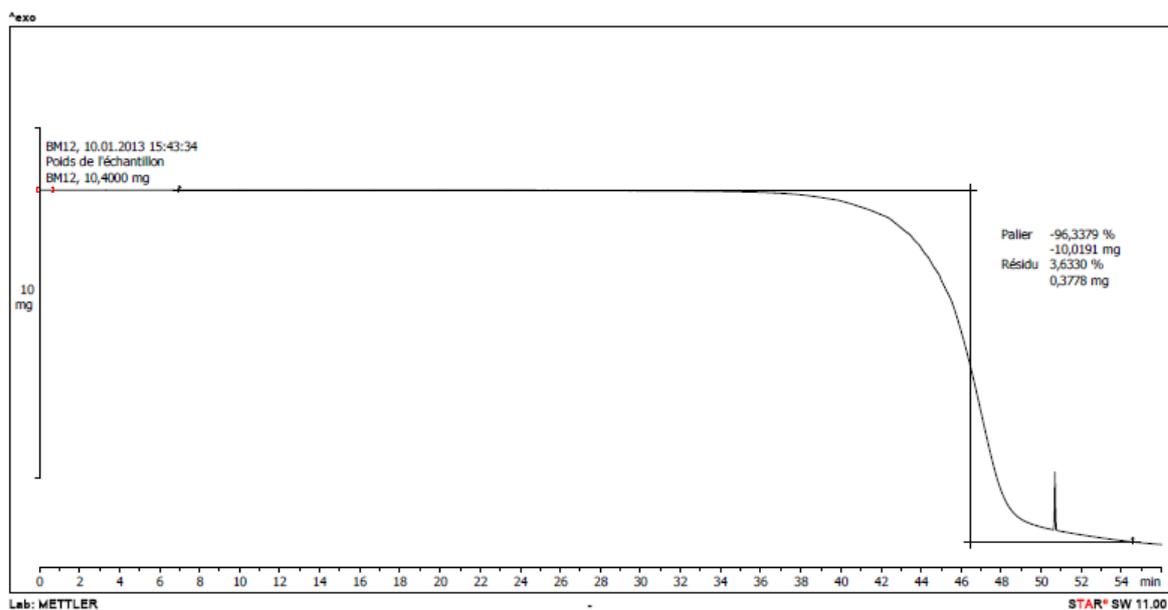
Annexe 3.10 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC09.



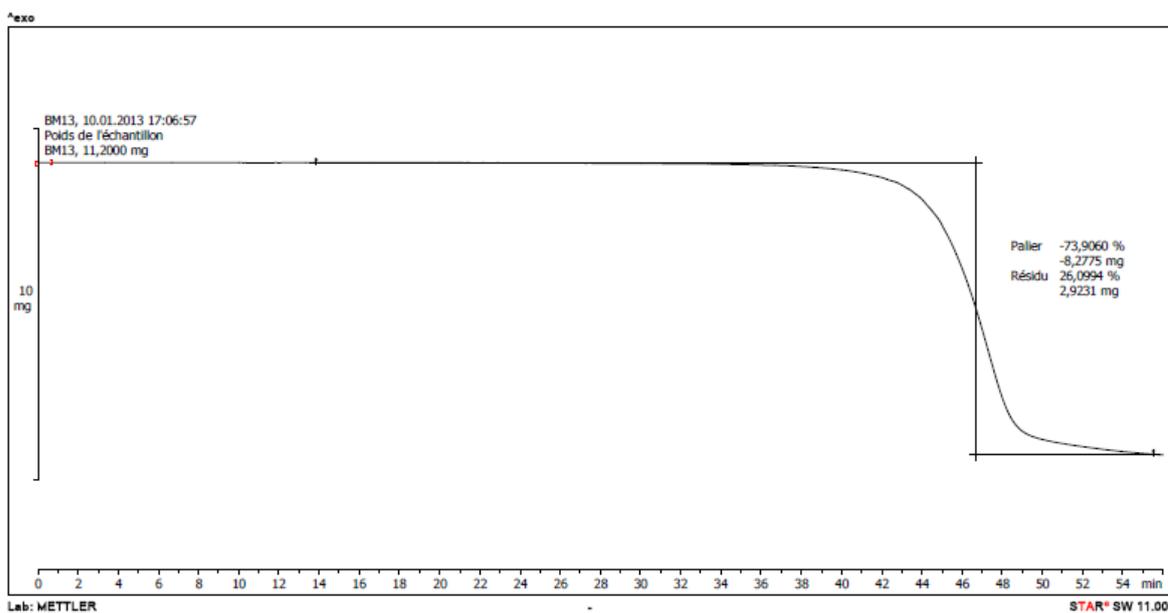
Annexe 3.11 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC10.



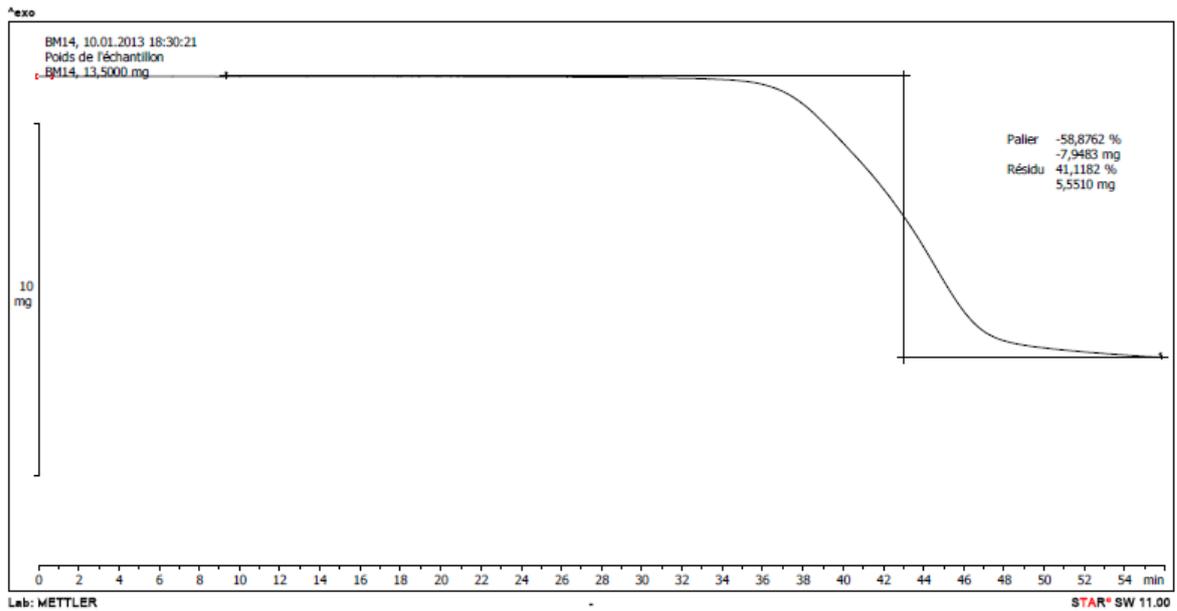
Annexe 3.12 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC11.



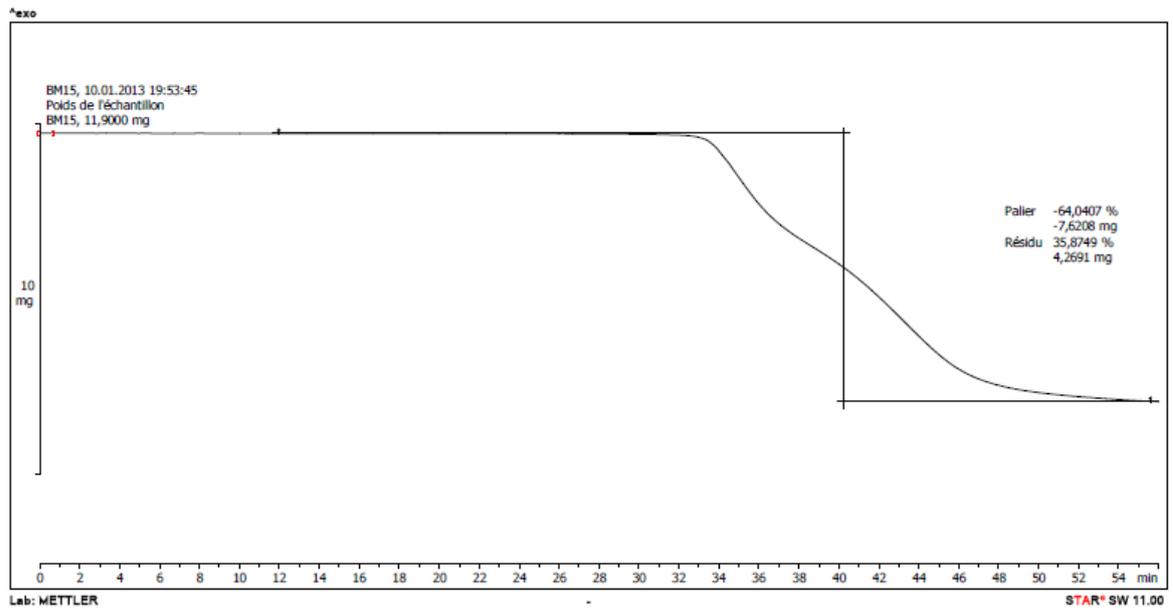
Annexe 3.13 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC12.



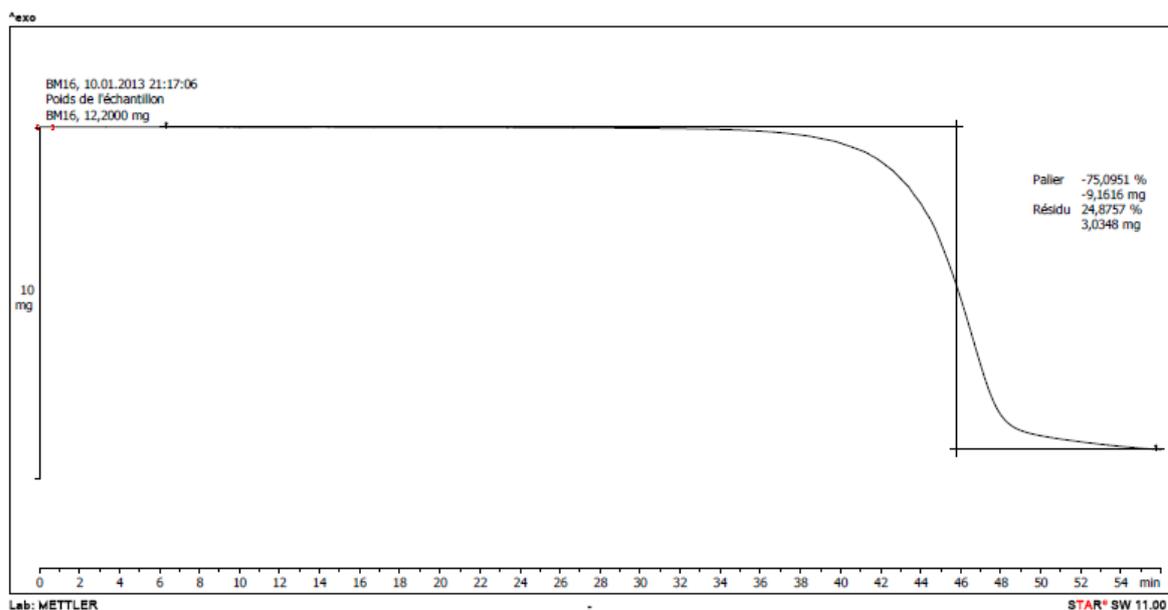
Annexe 3.14 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC13.



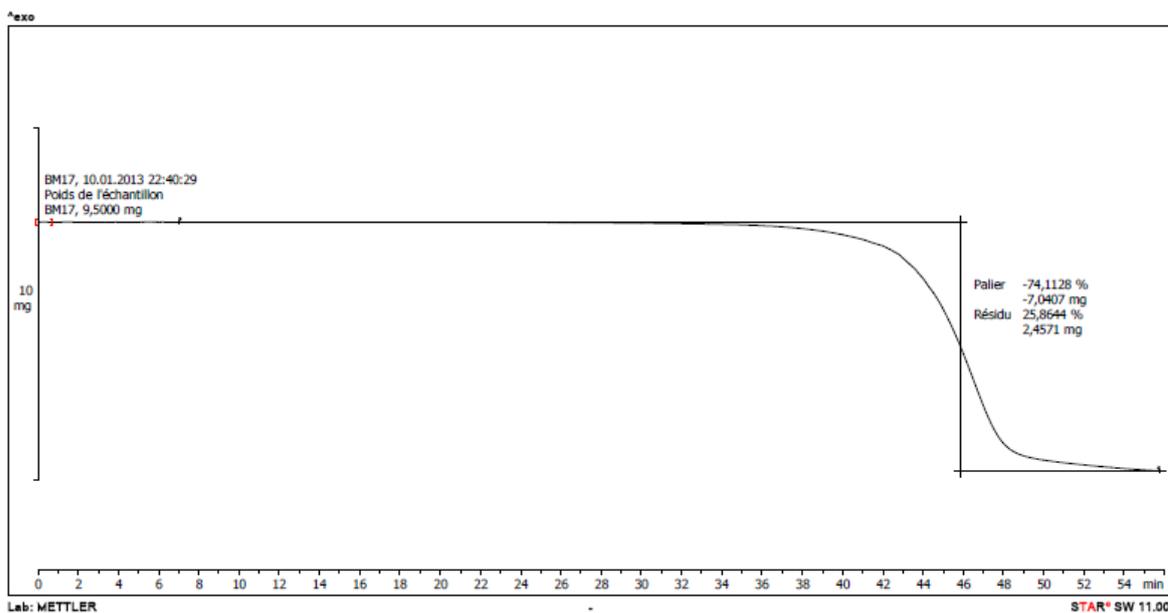
Annexe 3.15 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC14.



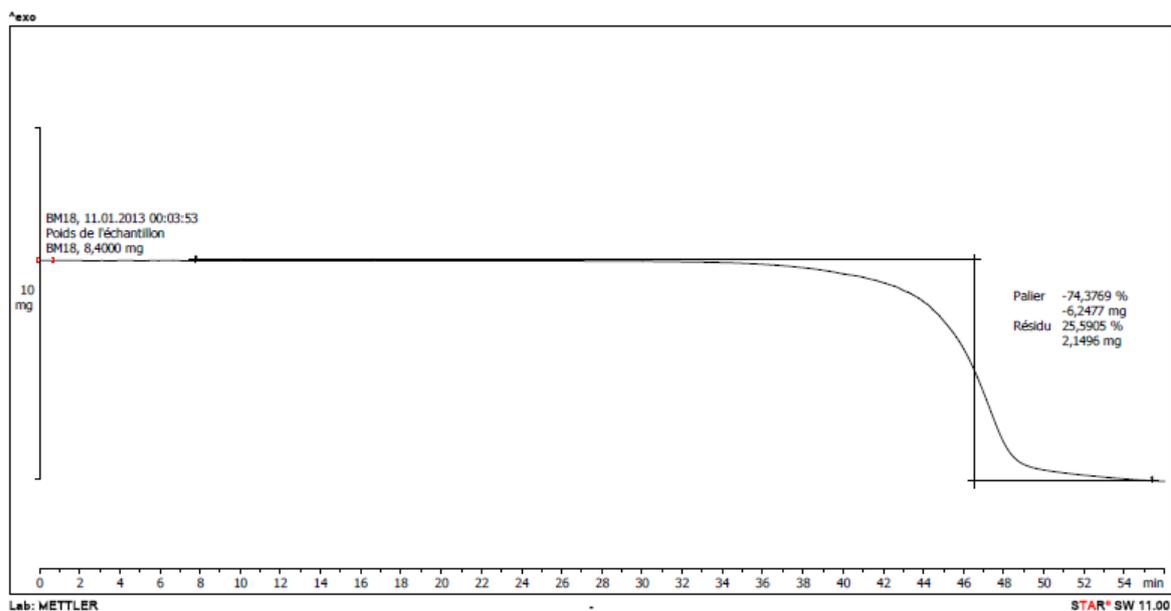
Annexe 3.16 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC15.



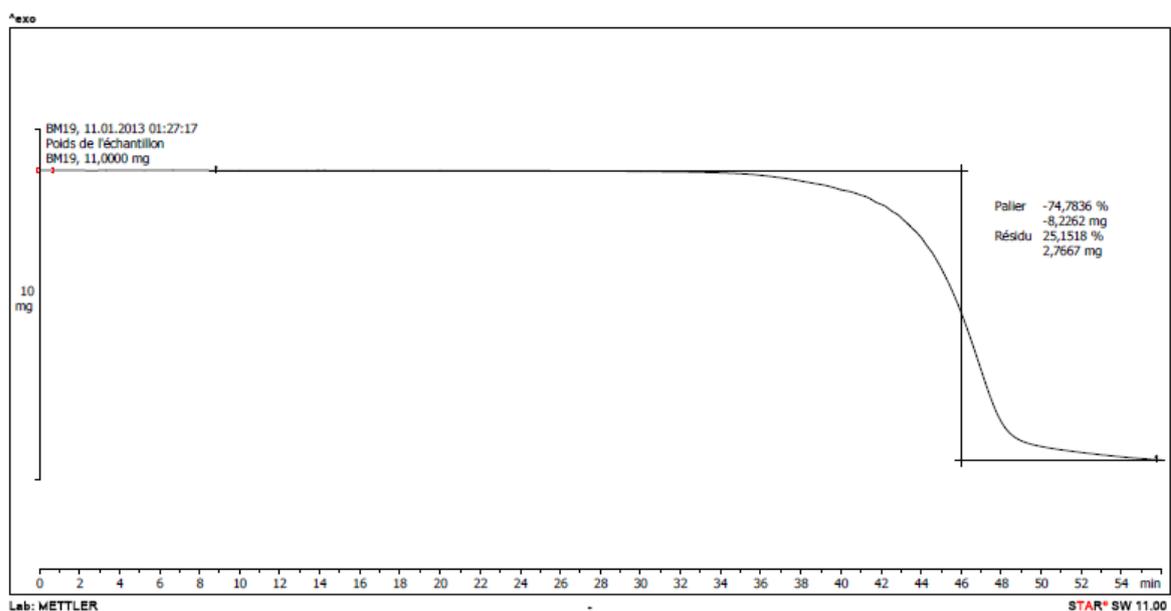
Annexe 3.17 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC16.



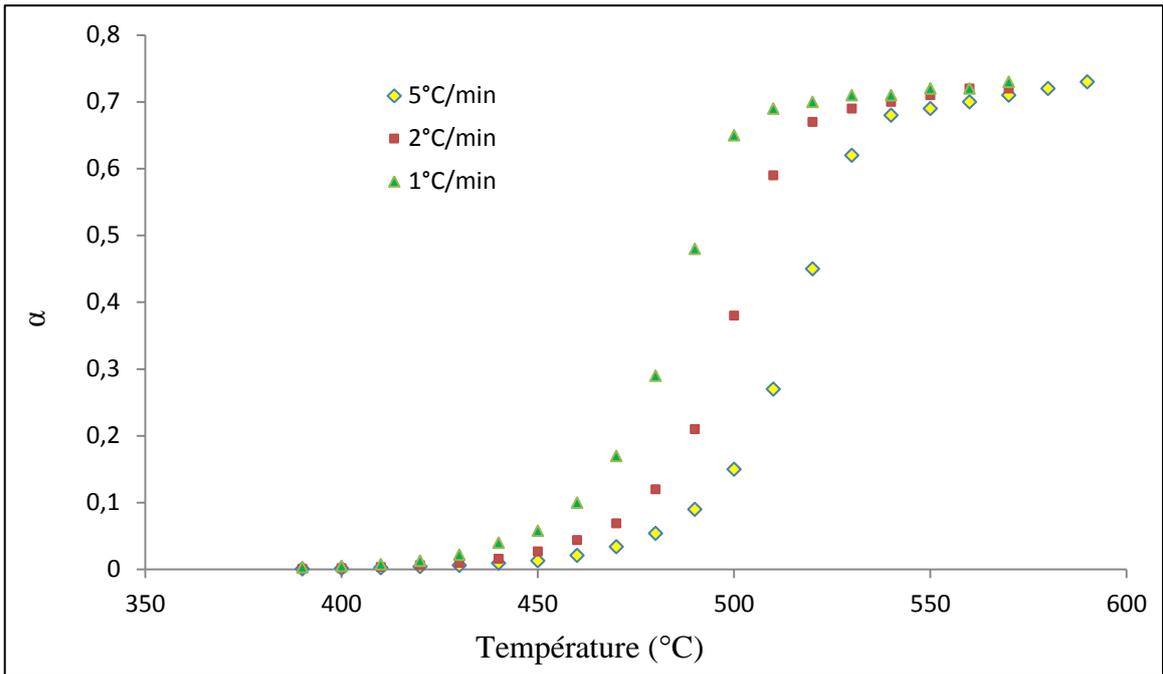
Annexe 3.18 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC17.



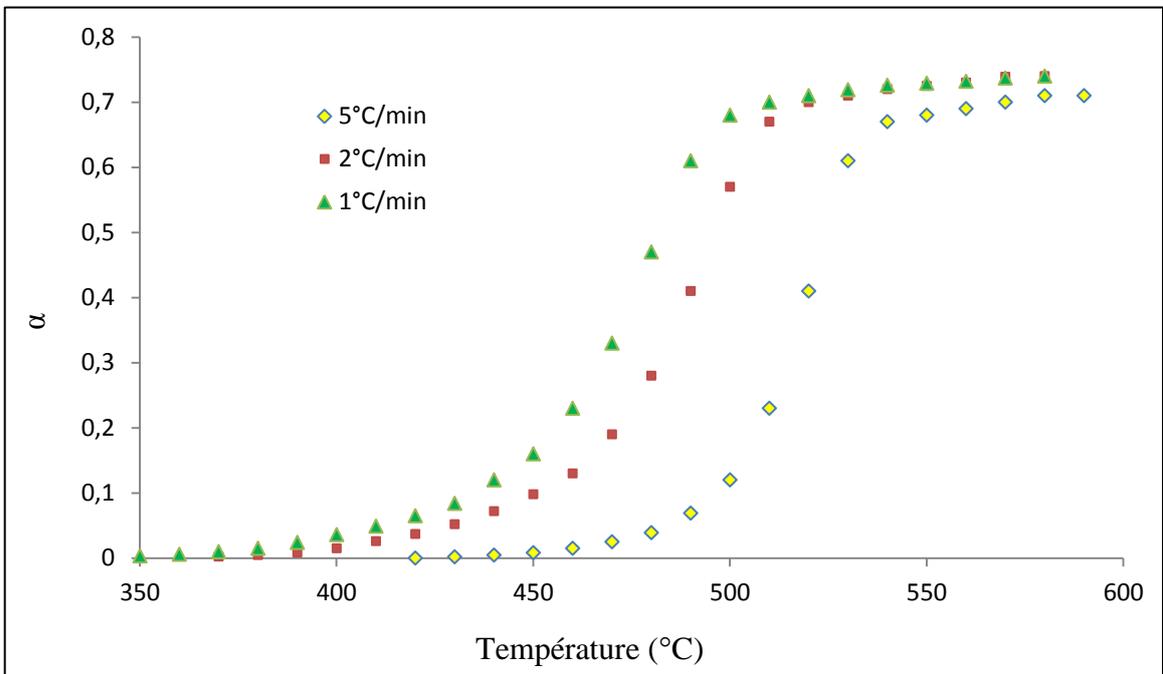
Annexe 3.19 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC18.



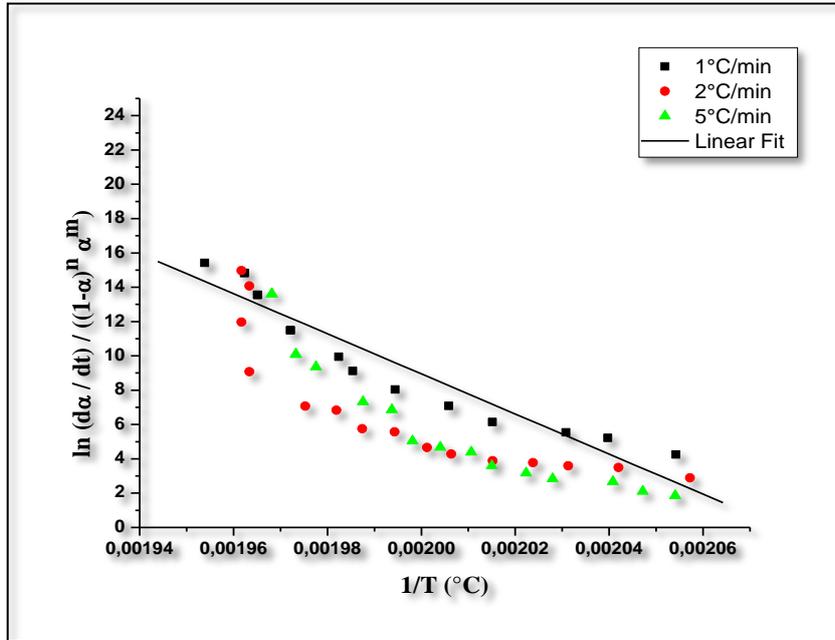
Annexe 3.20 : Thermogrammes de la TGA sous un seul taux de chauffe (5°C/min), pour l'échantillon PC19.



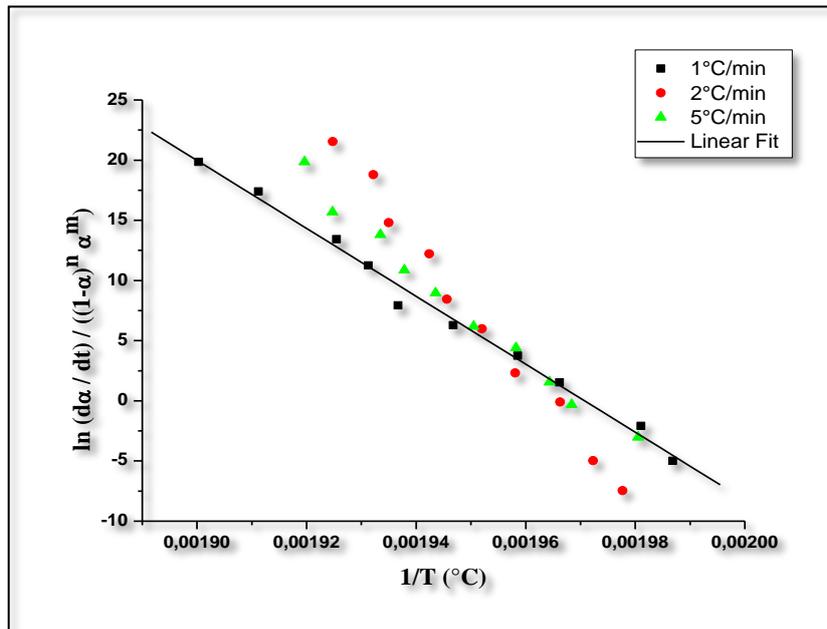
Annexe 3.21 : Courbes expérimentales de la dégradation thermique d'une pièce de biberon en polycarbonate (PC01) sous différents taux de chauffe 1, 2 et 5 °C/min.



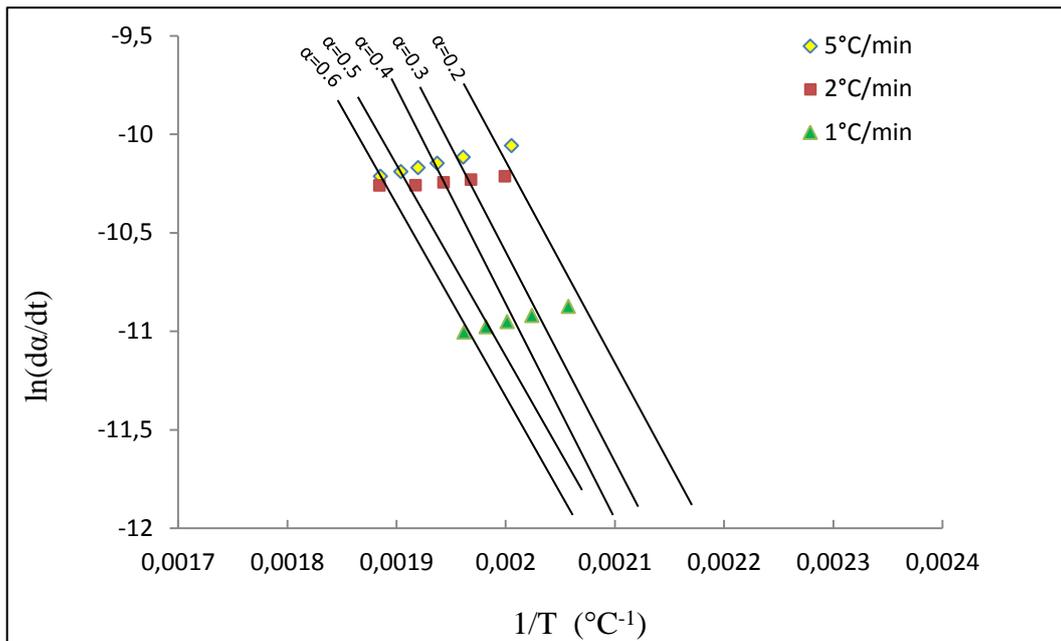
Annexe 3.22 : Courbes expérimentales de la dégradation thermique d'une pièce de biberon en polycarbonate (PC12) sous différents taux de chauffe 1, 2 et 5 °C/min.



Annexe 3.23 : Courbe de la résolution de l'équation (4.10) sous Matlab pour une pièce de PC non usé (PC01), donne : $n = 1,98$ et $m = 3,37$.



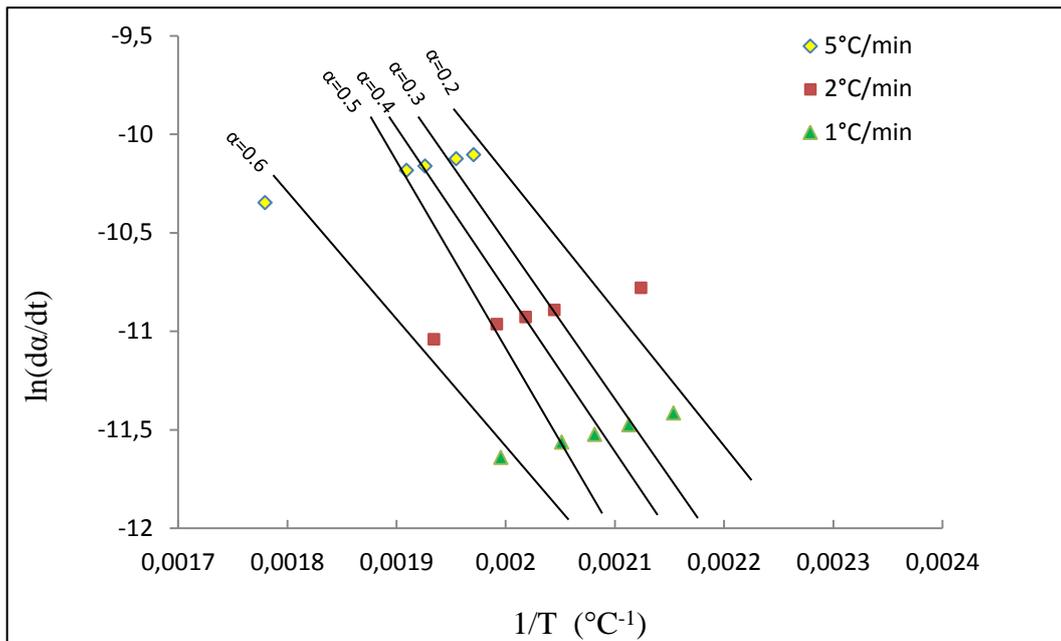
Annexe 3.24 : Courbe de la résolution de l'équation (4.10) sous Matlab pour une pièce (PC12), donne : $n = -0,74$ et $m = 1,38$.



Annexe 3.25 : Application de la méthode de Friedman pour certaines valeurs de α sélectionnées des courbes expérimentales présentées dans l'annexe 3.21 (PC01).

Annexe 3.26 : valeurs de l'énergie d'activation pour différentes valeurs de la conversion avec leurs coefficients de corrélation, obtenue par la méthode de Friedman pour l'échantillon étudié dans l'annexe 3.21 (PC01).

α	E_a (kJ mol ⁻¹)	r^2
0,1	177,32	0,990
0,2	175,09	0,992
0,3	175,43	0,992
0,4	174,17	0,995
0,5	175,99	0,995
0,6	175,01	0,998
0,7	176,3	0,999
0,8	175,67	0,992
0,9	175,05	0,994



Annexe 3.27 : Application de la méthode de Friedman pour certaines valeurs de α sélectionnées des courbes expérimentales présentées dans l'annexe 3.22 (PC12).

Annexe 3.28 : valeurs de l'énergie d'activation pour différentes valeurs de la conversion avec leurs coefficients de corrélation, obtenue par la méthode de Friedman pour l'échantillon étudié dans l'annexe 3.22 (PC12).

α	E_a (kj mol ⁻¹)	r^2
0,1	152,12	0,993
0,2	152,2	0,991
0,3	151,72	0,995
0,4	151,98	0,991
0,5	152,09	0,994
0,6	153,11	0,987
0,7	152,54	0,995
0,8	152,78	0,991
0,9	152,34	0,992

Productions scientifiques

Publications internationales

1. Malika Benhamada, Djallel Bouzid, Olivier Boyron, Manel Taam. 2015. The relationship between the aging of polycarbonate characterized by SEC and the release of bisphenol A quantified by HPLC–UV. European Food Research and Technology.
2. Malika Benhamada, Djallel Bouzid, Ouacil Saouli, Olivier Boyron. 2015. The Effects of Hydrothermal Aging Characterized by SEC on the Degradation Kinetic of Polycarbonate Calculated through TGA. Chemical Engineering Transactions, 43, 1183-1188.

Communications internationales

1. M. BEN HAMADA, D. BOUZID, O. SAOULI. Influence of temperature, pH and duration treatment on the kinetic of the degradation of bisphenol A polycarbonate. International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, ENEFM. Antalya Turquie. 9-12 October 2013.
2. M. BEN HAMADA, D. BOUZID, O. SAOULI. Study of Bisphenol A migration from baby bottles as a function of temperature, pH liquids and duration treatments. International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials, ENEFM. Antalya Turquie. 9-12 October 2013.

Projets de recherche

PNR code : 4U250494. Date : 01-10-2012

Thème : étude de la migration du bisphénol A des matériaux plastiques alimentaires

Organisme pilote : CRSTRA

ملخص

العطالة او الجمود في التعليب او تغليف المواد الغذائية نادرا ما يكون كلي، مما يمكن أن يسبب تغيير في خصائص التغليف الغذائي أو المنتج المغلف. عدة أنواع من التفاعلات بين التغليف (حاوية)، و المنتج المغلف (المحتوى)، هذا الاتصال حاوية / محتوى قد تؤثر أيضا على الخصائص الميكانيكية الحرارية من التغليف . الهدف الرئيسي من هذه الاطروحة هو دراسة ظاهرة تحرير ثنائي الفينول أ متعدد الكربونات في المحاليل الغذائية. قمنا بتطوير منهجية تجريبية صارمة لدراسة وفهم آلية هجرة ثنائي الفينول أ ابتداءا من قنينات الارضاع المصنوعة من متعدد الكربونات الناتجة من مونومر غير مبلمر؟ أو من نواتج تحلل البوليمر؟ لدراسة لقياس الملوثات قبل وبعد العلاج المطبق على قطع من متعدد الكربونات وذلك باستعمال تقنية المحتوى، وضعت وسيلة

.HPLC

نفس القطع كانوا محور دراسة باستعمال تقنية الاستبعاد اللوني لقياس الحجم الكتلي و التحليل الحراري الوزني لدراسة حركية التدهور .

الكلمات المفتاحية: متعدد الكربونات , ثنائي الفينول أ , تدهور, هجرة , التحليل الحراري الوزني .

Summary

The inertia of a packaging is never total, which can generate for example a deterioration of the properties of the packaging or packed product. Several types of interactions between a package (container) and the packaged product (content), this contact container/ content may also influence the thermomechanical properties of the package. The main objective of this thesis is to study the phenomenon of release of bisphenol A (BPA) of polycarbonate (PC) in food solutions.

We have developed a rigorous experimental methodology to study and understand the migration mechanism of BPA from PC baby bottles, it is impurity of uncured monomer? or of polymer degradation products? For the study of the content, a method of analysis of BPA by high performance liquid chromatography (HPLC) was developed in order to quantify the contaminant before and after treatments were applied on the PC. These same parts of materials have been the subjects of characterizations by size exclusion chromatography (SEC) for measuring molecular weights, and by thermogravimetric analysis (TGA) for the study of the degradation kinetics.

Keywords: Polycarbonate, Bisphenol A, degradation, migration, thermogravimetry.

Résumé

L'inertie d'un emballage est rarement totale, ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés du produit emballé. Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu), ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés thermomécaniques de l'emballage. L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le phénomène de libération du bisphénol A (BPA) du polycarbonate (PC) dans les solutions alimentaires.

Nous avons développé une méthodologie expérimentale rigoureuse pour étudier et comprendre le mécanisme de migration du BPA à partir des biberons en PC, s'agit-il d'impuretés de monomère non polymérisé? ou encore de produits de dégradation du polymère? Pour l'étude du contenu, une méthode d'analyse du BPA par chromatographie liquide haute performance (HPLC) a été mise au point dans le but de quantifier le contaminant avant et après les traitements qui ont été appliqués sur le PC. Ces mêmes pièces de matériaux ont été les sujets de caractérisations par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour la mesure des masses molaires, et par analyse Thermogravimétrique (TGA) pour l'étude de la cinétique de dégradation.

Mots clés: Polycarbonate, bisphénol A, dégradation, migration, thermogravimétrie.

