

République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
DEPARTEMENT DE GENIE DE
L'ENVIRONNEMENT

Projet de fin d'études

En vue de l'obtention du

Diplôme d'ingénieur d'état

En Génie d'environnement

Présenté par : Mlle. BOUABDALLAH Yasmina

Thème :

**Interactions contenant/contenu, cas des
emballages destinés aux corps gras**

Soutenu : le 01/07/2010 devant le jury suivant :

Président :	Mr R. KERBACHI	Professeur, ENP
Examineur :	Mr A. CHERGUI	Maitre de conférences, ENP
Promoteur :	Mr. H BALOUL	Doctorant à l'ENP
Co-promotrice :	Mme N.BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Invités :	Mr A. MELLAH	Directeur, CRNA
	Mr M. O. BOUSSOUM	Maitre assistant, université de TIARET
	Mr S. HADJAL	Ingénieur, CEVITAL

Ecole Nationale Polytechnique

10, Avenue Hassen Badi, BP. 182, 16200 El Harrach, Alger, Algérie

Résumé

Ce travail consiste à étudier les interactions susceptibles d'avoir lieu dans le cas des bouteilles plastique à base de polyéthylène téréphtalate, les bouchons à base de polyéthylène haute densité d'huile de tournesol fabriquées et commercialisées par la société CEVITAL et de déterminé l'effet de la température sur ces interactions.

Des essais de migration sont effectués à 40 et 20°C avec agitation dans un milieu simulateur (huile de tournesol), Le phénomène de migration est étudié en se basant sur une analyse préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PET et de PEHD ainsi qu'à l'aide de quatre techniques d'analyse à savoir : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie d'absorption atomique (SAA), la spectroscopie UV visible et la microscopie électronique à balayage (MEB). Par ailleurs l'évolution de l'indice de peroxyde et l'indice d'acide de l'huile de tournesol est suivie en fonction du temps de contact avec les éprouvettes de PET et de PEHD.

Mots clés : PET, PEHD, migration, sorption, emballages alimentaires, huile de tournesol.

Abstract

This work consists in the case of studying the interactions likely to take place the bottles figure containing polyethylene terephthalate, the stoppers containing polyethylene high density of sunflower oil manufactured and marketed by company CEVITAL and given effect of the temperature on these interactions.

Tests of migration are carried out to 40 and 20°C with agitation in a medium simulator (sunflower oil), the phenomenon of migration is studied while being based on an preliminary analysis based on the variation of mass of the test-tubes of PET and PEHD as using four techniques of analysis namely: the infra-red with transform of Fourier (IRTF), atomic absorption spectrometry (AAS), visible spectroscopy UV and scanning electron microscope (SEM), In addition the evolution of the peroxide index and the acid value of the sunflower oil are followed according to the time of contact with the test-tubes of FART and PEHD.

Key words: PET, PEHD, migration, sorption, food packing, sunflower oil.

ملخص

يمثل هذا العمل دراسة إمكانية تفاعل بين قارورات بلاستيكية مصنوعة بـ PET و سدادات المصنوعة بـ PEHD و زيت عباد الشمس التي تنتجها و تسوقها شركة سيفيتال و نبين اثر الحرارة على التفاعل. أجريت تجارب النزوح مع التحريك في درجة حرارة 20 و 40 درجة مئوية في وسط مغذي (زيت عباد الشمس). تحليل ظاهرة النزوح تم على أساس دراسة أولية معتمدة على تغير كتلة قريصات الـ PET, PEHD و تطور معامل فوق الأوكسدة و درجة الحموضة لزيت عباد الشمس و كذلك باستعمال أربعة تقنيات للتحليل: التحليل الطيفي الذري, التحليل الطيفي لأشعة ما تحت الحمراء المجهر الإلكتروني الماسح, والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية.

كلمات مفتاحية: الهجرة, التغليف الغذائي, زيت عباد الشمس, اختراق.



DEDICACES

Je dédie ce travail avec ma grande gratitude et ma profonde affection

A mes très chers parents, que j'aime tant pour leur encouragement et leur grand soutien, que dieu vous protège et vous prête longue vie ;

A mon tendre fiancé, Khaled qui m'a prêté toute sa vie avec beaucoup de patience, de compréhension et surtout un grand amour et fidélité ;

A mes sœurs Fadila, Safia et Dalila qui ont su me soutenir, m'encourager, m'aider et me supporter tout au long de ces longues années d'étude.

A ma sœur Horia qui a toujours été là pour moi, de près ou de loin. Ainsi qu'à son mari Messoud et ses enfants Chaima et Mohamed Hichem.

A ma sœur Fatima qui était toujours avec moi malgré la distance ;

A mes frères : Mouhamed, sa femme Meriem et leurs enfants Nada et Fadoa. Fodil et sa femme Razika. Sid ali et sa femme Bahia.

A ma cousine Soumia qui a pu partager mes joies et mes peines

A toute ma famille ainsi qu'à la famille BENYOUCEF

A mes beaux parents, mes beaux frères et ma belle sœur Asma et toute la famille BOUSBIA

A mes collègues Imene, Fadia et toute la promotion de génie de l'environnement 2010

A Soumia, Hassiba et Sihem

A mes amies ; Soumia, Ibtissem, Rima, Kafia et Meriem ainsi qu'à sa fille Maram



Yasmina

Remerciement

Le présent travail a été réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement du département de génie de l'environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique. Durant cette période j'ai côtoyé plusieurs personnes qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance et ma gratitude au Professeur N. BELHANECHÉ de l'Ecole Nationale Polytechnique, d'Alger qui m'a guidé tout le long de mon cursus universitaire. Merci mon professeur pour l'aide que j'ai trouvée auprès de vous. Puissiez-vous trouver ici le témoignage de mon respect et de ma grande affection.

Je remercie Mr BALOUL et Mr BOUSSOUM pour leurs aides et leurs précieux conseils au cours de la réalisation de ce mémoire et l'intérêt qu'ils ont toujours témoigné à l'égard de mon travail, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je remercie monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce modeste travail : Mr CHERGUI, Maître de conférences, ENP, Mr S. HADJAL, Ingénieur, CEVITAL

Je tiens à remercier, Mr A.MELLAH directeur de CRNA pour m'avoir autorisée à accéder au centre de recherche nucléaire d'Alger et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour faire les analyses. Ainsi qu'à l'ensemble des ingénieurs, pour leur aide et disponibilité à tout moment, particulièrement Mr Djahid, Mr LOUALHI dont l'aide m'a été précieuse.

Je remercie l'ensemble du corps professoral du département Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique pour le savoir qu'ils m'ont apporté.

Liste des abréviations

PET : polyéthylène téréphtalate

PEHD : polyéthylène haute densité

HT : Huile de tournesol

IRTF : Spectroscopie IR à transformée de Fourier

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique

MEB : microscope à balayage électronique

UV-visible : spectroscopie UV-visible

CEE : Commission des communautés européennes

mg : Milligramme

ml : Millilitre

Pb : Plomb

Zn: Zinc

Ca: Calcium

Fe: fer

I_P : indice de peroxyde

I_A : indice d'acide

I_S : indice de saponification

I_I : indice d'iode

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1.1 : domaine d'application des plastiques.....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau 2.1 avantages et limites d'utilisation de PET.....</i>	<i>14</i>
<i>Tableau 2.2 : les avantages et les inconvénients du PEHD.....</i>	<i>19</i>
<i>Tableau 3.1 : les simulateurs d'aliments.....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau 3.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 3.3 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires.....</i>	<i>24</i>
<i>Tableau 5.1 : les spécifications de PET utilisé.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 5.2 : les caractéristiques de PEHD utilisé.....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau 5.3 caractéristiques de l'huile de tournesol.....</i>	<i>33</i>
<i>Tableau 6.1 : Valeurs des migrations globales en mg/dm² dans l'huile de tournesol.....</i>	<i>43</i>
<i>Tableau 6.2 variation de l'acidité de l'huile de tournesol.....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau 7.1 Teneurs en métaux de milieu simulateur et des polymères utilisés.....</i>	<i>49</i>
<i>Tableau 7.2 Teneur résiduelles en métaux dans le PEHD a 40°C.....</i>	<i>50</i>
<i>Tableau 7.3 Teneur résiduelles en métaux dans le PEHD a 20°C.....</i>	<i>50</i>
<i>Tableau 7.4 Teneurs en métaux dans le PET a 40°C.....</i>	<i>50</i>
<i>Tableau 7.5 la teneur en métaux dans PET a 20°C.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 7.6 Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol.....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau.7.7Bandes caractéristiques du spectre du PEHD.....</i>	<i>53</i>
<i>Tableau.7.8 Bandes caractéristiques du spectre du PET.....</i>	<i>57</i>

Liste des figures

<i>Figure 1.1 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire.....</i>	<i>6</i>
<i>Schéma 2.1: Microstructure du poly (éthylène téréphtalate.....</i>	<i>12</i>
<i>Figure 2.1 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage de la bouteille PET.....</i>	<i>15</i>
<i>Schéma2.1 : Structure du polyéthylène.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 3.1 : Échanges de matières entre les matériaux et leur environnement.....</i>	<i>22</i>
<i>Figure 4.1 principe d'un spectromètre infrarouge.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 4.2 schéma de principe d'UV-visible.....</i>	<i>28</i>
<i>Figure 4.3 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique.....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 4.4 : Schéma de base d'un appareil de MEB.....</i>	<i>30</i>
<i>Figure 5.1 Schéma de l'installation expérimentale des essais de migration.....</i>	<i>34</i>
<i>Figure 6.1: Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PET mises en contact avec l'huile de tournesol.....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 6.2: Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'huile de tournesol.....</i>	<i>41</i>
<i>Figure 6.3 : Effet de nature de polymère sur le taux de variation de masse a 40°C.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure 6.4 : Effet de nature de polymère sur le taux de variation de masse a 20°C.....</i>	<i>42</i>
<i>Figure6.5 Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol mise en contact avec le PET.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure6.6 Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol mise en contact avec le PEHD.....</i>	<i>44</i>
<i>Figure6.7 : effet de nature de polymère sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol à 20°C.....</i>	<i>45</i>
<i>Figure6.8 effet de nature de polymère sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol à 40°C.....</i>	<i>46</i>
<i>Figure 7.1 Spectre infrarouge de l'huile de tournesol.....</i>	<i>52</i>
<i>Figure 7.2 Spectre infrarouge de PEHD.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 7.3 Zones zoomées du Spectre infrarouge du PEHD.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 7.4 Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différent temps en jours à40°C.....</i>	<i>53</i>
<i>Figure 7.5 Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différents temps en jours a20°C.....</i>	<i>54</i>
<i>Figure 7.6 rapport d'absorbance A 2917/1465 en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol.....</i>	<i>54</i>

<i>Figure 7.7 rapport d'absorbance A 2850/1465 en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 7.8 Spectre infrarouge de PET.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 7.9 Zones zoomées du Spectre infrarouge du PET.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 7.10 spectre infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 20°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 7.11 Spectres infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C.....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 7.12 Evolution du rapport d'absorbance A 3639/1409 en fonction du temps.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 7.13 Evolution du rapport d'absorbance A 3054/1409 en fonction du temps.....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 7.14 Evolution du rapport d'absorbance A2971/1409 en fonction du temps.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 7.15 Evolution du rapport d'absorbance A1725/1409 en fonction du temps.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 7.16 Evolution du rapport d'absorbance A1475/1409 en fonction du temps.....</i>	<i>59</i>
<i>Figure 7.17 Evolution du rapport d'absorbance A1074/1409 en fonction du temps.....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 7.18 Morphologie des films de PET après contact avec l'huile de tournesol.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 7.19 Morphologie des films de PEHD après contact avec l'huile de tournesol.....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 7.20 Le spectre UV-visible de l'huile de tournesol.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 7.21 variation de la concentration de l'acide oléique dans les éprouvettes de PET.....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 7.22 Variation de concentration de l'acide oléique dans les éprouvettes de PEHD.....</i>	<i>64</i>
<i>Figure 7.21 Variation de concentration de groupement carbonyle dans l'huile de tournesol.....</i>	<i>65</i>

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures et schémas

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : généralité sur les corps gras et les matières plastiques

1.1. Corps gras.....	4
1.2. Composition de l'huile de tournesol.....	4
1.3. Caractéristiques de l'huile de tournesol.....	4
1.4. Conditionnement de l'huile.....	5
1.5. Les matières plastiques.....	6
1.6. Domaine d'application des polymères.....	6
1.7. Les additifs des matières plastiques.....	7
1.7.1. Les lubrifiants.....	7
1.1.1. Les stabilisants.....	8
1.1.2. Les plastifiants.....	8
1.1.3. Les charges.....	8
1.1.4. Les colorants.....	9
1.8. Emballages et environnement.....	9

Chapitre 2 : les polymères étudiés

2.1. Introduction.....	11
2.2. Polyéthylène téréphtalate.....	11
2.2.1. Matières premières du PET.....	11
2.2.2. Synthèse de PET.....	11
2.2.2.1. Estérification.....	12
2.2.2.2. Transestérification.....	12
2.2.2.3. Polycondensation à l'état solide.....	13
2.2.3. Propriétés de PET.....	13
2.2.3.1. Propriétés physicochimiques.....	13
2.2.3.2. Propriétés thermiques.....	14
2.2.3.3. Propriétés mécaniques.....	14
2.2.3.4. Propriétés électriques.....	14
2.2.3.5. Perméabilité.....	14
2.2.4. Avantage et inconvénient de PET.....	14
2.2.5. Applications de PET.....	15
2.2.6. Mise en œuvre des bouteilles en PET.....	15
2.2.7. Dégradation et vieillissement.....	16
2.2.7.1. La dégradation hydrolytique.....	16

2.2.7.2. La dégradation thermo-oxydative.....	16
2.2.7.3. Le vieillissement physique.....	17
2.2.7.4. La dégradation thermique.....	17
2.3. Polyéthylène haute densité.....	17
2.3.1. Synthèse de PEHD.....	18
2.3.2. Mode de synthèse de PEHD.....	18
2.3.2.1 Polymérisation catalysée par un oxyde de chrome.....	18
2.3.2.2 Polymérisation de type Ziegler-Natta.....	18
2.3.2.3 Polymérisation de type métallocènes.....	18
2.3.3. Propriétés du PEHD.....	18
2.3.4. Application du PEHD.....	19

Chapitre 3 : les interactions contenant/contenu

3.1. Les interactions contenant/contenu dans l'emballage.....	21
3.1.1. Migration des constituants de l'emballage vers l'aliment.....	21
3.1.2. la sorption.....	21
3.1.3. La perméabilité.....	21
3.2. Les Paramètres influençant les migrations d'additifs.....	22
3.3. La réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques.....	22
3.3.1. Evaluation de la migration.....	23
3.3.1.1. Essais de migration.....	23
3.3.1.2. Milieu d'essai (simulateur).....	23
3.3.1.3. Les conditions de contacts.....	24
3.3.1.4. Les limites de migration.....	24
3.4. Les effets de la migration.....	25

Chapitre 4 : Techniques d'analyses

4.1.La spectroscopie d'infrarouge a transforme de Fourier.....	27
4.1.1. Principe.....	27
4.2.Spectroscopie UV-visible.....	28
4.3.La spectroscopie d'absorption atomique.....	29
4.3.1. Principe.....	29
4.3.2. Appareillage.....	29
4.4. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	30
4.4.1. Principe.....	30
4.4.2. Appareillage.....	30

Chapitre 5 : Produits utilisés et méthodologie expérimentale

5.1. Produits utilisés.....	32
5.1.1. Les éprouvettes de PET.....	32
5.1.2. Les éprouvettes de PEHD.....	32

5.1.3. L'huile de tournesol.....	33
5.2.Mode opératoire des essais de migration.....	33
5.2.1. Mode opératoire.....	33
5.2.2. Mesure de la variation de masse des éprouvettes.....	34
5.3.Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'huile.....	34
5.3.1. Caractéristiques physiques.....	34
5.3.1.1. La densité.....	34
5.3.1.2. La couleur.....	34
5.3.2. Caractéristiques chimiques.....	35
5.3.2.1. Indice d'acide.....	35
5.3.2.2. Indice de peroxyde.....	35
5.3.2.3. Indice de saponification.....	35
5.3.2.4. Indice d'iode.....	35
5.4.Appareillages et méthodes d'analyse de la migration.....	35
5.4.1. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	35
5.4.1.1. Matériel utilisé.....	36
5.4.1.2. Mode opératoire.....	36
5.4.2. Spectrométrie d'absorption atomique	36
5.4.2.1. Matériel utilisé.....	36
5.4.2.2. Mode opératoire.....	36
5.4.3. Le microscope électronique a balayage.....	37
5.4.3.1. Matériel utilisé.....	37
5.4.3.2. Préparation des échantillons.....	37
5.4.4. Spectroscopie UV-visible.....	37
5.4.4.1. Matériel utilisé.....	37
5.4.4.2. Mode opératoire	37

Chapitre 6 : Etude préliminaire des Interactions emballage/milieu simulateur basée sur la variation de masse et les propriétés chimiques de l'huile de tournesol

6.1. Introduction.....	40
6.2. Evolution du taux de variation de masse.....	40
6.2.1. Effet de la température.....	40
6.2.2. Effet de la nature de polymère.....	41
6.2.3. Estimation de la migration globale.....	43
6.3.Evolution de l'indice de peroxyde.....	43
6.3.1. Effet de la température.....	44
6.3.2. Effet de la nature de polymère.....	45
6.4. Evolution de l'indice d'acide.....	46
6.5. Conclusion.....	47

Chapitre 7 : Etude des interactions basée sur les résultats des méthodes analytiques

7.1. Introduction	49
7.2. Analyse par la spectrométrie d'absorption atomique	49
7.2.1. Détermination de la teneur en métaux des polymères et l'huile de tournesol témoins.....	49
7.2.2. Détermination de la teneur résiduelle en métaux des éprouvettes en PET et PEHD ayant été en contact avec le milieu simulateur.....	49
7.2.2.1. Cas des éprouvettes en PEHD.....	49
7.2.2.2. Cas des éprouvettes en PET.....	50
7.3. Spectroscopie infra rouge a transformée de Fourier	51
7.3.1. Cas de l'huile de tournesol.....	51
7.3.2. Cas des éprouvettes de PEHD.....	52
7.3.2.1. Analyse du spectre du film de PEHD.....	52
7.3.2.2. Analyse des spectres des films de PEHD après contact avec l'huile de tournesol.....	53
7.3.3. Cas des éprouvettes de PET.....	56
7.3.3.1. Identification des additifs à partir de spectre de PET.....	56
7.3.3.2. Analyse des spectres des films de PET après contact avec l'huile de tournesol.....	57
7.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	61
7.5. Analyse par spectroscopie UV-visible	63
7.5.1. Cas des éprouvettes de PET.....	63
7.5.2. Cas des éprouvettes de PEHD.....	64
7.5.3. Cas de milieu simulateur.....	64
7.6. Conclusion	65
Conclusion générale	67

Introduction générale

Les huiles ont une importance toute particulière dans l'alimentation. Ce sont les aliments les plus énergétiques indispensables à la vie, quelques-unes de ces huiles contiennent des éléments, essentiels pour la croissance qui ne sont pas produits par le corps, mais qui sont fondamentaux pour garantir le bon fonctionnement d'un corps sain [1].

Les industriels de l'agro-alimentaire doivent répondre aux préoccupations et exigences des consommateurs. Pour cela, ils cherchent à améliorer la qualité de la matière première tout en utilisant un procédé et un conditionnement qui préservent cette qualité [2].

Dans ce secteur des conditionnements alimentaires, le plastique a conquis une place prépondérante. Il offre plusieurs avantages, comme la diminution du poids des emballages pour le transport, une bonne protection des produits contre les chocs ou les vibrations par un bon calage, l'isolation de la chaleur, du froid ou des intempéries et des possibilités quasi infinies de formes et de couleurs [3].

Or il existe des interactions, et donc des problèmes de compatibilité, entre les emballages plastiques et les aliments, dû notamment à la migration de composants du plastique vers l'aliment ou la pénétration de certains constituants de l'aliment vers l'emballage [4].

Pour préserver le consommateur la réglementation européenne définit le standard de sécurité pour les matériaux au contact des aliments mis sur le marché communautaire

La première directive cadre (89/109/CEE) reposait sur le principe d'inertie des matériaux au contact des aliments. Elle imposait l'absence de toute contamination susceptible de mettre en danger la santé du consommateur ou d'induire des modifications inacceptables des propriétés organoleptiques des aliments emballés. La nouvelle directive cadre 2004/1935/CE, qui abroge la directive précédente, confirme ce principe d'absence de contamination ou de contamination faible tout en l'assouplissant pour permettre son application aux emballages actifs susceptibles de libérer des substances actives dans l'aliment. Elle introduit par ailleurs une obligation d'une étape d'évaluation du risque lors de l'introduction d'une nouvelle substance, application ou pratique [5].

Actuellement, les matières plastiques utilisées pour le conditionnement des huiles sont fabriquées à partir de polyéthylène téréphtalate (PET) pour les bouteilles et polyéthylène haute densité (PEHD) pour les bouchons.

Le PET est un polymère semi-cristallin connu pour son utilisation dans la fabrication de fibres mais surtout de bouteilles de grande consommation (boissons, eau minérale et huiles). Son intérêt est qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, une excellente transparence associée à de bonnes propriétés barrières (perméabilité aux gaz, aux contaminants) [6].

Introduction générale

Le PEHD est une polyoléfine thermoplastique qui présente plusieurs avantages ce qui explique son utilisation pour les bouchons.

Parmi ces avantages [7]:

- Résistance à la chaleur, à la dégradation par UV;
- bonne souplesse à basse température;
- pas de plastifiants ajoutés.

Le but de ce travail est d'étudier les interactions susceptibles d'avoir lieu dans le cas des bouteilles plastique d'huile de tournesol fabriquées et commercialisées par la société CEVITAL.

La première partie de ce mémoire est une étude bibliographique qui regroupe les chapitres suivants :

Le premier chapitre présente les différentes caractéristiques des corps gras et des matières plastiques, le deuxième chapitre donne des informations plus approfondies sur les polymères étudiés, le troisième chapitre est consacré aux interactions contenant/contenu et enfin le quatrième chapitre décrit les différentes techniques d'analyses utilisées.

Dans la deuxième partie de ce mémoire après une description des matériels et méthodes, les résultats et discussions sont présentés dans deux chapitres.

Le premier chapitre comporte une étude préliminaire basée sur la variation de masse des éprouvettes de PEHD et de PET et la variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol.

Le deuxième chapitre regroupe les résultats des analyses effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), par spectrométrie d'absorption atomique (SAA), par UV-visible et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le mémoire se termine par une conclusion qui résume l'essentiel de ce travail.

Chapitre 1

Généralités sur les corps gras et les matières plastiques

1.1 Corps gras :

Selon le Comité français d'accréditation (COFRAC) : « *Un **corps gras** est une substance naturelle ou élaborée, d'origine animale ou végétale, contenant principalement des triglycérides* » [8].

1.2 Composition de l'huile de tournesol :

À l'image des autres huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides et de composés appelés composés mineurs car ils représentent moins de 1 % de l'huile raffinée.

L'huile de tournesol est classée dans les huiles hautement poly-insaturées. Elle comprend :

- 12 % d'acides gras saturés
- 21 % d'acides gras mono-insaturés, dont 19,7 % d'acide oléique
- 67 % d'acides gras poly-insaturés comprenant essentiellement l'acide linoléique, précurseur de la famille des acides gras oméga 6 [9].
- Phosphatides : Traces ~ 2%
- Pigments colorés :
 - Carotène (rouge)
 - Xanthophylle (jaune)
 - Gossypol (jaune-rouge)
 - Chlorophylle (vert)
- Métaux : Ca, Mg, Fe (traces)
- Vitamines : A, D, E et K
- Cires

1.3 Caractéristiques de l'huile de tournesol :

1.3.1 Caractéristiques physiques :

➤ **La densité :**

La densité relative d'une huile à 20°C est le quotient de la masse dans l'atmosphère d'un certain volume de cette huile à T°C par la masse de même volume à 20°C.

➤ **La couleur :**

La mesure de la couleur de l'huile se fait par l'utilisation d'un « calorimètre Lovibond » qui est composé de deux séries de verres de couleur jaune et rouge.

➤ **Indice de réfraction :**

On entend par indice de réfraction d'une substance le rapport entre la vitesse d'une lumière de longueur d'onde déterminée dans l'air et la vitesse de cette même lumière dans cette substance [1].

1.3.2 Caractéristiques chimiques➤ **Indice de peroxyde :**

En présence de l'oxygène de l'air, les acides gras insaturés entrant dans la composition des corps gras s'oxydent en donnant des peroxydes. Ce phénomène a lieu au cours du stockage des corps gras : c'est le rancissement.

La détermination de la quantité des peroxydes d'un corps gras montre son altération par oxydation.

On définit l'indice de peroxyde comme étant le nombre de milliéquivalent d'oxygène par kilogramme de corps gras [1].

➤ **Indice de saponification :**

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium (potasse caustique KOH) en mg nécessaire pour saponifier les acides gras libres qui nous renseignent sur la longueur de la chaîne et nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne de l'acide gras [1].

➤ **Indice d'iode :**

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100g de corps gras.

L'indice d'iode est une appréciation de l'insaturation des acides gras (et de leurs esters).

➤ **Acidité:**

L'acidité est la quantité d'acides gras libres exprimée en pourcentage % d'acide oléique [1].

1.4 Conditionnement de l'huile :

Les huiles sont le plus souvent conditionnées dans des emballages plastiques dont les principaux sont les polymères semi cristallins tel que le PET.

Le polyéthylène téréphtalate (PET), polymère de la famille des polyesters a, contrairement au PVC, une très faible perméabilité au CO₂. Il est donc employé dans la fabrication des bouteilles de boissons gazeuses. Il est largement utilisé pour les bouteilles d'eau minérale. Son utilisation pour les huiles est intéressante étant donné sa faible perméabilité à l'oxygène [2].

En plus de la bouteille, le bouchon est également important à prendre en considération. Le bouchon des bouteilles de PET est le plus souvent en PEHD du fait de ses bonnes propriétés mécaniques et de sa résistance, il peut constituer un point faible de l'emballage vu sa perméabilité à l'oxygène plus élevée que celle du PET. Des technologies de bouchon PEHD possédant un joint multicouche sont en cours de développement pour améliorer la barrière à l'oxygène [2].

1.5 Les matières plastiques :

Le plastique, dérivé du pétrole ou du gaz naturel, est un terme générique qui désigne un ensemble de composés chimiques que l'on nomme polymères. Ces derniers se retrouvent sous forme de granulés, fluides ou en poudre, et sont souvent identifiés par le mot résine. Les six principales résines comptent pour environ 97 % de la production totale d'emballages de produits domestiques (figure 1.1). Il s'agit du polyéthylène basse densité (PEBD), du polyéthylène haute densité (PEHD), du polypropylène (PP), du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène téréphtalate (PET) et le polystyrène (PS) [3].

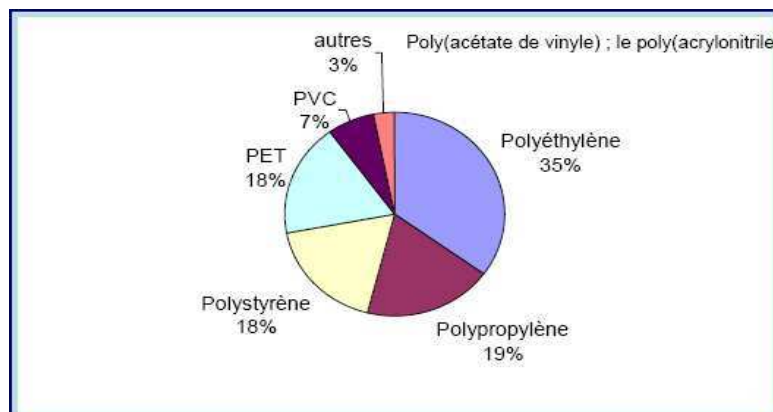


Figure 1.1 : Principaux polymères sur le marché de l'emballage alimentaire [10].

1.6 Domaines d'applications des polymères :

Le choix des matériaux supports est déterminé par plusieurs critères parmi lesquels les principaux sont [10]:

- La tenue mécanique et à la chaleur (traitement thermique : stérilisation, pasteurisation),
- Le degré d'imperméabilité à l'humidité,
- Le coût et la facilité de mise en œuvre,
- La conformité vis-à-vis de la législation et de la réglementation du contact alimentaire

Le tableau 1.1 résume quelques applications des principaux polymères utilisés dans l'industrie des emballages [11] :

Tableau 1.1 domaines d'applications des matières plastiques [11].

MATERIAUX	QUELQUES APPLICATIONS
PEBD (Polyéthylène basse densité) Linéaire ou radicalaire	Films étirables et rétractables pour fardelage (regroupement de produits) et palettisation - Sacs - Sachets - Boîtages - Tubes - Flacons - Embouts - Barquettes - Bouchons vissés ou encliquetés - Joints de bouchons
PEHD (Polyéthylène haute densité)	Bouteilles - Flacons - Tubes - Capes inviolables ou non- Bidons - Fûts et conteneurs - Caissets et casiers réutilisables - Films pour routage - Bouchons vissés ou encliquetés – pompes - valves
PET (Polyéthylène téréphtalate)	Boîtes - Bouteilles - Flacons - Pots - Films - Feuilles pour thermoformage - Barquettes - Couvercles -Barquettes pour fours (220°C) - Blisters - Feuilles pour thermoformage - Barquettes - Couvercles
PP (Polypropylène)	Barquettes - Caissets et casiers réutilisables - Alvéoles - Feuilles pour thermoformage - Films et sachets transparents - Tubes - Capes - Bouchons vissés et à charnières - Flaconnage - Plats réchauffables - Pots - Seaux - Flacons - Films - Emballages réutilisables
PS (Polystyrène)	Feuilles pour thermoformage : pots pour produits laitiers, gobelets pour distributeurs automatiques - Bouchons - Boîtiers cosmétiques, compact-disc - Capes - Boîtes à oeufs - Barquettes associées à un film étirable
PVC (Polychlorure de vinyle)	Bouteilles - Flacons - Barquettes - Boîtes alimentaires - Blisters - Feuilles pour thermoformage - Films alimentaires - Films pour le médical
PSE (Polystyrène expansé)	Barquettes - Caissettes - Caissets de transport - Calages de protection - Palettes de transport alimentaire
SAN (Copolymère Styrene Acrylonitrile)	Bouchages – boitiers maquillage - pots
PC (Polycarbonate)	Bouteilles - Flacons – biberons – boitiers pour maquillage
PA (Polyamide)	Films alimentaires - Bouchages intérieurs – flacons tubes – composants pour tubes souples et flacons multicouches
Complexes (association de matériaux à base de PE, PP, PVC, PET, EVOH, PVDC, aluminium, papier ou carton)	Emballages souples et rigides à propriétés barrières spéciales - Fermetures pour thermoscèlement - Tubes - Conditionnement sous atmosphère modifiée ou sous vide

1.7 Les additifs des matières plastiques:

Le terme adjuvant (ou additif) désigne toute substance incorporée généralement en faible concentration aux plastiques, de façon à modifier les propriétés de la résine, soit pour faciliter la mise en œuvre, soit pour changer les propriétés physiques, chimiques ou électriques du produit fini [12].

1.7.1 Les lubrifiants :

Les lubrifiants sont incorporés aux plastiques afin d'assurer une lubrification externe et interne.

Les lubrifiants les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les cires synthétiques et naturelles, les esters d'acides gras, et les stéarates métalliques.

L'absence de lubrification provoque la dégradation pendant la mise en forme. Elle peut aussi réduire la durabilité à long terme ou affecter la performance adéquate du produit plastique en service.

Les polymères qui nécessitent une lubrification interne comprennent entre autres les polyoléfines, les polystyrènes, les résines phénoliques, les mélamines, l'acétate de cellulose, le nylon et les polyesters insaturés.

1.7.2 Les stabilisants :

Les stabilisants assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur, par l'oxydation ou par le rayonnement solaire. Par conséquent, lorsqu'ils sont utilisés dans les plastiques, ils peuvent être classés comme stabilisants thermiques, antioxydants et stabilisants à la lumière ultraviolette

Ce sont généralement :

- des sels métalliques d'acides gras et d'autres acides organiques : les stéarates d'aluminium, de zinc, de sodium...etc.
- Des dérivés époxydes : on utilise des résines époxydes et des huiles époxydées de soja

Les antioxydants empêchent ou retardent la dégradation par oxydation aux températures normales ou élevées, pendant la mise en forme. La plupart des polymères subissent une certaine dégradation par oxydation par conséquent des antioxydants sont généralement ajoutés en faible quantité.

Comme antioxydants nous avons :

- Les amines aromatiques : elles sont sensibilisantes et certaines sont cancérigènes
- Les phénols : ils sont corrosifs et toxiques par contact cutané

1.7.3 Les plastifiants :

Les plastifiants sont des substances ajoutées aux formulations des matières plastiques en vue d'abaisser la rigidité des matières plastiques et de réduire la fragilité du produit fini. Leur présence peut être permanente ou temporaire (introduits lors de la synthèse des polymères, ils facilitent la mise en œuvre et sont ensuite éliminés). Ils contribuent à changer les propriétés du plastique qui devient mou, souple et tenace.

Les plastifiants sont des liquides incolores qui ont un poids moléculaire moyen et un point d'ébullition relativement élevé. Ils sont ajoutés en proportion variant de 5% à 50%. Les plastifiants sont utilisés dans la fabrication de certains thermoplastiques.

1.7.4 Les charges :

Les charges sont des substances relativement inertes ajoutées à certains plastiques en proportion variant de 5% à 60% en vue d'améliorer la dureté, la résistance à l'abrasion, la résistance aux chocs, la résistance aux solvants et d'en modifier les caractéristiques électriques.

Les charges les plus couramment employées sont : le noir de fumée, le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, le talc, la silice, la bentonite...

La plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas.

1.7.5 Les colorants :

Les colorants, qui peuvent être des teintures ou des pigments, sont ajoutés aux plastiques pour en rehausser les qualités esthétiques.

Les pigments et les colorants sont ajoutés en quantité relativement faible : 0.1% à 5% au maximum. Beaucoup sont nocifs. Le risque apparaît essentiellement au moment de l'incorporation où les produits purs sont manipulés.

1.8 Emballages et environnement:

D'un point de vue environnemental, les emballages doivent satisfaire les exigences suivantes [13] :

- Exigences portant sur la fabrication et la composition de l'emballage

« L'emballage sera fabriqué de manière à limiter son volume et son poids au minimum nécessaire pour assurer le niveau requis de sécurité, d'hygiène et d'acceptabilité aussi bien pour le produit emballé que pour le consommateur.

L'emballage sera fabriqué en veillant à réduire au minimum la teneur en substances et matières nuisibles et autres substances dangereuses du matériau d'emballage et de ses éléments, en ce qui concerne leur présence dans les émissions, les cendres ou le lixiviat qui résultent de l'incinération ou de la mise en décharge des emballages ou des résidus d'opérations de gestion des déchets d'emballages.

Et aussi le conditionnement doit assurer la compatibilité contenant /contenu (caractéristiques organoleptiques, flaveur...)).

- Exigences portant sur le caractère valorisable d'un emballage

« L'emballage doit être fabriqué de manière à permettre qu'un certain pourcentage en poids des matériaux utilisés soit recyclé pour la production de biens commercialisables, dans le respect des normes en vigueur dans la Communauté. La fixation de ce pourcentage peut varier en fonction du type de matériau constituant l'emballage.

Les déchets d'emballages traités en vue de leur valorisation énergétique auront une valeur calorifique minimale inférieure permettant d'optimiser la récupération d'énergie.

Les déchets d'emballages traités en vue du compostage doivent être suffisamment biodégradables pour ne pas faire obstacle à la collecte séparée ni au processus ou à l'activité de compostage dans lequel (laquelle) ils sont introduits.

Les déchets d'emballages biodégradables doivent être de nature à pouvoir subir une décomposition physique, chimique, thermique ou biologique telle que la plus grande partie du compost obtenu se décompose finalement en dioxyde de carbone, en biomasse et en eau. »

Chapitre 2

Les polymères étudiés

2.1 Introduction

Les polymères représentent une classe importante des matériaux de la vie moderne. Parmi ceux-ci, les polymères semi-cristallins, tel le polyéthylène haute-densité et le polyéthylène téréphtalate sont d'intérêts technologiques particuliers de par leur grande déformabilité associée à de bonnes propriétés mécaniques [14].

2.2 Polyéthylène téréphtalate :

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un thermoplastique polyester saturé linéaire, semi aromatique, à enchaînements para. Cette structure lui confère certaines caractéristiques physico-chimiques, telles que la réversibilité chimique, la thermo plasticité, l'aptitude à cristalliser et une relativement bonne stabilité thermique. Ce sont ces caractéristiques, qui, pour une grande part, régissent les conditions de synthèse du polymère et ses applications [15].

2.2.1 Synthèse du PET :

Le PET utilisé pour la fabrication des bouteilles destinées au contact des aliments et de l'eau est un polymère semi-cristallin. Pour faire des bouteilles, il faut une masse molaire moyenne d'au moins 24000 g/mol pour obtenir des propriétés mécaniques telles que le fluage, la résistance mécanique et les barrières aux gaz. En effet, avec des masses molaires plus faibles, on rencontrerait des problèmes de cohésion et de tenue mécanique des bouteilles.

Le taux d'absorption d'eau est faible, malgré la polarité du polymère. Cette eau contribue à des réactions indésirables d'hydrolyse lors de la mise en œuvre du PET [16].

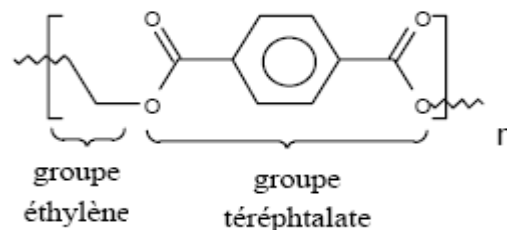


Schéma 2.1: Microstructure du poly(éthylène téréphtalate)

Diverses voies de synthèse du PET ont été mises au point dont les principales utilisées dans l'industrie sont :

- La poly estérification directe de l'éthylène glycol par l'acide téréphtalique,
- La poly transestérification du téréphtalate de diméthyle ou (d'ester diméthylrique) par l'éthylène glycol ; cette voie est dite aussi interéchange d'esters [16].

Ces deux réactions se déroulent en deux étapes : la pré-polycondensation et la polycondensation. Mais la dernière voie de synthèse est la plus couramment utilisée car la purification du polymère est plus facile.

2.2.1.3 Polycondensation à l'état solide :

La polycondensation à l'état solide permet d'augmenter la masse molaire – en d'autres termes la viscosité – du polymère sans qu'il ne soit soumis à de hautes températures, évitant ainsi les réactions parasites de dégradation des chaînes. Le polymère est porté à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, permettant ainsi la mobilité des chaînes et la diffusion de monomères encore présents dans le matériau. La polycondensation à l'état solide se fait en présence d'un catalyseur métallique, souvent de même nature que la polycondensation à l'état fondu [17].

Il est également possible de favoriser la polycondensation du polymère par gonflement dans un solvant. Celui-ci ne doit pas mener à la solubilisation totale du polymère. Le gonflement permet ainsi d'augmenter la surface spécifique des paillettes de PET et favorise le contact avec des zones réactives telles que les bouts de chaînes acides carboxyliques. L'utilisation d'un solvant permet d'obtenir de grandes masses, mais nécessite l'utilisation de hautes températures – entre 200 et 240°C selon les solvants [17].

À côté de ces réactions principales, qui conduisent au polymère, se développent d'autres réactions dites secondaires qui aboutissent à la formation de motifs *non conformes* ou à des impuretés *libres* indésirables. Deux de ces réactions : formation de diéthylèneglycol et d'acétaldéhyde [15].

2.2.2 Propriétés du PET :

En raison de la diversité des applications, les propriétés recherchées et les essais de contrôle mis en œuvre diffèrent d'un produit à l'autre. Les propriétés du polymère seront, selon les cas, évaluées sur produit fini ou sur produit semi-fini (fil, film ou éprouvette normalisée).

2.2.2.1 Propriétés physicochimiques:

- **L'indice de viscosité** du polymère est mesuré en solution, le plus souvent dans un mélange phénol/di chlorobenzène 50/50 en volume (norme ISO 1628/5).
- **La couleur.** Ce sont les systèmes normalisés *Lab* qui sont le plus couramment utilisés pour la mesure (Hunter *Lab* ou CIE *Lab*) :

L : Luminance $L = 0$ absorption totale de la lumière

$L = 100$ absorption nulle de la lumière

- **La teneur en groupements terminaux COOH** est considérée à la fois comme un indice de dégradation thermique et comme une indication de la sensibilité à l'hydrolyse, cette dernière étant catalysée par ces mêmes groupements acides. Les valeurs moyennes admises se situent dans la fourchette 25 à 40 meq/kg.

- **La teneur en acétaldéhyde** est particulièrement critique pour l'application « bouteilles » ; dans les procédés actuels, elle est de l'ordre du ppm après la post condensation à l'état solide [15].

D'autres, sans être de véritables spécifications, sont néanmoins à prendre en considération pour certaines applications.

- la **transparence** pour l'application « bouteilles » ;
- la **vitesse de reformation d'acétaldéhyde** au cours de la transformation ; la maîtrise de cette reformation est l'objectif permanent des fabricants de PET-bouteilles [6].

2.2.2.2 Propriétés thermiques :

Le PET, sous forme amorphe, a une tenue thermique limitée (70C°) qui sera améliorée sous forme cristalline, mais surtout par renforcement (fibres de verre) [18].

2.2.2.3 Propriétés mécaniques :

L'aptitude à l'étirage du PET facilite sa bi-orientation qui conduit à des films présentant une excellente résistance à la déchirure, et à des corps creux dotés de très bonnes propriétés mécaniques [18].

2.2.2.4 Perméabilité :

Les films absorbent moins de 0,8 % d'humidité quand ils sont totalement plongés dans de l'eau pendant 24 h.

La **perméabilité à la vapeur d'eau** diminue au fur et à mesure que l'épaisseur du film croît [19].

La **perméabilité aux autres gaz** dépend de l'épaisseur des films et de la température. Elle est fortement réduite, jusqu'à un facteur de 100, par des enduits polymériques (PVDC,...) ou une métallisation sous vide.

2.2.3 Avantages et inconvénients du PET :

Le tableau 2.1 récapitule les avantages et les inconvénients du PET [18].

Tableau 2.1 Avantages et limites d'utilisation du PET [18].

Point forts	Limites d'utilisation
<ul style="list-style-type: none"> - Transparence - Bonnes résistances en traction et en déchirure (à l'état cristallin et orienté) - Résistance aux huiles, graisses, solvants organiques, hydrocarbures - Propriétés électriques - Résistance au frottement et à l'usure 	<ul style="list-style-type: none"> - Reprise d'humidité importante (nécessite un séchage poussé avant transformation) - Résistance limitée : A la vapeur d'eau Aux acides et bases fortes <p>Tenue thermomécanique (70°C)</p>

2.2.4 Applications du PET :

Les divers films et feuilles en PET proposés sur le marché se différencient par leur épaisseur, leur largeur, leur longueur, le diamètre extérieur de la bobine et leur composition.

En raison de leurs bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques, ils ont trouvé de nombreuses applications dans les secteurs des industries électriques, l'électronique, l'audiovisuel, les arts graphiques, les fournitures de bureaux, les emballages divers, etc [19].

2.2.5 Mise en œuvre des bouteilles en PET :

Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'élever soigneusement les matières premières (granulés, chips) pour minimiser l'hydrolyse. La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air ou d'azote sec et chaud (120 à 135°C) pendant 2 à 6 heures dans des trémies séchantes.

Le procédé s'effectue en deux étapes (Figure 2.1) : le moulage (ou injection) et le soufflage [16]:

➤ **Injection du PET fondu dans un moule pour former une préforme très amorphe :**

Au cours de l'injection, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure à la température de fusion.

➤ **Soufflage de la préforme (bi-étirement radial et axial) à 110-125 °C :**

Il convient de distinguer deux types de cristallinité ne diffusant pas la lumière de la même façon :

- la cristallinité assurée par des sphérolites,
- la cristallinité induite par l'orientation.

La préforme est amorphe (0 % de cristallinité, $d = 1,33 \text{ g/cm}^3$), alors que la bouteille est partiellement cristallisée (20-25 % de cristallinité, $1,33 < d \leq 1,36 \text{ g/cm}^3$) [16].

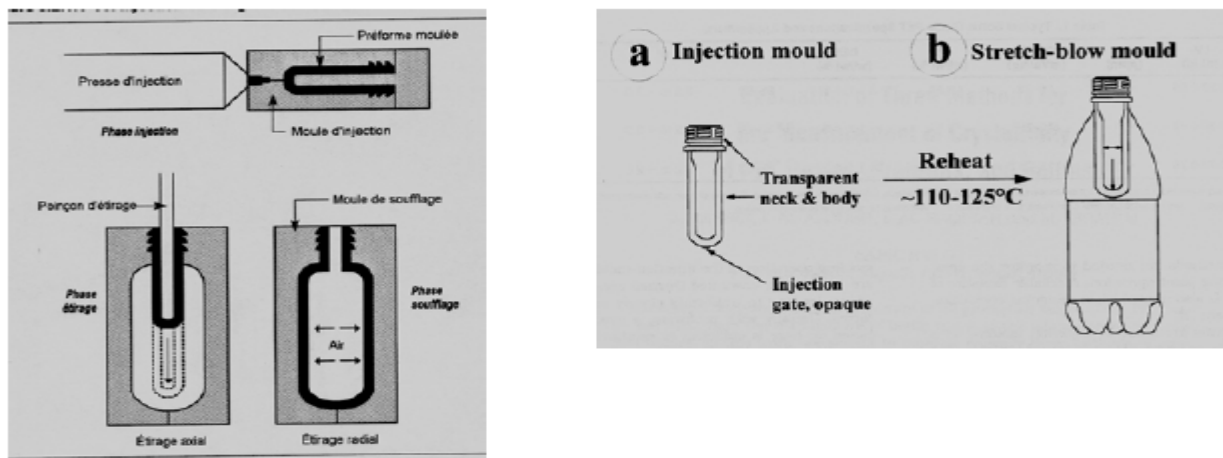


Figure 2.1 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage de la bouteille PET [16]

Des procédés de traitement permettent d'améliorer les propriétés barrières des bouteilles à l'oxygène, au gaz carbonique ou aux arômes :

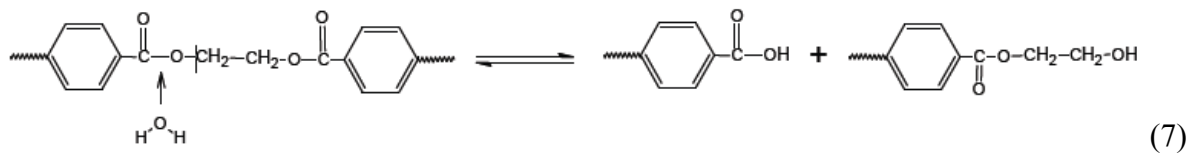
- dépôts plasma à l'intérieur des bouteilles. Ces procédés tendent à réduire aussi la migration,
- revêtements époxy à l'extérieur,
- formulations nano composites à base de nano charges lamellaires (argiles).

2.2.6 Dégradation et vieillissement du PET:

La mise en température du PET a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables respectivement de la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que du réarrangement structural tandis que le vieillissement physique du matériau peut avoir lieu à l'état solide.

2.2.6.1 *La dégradation hydrolytique :*

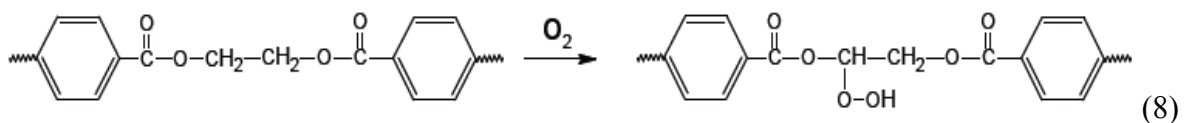
Elle se caractérise par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes en présence d'eau, et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (réaction 7). Cette réaction est, pour des temps d'exposition longs, auto-catalysée par la formation d'extrémités de chaînes acides carboxyliques. La scission des chaînes macromoléculaires est localisée dans la phase amorphe du matériau, la phase cristalline étant insensible à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation [6] [20].



L'hydrolyse constitue donc un danger réel pour le matériau car la présence d'un faible taux d'humidité a des conséquences catastrophiques sur ses propriétés. Les conditions de mise en œuvre et/ou de stockage du PET sont donc importantes et nécessitent des précautions en termes de température et de taux d'humidité.

2.2.6.2 *La dégradation thermo-oxydative :*

La dégradation thermo-oxydative est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs : les hydro-peroxydes (réaction 8), formés au niveau des méthylènes et dont la décomposition se traduit par une scission de chaîne homolytique pouvant entraîner une accélération irréversible de la dégradation du matériau.

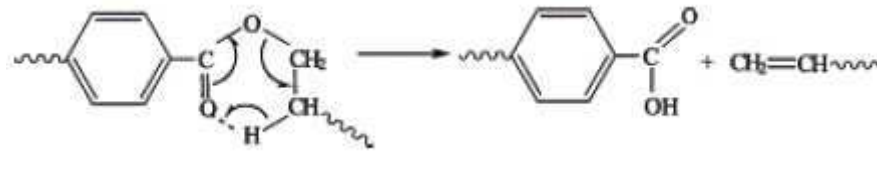


Ce processus chimique relativement complexe induit une modification de structure irréversible du matériau, et réduit fortement ses possibilités de mise en œuvre.

Il a été montré que la dégradation thermo-oxydative est la source principale de problèmes lors de la mise en œuvre du PET [21-23].

2.2.6.3 La dégradation thermique :

Ce type de dégradation est très souvent étudié sous vide ou en atmosphère neutre mais jamais en milieu oxygéné. Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes vinylesters et acides carboxyliques.



Cette dégradation est accentuée par la présence de catalyseurs métalliques utilisés lors de la Transestérification ou de la polycondensation [24].

2.2.6.4 Le vieillissement physique :

Le phénomène de vieillissement physique (ou vieillissement structural) d'un polymère à l'état vitreux est caractérisé par la relaxation graduelle des chaînes jusqu'à atteindre un état d'équilibre de plus basse énergie. De nombreuses propriétés physiques et mécaniques sont affectées par cela.

Le vieillissement quel qu'il soit est essentiellement influent sur les propriétés à l'impact du matériau, peu sur sa rigidité, sauf si ses caractéristiques cristallines sont très modifiées [25].

2.3 Polyéthylène haute densité :

Les polyéthylènes sont des matériaux thermoplastiques semi-cristallins obtenus par polymérisation de l'éthylène. Ils ont des usages variés et une structure très simple, la plus simple de tous les polymères commerciaux [26].

Dans la famille du polyéthylène, les produits se différencient par leur structure moléculaire issue de leur mode de synthèse [27]:

Le polyéthylène basse densité PEBD : il est obtenu par des procédés opérant sous haute pression, leur densité est comprise entre 0,915 et 0,935 g/cm³. Les chaînes obtenues comportent de nombreux branchements courts et longs répartis de manière aléatoire.

Le polyéthylène haute densité PEHD : il est synthétisé en utilisant des procédés opérant à basse pression, les densités des produits varient de 0,95 à 0,97 g/cm³. Il se caractérise par des chaînes linéaires dépourvues de branchements longs [28].

Le polyéthylène haute densité représente 18% du marché de l'alimentaire [12].

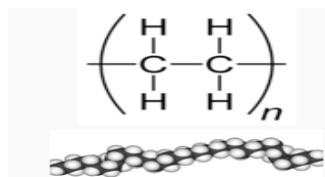


Schéma2.1 : Structure du polyéthylène

Le PEHD est habituellement présenté sous forme de granulés cylindriques ou lenticulaires de quelques millimètres. Ces granulés sont incolores et translucides à l'état naturel.

2.3.1 Synthèse de PEHD :

Le polyéthylène est issu de la polymérisation du monomère éthylène seul pour former un homopolymère, ou en présence d'un comonomère de type 1-alcène pour former un copolymère. Les deux voies essentielles pour fabriquer des polyéthylènes hautes densité sont des réactions de polymérisation catalysées par des systèmes à base d'oxyde de chrome ou des composés organométalliques de type Ziegler-Natta. La polymérisation effectuée en suspension continue utilise un procédé de catalyse à base d'espèces dites métallocènes, permettant d'accéder à des PE plus homogènes [29].

2.3.1.1 Polymérisation catalysée par un oxyde de chrome (procédé PHILIPS):

Ce type de polymérisation a lieu dans des conditions de température et de pression moyennes. Le polymère est généralement soluble à chaud dans le solvant utilisé [29].

2.3.1.2 Polymérisation de type Ziegler-Natta :

Cette voie de synthèse a lieu dans des conditions de températures et de pression relativement faible, le polyéthylène se trouve dispersé dans un hydrocarbure dans lequel il est insoluble ou bien soluble à chaud dans un solvant (cyclohexane p. ex) [18].

La variété de catalyseurs est immense. De manière générale, ils consistent en un complexe entre un organométallique, avec un sel de métal de transition

L'exemple le plus typique pour la synthèse de PEHD, est le cas du chlorure de triéthyl aluminium avec le tétrachlorure de titane [18].

2.3.1.3 Polymérisation de type métallocènes :

Ce procédé est utilisé pour produire une gamme de copolymères éthylène- α -oléfine moins poly dispersés que ceux obtenus avec le procédé Ziegler-Natta. Pour ce faire on utilise des catalyseurs à base de métallocènes tels que zirconocènes, où chaque molécule de catalyseur contient un seul type de site actif qui polymérise le monomère de manière identique [30].

2.3.2 Les propriétés du polyéthylène haute densité :

- Le polyéthylène haute densité est solide, opaque en forte épaisseur et transparent en film.
- Il est résistant à l'humidité et à la plupart des produits chimiques (sauf ceux ayant un contenu aromatique et une teneur en chlore) [12].
- Il peut être soumis à des températures pouvant atteindre 120°C, ce qui permet de l'utiliser comme emballage stérilisable par vapeur. Il est apte à la congélation (jusqu'à -40°C)
- Il est perméable aux hydrocarbures, aux alcools, aux gaz

Le tableau 2.2 récapitule les avantages et les limites d'utilisation du PEHD [18].

Tableau 2.2 : Les avantages et les inconvénients du PEHD [18].

Point forts	Limites d'utilisation
<ul style="list-style-type: none"> - Excellence résistance au choc - Excellences caractéristiques diélectriques - Tenue thermique et rigidité du PEBD supérieures à celles du PEHD - Inertie chimie - Qualité alimentaire - Soudage thermique facile 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensibilité au phénomène de fissuration sous tension (stress-cracking) - Retrait important au moulage - Sensibilité aux ultra-violets

2.3.3 Applications du PEHD :

Le polyéthylène haute densité est utilisé pour fabriquer des bouteilles de lait, jus, eau et produits à lessive, des contenants pour céréales, des futs et d'autres contenants pour divers produit chimiques ménagers ou industriels, des sacs à ordures ou d'épicerie, des caisses réutilisables, des bouchons vissés ou encliquetés, des jouets, équipements sportifs, et beaucoup d'autres produits et emballages [12].

Chapitre 3

Les interactions contenant/contenu

3.1 Les interactions contenant/contenu dans l'emballage :

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage.

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants [31] :

3.1.1 Migration des constituants de l'emballage vers l'aliment :

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 [32].

Il y a deux types de migration :

- **Migration globale** : elle est exprimée par la masse de l'ensemble de ce qui migre, sans prise en compte de la nature des différents éléments ayant migré.
- **la migration spécifique** : elle est exprimée par la masse d'un constituant connu et bien identifié, simple ou combiné, qui migre de la paroi dans l'aliment (ou son simulant) avec lequel il est en contact [33].

3.1.2 La sorption :

Le terme de sorption, par opposition à celui de désorption, est généralement utilisé pour décrire tout processus intégrant la pénétration puis la dispersion du diffusant dans la matrice. Ce processus inclut donc les phénomènes d'adsorption, d'absorption, de diffusion et de dispersion du diffusant dans un volume libre. Le transport des diffusants dépend donc de leur propre aptitude à se mouvoir et de la mobilité des chaînes du polymère considéré.

Mis à part les substances réagissant chimiquement sur les polymères (bases et acides forts par exemple), les molécules des contenus sont susceptibles de s'adsorber sur les parois de l'emballage, puis de pénétrer dans les polymères lorsque leur masse et leur encombrement stérique ne sont pas trop importants [31].

3.1.3 La perméabilité :

La flaveur ou l'arôme d'un aliment ou d'une boisson est souvent un équilibre délicat entre les composés organiques volatils qui sont susceptibles de passer du produit vers l'extérieur (il y a alors une perte aromatique) ou de l'extérieur vers le produit (il y a alors une contamination du produit).

Généralement, on parle de perméation lorsqu'un gaz ou une vapeur organique entre en contact avec un polymère. Plus spécifiquement, la perméabilité est un flux de vapeur à travers une matrice.

Ce flux part d'une zone où la vapeur a une certaine concentration vers une autre zone où le niveau de concentration est plus faible.

La figure 3.1 schématise les interactions entre les matériaux et leur environnement.

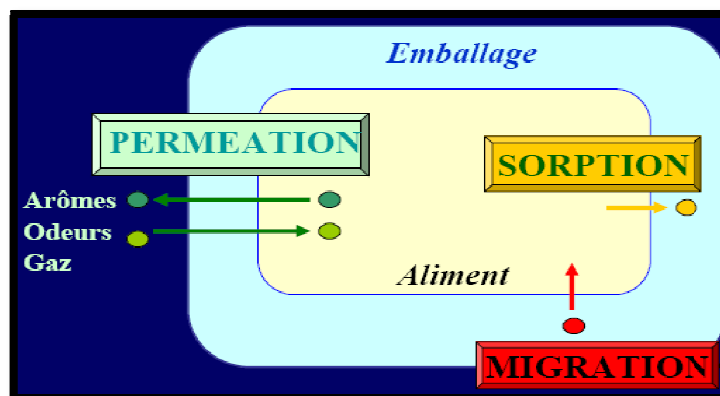


Figure 3.1 : Échanges de matières entre les matériaux et leur environnement [4].

3.2 Les Paramètres influençant les migrations d'additifs:

Ils peuvent être résumés comme suit [32] :

- **Les 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.

- **La nature de l'aliment emballé :**

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.

- **La nature du matériau d'emballage :**

Certains additifs ont plus ou moins d'affinité pour le milieu de contact. Prenons l'exemple du polystyrène : pour améliorer sa souplesse, les fabricants lui ajoutent généralement des huiles minérales (hydrocarbures d'origine minérale). Plus la concentration d'huile augmente, plus la migration est importante.

3.3 La réglementation sur la sécurité alimentaire liée aux emballages plastiques

Pour les matières plastiques et leurs dérivés, de nombreuses directives spécifiques ont été publiées. Sur la base d'une évaluation de la toxicité des additifs, elles définissent les substances-de types additifs - autorisées et les concentrations maximales acceptables dans les aliments.

Elles définissent par ailleurs les protocoles à utiliser pour tester la conformité des matériaux (type de contact, durée, température de l'essai, simulant de l'aliment). L'article 14 de la **directive «plastiques» 2002/72/CE** reconnaît en particulier la possibilité d'utiliser les approches prédictives pour évaluer la conformité des matériaux comprenant une couche en plastique en contact avec les aliments [32].

3.3.1 Evaluation de la migration :

3.3.1.1 Essai de migration :

Afin de vérifier que le taux de migration des constituants des matériaux et objets ne dépasse pas les limites fixées dans les listes positives, il convient d'effectuer des essais de migration. Ces essais doivent être réalisés sur les produits finis (matériels ou objets) dans des conditions aussi proches que possible des conditions réelles d'utilisation. Les règles de base concernant ces essais de migration font l'objet de la directive 82/711/CEE. Différentes modifications ont été apportées par les directives 93/8/CE et 97/48/CE. La directive 97/48/CE définit les dernières conditions concernant les essais de migration.

3.3.1.2 Milieu d'essai (simulateur): (directive 97/48/CE)

Comme il n'est pas toujours possible d'utiliser des aliments pour tester des matériaux en contact avec les denrées alimentaires, on a recours à des simulateurs d'aliments.

Par convention, ceux-ci sont classés selon qu'ils possèdent les caractéristiques d'un ou de plusieurs types d'aliments. Les types d'aliments et les simulateurs d'aliments à utiliser sont indiqués au tableau 3.1 [33].

Tableau 3.1 : les simulateurs d'aliments [26].

Type d'aliment	Classification conventionnelle	Simulateur d'aliment	Abréviation
Aliments aqueux (PH>4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur A est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE du conseil	Eau distillée ou eau de qualité équivalente	Simulateur A
Aliments acides (PH<4,5)	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur B est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Acide acétique à 3M% (masse/volume)	Simulateur B
Aliments alcoolisés	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur C est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE modifiée par la directive 2007/19/CE	Ethanol à 10%. Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10%	Simulateur C
Aliments gras	Denrées alimentaires pour lesquelles l'essai avec le simulateur D est seulement prescrit par la directive 85/572/CEE	Huile d'olive raffinée ou autres d'aliments gras simulateurs	Simulateur D

3.3.1.3 Les conditions de contact : (Directive 97/48/CE)

Selon les conditions d'utilisation d'un emballage, la température et la durée du test de migration à prendre en compte sont définies dans les Tableau 3.2 et Tableau 3.3 :

Tableau 3.2 : Durées des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [34].

Temps de contact réel	Durée de l'essai
$T \leq 0,5h$	0,5h
$0,5 h < t \leq 1h$	1h
$1 < t \leq 2h$	2h
$2h < t \leq 24 h$	24h
$T > 24h$	10 J

Tableau 3.3 : Durées et températures des tests de migration en fonction des conditions d'utilisation de matériaux entrant en contact avec des denrées alimentaires (97/48/CEE) [34].

Température réelle de contact	température
$T < 5^{\circ}C$	$5^{\circ}C$
$5^{\circ}C < T \leq 20^{\circ}C$	$20^{\circ}C$
$20^{\circ}C < T \leq 40^{\circ}C$	$40^{\circ}C$
$40^{\circ}C < T \leq 70^{\circ}C$	$70^{\circ}C$
$70^{\circ}C < T \leq 100^{\circ}C$	$100^{\circ}C$
$100^{\circ}C < T \leq 121^{\circ}C$	$121^{\circ}C$
$121 < T \leq 130^{\circ}C$	$130^{\circ}C$
$130^{\circ}C < T \leq 150^{\circ}C$	$150^{\circ}C$
$T > 150^{\circ}C$	$175^{\circ}C$

3.3.1.4 Les limites de migration :

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens [35]:

- **Limite de migration globale :** La directive 90/128/CEE précise que :

« La limite de migration globale est une mesure de l'inertie du matériau, empêche une modification inacceptable de la composition des denrées alimentaires et réduit, en outre, la nécessité de fixer un grand nombre de limites de migrations spécifiques ou d'autres restrictions, ce qui permet, par conséquent, un contrôle efficace.

Les matériaux et objets en matière plastique ne peuvent céder leurs constituants aux denrées alimentaires dans des quantités dépassant 10 milligrammes par décimètre carré de surface du matériau ou de l'objet.

Cependant, cette limite est fixée à 60 milligrammes de constituants cédés par kilogramme de denrées alimentaires (mg/kg) dans les cas suivants :

- ✓ des objets qui sont des récipients ou qui sont comparables à des récipients ou qui peuvent être remplis, d'une capacité entre 500 millilitres (ml) et 10 litres (L) ;

- ✓ des objets qui peuvent être remplis et pour lesquels il n'est pas possible d'estimer la surface qui est en contact avec les denrées alimentaires ;
- ✓ des capsules, joints, bouchons ou autres dispositifs de fermeture ».

- **Limite de migration spécifique**

Pour certains monomères et substances de départ autorisés, une limite de migration spécifique est stipulée dans les « listes positives » sous l'abréviation *LMS* (Directive 90/128/CEE)

La somme des limites spécifiques d'un matériau ne doit pas dépasser sa limite de migration globale (60 mg/kg).

Ces limites de migration spécifiques indiquées dans les listes sont exprimées en milligrammes. Cependant, ces limites sont exprimées en mg/dm² dans les cas suivants :

- ✓ s'il s'agit d'objets qui sont des récipients ou qui sont comparables à des récipients ou qui peuvent être remplis, d'une capacité inférieure à 500 ml ou supérieure à 10 L ;
- ✓ s'il s'agit de feuilles, films ou autres matériaux qui ne peuvent être remplis et pour lesquels il n'est pas possible d'estimer le rapport entre la surface de ces objets et la quantité de denrées alimentaires à leur contact.

Dans ces cas, les limites prévues, exprimées en mg/kg, doivent être divisées par le facteur de conversion conventionnel de 6 pour les exprimer en mg/dm².

- **Quantité maximale dans le matériau (QM) :**

Elle est fixée à partir du seuil de non préoccupation (environ 1 ppb, valeur encore en discussion) dans l'aliment pour des substances inconnues et à partir de leur LMS pour les autres. Ce seuil de non préoccupation est la concentration en dessous de laquelle la substance ne présente qu'un risque négligeable. Les propriétés de diffusion et les rapports de volumes matériau/aliment permettent de déterminer cette concentration maximale dans le matériau [31].

- **Concentration maximale par unité de surface (QMA) :**

Cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 ppb dans l'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. Elle est exprimée en mg pour une surface de 6 dm² de matériau [31].

3.1. Les effets de la migration

Le transfert d'additifs de la matière plastique vers le contenu (huile) pourrait entraîner [12]:

- des modifications organoleptiques de l'aliment ;
- des pertes de vitamines, et des pertes de conservateurs alimentaires pouvant entraîner des contaminations bactériologiques ;
- des cancers divers dans le cas des phtalates ;
- toutefois certains antioxydants ont des effets bénéfiques ; c'est le cas de la vitamine E dans les emballages alimentaires qui permettrait de meilleures qualités organoleptiques.

Chapitre 4

Techniques d'analyses

4.1 La spectroscopie d'infrarouge a transforme de Fourier :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transform Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [36].

Cette technique de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment des évolutions de groupements fonctionnels. Elle est très utilisée notamment dans la caractérisation de réactions chimiques ou dans l'identification de molécules inconnues [36].

4.1.1 Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure 4.1 décrit le principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [36].

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente.

Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

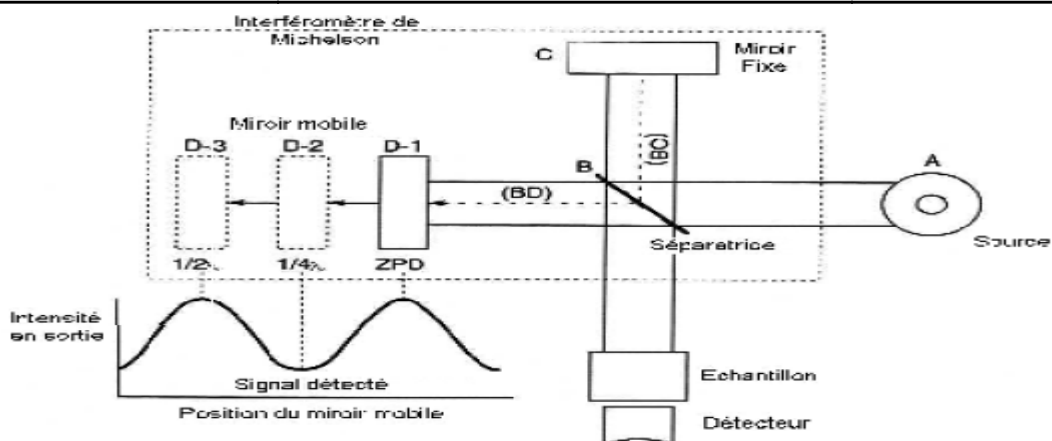


Figure 4.1 principe d'un spectromètre infrarouge [36].

4.2 Spectroscopie UV-visible :

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (200-400 nm) et au visible (400-800 nm) [37].

Les mesures reposent sur la loi de Lambert et Beer qui relie l'absorption de la lumière par un composé avec sa concentration. Elle permet de calculer la quantité de lumière absorbée après le passage à travers une épaisseur donnée d'un composé [38]:

$$A = C \cdot l \cdot \epsilon$$

A : Absorbance

C : Concentration des espèces absorbantes (mol/l)

l : Epaisseur de l'échantillon (cm)

ϵ : Coefficient d'absorbance molaire (l/cm.mol)

La figure 4.2 représente le schéma de principe de l'appareil UV-visible

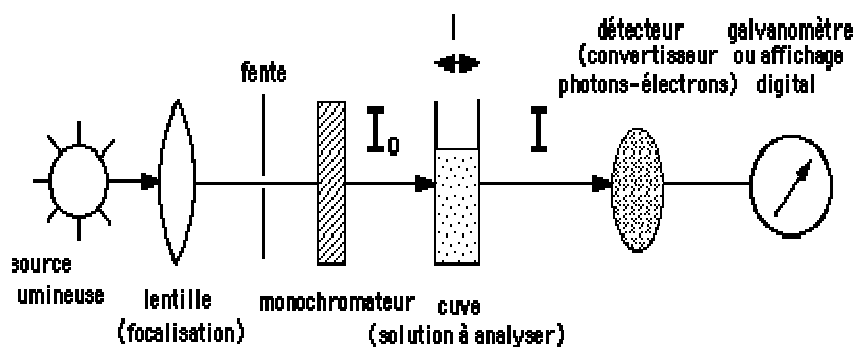


Figure 4.2 schéma de principe d'UV-visible [39].

4.3 La spectroscopie d'absorption atomique :

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est l'une des techniques disponibles à ce jour pour l'analyse minérale des éléments en solution, elle a permis de mettre en évidence le phénomène de migration spécifique de différents additifs. Elle permet de détecter des teneurs de l'ordre du microgramme [40].

4.3.1 Le principe :

Elle est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$ et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

La radiation issue d'une source d'émission convenable, traverse l'échantillon (vapeur atomique), elle est partiellement absorbée par les atomes de l'élément à analyser puis isolée par le monochromateur et envoyée sur un détecteur photoélectrique (figure 4.2) [40].

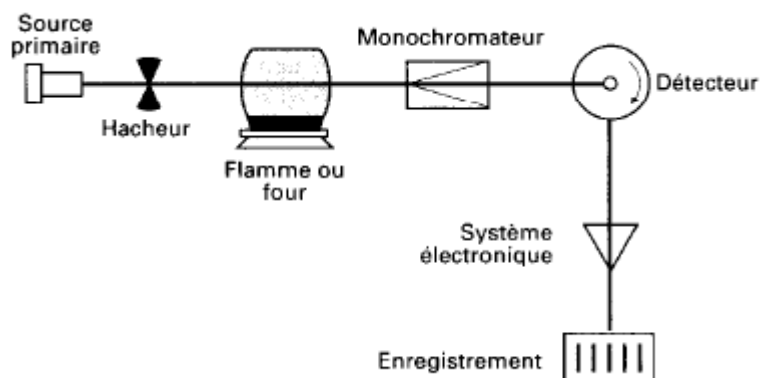


Figure 4.3 : Schéma de base d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique [40].

4.3.2 Appareillage :

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base (figure 4.2), à savoir :

- une source de lumière (source primaire) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ ;
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde λ ;
- un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

À côté de ces éléments essentiels, nous trouvons l'un ou l'autre complément suivant le degré de perfectionnement de l'appareil. Il peut s'agir :

- d'un diviseur de faisceau lumineux dans les appareils à double faisceau ;
- d'un correcteur d'absorptions non spécifiques;
- d'un système permettant la visualisation des signaux spécifiques et non spécifiques [40].

4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

4.4.1 Principe du MEB :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible.

Ces interactions électron/matière constituent des signaux qui sont détectés et envoyés sur un écran cathodique sous forme d'un signal modulé en intensité pour former une image de l'échantillon. Le grandissement est déterminé par le rapport de la largeur de balayage de l'écran à la largeur de balayage de la sonde sur l'échantillon [41].

4.4.2 L'appareillage :

Un microscope électronique à balayage est constitué des éléments suivants (figure 4.3) :

- Une **colonne électronique**, comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques (« condenseurs »), un certain nombre de bobines électriques d'alignement et de réglages, et un dispositif de balayage électronique du faisceau.
- Une **chambre « objet »**, où est introduit l'échantillon (soit directement soit par l'intermédiaire d'un sas).
- Un **ensemble de détecteurs** qui permet de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques issues de la cible.
- Un **système de visualisation** des images et d'exploitation des informations en provenance de l'échantillon.
- Un **ensemble de pilotage et de contrôle informatique**, généralement de type compatible PC, l'imagerie étant numérique [41].

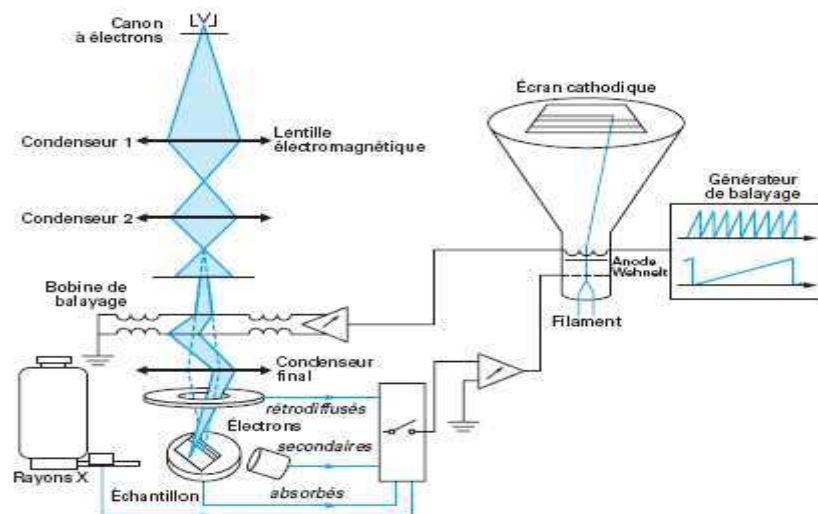


Figure 4.4 : Schéma de base d'un appareil de MEB [41].

Chapitre 5

Produits utilisés et méthodologie expérimentale

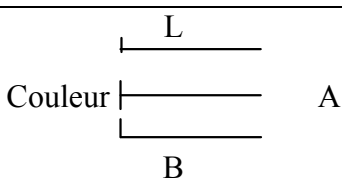
5.1 Produits utilisés :

5.1.1 Les éprouvettes de PET:

Les bouteilles des PET sont fabriquées au niveau du complexe industriel agroalimentaire CEVITAL de BEJAIA

❖ Les spécifications du PET sont regroupées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : les spécifications de PET utilisé [42].

Aspect	Granulés sphériques et ou cylindriques de forme homogène
Température et temps de séchage	160 / 170°C – 04 / 05 h
Point de fusion	247 ± 2°C
Température de moulage	270 / 290°C
Masse volumique	1,39 ± 0,01gr/cm ³
Indice de viscosité	0,8 ± 0,02 dl/gr
Teneur en eau (humidité)	< 0,2 (% Pondéral)
Impuretés (Poussière)	< 0,02 (% Pondéral)
Point de cristallisation	250 ± 5°C
Poids de 100 granulés	1,4 ± 0,1gr
	86 ± 2
	- 0,5 ± 1
	- 1,5 ± 1

5.1.2 Les éprouvettes de PEHD :

Les bouchons de PEHD sont fabriqués au niveau de SABIC (Industries de base saoudiennes).

Les caractéristiques du PEHD sont regroupées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Les caractéristiques de PEHD utilisé [43].

Propriétés physiques	Unité	Valeur	Méthode
Dissolution	g/10 min	20.0	D-1238
Masse volumique	g/cm ³	0.956	D-1505
Température d'ébullition	°C	128	D-1525
Point de fusion	°C	<-75	D-746
Dureté	-	65	D-2240

5.1.3 L'huile de tournesol :

L'huile de tournesol est produite au niveau de complexe industriel CEVITAL de BEJAIA.

Les caractéristiques de l'huile sont décrites dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 Les caractéristiques de l'huile de tournesol [44].

Caractéristiques	Unité	Valeur
acidité	%	0.12
Indice de peroxyde	Méq/Kg	0.0
Trace de savon	ppm	0.0
Gout et odeur	J/R	0.8/0.9
Humidité	-	Exempte
impureté	%	Néant
couleur 5p 1/4	%	0.0

5.2 Mode opératoire des essais de migration :

5.2.1 Mode opératoire :

Pour effectuer les essais de migration, les bouteilles de PET ont été découpées sous forme carrée de côté (2,0±0,1) cm, et les bouchons en cercle de diamètre (20,0±0,1) mm. Ces éprouvettes sont immergées dans un volume d'essai de 120 ml d'huile pendant 12 jours avec agitation. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10ml de milieu simulateur (l'huile de tournesol) est effectué chaque 24 heures. Les éprouvettes prélevées sont essuyées puis pesées quotidiennement jusqu'à la stabilisation de la masse, à l'aide d'une balance de marque KERN de précision 0.0001g.

Ainsi, il a été possible d'étudier l'effet de la température et celui de la nature du polymère sur le phénomène migratoire. Les variations de masse des éprouvettes ont été suivies en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol à deux températures 20 et 40°C pour les deux polymères à savoir le PET et PEHD. Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais de migration est donné dans la figure 5.1.

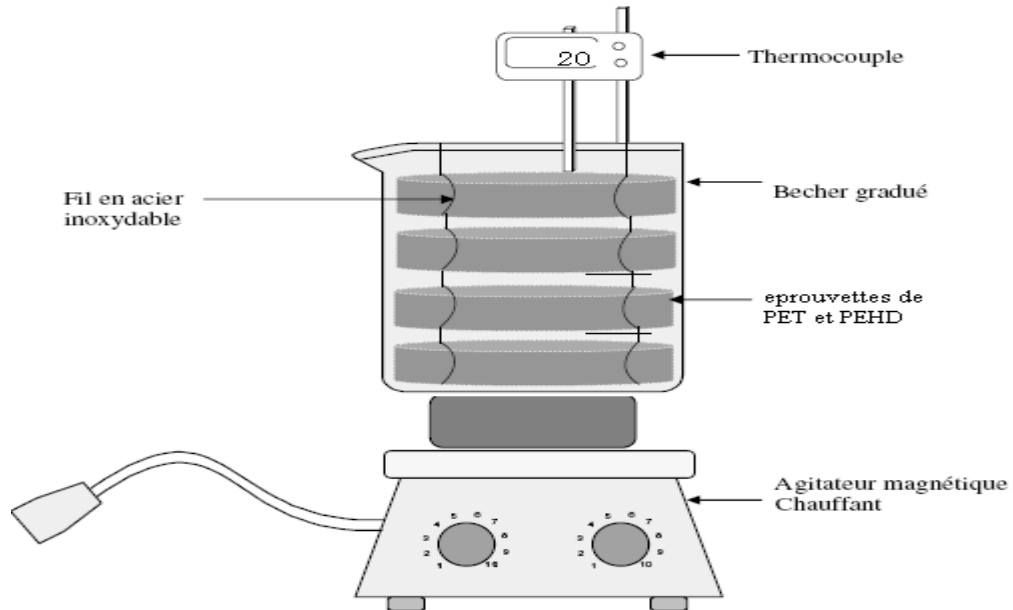


Figure 5.1 Schéma de l'installation expérimentale des essais de migration.

5.2.2 Mesure de la variation de masse des éprouvettes :

La mesure de la variation de masse des éprouvettes est effectuée dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact des éprouvettes avec le milieu liquide utilisé. L'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes en fonction du temps a été suivie. Elle est calculée selon la relation suivante:

$$\text{Taux de variation de masse (\%)} = [(m_t - m_0) / m_0] * 100 \dots \dots \dots (1)$$

m_t : masse de l'éprouvette prélevée au temps t après essuyage en continuant la pesée jusqu'à ce que la masse soit constante.

m_0 : masse de l'éprouvette avant l'immersion dans le milieu liquide.

5.3 Détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'huile

5.3.1 Caractéristiques physiques :

5.3.1.1 *La densité :*

La densité peut être définie par la formule suivante :

Densité = masse d'un volume d'huile/masse du même volume d'eau.

5.3.1.2 *La couleur :*

L'essai consiste à comparer la couleur de la lumière transmise à travers l'huile dans une cuve à face parallèle, à la lumière provenant toujours de la même source transmise à travers des lames colorées standardisées. Cette mesure se fait par l'utilisation d'un «colorimètre Lovibond » qui est composé de deux séries de verres de couleur jaune et rouge.

5.3.2 Caractéristiques chimiques :

5.3.2.1 *Indice d'acide :*

En premier lieu on effectue la neutralisation de la solution qui peut présenter un caractère acide.

En deuxième lieu on effectue la neutralisation uniquement des acides gras libres par une solution de NaOH à chaud en présence de phénolphthaléine, ces derniers se caractérisent par le virage de la couleur.

La détermination de l'indice d'acide I_A , selon la norme ISO-660 [45], est décrite dans l'annexe A1.

5.3.2.2 *Indice de peroxyde :*

Consiste à un traitement d'une quantité d'huile en solution dans l'acide acétique cristallisable et le chloroforme par une solution d'iodure de potassium (KI), le titrage d'iode libéré se fait par une solution de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon comme indicateur coloré selon la réaction suivante :



La détermination de l'indice de peroxyde, selon la norme ISO 3960 [46], est décrite dans l'annexe A2.

5.3.2.3 *Indice de saponification :*

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium en mg nécessaire pour saponifier les acides gras libres qui nous renseignent sur la longueur de la chaîne et nous permet de déterminer la masse moléculaire moyenne de l'acide gras.

La détermination de l'indice de saponification, selon la norme NFT 60-206 [47], est décrite dans l'annexe A3

5.3.2.4 *Indice d'iode :*

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100g de corps gras.

La détermination de l'indice d'iode, selon la norme ISO-3961 [48], est décrite dans l'annexe A4

5.4 Appareillages et méthodes d'analyse de la migration

5.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi quantitative du phénomène de migration en identifiant les espèces migrantes.

5.4.1.1 *Matériel utilisé*

Le spectromètre utilisé est de marque NICOLET 380 relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Les conditions opératoires sont :

- Résolution : 4 cm⁻¹
- Nombre de scans : 64
- Bande spectrale : 4000-400 cm⁻¹

5.4.1.2 *Mode opératoire*

L'analyse infrarouge a été faite sur les films de PET et PEHD des éprouvettes qui ont subi les essais de migration.

Les films de PEHD sont préparés de la manière suivante :

- 0,05g d'éprouvette de PEHD sont dissous dans 3 à 4 ml de xylène à une température environ de 120°C, après dissolution complète, la solution est versée sur un support en verre que l'on introduit en étuve pendant 24 heures à une température de 40°C. Le film blanc et mince est ensuite décollé et analysé.
- Les éprouvettes de PET ont été analysées telles quelles à cause de sa transparence.

5.4.2 Spectrométrie d'absorption atomique :

La SAA a été utilisée dans le but de quantifier la teneur en éléments métalliques dans l'huile de tournesol ainsi que dans les plastiques.

5.4.2.1 *Matériel utilisé*

Le spectromètre utilisé pour l'analyse est de marque UNICAM.

La préparation des solutions mères et des solutions filles nécessite l'utilisation de fioles de 50 ml.

Les caractéristiques de l'appareil sont :

Rapidité : 200ech/h.

Limite détection : flamme : 0.001-0.02 ppm.

Exactitude : flamme : 1-2% erreur relative.

Dosage : flamme : solution, suspension.

5.4.2.2 *Mode opératoire*

La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante [38]:

- Peser une prise d'essai de 0,05 g pour l'éprouvette PEHD et 0,03g pour l'éprouvette de PET dans un creuset en porcelaine,

- Introduire les creusets dans un four à moufle à 900 °C pendant deux heures jusqu'à l'obtention des cendres blanches,
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique pur
- Dissoudre le résidu dans de l'eau distillée et compléter à 5 ml avec le même solvant

Un étalonnage de l'appareil est effectué à l'aide d'une série de solutions obtenues par dilution d'une solution mère de 1g/l. Les sels utilisés sont des chlorures (CaCl_2 , PbCl_2 , ZnCl_2 et FeCl_2). Pour chaque élément dosé, on utilise la lampe à cathode creuse appropriée.

5.4.3 Le microscope électronique a balayage :

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La qualité des images obtenues par cette analyse dépend grandement de la qualité de l'échantillon, idéalement celui-ci doit être absolument propre, si possible plat [41].

5.4.3.1 *Matériel utilisé*

L'appareil utilisé est de marque ESEM PHILIPS XL relié à un ordinateur par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

5.4.3.2 *Préparation des échantillons*

L'un des avantages du MEB est une préparation d'échantillons relativement facile.

Dans le cas des polymères une métallisation des échantillons est nécessaire afin de les rendre conducteurs.

La métallisation est effectuée par un évaporateur de marque UNVEX 300 LEYBOLD.

L'évaporation se fait par chauffage électrique de l'argent (Ag) sous vide 10^{-5} mbar dans un creuset en tantale (Ta)

L'épaisseur des couches est mesurée en utilisant un mesure épaisseur

Cette couche est de l'ordre de 500-300 Å.

5.4.4 Spectroscopie UV-visible :

5.4.4.1 *Matériel utilisé*

La microscopie UV visible a été utilisée pour caractériser l'ensemble des additifs de l'huile de tournesol et des polymères (PET et PEHD) à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de marque SHIMADZU de type UV mini 1240.

5.4.4.2 *Mode opératoire*

L'huile de tournesol a été mise en solution dans le chloroforme. Le choix du solvant a été fait de telle sorte qu'il offre la meilleure solubilité et le minimum d'interférence.

Un balayage de la zone UV visible a permis de déterminer les longueurs d'onde du maximum d'absorption des groupements carbonyles.

Le maximum d'absorption se situe à 234 nm (groupe carbonyle) pour l'huile de tournesol. Il est à noter que la courbe d'étalonnage est donnée dans l'annexe C.

Après fixation de la longueur d'onde de l'huile on fait passer les films de PET et de PEHD ayant subi les essais de migration afin de déterminer la pénétration des additifs de l'huile dans les éprouvettes de PET et PEHD.

On a également passé les échantillons de l'huile ayant été mis en contact avec les deux polymères pour déterminer la migration des additifs de ces polymères vers l'huile de tournesol.

La préparation des échantillons est faite comme suit:

- Les films solides sont préparés de la même manière indiquée dans le paragraphe 5.4.1.2, puis sont placés dans des portes échantillons, qui ont la même dimension que la cellule de l'appareil, puis analysés.
- Les échantillons de l'huile sont placés dans des cuves en verre puis analysés.

Chapitre 6

Etude préliminaire des Interactions emballage/milieu simulateur basée sur la variation de masse et les propriétés chimiques de l'huile de tournesol

6.1 Introduction

Dans le but d'identifier la nature du phénomène se produisant lors du contact du PET et du PEHD avec l'huile de tournesol, l'évolution du taux de variation de masse des éprouvettes et la variation des propriétés chimiques de l'huile de tournesol (indice de peroxyde, indice d'acide) en fonction du temps de contact en jours ont été suivies.

- ❖ En effet, s'il y a augmentation du taux de variation de masse, il s'agit d'un gain, de masse, ce qui indique la pénétration du liquide d'essai dans les éprouvettes.

Dans le cas contraire, si le taux de variation de masse diminue, cela indique le passage d'une certaine quantité d'additifs vers le milieu simulateur.

- ❖ Pour la variation de l'indice de peroxyde s'il augmente cela signifie qu'il y a oxydation des acides gras insaturés entrant dans la composition des l'huile de tournesol.

6.2 Evolution du taux de variation de masse

6.2.1 Effet de la température

Les figures 6.1 et 6.2, illustrent, respectivement l'évolution du taux de variation de masse des en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol à 20°C et 40°C pour les éprouvettes de PET et de PEHD.

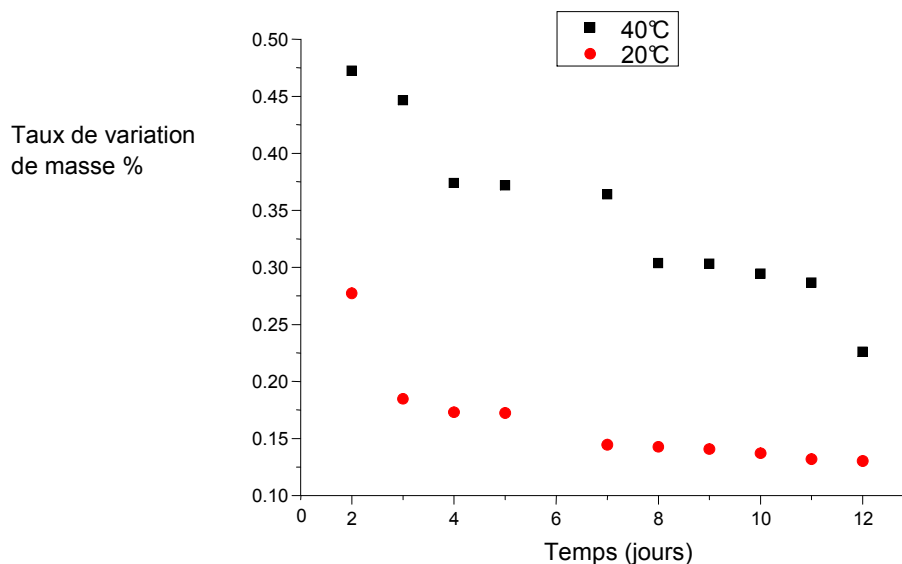


Figure 6.1: Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PET mises en contact avec l'huile de tournesol.

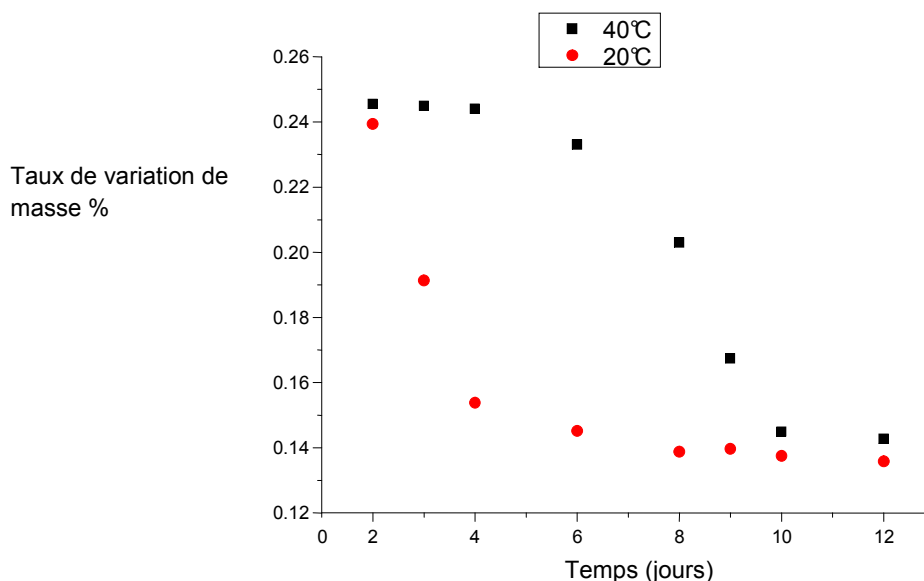


Figure 6.2: Influence de la température sur le taux de variation de masse des éprouvettes de PEHD mises en contact avec l'huile de tournesol.

➤ D'après l'allure de ces courbes on remarque que :

Dans les 3 premiers jours le taux de variation de masse est élevée - gonflement des éprouvettes- ce qui implique la pénétration de certains constituants de l'huile dans les éprouvettes, c'est le phénomène de sorption. A partir de ce jour, on observe la diminution du taux de variation de masse, ce qui signifie la migration de certains additifs vers le milieu simulateur, c'est le phénomène de migration.

Il est à noter que les taux de variation de masse sont beaucoup plus marqués à 40°C qu'à 20 °C, ce qui met en évidence l'influence de la température sur le phénomène de perte de masse des éprouvettes. Il est lié au fait que la température augmente la mobilité des composés de bas poids moléculaire, ce qui favorise leur passage dans le milieu simulateur.

6.2.2 Effet de la nature de polymère :

Les figures 6.3 et 6.4, illustrent, respectivement l'influence de la nature du polymère sur l'évolution du taux de variation de masse en fonction du temps de contact pour les éprouvettes de PEHD et PET mises en contact avec l'huile de tournesol à 40°C et à 20°C.

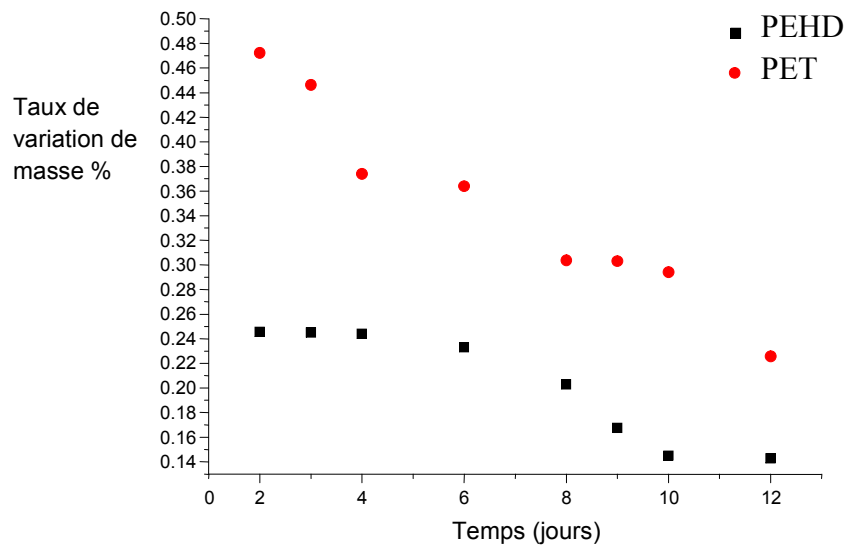


Figure 6.3 : Effet de la nature de polymère sur le taux de variation de masse à 40°C

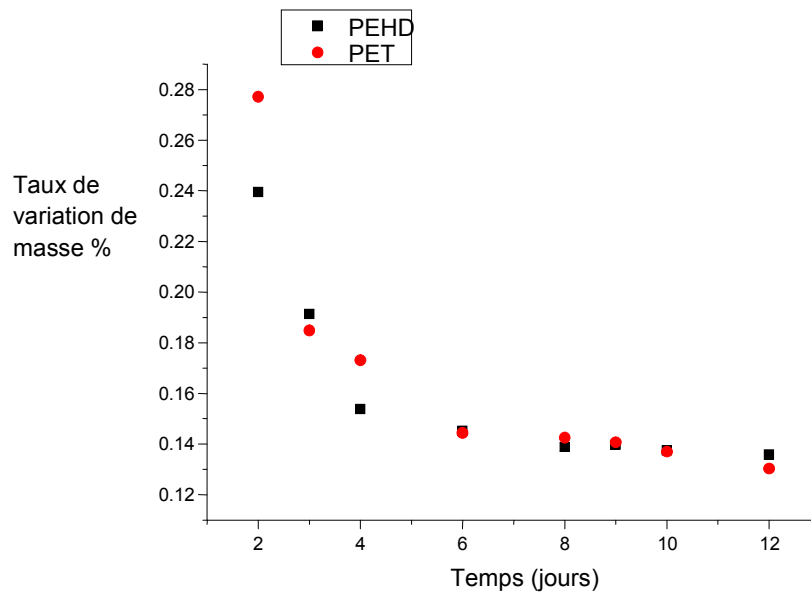


Figure 6.4 : Effet de la nature de polymère sur le taux de variation de masse à 20°C

- A 40°C, la pénétration des additifs de l'huile de tournesol est beaucoup plus importante dans le cas des éprouvettes de PET que dans les éprouvettes de PEHD, ce qui revient à dire que les éprouvettes en PET sont plus influencées par l'augmentation de la température du liquide d'essai.
- A 20°C et à partir de 6 jours la diminution de taux de variation de masse est faible (il se stabilise) et les deux polymères ont la même allure, ce qui signifie que la température ambiante n'a pas beaucoup d'influence sur la migration des additifs des éprouvettes de PEHD et de PET.

6.2.3 Estimation de la migration globale :

Le contrôle du respect des limites de migration s'effectue selon les règles fixées dans les directives 82/711/CEE et 85/572/CEE [49].

Afin de savoir si les résultats des essais de migration sont conformes aux normes requises par la législation, une estimation des migrations globales a été effectuée. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.1 :

Tableau 6.1 : Valeurs des migrations globales en mg/dm² dans l'huile de tournesol.

Polymères	Taux de Migration Globale en mg/dm ² 10 ³
PET 20°C	4,76
PET 40°C	7,14
PEHD 20°C	6,36
PEHD 40°C	9,55

Toutes les valeurs des migrations globales déterminées sont inférieures à la migration globale établie par la CEE pour les emballages plastiques soit 10 mg/dm², ce qui signifie que la migration n'a pas affecté la qualité de l'huile de tournesol.

6.3 Evolution de l'indice de peroxyde :

Les oxydations représentent les principales altérations des matières grasses insaturées, aboutissant à leur rancissement oxydatif.

Les altérations conduisant au rancissement oxydatif sont l'autoxydation et la photo oxydation. Les produits primaires de ces oxydations sont des peroxydes qui peuvent générer, après leur dégradation, des composés de faible poids moléculaire (carbonyles, alcools, acides,..), dont certains sont très olfactifs. A ce stade, la flaveur de « rance » se développe dans le lipide altéré ; ce qui réduit sa qualité marchande et conditionne directement sa durée de vie.

Le rancissement oxydatif ou hydrolytique des lipides limite leur durée de conservation et les rend inaptes à la consommation alimentaire.

- La réglementation européenne des huiles végétales (CODEX STAN 210-1999) a établi des indices d'oxydation, qui servent à évaluer l'état de peroxydation (rancissement oxydatif). Il s'agit le plus souvent de l'indice de peroxyde, et de l'indice d'acide ou de l'acidité.
L'indice de peroxyde est fixe à 10 meqg d'O₂/kg de corps gras
L'indice d'acide est fixé à 6 max en mg KOH/g d'huile

L'objectif de cette étude est de suivre l'état d'oxydation de l'huile de tournesol pendant les essais de migration. Pour cela, l'évolution de l'indice de peroxyde en fonction du temps de contact avec les pastilles de PET et PEHD a été suivie.

6.3.1 Effet de la température :

Les figures 6.5 et 6.6 illustrent respectivement l'influence de la température sur l'indice de peroxyde pour les éprouvettes de PET et PEHD.

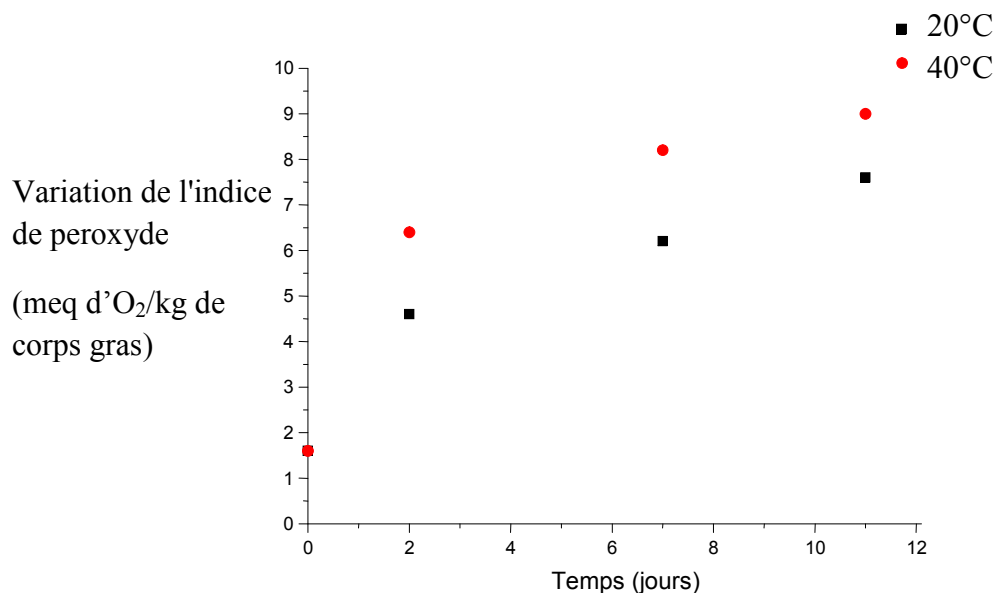


Figure 6.5 Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol mise en contact avec le PET.

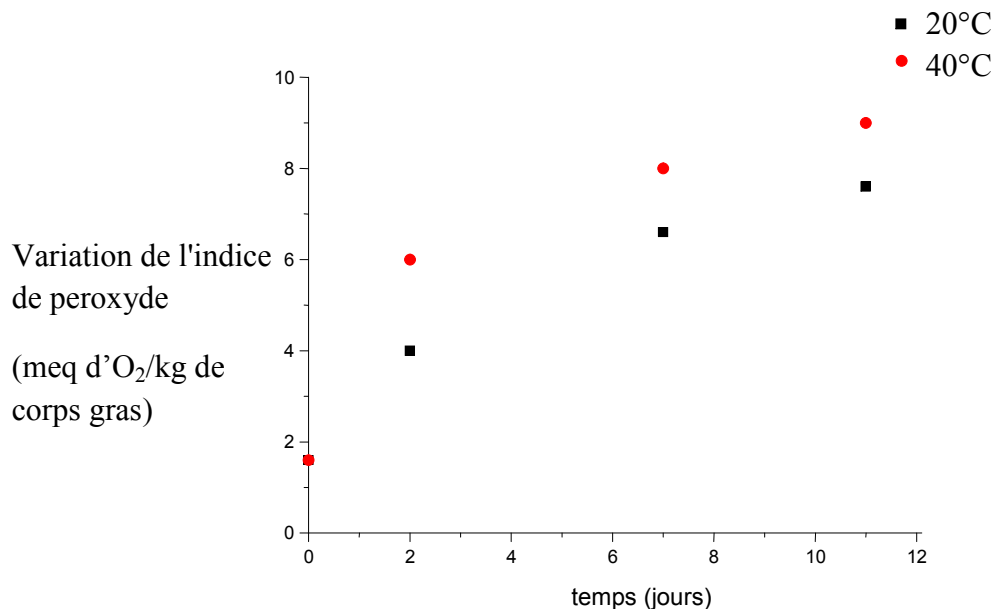


Figure 6.6 Influence de la température sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol mises en contact avec PEHD.

Les deux courbes ont une allure croissante, ce qui signifie la migration de certains additifs dans l'huile et la formation des peroxydes.

L'existence d'un gradient de concentration entre le milieu simulateur gras et les éprouvettes de PET et de PEHD entraîne la diffusion de certains additifs vers l'huile entraînant ainsi une augmentation de l'indice de peroxyde de celle-ci.

En effet les valeurs obtenues à 40°C sont plus élevées que celles à 20°C, ce qui revient à dire que la température accélère le taux d'oxydation des acides gras présents dans l'huile.

6.3.2 Effet de la nature de polymère

Les figures 6.7 et 6.8 montrent l'effet de la nature du polymère sur l'état d'oxydation de l'huile.

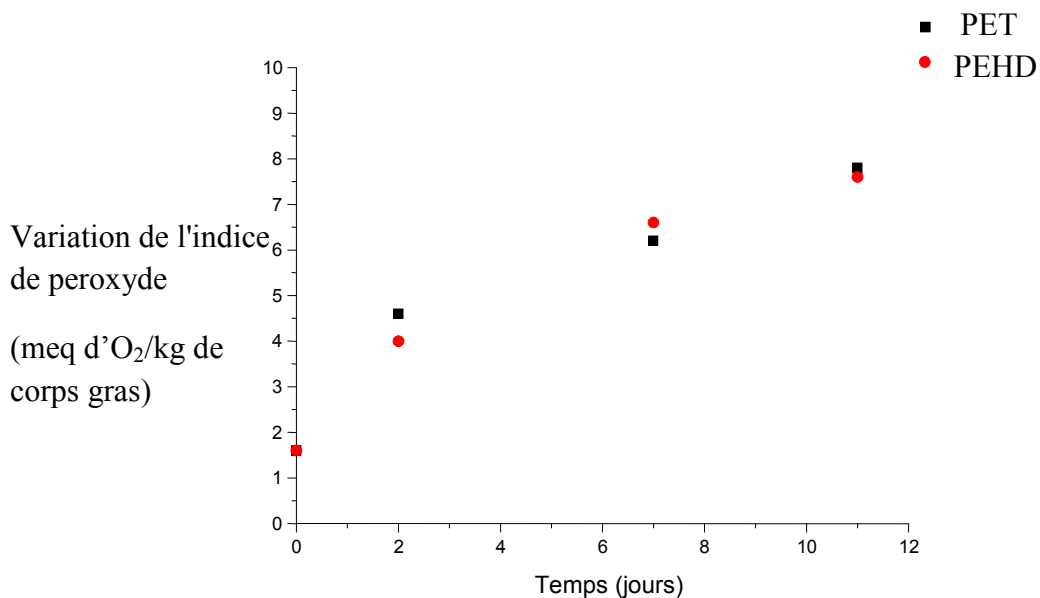


Figure 6.7 : Effet de la nature du polymère sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol à 20°C.

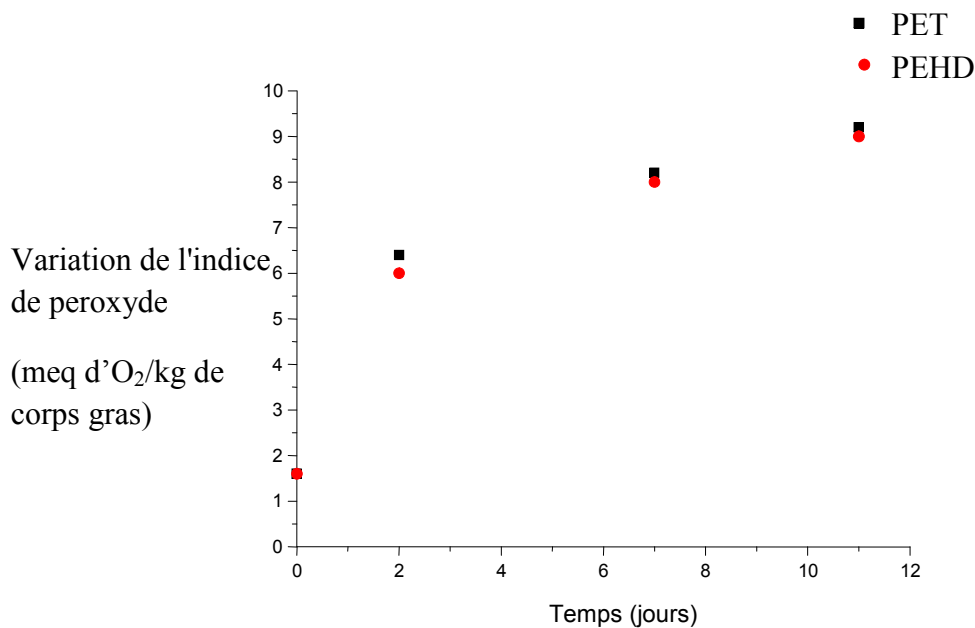


Figure 6.8 Effet de la nature du polymère sur le taux de variation de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol à 40°C.

D'après ces courbes on remarque que l'indice de peroxyde est légèrement plus élevé dans le cas où l'huile est au contact avec les éprouvettes de PET.

La dégradation du PET entraîne la formation de l'acétaldéhyde et des groupements carboxyliques qui migre vers le milieu simulateur induisant l'augmentation de l'indice de peroxyde.

6.4 Evolution de l'indice d'acide :

Les résultats de variation de l'indice d'acide sont résumés dans le tableau 6.2

Tableau 6.2 variation de l'acidité de l'huile de tournesol

Echantillon	Acidité %
L'huile de tournesol à blanc	0.112
L'huile de tournesol au contact du PET à 20°C pendant 12 jours	0.112
L'huile de tournesol au contact du PET à 40°C pendant 12 jours	0.126
L'huile de tournesol au contact du PEHD à 20°C pendant 12 jours	0.116
L'huile de tournesol au contact du PEHD à 40°C pendant 12 jours	0.141

Les résultats obtenus montrent que la température a une influence sur la variation de l'acidité. En effet, l'augmentation de la température augmente légèrement l'acidité de l'huile mais reste inférieur à la limite fixée par la réglementation européenne des huiles végétales.

L'acidité est plus élevée dans le cas des éprouvettes de PEHD.

La variation de l'acidité montre que l'huile contient des acides gras libres.

6.5 Conclusion :

Cette étude préliminaire a permis de montrer que le suivi de l'évolution de l'indice de peroxyde ainsi que du taux de variation de masse des éprouvettes permet de mettre en évidence la présence des interactions entre les éprouvettes et le milieu simulateur.

Les taux de variation de masse les plus importants ont été observés à 40°C ce qui a mis en évidence l'influence de la température,

Dans le cas du PET il y a présence des deux phénomènes à savoir le phénomène de sorption et le phénomène de migration.

La diminution progressive des taux de variations de masse des éprouvettes a donné une preuve indirecte sur la migration des constituants des éprouvettes dans le milieu d'essai considéré.

Le taux de variation de l'indice de peroxyde a montré que l'huile de tournesol a subi une altération de ses propriétés chimiques. C'est l'oxydation des acides gras insaturés, ce phénomène est d'autant plus important quand la température est plus élevée.

Chapitre 7

Etude des interactions basée sur les résultats des méthodes analytiques

7.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'étude des interactions entre les éprouvettes en PET, PEHD et le milieu simulateur est abordée en utilisant différentes méthodes d'analyses à savoir, la spectrométrie d'absorption atomique, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier, la spectroscopie UV-visible, et enfin la microscopie électronique à balayage.

7.2 Analyse par la spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur de quatre métaux : Zn, Pb, Ca, Fe dans l'huile de tournesol, les éprouvettes en PEHD et PET témoins et les éprouvettes ayant subi les essais de migration du 2^{ème}, 5^{ème} et le 11^{ème} jour pour PET ainsi que 3^{ème}, 8^{ème} et le 12^{ème} jours pour PEHD.

Les courbes d'étalonnage des différents métaux analysés sont représentées en annexe B.

7.2.1 Détermination de la teneur en métaux des polymères et le milieu simulateur

Les teneurs en métaux des polymères et le milieu simulateur sont regroupées dans le tableau 7.1.

Tableau 7.1 Teneurs en métaux du milieu simulateur et des polymères utilisés.

	Teneur (mg/g) 10 ³			
	[Ca]	[Pb]	[Zn]	[Fe]
L'huile de tournesol	3,39	<0.01	1,38	0,426
PET	0,74	<0.01	2.20	0,651
PEHD	11,9	<0.01	3.05	0,94

Du tableau 7.1, il ressort :

L'huile de tournesol contient les trois métaux analysés (Zn, Fe, Ca) en faible quantité qui peuvent être d'origine naturelle ou liés à son processus d'extraction et le plomb n'est pas été détecté.

Pour les le PET et PEHD on remarque l'absence du plomb et la présence des autres métaux à l'état de traces. Ces métaux proviendraient des additifs les contenant.

7.2.2 Détermination de la teneur résiduelle en métaux des éprouvettes en PET et PEHD ayant été en contact avec le milieu simulateur

7.2.2.1 Cas des éprouvettes en PEHD

A. La teneur en métaux à 40°C

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 7.

Tableau 7.2 Teneur résiduelles en métaux dans le PEHD a 40°C.

Temps (jours)	Teneur en mg/g 10 ³			
	[Ca]	[Pb]	[Zn]	[Fe]
0	11,90	<0,01	3,05	9,42
3	6.41	<0.01	3.21	1.51
8	9.49	<0.01	2.97	1.54
12	11,00	<0.01	2.94	1.67

Nous pouvons remarquer que :

La concentration en zinc a diminué, ce qui indique qu'une migration de certains additifs contenant ce métal a eu lieu des éprouvettes en PEHD vers le milieu simulateur.

La diminution des concentrations de Ca et Fe signifie la migration de certains additifs contenant ces métaux vers l'huile de tournesol.

En ce qui concerne le plomb, il n'a pas été détecté dans les différents échantillons.

B. La teneur en métaux à 20°C

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 7.3

Tableau 7.3 Teneur résiduelles en métaux dans le PEHD à 20°C.

Temps (jours)	Teneur en mg/g 10 ³			
	[Ca]	[Pb]	[Zn]	[Fe]
0	11,9	<0,01	3,05	9,42
8	27,7	<0.01	6.56	1.83
12	13,0	<0.01	3.85	0,86

On remarque l'absence du plomb et la variation de la teneur en tous les métaux, ce qui indique la migration des additifs vers le milieu simulateur et la pénétration de ce dernier dans les éprouvettes.

7.2.2.2 Cas des éprouvettes en PET

a. La teneur en métaux à 40°C

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 7.4

Tableau 7.4 Teneurs en métaux dans le PET à 40°C.

Temps (jours)	Teneur en mg/g 10 ³			
	[Ca]	[Pb]	[Zn]	[Fe]
0	0.74	<0.01	2.20	0.65
2	3.75	<0.01	1.95	0.98
5	7.14	<0.01	1.93	1.62
11	17,0	<0.01	2.20	0.918

De ce tableau on remarque :

L'absence de plomb dans toutes les éprouvettes

La variation de la concentration de Fe et Zn, ce qui implique à la fois la pénétration de ces éléments dans les éprouvettes de PET et la migration des additifs les contenant dans l'huile.

L'augmentation de la concentration de Ca indique sa pénétration dans les éprouvettes de PET.

b. La teneur en métaux à 20°C

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 7.5.

Les concentrations de Zn ont diminué. Cette diminution est justifiée par la migration de certains additifs qui contiennent cet élément.

Les teneurs en Ca et Fe ont varié, ce qui montre la présence simultanée de la migration des additifs et de la pénétration de l'huile dans les éprouvettes.

Le plomb, n'a pas été détecté pour toutes les éprouvettes mises en contact avec le liquide d'essai ce qui signifie son absence.

Tableau 7.5 la teneur en métaux dans PET à 20°C.

Temps (jour)	Teneur en mg/g 10 ³			
	Ca	Pb	Zn	Fe
0 jours	0,74	<0.01	2.20	0,65
2j	9.41	<0.01	1.82	1.46
5j	4.98	<0.01	1.71	0,76
11j	4.79	<0.01	1.72	0,70

En comparant les deux températures on déduit que les deux phénomènes (la migration et sorption) ont lieu simultanément.

7.3 Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

Cette technique a été utilisée dans le but d'effectuer une étude qualitative et semi-quantitative du phénomène de migration et de sorption.

7.3.1 Cas de l'huile de tournesol brute :

La figure 7.1 représente le spectre infrarouge de l'huile de tournesol

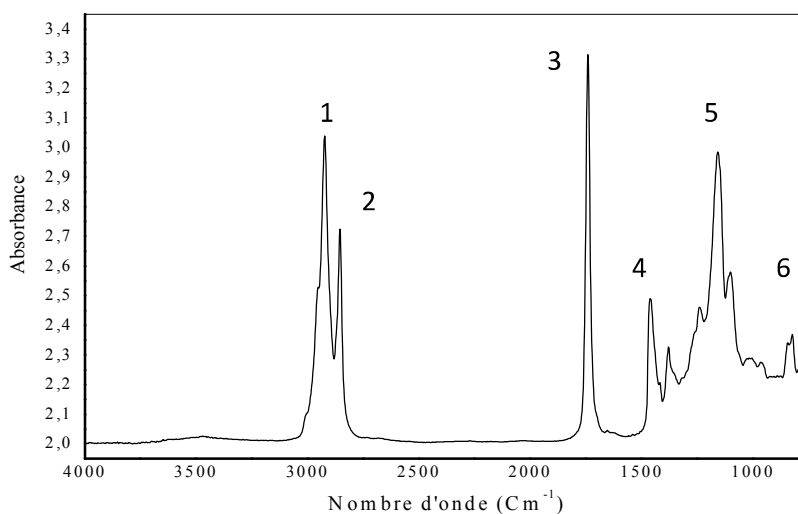
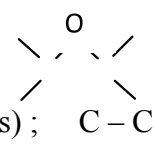


Figure 7.1 Spectre infrarouge de l'huile de tournesol

Le tableau 7.6 regroupe les bandes caractéristiques et leurs attributions.

Tableau 7.6 Groupements fonctionnels caractéristiques de l'huile de tournesol

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupement caractéristique
1	2923,04	Vibration d'élongation de C-H
2	2853,94	Vibration d'élongation de C-H
3	1741,49	C = O (ester insaturé)
4	1462,48	Vibration de déformation de CH ₂
5	1156,58	C-O (ester)
6	729,68	(CH ₂) _{n>4} ; -CH = CH- (cis); 

7.3.2 Cas des éprouvettes de PEHD

7.3.2.1 Analyse du spectre du film de PEHD

La figure 7.2 représente le spectre infrarouge du film de PEHD témoin. Le tableau 7.6 regroupe les bandes caractéristiques et leurs attributions d'après la littérature [50]. Il est à noter que les bandes du PEHD sont très intenses et masquent de ce fait la présence des bandes des additifs présents.

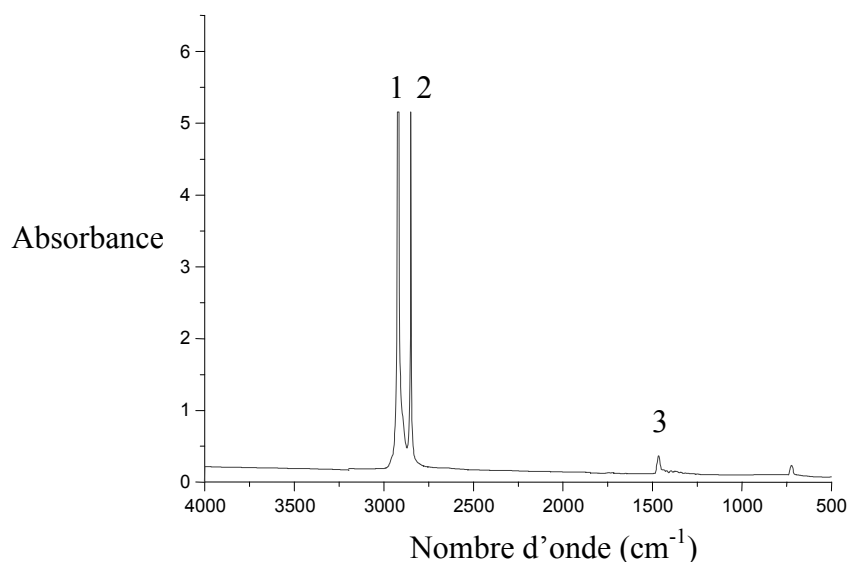


Figure 7.2 Spectre infrarouge de PEHD

La figure 7.2 illustre les zones zoomées du spectre infrarouge de PEHD.

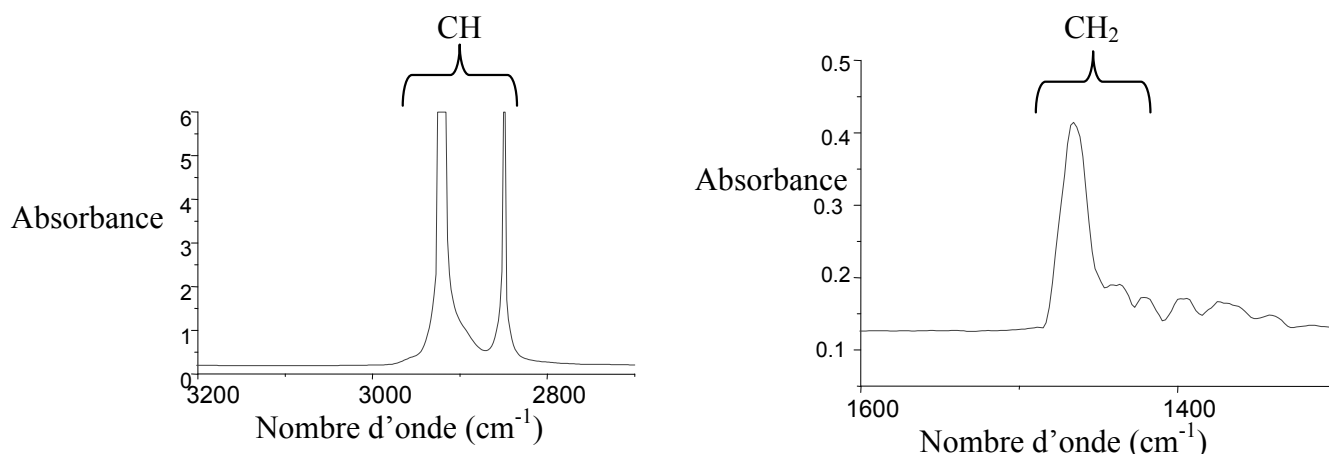


Figure 7.3 Zones zoomées du Spectre infrarouge du PEHD

Tableau.7.7 Bandes caractéristiques du spectre du PEHD

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Groupements Caractéristiques
1	2917	-CH- (méthyles, méthylènes)
2	2850	-C-H- (méthyles, méthylènes)
3	1465	-CH₂- (méthylènes)

7.3.2.2 Analyse des spectres des films de PEHD après contact avec l'huile de tournesol

Selon les phénomènes d'interaction ayant lieu, on aura une modification de l'intensité des bandes caractéristiques. Une augmentation dans l'intensité correspondrait à une absorption du liquide par les éprouvettes de PEHD. Et inversement une diminution d'intensité correspondrait à une migration d'un ou plusieurs constituants du PEHD vers le milieu simulateur.

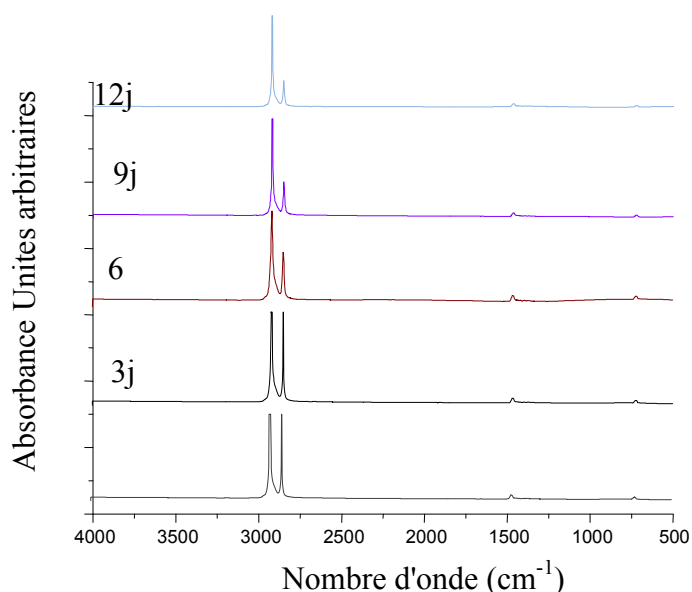


Figure 7.4 Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différent temps en jours à 40°C.

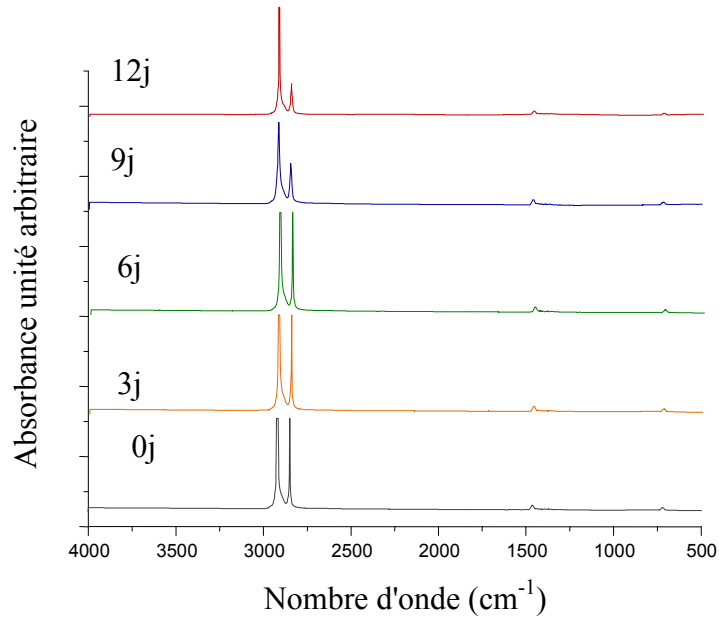


Figure 7.5 Spectres infrarouges des éprouvettes de PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol pendant différents temps en jours à 20°C.

Sachant que la bande à 1465 cm^{-1} correspondant à la liaison CH_2 du PEHD est présente dans tous les spectres, donc elle est prise comme référence pour le calcul des rapports d'absorbances pour une estimation semi-quantitative des interactions qui ont lieu entre les éprouvettes et l'huile.

Les figures 7.6 et 7.7 représentent les rapports d'absorbances en fonction du temps de contact avec le liquide d'essai considéré pour les deux températures.

Les rapports calculés à partir des spectres des films obtenus après mise en contact avec l'huile de tournesol sont : $A_{2917}/1465$

$A_{2850}/1465$

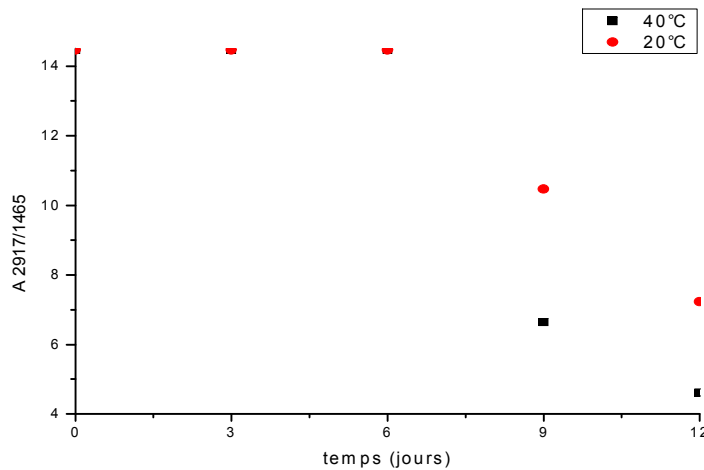


Figure 7.6 rapport d'absorbance $A_{2917}/1465$ en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol.

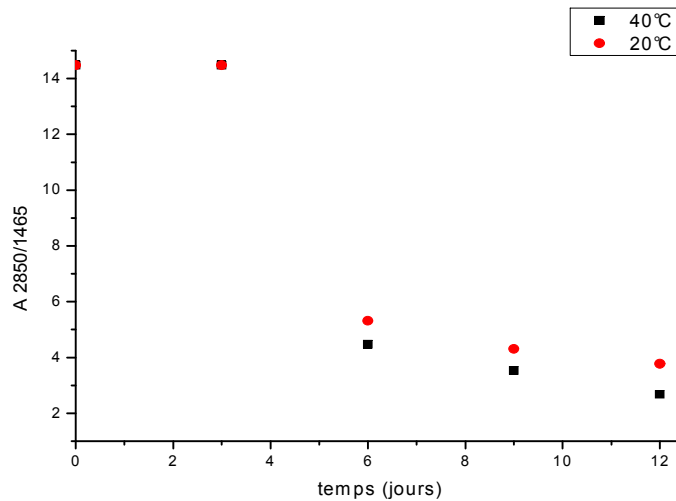


Figure 7.7 rapport d'absorbance A 2850/1465 en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol.

Toutes les courbes ont une allure constante puis décroissante en fonction du temps, ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs dans le liquide d'essai.

En considérant les deux températures on remarque que la migration des additifs est plus importante à 40°C ce qui confirme les résultats obtenus lors de l'étude de variation de masse.

7.3.3 Cas des éprouvettes de PET

7.3.3.1 Analyse du spectre du film de PET

La figure 7.8 représente le spectre infrarouge du film de PET témoin.

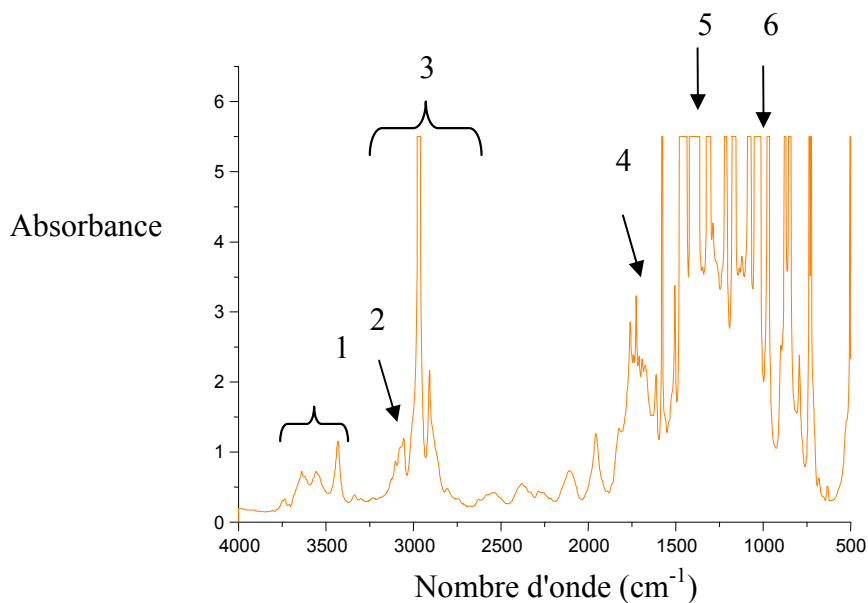


Figure 7.8 Spectre infrarouge de PET

La figure 7.9 (A, B, C, D) représente les zones zoomé du spectre infrarouge de PET.

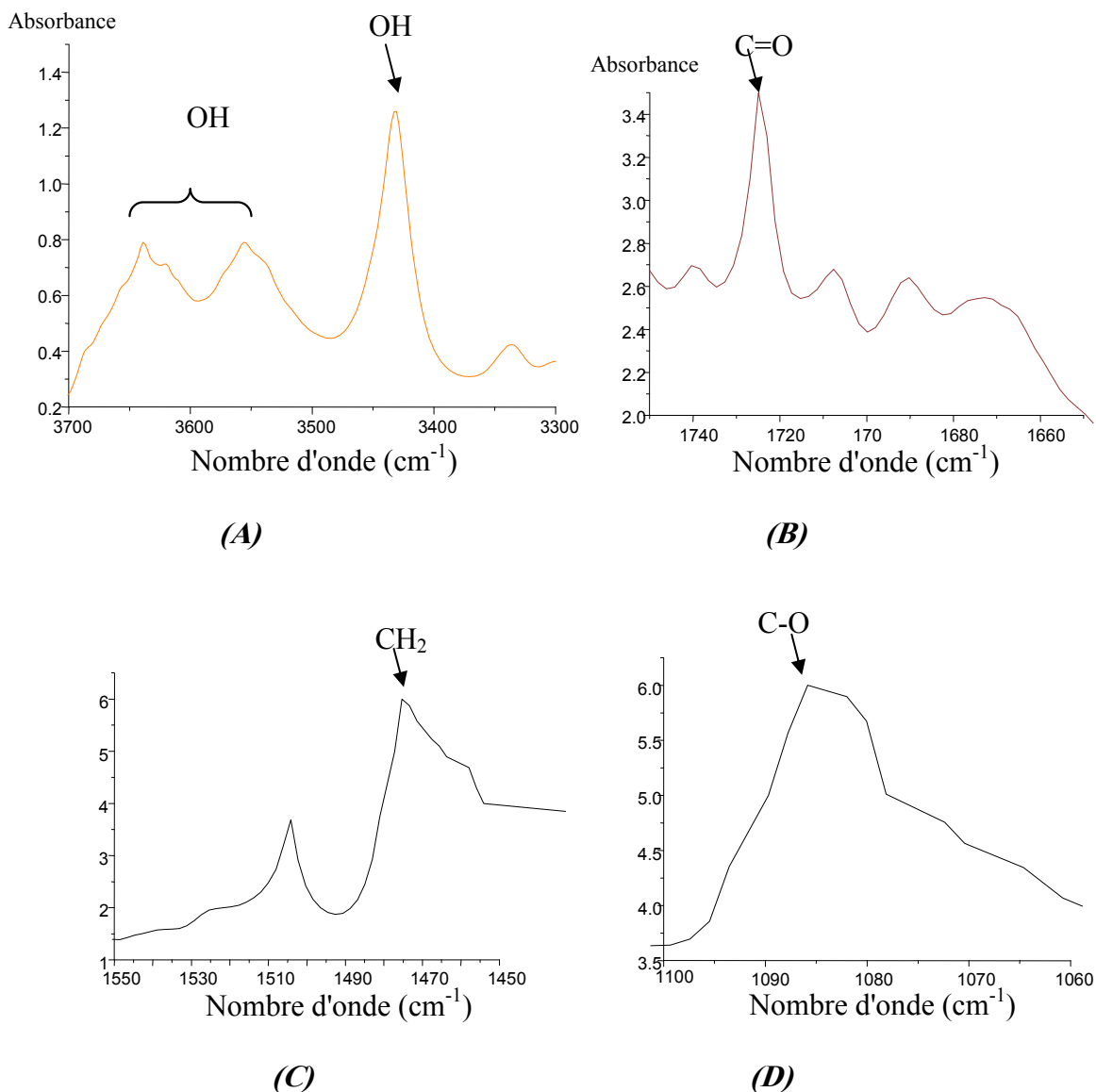


Figure 7.9 Zones zoomées du Spectre infrarouge du PET

Le tableau 7.8 illustre les bandes et les groupements caractéristiques de spectre de PET

Tableau.7.8 Bandes caractéristiques du spectre du PET [53]

N°	Nombre d'onde (cm-1)	Groupements Caractéristiques	Additif
1	3639-3556	OH	Acide carboxylique, alcool
2	3054	CH aromatique	Acide carboxylique
3	2971-2908	CH	Ethylène glycol
4	1725	C=O	Ester
5	1475	CH ₂	Ethylène glycol
6	1074	C-O	Alcool, éther

7.3.3.2 Analyse des spectres des films de PET après contact avec l'huile de tournesol

Les figures 7.10 et 7.11 illustrent la superposition des spectres infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 20 et 40°C, respectivement pendant, 3 jours, 6 jours, 9 jours et 12 jours ainsi que l'échantillon témoin (0 jour).

Nous avons déterminé à partir de la littérature les éléments du spectre IR qui pourraient évoluer au cours de la dégradation du PET, notamment les pics caractéristiques de la formation de bouts de chaînes acides carboxyliques et hydroxyles. Le pic de référence a été pris à 1409 cm⁻¹ (pic caractéristique du cycle aromatique présent dans la chaîne de PET, qui n'évolue pas au cours de la dégradation) comme le préconise la littérature [51]. Il nous a permis de comparer les spectres.

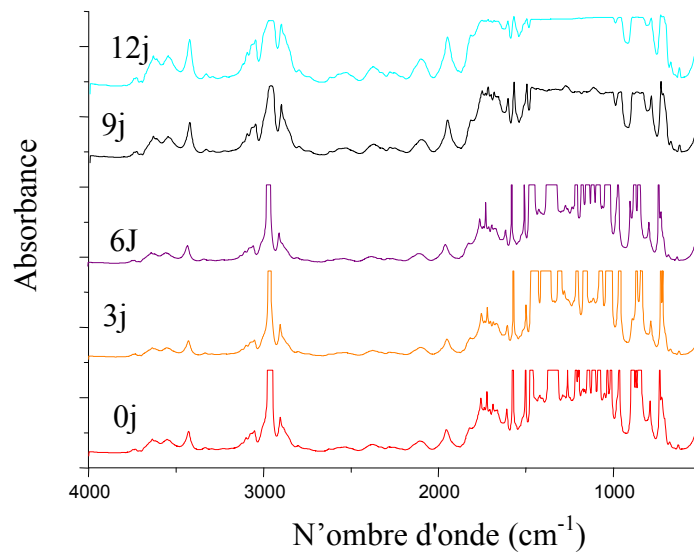


Figure 7.10 spectre infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 20°C

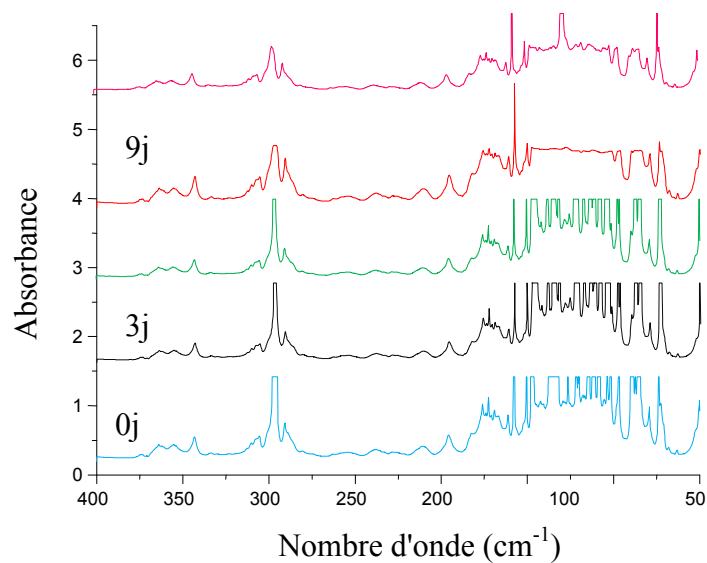


Figure 7.11 Spectres infrarouges des éprouvettes de PET ayant été en contact avec l'huile de tournesol à 40°C

Prenant que la bande à 1409 cm-1 comme référence, une estimation semi – quantitative de la migration des additifs présents dans le PET est effectuée en calculant les rapports d’absorbances suivants :

- A3639/1409
- A3054/1409
- A2971/1409
- A1725/1409
- A1475/1409
- A1074/1409

Les figures 7.12 à 7. 17 représentent l’évolution des rapports d’absorbances en fonction du temps de contact avec le milieu simulateur.

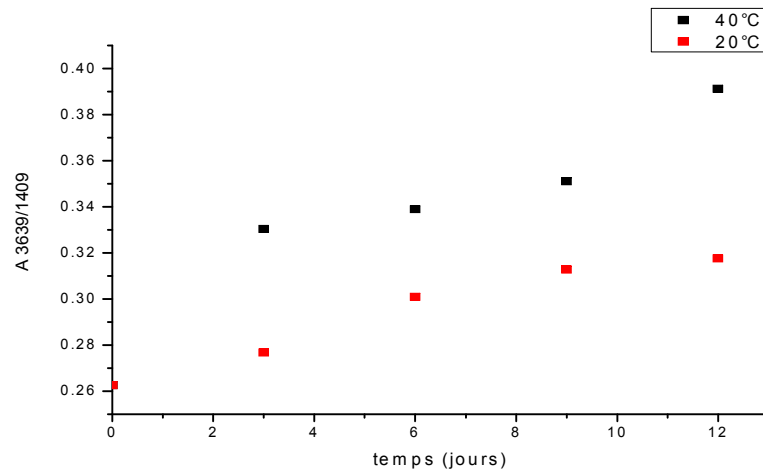


Figure 7.12 Evolution du rapport d’absorbance A 3639/1409 en fonction du temps

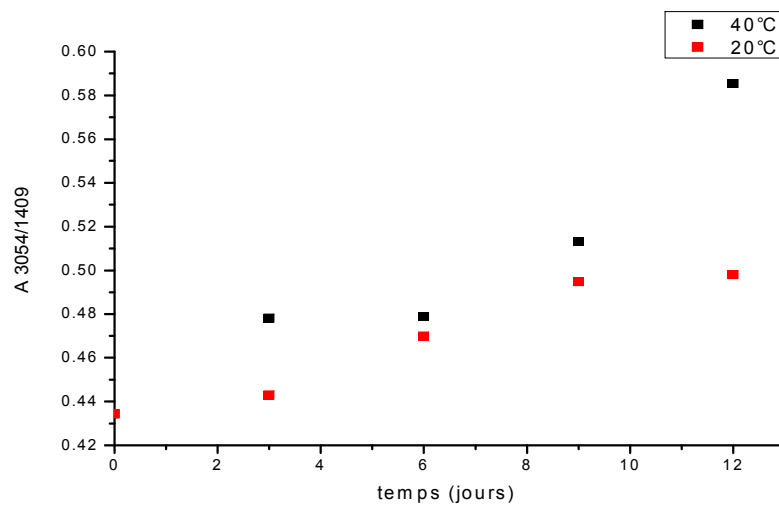


Figure 7.13 Evolution du rapport d’absorbance A 3054/1409 en fonction du temps

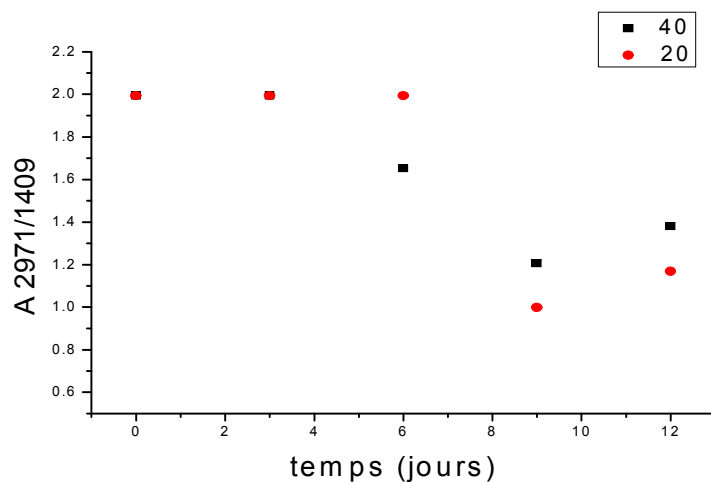


Figure 7.14 Evolution du rapport d'absorbance $A_{2971/1409}$ en fonction du temps

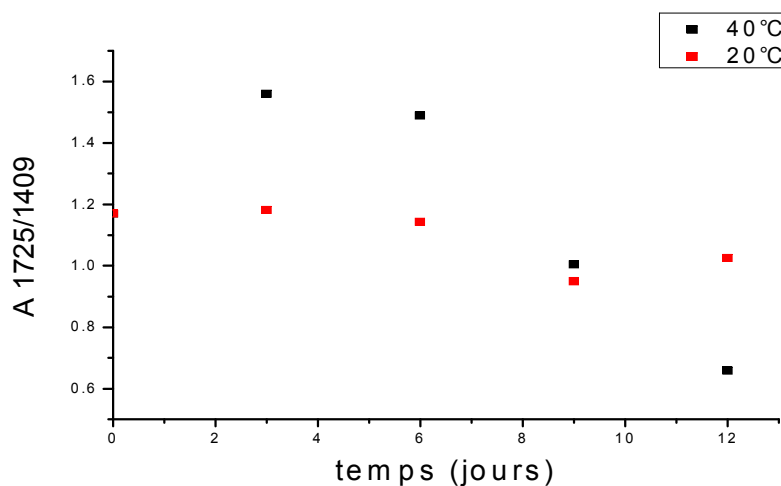


Figure 7.15 Evolution du rapport d'absorbance $A_{1725/1409}$ en fonction du temps

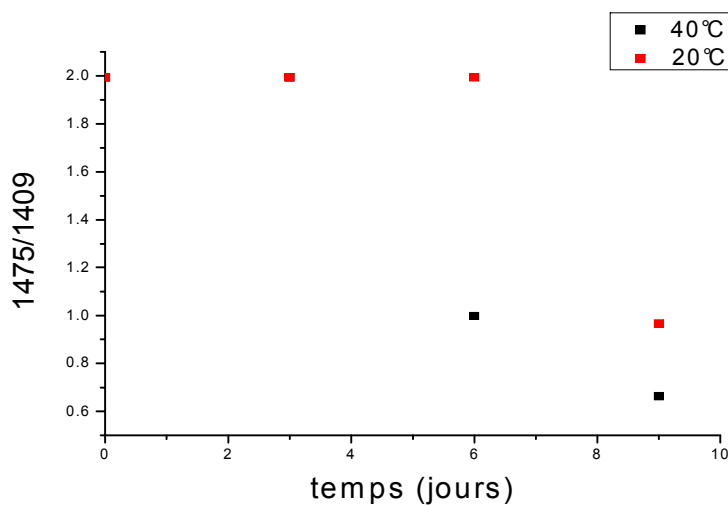


Figure 7.16 Evolution du rapport d'absorbance $A_{1475/1409}$ en fonction du temps

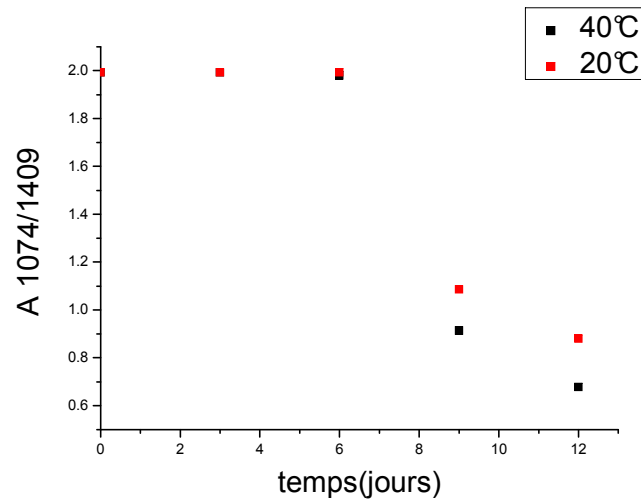


Figure 7.17 Evolution du rapport d'absorbance A1074/1409 en fonction du temps.

De ces courbes il ressort :

L'augmentation des rapports d'absorbance des pics des OH et CH est dû à la pénétration de certains composés (acides gras, additifs alimentaires) vers les éprouvettes de PET qui indique de phénomène de sorption et aussi la dégradation de PET qui est caractérisée par la formation de groupement terminaux acides carboxyliques et alcool.

Toutes les autres courbes ont une allure décroissante en fonction du temps, ce qui indique qu'il y a eu migration des additifs et des résidus de synthèse du PET en particulier l'acétaldéhyde dans le liquide d'essai étudié.

7.4 Analyse par microscopie électronique à balayage

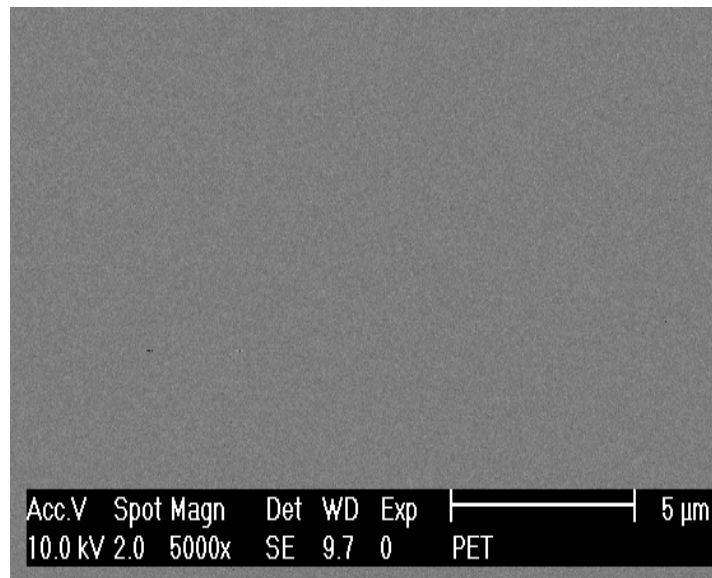
Les figures 7.18 et 7.19 illustrent respectivement les images des échantillons de PET et de PEHD analysés par microscopie électronique à balayage. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons de PET et PEHD ayant été en contact avec l'huile de tournesol.

Par comparaison, des images des échantillons PET, PEHD témoins (0j) à celles des échantillons ayant subi les essais de migration pendant 12 jours et 11 jours respectivement dans le milieu simulateur, on observe :

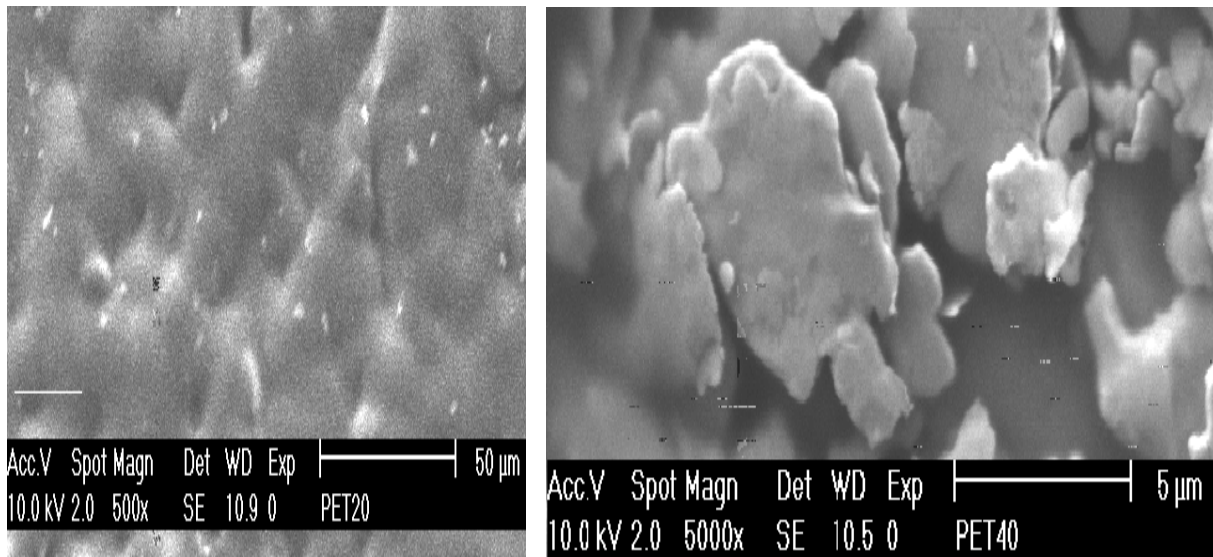
- L'apparition de zones sombres (trous) indiquant qu'il y a eu migration des additifs vers le milieu simulateur.

Les trous observés sont plus importants à 40°C dans les deux polymères ce qui confirme l'effet de la température sur le phénomène de migration et de sorption.

- Les surfaces des éprouvettes ayant subi les essais de migration sont rugueuses en comparaison avec les témoins qui présentent des surfaces beaucoup plus lisses ce qui indique qu'il y a eu migration.
- En comparant les deux polymères on trouve que les éprouvettes de PET sont les plus altérées aux phénomènes d'interactions ce qui indique que le PET est plus sensible.



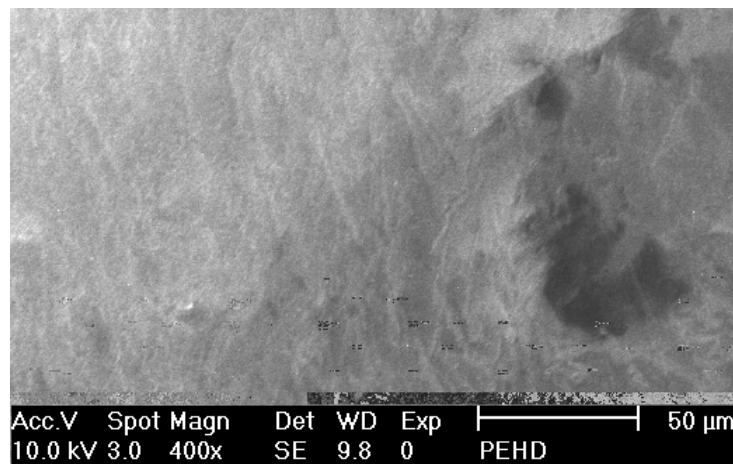
PET témoin (0 jours)



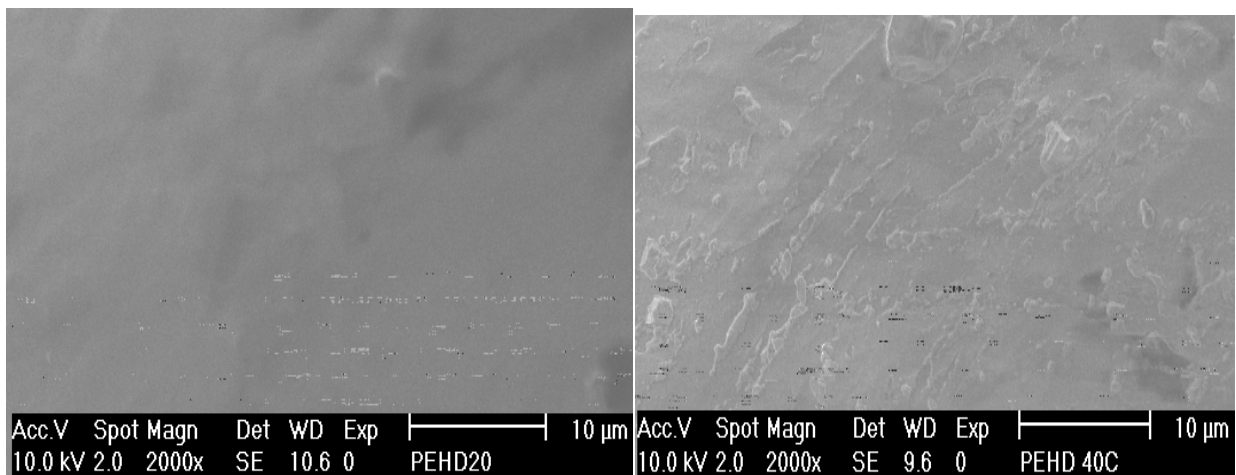
PET à 20°C

PET à 40°C

Figure 7.18 Morphologie des films de PET après contact avec l'huile de tournesol.



PEHD témoin (0 jours)



PEHD 20°C

PEHD 40°C

Figure 7.19 Morphologie des films de PEHD après contact avec l'huile de tournesol.

7.5 Analyse par spectroscopie UV-visible

La figure 7.20 illustre le spectre UV-visible de l'huile de tournesol.

De ce spectre on peut tirer la longueur d'onde maximum qui correspond à la plus grand absorbance qui est égale à 234nm. Cette longueur d'onde correspond aux groupements carbonyles.

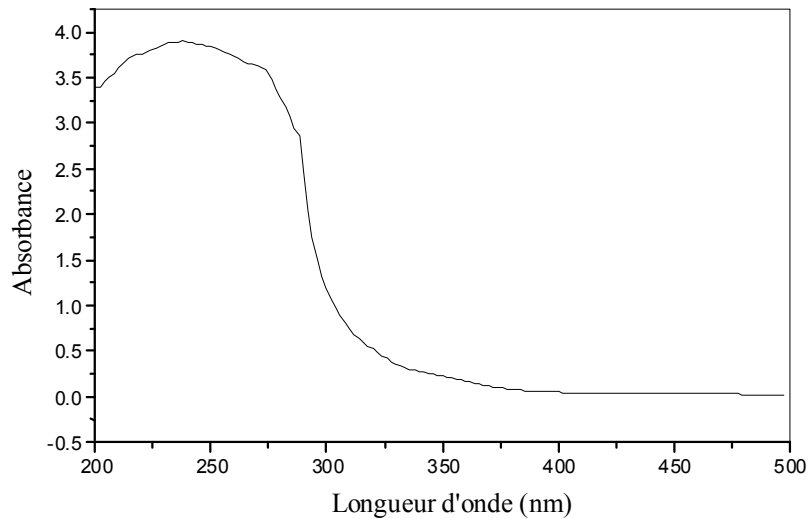


Figure 7.20 Le spectre UV-visible de l'huile de tournesol

7.5.1 Cas des éprouvettes de PET :

La figure 7.21 représente la variation de concentration de groupement carbonyle dans les éprouvettes de PET à 40 et 20°C.

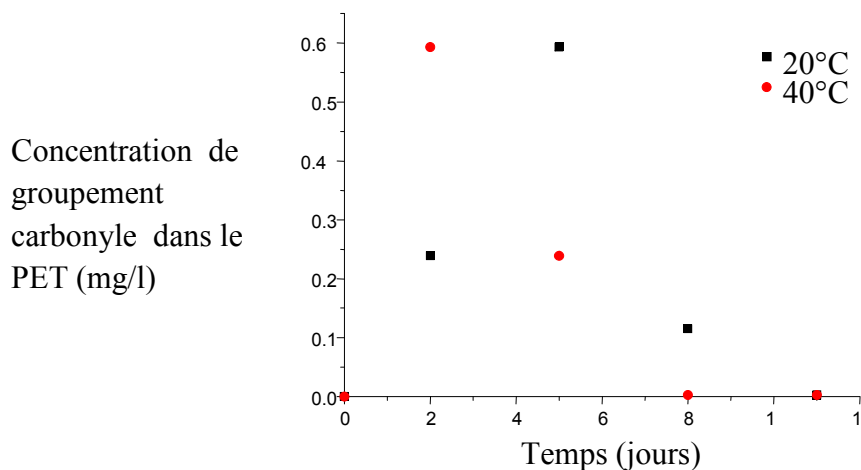


Figure 7.21 variation de la concentration de groupement carbonyle dans les éprouvettes de PET

De la figure 7.21, il ressort :

De 0 à 3 jours, la courbe a une allure croissante, ce qui indique la pénétration de l'huile de tournesol dans les éprouvettes de PET

À partir du 3^{ème} jour, on observe la diminution de la concentration de groupement carbonyle, ce qui implique la migration des additifs de PET vers l'huile.

Ces phénomènes sont remarquables beaucoup plus à 40°C. Ce qui met en évidence l'influence de la température.

On remarque qu'il y a un phénomène de transfert entre le PET et l'huile de tournesol qui est accentué par l'effet de la température.

7.5.2 Cas des éprouvettes de PEHD :

La figure 7.22 représente la variation de la concentration de l'huile de tournesol dans les éprouvettes de PEHD.

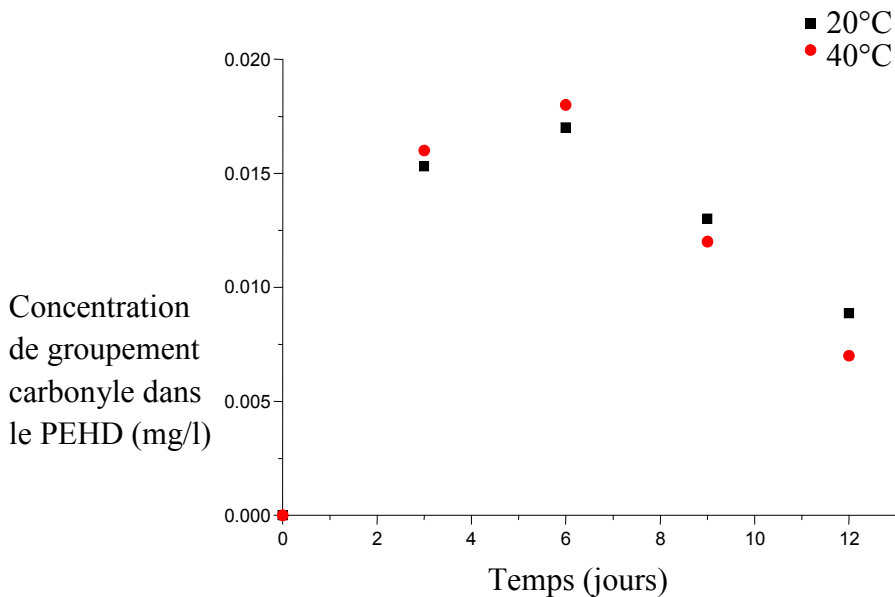


Figure 7.22 Variation de concentration de l'acide oléique dans les éprouvettes de PEHD

De la figure 7.22 on remarque qu'il y a pénétration de l'huile de tournesol dans les éprouvettes de PEHD justifiée par la croissance de la concentration, la diminution de la concentration signifie qu'il y a migration des additifs de PEHD vers le milieu simulateur. Ce phénomène est plus important à 40°C.

7.5.3 Cas de milieu simulateur

Les mesures sont effectuées sur le milieu simulateur en gardant toujours la longueur d'onde de l'huile de tournesol c.-à-d. 234nm.

La courbe 7.23 représente la concentration de groupement carbonyle du PEHD dans l'huile de tournesol.

D'après l'allure de la courbe on remarque la diminution puis l'augmentation de la concentration de l'huile, la diminution de concentration de groupement carbonyle indique la pénétration de certains additifs de l'huile dans les éprouvettes de PEHD tandis que l'augmentation de la concentration de groupement carbonyle signifie la migration des additifs de PEHD vers l'huile de tournesol.

Cette courbe a confirmé les résultats obtenus dans le cas de variation des concentrations de groupement carbonyle dans les éprouvettes de PEHD.

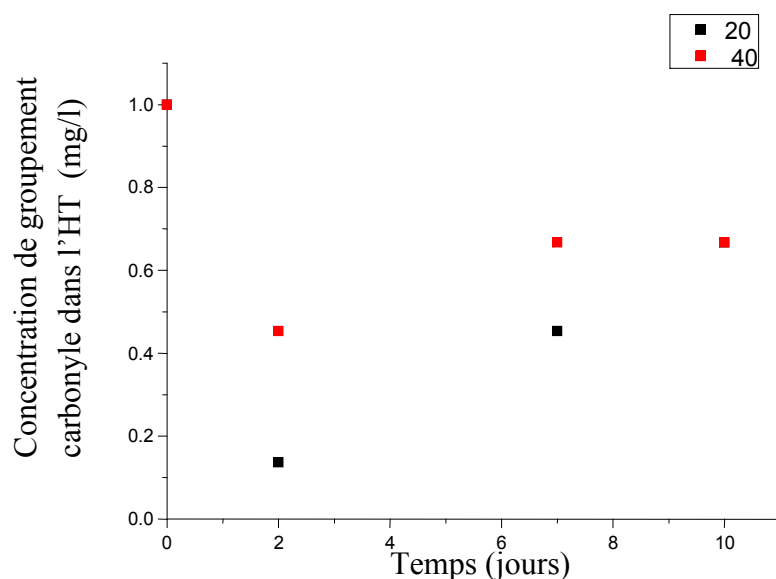


Figure 7.23 Variation de concentration de groupement carbonyle dans l'huile de tournesol.

7.2 Conclusion

Les résultats de la SAA, de spectroscopies IRTF ; UV-visible et du MEB confortent les résultats obtenus lors de l'étude de la migration basée sur la variation de masse et l'évolution de l'indice de peroxyde.

Conclusion

Conclusion générale

L'utilisation des emballages plastiques dans l'industrie alimentaire est en évolution constante du fait de leurs propriétés barrières, de leur aptitude à des usages variés et la facilité de mise en œuvre. Le rôle le plus important des emballages plastiques est de protéger et conserver le contenu emballé, en constituant une barrière inerte entre l'aliment et l'environnement extérieur.

Mais les interactions emballage/aliment sont inévitables d'où il est important de contrôler l'inertie de ces emballages vis-à-vis le contenu.

C'est dans ce contexte, que s'est inscrit ce travail, Pour cela, nous avons étudié les interactions entre les bouteilles à base de polyéthylène téréphtalate, les bouchons à base de polyéthylène haute densité avec l'huile de tournesol commerciale.

L'investigation a compris :

- Une étude basée sur la variation de masse des éprouvettes qui a permis d'analyser le comportement des pastilles de PET et de PEHD vis-à-vis de milieu simulateur.
- Une étude basée sur l'évolution de l'indice de peroxyde de l'huile de tournesol prouvant d'une manière indirecte la migration des additifs.
- Une étude basée sur les résultats des différentes techniques d'analyses à savoir le MEB, la SAA, les spectroscopies IRTF et UV-visible qui a permis de suivre la cinétique des interactions.

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, on peut conclure ce qui suit :

L'étude de l'évolution du taux de variation de masse montre, dans le cas des éprouvettes de PET, qu'il y a présence de deux phénomènes à savoir le phénomène de migration et de sorption. Ces deux phénomènes dépendent de la température du milieu simulateur.

En effet, le phénomène de migration est plus important à 40°C.

Dans le cas des éprouvettes de PEHD on trouve uniquement le phénomène de migration qui est plus élevé à 40°C.

Par comparaison des deux polymères, le PET est plus sensible à la température que le PEHD.

L'augmentation de l'indice de peroxyde a permis de montrer l'oxydation de l'huile. Cette oxydation est liée à l'augmentation de la température

L'analyse par la spectroscopie IRTF, a confirmé les résultats obtenus lors de l'étude de la variation de masse et l'indice de peroxyde.

Conclusion générale

Dans le cas des éprouvettes de PEHD la diminution des rapports d'absorbances relatifs aux additifs indique clairement leur migration. Les rapports d'absorbances les plus élevés ont été observés à 40°C.

Dans le cas des éprouvettes de PET l'augmentation du rapport d'absorbances du groupement OH de l'acide carboxylique a montré la pénétration de certains produits de l'oxydation de l'huile, et la diminution des rapports d'absorbance des groupements C-O et C=O a montré la migration de l'acétaldéhyde (produit de dégradation de PET) vers le milieu simulateur.

La microscopie électronique à balayage a permis de prouver l'existence des interactions entre les éprouvettes de PET, PEHD et le milieu simulateur suite à l'observation de zones de dépression et de l'augmentation de la rugosité des surfaces des échantillons. Ce phénomène est plus marqué à 40°C.

À partir des résultats de la SAA, on peut conclure qu'il y a eu migration des additifs contenant les éléments Fe, Ca et Zn dans le cas du PEHD, et la pénétration de ces métaux de l'huile dans le cas de PET.

Les résultats de la spectroscopie UV-visible ont confirmé ceux de la spectroscopie IRTF.

Enfin, il peut être conclu que les bouteilles d'huile à base de PET et PEHD utilisés dans cette étude n'altèrent pas la qualité de l'huile destinée à la consommation humaine, mais il faut conserver ces bouteilles à des températures ne dépassent pas 25°C pour ne pas favoriser la migration des additifs.

En conclusion, cette étude a bien mis en évidence les interactions qui ont lieu entre les éprouvettes considérées et le milieu simulateur, ainsi que la température.

A la fin de ce projet, il est recommandé de compléter ce travail par :

- Une recherche des additifs du PET et du PEHD par HPLC et par couplage CG/SM.
- Une étude sur la variation des propriétés organoleptique de l'huile de tournesol.
- Une recherche des autres éléments toxiques dans le milieu simulateur et les éprouvettes.

Annexes

Annexe A : caractéristiques physico-chimiques de l'huile de tournesol

Annexe A1 : détermination de l'indice d'acide

La détermination de l'indice d'acide (I_A) est effectuée selon la norme ISO-660.

I. Réactifs utilisés :

- Ethanol 95% ;
- Solution éthanoïque titrée d'hydroxyde de potassium à 0,1N ;
- Phénolphtaléine.

II. Mode opératoire :

Préparer dans un Erlenmayer une solution de 75 ml d'alcool neutralisée (éthanol+quelques gouttes de phénolphtaléine qui est un indicateur coloré, titrer le NaOH jusqu'à apparition d'une coloration rose). Ajouter 10g de l'huile à analyser, qu'on fait dissoudre en portant sur une plaque chauffante, puis procéder à un deuxième titrage des AGL par NaOH à 0.1N jusqu'à apparition de la couleur rose persistante (10 secondes) et noter la chute de la burette.

L'indice d'acidité I_A est calculé selon la relation suivante :

$$I_A = (56,1.V.C)/P$$

I_A: indice d'acide.

V: volume en ml de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée.

C : concentration (mol/l) de la solution titrée d'hydroxyde de potassium utilisée.

P : prise d'essai en gramme.

Annexe A2 : détermination de l'indice de peroxyde

La détermination de l'indice de peroxyde (IP) est effectuée selon la norme ISO 3960.

I. Réactifs utilisés :

- Chloroforme ;
- Acide acétique cristallisable ;
- Iodure de potassium, solution aqueuse saturée ;
- Thiosulfate de sodium, solution titrée 0,01 N ;
- Empois d'amidon, solution à 0,5 g/l.

II. Mode opératoire :

Peser une prise d'essai de 2 g de corps gras dans un ballon à col rodé ;
Ajouter 10 ml de chloroforme. Dissoudre la prise d'essai en agitant ;

Ajouter 15 ml d'acide acétique cristallisable, puis 1 ml de solution d'iodure de sodium fraîchement préparée. Boucher le ballon, l'agiter durant 1 minute, puis laisser à l'abri de la lumière pendant 5 minutes.

Ajouter 75 ml d'eau distillée. En agitant vigoureusement et en présence de quelques gouttes d'empois d'amidon comme indicateur coloré, titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,01N.

Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice de peroxyde I_P est calculé selon la relation suivante :

$$I_P = T \cdot (V - V_0) / P$$

I_P : indice de peroxyde.

V : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai.

V_0 : volume en ml de la solution titrée de thiosulfate de sodium de 0,01N de l'essai à blanc.

P : prise d'essai en gramme.

T : normalité la solution titrée de thiosulfate de sodium.

Annexe A3 : détermination de l'indice de saponification

La détermination de l'indice de saponification (IS) est effectuée selon la norme NFT 60-206.

I. Réactifs utilisés :

- Solution éthanique titrée d'hydroxyde de sodium à 0,5 mol/l ;
- Acide sulfurique à 0,5N ;
- Phénolphtaléine.

II. Mode opératoire :

Pour 2 g d'huile d'olive brute, ajouter 25 ml de solution éthanique titrée d'hydroxyde de potassium 0,5N, adapter le ballon au réfrigérant, faire bouillir doucement durant au moins une heure, en agitant très légèrement. Après 60 minutes, arrêter le chauffage, ajouter 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine et titrer la solution savonneuse avec l'acide sulfurique jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse.

L'indice de saponification est calculé selon la relation suivante :

$$IS = [(V - V_0) \cdot T \cdot 56,1] / P$$

IS : indice de saponification

V : volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à 0,5N de l'essai.

V_0 : volume en ml de la solution d'acide sulfurique titrée à 0,5N de l'essai à blanc.

T : normalité de l'acide sulfurique.

P : prise d'essai en gramme.

Annexe A4 : détermination de l'indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode (II) est effectuée selon la norme ISO-3961.

I. Réactifs utilisés :

- Solution d'iodure de potassium 0,1 N ;

- Empois d'amidon, solution à 5 g/l ;
- Solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N ;
- Acide acétique concentré à 85 % ;
- Chloroforme ;
- Iodure de potassium.

II. Mode opératoire :

Peser une prise d'essai de 1,8g de corps gras ;

Ajouter 15 ml de CCl₄ pour dissoudre la matière grasse ;

Ajouter 25 ml de KI, boucher le ballon, agiter doucement et placer le flacon à l'abri de la lumière durant une heure.

Ajouter 20 ml de la solution de KI à 10 % et 150 ml d'eau distillée. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon, titrer avec la solution de thiosulfate de sodium à 0,1N jusqu'au moment où la couleur brune disparaît après avoir agité vigoureusement.

Parallèlement à la prise d'essai, effectuer un essai à blanc.

L'indice d'iode est calculé selon la relation suivante :

$$I_1 = [(V-V_0).T.12,69] / P$$

I₁ : indice d'iode

V : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai.

V₀ : volume du thiosulfate de sodium titré à 0,1N de l'essai à blanc.

T : normalité du thiosulfate de sodium.

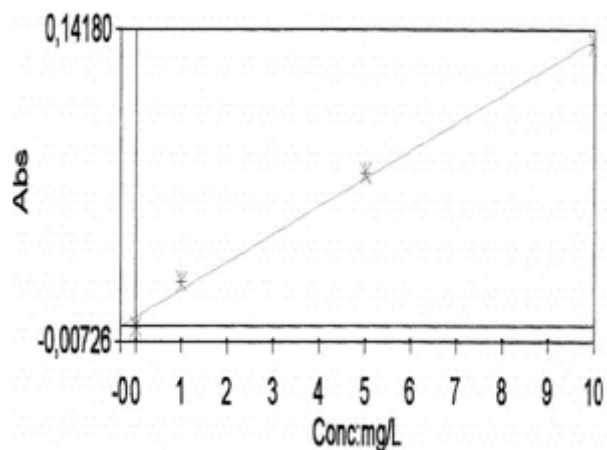
P : prise d'essai en grammes.

Annexe B : courbes d'étalonnages des métaux lourds analysés

Courbe d'étalonnage de Ca

$$Y = 0,01328x + 0,0040$$

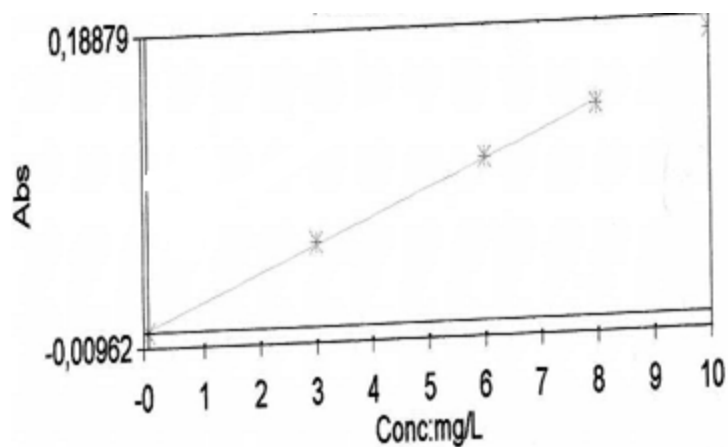
Coefficient de corrélation: 0,9962



Courbe d'étalonnage de Fe

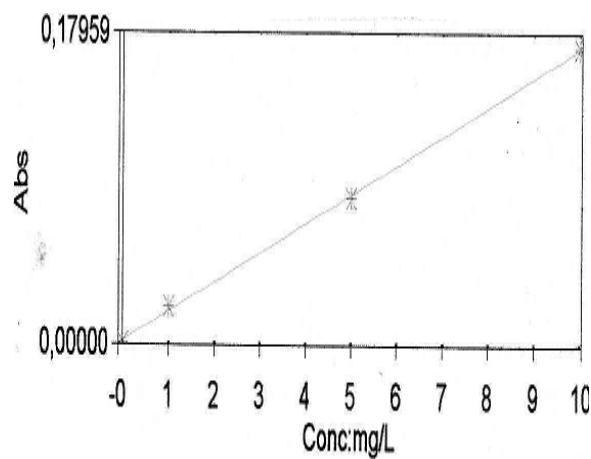
$$Y = 0,01694X - 0,0009$$

Coefficient de corrélation 0,9991



$$Y = 0,01685X - 0,0091$$

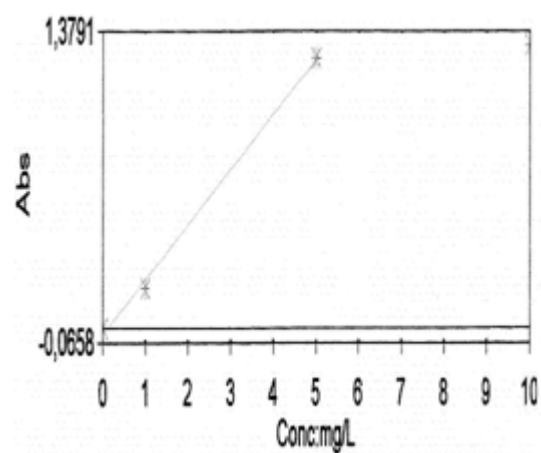
Coefficient de corrélation 0,9991



Courbe d'étalonnage de Zn

$$Y = 0,25550x - 0,0319$$

Coefficient de corrélation: 0,9971



Annexe C courbe d'étalonnage d'UV-visible

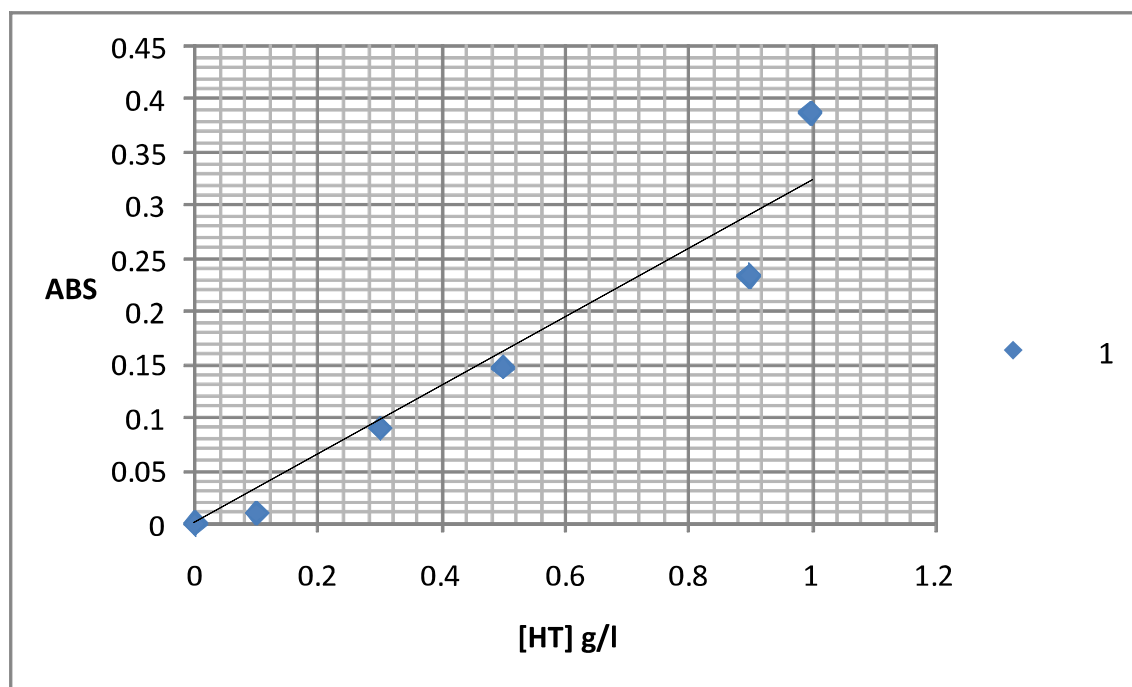


Figure 1 courbe d'étalonnage de l'huile de tournesol

Bibliographie

- [1] Document CEVITAL, 2008.
- [2] Cécilia BERLINET, « étude de l'influence de l'emballage et de la matrice Sur la qualité du jus d'orange », ENSIA, Montpellier, 2006.
- [3] fiche d'information, « plastiques », du site <http://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca> 2006.
- [4] « Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur », INRA, Reims, 1998.
- [5] Olivier VITRAC et Catherine JOLY, « Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 1 », techniques de l'ingénieur. AF 6 930.
- [6] Kako Linda NAÏT-ALI, « le pet recycle en emballages alimentaires : Approche expérimentale et modélisation », INSA, Lyon, 2008.
- [7] « Polyoléfine », CNRC – IRC (institut de recherche en construction).
- [8] Michel OLLÉ, « Analyse des corps gras », technique de l'ingénieur. Réf. P 3 325.
- [9] l'huile de tournesol, téléchargeable de l'adresse suivante : www.amsol.asso.fr
- [10] Anne-Marie RIQUET, « matériaux au contact des aliments », UMR 1211, Massy, 2007
- [11] « matières plastiques », LNE, Paris, 2008.
- [12] FARKI R., MOREL C., « matière plastiques et adjuvants :hygiène et sécurité », INRS, 1986.
- [13] Hervé MARCEL, « Fonction emballage », techniques de l'ingénieur, réf AG 6 000.
- [14] Amir ERSHAD LANGROUDI, « étude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse », INSA, LYON, 1999.
- [15] Jean-Pierre QUENTIN, « PET ou polyéthylène téréphtalate », techniques de l'ingénieur, réf J 6 488.
- [16] M Alexandre FEIGENBAUM, « Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson », INRA, 2006.
- [17] D.E. KOKKALAS, D.N. BIKIARIS, G.P. KARAYANNIDIS, « Effect of the Sb₂O₃ catalyst on the solid-state postpolycondensation of poly(ethylene terephthalate) », in Journal of Applied Polymer Science, volume 55, 1995, pp. 787-791.
- [18] g.Chrétien, d. Hatat, « initiation aux plastiques et aux composites », deuxième édition Lavoisier TEC & DOC, 1990.
- [19] Sándor FÜZESSÉRY, « Polyéthylène téréphtalates (PET) pour films et feuilles », techniques de l'ingénieur, réf A 3 375.

Bibliographie

- [20] A. LAUNAY, F. THOMINETTE, J. VERDU, « Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) : a kinetic study », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 46, 1994, pp. 319-324.
- [21] R. ASSADI, *Recyclage du poly(terephthalate d'éthylène)*, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Paris), spécialité Mécanique et Matériaux, 2002, 104 f°
- [22] R. ASSADI, X. COLIN, J. VERDU, « Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion », in *Polymer*, volume 45, 2004, pp. 4403-4412.
- [23] M. PACI, F.P. LA MANTIA, « Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate) », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 61, 1998, pp. 417-420.
- [24] H. ZIMMERMANN, *Degradation and Stabilisation of polyesters*, *Developments in Polymer Degradation – 5*, N. Grassie. Applied Science, London, 1979, pp. 79-119.
- [25] J. VERDU, *Vieillessement physique des plastiques*, Techniques de l'ingénieur, *Traité Plastiques et Composites*, A3150, 1990, 18 p.
- [26] M. REYNE, « Les plastiques dans l'emballage », Hermès, (Paris), pp90-99 (1991).
- [27] M. CARREGA, « Matériaux polymères », Dunod, Paris, pp 145-180 ,(2002).
- [28] S. FUZESSERY, « Polyéthylène basse densité », Techniques de l'ingénieur, A3310, pp-1-14 (1996).
- [29] A.J. Peacock, « handbook of polyethylene: structure, properties and applications », New York: Marcel Dekker, 2001, 534 p.
- [30] J. Dupuy, « synthèse de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène », thèse de doctorat, Université Lyon 1, 1994, 171 p.
- [31] Oussama ZAKI, « Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène », thèse de doctorat, Université de Paris-Est, 2008.
- [32] Anne-Marie RIQUET « Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur », INRA.
- [33] François de CHAMPS, « Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé », techniques de l'ingénieur, réf AM 3 840.
- [34] Pierre-Yves PENNARUN, « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles ».
- [35] Albert KOZLOWSKI, « Matériaux au contact des denrées Législation et réglementation », techniques de l'ingénieur, réf F 1 306.
- [36] « spectroscopie infrarouge a transformée de fourier », article téléchargeable de site internet www.biophyresearch.com.

Bibliographie

- [37] M.H.Herbert, M.B.Zeeh, «Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Masson, Paris (1997).
- [38] Dominique DI BENEDETTO, « Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible », techniques de l'ingénieur, P 2 795v2.
- [39] R. LAFONT, « Méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules », Université Pierre et Marie Curie, France, (2005).
- [40] Jacques VANDEGANS, « Spectrométrie d'absorption atomique », technique de l'ingénieur, réf PE 2 825
- [41] Henri PAQUETON, « Microscopie électronique à balayage Principe et équipement », techniques de l'ingénieur, réf P 865v2
- [42] fiche technique de PET, CEVITAL, 2009.
- [43] fiche technique de PEHD, SABIC, 2009.
- [44] fiche technique de l'huile de tournesol de CEVITAL, 2010
- [45] Norme internationale ISO 3960-1977, «Détermination de l'indice de peroxyde des corps gras ».
- [46] Norme internationale ISO 66-1999, «Détermination de l'indice d'acide des corps gras».
- [47] Norme internationale ISO 3961-1979, «Détermination de l'indice d'iode des corps gras ».
- [48] Norme NFT 60-206, «Détermination de l'indice de saponification des corps gras »,
- [49] Journal officiel des Communautés européennes, « DIRECTIVE 2002/72/CE DE LA COMMISSION », 2002
- [50] : M. KEBBI, « Etude des interactions tuyaux d'adduction à base de PVC, PEHD-eau potable », thèse de magister ENP, Alger, (2010).
- [51] F. AWAJA, D. PAVEL, « Recycling of PET », in *European Polymer Journal*, volume 41, 2005, pp. 1453-1477.