



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 mai 2022**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame FARHAT Joanna**

Titre de la thèse : « Caractérisation physicochimique et modélisation thermodynamique des perturbateurs endocriniens : alkylphénols et phtalates présents dans les emballages alimentaires »

Résumé



Le processus de migration des constituants chimiques des emballages alimentaires (contenant) vers les aliments (contenu) est une source potentielle d'exposition toxicologique pour les consommateurs. Ce transfert dépend essentiellement des propriétés physicochimiques des substances présentes dans le contenant. On peut citer les alkylphénols et les phtalates rencontrés dans le conditionnement des eaux embouteillées. L'étude bibliographique a montré le manque de données expérimentales concernant ces deux familles de composés connues pour être des perturbateurs endocriniens. L'objectif de ce travail de thèse est double : détermination expérimentale des équilibres de phases liquide-vapeur et liquide-liquide de 3 alkylphénols (4-n-octylphénol, 4-t-octylphénol, 4-nonylphénol) et de 2 phtalates (di-n-pentylphtalate, bis-2-éthylhexylphtalate) et la modélisation thermodynamique des résultats obtenus.

Dans ce but nous avons déterminé la pression de vapeur (entre 298,15 et 423,15 K) des composés cités précédemment par 2 méthodes complémentaires : la méthode statique de référence et la méthode de transpiration qui nécessite l'analyse du composé piégé. Pour cette dernière technique, une méthodologie analytique a été développée: élution de la cartouche (nature, temps de piégeage, solvant d'élution) ; analyse UHPLC pour les alkylphénols et GC-MS (mode SIM) pour les phtalates. Des pressions de vapeur de 10^{-3} Pa à 100 kPa ont été ainsi déterminées.

Le deuxième paramètre mesuré est la solubilité aqueuse (entre 298,15 et 328,15 K) des 6 composés. Au vu de leur faible solubilité aqueuse (10^{-7} en fraction molaire), nous avons utilisé la méthode de saturation : balayage du soluté adsorbé sur un support par un flux d'eau. Ici également une méthodologie analytique a été mise au point : choix de la cartouche, optimisation du temps d'accumulation du soluté, débit d'eau...analyse par HPLC ; GC-MS. Les pressions de vapeur et de la solubilité aqueuse ont permis le calcul de la constante de Henry, paramètre essentiel dans le domaine environnemental : transfert eau/air d'un polluant. Une seule donnée de solubilité a été trouvée dans la littérature, il s'agit de la solubilité aqueuse du 4-n-octylphénol à 298,15 K ($2,87 \cdot 10^{-7}$ en fraction molaire). Notre résultat expérimental est en bon accord avec les auteurs (écart de 6,3 %).

Le coefficient de partage octanol-eau ($\text{Log } K_{o/w}$) à 298,15 K a également été déterminé en utilisant la méthode « shake-flask ». Ce paramètre indique l'hydrophobicité des solutés étudiés c'est-à-dire leur tendance à s'accumuler dans la partie lipidique des aliments.

Deux modèles ont été utilisés en vue de prédire les grandeurs étudiées dans la thèse : trois variantes du modèle thermodynamique UNIFAC (UNIFAC original, modifié Dortmund et modifié liquide-liquide) basé sur une méthode de contribution de groupes et deux versions de COSMO-RS. Alors que le modèle UNIFAC nécessite la donnée des paramètres des groupes présents dans les molécules concernées, la méthode COSMO-RS prédit les propriétés thermodynamiques en se basant sur la seule densité de charges de polarisation induit par les molécules et qui est calculée par la mécanique quantique. Nous avons montré que ces modèles ne donnent généralement que des ordres de grandeur des paramètres sélectionnés.